

# **Atome und Moleküle**

Markus Lippitz

15. November 2024



# Inhaltsverzeichnis

<b>1 Die Grenzen der klassischen Physik</b>	<b>5</b>
<b>2 Quantisierung</b>	<b>15</b>
<b>3 Wellenfunktionen</b>	<b>31</b>
<b>4 Beispiele aus der (1d) Quantenmechanik</b>	<b>41</b>
<b>5 Quantentheorie des H-Atoms</b>	<b>55</b>
<b>6 Die restlichen Atome des Periodensystems</b>	<b>69</b>
<b>Anhang</b>	<b>83</b>
<b>A Addition von Drehimpulsen</b>	<b>85</b>



Dieses Werk ist lizenziert unter einer [Creative Commons "Namensnennung – Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International" Lizenz](#).



# Kapitel 1

## Die Grenzen der klassischen Physik

Markus Lippitz  
9. Oktober 2024

### Überblick

In diesem Kapitel geht es um den Aufbau und die Eigenschaften von Atomen. Atome entziehen sich unserer Anschauung. Wir können sie nicht direkt erfahren. Wir können nur die Ergebnisse von Experimenten beobachten und versuchen, daraus Schlüsse zu ziehen. Daraus entwickeln wir ein physikalisches Modell, das aber eigentlich nur in unserer Vorstellung existiert. In diesem Kapitel geht es daher viel darum, welche experimentellen Beobachtungen mit welcher Vorstellung noch vereinbar sind oder wie man das Modell anpassen muss, um das Experiment beschreiben zu können. Wir folgen hier der erkenntnisgeschichtlichen Entwicklung gegen Ende des 19. Jahrhunderts.

Wir diskutieren vier Bereiche

- Wie kann man mit Licht etwas über einen Objekt erfahren? Heiße Körper emittieren ein kontinuierliches Spektrum, atomare Gase dagegen diskrete Linien.
- Woher wissen wir, dass Atome aus noch kleineren Teilchen aufgebaut sind? Die Elektronenstrahlröhre ermöglichte wichtige Experimente.
- Wie konnte das Rutherford'sche Streuexperiment zeigen, dass sich die gesamte Masse eines Atoms im Kern befindet?
- Woraus besteht dieser Kern?

Dieses Kapitel entspricht in seinem Aufbau dem Kapitel 37 von Knight, 2023. Gute andere Darstellungen finden sich in Halliday, 2020, Demtröder, 2016 und Haken und Wolf, 2004.

### Was bislang geschah

Die Vorstellung, dass Materie aus nicht weiter teilbaren Teilchen, den Atomen, besteht, geht auf die griechischen Philosophen Leukipp und Demokrit im 5. Jahrhundert vor Christus. 'Atomos' ist griechisch und bedeutet 'unteilbar'. Das war aber nur eine Vorstellung, die durch keine Beobachtung gestützt wurde.



Dieses Werk ist lizenziert unter einer [Creative Commons "Namensnennung – Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International" Lizenz](#).

In der Chemie konnte John Dalton um 1808 zeigen, dass chemische Reaktionen gut verstanden werden können, wenn man von ganzzahligen Verhältnissen der beteiligten Elemente ausgeht ('Gesetz der multiplen Proportionen'). Abweichungen vom idealen Gasgesetz lassen Rückschlüsse auf die Größe der Atome zu.

Licht wurde seit dem Doppelspaltexperiment von Thomas Young (1801) als Welle verstanden und schließlich von James Clerk Maxwell 1862 als elektromagnetische Welle beschrieben.

Als Max Planck sich um 1874 für ein Physikstudium interessierte, sagte ihm der Münchener Physikprofessor Philipp von Jolly, dass eigentlich schon alles erforscht sei und es keine wesentlichen Fragen mehr gäbe.

Eine Reihe von Experimenten zeigte Ende des 19. Jahrhunderts Widersprüche zu den bis dahin gültigen Modellen auf. Diese Experimente zum Aufbau der Atome und zur Natur des Lichts begründeten die 'Moderne Physik'. Auch wenn wir Atome nicht direkt sehen können, so können wir doch aus verschiedenen Experimenten Rückschlüsse auf ihren Aufbau ziehen.

## Schwarzkörperstrahlung

Wichtige Erkenntnisse über die Natur des Lichts stammen aus einer einfachen Beobachtung: Viele leuchtende Objekte ändern ihre Farbe in Abhängigkeit von der Temperatur. Der Glühfaden einer Glühbirne ändert seine Farbe von grau zu gelb, wenn er durch den fließenden Strom nur heiß genug wird. Stahl ändert seine Farbe im Kohlefeuer der Schmiede. Lava ist im kalten Zustand schwarz, am Vulkan aber rot bis gelb.

In der Wärmelehre haben Sie gesehen, dass die Wärmestrahlung eines Körpers mit der vierten Potenz seiner Temperatur  $T$  zunimmt

$$\dot{Q} = e \sigma A T^4 \quad (1.1)$$

mit der Emissivität  $e$ , der Stefan-Boltzmann-Konstanten  $\sigma$  und der Objektoberfläche  $A$ . Die Emissivität  $e$ , auch Emissionsgrad genannt, ist eins für einen idealen Wärmestrahler. Dieser wird als Schwarzkörper und das von ihm abgestrahlte Licht als Schwarzkörperstrahlung bezeichnet.

Ende des 19. Jahrhunderts versuchte man, möglichst ideale Schwarzkörper zu konstruieren und deren Emissionsspektren möglichst genau zu messen. Abbildung 1.1 zeigt Schwarzkörperspektren für verschiedene Temperaturen. Mit steigender Temperatur nimmt die spektrale Intensität bei jeder Wellenlänge zu. Gleichzeitig verschiebt sich das Maximum zu kurzen Wellenlängen, entsprechend dem *Wien'schen Verschiebungsgesetz*

$$\lambda_{peak} = \frac{b}{T} \quad (1.2)$$

mit der Wien'schen Verschiebungskonstanten  $b \approx 2898 \mu\text{m K}$ .

Damals erwartete man, dass die Form des Schwarzkörperspektrums aus einer gut verstandenen Thermodynamik und der Maxwell'schen Theorie der elektromagnetischen Strahlung abgeleitet werden könnte. Man fand zwei Modelle<sup>1</sup>, die aber jeweils nur einen Teil des Spektrums richtig beschrieben: Das Wiensche Gesetz den langwelligen Teil, das von Rayleigh und Jeans den kurzwelligen. Schlimmer noch: Das Rayleigh-Jeans-Gesetz liefert ein

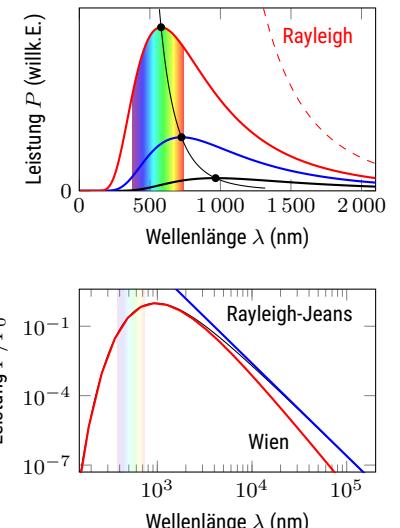


Abbildung 1.1: Schwarzkörperspektren.  
Oben: lineare Darstellung für  $T = 3000 \text{ K}, 4000 \text{ K}$  und  $5000 \text{ K}$ . Unten: Doppellogarithmische Darstellung (3000 K) mit Modellen von Wien und Rayleigh-Jeans.

<sup>1</sup> Wir diskutieren im nächsten Kapitel die heute akzeptierte Form und finden dann diese beiden alten Modelle als Grenzfälle

divergierendes Spektrum, so dass auch die abgestrahlte Leistung divergiert. Das ist die *UV-Katastrophe*.

Trotz des einfachen Experiments 'Spektrum eines schwarzen Körpers' und eigentlich gut verstandener Theorien zur Elektrodynamik und Thermodynamik funktioniert hier also etwas nicht.

Spektren über der Wellenlänge und über der Frequenz Ich zeige hier nur Spektren über der Wellenlänge  $\lambda$ . Mit  $\nu = c/\lambda$  kann man auch zur Frequenz  $\nu$  übergehen. Dabei ändert sich aber nicht nur die x-Achse, sondern auch der y-Wert des Spektrums, da eigentlich  $I(\lambda)d\lambda$  bzw.  $I(\nu)d\nu$  aufgetragen wird und somit auch  $d\lambda$  in  $d\nu$  umgerechnet werden muss. Dies wird besonders deutlich, wenn man bedenkt, dass das Integral über das Spektrum unabhängig von der Skalierung der x-Achse immer die gleiche Leistung ergeben muss. Bei dieser Umrechnung ändert sich die Form des Spektrums und damit die Lage des Maximums, also

$$\nu_{peak} \neq \frac{c}{\lambda_{peak}} . \quad (1.3)$$

### Zum Weiterdenken

1. Sonnenlicht lässt sich gut durch ein Schwarzkörperspektren von etwa 5000 K beschrieben. Die Erde hingegen strahlt wie ein Körper von 300 K in den Weltraum ab. Skizzieren Sie diese beiden Spektren und leiten Sie daraus das Transmissionsspektrum der Atmosphäre ab, das zum natürlichen Treibhauseffekt führt.

## Spektren von atomaren Gasen

In einer Gasentladungsrohre fließt ein elektrischer Strom durch ein Gas, das in einer Glaskugel eingeschlossen ist. Die bunten Lichter der Leuchtreklame oder 'Neonröhren' basieren auf diesem Prinzip, haben aber manchmal noch einen leuchtenden Phosphor als Beschichtung auf der Röhre selbst. Das Emissionsspektrum unterscheidet sich deutlich von dem eines schwarzen Strahlers. Es besteht aus diskreten, sehr scharfen Linien, die sich für jedes Element wie ein Fingerabdruck unterscheiden. Neon zum Beispiel hat viele Linien im roten Spektralbereich (Abb. 1.2 oben). Sie erzeugen das rote Licht der Leuchtreklame.

Man kann auch das Absorptionsspektrum der Atome eines Gases messen, indem man beispielsweise ein kontinuierliches Schwarzkörperspektrum durch ein Gas schickt und dann spektroskopiert. Man findet diskrete, schmale, dunkle Linien, die das Gas aus dem breiten Spektrum des Schwarzkörpers herausausschneidet (Abb. 1.2 unterschiedlichen). Diese Absorptionslinien sind jedoch nur eine Teilmenge der Emissionslinien. Für jede Absorptionslinie gibt es eine Emissionslinie bei der gleichen Wellenlänge, aber nicht umgekehrt.

Mit der klassischen Physik war das alles nicht zu erklären. Warum diskrete Linien, warum für jedes Element anders, warum mehr in der Emission als in der Absorption?

Der einzige Lichtblick war die Entdeckung des Schweizer Lehrers Johann Balmer, dass die Wellenlänge der Emissionslinien des einfachsten Atoms,

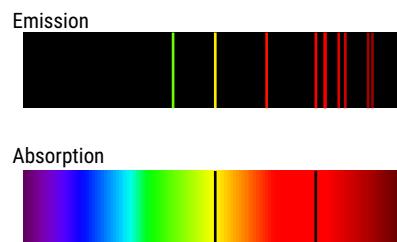


Abbildung 1.2: Spektrallinien von Ne in Emission und Absorption.



Abbildung 1.3: Die Balmer-Serie von Wasserstoff.

des Wasserstoffs, durch eine einfache Formel beschrieben werden kann:

$$\lambda = \frac{91.18 \text{ nm}}{\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2}} \quad \text{mit } m = 1, 2, 3, \dots \quad \text{und } n = m + 1, m + 2, \dots \quad (1.4)$$

Diese *Balmer-Formel* beschreibt für  $m = 2$  die zuerst beobachtete *Balmer-Serie*, eine Abfolge von Linien im sichtbaren Spektralbereich, die immer enger zusammenrücken und gegen 365 nm konvergieren (Abb. 1.3).

Die Balmerformel ist rein empirisch. Die zufällig gefundene Kombination ganzer Zahlen liefert die Position der Linien. Worauf sie beruht, ist zu diesem Zeitpunkt noch völlig unklar. Eine so einfache Beziehung sollte eigentlich eine einfache Begründung haben.

## Kathodenstrahlen

Mit zunehmender Verbesserung der Vakuumtechnik ist aufgefallen, dass in Gasentladungsrohren nicht nur das Gas in einer für das Gas charakteristischen Farbe leuchtet, sondern auch Teile der Gläsröhre grünlich leuchten. Von der Kathode scheinen Strahlen auszugehen, die sich geradlinig ausbreiten. Gegenstände im Strahlengang werfen einen Schatten. Diese Strahlen nannte man Kathodenstrahlen.

William Crookes und andere entdeckten Ende des 19. Jahrhunderts, dass Kathodenstrahlen mit einem elektrischen Strom in der Gasentladungsrohre zusammenhängen. Die Strahlen werden durch ein Magnetfeld abgelenkt, als wären sie negativ geladen. Und die Strahlen sind unabhängig vom Material der Kathode.

Geladene Gasteilchen könnten eine Erklärung sein. Ihre mittlere freie Weglänge ist aber viel kleiner als die Länge der Röhre. Sie müssten sehr oft zusammenstoßen und könnten sich nicht geradlinig ausbreiten.

Maxwells Theorie der elektromagnetischen Strahlung war damals noch sehr jung. Man wusste, dass sich Licht nicht von Magnetfeldern ablenken lässt. Man konnte aber nicht ganz ausschließen, dass Strahlung mit einer ganz anderen Wellenlänge abgelenkt werden könnte.

Wilhelm Röntgen untersuchte diese Kathodenstrahlen. Er entdeckte 1895, dass eine andere Art von Strahlung entsteht, wenn die Kathodenstrahlen auf eine Metallanode treffen. Diese später als Röntgenstrahlung bezeichnete Strahlung verlässt die Entladungsrohre, durchdringt praktisch alle Materialien und belichtet Filme. Erst später wurden Röntgenstrahlen als sehr kurzwellige elektromagnetische Wellen erkannt, die ebenfalls den Maxwell-Gleichungen unterliegen.

Joseph John Thomson schließlich hatte die Idee, die Kathodenstrahlen in einem Magnetfeld so abzulenken, dass sie auf eine Anode treffen. Nur in diesem Fall fließt ein Strom durch die Anode, nicht aber, wenn der Kathodenstrahl auf die daneben liegende Glaswand trifft. Damit war bewiesen, dass der Strahl aus negativ geladenen Teilchen besteht.



Abbildung 1.4: Aufbau einer Kathodenstrahlröhre

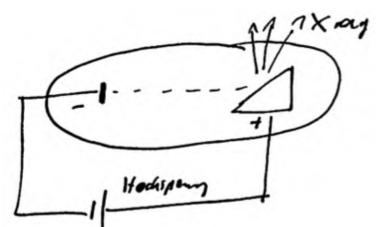


Abbildung 1.5: Aufbau einer Röntgen-Röhre

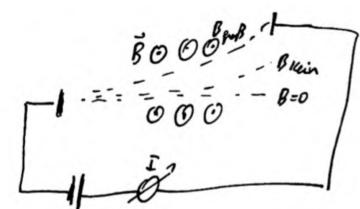


Abbildung 1.6: Ablenkung von Kathodenstrahlen im Magnetfeld

## Gekreuzte E- und B-Felder

Die Ablenkung einer Ladung  $q$  mit der Geschwindigkeit  $v$  in einem Magnetfeld  $B$  aufgrund der Lorentzkraft

$$F_B = q v B \quad (1.5)$$

führt zu einer Kreisbahn mit dem Radius  $r$

$$r = \frac{mv}{qB} \quad (1.6)$$

mit der Masse  $m$  des Teilchens. Die Ablenkung im Magnetfeld hängt also von zu vielen Unbekannten ab, um eine Aussage über das Teilchen machen zu können.

J.J. Thomsons Idee war, gleichzeitig ein elektrisches Feld  $E$  senkrecht zum B-Feld anzulegen. Die Coulombkraft wirkt dann der Lorentzkraft entgegen und kann die Ablenkung kompensieren. Für den Fall der geradlinigen Ausbreitung gilt daher

$$F_B = qvB = qE = F_E \quad \text{bzw.} \quad v = \frac{E}{B} \quad . \quad (1.7)$$

Damit kann die Geschwindigkeit  $v$  bestimmt werden. Bleibt dann alles unverändert, wird nur das E-Feld abgeschaltet, so kann mit der nun bekannten Geschwindigkeit  $v$  aus der Kreisbahn das Ladungs-Masse-Verhältnis bestimmt werden

$$\frac{q}{m} = \frac{v}{rB} \quad . \quad (1.8)$$

## Das Elektron

J.J. Thomson fand<sup>2</sup> für die Teilchen im Kathodenstrahl  $q/m \approx 1 \cdot 10^{11} \text{ C/kg}$ , etwa 1000 mal größer als der aus der Elektrolyse bekannte Wert des Wasserstoffions. Aber ob die Masse kleiner oder die Ladung größer war als beim Wasserstoffion oder beides, konnte nicht gesagt werden. Man vermutete aus der Elektrolyse, dass die Ladung quantisiert ist, aber der Zusammenhang zwischen Kathodenstrahl und Elektrolyse war nicht offensichtlich.

Thomson argumentierte, dass Kathodenstrahlen dünne Metallfilme durchdringen können, Atome jedoch nicht. Daher müssten die Kathodenstrahlen aus viel kleineren Teilchen bestehen, die wiederum Bestandteil des Atoms sind. Diese Teilchen wurden später als Elektronen bezeichnet.

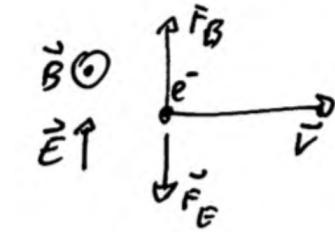


Abbildung 1.7: Kräfte auf eine bewegte Ladung

<sup>2</sup> heutiger Wert des Elektrons  $q/m \approx 1.76 \cdot 10^{11} \text{ C/kg}$

## Millikans Öltröpfchen-Experiment: die Elementarladung

Thomson hatte das Verhältnis  $q/m$  bestimmt, aber nicht die Bestandteile aufgelöst. Dies gelang 1906 Robert Millikan. Er ließ sehr kleine Öltröpfchen in einem Plattenkondensator schweben. Aus dem Gleichgewicht von Gewichtskraft und Coulombkraft ergibt sich

$$F_g = M g = Q E = F_C \quad \text{und} \quad Q = \frac{Mg}{E} \quad (1.9)$$



Abbildung 1.8: Skizze des Aufbaus von Millikan

mit der Masse  $M$  und der Ladung  $Q$  des Tropfens. Millikan bestimmte die Masse des Tropfens, indem er das elektrische Feld abschaltete und den Tropfen fallen ließ. Da der Tropfen sehr klein ist, erreicht er schnell die Geschwindigkeit, bei der die Schwerkraft durch die Auftriebskraft des Tropfens in der Luft, vermindert um die Reibungskraft der Bewegung in der Luft, kompensiert wird, so dass eine konstante Geschwindigkeit  $v$  erreicht wird

$$\rho_{oel} \frac{4}{3} \pi R^3 g = \rho_{luft} \frac{4}{3} \pi R^3 g - 6\pi\eta R v \quad (1.10)$$

mit dem Radius  $R$  des Tropfens und der Viskosität  $\eta$  von Luft und den Dichten  $\rho_{luft, oel}$ . Aus gemessener Geschwindigkeit  $v$  ergibt sich der Radius  $R$  des Tropfens und so seine Masse  $M$ , und daraus schließlich die Ladung  $Q$ .

Millikan untersuchte eine große Anzahl von Tropfen. Er fand heraus, dass sowohl positiv als auch negativ geladene Tropfen immer eine Ladung  $Q$  haben, die als ganzzahliges Vielfaches einer Elementarladung  $e$  dargestellt werden kann. Diese Elementarladung ist heute

$$e = 1.60 \cdot 10^{-10} C \quad . \quad (1.11)$$

Zusammen mit dem Wert für  $q/m$  ergibt sich daraus die Masse des Elektrons zu

$$m_{elec} = 9.11 \cdot 10^{-31} kg \quad . \quad (1.12)$$

### Zum Weiterdenken

2. Machen Sie sich die Argumente noch einmal klar: Warum ist ein Elektron kleiner als ein Atom? Warum ist es Bestandteil eines Atoms?

## Der Atomkern

Ein Atom ist also nicht unteilbar, wie die Griechen vermuteten, sondern zumindest Elektronen können aus dem Atom entfernt werden. Woraus besteht der Rest? Er muss positiv geladen sein, um die negative Ladung der Elektronen auszugleichen. Und er muss fast die gesamte Masse des Atoms ausmachen, denn die Elektronen sind ja viel leichter als die Atome.

J.J. Thomson schlug ein Modell vor, das 'Rosinenkuchenmodell': Masse und positive Ladung sind wie der Teig eines Kuchens über das ganze Atom verteilt, das eine Kugel von etwa  $10^{-10} m = 1 \text{\AA}$  Durchmesser bildet. In diesem Teig sind die viel kleineren Elektronen als Rosinen eingebettet.<sup>3</sup>

Ernest Rutherford wollte 1911 dieses Modell überprüfen, indem er mit seinen Mitarbeitern Marsden und Geiger die kurz zuvor beim radioaktiven Zerfall entdeckten Alphateilchen auf eine dünne Goldfolie schoss. Alphateilchen bestehen aus zwei Protonen und zwei Neutronen, sind also doppelt positiv geladene Heliumkerne. Ihr Verhältnis  $q/m$  war schon damals bekannt.

Nach dem Thomson-Modell würde man erwarten, dass die Alphateilchen nur wenig abgelenkt werden. Die Ladungen im Atom kompensieren sich und keine kann einen großen Effekt haben. Das sieht man auch, wenn man den transmittierten Alphastrahl auf einem Schirm beobachtet.

Die Überraschung war jedoch, dass einige Alphateilchen auch in sehr hohen Winkeln abgelenkt wurden, manche fast reflektiert. Das lässt sich mit

<sup>3</sup> Achtung: Nach heutigem Verständnis würde man den Atomkern als eine einzige Rosine in einer Elektronenwolke als Teig sehen. Das ist genau das Gegenteil des Thomson-Modells!



Abbildung 1.9: Skizze des Versuchsaufbaus von Rutherford

dem Thomson-Modell nicht erklären. Dazu muss die Masse (und genügend positive Ladung) in einem viel kleineren Volumen als dem des Atoms konzentriert sein. Rutherford hatte den Atomkern entdeckt. Die positive Ladung und fast die gesamte Masse sind in dem sehr kleinen Atomkern mit einem Durchmesser von etwa  $10^{-14}\text{ m} = 10\text{ fm}$  konzentriert. Der Rest des Atoms ist leer. Die Elektronen spielen für dieses Streuexperiment keine Rolle, da ihre Masse viel kleiner ist als die der Alphateilchen.

## Rutherford'sche Streuformel

Im Rutherford-Experiment wird die Anzahl  $N(\theta)$  der um den Winkel  $\theta$  abgelenkten Alphateilchen gemessen. Dabei ist die Größe des Detektors zu berücksichtigen, die durch den Raumwinkel  $d\Omega$  beschrieben wird. Die Streu- effizienz wird durch den integralen Streuquerschnitt  $\sigma$  bzw. durch den differenziellen Streuquerschnitt

$$\frac{d\sigma(\theta)}{d\Omega} = \frac{N(\theta)}{N_0} \quad (1.13)$$

beschrieben, mit der Gesamtzahl  $N_0$  aller Alphateilchen.

Das Rutherford-Modell kann rein klassisch modelliert werden. Man beschreibt die Bahn eines geladenen Teilchens im Coulombpotential einer punktförmigen geladenen Masse unter Berücksichtigung der Energie- und Impulserhaltung. Da das Problem rotationssymmetrisch um die Achse Alpha- Quelle – Atomkern ist, wird nur der sogenannte Stoßparameter  $b$  berücksichtigt, der den Abstand der nicht abgelenkten Bahn des Alpha-Teilchens von dieser Symmetrieachse angibt. Man findet<sup>4</sup> eine charakteristische  $\sin^{-4}(\theta/2)$ -Abhängigkeit:

$$\frac{d\sigma(\theta)}{d\Omega} = \frac{1}{4} \left( \frac{qQ}{4\pi\epsilon_0 2E_{kin}} \right)^2 \frac{1}{\sin^4(\theta/2)} \quad (1.14)$$

wobei  $Q$  und  $q$  die Ladungen des Kerns und des Alphateilchens und  $E_{kin}$  die kinetische Energie des weit vom Kern entfernten Alphateilchens sind.

Zum Weiterdenken

3. Experimentieren Sie mit der Simulation<sup>5</sup> und erklären Sie Ihre Beobachtungen.
4. Wie ändert sich die Geschwindigkeit des Alpha-Teilchens zwischen Quelle und Detektor? Oder bleibt sie gleich?

## Elektronenvolt

Nun ist es an der Zeit, die sehr praktische Einheit 'Elektronenvolt' einzuführen. Die Angabe einer Energie in Joule ist für makroskopische Fragestellungen sinnvoll. Deshalb wurde diese Einheit eingeführt. Für Objekte wie Atome und Kerne ist sie nicht mehr geeignet.

Wir verwenden hier die Einheit 'Elektronenvolt', abgekürzt 'eV'. Sie beschreibt die Energie  $\Delta E$ , die ein Elektron aufgenommen hat, wenn es eine Potentialdifferenz von  $\Delta U = 1\text{ V}$  durchlaufen hat, also

$$\Delta E = e\Delta U \quad \text{und somit} \quad 1\text{eV} = 1.60 \cdot 10^{-19}\text{ J} \quad . \quad (1.15)$$

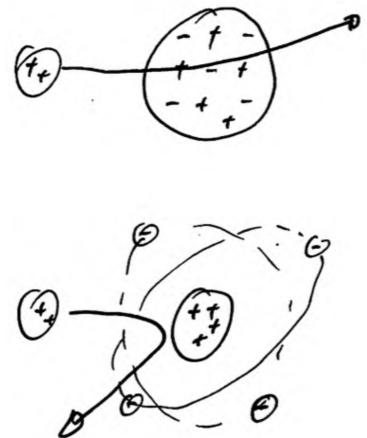


Abbildung 1.10: Die Modelle von Thomson und Rutherford sagen unterschiedliche Bahnen des Alphateilchens vorbaus.

<sup>4</sup> dies ist eine Übungsaufgabe



Abbildung 1.11: Verteilung der Auftreffpunkte der Alpha-Teilchen auf einem Film im Rutherford-Versuch. Die horizontale Koordinate entspricht dem Ablenkwinkel.

<sup>5</sup> Simulation 'rutherford\_scattering'

Hier ist in mehrfacher Hinsicht Vorsicht geboten: Die Einheit besteht aus zwei Zeichen (wie Pa), was insbesondere in Kombination mit Kilo-, Mega-, etc. zunächst ungewohnt sein kann:  $1\text{eV} = 1000\text{eV}$ . Und das 'V' von Volt taucht auf, ohne dass eine Spannung beschrieben wird. Da  $1\text{J} = 1\text{VAs}$  ist  $1\text{eV} = 1.60 \cdot 10^{-19}\text{VAs}$ , aber die beiden V haben eine unterschiedliche Bedeutung.

## Aufbau des Atomkerns

Das Periodensystem der Elemente wurde 1869 von Dmitri Mendelejew vorgeschlagen. Die Position eines Elements ergibt sich aus seiner Ordnungszahl  $Z$ , die immer eine ganze Zahl ist. Sie gibt auch an, wie viele Elektronen ein Atom besitzt und, da es insgesamt ladungsneutral sein muss, wie viele positiv geladene Protonen es besitzt.

Aus der Chemie ist jedoch bekannt, dass die Masse von Elementen mit ähnlicher Ordnungszahl sehr unterschiedlich sein kann: Wasserstoff : Helium : Lithium geht in der Ordnungszahl 1:2:3, in der Masse aber wie 1:4:7.

Thomsons Experimente zur Masse geladener Ionen zeigten, dass chemisch identische Elemente mit unterschiedlichen Massen auftreten. Neon z.B. überwiegend mit der 20-fachen Masse des Wasserstoffs, in geringen Anteilen aber auch mit der 22-fachen und noch seltener mit der 21-fachen Masse.

Erst die Entdeckung des Neutrons im Jahr 1932 brachte Klarheit. Neutronen sind ungeladene Teilchen mit einer sehr ähnlichen Masse wie die Protonen. Die chemischen Elemente existieren in verschiedenen *Isotopen*, die den gleichen Platz im Periodensystem einnehmen (gleiche Ordnungszahl  $Z$ , d.h. gleiche Elektronen- bzw. Protonenzahl), aber unterschiedliche Massen, d.h. unterschiedliche Neutronenzahlen haben.

Man unterscheidet die Isotope nach ihrer Massenzahl  $A = Z + N$  mit der Neutronenzahl  $N$ . Die oben genannten Neonisotope sind also  $^{20}\text{Ne}$ ,  $^{22}\text{Ne}$  und  $^{21}\text{Ne}$ . Die Ordnungszahl verbirgt sich im chemischen Symbol Ne, da alle Neonatome immer 10 Protonen besitzen. Dieses  $Z = 10$  definiert den Namen 'Neon'.

### Zum Weiterdenken

5. Vollziehen Sie die hier angegeben Zahlenwerte im Periodensystem und in einer Isotopentafel nach!
6. Welche anderen Isotope von Neon gibt es?

## Grenzen der klassischen Physik

Die Ende des 19. und Anfang des 20. Jahrhunderts durchgeführten Experimente waren beeindruckend und zeigten den Aufbau der Atome. Vieles konnte jedoch nicht erklärt werden. Das Problem der diskreten Atomspektren und des breiten Schwarzkörperspektrums wurde bereits erwähnt. Aber auch das Rutherford'sche Atommodell hat einen Pferdefuß: Nach der Maxwell-schen Theorie der Elektrodynamik müsste eine Ladung, die sich beschleunigt bewegt, eine Quelle elektromagnetischer Strahlung sein. Eine Kreisbewegung

ist eine beschleunigte Bewegung, ein kreisendes Elektron müsste also Energie verlieren und in kürzester Zeit in den Atomkern stürzen. Dies scheint nicht der Fall zu sein, aber warum nicht?

## Zusammenfassung

Schreiben Sie hier ihre persönliche Zusammenfassung des Kapitels auf. Konzentrieren Sie sich auf die wichtigsten Aspekte.

## Literatur

- Demtröder, Wolfgang (2016). *Experimentalphysik. Atome, Moleküle und Festkörper*. 5., neu bearbeitete und aktualisierte Auflage. Bd. 3. Berlin [u.a.]: Springer. [↗](#).
- Haken, H. und H.C. Wolf (2004). *Atom- und Quantenphysik*. Springer. [↗](#).
- Halliday, David (2020). *Halliday Physik für natur- und ingenieurwissenschaftliche Studiengänge*. Hrsg. von Robert Resnick, Jearl Walker und Stephan W. Koch. Weinheim: Wiley-VCH. [↗](#).
- Knight, Randall Dewey (2023). *Physics for scientists and engineers*. Fifth edition. Pearson. [↗](#).



# Kapitel 2

## Quantisierung

Markus Lippitz  
9. Oktober 2024

### Überblick

Verschiedene Experimente haben gezeigt, dass die Energie eines Atoms oder eines Lichtstrahls *quantisiert* ist, d.h. nur diskrete, wohldefinierte Werte annehmen kann. Die allermeisten Energien sind nicht möglich. In diesem Kapitel diskutieren wir diese Experimente und interpretieren ihre Ergebnisse:

- Der *Photoeffekt*, also das Herauslösen einzelner Elektronen aus einem Metall durch Licht, ist der zentrale Schritt zur Quantenhypothese des Lichts. Für seine Erklärung erhielt Einstein den Nobelpreis.
- Historisch gesehen hatte bereits Max Planck die Quantisierung eingeführt, um die *Schwarzkörperstrahlung* zu erklären.
- Über Louis de Broglie kommen wir zu den *Materiewellen*, also zu einer wellenartigen Beschreibung von Objekten, die wir sonst als Teilchen auffassen.
- Schließlich verwenden wir diese Materiewellen im *Bohrschen Atommodell*, um endlich das Wasserstoffspektrum zu erklären.

Leider funktioniert das nur für Wasserstoff gut, so dass wir ein noch besseres Modell brauchen, was dann in den nächsten Kapiteln folgt. Dieses Kapitel entspricht in seinem Aufbau dem Kapitel 38 von Knight, 2023. Gute andere Darstellungen finden sich in Halliday, 2020, Demtröder, 2016 und Haken und Wolf, 2004. Populärwissenschaftliche Darstellungen finde sich in Tegmark und Wheeler, 2001 und Albert und Galchen, 2009.

### Der Photoelektrische Effekt

Das zentrale und wichtige Experiment, das zur Quantenhypothese der Photonen führte, war der photoelektrische Effekt<sup>1</sup>. Bereits 1887 war bekannt, dass ultraviolettes Licht eine negativ geladene Platte eines Elektrometers entlädt, wobei Elektronen aus der Platte austreten.<sup>2</sup> Phillip Lenard hat dieses Experiment verfeinert. Die ehemals negativ geladene Platte bildet als



Dieses Werk ist lizenziert unter einer [Creative Commons "Namensnennung – Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International"](#) Lizenz.

<sup>1</sup> Auch Photoeffekt bzw. genauer äußerer Photoeffekt genannt

<sup>2</sup> Diese austretenden Elektronen werden manchmal Photoelektronen genannt, sind aber völlig identisch mit allen anderen Elektronen.

Kathode zusammen mit einer Anode und einer Spannungsquelle einen Stromkreis. Die beiden Elektroden sind in einem Vakuumkolben eingeschlossen. Ein Gas spielt also keine Rolle. Wenn Licht auf die Kathode fällt, fließt ein Strom durch den Stromkreis, der gemessen werden kann. Dieser Strom muss also von den Elektronen getragen werden, die sich im Glaskolben von links nach rechts und damit im Uhrzeigersinn durch den Aufbau in Abbildung 2.1 bewegen<sup>3</sup> (technische Stromrichtung entgegen dem Uhrzeigersinn). Ohne Licht gibt es keine austretenden Elektronen und damit keinen Strom.

Lenard untersuchte 1902 den Zusammenhang zwischen der Potentialdifferenz  $\Delta V$  der Spannungsquelle und der Stromstärke  $I$  im Stromkreis und den Einfluss der Lichtintensität und -frequenz  $\nu = c/\lambda$ . Er fand

1. Der Strom  $I$  ist proportional zur Lichtintensität.
2. Es gibt keine Verzögerung zwischen dem Einschalten des Lichtes und dem Beginn des Stromflusses.
3. Es gibt eine minimale Frequenz  $\nu_0$  des Lichts, bzw. eine maximale Wellenlänge. Nur wenn das Licht diese Frequenz überschreitet (also blauer ist) fließt Strom. Dies kann nicht durch eine höhere Intensität kompensiert werden.
4. Die minimale Frequenz  $\nu_0$  hängt von der Art des Metalls in der Kathode ab.
5. Die Stromstärke  $I$  nimmt bei kleinen positiven Spannungen etwas zu. Bei großen Spannungen nimmt sie nicht mehr zu. Bei negativer Spannung wird die Stromstärke kleiner, bis bei einer Spannung  $V = -V_{stop}$  kein Strom mehr fließt ( $V_{stop}$  ist hier also als positiv definiert).
6. Diese Grenzspannung  $V_{stop}$  ist unabhängig von der Lichtintensität.

Aus Sicht der klassischen Physik liefert die elektromagnetische Welle Energie, die im Metall in Form von Wärme gespeichert wird. Dies führt dazu, dass einige Elektronen die Austrittsarbeit überwinden und das Metall verlassen können. Dies wird als Glühemission bezeichnet und wurde beispielsweise in Röhrenfernsehgeräten genutzt.

Die Austrittsarbit  $W$  ist für jedes Metall unterschiedlich. Die meisten Metalle schmelzen, bevor eine nennenswerte Anzahl von Elektronen die Austrittsarbit überwinden kann. Wolfram<sup>4</sup> besitzt eine geeignete Kombination aus Austrittsarbit und hohem Schmelzpunkt und wird daher häufig als Glühwendel verwendet.

Einfache Berechnungen zeigen, dass die Energie eines Lichtstrahls auf zu viele Elektronen verteilt wird, so dass jedes Elektron sehr lange Energie sammeln müsste, um die Austrittsarbit zu überwinden. Oder die Lichteinstrahlung konzentriert sich auf wenige Atome, die dann zu heiß werden. Es muss sich also beim Photoeffekt um etwas anderes als eine Glühemission handeln.

### Bedeutung der Stop-Spannung

Welche Information kann aus der Stopspannung  $V_{stop}$  gewonnen werden? Die Austrittsarbit  $W$  ist die Energie, die mindestens aufgewendet werden

<sup>3</sup> Simulation 'Photoelectric\_Effect'

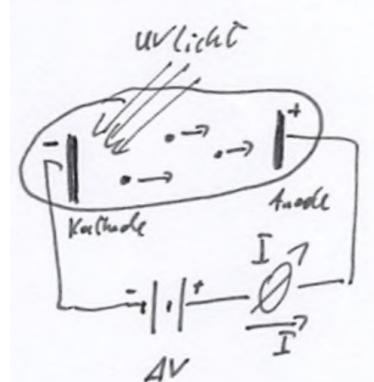


Abbildung 2.1: Skizze des Versuchsaufbaus zum Photoeffekt

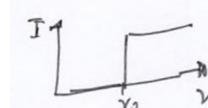


Abbildung 2.2: Es gibt eine Grenzfrequenz  $\nu_0$ , unterhalb derer kein Strom detektiert wird.

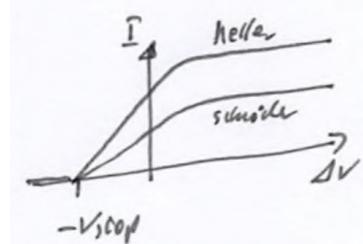


Abbildung 2.3: Es gibt eine Stop-Spannung  $-V_{stop}$ , unterhalb derer kein Strom detektiert wird.

<sup>4</sup> Schmelzpunkt 3422 °C, Austrittsarbit 4.5 eV, mit Thorium 3.4 eV

muss, um ein Elektron aus dem Metall zu entfernen. Wird einem Elektron die Energie  $E_{elec}$  zugeführt, so hat es außen maximal die Energie

$$E_{kin}^{max} = E_{elec} - W \quad (2.1)$$

die allein in der Bewegung des Elektrons steckt. Die freigesetzten Elektronen haben also eine Geschwindigkeitsverteilung, deren obere Grenze durch die Austrittsarbeit  $W$  bestimmt wird.

Je nach Potentialunterschied zwischen Kathode und Anode bewegen sich die austretenden Elektronen auf unterschiedlichen Bahnen. Eine positive Anode zieht Elektronen an. Mit zunehmender Anziehungs kraft wandern auch Elektronen zur Anode, die sich ursprünglich in eine andere Richtung bewegt haben. Ab einer bestimmten Potentialdifferenz werden jedoch alle Elektronen gesammelt und der Strom erreicht einen Maximalwert.

Eine negative Anode stößt die Elektronen ab. Die Elektronen müssen gegen den Potentialberg laufen. Je negativer die Potentialdifferenz, d.h. je positiver  $V_{stop}$ , desto weniger Elektronen gelangen zur Anode. Die letzten Elektronen, die es noch zur Anode schaffen, sind die mit der maximalen kinetischen Energie, eben die mit  $E_{kin}^{max}$ . Die Stoppspannung  $V_{stop}$  ist also durch die Austrittsarbeit  $W$  gegeben, wenn man die zugeführte Energie  $E_{elec}$  kennt:

$$V_{stop} = \frac{E_{kin}^{max}}{e} = \frac{E_{elec} - W}{e} \quad . \quad (2.2)$$

Dies nennt man darum Gegenfeldmethode.

## Klassische Deutung des Photoeffekts

Aus Sicht der klassischen Physik ist Beobachtung 1, d.h. die Intensitätsabhängigkeit, gut erklärbar. Beobachtung 5 kann ebenfalls mit der Austrittsarbeit erklärt werden. Für die Grenzfrequenz  $\nu_0$  des Lichts und die Tatsache, dass diese auch durch hohe Lichtintensitäten nicht verschoben werden kann, gibt es kein klassisches Modell. Auch die Stoppspannung sollte klassischerweise von der Lichtintensität und damit von der Temperatur der Elektronen abhängen. Schließlich kann, wie oben diskutiert, das sofortige Einsetzen des Stromflusses nicht klassisch erklärt werden.

### Zum Weiterdenken

1. Schätzen Sie ab, wie groß die Energie pro Elektron wäre, wenn die Energie eines Lichtstrahls gleichmäßig auf alle Elektronen eines Metalls innerhalb der Eindringtiefe verteilt wäre.
2. Schätzen Sie ab, wie heiß ein Metall sein muss, damit eine nennenswerte Anzahl von Elektronen durch Glühemission freigesetzt wird.

## Einstins Quantenhypothese

Im Jahr 1905, dem 'annus mirabilis', veröffentlichte Albert Einstein 4 wichtige Artikel:

1. Die Erklärung des photoelektrischen Effekts, die wir hier besprechen werden und für die er 1921 den Nobelpreis erhielt (Einstein, 1905b).

2. Die Erklärung der Brownschen Bewegung mit der Diffusionskonstante  $D = \mu k_b T$  (Einstein, 1905a).
3. Die spezielle Relativitätstheorie (Einstein, 1905c)
4. Die Masse-Energie-Äquivalenz mit  $E = mc^2$  (Einstein, 1905d)

Der entscheidende Punkt bei der Erklärung des Photoeffektes war die Annahme, dass die Energie einer Lichtwelle quantisiert ist. Es gibt eine kleinste mögliche Energiemenge und alles andere sind ganzzahlige Vielfache davon. Dieses Lichtquantum nennt man heute *Photon*. Es bewegt sich mit Lichtgeschwindigkeit. Die Energie  $E$  eines Photons hängt von der Frequenz  $\nu$  der Lichtwelle ab

$$E = h\nu \quad \text{mit} \quad h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J s} = 4,14 \cdot 10^{-15} \text{ eV s} \quad (2.3)$$

mit der Planckschen Konstanten  $h$ .

Neben dieser Annahme der Quantelung der Energie sind noch zwei weitere nötig: Die Absorption und Emission von Licht erfolgt immer in ganzen Quanten, die bei der Absorption vernichtet und bei der Emission erzeugt werden. Und die Energie wird immer auf genau ein Elektron übertragen, nicht auf mehrere.

*Für diese Quantenhypothese gibt es keine klassische Entsprechung.* Wie wir sehen werden, reicht sie aber aus, um den Photoeffekt zu erklären.

Auf das Metall trifft Licht der Frequenz  $\nu$ . Jedes Photon hat dabei die Energie  $E = h\nu$ . Bei der Absorption wird diese Energie auf genau ein Elektron übertragen. Wenn sie ausreicht, um die Austrittsarbeit zu leisten ( $h\nu > W$ ), kann das Elektron das Metall verlassen. Für die Grenzfrequenz des Lichtes gilt dann

$$\nu > \nu_0 = \frac{W}{h} \quad . \quad (2.4)$$

Dies ist eine scharfe Grenze, wie im Experiment beobachtet.

Höhere Lichtintensität bedeutet mehr Photonen, nicht Photonen mit höherer Energie. Es können also mehr Elektronen austreten, es kann mehr Strom fließen, aber nur, wenn die Grenzfrequenz überschritten wird, der Prozess also für ein einzelnes Photon ablaufen kann.

Die Stoppspannung  $V_{stop}$  ergibt sich aus der Energiedifferenz des Photons und der Austrittsarbeit, d.h.

$$V_{stop} = \frac{h\nu - W}{e} \quad . \quad (2.5)$$

Sie ist also insbesondere nicht von der Lichtintensität abhängig.

Schließlich ist die Absorption instantan. Das Elektron nimmt die Energie des Photons sofort auf, es kann sofort austreten und es gibt keine Zeitverzögerung zwischen dem Einfangen des Lichtes und dem Beginn des Stromflusses.

Die Quantenhypothese von Albert Einstein kann also den Photoeffekt vollständig erklären. Sie gilt als Startschuss für die moderne Physik.

Nebenbemerkung Auch nach unserer heutigen Überzeugung ist die Energie in einem Lichtstrahl in Photonen quantisiert, und auch alle anderen Annahmen finden heute noch Zustimmung. Wenn man aber genau ist, braucht man



Abbildung 2.4: Ein Photon wird vernichtet und ein Elektron tritt aus dem Metall aus.

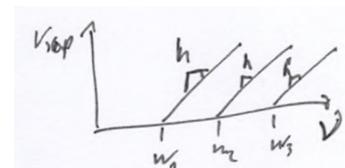


Abbildung 2.5: Stop-Spannung als Funktion der Frequenz  $\nu$  für 3 verschiedene Metalle.

die Annahme der Quantisierung des *Lichtfeldes* nicht zur Erklärung des Photoeffekts. Es genügt, dass das *Elektron* der Quantenmechanik unterliegt. In den üblichen Vorlesungen und Büchern über Quantenmechanik wird das Elektron als quantenmechanisches Objekt mit Operatoren beschrieben, aber das Lichtfeld bleibt klassisch. Dies wird als '1. Quantisierung' bezeichnet und führt z.B. zu Fermis Goldener Regel, die auch den Photoeffekt beschreibt. Erst in der '2. Quantisierung' wird auch das Lichtfeld quantisiert und es werden Effekte beschrieben, die nur durch Photonen erklärt werden können, z.B. 'Anti-Bunching'.

## Plancks Erklärung der Schwarzkörperstrahlung

Hier reiche ich Max Plancks Erklärung der Schwarzkörperstrahlung nach. Er hat sie 1900 veröffentlicht und sie war die Grundlage für Einsteins Quantenhypothese. Max Planck nahm auch an, dass die Energie einer Lichtwelle gequantelt ist, ohne jedoch wirklich von Quanten als Objekten zu sprechen.

### Modendichte eines Resonators

Zunächst müssen wir die Modendichte einführen und berechnen. Diese Art der Berechnung wird später in der Festkörperphysik an verschiedenen Stellen immer wieder vorkommen.

Wir betrachten einen verspiegelten quaderförmigen Hohlraum der Kantenlänge  $L$ . In ihm bilden sich wie in einem Resonator stehende Lichtwellen aus. Für die Wellenlänge  $\lambda$  muss gelten

$$L = n_x \frac{\lambda}{2} \quad \text{bzw.} \quad k_x = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{n_x \pi}{L} \quad (2.6)$$

mit  $n_x > 0$ . Der Wellenvektor  $\mathbf{k}$  hat drei Komponenten

$$k = |\mathbf{k}| = \sqrt{k_x^2 + k_y^2 + k_z^2} = \frac{\pi}{L} \sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2} \quad . \quad (2.7)$$

Im dreidimensionalen  $k$ -Raum sind die möglichen Werte von  $\mathbf{k}$  also die Punkte auf einem kubischen Gitter mit dem Abstand der Gitterpunkte  $\pi/L$ , wobei nur der positive Oktant erlaubt ist, also  $n_{x,y,z} > 0$ . Diese Punkte sind die *Moden* des Resonators bzw. der Hohlraums. Um jeden Punkt gibt es ein würfelförmiges Volumen  $(\pi/L)^3$ , bzw. die Dichte der Punkte im  $k$ -Raum ist  $(L/\pi)^3$ .

Die Frequenz  $\nu$  der Lichtwelle ist proportional zu  $k$ :

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{c k}{2\pi} \quad . \quad (2.8)$$

Alle Moden im Frequenzintervall  $(\nu, \nu + d\nu)$  liegen also in einer achtel 'Orangenschale' mit Radius  $k = 2\pi\nu/c$  und Dicke  $dk = 2\pi d\nu/c$  (Abb. 2.6). Die Anzahl der Moden ist damit Volumen geteilt durch Dichte, also

$$Nd\nu = \frac{4\pi k^2 dk}{8(L/\pi)^3} \quad (2.9)$$

und die *Modendichte* im Frequenzraum, normiert auf das Volumen,

$$n(\nu)d\nu = \frac{Nd\nu}{V} = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} d\nu \quad (2.10)$$



Abbildung 2.6: Moden sind im  $k$ -Raum äquidistant und können so leicht gezählt werden.

wobei ein zusätzlicher Faktor 2 wegen den beiden Polarisationsrichtungen des Lichts hinzugekommen ist. Für höhere Frequenzen  $\nu$  bzw. kürzere Wellenlängen  $\lambda$  gibt es also quadratisch mit  $\nu$  mehr Möglichkeiten, stehende Wellen in einem gegebenen Frequenzintervall  $(\nu, \nu + d\nu)$  zu finden.

### Rayleigh-Jeans-Modell

Ein verspiegelter Hohlraum ist ein Schwarzkörper, wenn das Loch im Hohlraum klein genug ist. Das Lichtfeld im Inneren befindet sich dann im thermischen Gleichgewicht mit den Wänden der Temperatur  $T$ . Das vom Hohlraum emittierte Spektrum ist gleich der Modendichte multipliziert mit der mittleren Energie pro Mode.

In der klassischen Physik beträgt die mittlere Energie  $k_b T$  pro Mode<sup>5</sup>, das Spektrum ist also

$$w(\nu)d\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} k_b T d\nu . \quad (2.11)$$

Dies ist das Rayleigh-Jeans-Gesetz, das den langwelligen Teil des Spektrums des schwarzen Körpers gut beschreibt. Problematisch ist aber die  $\nu^2$ -Abhängigkeit, die zur Divergenz der emittierten Leistung führt.

<sup>5</sup> weil 2 Freiheitsgrade

### Planck: Quantisierung !

Max Planck nahm an, dass die Energie pro Mode ein Vielfaches von  $h\nu$  sein muss, also

$$E = n h \nu \quad (2.12)$$

mit der von ihm eingeführten Konstanten  $h$ . Es handelt sich also um eine Leiter äquidistanter Zustände. Die Besetzungswahrscheinlichkeit  $p(E)$  ist wie in der Thermodynamik durch die Boltzmann-Verteilung gegeben.

$$p(E) = \frac{e^{-\frac{E}{k_b T}}}{Z} \quad (2.13)$$

wobei die Zustandssumme  $Z$  so gewählt wird, dass das Integral über  $p$  eins ergibt. Damit ist das Spektrum

$$w(\nu)d\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} d\nu \sum_n n h \nu p(nh\nu) = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{k_b T}} - 1} d\nu . \quad (2.14)$$

Dieses *Plancksche Strahlungsgesetz* beschreibt die Schwarzkörperstrahlung vollständig.

Nebenbemerkung Heute bezeichnet man Photonen als Bosonen, also als Quantenteilchen mit ganzzahligem Spin, die der Bose-Einstein-Statistik unterliegen. Für solche Teilchen gilt anstelle der Boltzmann-Statistik die Besetzungswahrscheinlichkeit

$$p_{BE}(E) = \frac{1}{Z} \frac{1}{e^{\frac{E}{k_b T}} - 1} . \quad (2.15)$$

Damit kann das Spektrum als Zustandsdichte mal Besetzungswahrscheinlichkeit mal Energie pro Photon geschrieben werden, d.h.

$$w(\nu)d\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} h \nu p_{BE}(h\nu) d\nu . \quad (2.16)$$



Abbildung 2.7: Schwarzkörperspektren in linearer und logarithmischer Darstellung.

## Wiensches Strahlungsgesetz

Das Wiensche Strahlungsgesetz ergibt sich historisch rückblickend aus dem Planckschen Strahlungsgesetz für Photonenergien viel größer als die thermische Energie, also  $h\nu \gg k_b T$  und damit

$$w(\nu)d\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} e^{-\frac{h\nu}{k_b T}} d\nu \quad . \quad (2.17)$$

Wien hat dies natürlich ohne die Plancksche Konstante geschrieben, sondern mit der Wienschen Verschiebungskonstante  $b$ :

$$b = \frac{hc}{xk_b} \quad (2.18)$$

und  $x \approx 4.965$  der Nullstelle eine Gleichung, die das Maximum des Spektrums bestimmt.<sup>6</sup>

<sup>6</sup> siehe engl. Wikipedia

## Photonen

Photonen sind die Quanten des Lichtfeldes. Aber was bedeutet das? Eine der bemerkenswertesten Eigenschaften elektromagnetischer Wellen ist die Möglichkeit der Interferenz. Für Licht zeigt sich dies zum Beispiel im Young'schen Doppelspalteperiment. Auf einem Schirm in einem Abstand hinter zwei eng benachbarten Spalten findet man ein charakteristisches Interferenzmuster.<sup>7</sup> Dieses Muster ist unabhängig von der Intensität des einfallenden Lichtstrahls. Weniger intensives Licht erzeugt nur ein dunkleres Muster. Es kann sein, dass man mit der Kamera länger belichten muss, um noch etwas erkennen zu können.

Inzwischen gibt es Kameras, die einzelne Photonen detektieren können. Immer dann, wenn innerhalb der Belichtungszeit ein Photon detektiert wurde, erscheint an dieser Stelle im Bild ein heller Bildpunkt. Alle anderen Pixel, an denen kein Photon absorbiert wurde, bleiben dunkel. Abbildung 2.8 zeigt (simulierte) Bilder mit unterschiedlichen Belichtungszeiten. Bei kurzen Belichtungszeiten werden insgesamt nur wenige Photonen detektiert. Diese scheinen zufällig über das Bild verteilt zu sein. Mit zunehmender Belichtungszeit erkennt man jedoch, dass sich die Detektionspunkte gruppieren und somit das typische Interferenzmuster entsteht.

Für jedes einzelne Photon ist es also zufällig, wo wir es nachweisen. Die Wahrscheinlichkeitsverteilung ist jedoch nicht konstant, sondern wird durch das Interferenzmuster bestimmt. Es gibt Orte, an denen es viel wahrscheinlicher ist, ein Photon zu detektieren, als an anderen. An einigen Stellen ist die Wahrscheinlichkeit sogar Null, an den Nullstellen des Interferenzmusters.

Man kann das Experiment auch bei so geringer Lichtintensität durchführen, dass sich zu jedem Zeitpunkt höchstens ein Photon im Versuchsaufbau befindet, das nächste also erst dann die Lichtquelle verlässt, wenn das letzte bereits detektiert wurde. Trotzdem entsteht das Interferenzmuster. Dieses eine Photon muss also irgendwie wissen, dass es zwei Spalte gibt, obwohl es als Teilchen nur durch einen Spalt fliegen kann. Das ist nicht wirklich intuitiv und wird *Welle-Teilchen-Dualismus* genannt. Ein Photon ist sowohl eine Welle als auch ein Teilchen. Unsere Bilder 'Welle' und 'Teilchen' reichen nicht aus, um Photonen wirklich zu beschreiben. Aber wir haben keine besseren.

<sup>7</sup> Simulation 'Quantum\_Wave\_Interference'

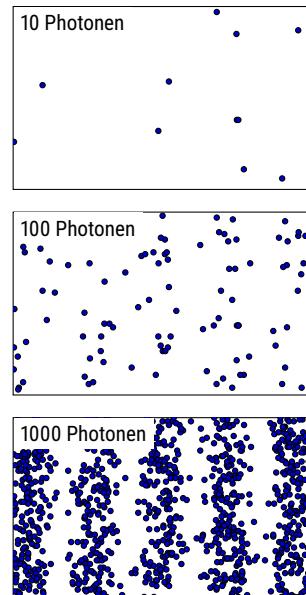


Abbildung 2.8: Ein Interferenzmuster baut sich aus einzelnen Detektionsereignissen auf.

## Compton-Streuung

Ob es Photonen wirklich 'gibt' oder ob sie nur ein gutes Modell sind, um die Absorption von Lichtwellen zu beschreiben, ist eine fast philosophische Frage, die auch in der Physik unterschiedlich beantwortet wird. Das wohl überzeugendste Argument für die Existenz des Photons als Teilchen ist das Streuexperiment von Arthur Compton. Er untersuchte 1922 die Ablenkung hochenergetischer Röntgenphotonen beim Auftreffen auf einen Festkörper. Dabei stellte er fest, dass sich nicht nur die Richtung, sondern auch die Wellenlänge der Photonen zu längeren Wellenlängen hin ändert. Das ist so, als ob ein grüner Laserpointer plötzlich rot wird, nachdem er an eine Wand gestrahlt wurde.

Dieser Effekt kann als Kollision zweier punktförmiger Teilchen 'Photon' und 'Elektron' mit Energie- und Impulserhaltung unter Berücksichtigung des relativistischen Energie-Impulssatzes beschrieben werden. Vor dem Stoß ist das Elektron in Ruhe, danach hat es (relativistische) kinetische Energie. Die Energieerhaltung ist somit

$$h\nu_0 = h\nu_s + E_{kin} = h\nu_s + \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1 - (v/c)^2}} - m_0 c^2 = h\nu_s + (m - m_0)c^2 \quad . \quad (2.19)$$

Eine elektromagnetische Welle hat auch nach klassischem Verständnis einen Impuls. Dieser muss sich also in den Photonen wiederfinden. Der Impuls  $p$  eines Photons ist

$$\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k} \quad \text{bzw.} \quad p = \hbar k = \frac{\hbar}{\lambda} = \frac{h\nu}{c} \quad . \quad (2.20)$$

Die Impulserhaltung schreibt sich also als

$$\hbar \mathbf{k}_0 = \hbar \mathbf{k}_s + \mathbf{p}_e = \hbar \mathbf{k}_s + \frac{m_0 \mathbf{v}}{\sqrt{1 - (v/c)^2}} \quad . \quad (2.21)$$

Man quadriert die Energie- und die Impulsgleichung und setzt sie ineinander ein. Mit den Winkel  $\phi$  zwischen Einfalls- und Streurichtung erhält man

$$\nu_0 - \nu_s = \frac{h}{m_0 c^2} \nu_0 \nu_s (1 - \cos \phi) \quad (2.22)$$

bzw. durch Umschreiben nach Wellenlängen die *Compton-Streuformel*

$$\lambda_s - \lambda_0 = \lambda_C (1 - \cos \phi) \quad \text{mit} \quad \lambda_C = \frac{h}{m_0 c} = 2.42 \cdot 10^{-12} \text{m} \quad . \quad (2.23)$$

Die Konstante  $\lambda_C$  nennt man *Compton-Wellenlänge* des Elektrons.

## Materiewellen

Der Welle-Teilchen-Dualismus funktioniert auch umgekehrt. Wir können nicht nur einer klassischen Welle Teilcheneigenschaften zuschreiben, wie es bei Photonen der Fall ist, sondern wir können auch bei klassischen Teilchen Welleneigenschaften finden. Diese Symmetriedecke hatte Louis de Broglie im Jahre 1924. Ohne experimentelle Belege, rein aus der Analogie zu den 19 Jahren zuvor von Einstein eingeführten Photonen, postulierte er eine heute *de-Broglie-Wellenlänge* genannte Größe, ausgehend von Gl. 2.20

$$\lambda_{dB} = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} = \frac{h}{\sqrt{2mE_{kin}}} \approx \frac{hc}{E} \quad (2.24)$$



Abbildung 2.9: Versuchsaufbau zur Compton-Streuung

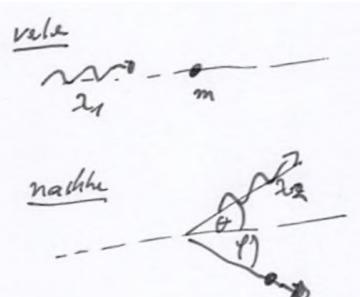


Abbildung 2.10: Kollision von Photon und Elektron.

wobei im letzten Schritt für relativistische Teilchen angenommen wird, dass ihre Energie  $E$  viel größer als die Ruheenergie ist.

Lassen Sie uns ein paar Zahlen einsetzen. Ein Elektron, das in einem Kondensator mit einer Potentialdifferenz von 1V beschleunigt wird, hat eine Energie von 1 eV und eine Geschwindigkeit von etwa  $5.9 \cdot 10^5$  m/s. Das ist schnell für unsere Verhältnisse. Aber für ein Elektron sind sowohl die Energie als auch die Geschwindigkeit klein. Die zugehörige de Broglie-Wellenlänge ist 1.2 nm, ähnlich der Wellenlänge von Röntgenstrahlen und immer noch zehnmal größer als die typischen Abstände in einem Kristallgitter.

1926 konnten Clinton Davisson und sein Assistent Lester Germer zeigen, dass Elektronen tatsächlich Welleneigenschaften besitzen. Ein Elektronenstrahl trifft auf einen Nickelkristall. Die Reflexion zeigt ein Interferenzmuster, das aus der Wellenlänge des Elektrons und dem Gitterabstand des Nickels berechnet werden kann. Letzterer war damals aus der Röntgenbeugung gut bekannt. Davisson erhielt dafür 1937 den Nobelpreis.

Mit zunehmender Masse wird die de Broglie-Wellenlänge kleiner. Bei massereicheren Objekten wird es daher schwieriger, Welleneigenschaften zu beobachten. Man kann aber Atome, Moleküle und Proteine durch eine Art Doppelpalt schicken und dann ihre Interferenz beobachten. Einige Forschungsgruppen verfolgen die Idee, kleine Viren mit sich selbst zur Interferenz zu bringen.



Abbildung 2.11: Beugung eines Elektronenstrahls an einem Nickel-Kristall. Daten aus Davisson und Germer, 1927.

## Teilchen im Kasten

Materiewellen, also die Welleneigenschaften von Teilchen, haben eine wichtige Konsequenz: Damit sind auch die Energien, die ein Teilchen annehmen kann, quantisiert und nicht mehr kontinuierlich wählbar. So wie ein Lichtstrahl aus einer ganzzahligen Anzahl von Photonen bestehen muss und damit die Energie quantisiert ist, kann ein Teilchen (in sehr vielen Situationen) nur bestimmte Energien annehmen.

Betrachten wir das einfachste Beispiel: ein Teilchen in einem Kasten. Wir nehmen einen Kasten der Länge  $L$  an, in dem sich ein Teilchen befinden soll. Die Wände des Kastens sind undurchlässig. Die beiden anderen Raumrichtungen spielen keine Rolle, es handelt sich also um einen eindimensionalen Kasten. Im klassischen Fall bewegt sich das Teilchen im Kasten mit einer bestimmten Geschwindigkeit und wird an jeder Wand reflektiert. Dabei soll es keine Energie verlieren, so dass sich nur das Vorzeichen der Geschwindigkeit ändert. Die Gesamtenergie bleibt erhalten und kann im klassischen Fall einen beliebigen Wert annehmen.

Nimmt man jedoch eine Materiewelle zur Beschreibung des Teilchens, so hat diese Welle die de Broglie Wellenlänge  $\lambda_{dB}$ . Diese Welle wird an den Wänden des Kastens reflektiert und es bilden sich Knoten an den Wänden und eine stehende Welle. Dies ist nur bei bestimmten Wellenlängen  $\lambda_n$  möglich

$$\lambda_n = \frac{2L}{n} \quad \text{mit} \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad . \quad (2.25)$$

Die de Broglie-Wellenlänge muss dieser Wellenlänge entsprechen:  $\lambda_{dB} = \lambda_n$ , woraus sich eine Bedingung für die Geschwindigkeit ergibt

$$v_n = n \frac{\hbar}{2Lm} \quad \text{mit} \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (2.26)$$

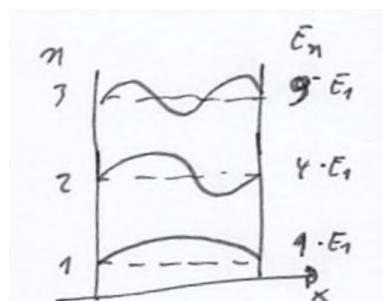


Abbildung 2.12: Teilchen im Kasten: Wellenfunktionen und Energien

und das Teilchen nur diskrete Energien annehmen kann

$$E_n = \frac{1}{2}mv_n^2 = n^2 \frac{h^2}{8mL^2} \quad \text{mit} \quad n = 1, 2, 3, \dots . \quad (2.27)$$

Die Energie ist quantisiert

$$E_n = n^2 E_1 \quad \text{mit} \quad E_1 = \frac{h^2}{8mL^2} . \quad (2.28)$$

Die  $E_n$  werden als Energieniveaus und  $n$  als Quantenzahl bezeichnet. Für das Teilchen im Kasten gibt die Quantenzahl die Anzahl der Bäuche der stehenden Welle an.

Was ist passiert? Durch die Einschränkung der Bewegung (engl. confinement) des Teilchens auf den Kasten der Länge  $L$  sind diskrete Energieniveaus entstanden. Das Teilchen kann nun nur noch bestimmte Geschwindigkeiten annehmen. Ein freies Teilchen, das sich nicht in einem Kasten befindet, kann weiterhin beliebige Energien annehmen. Die fundamentale Energie ist  $E_1 \propto 1/L^2$ . Je größer der Kasten, desto näher liegen die Energieniveaus beieinander. Für makroskopische Kästen ist die Quantisierung also nicht mehr erkennbar.

## Bohrsches Atommodell

Im letzten Kapitel haben wir gesehen, wie das Rutherford-Modell den Aufbau eines Atoms beschreibt und damit die Streuexperimente mit Alphateilchen erklärt. Einsteins Vorstellung von Photonen als Lichtquanten erklärt den Photoeffekt, aber die diskreten Linien in den Absorptions- und Emissionsspektren atomarer Gase waren noch nicht verstanden. Eigentlich lag die Idee auf dem Tisch: Wenn Licht nur als Quanten existiert und Atome Licht absorbieren und emittieren, dann muss auch die Energie im Atom quantisiert sein. Das war die Idee von Niels Bohr im Jahr 1913.

Im Bohrschen Atommodell machte er folgende Annahmen

1. Im Rutherford-Modell sind nur bestimmte Bahnen erlaubt, auf denen ein Elektron den Atomkern umkreist. Diese erlaubten Bahnen sind stationär, d.h. für immer stabil. Insbesondere strahlt ein Elektron auf einer solchen Bahn keine Energie ab.
2. Jede stationäre Bahn hat eine wohldefinierte, diskrete Energie  $E_n$ . Man kann die Bahnen nach dieser Energie sortieren und so  $n$  als Quantenzahl verwenden.
3. Ein Atom macht einen *Quantensprung*, wenn es von einem stationären Zustand in einen anderen übergeht. Die Energiedifferenz zwischen den beiden Zuständen entspricht der Energie des Photons, das dabei emittiert oder absorbiert wird. Energie kann aber auch in Form von Stößen auf andere Atome übertragen werden.

Für die Energie  $h\nu$  der absorbierten oder emittierten Photonen, d.h. für die Frequenz  $\nu$  der Linien in den Spektren gilt also

$$h\nu = \Delta E_{Atom} = |E_f - E_i| \quad (2.29)$$

wenn das Atom zwischen Zuständen mit den Quantenzahlen  $i$  nach  $f$  wechselt.

Diese Postulate haben weitreichende Konsequenzen:

*Materie ist stabil* Im Grundzustand gibt es keine energetisch niedrigeren Zustände. Das Atom kann seine Energie nicht weiter absenken und bleibt für immer in diesem Zustand.

*Diskretes Spektrum* Die absorbierten oder emittierten Photonen müssen mit ihrer Energie zu den Abständen zwischen den Energieniveaus des Atoms passen. Alles andere würde die Energieerhaltung verletzen.

*Emissionsspektrum* In einer Gasentladungsrohre werden die Atome durch Kollisionen untereinander angeregt. Aus einem solchen angeregten Zustand emittiert das Atom Photonen mit Frequenzen, die den Sprüngen in tiefere Zustände entsprechen.

*Absorptionsspektrum* Damit ein Atom ein Photon mit der Frequenz  $\nu = |E_f - E_i|$  absorbieren kann, muss es sich im Zustand mit der Quantenzahl  $i$  befinden. Im Dunkeln befindet es sich aber früher oder später immer im Grundzustand  $i = 1$ . Absorptionsübergänge gehen daher nur von diesem Zustand aus. Emissionsübergänge führen ebenfalls auf diesen Zustand zurück, aber auch auf viele andere Zustände. Daher sind die Linien in Absorption eine Untermenge der Linien in Emission.

*Elemente* Die erlaubten Bahnen und ihre Energien sind für jedes Element charakteristisch und damit auch die Spektrallinien.

## Energiezustandsdiagramm

Ein Energieniveau-Diagramm ist ein wichtiges Hilfsmittel, um den Überblick über die Energieniveaus eines Quantensystems und die möglichen Übergänge zwischen den Niveaus zu behalten. Es besteht nur aus einer Achse, der Energie, die vertikal aufsteigend aufgetragen wird. Die horizontale Richtung ist ohne Bedeutung. Die Energieniveaus werden als horizontale Linien gezeichnet und mit ihrer Quantenzahl beschriftet. Das niedrigste Niveau ist immer der Grundzustand, alle anderen sind angeregte Zustände. Übergänge (Quantensprünge) werden als senkrechte Pfeile vom Anfangszustand zum Endzustand gezeichnet.

## Die stationären Zustände des Wasserstoffatoms

Was können wir über die von Bohr postulierten stationären Zustände sagen? Ein einzelnes Elektron umkreist ein Proton. Sowohl das Elektron als auch das Proton können als Welle oder als Teilchen betrachtet werden. Nehmen wir zunächst an, dass beide Teilchen sind. Dann haben wir ein klassisches Zweikörperproblem. Die Coulombsche Anziehungskraft muss gerade die Zentripetalkraft ergeben, also

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad (2.30)$$

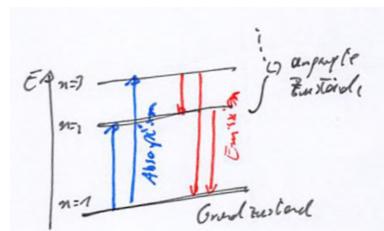


Abbildung 2.13: Beispiel eines Energiezustandsdiagramms

wobei die Ladungen des Elektrons und des Kerns  $\mp e$  sind und  $m$  die Masse des Elektrons beschreibt. Wir nehmen an, dass der Kern unendlich schwer ist und sich daher in Ruhe befindet. Damit haben wir einen Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeit  $v$  und dem Bahnradius  $r$  des Elektrons, ähnlich wie bei den Bahnen eines Planeten um die Sonne.

Wenn wir das Elektron als Materiewelle auffassen, dann muss der Umfang der Kreisbahn gerade ein ganzzahliges Vielfaches der de Broglie-Wellenlänge sein, damit die Bahn stabil ist, also

$$2\pi r = n\lambda_{dB} = n \frac{\hbar}{mv} \quad \text{mit } n = 1, 2, 3, \dots . \quad (2.31)$$

Damit haben wir zwei Beziehungen zwischen  $r$  und  $v$ , die wir nach dem Bahnradius  $r$  auflösen können.

$$r_n = n^2 \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{me^2} = n^2 a_B . \quad (2.32)$$

Wir haben die häufig verwendete Abkürzung  $\hbar = h/(2\pi)$  verwendet und den Bohrschen Bahnradius  $a_B$  des Grundzustands mit  $a_B = 0.0529 \text{ nm}$  eingeführt. Der Bahnradius wächst quadratisch mit der Quantenzahl. Andere Radien als  $r_n$  sind nicht möglich. Dies sind die stationären Zustände des Wasserstoffs im Bohr-Modell.

## Energieniveaus im Wasserstoffatom

Die diesen Bahnradien zugeordneten Energien  $E_n$  ergeben sich aus der Summe der kinetischen Energie und der Coulomb-Energie

$$E_n = \frac{1}{2}mv_n^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_n^2} = -\frac{1}{n^2} \left( \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{2a_B} \right) = \frac{R_y}{n^2} \quad (2.33)$$

mit der Rydberg-Energie  $R_y = hc R_\infty = -13.60 \text{ eV}$ , und der Rydberg-Konstanten  $R_\infty$ . Mit steigender Quantenzahl rücken die Zustände energetisch immer näher zusammen und nähern sich der Null.  $E = 0$  beschreibt ein ruhendes Elektron (kinetische Energie Null), das unendlich weit vom Kern entfernt ist (Coulombpotential Null). Dies ist das freie Elektron.

Das gebundene Elektron-Proton-Paar hat eine niedrigere Energie, weil wir Energie aufwenden müssen, um es in den freien Zustand zu überführen. Daher bezeichnet man  $|E_n|$  als *Bindungsenergie*, also die Energie, die in der Bindung steckt. Die Bindungsenergie des Grundzustandes  $|E_1|$  wird auch als *Ionisierungsenergie* bezeichnet. Will man ein Elektron aus einem Atom entfernen, also das Atom ionisieren, so muss man diese Energie aufbringen, da sich Atome eigentlich immer im Grundzustand befinden.

## Quantisierung des Drehimpulses

Der Drehimpuls  $L$  eines klassischen Teilchens auf einer Kreisbahn mit dem Radius  $r$  ist  $L = mvr$ . Da die Coulombkraft als Zentralkraft kein Drehmoment auf das Teilchen ausüben kann, bleibt der Drehimpuls konstant. Setzt man die oben berechneten Parameter  $r_n$  und  $v_n$  der Bohr'schen Bahnen ein, so erhält man

$$L = mv_n r_n = m \frac{n\hbar}{mr_n} r_n = n\hbar \quad \text{mit } n = 1, 2, 3, \dots . \quad (2.34)$$

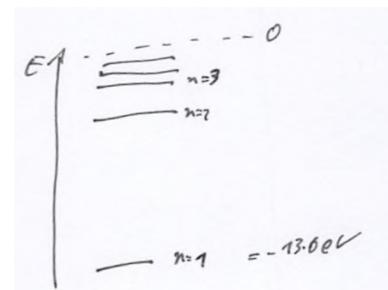


Abbildung 2.14: Zustände des Wasserstoffsatoms im Bohr-Modell

Der Drehimpuls ist also ebenfalls quantisiert und kann nur ganzzahlige Vielfache von  $\hbar$  annehmen.

Nebenbemerkung Historisch gesehen ist es genau umgekehrt, als ich es hier dargestellt habe (Knight folgend). Bohr postulierte die Quantisierung des Drehimpulses. Die de Broglie Wellenlänge kam erst ca. 10 Jahre später.

## Das Spektrum von Wasserstoff

Abbildung 2.14 zeigt das Energiezustandsdiagramm von Wasserstoff im Bohr'schen Modell. Absorptionslinien müssen vom Grundzustand ausgehen. Emissionslinien können aus jedem Zustand stammen, solange die Energie des Atoms abnimmt.

Für den Übergang von  $n$  nach  $m$  berechnet sich die Frequenz  $\nu$  des emittierten ( $n > m$ ) bzw. absorbierten ( $n < m$  und damit hier  $\nu < 0$ ) Lichts

$$h\nu = E_n - E_m = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{2a_B} \left( \frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) = R_y \left( \frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad . \quad (2.35)$$

Zum Vergleich mit der Balmer-Formel schreiben wir dies nach Wellenlängen um

$$\lambda = \frac{\lambda_0}{\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2}} \quad \text{mit} \quad \lambda_0 = \frac{8\pi\epsilon_0 h c a_0}{e^2} \approx 91.12 \text{ nm} \quad . \quad (2.36)$$

Bei näherer Betrachtung fällt auf, dass die Konstante leicht abweicht. Balmer (und das Experiment) finden  $\lambda_0 = 91.18 \text{ nm}$ . Der Grund dafür ist, dass wir bisher die Kernmasse als unendlich angenommen haben. Bei korrekter Berücksichtigung der Kernmasse ändert sich in allen Gleichungen nur die Elektronenmasse  $m$  zu einer effektiven Masse  $\mu$  mit

$$\mu = \frac{Mm}{M+m} \quad (2.37)$$

mit der Kernmasse  $M$  bzw. die Rydberg-Konstante  $R_M$  für einen Kern der Masse  $M$  zu

$$R_M = \frac{\mu}{m} R_\infty \quad . \quad (2.38)$$

Damit findet auch das Bohrmodell die experimentell beobachtete Konstante  $\lambda_0 = 91.18 \text{ nm}$ .

Zum Weiterdenken

3. In diesem und im vorigen Kapitel haben wir die Emissionsspektren atomarer Gase beschrieben und erklärt. In einem Experiment würde man das Licht einer Gasentladungsrohre mit einem Spektrometer beobachten. Der Franck-Hertz-Versuch ist technisch einfacher: Man beobachtet periodische Änderungen der Helligkeit entlang der Gasentladungsrohre. Erkläre Sie diese Effekt mit der Quantisierung der atomaren Zustände.

## Wasserstoffähnliche Systeme

Das Bohr'sche Atommodell funktioniert bis zu gewissen Grenzen recht gut. Sprechen wir zunächst über einen Fall, der gut funktioniert. Im nächsten Abschnitt kommen die Grenzen.

Unter wasserstoffähnlichen Systemen versteht man im allgemeinsten Fall zwei Teilchen, die durch die Coulombkraft aneinander gebunden sind. Neben dem Proton und dem Elektron des Wasserstoffatoms sind dies auch hochionisierte kleine Atome, z.B.  $\text{He}^+$  oder  $\text{Li}^{2+}$ . Entzieht man einem Atom alle Elektronen bis auf eines, so umkreist dieses eine Elektron einen  $Z$ -fach geladenen Kern. Der Bahnradius ist dann proportional zu  $1/Z$ , die Zustandenergie proportional zu  $Z^2$ , sonst ändert sich nichts. Diese Ionen werden also durch das Bohr'sche Modell gut beschrieben.

Es funktioniert auch relativ gut für Ionen, die nur ein Elektron plus Edelgaskonfiguration haben, z.B.  $\text{Ca}^+$ . Man kann sich die Edelgashülle zusammen mit dem Kern als effektiv einfach positiv geladenen großen Kern vorstellen. Bei näherer Betrachtung erweist sich diese Größe als problematisch. Sogenannte Rydberg-Zustände in Atomen lassen sich auch als Wasserstoff beschreiben. Hier wird ein einzelnes Elektron zu einer sehr hohen Quantenzahl  $n$  angeregt, also sehr weit weg vom Rest des Atoms, der dann wie eine Punktladung aussieht.

Andere Beispiele sind Muonium (ein Elektron, das ein Antimuon umkreist), Positronium (ein Elektron und ein Positron) oder Exzitonen (gebundene Paare von Elektronen und Löchern in Halbleitern).

### Zum Weiterdenken

- Experimentieren Sie mit der Simulation<sup>8</sup> des Neon-Atoms in einer Gasentladungsrohre! Erklären Sie Ihre Beobachtungen.

<sup>8</sup> [Simulation 'Neon\\_Lights\\_and\\_Other\\_Discharge\\_Lamps'](#)

## Grenzen des Bohr'schen Modells

Der große Erfolg des Bohrschen Atommodells bestand darin, stabile Materie erklären zu können. Nach dem Rutherford-Modell hätte das Elektron sehr schnell in den Kern fallen müssen. Die Wasserstofflinien konnten erklärt und nicht nur mit der Balmer-Formel ohne Begründung berechnet werden.

Das Problem tritt bei größeren Atomen auf, und Helium ist in diesem Fall schon groß. Das Bohrsche Modell kann die Heliumlinien nicht richtig beschreiben. Das liegt nicht so sehr an den Postulaten von Bohr. Es ist immer noch richtig, dass das Elektron in stationären Zuständen bleibt, die sich nur durch Photonen oder Stöße ändern. Das Problem ist, wie man diese stationären Zustände findet. Die Drehimpulsquantisierung bleibt gültig, aber die Methode mit der de Broglie-Wellenlänge, die den Umfang der Bahn ergeben soll, muss durch etwas Besseres ersetzt werden. Das ist die Quantenmechanik.

## Zusammenfassung

Schreiben Sie hier ihre persönliche Zusammenfassung des Kapitels auf. Konzentrieren Sie sich auf die wichtigsten Aspekte.

## Literatur

- Albert, David Z. und Rivka Galchen (2009). "Bedroht die Quantenverschränkung Einsteins Theorie?" In: *Spektrum der Wissenschaft*. [↗](#)
- Davisson, Clinton und Lester H Germer (1927). "Diffraction of electrons by a crystal of nickel". In: *Physical review* 30.6, S. 705. [↗](#)
- Demtröder, Wolfgang (2016). *Experimentalphysik. Atome, Moleküle und Festkörper*. 5., neu bearbeitete und aktualisierte Auflage. Bd. 3. Berlin [u.a.]: Springer. [↗](#)
- Einstein, A. (1905a). "Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen". In: *Annalen der Physik* 322.8, S. 549–560. [↗](#)
- (1905b). "Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt". In: *Annalen der Physik* 322.6, S. 132–148. [↗](#).
  - (1905c). "Zur Elektrodynamik bewegter Körper". In: *Annalen der Physik* 322.10, S. 891–921. [↗](#).
  - (1905d). "Ist die Trägheit eines Körpers von seinem Energieinhalt abhängig?" In: *Annalen der Physik* 323.13, S. 639–641. [↗](#).
- Haken, H. und H.C. Wolf (2004). *Atom- und Quantenphysik*. Springer. [↗](#)
- Halliday, David (2020). *Halliday Physik für natur- und ingenieurwissenschaftliche Studiengänge*. Hrsg. von Robert Resnick, Jearl Walker und Stephan W. Koch. Weinheim: Wiley-VCH. [↗](#)

- Knight, Randall Dewey (2023). *Physics for scientists and engineers*. Fifth edition. Pearson. [↗](#).
- Tegmark, Max und John Archibald Wheeler (2001). "100 Jahre Quantentheorie". In: *Spektrum der Wissenschaft*. [↗](#).

# Kapitel 3

## Wellenfunktionen

Markus Lippitz  
11. Oktober 2024

### Überblick

In diesem und im nächsten Kapitel werden wir uns mit den Grundlagen der Quantenmechanik beschäftigen. Die Quantenmechanik ist eine Theorie, die manchmal etwas unanschaulich ist, manchmal eher einem Kochrezept ähnelt, aber erstaunlich gut funktioniert. Die größte ungeklärte Frage ist derzeit wohl, wie sich die Quantenmechanik mit der Allgemeinen Relativitätstheorie vereinbaren lässt. Aber das braucht uns hier nicht zu interessieren. Die Quantenmechanik beschreibt Objekte durch eine *Wellenfunktion*, die wir in diesem Kapitel einführen. Im nächsten Kapitel geht es um die *Schrödinger-Gleichung*, mit der man Wellenfunktionen findet. Wenn Sie schon einmal eine Vorlesung über Quantenmechanik gehört haben, wird Ihnen vieles bekannt vorkommen. Im Rest der Vorlesung werden wir die Quantenmechanik benutzen, um Atome und Moleküle zu beschreiben.

Wir beginnen wieder mit dem Doppelspaltexperiment, da hier die Wellenfunktion der Photonen mit dem bereits bekannten elektrischen Feld verwandt ist. Wir werden sehen, dass wir nur Wahrscheinlichkeitsaussagen machen können. Das ist vergleichbar mit der Messunsicherheit, aber es ist eine fundamentale Eigenschaft der Theorie, die technisch nicht eliminiert werden kann. Sie ist so fundamental, dass mit der Heisenbergschen Unschärferelation sogar ein Zusammenhang zwischen den Unsicherheiten zweier komplementärer Größen besteht. Schließlich beschreiben wir Wellenpakete, die ein Modell für ein Teilchen im Wellenbild sein können.

Die Gliederung folgt wiederum Kapitel 39 von Knight, 2023. Weiterhin finden sich gute andere Darstellungen in Halliday, 2020, Demtröder, 2016 und Haken und Wolf, 2004.

### Das Doppelspaltexperiment mit Lichtwellen

Kommen wir noch einmal auf das Doppelspaltexperiment von Young zurück, das Sie bereits in der Optik behandelt haben. Wir beschreiben Licht als Welle und nicht als Teilchen. Eine ebene Welle fällt auf zwei (sehr dünne) Spalten in einem ansonsten undurchlässigen Schirm. Man kann sich vorstellen, dass



Dieses Werk ist lizenziert unter einer [Creative Commons "Namensnennung – Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International"](#) Lizenz.

von jedem Punkt in den Spalten eine Huygenssche Elementarwelle  $E_{1,2}$  ausgeht, die man schreiben kann als

$$E_i = a_i \sin(k r_i - \omega t) \quad \text{mit} \quad i = 1, 2 \quad (3.1)$$

mit der Amplitude  $a$  und dem Abstand  $r$  vom Spalt.  $k = 2\pi/\lambda$  ist die Länge des Wellenvektors, auch Wellenzahl genannt. Die Kreisfrequenz ist  $\omega = ck$ .

Auf dem Schirm überlagern sich die Wellen. Das Superpositionsprinzip besagt, dass das resultierende elektromagnetische Feld genau die Summe der beiden Felder ist, also  $E = E_1 + E_2$ . In der Optik haben Sie gesehen, dass sich daraus die folgende Amplitude  $A(x)$  am Ort  $x$  des Schirms ergibt

$$A(x) = 2a \cos\left(\frac{\pi d}{\lambda L} x\right) \quad (3.2)$$

mit dem Abstand  $L$  zwischen Spaltebene und Schirm und dem Abstand  $d$  zwischen den beiden Spalten.<sup>1</sup> Die Amplitude  $A$  ist maximal ( $A = 2a$ ), wenn sich zwei Wellenberge am Schirm treffen, und minimal ( $A = -2a$ ), wenn sich zwei Täler treffen. Dazwischen gibt es Nulldurchgänge.

Im Experiment wird nicht die Amplitude der Wellen beobachtet, sondern ihre Intensität  $I \propto A^2$ , d.h.

$$I(x) = C \cos^2\left(\frac{\pi d}{\lambda L} x\right) \quad (3.3)$$

mit einer Proportionalitätskonstanten  $C$ . Die Nulldurchgänge der Amplitude ergeben somit ein Minimum der Intensität (destruktive Interferenz). Die Maxima der Amplitude ergeben unabhängig vom Vorzeichen ein Maximum der Intensität (konstruktive Interferenz). Nur die Intensität beschreibt also die experimentell beobachtbare Realität.

## Wahrscheinlichkeit

Bevor wir zur Beschreibung durch Photonen kommen, müssen wir kurz über Wahrscheinlichkeiten sprechen. In einem Gedankenexperiment werfen Sie mit verbundenen Augen Dartpfeile auf eine Wand. Jeder Pfeil trifft die Wand, aber nicht immer an der gleichen Stelle. Nach 100 Würfen ergibt sich ein Muster wie in Abbildung 3.2. Wo wird der nächste Wurf treffen? Das können wir nicht mit Sicherheit sagen. Aber wir können eine Wahrscheinlichkeit angeben. Bisher sind  $N_A = 45$  von  $N = 100$  Würfen im Bereich A gelandet. Ob von den nächsten 100 Würfen wieder genau 45 Würfe hier landen, ist eher unwahrscheinlich. 100 Würfe sind einfach zu wenig. Deshalb definiert man die Wahrscheinlichkeit  $P_A$  als Grenzwert für sehr viele Versuche:

$$P_A = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_A}{N} \quad . \quad (3.4)$$

Für Abbildung 3.2 können wir also nur  $P_A \approx 0.45$  schreiben.

Die Wahrscheinlichkeiten für sich ausschließende Ergebnisse addieren sich. Die Wahrscheinlichkeit, im Bereich A oder B zu landen, beträgt also

$$P_{A \text{ oder } B} = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_A + N_B}{N} = P_A + P_B \quad (3.5)$$



Abbildung 3.1: Beugung am Doppelspalt. Die Amplitude  $A(x)$  am Schirm bestimmt die Intensität  $I$  und die Wahrscheinlichkeit, Photonen am Ort  $x$  zu detektieren.

<sup>1</sup> Oben haben wir angenommen, dass die Spalten sehr dünn sind. Daher geht die Spaltweite nicht ein und die Gleichung wird einfacher.

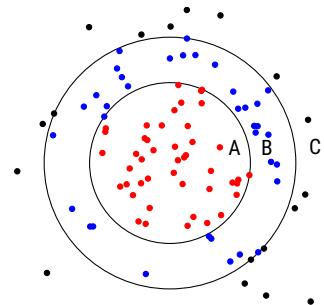


Abbildung 3.2: Ergebniss der Dart-Würfe

und die Summe aller Wahrscheinlichkeiten ist eins, also

$$P_A + P_B + P_C = 1 \quad . \quad (3.6)$$

Der erwartete Wert  $N_{erw}$  für die Anzahl der Treffer im Bereich A ergibt sich durch Umformung zu

$$N_{A,erw} = P_A N \quad . \quad (3.7)$$

Unsere beste Vorhersage für die Anzahl der Treffer nach 60 Versuchen ist also  $0.45 \cdot 60 = 27$ . Die tatsächlich beobachtete Anzahl der Treffer kann davon abweichen. Je mehr Versuche  $N$  durchgeführt werden, desto geringer wird die Abweichung sein.

## Interpretation des Interferenzmusters von Photonen

Im letzten Abschnitt haben wir bereits gesehen, welches Punktmuster Photonen auf einem Schirm hinter einem Doppelspalt hinterlassen (siehe Abb. 3.1). Dieses wollen wir nun etwas genauer betrachten. Wie ein Foto in der Zeitung besteht das Bild auf dem Schirm aus vielen Punkten, die mehr oder weniger dicht beieinander liegen. Und wie bei den Dartpfeilen können wir nicht sagen, wo das nächste Photon detektiert wird. Aber es gibt Regionen, in denen dies mehr oder weniger wahrscheinlich ist.

Wir definieren entlang der Ortskoordinaten  $x$  einen schmalen Streifen der Breite  $\delta x$  und Höhe  $H$  und zählen alle Photonen, die in diesen Streifen gefallen sind. Diese Zahl nennen wir hier  $N(x, \delta x)$ . Sie hängt natürlich von der Position  $x$  ab, ob es sich um eine hellere oder dunklere Stelle des Sinterferenzmusters handelt. Wir definieren die Wahrscheinlichkeit  $WK$  wieder als Grenzwert für eine Gesamtzahl von Photonen  $N$

$$WK(x, \delta x) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N(x, \delta x)}{N} \quad . \quad (3.8)$$

Von einer guten Theorie erwarten wir, dass sie diese Wahrscheinlichkeit  $WK(x, \delta x)$  vorhersagt, so dass wir die erwartete Anzahl von Photonen in diesem Intervall berechnen können, d.h.

$$N(x, \delta x)_{erw} = WK(x, \delta x) N \quad . \quad (3.9)$$

Wir werden nicht in der Lage sein, den Auftreffpunkt des nächsten Photons vorherzusagen. Aber wir werden in der Lage sein, die Wahrscheinlichkeit und damit die Anzahl der zu erwartenden Photonen in einem schmalen Streifen zu berechnen.

## Photonen- und Wellenbild vereinigen

Wie erhält man die Wahrscheinlichkeit  $WK(x, \delta x)$ ? Hier hilft uns die Energie des Lichts auf dem Schirm. Die Energie, die in dem Streifen mit der Breite  $\delta x$  und der Höhe  $H$  an der Position  $x$  einfällt, sei  $E(x, \delta x)$ . Für sie gilt

$$E(x, \delta x) = I(x) \delta x H \quad (3.10)$$

wobei angenommen wird, dass  $\delta x$  so klein ist, dass sich die Intensität  $I(x)$  über die Breite des Streifens nicht wesentlich ändert. Im Photonenbild trägt jedes Photon die Energie  $h\nu$  bei. Die Anzahl der Photonen, die pro Sekunde<sup>2</sup> auf dem Streifen ankommen, ist also

$$\tilde{N}(x, \delta x) = \frac{E(x, \delta x)}{h\nu} \quad (3.11)$$

<sup>2</sup> Die Tilde bezeichnet hier Raten (pro Sekunde) im Gegensatz zu Gesamtzahlen.

und damit die Wahrscheinlichkeit

$$WK(x, \delta x) = \frac{\tilde{N}(x, \delta x)}{\tilde{N}} = \frac{E(x, \delta x)}{h\nu \tilde{N}} = \frac{I(x) H \delta x}{h\nu \tilde{N}} \quad . \quad (3.12)$$

Inbesondere ist  $I(x) \propto |A(x)|^2$  und damit

$$WK(x, \delta x) \propto |A(x)|^2 \delta x \quad . \quad (3.13)$$

Die Wahrscheinlichkeit, ein Photon im Intervall  $(x, x + \delta x)$  zu treffen, ist also proportional zum Quadrat der Wellenamplitude an diesem Ort. Diese Gleichung verbindet das Wellenbild mit dem Photonenbild. Sie bildet die Grundlage für die Interpretation der Quantenmechanik.

### Wahrscheinlichkeitsdichte

Das Interferenzmuster ändert sich kontinuierlich entlang der Koordinate  $x$ . Eigentlich möchte man die Ereignisse nicht auf einem Streifen der Breite  $\delta x$  zählen, sondern jedem Ort einen Wert zuordnen. Dies ist mit der *Wahrscheinlichkeitsdichte* möglich. Sie ist wie die Massen- oder Ladungsdichte eine Größe, die multipliziert mit einer Länge, einer Fläche oder einem Volumen eine Masse, eine Ladung oder eine Wahrscheinlichkeit ergibt. Um den Unterschied zwischen Länge, Fläche und Volumen deutlich zu machen, schreibt man gerne das Infinitesimale dazu ( $dx, dA, dV$ ). Damit gilt

$$WK(x, \delta x) = \int_x^{x+\delta x} P(x') dx' \approx P(x) \delta x \quad (3.14)$$

und somit

$$P(x) dx = C' |A(x)|^2 dx \quad (3.15)$$

mit einer Proportionalitätskonstanten  $C'$ . Die Wahrscheinlichkeitsdichte  $P$  ist im Gegensatz zur Wahrscheinlichkeit  $WK(x, \delta x)$  unabhängig von der Streifenbreite. Diese Gleichung gilt für Photonen in jeder Situation, auch unabhängig vom Doppelspaltexperiment.

### Die Wellenfunktion

Im letzten Kapitel haben wir im Davisson-Germer-Experiment gesehen, dass Elektronen auch Welleneigenschaften besitzen. Elektronen verhalten sich also an einem Doppelspalt wie Photonen. Auch hier können wir am Schirm die Anzahl der eintreffenden Elektronen pro Flächenintervall bestimmen. Auch hier können wir eine Wahrscheinlichkeitsdichte  $P(x)$  messen, die das Interferenzmuster im Doppelspaltexperiment beschreibt und damit die Wahrscheinlichkeit, ein Elektron in der Nähe des Ortes  $x$  zu finden.

Für Photonen haben wir gerade gesehen, dass die Wahrscheinlichkeitsdichte  $P(x)$  mit dem Quadrat der Amplitude  $A(x)$  der optischen Wellen zusammenhängt. Diese Form der Beschreibung wollen wir auch für Elektronen übernehmen. Wir nehmen also an, dass es auch hier eine *Wellenfunktion*  $\Psi(x)$  gibt, die die Wahrscheinlichkeitsdichte analog zur Amplitude  $A(x)$  beschreibt, also

$$P(x)dx = |\Psi(x)|^2 dx \quad . \quad (3.16)$$

Im Gegensatz zum optischen Fall haben wir hier die Proportionalitätskonstante auf Eins gesetzt, da wir  $\Psi(x)$  neu definieren und nicht auf eine aus der Optik bekannte Größe  $A(x)$  zurückgreifen müssen.

Diese Gleichung definiert die Wellenfunktionen  $\Psi(x)$ . Das Experiment bestimmt aber nur  $|\Psi(x)|^2$ , nicht  $\Psi(x)$ . Insbesondere können wir nichts über das Vorzeichen von  $\Psi(x)$  sagen.<sup>3</sup>

Im Gegensatz zu einer elektromagnetischen Welle schwingt nichts mit der Wellenfunktion  $\Psi(x)$ .  $\Psi$  verhält sich wie eine Welle, ist aber nicht mit einer Auslenkung von irgendetwas verbunden. Wir können auch nicht  $\Psi(x)$  selbst messen, sondern nur  $|\Psi(x)|^2$ . Es hat sich aber gezeigt, dass man mit der Annahme einer wellenartigen Funktion  $\Psi$  den Ausgang von Experimenten sehr gut beschreiben kann.

Mit der Wellenfunktion haben wir aber erst die Hälfte. Wir brauchen noch Regeln, wie wir die Wellenfunktion in einer gegebenen Situation bestimmen können und wie sich eine gegebene Wellenfunktion mit der Zeit verändert. Dazu dient die Schrödinger-Gleichung, die im nächsten Kapitel behandelt wird.

## Normierung

Wie bei den Dartpfeilen muss die Summe aller sich gegenseitig ausschließenden Wahrscheinlichkeiten eins ergeben. Irgendwo muss das Elektron detektiert werden, es kann nicht verschwinden. Für diskrete Bereiche  $A, B, C$  usw. schreibt man dies als

$$\sum_{j=A,B,C,\dots} P_j = 1 \quad . \quad (3.17)$$

Mit der Wahrscheinlichkeitsdichte wird die Summe ein Integral, d.h.

$$\int_{-\infty}^{+\infty} P(x)dx = 1 \quad . \quad (3.18)$$

Dies hat Konsequenzen für die Wellenfunktion  $\Psi(x)$ . Da  $P(x) = |\Psi(x)|^2$ , muss also

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi(x)|^2 dx = 1 \quad . \quad (3.19)$$

Dies wird Normierungsbedingung genannt, oder eine Wellenfunktion ist normiert, wenn sie diese Bedingung erfüllt. Noch einmal: Wir können nur etwas über das Quadrat der Wellenfunktion sagen, aber nichts über die Wellenfunktion selbst, und damit auch nichts über ein Integral der Wellenfunktion selbst.

## Zum Weiterdenken

1. Welche Einheit hat eine Wellenfunktion  $\Psi(x)$  ?

<sup>3</sup> Wie wir später sehen werden, kann  $\Psi(x)$  auch komplexwertig sein, so dass uns ein unbekannter Faktor  $\exp(i\phi)$  bleibt.

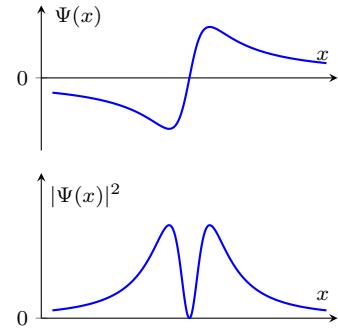


Abbildung 3.3: Eine Wellenfunktion  $\Psi(x)$  können wir nicht direkt messen, sondern nur ihr Betragsquadrat  $|\Psi(x)|^2$ .

## Wellenpakete

Welle und Teilchen sind zwei klassische Konzepte, die sich gegenseitig ausschließen. Keines von beiden kann allein das Doppelspalteperiment beschreiben und den Welle-Teilchen-Dualismus auflösen. Klassische Wellenpakete zeigen jedoch viele Eigenschaften, die wir auch auf der atomaren Skala finden. Sie können deshalb als Modell dienen.

Betrachten wir ein Wellenpaket, wie es in Abbildung 3.4 skizziert ist. Im Gegensatz zu einer Sinuswelle ist das Wellenpaket räumlich und zeitlich begrenzt. Dadurch ähnelt es einem Teilchen. Gleichzeitig hat ein Wellenpaket aber auch eine Wellenlänge und schwingt wie eine Welle in Raum und Zeit. Aber auch Wellenpakete sind kein ideales Modell. Letztlich beschreibt nur die Quantenmechanik Objekte auf atomarer Skala korrekt.

Überlagern sich zwei Sinuswellen mit den Frequenzen  $f_1$  und  $f_2$ , so entsteht eine Schwebung (engl. beating). Die Amplitude der Gesamtwellen ändert sich periodisch mit der Schwebungsfrequenz

$$f_{beat} = |f_1 - f_2| = \frac{1}{T_{beat}} . \quad (3.20)$$

Es entsteht also eine Abfolge von Wellenpaketen mit dem Abstand  $T_{beat}$ . Nennen wir die Differenz der beiden Frequenzen  $\Delta f$  und die Länge der Wellenpakete  $\Delta t$  (also ihren Abstand  $T_{beat}$ , also  $T_{beat} = \Delta t$ ), so können wir Gl. 3.20 schreiben als

$$\Delta t \Delta f = 1 . \quad (3.21)$$

Das ist zunächst trivial, aber es ist ein Vorbote von etwas Größerem. Wenn sich die beiden Frequenzen annähern, werden die Wellenpakete länger.

Um nicht einen Zug von Wellenpaketen, sondern ein einziges Paket zu erhalten, müssen viele Sinuswellen überlagert werden. Zum Zeitpunkt  $t = 0$  überlagern sich alle konstruktiv (siehe Skizze 3.5), zu allen anderen Zeitpunkten jedoch mehr oder weniger destruktiv. Insbesondere gibt es für große Zeiten zu jeder Welle immer eine andere, die diese gerade auslöscht. Der Zusammenhang zwischen den Frequenzkomponenten und dem zeitlichen Verlauf wird durch die Fourier-Transformation hergestellt. Eine Eigenschaft der Fourier-Transformation ist die Pulsdauer-Bandbreiten-Grenze

$$\Delta t \Delta f \approx 1 . \quad (3.22)$$

Der genaue Wert der Konstanten auf der rechten Seite hängt von der zeitlichen Form des Wellenpakets ab und auch davon, wie genau man die Breiten  $\Delta t$  und  $\Delta f$  definiert. Auf diese Details soll hier nicht eingegangen werden. Ich verstecke alles in 'ungefähr eins'. Die Bedeutung ist unabhängig von diesen Details: Ein Wellenpaket, das aus der Superposition verschiedener Sinuswellen gebildet wird, kann nicht beliebig kurz sein. Es hat eine minimale Länge  $\Delta t$ , die sich aus seiner Breite im Frequenzraum  $\Delta f$  ergibt. Dies ist eine Eigenschaft der Fourier-Transformation und gilt daher auch in der klassischen Physik.

Zum Weiterdenken

2. Erzeugen Sie in der Simulation<sup>4</sup> Wellenpakete.

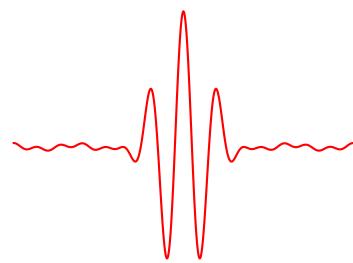


Abbildung 3.4: Skizze eines Wellenpakets

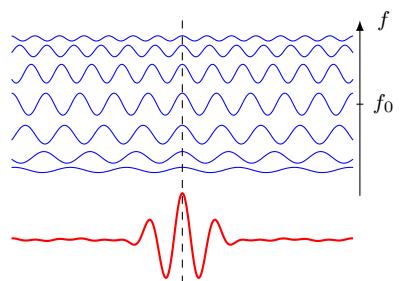


Abbildung 3.5: Synthese eines Wellenpakets

<sup>4</sup> Simulation 'Fourier\_Making\_Waves'

## Bandbreite

Die Pulsdauer-Bandbreitenbegrenzung der Fourier-Transformation hat verschiedene technische Konsequenzen. Immer dann, wenn die Breite im Frequenzbereich begrenzt ist, ist auch die zeitliche Dauer nach unten begrenzt. Ein Beispiel hierfür sind kurze Laserpulse. Um einen Laserpuls der Länge  $\Delta t = 100\text{ fs} = 100 \cdot 10^{-15}\text{s}$  zu erzeugen, benötigt man ein Spektrum, das mindestens

$$\Delta f = \frac{1}{100\text{ fs}} = 10 \cdot 10^{12}\text{ Hz} = 10\text{ THz} \quad (3.23)$$

breit ist. Bei einer Zentralwellenlänge von 800 nm entspricht dies einer Breite von etwa 20 nm.

## Unschärfe

Die Breiten  $\Delta t$  und  $\Delta f$  können auch als *Ungenauigkeit* verstanden werden. Bei einem Wellenpaket der Zeitspanne  $\Delta t$  können wir nicht mehr eindeutig sagen, wann es am Detektor eintrifft. Ist die Ankunftszeit der Anfang des Pakets oder das Ende oder das Maximum? Ebenso können wir nicht mehr eindeutig sagen, welche Frequenz und damit welche Wellenlänge es hat, da verschiedene Sinuswellen zum Wellenpaket beitragen. Dies ist eine grundsätzliche Eigenschaft von Wellenpaketen und hat nichts mit experimentellen Unzulänglichkeiten zu tun.

Diese beiden Unschärfen sind miteinander verknüpft. Wenn wir ein Wellenpaket erzeugen wollen, das zeitlich sehr gut definiert ist, also eine kleine zeitliche Unschärfe  $\Delta t$  hat, dann verlangt die Pulsdauer-Bandbreiten-Grenze, dass die Frequenzunschärfe  $\Delta f$  besonders groß ist. Und umgekehrt: Wenn die Frequenz in einem Wellenpaket sehr genau bekannt sein soll,  $\Delta f$  also klein sein soll, dann kann man nur sehr ungenau angeben, wann dieses Wellenpaket eintrifft.

Prinzipiell ist

$$\Delta t \Delta f \approx 1 \quad (3.24)$$

eine untere Grenze. Aufgrund von Rauschen oder anderen technischen Faktoren kann die zeitliche Dauer oder die Bandbreite noch größer sein. Dieses Produkt aus Pulsdauer und Bandbreite definiert die Grenze des Wissens, das über ein beliebiges Wellenpaket gewonnen werden kann.

## Die Heisenbergsche Unschärfe-Relation

Wir wollen nun ein Teilchen durch ein Wellenpaket beschreiben. Das Teilchen mit der Masse  $m$  bewegt sich mit der Geschwindigkeit  $v_x$  entlang der Achse  $x$ . Seine de Broglie-Wellenlänge ist  $\lambda = h/p_x$  mit  $p_x = mv_x$  der  $x$ -Komponente des Impulses. Die Dauer des Wellenpakets sei  $\Delta t$ . Dann ist die räumliche Ausdehnung  $\Delta x$ .

$$\Delta x = v_x \Delta t = \frac{p_x}{m} \Delta t \quad . \quad (3.25)$$

Die Frequenz  $\nu$  der Materiewelle des Teilchens ergibt sich aus dessen de Broglie-Wellenlänge via<sup>5</sup>

$$\nu \lambda = v \quad (3.26)$$

<sup>5</sup> hier ist Phasen- gleich Gruppengeschwindigkeit

also

$$\nu = \frac{v}{\lambda} = \frac{p_x/m}{h/p_x} = \frac{p_x^2}{hm} . \quad (3.27)$$

Durch Ableitung finden wir

$$\Delta\nu = \frac{2p_x}{hm} \Delta p_x . \quad (3.28)$$

Wenn wir all dies in die Gleichung für Pulsdauer und Bandbreite einsetzen (und die Frequenzen auf der atomaren Skala als  $\nu$  schreiben), dann erhalten wir

$$\Delta t \Delta\nu = \frac{m}{p_x} \Delta x \frac{2p_x}{hm} \Delta p_x = \frac{2}{h} \Delta x \Delta p_x . \quad (3.29)$$

Die Pulsdauer-Bandbreiten-Grenze ist ja eine untere Grenze. Darum schreibe ich das  $\approx$  jetzt als  $\geq$  und wir erhalten

$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{h}{2} . \quad (3.30)$$

Dies ist die *Heisenbergsche Unschärferelation*, in dieser Form auch Orts-Impuls-Uncertainty genannt. Wie oben hängt die rechte Seite der Gleichung von der genauen Definition der beiden Breiten  $\Delta x$  und  $\Delta p_x$  ab. Aber auch hier sind die Details nicht so wichtig, solange ein  $h$  auftaucht.

Was bedeutet das? Die Heisenbergsche Unschärferelation beschreibt die Grenze unseres Wissens über ein quantenmechanisches Teilchen. Wir können nicht gleichzeitig den Ort und den Impuls (oder die Geschwindigkeit) beliebig genau kennen. Je genauer wir den Ort kennen wollen, desto ungenauer muss unser Wissen über den Impuls sein und umgekehrt.

Messunsicherheiten sind ein Charakteristikum der klassischen Physik. Jede Messung ist mit einer Unsicherheit behaftet. In der klassischen Physik ist dies jedoch ein rein technisches Problem. Mit etwas mehr Aufwand könnte man die Unsicherheit reduzieren. Außerdem sind zwei Messungen, z.B. Ort und Geschwindigkeit, voneinander unabhängig, und wir könnten beide Unsicherheiten getrennt voneinander behandeln.

Die Heisenbergsche Unschärferelation besagt, dass dies in der atomaren Welt nicht der Fall ist. Es handelt sich nicht mehr um ein technisches Problem, sondern um eine grundsätzliche Grenze unseres Wissens. Wie auch immer wir es technisch machen, Ort und Impuls können nicht beliebig genau bestimmt werden. In dieser Hinsicht sind atomare Teilchen Wellenpaketen ähnlich.

Nebenbemerkung Wenn Sie eine Vorlesung über Quantenmechanik besucht haben, werden Sie gesehen haben, dass die Heisenbergsche Unschärferelation mit den Operatoren  $\hat{A}, \hat{B}$  geschrieben wird als<sup>6</sup>

$$\Delta A \Delta B \geq \frac{1}{2} \left| \langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle \right| \quad (3.31)$$

wobei die eckige Klammer  $[\dots]$  den Kommutator darstellt<sup>7</sup> und die spitze Klammer  $\langle \dots \rangle$  den Erwartungswert bezeichnet. Auf diese Weise erhält man die oben hergeleitet Orts-Impuls-Uncertainty.

Die Pulsdauer-Bandbreiten-Uncertainty, oder durch Multiplikation mit  $h$  die Energie-Zeit-Uncertainty

<sup>6</sup> Nolting, 2006.

<sup>7</sup>  $[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$

$$\Delta E \Delta t \geq h \quad (3.32)$$

ist aber eigentlich keine Heisenbergsche Unschärferelation im engeren Sinne, weil es in der Quantenmechanik keinen Zeitoperator gibt. Sie ist 'nur' eine Eigenschaft der Fourier-Transformation. Diese Unterscheidung wird aber nicht oft gemacht.

### Zum Weiterdenken

3. *Quantenradierer* sind eine Klasse von Doppelspaltexperimenten mit Quanten, bei denen eigentlich der Weg des Photons durch den einen oder anderen Spalt gemessen wird, diese Information dann aber wieder 'ausradiert' wird. Eine (alte) populärwissenschaftliche Darstellung ist Englert, Scully und Walther, 1995, neuere sind Alderamin, 2024 und Hossenfelder, 2022. Ist das jetzt ein Paradoxon, oder nicht?

### Zusammenfassung

*Schreiben Sie hier ihre persönliche Zusammenfassung des Kapitels auf. Konzentrieren Sie sich auf die wichtigsten Aspekte.*

### Literatur

- Alderamin (2024). "Quantenradieren wider den Zeitstrom". In: *heise.de*. [↗](#).
- Demtröder, Wolfgang (2016). *Experimentalphysik. Atome, Moleküle und Festkörper*. 5., neu bearbeitete und aktualisierte Auflage. Bd. 3. Berlin [u.a.]: Springer. [↗](#).
- Englert, Berthold-Georg, Marlan O. Scully und Herbert Walther (1995). "Komplementarität und Welle-Teilchen-Dualismus". In: *Spektrum der Wissenschaft*. [↗](#).
- Haken, H. und H.C. Wolf (2004). *Atom- und Quantenphysik*. Springer. [↗](#).

- Halliday, David (2020). *Halliday Physik für natur- und ingenieurwissenschaftliche Studiengänge*. Hrsg. von Robert Resnick, Jearl Walker und Stephan W. Koch. Weinheim: Wiley-VCH. ↗.
- Hossenfelder, Sabine (2022). "The Delayed Choice Quantum Eraser, Debunked". In: *Youtube*. ↗.
- Knight, Randall Dewey (2023). *Physics for scientists and engineers*. Fifth edition. Pearson. ↗.
- Nolting, Wolfgang (2006). *Grundkurs Theoretische Physik 5/2: Quantenmechanik - Methoden und Anwendungen*. Springer-Lehrbuch. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. ↗.

# Kapitel 4

## Beispiele aus der (1d) Quantenmechanik

Markus Lippitz  
30. Oktober 2024

### Überblick

In diesem Kapitel betreiben wir Quantenmechanik. Sie werden lernen, wie die Schrödinger-Gleichung verwendet werden kann, um die von Bohr postulierten stationären Zustände zu finden.

Wir besprechen die zentralen eindimensionalen Beispiele: Teilchen im Kasten und im Potentialtopf, harmonischer Oszillator und quantenmechanisches Tunneln. Die Vorgehensweise ist eigentlich immer gleich: Wir modellieren das System durch sein Potential  $U(x)$  und suchen nach Lösungen der Schrödinger-Gleichung. Wir verzichten hier auf Berechnungen, sondern versuchen zu raten bzw. die Formen plausibel zu machen. Viele Eigenschaften der Wellenfunktion können erkannt werden, ohne die Differentialgleichung wirklich zu lösen.

Als übergreifende Eigenschaft werden wir finden, dass die Wellenfunktion in den klassisch zugänglichen Bereichen des Potentials oszilliert und die Anzahl der Bäuche mit der Quantenzahl zunimmt. In den klassisch verbotenen Bereichen fällt die Wellenfunktion exponentiell ab, ist aber nicht notwendigerweise sofort Null. Dies führt dazu, dass ein quantenmechanisches Teilchen durch eine dünne Barriere 'tunnelt' kann, also durch die Barriere hindurchgeht und nicht darüber. Das klingt zunächst seltsam, ist aber auch bei Lichtwellen der Fall. Der Grund dafür liegt im *Korrespondenzprinzip*, das die Aussagen der Quantenmechanik über mikroskopische Phänomene mit der makroskopischen Welt verbindet.

Die Gliederung folgt wiederum Kapitel 40 von Knight, 2023. Weiterhin finden sich gute andere Darstellungen in Halliday, 2020, Demtröder, 2016, Haken und Wolf, 2004 und Harris, 2013.

### Die Schrödinger-Gleichung

Die Schrödinger-Gleichung wurde 1925 von Erwin Schrödinger aufgestellt. Sie beschreibt, welche Wellenfunktionen  $\Psi$  für ein quantenmechanisches System zulässig sind. Sie ist ähnlich fundamental wie die Newtonschen Gesetze und kann wie diese nicht hergeleitet, sondern nur plausibel gemacht werden.



Dieses Werk ist lizenziert unter einer [Creative Commons "Namensnennung – Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International"](#) Lizenz.

Für ein Teilchen der Masse  $m$ , das sich nur in der Raumrichtung  $x$  bewegt und dabei die potentielle Energie  $U(x)$  besitzt, lautet die Schrödinger-Gleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \Psi(x) + [U(x) - E] \Psi(x) = 0 \quad . \quad (4.1)$$

Es handelt sich also um eine Differentialgleichung zweiter Ordnung, wie man es von einer Wellengleichung erwarten würde.

Nebenbemerkung In einer allgemeineren Form wird die Schrödinger-Gleichung oft geschrieben als

$$\hat{H} \Psi = E \Psi \quad . \quad (4.2)$$

Dabei nennt man  $\hat{H}$  den Hamiltonoperator. Ein Operator ist eine Rechenvorschrift, die auf eine Funktion (hier  $\Psi$ ) wirkt und wieder eine Funktion liefert.

Im obigen Fall ist der Hamilton-Operator also

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + U(x) \quad . \quad (4.3)$$

Es gibt die zweite Ableitung nach dem Ort, aber es fehlt noch, was abgeleitet werden soll; deshalb Operator und nicht einfach Konstante oder Funktion. Eine Gleichung der Form Gl. 4.2 heißt Eigenwertgleichung und  $E$  heißt Eigenwert, weil der Operator wieder die gleiche Funktion  $\Psi(x)$  ergibt, nur multipliziert mit einem skalaren Wert  $E$ .

## Plausibilitätsbetrachtung

Nach de Broglie hat ein Teilchen mit der Masse  $m$  und der Geschwindigkeit  $v$  eine de Broglie-Wellenlänge

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \quad . \quad (4.4)$$

Seine Wellenfunktion oszilliert daher mit dieser Wellenlänge, z. B. sinusförmig

$$\Psi(x) = \Psi_0 \sin\left(\frac{2\pi x}{\lambda}\right) \quad . \quad (4.5)$$

Lassen Sie uns überprüfen, ob dieses  $\Psi(x)$  die Schrödinger-Gleichung löst. Durch die zweimalige Ableitung nach dem Ort wird aus dem Sinus wieder ein Sinus mit einem Vorfaktor:

$$\frac{d^2}{dx^2} \Psi(x) = -\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2 \Psi(x) \quad . \quad (4.6)$$

Eingesetzt in Gl. 4.1 ergibt dies

$$\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2 \Psi(x) + [U(x) - E] \Psi(x) \stackrel{?}{=} 0 \quad . \quad (4.7)$$

Unser Teilchen ist hier ein freies Teilchen. Es wirken keine äußeren Kräfte. Das Potential ist  $U(x) = 0$ . Die Energie  $E$  steckt vollständig in der kinetischen Energie  $K$ , also

$$E = K = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{2m} \left(\frac{h}{\lambda}\right)^2 \quad . \quad (4.8)$$

Mit  $\hbar = h/(2\pi)$  ist Gl. 4.7 für alle Werte von  $E$  bzw. der de Broglie Wellenlänge  $\lambda$  erfüllt.

Hätten wir nicht von vornherein Gl. 4.5 vermutet, so hätten wir diese Wellenfunktion mit Hilfe der Schrödinger-Gleichung finden können.<sup>1</sup>

Was geschieht, wenn das Teilchen nicht frei ist? Die Kräfte, die dann auf das Teilchen wirken, werden durch das Potential  $U(x)$  beschrieben. Die Gesamtenergie  $E$  bleibt erhalten, so dass für die kinetische Energie  $K(x)$  gilt

$$K(x) = E - U(x) \quad . \quad (4.9)$$

Das ist genau der Term in der Klammer der Schrödinger-Gleichung Gl 4.1! Über Gl. 4.8 gibt es einen Zusammenhang zwischen der kinetischen Energie und der Broglie-Wellenlänge. Wenn das Potential räumlich nicht konstant ist, ändert sich die de Broglie-Wellenlänge der Wellenfunktion. Wenn weniger Energie für die kinetische Energie 'übrig' bleibt, wird die Wellenlänge größer bzw. die Geschwindigkeit kleiner. Abbildung 4.1 zeigt ein Beispiel.

<sup>1</sup> Häufig löst man eine Differentialgleichung, indem man eine Lösung 'errät' und dann testet.

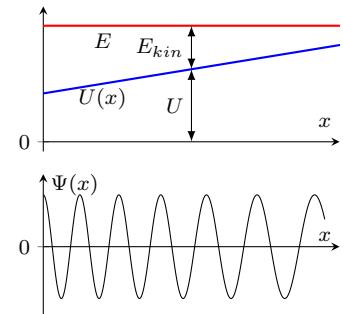


Abbildung 4.1: Wenn das Potential  $U(x)$  räumlich variiert, dann ändert sich die Wellenlänge der Wellenfunktion.

## Modelle in der Quantenmechanik

Auch in der klassischen Physik haben wir Modelle betrachtet und vereinfachende Annahmen gemacht, z.B. dass keine Reibung wirkt oder dass die Masse in einem Punkt konzentriert ist. Die ganze Kunst der Physik besteht darin, gerade so viele Annahmen zu machen, dass das Wesen der Situation erhalten bleibt und man sie noch einfach beschreiben kann.

In der Quantenmechanik machen wir ähnliche Annahmen. Um die grundlegenden Prinzipien klar zu sehen, müssen wir einige Dinge vernachlässigen. Es gibt zwei wesentliche Unterschiede zwischen klassischen und quantenmechanischen Modellen. Die Schrödinger-Gleichung benutzt das Potential  $U$  und nicht die Kraft. Wir modellieren also Potentiale und nicht Kräfte, wie wir es in der klassischen Physik sehr oft getan haben. Und das Ergebnis unseres Modells, die Wellenfunktion  $\Psi$ , ist selbst nicht direkt beobachtbar. Wir können  $\Psi(x)$  nicht messen, und die Wahrscheinlichkeitsdichte  $|\Psi(x)|^2$  wird im Labor nur selten gemessen. Wir müssen das Modell benutzen, um Aussagen über beobachtbare Größen wie Ladungen und Ströme, Absorptionslinien und Übergangsraten zu machen.

## Lösen der Schrödinger-Gleichung

Wenn wir nun ein Modell aufgestellt haben, d.h. wenn wir uns für einen räumlichen Verlauf des Potentials  $U(x)$  entschieden haben, dann müssen wir nur noch die Schrödinger-Gleichung lösen. Das ist die Rechenvorschrift, die zu den von Niels Bohr postulierten stabilen Zuständen führt.

Die Schrödinger-Gleichung ist eine Differentialgleichung zweiter Ordnung. Die Mathematik kennt analytische und numerische Methoden zu ihrer Lösung. Diese sollen hier aber nicht behandelt werden. Wir benutzen den dritten Weg, wie wir ihn oben beschritten haben: Wir 'erraten' eine Lösung, indem wir uns einfach davon überzeugen, dass eine Funktion die Gleichung erfüllt. Das ist möglich, weil andere die ersten beiden Wege gegangen sind und die

interessanten Formen des Potentials und damit die möglichen Formen der Lösung begrenzt sind.

An die Wellenfunktion  $\Psi(x)$  können einige physikalische Anforderungen gestellt werden. Nicht alle mathematisch möglichen Lösungen der Gleichung sind auch physikalisch relevant. Dies war schon in der klassischen Physik der Fall, als wir z.B. forderten, dass Massen positiv sind, auch wenn eine Gleichung für  $m < 0$  ebenfalls gelöst wurde. In der Quantenmechanik ergeben sich die Anforderungen an  $\Psi$  aus der Interpretation von  $|\Psi(x)|^2$  als Wahrscheinlichkeitsdichte:  $\Psi$  darf nicht so 'komisch' sein, dass  $|\Psi(x)|^2$  keine Wahrscheinlichkeitsdichte mehr sein kann. Daraus folgende diese *Randbedingungen*

1.  $\Psi(x)$  muss stetig sein
2.  $\Psi(x)$  muss gleich Null sein an Orten, an denen das Teilchen physikalisch nicht sein kann
3.  $\Psi(x)$  strebt gegen Null für  $x$  gegen  $\pm\infty$
4.  $\Psi(x)$  muss normiert sein

Eine sehr nützliche Eigenschaft der Schrödingergleichung ist ihre Linearität. Wenn  $\Psi_1$  und  $\Psi_2$  Lösungen der Schrödingergleichung für die gleiche Energie  $E$  sind, dann sind es auch die Linearkombinationen der beiden.

$$\Phi = a_1 \Psi_1 + a_2 \Psi_2 \quad . \quad (4.10)$$

Die Normierungsanforderung legt dann die  $a_i$  teilweise fest.

### Quantisierung

Wir haben die Quantisierung der Energie und anderer Größen als zentrales Element der Quantenmechanik angesprochen. In der Schrödingergleichung scheint auf den ersten Blick nichts quantisiert zu sein. Sobald aber das Potential  $U(x)$  die Bewegung des Teilchens einschränkt, gibt es nicht mehr für jede Energie  $E$  eine Lösung. Für die allermeisten Werte von  $E$  ist die Differentialgleichung unlösbar. Es gibt dann nur wenige diskrete Lösungen mit bestimmten, quantisierten Werten  $E_n$ .

### Beispiel: Teilchen im Kasten

Wir hatten das Teilchen im Kasten bereits im Kapitel über die Quantisierung behandelt. Damals war es aber nur eine Hypothese, dass die de Broglie Wellenlänge zu stehenden Wellen im Kasten führen muss. Jetzt können wir es besser. Unsere Herangehensweise ist typisch für solche Aufgaben.

### Potential

Zuerst müssen wir das Potential  $U(x)$  finden, das unsere Situation 'Teilchen im Kasten' beschreibt. Der Kasten hat die Länge  $L$  und die Wände sind starr, geben nicht nach und absorbieren keine Energie. Dies sind, wie so oft, vereinfachende Annahmen.

Als Konsequenz dieser Annahmen kann sich das Teilchen im Bereich  $0 < x < L$  frei bewegen. An den Enden, d.h. bei  $x = 0$  und  $x = L$ , wird das Teilchen unabhängig von seiner Energie reflektiert. Die Bereiche  $x < 0$  und  $x > L$  sind verboten. Das Teilchen kann die Box nicht verlassen. Dieser Zustand wird durch das Potential

$$U(x) = \begin{cases} 0 & 0 \leq x \leq L \\ \infty & \text{sonst} \end{cases} \quad (4.11)$$

beschrieben. Innerhalb des Kastens hat das Teilchen nur kinetische Energie, das Potential ist Null. Aber egal wie groß die Gesamtenergie des Teilchens ist, sie reicht niemals aus, um die unendlich große potenzielle Energie außerhalb des Kastens aufzubringen. Das Teilchen kann den Kasten nicht verlassen.

### Randbedingungen

Wir zeichnen das Potenzial (Abb. 4.2). Wir schneiden die Potentialstufen, die ins Unendliche gehen würden, ab und ersetzen sie durch einen Pfeil nach oben.

Das Teilchen kann sich physikalisch nicht außerhalb des Kastens befinden. Daher muss die Wellenfunktion dort Null sein, d.h.

$$\Psi(x) = 0 \quad \text{für } x < 0 \quad \text{oder} \quad x > L \quad . \quad (4.12)$$

Daher ist die Wahrscheinlichkeitsdichte  $|\Psi(x)|^2$  in diesen Bereichen gleich Null.

Die Wellenfunktion muss ebenfalls stetig sein. Deshalb muss sie auch an den Rändern des Kastens Null sein, d. h.

$$\Psi(x) = 0 \quad \text{für } x = 0 \quad \text{oder} \quad x = L \quad . \quad (4.13)$$

Unabhängig von der Form der Wellenfunktion im Kasten muss es an den Wänden einen Knoten geben.

### Lösung der Gleichung

Wir suchen eine Lösung der Schrödingergleichung Gl. 4.1 für  $U = 0$ , also nur im Bereich  $x < L$ . Alles andere haben wir schon. Eine Lösung bedeutet, dass wir sowohl eine Funktion  $\Psi(x)$  als auch die zugehörige Energie  $E$  finden müssen. Wir schreiben die Schrödingergleichung Gl. 4.1 mit  $\beta^2 = 2mE/\hbar^2$  als

$$\frac{d^2}{dx^2} \Psi(x) = -\beta^2 \Psi(x) \quad . \quad (4.14)$$

Diese Differentialgleichung wird durch Sinus und Kosinus gelöst, also ist

$$\Psi(x) = A \sin \beta x + B \cos \beta x \quad (4.15)$$

die allgemeine Lösung.

Die Unbekannten  $A$  und  $B$  müssen nun so gefunden werden, dass die Randbedingungen erfüllt sind. Für  $x = 0$  muss  $\Psi$  Null sein:

$$\Psi(0) = A \sin 0 + B \cos 0 = B \stackrel{!}{=} 0 \quad \text{also} \quad B = 0 \quad . \quad (4.16)$$

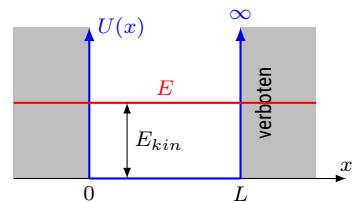


Abbildung 4.2: Potential: Teilchen im Kasten

Ebenso muss  $\Psi$  bei  $x = L$  Null sein, also

$$\Psi(L) = A \sin \beta L \stackrel{!}{=} 0 \quad \text{also} \quad \beta L = n \pi \quad \text{mit} \quad n = 1, 2, 3, \dots . \quad (4.17)$$

Der Fall  $n = 0$  ist physikalisch unsinnig, da hier  $\Psi = 0$  für alle  $x$ , also überhaupt kein Teilchen vorhanden wäre.

Damit haben wir eine unendliche Menge an Wellenfunktionen gefunden

$$\Psi_n(x) = A \sin \left( \frac{n\pi}{L} x \right) \quad \text{mit} \quad n = 1, 2, 3, \dots . \quad (4.18)$$

Die Konstante  $A$  werden wir unten aus der Normierung bestimmen.

### Energie-Eigenwerte

Dann interessieren uns die möglichen Werte der Energie  $E$ , die zu diesen Wellenfunktionen  $\Psi_n$  gehören. Mit der Definition von  $\beta$  finden wir

$$\beta_n = \frac{\sqrt{2mE_n}}{\hbar} = \frac{n\pi}{L} \quad \text{mit} \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (4.19)$$

und so

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} n^2 \quad \text{mit} \quad n = 1, 2, 3, \dots . \quad (4.20)$$

Damit haben wir die Quantisierung. Nur diese Energiewerte sind für ein Teilchen im Kasten möglich. Dies ist eine Folge des Kastens, des *confinement*, nicht eine Eigenschaft des Teilchens selbst. Abb. 4.3 skizziert diese Leiter der Energie-Eigenwerte. In solchen Skizzen hat nur die vertikale Achse als Energieachse eine Bedeutung. Die horizontale Achse hat keine physikalische Bedeutung und dient nur der graphischen Darstellung.

Damit haben wir eine Theorie, mit der wir die Ergebnisse des letzten Kapitels erreichen können, ohne phänomenologische Annahmen machen zu müssen.

### Normierung

Schließlich muss die Wellenfunktion  $\Psi$  noch normiert werden. Das Integral über den Betrag von  $\Psi$  muss eins ergeben, da das Teilchen irgendwo sein muss, also

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi(x)|^2 dx = 1 . \quad (4.21)$$

Da der Kasten das Teilchen auf den Bereich zwischen 0 und  $L$  beschränkt, genügt es, über dieses Intervall zu integrieren, d.h.

$$\int_0^L \left| A_n \sin \left( \frac{n\pi}{L} x \right) \right|^2 dx = A_n^2 \int_0^L \sin^2 \left( \frac{n\pi}{L} x \right) dx = A_n^2 \frac{L}{2} = 1 \quad (4.22)$$

also

$$A_n = \sqrt{\frac{2}{L}} \quad \text{für alle } n . \quad (4.23)$$

Damit haben wir die normierte Wellenfunktion gefunden:

$$\Psi_n(x) = \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \left( \frac{n\pi}{L} x \right) & \text{für } 0 \leq x \leq L \\ 0 & \text{für } x < 0 \text{ oder } x > L \end{cases} . \quad (4.24)$$

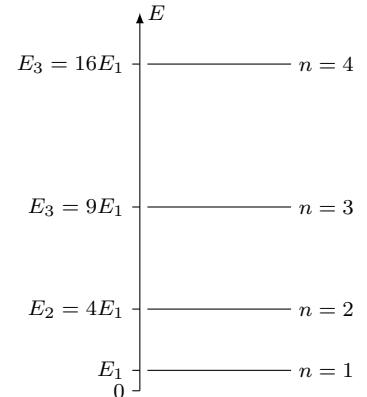


Abbildung 4.3: Energieniveaus des Teilchens im Kasten

## Interpretation

Wir wissen für das Teilchen im Kasten, dass die möglichen diskreten Werte der Energie durch Gl. 4.20 gegeben sind. Es gibt eine minimale Energie

$$E_1 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} \quad (4.25)$$

und alle anderen steigen quadratisch in  $n$  an. Die Wellenfunktion ist eine stehende Welle, gegeben durch Gl. 4.24. Die Zahl  $n$  beschreibt die Anzahl der Bäuche. An den Wänden des Kastens befinden sich immer Knoten. Dies sind die stationären Zustände des Systems, wie Niels Bohr sie gefordert hat.

Die Wahrscheinlichkeitsdichte ist gegeben durch

$$P_n(x) = |\Psi_n(x)|^2 = \frac{2}{L} \sin^2\left(\frac{n\pi}{L}x\right) \quad . \quad (4.26)$$

Abbildung 4.4 zeigt dies für die ersten Werte von  $n$ . Es gibt also Bereiche entlang des Ortes  $x$ , in denen die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen zu finden, gleich Null ist. Und es gibt  $n$  Bereiche, in denen die Wahrscheinlichkeit maximal wird.

Skizzen vom Typ 4.4 werden gerne verwendet, um Wellenfunktionen und Eigenenergien gleichzeitig darzustellen. Dabei ist jedoch Vorsicht geboten. Das Potential  $U(x)$  ist leicht verständlich und wird 'wie üblich' gezeichnet. Die Eigenenergie  $E_n$  hat keine  $x$ -Abhängigkeit. Nur die Lage der Linie auf der  $y$ -Achse ist von Bedeutung. Die Energie  $E_n$  und das Potential  $U(x)$  haben jedoch eine gemeinsame Energie-y-Achse. Die Wellenfunktion  $\Psi_n(x)$  teilt sich mit dem Potential die  $x$ -Achse. Man verschiebt aber gerne den Nullpunkt von  $\Psi_n(x)$  so, dass er auf  $E_n$  liegt. Und natürlich hat  $\Psi_n(x)$  eine andere Einheit als Energie. Es gibt also eine zweite Skala für die  $y$ -Achse, aber die zeichnet man eigentlich nie ein.

Zum Weiterdenken

1. In dieser Simulation<sup>2</sup> können Sie das alles ausprobieren.

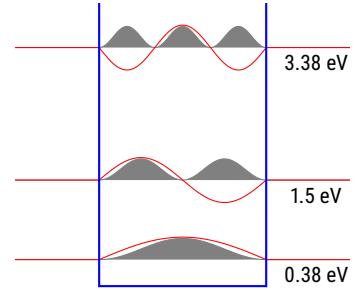


Abbildung 4.4: Teilchen im Kasten, 1 nm breit, hier mit Energie-Eigenwerten für ein Elektron.

<sup>2</sup> Simulation 'Quantum\_Bound\_States'

## Nullpunktenergie

Eine wichtige und für die Quantenmechanik charakteristische Eigenschaft des Teilchens im Kasten ist die *Nullpunktenergie*. Der Zustand der niedrigsten Energie ist

$$E_1 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} > 0 \quad . \quad (4.27)$$

Obwohl das Potential  $U(x)$  Null ist, hat das Teilchen selbst im Grundzustand eine Energie, die etwas höher ist als der 'Boden' des Potentialtopfes. Diese Energie muss in der kinetischen Energie enthalten sein, d.h. das Teilchen bewegt sich! In der Quantenmechanik befindet sich ein Teilchen im Kasten nie in Ruhe. Selbst im Grundzustand bewegt es sich mit

$$\frac{1}{2}mv^2 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} \quad . \quad (4.28)$$

Nach der Heisenbergschen Unschärferelation muss das so sein. Wir wissen, dass das Teilchen irgendwo im Kasten ist. Daher ist die Ortsunschärfe

$\Delta x = L$ . Würde sich das Teilchen nicht bewegen, wäre seine Geschwindigkeit gleich Null und damit genau bekannt. Die Geschwindigkeitsunschärfe und damit die Impulsunschärfe wäre also ebenfalls Null, womit die Heisenbergsche Unschärferelation verletzt wäre. Die Impulsunschärfe kann also nicht Null sein. Ein Teilchen, das sich nur in einem begrenzten Raumbereich aufhalten kann, muss in Bewegung sein, muss eine Impulsunschärfe haben.

## Korrespondenzprinzip

Der Welle-Teilchen-Dualismus ist uns an verschiedenen Stellen begegnet. Objekte auf der atomaren Skala können nicht mehr nur als Welle oder nur als Teilchen beschrieben werden, sondern sind beides oder nichts von beidem. Unsere Bilder sind zu schwach, um diese Objekte zu beschreiben. Es hat sich jedoch gezeigt, dass man den Übergang von der mikroskopischen zur makroskopischen Welt nutzen kann, um die Konsistenz der mikroskopischen Beschreibung zu überprüfen.

Die Idee ist, dass ein mikroskopisches Modell für große Quantenzahlen in ein klassisches makroskopisches Modell übergehen muss. Dies ist das *Korrespondenzprinzip* von Niels Bohr. Versuchen wir es für das Teilchen im Kasten. Die betrachtete Größe ist die Wahrscheinlichkeitsdichte  $P(x)$  (Gl. 4.26). Wir stellen uns einen großen makroskopischen Kasten vor, in dem sich ein Teilchen mit der Geschwindigkeit  $v(x)$  periodisch hin und her bewegt, weil es am Ende reflektiert wird. Die Periodendauer ist  $T$  und die Länge des Kastens wiederum  $L$ . Die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen am Ort  $x$  in einem Streifen der Breite  $\delta x$  zu finden, hängt von der Zeit  $\delta t$  ab, die das Teilchen benötigt, um die Strecke  $\delta x = v(x)\delta t$  zu durchlaufen. Wenn wir berücksichtigen, dass das Teilchen den Ort  $x$  zweimal pro Umlauf passiert, dann ist die Wahrscheinlichkeit

$$WK(x, \delta x) = \frac{\delta t}{2T} = \frac{\delta x}{2Tv(x)} \quad (4.29)$$

und die Wahrscheinlichkeitsdichte

$$P(x) = \frac{WK(x, \delta x)}{\delta x} = \frac{1}{2Tv(x)} \quad . \quad (4.30)$$

Dies gilt für jede Form der Bewegung, also für jedes Geschwindigkeitsprofil  $v(x)$ .

Für das Teilchen im Kasten ist die Geschwindigkeit konstant, also

$$v(x) = \frac{2L}{T} \quad \text{und} \quad P(x) = \frac{1}{L} \quad . \quad (4.31)$$

Im klassischen Fall ist die Wahrscheinlichkeitsdichte über die Position im Kasten konstant. Wie passt das mit dem  $\sin^2$  aus Gl. 4.26 zusammen? Mit zunehmender Quantenzahl  $n$  wird die Oszillation von  $P_n(x)$  immer schneller. Für sehr große  $n$  entstehen dann räumlich so dicht beieinander liegende Streifen, dass diese nicht mehr aufgelöst werden können und nur noch ein Mittelwert beobachtet wird. Dieser Mittelwert ist genau  $1/L$ !

## Beispiel: Potentialtopf

Nun machen wir unser Teilchen-im-Kasten-Modell etwas realistischer. Das Potential  $U(x)$  soll außerhalb des Kastens nicht mehr unendlich groß sein, sondern einen endlichen Wert  $U_0$  annehmen, also

$$U(x) = \begin{cases} 0 & 0 \leq x \leq L \\ U_0 & \text{sonst} \end{cases}. \quad (4.32)$$

Alternativ kann der Energienullpunkt auch auf das Plateau außerhalb des Kastens gelegt werden und der Boden auf  $-U_0$ . Der Energienullpunkt ist immer verschiebbar.

Im klassischen Fall ist das Teilchen im Kasten gebunden und kann ihn nicht verlassen, solange seine Energie  $E < U_0$  ist. Für größere Energien kann das Teilchen dem Kasten entkommen.

In der Quantenmechanik ist die Situation ähnlich. Die Berechnung ist in den üblichen Lehrbüchern der Quantenmechanik enthalten. Hier diskutieren wir nur die Ergebnisse. Abbildung 4.5 zeigt ein Beispiel für einen Elektron in einem Kasten mit einer Breite von 1 nm und einer Tiefe von 3 eV, wie er für Elektronen in Halbleitern typisch ist.

- Die Zustände sind weiterhin quantisiert. Nur bestimmte diskrete Energiewerte können angenommen werden.
- Es gibt nur eine endliche Anzahl von gebundenen Zuständen mit  $E < U_0$ . Die genaue Anzahl hängt von den Parametern des Topfes ab.
- Die Wellenfunktionen sind ähnlich denen des Teilchens im Kasten. Die Anzahl der Bäuche entspricht der Quantenzahl  $n$ .
- Der Hauptunterschied besteht darin, dass nun die Wellenfunktionen und damit auch die Wahrscheinlichkeitsdichte in den klassisch verbotenen Bereich hineinreichen. Das Teilchen wird an dieser niedrigen Wand reflektiert, dringt dabei aber teilweise in die Wand ein.

Wenn man die Wellenfunktionen im klassisch verbotenen Bereich  $x > L$  berechnet, findet man

$$\Psi(x) = \Psi_L e^{-(x-L)/\eta} \quad \text{für } x > L \quad (4.33)$$

wobei  $\Psi_L$  der Wert der Wellenfunktion am Ort  $x = L$  ist, der über die Lösung im Bereich  $0 \leq x \leq L$  gefunden werden muss. Die charakteristische Abfall-Länge  $\eta$  ist

$$\eta = \frac{\hbar}{\sqrt{2m(U_0 - E)}} \quad \text{für } U_0 > E. \quad (4.34)$$

Nach dieser Länge  $\eta$  ist die Wellenfunktion in der Wand auf  $e^{-1} \approx 0.37$  abgefallen. Für makroskopische Teilchen ist die Eindringtiefe oder Abfall-Länge  $\eta$  vernachlässigbar, nicht aber für Quantenobjekte. Diese sind etwas 'unscharf' und werden nicht direkt an der Wand reflektiert, sondern etwas später.

Das Teilchen im Potentialtopf ist ein häufig verwendetes Modell. Es beschreibt z.B. sehr gut Neutronen und Protonen in Atomkernen oder Elektronen in gezielt strukturierten Halbleitern, wie sie in Halbleiterlasern verwendet werden.

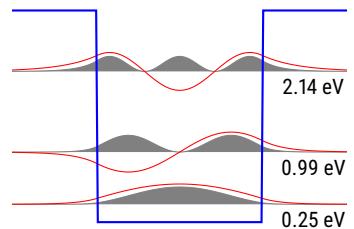


Abbildung 4.5: Potentialtopf für ein Elektron, 1 nm breit und 3 eV tief. Es gibt nur diese 3 gebundenen Zustände.

## Wellenfunktionen raten

Für viele Zwecke ist es ausreichend, die ungefähre Form der Wellenfunktion bei gegebenem Potential zu erraten. Dazu müssen die oben definierten Randbedingungen erfüllt sein. Zwei weitere Punkte kommen hinzu:

**de Broglie Wellenlänge** Die de Broglie Wellenlänge ist proportional zu  $1/p$ , bzw.  $1/\sqrt{E_{kin}}$ . Über 'tiefen' Stellen des Potentials  $U$  ist  $E_{kin}$  größer und damit die Wellenlänge kürzer.

**Wahrscheinlichkeitsdichte** Nach dem Korrespondenzprinzip ist die Wahrscheinlichkeitsdichte an Stellen größer, an denen das Teilchen langsamer ist. An 'flachen' Stellen des Potentials ist  $E_{kin}$  kleiner und damit die Amplitude der Wellenfunktion größer.

Man zeichnet also zunächst das Potential  $U(x)$  und trägt den Energieeinheit  $E$  ein. Die Wellenfunktion oszilliert im klassisch erlaubten Bereich, d.h. wenn  $E > U(x)$ . Die Quantenzahl  $n$  gibt die Anzahl der Bäuche der Oszillation an. Wellenlänge und Amplitude der Oszillation variieren mit  $U(x)$ , wie gerade beschrieben. Bei unendlich hohen Potentialwällen ist die Wellenfunktion gleich Null, ansonsten fällt sie exponentiell in den klassisch verbotenen Bereich ab. Die Abklinglänge ist umso größer, je kleiner der Abstand zwischen  $E$  und der Ebene  $U_0$  des Potentials ist.

## Beispiel: Harmonischer Oszillator

Der harmonische Oszillator ist eines der zentralen Modelle der klassischen Physik. Es wirkt eine Rückstellkraft, die proportional zur Auslenkung  $x$  ist. Diese wird durch ein parabelförmiges Potential beschrieben:

$$U(x) = \frac{1}{2}kx^2 \quad . \quad (4.35)$$

Es handelt sich quasi um einen Potentialtopf mit gekrümmtem Boden. Ein klassisches Teilchen schwingt mit der Kreisfrequenz  $\omega$

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m}} \quad . \quad (4.36)$$

In der Quantenmechanik lösen wir die Schrödingergleichung Gl. 4.1 mit dem harmonischen Potential 4.35. Die Lösungen sind Hermitesche Funktionen, deren erste 3 lauten

$$\Psi_1(x) = A_1 e^{-x^2/2b^2} \quad (4.37)$$

$$\Psi_2(x) = A_2 \frac{x}{b} e^{-x^2/2b^2} \quad (4.38)$$

$$\Psi_3(x) = A_3 \left(1 - \frac{2x^2}{b^2}\right) e^{-x^2/2b^2} \quad (4.39)$$

mit der Abkürzung

$$b = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \quad . \quad (4.40)$$

Die Länge  $b$  ist gerade die maximale Auslenkung eines klassischen Oszillators bei der Energie des Grundzustandes  $n = 1$ . Die Konstanten  $A_i$  sind so

gewählt, dass die Wellenfunktionen  $\Psi_i$  normiert sind. Auch diese Wellenfunktionen zeigen eine Oszillation und auch hier gibt die Quantenzahl  $n$  die Anzahl der Bäuche an. Da die Wände des Potentialtopfs nicht unendlich hoch sind, ragen die Wellenfunktionen etwas über die klassischen Umkehrpunkte bei  $U(x) = E_n$  hinaus.

Die zugehörigen Eigenenergien  $E_i$  sind

$$E_n = \left( n - \frac{1}{2} \right) \hbar\omega \quad \text{mit} \quad n = 1, 2, 3, \dots . \quad (4.41)$$

Die Zustände im quantenmechanischen harmonischen Oszillator sind also äquidistant im Abstand  $\hbar\omega$ , im Gegensatz zum Kasten, in dem die Abstände quadratisch zunehmen. Auch hier gibt es wieder eine Nullpunktsenergie  $E_1 = \hbar\omega/2$ , die mit der Nullpunktbewegung des Oszillators verbunden ist. Ein quantenmechanisches Pendel steht also niemals still.

Auch hier gilt das Korrespondenzprinzip. Für große Quantenzahlen geht die Bewegung des quantenmechanischen harmonischen Oszillators in die klassische Bewegung über. Die Skizze 4.7 zeigt die Wahrscheinlichkeitsdichte für den Zustand  $n = 11$  im Vergleich zum klassischen Fall. Gut zu erkennen ist die erhöhte Aufenthaltswahrscheinlichkeit an den Umkehrpunkten der Bewegung, an denen die Geschwindigkeit gering ist.

Dieses Modell des quantenmechanischen harmonischen Oszillators beschreibt z.B. gut die Schwingung von Atomen, die in Molekülen oder Festkörpern gebunden sind.

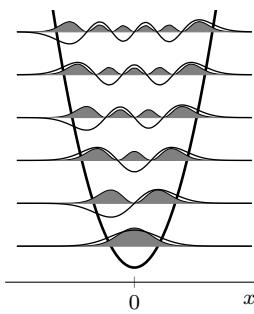


Abbildung 4.6: Wellenfunktionen und Wahrscheinlichkeitsdichte im harmonischen Oszillator

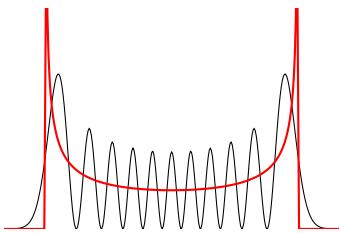


Abbildung 4.7: Klassische (dick) und quantenmechanische (dünn,  $n = 11$ ) Wahrscheinlichkeitsdichte des harmonischen Oszillators.

## Beispiel: Tunneln durch eine Barriere

Als letztes Beispiel betrachten wir eine Barriere wie in Abb. 4.8 skizziert ist. Das Potential  $U(x)$  ist überall Null, nur in einem kurzen Bereich nimmt es den Wert  $U_0 > 0$  an. Die Übergänge dazwischen sind nicht so wichtig und werden hier als trapezförmig gezeichnet.

Ein klassisches Teilchen mit der Energie  $0 < E < U_0$  würde sich über weite Strecken mit konstanter Geschwindigkeit bewegen und dann den Potentialberg hinaufklettern, bis am Ort  $x_0$  der Punkt  $U(x_0) = E$  erreicht ist. Dann ist alle kinetische Energie in potentielle Energie umgewandelt, das Teilchen kommt zum Stillstand und rollt den Berg wieder hinunter, hat also seine Bewegungsrichtung geändert. Nur wenn ein Teilchen die Energie  $E > U_0$  besitzt, kann es die Barriere überwinden.

Anders verhält es sich in der Quantenmechanik. Wir haben bereits gesehen, dass quantenmechanische Teilchen in den klassisch verbotenen Bereich eintreten können und ihre Wellenfunktion dort exponentiell abfällt. Dies geschieht nun auch an der Barriere für  $E < U_0$ . Wenn aber die Barriere so dünn ist, dass die Wellenfunktion auch am hinteren Ende noch nicht auf Null gefallen ist, dann tritt das Teilchen dort aus und bewegt sich normal weiter. Man sagt, dass das Teilchen durch die Barriere getunnelt ist.

Auf beiden Seiten<sup>3</sup> der Barriere, in den klassisch zulässigen Bereichen, wird die Wellenfunktion des Teilchens durch Sinus- und Kosinusfunktionen beschrieben, wie wir es ganz am Anfang des Kapitels getan haben. Alternativ kann auch eine komplexwertige Wellenfunktion angenommen werden, z. B.

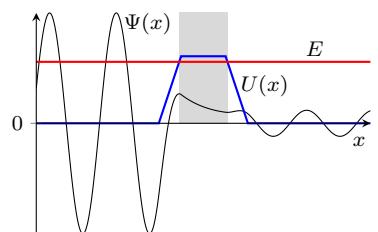


Abbildung 4.8: Tunneln durch eine Barriere. Dargestellt ist der Realteil der Wellenfunktion  $\Psi(x)$ . Der grau unterlegte Bereich  $U > E$  ist klassisch verboten.

<sup>3</sup> diese Rechnung nimmt senkrechte Wände der Barriere an

links von der Barriere mit der Breite  $w$  bei  $0 < x < w$

$$\Psi(x < 0) = \Psi_+ e^{i\beta x} + \Psi_- e^{-i\beta x} \quad (4.42)$$

mit den komplexwertigen Konstanten  $\Psi_{\pm}$  und  $\beta = \sqrt{2mE}/\hbar$  wie oben. Da wir die Wellenfunktion  $\Psi$  selbst nicht beobachten können, ist es auch kein Problem, wenn sie komplexwertig ist. Beobachtbar ist das Betragsquadrat  $|\Psi|^2$ , das auch hier existiert.

Innerhalb der Barriere fällt die Wellenfunktion dann exponentiell ab

$$\Psi(0 \leq x \leq w) = \Psi_{Kante} e^{-x/\eta} \quad (4.43)$$

mit einer Abfall-Länge  $\eta$  wie oben

$$\eta = \frac{\hbar}{\sqrt{2m(U_0 - E)}} \quad \text{für } U_0 > E \quad . \quad (4.44)$$

Für die gesamte Wellenfunktion werden die drei Teile links, Barriere und rechts so zusammengesetzt, dass die Übergänge stetig sind. Der Ansatz als Sinuswelle oder Exponentialfunktion ist nicht normierbar, was in diesem Fall toleriert werden muss. Alternativ könnte man mit einem Wellenpaket arbeiten, was aber komplizierter ist.

Wie auch Abbildung 4.8 zeigt, ist die Amplitude der Wellenfunktion nach der Barriere kleiner als vorher. Dies kann man als Tunnel-Wahrscheinlichkeit beschreiben, d.h. die Wahrscheinlichkeit, dass ein Teilchen, das links auf die Barriere trifft, rechts wieder herauskommt (andernfalls wird es reflektiert, geht aber nie verloren). Diese Wahrscheinlichkeit beträgt

$$P_{tunnel} = \frac{|\Psi(w)|^2}{|\Psi(0)|^2} = e^{-2w/\eta} \quad . \quad (4.45)$$

Diese Wahrscheinlichkeit  $P_{tunnel}$  bzw. die Abklinglänge  $\eta$  hängt stark von der Breite und Form der Barriere und der Differenz zwischen der Teilchenenergie  $E$  und der Barrierenhöhe  $U_0$  ab.

Im *Rastertunnelmikroskop* (engl. scanning tunneling microscope, STM) wird dieser Effekt ausgenutzt. Elektronen tunnellen durch einen kleinen ( $< 1 \text{ nm}$ ) Vakuumspalt zwischen einer Metallspitze und der leitfähigen Probe. Die Stromstärke der tunnelnden Elektronen wird als Funktion der Spitzenposition gemessen und als Bild aufgetragen. Manchmal wird eine Pseudo-3D-Darstellung verwendet, bei der Bereiche mit höheren Strömen als Berge dargestellt werden.

Zum Weiterdenken

2. In dieser Simulation<sup>4</sup> können Sie das alles ausprobieren.

<sup>4</sup> [Simulation 'Quantum\\_Tunneling\\_and\\_Wave\\_Packets'](#)

## Korrespondenz zur Optik

Photonen sind Quantenteilchen, die der Quantenmechanik unterliegen. Gleichzeitig wird Licht aber auch durch die Elektrodynamik und die Optik gut beschrieben. Viele Experimente mit Quantenteilchen lassen sich mit Photonen durchführen. Die Ergebnisse müssen aufgrund des Korrespondenzprinzips mit denen der Optik übereinstimmen.

Die Reflexion an einer Barriere eines Quantenteilchens entspricht in der Optik der Totalreflexion am Übergang von einem dichten zu einem dünnen Medium. Auch hier dringt das Lichtfeld etwas in das dünne Medium ein (ein Bruchteil der Wellenlänge), wird aber dennoch vollständig reflektiert.

Man kann jedoch ein zweites, ebenfalls optisch dichtes Medium nahe an das erste heranbringen und nur einen dünnen Bereich des dünnen Mediums stehen lassen. Durch diesen Spalt kann das Photon tunneln. Klassisch wird dies als frustrierte Totalreflexion bezeichnet, die genau denselben Gesetzen folgt. Dieser Effekt wird manchmal in optischen Strahlteilern ausgenutzt.

## Zusammenfassung

Schreiben Sie hier ihre persönliche Zusammenfassung des Kapitels auf. Konzentrieren Sie sich auf die wichtigsten Aspekte.

## Literatur

Demtröder, Wolfgang (2016). *Experimentalphysik. Atome, Moleküle und Festkörper*. 5., neu bearbeitete und aktualisierte Auflage. Bd. 3. Berlin [u.a.]: Springer. [↗](#).

Haken, H. und H.C. Wolf (2004). *Atom- und Quantenphysik*. Springer. [↗](#).

Halliday, David (2020). *Halliday Physik für natur- und ingenieurwissenschaftliche Studiengänge*. Hrsg. von Robert Resnick, Jearl Walker und Stephan W. Koch. Weinheim: Wiley-VCH. [↗](#).

Harris, Randy (2013). *Moderne Physik*. Pearson. [↗](#).

Knight, Randall Dewey (2023). *Physics for scientists and engineers*. Fifth edition. Pearson. [↗](#).



# Kapitel 5

## Quantentheorie des H-Atoms

Markus Lippitz  
14. November 2024

### Überblick

In diesem Kapitel knüpfen wir an die Beschreibung der Atommodelle in Kapitel 2 an und führen das quantenmechanische Modell des Wasserstoffatoms ein. Die Lösung der dreidimensionalen Schrödinger-Gleichung eines Elektrons im kugelsymmetrischen Coulomb-Potential liefert die gleichen Energien wie das Bohr'sche Modell, da sie mit dem Experiment übereinstimmen müssen. Außerdem findet man eine Quantisierung des Drehimpulses, wie sie auch von Bohr vorgeschlagen wurde, allerdings mit etwas anderen Werten.

Eine genauere Messung der Übergangslinien im Wasserstoffatom zeigt jedoch Abweichungen vom Bohr'schen Modell und damit auch von diesem einfachen quantenmechanischen Modell. Neben dem Coulomb-Potential gibt es noch weitere Beiträge zur potentiellen Energie des Elektrons. Zentral ist dabei der Spin des Elektrons, den wir zur Erklärung des Stern-Gerlach-Experiments einführen werden. Der Spin ähnelt einem Drehimpuls und ist mit einem magnetischen Moment verbunden. Ein Magnetfeld, das durch die Bahnbewegung entsteht, führt zu einem Energiebeitrag des magnetischen Moments.

Heute dient das Wasserstoffatom als Präzisionstest für unsere Modelle, deren Details hier den Rahmen sprengen würden. Derzeit gibt es jedoch keine Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment.

Dieses und die beiden folgenden Kapitel sind in vielfältiger Weise miteinander verknüpft. An einigen Stellen muss ich daher den folgenden Kapiteln etwas voreignen. Die Reihenfolge ein Elektron – viele Elektronen – Magnetfeld ist nicht die einzige mögliche. In manchen Büchern ist die Reihenfolge anders. Ich beginne wieder mit Knight, 2023, um dann zu Demtröder, 2016 überzugehen. Gut lesbar finde ich immer noch Harris, 2013 und auch Heintze, 2019.

### Schrödinger-Gleichung in 3 Dimensionen

In der Quantenmechanik ist das Wasserstoffatom nur eine spezielle Form eines Potentialtopfs, nämlich ein dreidimensionaler Topf mit kugelsymmetri-



Dieses Werk ist lizenziert unter einer [Creative Commons "Namensnennung – Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International"](#) Lizenz.

schem Potential, das durch das Coulombpotential gegeben ist. Das Potential hängt also nur vom Abstand  $r$  zwischen Kern und Elektron ab, nicht von einer Richtung<sup>1</sup>

$$U(r) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} \quad (5.1)$$

weil sowohl Kern als auch Elektron jeweils die Ladung  $\pm e$  tragen.

Im letzten Kapitel hatte ich die Schrödinger-Gleichung in einer Dimension  $x$  geschrieben, hier nun in 3 Dimensionen, ganz analog dazu

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(\mathbf{r}) + [U(\mathbf{r}) - E] \Psi(\mathbf{r}) = 0 \quad . \quad (5.2)$$

mit dem Quadrat des Nabla-Operators  $\nabla^2$  als Abkürzung für

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (5.3)$$

d.h. die Summe der doppelten (partiellen) Ableitungen in den drei Raumrichtungen. Wie im letzten Kapitel werden wir das nie wirklich selbst ausrechnen, sondern uns nur die Lösung anschauen. Die Rechnung findet man in jedem Buch zur Quantenmechanik.

## Quantenzahlen des Wasserstoff-Atoms

In einer Dimension haben wir im letzten Kapitel gesehen, dass die Beschränkung des Teilchens auf einen Raumbereich zur Quantisierung der Energie und damit zur Quantenzahl  $n$  führt, mit der wir die möglichen Energiewerte durchnummerniert haben. Nur diese Energien waren möglich, nur diese Wellenfunktionen lösten die Schrödinger-Gleichung. Das gleiche gilt in drei Dimensionen. Schränkt man das Teilchen in drei Raumrichtungen ein, so erhält man drei Quantisierungen. Drei verschiedene Größen können nur bestimmte quantisierte Werte annehmen, wenn die Schrödinger-Gleichung für das kugelsymmetrische Coulombpotential gelöst werden soll. Dies sind

**Hauptquantenzahl** Die Zahl  $n$ , die die Energien durchnummert, wird nun Hauptquantenzahl genannt, da weitere Quantenzahlen hinzukommen. Die zugehörigen Eigenenergien sind

$$E_n = -\frac{1}{n^2} \left( \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{2a_B} \right) = -\frac{13.6 \text{ eV}}{n^2} \quad \text{mit } n = 1, 2, 3 \dots \quad (5.4)$$

mit dem Bohr-Radius  $a_B = 4\pi\epsilon_0\hbar^2/(me^2) \approx 0.5 \text{ Å}$ . Das sind die gleichen Energien, die wir auch im Bohrmodell gefunden haben.

**Drehimpuls-Quantenzahl** Der Bahndrehimpuls  $\mathbf{l}$  des Elektrons<sup>2</sup> ist in seiner Länge quantisiert

$$|\mathbf{l}| = \hbar\sqrt{l(l+1)} \quad \text{mit } l = 0, 1, 2, \dots, n-1 \quad . \quad (5.5)$$

Diese Zahl  $l$  wird (Bahn-)Drehimpuls-Quantenzahl genannt.

**Magnetische Quantenzahl** Die z-Komponente  $l_z$  des Bahndrehimpulses  $\mathbf{l}$  ist ebenfalls quantisiert

$$l_z = m\hbar \quad \text{mit } m = -l, -l+1, \dots, 0, \dots, l-1, l \quad . \quad (5.6)$$

Diese Zahl  $m$  wird magnetische Quantenzahl genannt. Den Grund für diesen Namen sehen wir unten.

<sup>1</sup> Ich verwende 'fette' Buchstaben wie  $\mathbf{r}$  für Vektoren und 'dünne' Buchstaben wie  $r$  für die Länge dieser Vektoren.

<sup>2</sup> In diesem Kapitel gibt es nur ein Elektron und Drehimpuls und Spin haben kleine Buchstaben. Im nächsten Kapitel ist das anders.

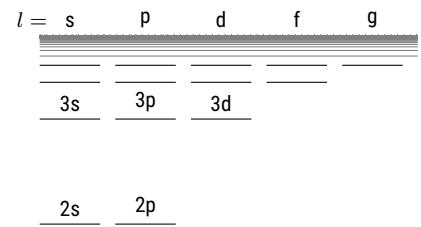
Jeder stationäre Zustand des Wasserstoffatoms ist also durch drei Zahlen  $(n, l, m)$  definiert. Jede dieser Zahlen beschreibt eine physikalische Eigenschaft des Atoms, wobei die Energie im Wasserstoffatom nur von der Hauptquantenzahl  $n$  abhängt.

In anderen Atomen und bei einer Erweiterung des Modells aufgrund der Relativitätstheorie (siehe unten) hat dann auch die Drehimpulsquantenzahl  $l$  einen Einfluss auf die Energie. Man bezeichnet daher die Zustände der Elektronen in Atomen mit den beiden Zahlen  $n$  und  $l$  (nicht aber  $m$ ). Dazu kodiert man die Drehimpuls-Quantenzahl als Buchstaben nach folgendem Schema

$$l = 0, 1, 2, 3 \quad \text{ergibt Buchstaben s, p, d, f} \quad . \quad (5.7)$$

Der Zustand  $(n, l) = (1, 0)$  wird 1s genannt. Der Zustand  $(n, l) = (3, 2)$  heißt 3d. Da die magnetische Quantenzahl  $m$  insgesamt  $2l + 1$  Werte annehmen kann, ist der Zustand 3d 5-fach entartet, der Grundzustand 1s dagegen nicht.

Abbildung 5.1 zeigt die möglichen Zustände (ohne  $m$ -Entartung). Die Bedingung  $n > l$  führt zu dieser dreieckigen Anordnung. Alle Zustände mit gleichem  $n$  haben die gleiche Energie. Die Zustände liegen mit zunehmender Hauptquantenzahl  $n$  immer näher an der Ionisationsgrenze  $E = 0$ . Die Abhängigkeit von  $n$  ist genau wie beim Bohr-Modell.



## Quantisierung des Drehimpulses

Wir müssen noch etwas genauer auf den Drehimpuls eingehen. Wir haben schon beim Bohrmodell gesehen, dass der Bahndrehimpuls quantisiert ist. Damals konnte er nur ganzzahlige Vielfache von  $\hbar$  annehmen. Jetzt ist es ähnlich, nur die Werte sind etwas anders, nämlich wie oben

$$|\mathbf{l}| = \hbar \sqrt{l(l+1)} = 0, \sqrt{2}\hbar, \sqrt{6}\hbar, \sqrt{12}\hbar, \dots \quad (5.8)$$

mit einer ganzen Zahl  $l \geq 0$ .

Dies ist die Länge des Drehimpulsvektors  $\mathbf{l}$ . Seine drei kartesischen Komponenten sind  $l_x$ ,  $l_y$  und  $l_z$  und natürlich

$$|\mathbf{l}|^2 = l_x^2 + l_y^2 + l_z^2 \quad . \quad (5.9)$$

Jede der kartesischen Komponenten muss kleiner als die Länge sein, also

$$l_{x,y,z}^2 \leq |\mathbf{l}|^2 = \hbar^2 l(l+1) \quad (5.10)$$

Die Besonderheit des Drehimpulses in der Quantenmechanik ist nun, dass eine beliebige Komponente  $l_{x,y,z}$  und die Länge  $|\mathbf{l}|$  zusammen gleichzeitig ohne Unschärfe gemessen werden können. Über die beiden anderen Komponenten kann man dann aber nichts mehr sagen, außer dass sie zusammen die richtige Gesamtlänge ergeben müssen. Wenn man also  $l$  und  $l_z$  gemessen hat, kann man nur noch sagen

$$l_x^2 + l_y^2 = |\mathbf{l}|^2 - l_z^2 \quad (5.11)$$

Die Aufteilung zwischen  $l_x$  und  $l_y$  ist jedoch nicht festgelegt. Man kann sie sich als einen Vektor  $\mathbf{l}$  vorstellen, dessen Spitze auf einem Kreis liegt,

1s  
Abbildung 5.1: Eigenenergien im Wasserstoffatom. Die vertikale Energie-Skala ist maßstabsgerecht.

der durch Gl. 5.11 beschrieben wird, oder als einen Vektor, der einen Kegel beschreibt. Da  $l_z$  ebenfalls quantisiert ist, gibt es  $2l + 1$  solcher Kreise bzw. Kegel.

Unabhängig davon, welche der drei kartesischen Komponenten gemessen wird, sind die beiden anderen immer innerhalb der genannten Grenzen unbestimmt. Typischerweise legt man das Koordinatensystem so an, dass die gemessene Komponente  $l_z$  ist. In der Quantenmechanik ist es auch unerheblich, ob man diese Komponente tatsächlich misst oder nur messen kann<sup>3</sup>. Wie wir weiter unten sehen werden, ist der Drehimpuls mit einem magnetischen Moment verbunden, dessen Orientierung im Magnetfeld einen Energiebeitrag liefert. Die Orientierung eines äußeren Magnetfeldes definiert also die Richtung der z-Koordinate. Daher wird die Quantenzahl  $m$  von  $l_z$  auch als magnetische Quantenzahl bezeichnet.

Eine Konsequenz der Quantisierung von  $|l|$  und  $l_z$  ist, dass der Vektor  $l$  niemals exakt in z-Richtung orientiert sein kann. Es kann nie  $l_z = |l|$  sein, weil  $l_z$  ein ganzzahliges Vielfaches von  $\hbar$  ist,  $|l|$  aber diesen  $\sqrt{l(l+1)}$ -Term hat, der immer etwas größer als  $l$  ist. Nur im Grenzfall sehr großer  $l$  (im Korrespondenzprinzip) ist eine reine z-Orientierung möglich.

Weiterhin ist bemerkenswert, dass das Elektron im Grundzustand, d.h. im Zustand 1s, also  $n = 1$  und  $l = 0$ , einen Bahndrehimpuls von Null hat. Ein klassisches Teilchen würde sich in diesem Fall überhaupt nicht auf einer geschlossenen Bahn bewegen. Für das Elektron in der Quantenmechanik ist das aber kein Problem.

Es gibt nicht nur Vektoren, die einem klassischen Drehimpuls entsprechen, sondern auch anderen Größen, die sich sehr ähnlich einem Drehimpuls verhalten, wie beispielsweise der Spin des Elektrons oder des Kerns. Bahndrehimpulse haben immer ganzzahlige Quantenzahlen  $l, m$ , Spins können auch halbzahlig sein. Immer ist der Abstand zwischen benachbarten Quantenzahlen aber eins.

Drehimpuls	$l$
Betrag	$ l  = \hbar\sqrt{l(l+1)}$
Quantenzahl	$l$
Operator	$\hat{l}$
Eigenwerte	$\hat{l}^2 \Psi = \hbar^2 l(l+1) \Psi =  l ^2 \Psi$

z-Komponente	$l_z = \hbar m_l$
Quantenzahl	$m_l$ mit $ m_l  \leq l$
Operator	$\hat{l}_z$
Eigenwerte	$\hat{l}_z \Psi = \hbar m_l \Psi = l_z \Psi$

## Wellenfunktionen

Die Wellenfunktion  $\Psi$ , die die Schrödinger-Gleichung löst, lässt sich am einfachsten in sphärischen Koordinaten schreiben, also statt  $x, y, z$  als Funktion von  $r, \theta, \phi$ . Die Lösungen besteht aus drei Teilen: die Normierung, der Radialanteil  $R(r)$  und der Winkelanteil  $Y(\theta, \phi)$ , also

$$\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = A_{n,m} R_{n,l}(r) Y_l^m(\theta, \phi) \quad . \quad (5.12)$$

<sup>3</sup> wie beim Elektron im Doppelspalt

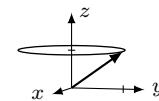


Abbildung 5.2: Skizze eines Drehimpulsvektors mit unbekannter xy-Komponente.

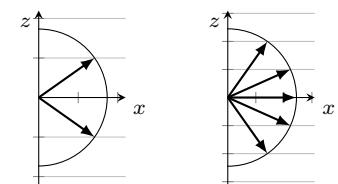


Abbildung 5.3: Mögliche Orientierung von Drehimpulsartiger Vektoren mit  $l = 1/2$  (links) und  $l = 2$  (rechts). Der Abstand der Hilfslinien beträgt  $1/2\hbar$  bzw.  $1\hbar$ .

Tabelle 5.1: Zusammenfassung der Beschreibung drehimpulsartiger Größen wie  $s, j, F, I$ . Im Fall von  $l$  wird oft  $m_l$  als  $m$  geschrieben, ansonsten aber  $m_s, m_j$  etc.

Die  $R_{n,l}(r)$  sind dabei Laguerre-Polynome und die  $Y_l^m(\theta, \phi)$  Kugelflächenfunktionen. Die ersten Wellenfunktionen sind

$$n, l, m \quad A_{n,m} \quad R_{n,l}(r) \quad Y_l^m(\theta, \phi) \quad (5.13)$$

$$1, 0, 0 \quad \frac{1}{\sqrt{\pi a_B^3}} \quad e^{-r/a_B} \quad (5.14)$$

$$2, 0, 0 \quad \frac{1}{4\sqrt{2\pi a_B^3}} \quad \left(2 - \frac{r}{a_B}\right) e^{-r/2a_B} \quad (5.15)$$

$$2, 1, 0 \quad \frac{1}{4\sqrt{2\pi a_B^3}} \quad \frac{r}{a_B} e^{-r/2a_B} \quad \cos \theta \quad (5.16)$$

$$2, 1, \pm 1 \quad \frac{1}{8\sqrt{\pi a_B^3}} \quad \frac{r}{a_B} e^{-r/2a_B} \quad \sin \theta e^{\pm i\phi} \quad (5.17)$$

mit dem Bohr-Radius  $a_B$

$$a_B = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{\mu m_e^2} \quad (5.18)$$

und der reduzierten Masse  $\mu$ . Manchmal kombiniert man die komplexen Wellenfunktionen mit  $m = \pm 1$  zu solchen, die rein real sind.

## Darstellung von 3d-Wellenfunktionen

Im letzten Kapitel haben wir die eindimensionale Wellenfunktion  $\Psi(x)$  entweder direkt auf der x-Achse aufgetragen oder als Wahrscheinlichkeitsdichte  $P(x) = |\Psi(x)|^2$  dargestellt. Im Eindimensionalen ist dies leicht möglich. Im Dreidimensionalen ordnet die Wahrscheinlichkeitsdichte jedem Punkt  $r$  im Raum einen Wert zu. Dies ist schwierig darzustellen. Zum einen ist Papier oder ein Bildschirm immer nur zweidimensional. Zum anderen verdecken 'vordere' Werte die dahinter liegenden, wenn der Wert z.B. als Farbe kodiert ist.

Es gibt verschiedene Möglichkeiten, die jedoch alle ihre Vor- und Nachteile haben (Die folgenden Abbildungen zeigen Beispiele):

**Punktwolke** Man kann die Detektion des Elektrons an verschiedenen Orten simulieren und in eine Punktwolke eintragen. Je näher die Punkte beieinander liegen, desto höher ist die Wahrscheinlichkeitsdichte. Die Gesamtzahl der Punkte muss klein gehalten werden, damit die Wolke noch einigermaßen durchsichtig ist. Am Computer kann man die Wolke drehen, um einen dreidimensionalen Eindruck zu erhalten.

**Iso-Flächen** Man kann Flächen  $P(r) = |\Psi(r)|^2 = \text{const.}$  zeichnen, ähnlich den Isobaren im Wetterbericht. Wenn die Konstante gut gewählt ist, erhält man eine Vorstellung von der Wellenfunktion. Diese kann dreidimensional dargestellt oder mit einer Ebene geschnitten werden.

**Schnitte** Man kann  $P(x, y)$  farbkodiert auf einer Ebene darstellen. Die Ebene enthält fast immer den Atomkern. Manchmal ist es hilfreich, eine zweite Ebene senkrecht dazu darzustellen.

**Radiananteil** Anstatt zu fragen, wie groß die Wahrscheinlichkeit ist, das Elektron am Ort  $r$  zu finden, kann man fragen, wie groß die Wahrscheinlichkeit

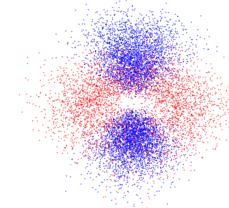


Abbildung 5.4: Wellenfunktion eines 3d-Zustandes als Punktwolke simulierter Detektionsereignisse. Das Vorzeichen der Wellenfunktion ergibt die Farbe des Punktes.

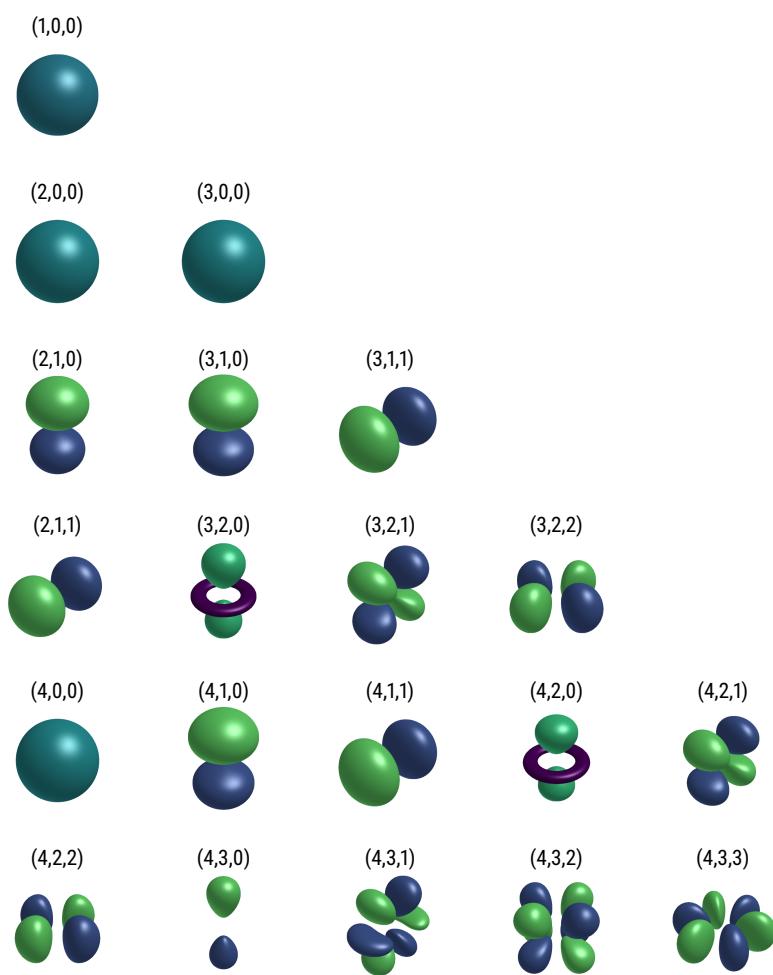


Abbildung 5.5: Iso-Flächen der Wellenfunktionen  $\Psi(\mathbf{r})$ . Angegeben sind die Quantenzahlen  $(n, l, m, \sigma)$ . Die Farbe kodiert das Vorzeichen. Die Größe ist willkürlich skaliert.

ist, es im Abstand  $r$  vom Kern zu finden. Dies ist die *radiale Wahrscheinlichkeitsdichte*  $P_r(r)$ .

$$P_r(r) = \int \int P(r, \theta, \phi) d\theta d\phi = 4\pi r^2 |R_{n,l}(r)|^2 \quad . \quad (5.19)$$

Der Term  $4\pi r^2$  berücksichtigt, dass mit zunehmendem Radius  $r$  die Anzahl der Möglichkeiten und also das Volumen der Kugelschale zunimmt.

Die verschiedenen Darstellungen scheinen sich zu widersprechen. Alle s-Wellenfunktionen (also  $l = 0$ ) haben ein Maximum bei  $P(\mathbf{r} = 0)$ , aber eine Nullstelle bei  $P_r(r = 0)$ . Der wahrscheinlichste Ort für ein Elektron ist daher der Kern. Gleichzeitig ist der wahrscheinlichste Abstand vom Kern weit von Null entfernt. Dies sind jedoch zwei verschiedene Fragen. Für große Abstände gibt es viel mehr Möglichkeiten auf der Kugeloberfläche. Jede dieser Möglichkeiten ist für sich jedoch unwahrscheinlicher als der Ort auf dem Kern.

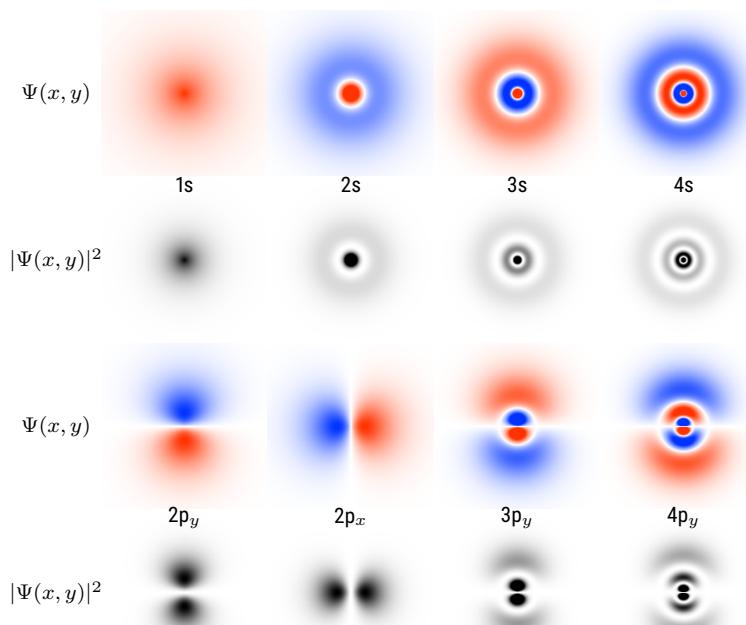


Abbildung 5.6: Schnitt der Wellenfunktion  $\Psi(r)$  und der Wahrscheinlichkeitsdichte  $P(r)$  in der xy-Ebene. Die Längen sind mit  $1/n^2$  skaliert, die Wellenfunktionen mit  $1/n^3$ . Die Farbe kodiert das Vorzeichen.

Betrachtet man die radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeit  $P_r(r)$ , so stellt man fest, dass die Wellenfunktionen mit dem größten  $l$  bei gegebenen  $n$ , also 1s, 2p, 3d usw., ihre Maxima bei den von Bohr erwarteten Radien, also  $1a_B$ ,  $4a_B$  und  $9a_B$  haben. Die anderen Wellenfunktionen liegen mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit weiter außen. Dies ist eine weitere Konsequenz des Korrespondenzprinzips. Für große Quantenzahlen  $l$  werden die Elektronen immer klassischer, die Bahnen immer kreisförmiger, immer näher am Bohrschen Modell. Bei kleinen Bahndrehimpulsen ist die Bahn nicht mehr so kreisförmig, bis hin zur s-Wellenfunktion ohne Bahndrehimpuls.

Die Schrödinger-Gleichung gibt also die von Bohr postulierten Bahnen wieder, aber nur als Maximum der Wahrscheinlichkeit, den Bahnradius zu messen. Mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit sind auch andere Bahnradien möglich. Noch einmal: In der Quantenmechanik bewegt sich das Elektron nicht auf einer geschlossenen Bahn. Allerdings entspricht die Wahrscheinlichkeitsdichte, das Elektron in einem bestimmten Abstand vom Kern zu finden, dem klassischen Bahnmodell.

## Relativistische Korrekturen

Wenn man die Energien der Zustände sehr genau bestimmt, z.B. durch optische Spektroskopie der Übergänge zwischen ihnen, findet man leichte Abweichungen von den in Gleichung 5.4 beschriebenen Energien. Einige Beiträge hierzu sollen hier kurz erwähnt werden. Details finden sich in Demtröder, 2016.

**Relativistische Massenzunahme** Eigentlich müsste man die Energien relativistisch berechnen, d.h. die relativistische Massenzunahme berücksichtigen. Wenn man dies tut, findet man in niedrigster Ordnung einen Term, der in etwa mit  $v/c$ , dem Verhältnis der Elektronengeschwindigkeit

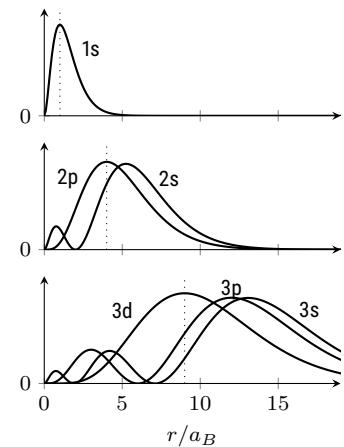


Abbildung 5.7: Radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeiten  $P_r(r)$  für  $n = 1, 2, 3$ .

zur Lichtgeschwindigkeit, übereinstimmt. Dies ist die *Sommerfeld'sche Feinstrukturkonstante*  $\alpha$

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c} \approx \frac{1}{137} \approx \frac{v}{c} \quad (5.20)$$

Sie führt zu einer relativen Verschiebung der Energien der Zustände um etwa  $10^{-4}$ , die im Detail von den Quantenzahlen  $n$  und  $l$  abhängt, so dass die Entartung von Zuständen mit gleichem  $l$  aufgehoben wird.<sup>4</sup>

**Positionsunschärfe** Die momentane Position des Elektrons kann nicht beliebig genau bestimmt werden. Daher ist auch der Wert des Coulombpotentials am Ort des Elektrons nicht genau bekannt, sondern muss über einen bestimmten Raumbereich gemittelt werden. Dies ergibt eine Verschiebung der Energien um den *Darwin Term*, der von der Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons am Kern abhängt, also von  $|\Psi(0)|^2$ . Hierdurch werden die Energien der s-Wellenfunktionen noch einmal verschoben.

<sup>4</sup> Diese Korrektur hätte man auch schon im Bohr-Modell anwenden können, was das Bohr-Sommerfeld-Modell ergibt.

**Elektronen-Spin** Schließlich gibt es noch den Elektronenspin, eine weitere intrinsische Eigenschaft des Elektrons wie Masse und Ladung, die mit einem magnetischen Moment verbunden ist. Der Spin wird im folgenden von Bedeutung sein und verdient eine nähere Betrachtung.

## Das Stern-Gerlach Experiment

Ich greife hier dem Kapitel über Atome im Magnetfeld etwas vor. Die Bahnbewegung des Elektrons kann als Strom aufgefasst werden und ist mit einem magnetischen Moment  $\mu$  verbunden.

$$\mu = -\frac{e}{2m_e} l \quad . \quad (5.21)$$

Die Messung des magnetischen Moments gibt also Auskunft über den Bahndrehimpuls  $l$ . Um 1922 wollten Otto Stern und Walter Gerlach deshalb das magnetische Moment von Atomen messen und damit den Bahndrehimpuls bestimmen. Rückblickend haben sie damit den Spin des Elektrons gefunden.<sup>5</sup>

Die potentielle Energie eines magnetischen Moments in einem magnetischen Feld beträgt

$$U_B = -\mu \cdot \mathbf{B} \quad . \quad (5.22)$$

Daher wirkt eine Kraft  $\mathbf{F}_B$

$$\mathbf{F}_B = -\text{grad}(U_B) = \text{grad}(\mu \cdot \mathbf{B}) = \mu_z \cdot \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial z} \quad . \quad (5.23)$$

Im letzten Schritt wurde die übliche Annahme getroffen, dass das Magnetfeld in z-Richtung orientiert ist. Eine räumliche Änderung (in z-Richtung) des Magnetfeldes bewirkt somit eine Kraft auf einen magnetischen Dipol, die proportional zur z-Komponente des Dipols ist.

Dies kann man sich auch anschaulich vorstellen, wenn man sich den magnetischen Dipol als Stabmagnet vorstellt. Befindet sich der Nordpol des Magneten an einer größeren z-Koordinate, so ist die Kraft auf ihn größer als die Kraft auf den Südpol, weil das Feld mit z stärker wird. Daraus ergibt sich eine Nettokraft in positiver z-Richtung.

<sup>5</sup> Franklin und Perovic, 2023.

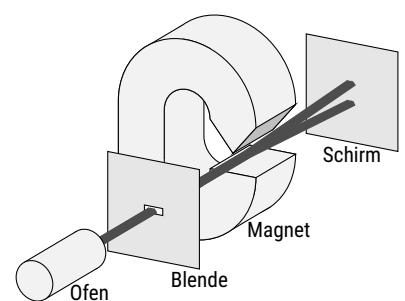


Abbildung 5.8: Stern-Gerlach Versuch. Ein Strahl von Silberatomen wird im inhomogenen Magnetfeld aufgespaltenen.

Im Experiment erzeugten Stern und Gerlach einen Gradienten im Magnetfeld, indem sie einen Polschuh des Magneten kleiner machten als den anderen, so dass dort die Feldlinien enger zusammenliefen und das Feld stärker war. Durch ein solches inhomogenes Magnetfeld ließen sie Silberatome laufen. Stern und Gerlach wählten Silber, weil sich hier alle Elektronen bis auf eines in voll besetzten Schalen befinden, wie wir im nächsten Kapitel sehen werden. Tatsächlich bleibt nur der Einfluss dieses letzten Elektrons übrig, der Rest hebt sich gegenseitig auf. Damals dachte man, dass dieses letzte Elektron die Quantenzahl  $l = 1$  besitzt. Silber wird also in einem Ofen erhitzt und der austretende Silberdampf durch Blenden kollimiert, so dass ein atomarer Silberstrahl entsteht. Dieser wird in dem Magnetfeld abgelenkt und auf einer Glasplatte detektiert.

Bei ausgeschaltetem Magneten ergibt sich eine horizontale Linie, die der horizontalen Blende entspricht. Bei eingeschaltetem Magneten werden die Atome entsprechend ihrem magnetischen Moment vertikal abgelenkt. Für ein Elektron im Zustand  $l = 1$  erwartet man 3 Linien, für jede der magnetischen Quantenzahlen  $m = -1, 0, +1$ . Ein solches Ergebnis würde bedeuten, dass der Bahndrehimpuls quantisiert ist.

## Der Spin

Stern und Gerlach fanden nicht drei, sondern nur zwei Linien und entdeckten damit den Elektronenspin, bevor dieses Konzept überhaupt erfunden wurde.<sup>6</sup> Heute wissen wir, dass sich das relevante Elektron im Silberatom im Zustand  $l = 0$  befindet, der Bahndrehimpuls selbst also keine Aufspaltung liefert.

Woher stammen dann die beiden beobachteten Linien?

Ein Elektron hat eine Masse und eine Ladung, die für die Gravitationskraft und die Coulombkraft relevant sind. Es hat sich herausgestellt, dass ein Elektron noch eine weitere Eigenschaft besitzt, ein magnetisches Moment. Dieses innere magnetische Moment des Elektrons nennt man Spin. Ein geladener Ball, der sich um sich selbst dreht, hätte solch ein magnetisches Moment, das mit dieser Drehung verbunden ist. Das Elektron dreht sich aber nicht wirklich, sondern nur in unserer Vorstellung. Der Spin-Drehimpuls des Elektrons ist aber wirklich vorhanden, wie das Einstein-de Haas-Experiment zeigt, das wir im Kapitel über Atome im Magnetfeld besprechen werden.

Für Elektronen ist der Spin  $s$  mit

$$|s| = \hbar \sqrt{s(s+1)} \quad \text{mit} \quad s = \frac{1}{2} \quad . \quad (5.24)$$

Auch andere quantenmechanische Teilchen besitzen diesen eingebauten Drehimpuls, den Spin, der dort auch andere Längen  $|s|$  und Quantenzahlen  $s$  annehmen kann.

Analog zum Bahndrehimpuls ist auch die Orientierung des Spins quantisiert. Die Spanne der möglichen Werte ist wiederum  $\hbar$ , so dass nur die Werte

$$s_z = m_s \hbar \quad \text{mit} \quad m_s = \pm \frac{1}{2} \quad (5.25)$$

möglich sind. Der Zustand  $m_s = +1/2$  mit  $s_z = \hbar/2$  wird als 'spin up' bezeichnet, der andere als 'spin down', was manchmal durch  $\uparrow$  und  $\downarrow$  symbolisiert wird.<sup>7</sup>

<sup>6</sup> Details siehe Franklin und Perovic, 2023

<sup>7</sup> Wie oben kann der Spin nicht vollständig in z-Richtung zeigen

## Spin-Bahn-Kopplung

Das magnetische Moment  $\mu$ , das mit dem Spin  $s$  des Elektrons verbunden ist, führt zu einem Energiebeitrag in der Schrödinger-Gleichung, der als *Spin-Bahn-Kopplung* bezeichnet wird. Dazu ändern wir die Perspektive und setzen uns auf das Elektron. Dann umkreist der Kern das Elektron. Der Kern ist positiv geladen und seine Kreisbewegung entspricht einem Kreisstrom, der mit einem Magnetfeld  $B \propto l$  verbunden ist. Dieses Feld trägt zur potentiellen Energie des Elektrons bei

$$U_{ls} = -\mu \cdot B = \dots = \frac{e^2 \mu_0}{8\pi m_e^2 r^3} \mathbf{l} \cdot \mathbf{s} \quad (5.26)$$

In der Quantenmechanik muss der Erwartungswert  $\langle U_{ls} \rangle$  verwendet werden, also

$$E_{ls} = \langle U_{ls} \rangle = \frac{e^2 \mu_0}{8\pi m_e^2 r^3} \langle \mathbf{l} \cdot \mathbf{s} \rangle = \frac{a}{\hbar^2} l s \cos \phi \quad (5.27)$$

mit dem Winkel  $\phi$  zwischen den Vektoren  $s$  und  $l$  und der Spin-Bahn-Kopplungskonstante  $a$

$$a = \frac{e^2 \mu_0 \hbar^2}{8\pi m_e^2 r^3} \quad . \quad (5.28)$$

Man beschreibt nun den Term  $l s \cos \phi$  bzw. den Winkel  $\phi$  zwischen den Vektoren  $s$  und  $l$  über die Vektorsumme  $j = l + s$ . Die Vektoren  $s$ ,  $l$  und  $j$  bilden ein Dreieck, für dessen Kantenlänge gilt der Kosinussatz

$$|j|^2 = |s|^2 + |l|^2 - 2 l s \cos(\pi - \phi) \quad . \quad (5.29)$$

Für Vektoren gilt allgemein  $|j|^2 = j \cdot j = j^2$ , also

$$j^2 = s^2 + l^2 + 2l \cdot s \quad (5.30)$$

also

$$\mathbf{l} \cdot \mathbf{s} = \frac{1}{2} [j^2 - l^2 - s^2] = \frac{\hbar^2}{2} [j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)] \quad (5.31)$$

und somit schließlich

$$E_{ls} = \frac{a}{2} [j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)] \quad . \quad (5.32)$$

Welche Werte kann  $j$  bzw. seine Quantenzahl  $j$  annehmen? Wir haben  $j$  als Vektorsumme von  $l$  und  $s$  eingeführt. Vom Spin  $s$  wissen wir, dass seine Länge immer durch  $s = 1/2$  beschrieben ist und die Richtung nur zwei Werte annehmen kann, up und down. Damit ist hier noch  $j = l \pm 1/2$ . Für Atome mit mehr als einem Elektron wird dies anders sein, wie wir im nächsten Kapitel sehen werden.

## Alle relativistischen Korrekturen zusammen

Nimmt man alle drei relativistischen Korrekturen zusammen, die Massenzunahme, die Positionsunschärfe und die Spin-Bahn-Kopplung, so erhält man im Wasserstoffatom Eigenenergien, die nur noch von  $n$  und  $j$ , aber nicht mehr

$$n = 3 \xrightarrow{\text{---}} 3p_{3/2} \xrightarrow{\text{---}} 3d_{5/2}$$

$$\xrightarrow{\text{---}} 3s_{1/2} \xrightarrow{\text{---}} 3p_{1/2}$$

$$n = 2 \xrightarrow{\text{---}} 2p_{3/2}$$

$$\xrightarrow{\text{---}} 2s_{1/2} \xrightarrow{\text{---}} 2p_{1/2}$$

$$n = 1 \xrightarrow{\text{---}}$$

$$\xrightarrow{\text{---}} 1s_{1/2}$$

Abbildung 5.9: Die Spin-Bahn-Kopplung führt zu einer Aufspaltung nach  $j$ . Grau eingezeichnet sind die Bohr-Niveaus. In der Darstellung ändert sich die Energie-Skalierung mit  $n$ .

von  $l$  abhängen. ( $s$  ist ohnehin immer  $1/2$ , nur die Richtung des Spins  $m_s$  ist relevant).

$$E_{n,j} = E_n \left[ 1 + \frac{\alpha^2}{n} \left( \frac{1}{j+1/2} - \frac{3}{4n} \right) \right] \quad (5.33)$$

Wir ergänzen die Bezeichnung der Zustände durch ein tiefergestelltes  $j$ . Die Zustände  $2s_{1/2}$  und  $2p_{1/2}$  haben also die selbe Energie, ebenso  $3p_{3/2}$  und  $3d_{3/2}$ . Abbildung 5.9 skizziert dies.

## Kernspin

Auch der Atomkern besitzt einen Spin  $I$  und damit ein magnetisches Moment. Dieses magnetische Moment besitzt eine potentielle Energie im Magnetfeld, das durch die Bahn des Elektrons am Ort des Kerns erzeugt wird. Dies ist völlig analog zur Spin-Bahn-Kopplung und wird durch einen Gesamt-drehimpuls  $F = j + I$  beschrieben. Sie liefert eine Hyperfeinstruktur analog zu Gl. 5.32.

$$E_{HFS} = \frac{A}{2} [F(F+1) - j(j+1) - I(I+1)] \quad . \quad (5.34)$$

mit der Hyperfeinstrukturkonstanten  $A$ .

## Der Messprozess in der Quantenmechanik

Ich wollte oben beim Spin den Bogen bis zur Spin-Bahn-Kopplung nicht zu lang werden lassen und füge deshalb hier einen Aspekt hinzu. Beim Stern-Gerlach-Experiment lohnt es sich, über den quantenmechanischen Messvorgang nachzudenken.

Eine quantenmechanische Messung verändert die Wellenfunktion. Sei  $\hat{Q}$  ein Operator, der die Quantenzahl  $Q$  bestimmt, die die Werte  $Q = 1, 2, 3$  usw. annehmen kann. Die zugehörigen Eigenfunktionen  $\Psi_Q$  bilden ein Orthonormalsystem. In diesem Eigenfunktionen kann dann eine allgemeine Wellenfunktion  $\Psi$  entwickelt werden. Vor der Messung ist die Wellenfunktion

$$\Psi_{\text{vorher}} = \sum_Q a_Q \Psi_Q \quad \text{mit} \quad \sum_Q |a_Q|^2 = 1 \quad (5.35)$$

Die Wahrscheinlichkeit, den Wert  $Q = 1$  zu messen, ist dann  $|a_1|^2$ . Direkt nach der Messung ist dann aber die Wellenfunktion in dem zugehörigen Eigenzustand des Operators, also

$$\Psi_{\text{nachher}} = \Psi_1 \quad (5.36)$$

Wenn ich direkt zweimal hintereinander messe, erhalte ich den gleichen Wert. (Bei Operatoren mit kontinuierlichen Eigenwerten, wie z.B. der Position, ist es komplizierter, da ich die Position nur mit einer gewissen Genauigkeit wirklich kenne.)

Im Stern-Gerlach-Experiment bestimmen wir den Wert von  $j_z$ , also die  $z$ -Komponente des Gesamtdrehimpulses  $j$ . Wenn man nun einen der aufgespaltenen Teilstrahlen abtrennt, kennt man  $j_z$  der Atome in diesem Strahl. Eine erneute Messung von  $j_z$  in einem zweiten Stern-Gerlach-Aufbau liefert daher den gleichen Wert und keine weitere Aufspaltung des Strahls. Das oben

beschriebene Stern-Gerlach-Experiment setzt also voraus, dass Atome mit einem unbestimmten  $j_z$  aus dem Ofen austreten.

Man kann aber auch das zweite Stern-Gerlach-Experiment drehen und z.B.  $j_x$  messen. Wenn  $j_z$  aus der ersten Messung bekannt ist, dann ist  $j_x$  maximal unscharf und man erhält wieder eine Aufspaltung des Strahls in die  $2j + 1$  Möglichkeiten von  $j_x$ .

Diese Messung von  $j_x$  bei der zweiten Stern-Gerlach-Aperatur verändert jedoch die Wellenfunktion. Nach der zweiten Messung befindet sich das Atom in einer Eigenfunktion des  $j_x$ -Operators, die keine Eigenfunktion des  $j_z$ -Operators ist. In einer anschließenden dritten Stern-Gerlach-Messung, die wieder  $j_z$  misst, wird man wieder eine Aufspaltung finden, auch wenn man nach der ersten  $j_z$ -Messung nur die Atome selektiert hat, die einem einzigen Wert von  $j_z$  entsprechen!

## Zusammenfassung

*Schreiben Sie hier ihre persönliche Zusammenfassung des Kapitels auf. Konzentrieren Sie sich auf die wichtigsten Aspekte.*

## Literatur

Demtröder, Wolfgang (2016). *Experimentalphysik. Atome, Moleküle und Festkörper*. 5., neu bearbeitete und aktualisierte Auflage. Bd. 3. Berlin [u.a.]: Springer. [↗](#).

Franklin, Allan und Slobodan Perovic (2023). "Appendix 5: Right Experiment, Wrong Theory: The Stern-Gerlach Experiment". In: *The Stanford Encyclopedia of Philosophy*. Hrsg. von Edward N. Zalta und Uri Nodelman. The Metaphysics Research Lab. [↗](#).

Harris, Randy (2013). *Moderne Physik*. Pearson. [↗](#).

Heintze, Joachim (2019). *Band 5: Quantenphysik*. Hrsg. von Peter Bock.

Lehrbuch zur Experimentalphysik. Berlin: Springer. [↗](#).

Knight, Randall Dewey (2023). *Physics for scientists and engineers*. Fifth edition. Pearson. [↗](#).



# Kapitel 6

## Die restlichen Atome des Periodensystems

Markus Lippitz  
15. November 2024

### Überblick

Nachdem wir uns im letzten Kapitel mit dem Wasserstoffatom beschäftigt haben, wollen wir nun alle anderen Atome des Periodensystems betrachten. Die etwas ungleiche Verteilung der Aufmerksamkeit auf die Elemente röhrt daher, dass wir schon bei zwei Elektronen pro Atom mit starken Näherungen beginnen müssen. Die Elektronen stoßen sich gegenseitig ab, was nur mit großem Aufwand modelliert werden kann. Wir betrachten hier also eher allgemeine Prinzipien als konkrete Rechnungen.

Eine zentrale Rolle wird das Pauli-Prinzip spielen: Zwei ununterscheidbare Elektronen können nicht in allen Quantenzahlen übereinstimmen. Es können also nicht alle Elektronen im gleichen Zustand sein. Dies ist ein wesentlicher Beitrag dazu, dass sich die Elemente in ihren chemischen Eigenschaften unterscheiden.

Als Konsequenz des Pauli-Prinzips ergeben sich die Hundschen Regeln, Abkürzungen bei der Suche nach dem Zustand mit der minimalen Energie. Damit ist es möglich, für die meisten Elemente die Quantenzahlen aller Elektronen im Grundzustand des Atoms anzugeben.

Sowohl das Pauli-Prinzip als auch die Hundschen Regeln benutzen die Addition von Drehimpulsen oder drehimpulsähnlichen Größen wie dem Spin. Wir führen einen Gesamtdrehimpuls und einen Bahndrehimpuls ein, wobei die Quantenmechanik manchmal von der rein geometrischen Addition abweicht.

Dieses Kapitel folgt weitgehend dem Kapitel 8 von Harris, 2013. Gut zu lesen ist auch Demtröder, 2016 und auch Heintze, 2019.

### Zwei Teilchen in einem Kasten

Alle Atome mit Ausnahme von Wasserstoff haben mehr als ein Elektron. Wir müssen also unser quantenmechanisches Modell auf zwei und mehr Teilchen erweitern. Dazu kehren wir, Harris, 2013 folgend, zunächst zum Teilchen-im-Kasten-Modell zurück, sperren nun aber zwei Teilchen in den Kasten ein. Wie bisher implizit angenommen, brauchen unsere Teilchen keinen Platz, sie schließen sich nicht gegenseitig aus. Jedes Teilchen  $i = 1, 2$  befindet



Dieses Werk ist lizenziert unter einer [Creative Commons "Namensnennung – Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International"](#) Lizenz.

sich an seinem Ort  $x_i$  (hier in einer Dimension). Jedes Teilchen besitzt eine kinetische Energie. Und es gibt ein Potential  $U(x_1, x_2)$ , das den Kasten für jedes Teilchen beschreibt. Später können wir damit auch die Coulomb-Abstoßung von Teilchen modellieren. Aber das brauchen wir jetzt noch nicht.

Die Schrödinger-Gleichung lautet

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} \right) \Psi(x_1, x_2) + U(x_1, x_2) \Psi(x_1, x_2) = E \Psi(x_1, x_2) \quad (6.1)$$

mit der Wellenfunktion  $\Psi(x_1, x_2)$ , die nun von zwei Ortskoordinaten abhängt, nämlich den Positionen der beiden Teilchen.

Für einen Topf mit starren Wänden ergibt<sup>1</sup> sich

<sup>1</sup> Rechnung in Harris, 2013

$$\Psi(x_1, x_2) = \Psi_n(x_1) \Psi_{n'}(x_2) \quad \text{mit} \quad \Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi x}{L} \quad (6.2)$$

und ganzzahligen Quantenzahlen  $n \geq 1$ .

Die alten Zustände, Quantenzahlen, Potentiale und Wellenfunktionen, die wir für ein einzelnes Teilchen gefunden haben, nennen wir *Einteilchen-Zustand* und *Einteilchen-Wellenfunktion*. Die neuen, zusammengesetzten für mehrere Teilchen heißen entsprechend *Mehrteilchen-Wellenfunktion*.  $\Psi(x_1, x_2)$  ist eine Mehrteilchen-Wellenfunktion, die als Produkt der Einteilchen-Wellenfunktionen  $\Psi_n(x)$  geschrieben wird.

### Wahrscheinlichkeitsdichte

Die Zweiteilchen-Wahrscheinlichkeitsdichte  $P(x_a, x_b) = |\Psi(x_a, x_b)|^2$  beschreibt die Wahrscheinlichkeit, Teilchen 1 am Ort  $x_a$  und Teilchen 2 am Ort  $x_b$  oder in einem Intervall  $dx$  um diese Orte herum zu finden.

Betrachten wir ein Beispiel. Die Quantenzahlen seien  $n = 4$  und  $n' = 3$ .

Damit ist

$$P(x_1, x_2) = |\Psi(x_1, x_2)|^2 = \frac{4}{L^2} \sin^2 \frac{4\pi x_1}{L} \sin^2 \frac{3\pi x_2}{L} \quad . \quad (6.3)$$

Die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen 1 in der Mitte des Kastens bei  $x_1 = L/2$  zu finden, ist Null, da  $\Psi_4(x)$  dort einen Knoten hat, also

$$P\left(\frac{L}{2}, x_2\right) = \frac{4}{L^2} \sin^2 \frac{4\pi(L/2)}{L} \sin^2 \frac{3\pi x_2}{L} = 0 \quad . \quad (6.4)$$

Diese Wahrscheinlichkeit ist unabhängig von der Position  $x_2$  des zweiten Teilchens. Die Wahrscheinlichkeit, das zweite Teilchen in der Mitte des Kastens zu finden, ist jedoch nicht durchgängig Null, da  $\Psi_3(x)$  dort einen Bauch hat

$$P\left(x_1, \frac{L}{2}\right) = \frac{4}{L^2} \sin^2 \frac{4\pi x_1}{L} \sin^2 \frac{3\pi L/2}{L} \neq 0 \quad (6.5)$$

zumindest für manche Werte von  $x_1$ .

Es kann aber nicht sein, dass Teilchen 1 nicht in der Mitte des Kastens ist, Teilchen 2 aber schon, wenn sie ununterscheidbar sind! Wir können die Quantenteilchen nicht mit Namensschildern versehen. Da der Abstand zwischen den Teilchen beliebig klein sein kann, können wir einem Teilchen auch nicht immer folgen.

Diese Ununterscheidbarkeit der Quantenteilchen ist der zentrale Punkt. Die Wahrscheinlichkeitsdichte und andere beobachtbare Größen dürfen sich

nicht ändern, wenn wir die Namen, die Quantenzahlen der ununterscheidbaren Teilchen vertauschen. Man sagt, dass die Wahrscheinlichkeitsdichte unter Vertauschung der Indizes symmetrisch sein muss.

## Symmetrische und antisymmetrische Wellenfunktion

Die Symmetrie der Wahrscheinlichkeitsdichte erreichen wir durch Linear-kombination der obigen Zweiteilchen-Wellenfunktion mit ihrer vertauschten Variante:

$$\Psi_S(x_1, x_2) = \Psi_n(x_1) \Psi_{n'}(x_2) + \Psi_{n'}(x_1) \Psi_n(x_2) \quad \text{symmetrisch} \quad (6.6)$$

$$\Psi_A(x_1, x_2) = \Psi_n(x_1) \Psi_{n'}(x_2) - \Psi_{n'}(x_1) \Psi_n(x_2) \quad \text{anti-symmetrisch} \quad (6.7)$$

Im zweiten Summanden sind die Quantenzahlen gegenüber dem ersten vertauscht und damit auch der Name des Teilchens. Da die Schrödinger-gleichung linear ist, sind diese Linearkombinationen auch Lösungen der Schrödinger-Gleichung. Durch Ausmultiplizieren des Betragsquadrats stellt man fest, dass beide Wellenfunktionen zu einer Wahrscheinlichkeitsdichte führen, die sich bei Vertauschung der Indizes nicht ändert, also symmetrisch ist.

Die Abbildung zeigt die Wahrscheinlichkeitsdichte  $P(x_1, x_2)$  für die erste, noch nicht symmetrierte Wellenfunktion  $\Psi(x_1, x_2)$  sowie für die symmetrische  $\Psi_S(x_1, x_2)$  und die antisymmetrische  $\Psi_A(x_1, x_2)$ . Dies ist eine zweidimensionale Darstellung im  $x_1-x_2$  Raum, aber der Kasten ist eindimensional mit der Achse  $x$ .

Die Wahrscheinlichkeitsdichten sind bis zu einem gewissen Grad ähnlich. Alle haben 12 Peaks. Bei der nicht symmetrierten Variante kann man jedoch die Achse  $x_1$  von der Achse  $x_2$  unterscheiden. Die symmetrierten Varianten sind entlang der Linie  $x_1 = x_2$  spiegelsymmetrisch. Für  $\Psi_S(x_1, x_2)$  liegen die höchsten Peaks entlang dieser  $x_1 = x_2$ -Linie. Für  $\Psi_A(x_1, x_2)$  liegen die höchsten Peaks in den anderen Ecken, d.h. wenn  $|x_1 - x_2|$  am größten wird. Zwei Teilchen in der symmetrischen Zweiteilchen-Wellenfunktion neigen dazu, sich am gleichen Ort zu befinden. Zwei Teilchen in der antisymmetrischen Zweiteilchen-Wellenfunktion sind im Mittel sehr weit voneinander entfernt.

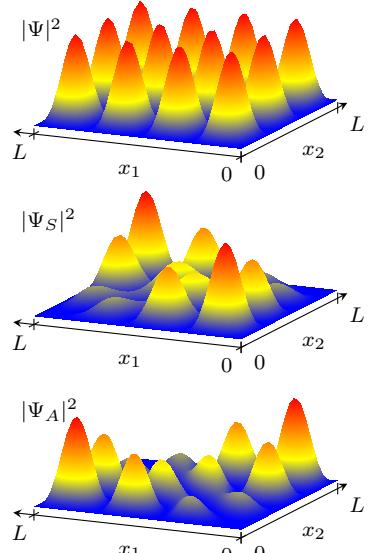


Abbildung 6.1: Wahrscheinlichkeitsdichten zu  $\Psi(x_1, x_2)$ ,  $\Psi_S(x_1, x_2)$  und  $\Psi_A(x_1, x_2)$ .

## Mehr Quantenzahlen und Spin

Die Wahrscheinlichkeitsdichte muss immer symmetrisch sein, wenn die Teilchen vertauscht werden, unabhängig vom Potential und den zur Beschreibung notwendigen Quantenzahlen. Wir können jedoch die obige Schreibweise beibehalten, indem wir unter dem Index  $n$  von  $\Psi_n(x)$  die Menge aller benötigten Quantenzahlen verstehen. Im Wasserstoffatom umfasst  $n$  also  $\{n, l, m_l, m_s\}$  und  $\{1, 0, 0, \uparrow\}$  ist der Grundzustand. Insbesondere bezieht sich die Bezeichnung 'symmetrisch' oder 'antisymmetrisch' auf alle Quantenzahlen zusammen. Diese Sorte Symmetrie nennt man Austauschsymmetrie.

## Das Pauliprinzip

Alle Quantenteilchen besitzen die Eigenschaft 'Spin', auch wenn dieser manchmal Null ist. Man unterscheidet zwischen *Fermionen* mit halbzahligem Spin ( $1/2, 3/2, 5/2$ , usw.) und *Bosonen* mit ganzzahligem Spin.

Die Tabelle zeigt Beispiele. Bosonen haben eine symmetrische Mehrteilchen-Wellenfunktion (Gl. 6.6) und Fermionen bilden eine antisymmetrische Mehrteilchen-Wellenfunktion (Gl. 6.7). Wenn wir Atome mit mehr als einem Elektron beschreiben wollen, müssen wir dafür sorgen, dass die Mehrteilchen-Wellenfunktion anti-symmetrisch ist, denn Elektronen sind Fermionen, da sie den Spin  $1/2$  besitzen.

Die weitreichendste Konsequenz ist das nach Wolfgang Pauli benannte Pauli-Prinzip. Wenn zwei Elektronen in allen Quantenzahlen übereinstimmen, also  $n = n'$  in unserer obigen Nomenklatur, dann ist die antisymmetrische Zweiteilchen-Wellenfunktion Null:

$$\Psi_A(x_1, x_2) = \Psi_n(x_1) \Psi_n(x_2) - \Psi_n(x_1) \Psi_n(x_2) = 0 \quad , \quad (6.8)$$

also kann diesen Fall also nicht geben. Das ist das Ausschlussprinzip von Pauli: Zwei ununterscheidbare Fermionen können nicht im selben Einteilchenzustand sein, d.h. sie können nicht in allen Quantenzahlen übereinstimmen. Dieses Prinzip gilt für jedes Paar von Fermionen, wenn es mehr als zwei gibt.

Das Wort 'ununterscheidbar' ist wichtig. Ein Elektron und ein Proton können in den Quantenzahlen übereinstimmen. Auch zwei Elektronen können in den Quantenzahlen übereinstimmen, wenn sie nur weit genug voneinander entfernt sind, so dass sie nicht unbemerkt die Plätze tauschen können.

Für Bosonen gilt das Pauli-Prinzip nicht. Das Plus in Gl. 6.6 stört nicht, wenn  $n = n'$ .

Eine Folge des Pauli-Prinzips ist, dass sich in einem Atom mit  $Z$  Protonen und damit auch  $Z$  Elektronen nicht alle Elektronen im Grundzustand  $1s$  befinden können. Man füllt die Zustände in aufsteigender Reihenfolge auf, bis alle Elektronen untergebracht sind. Dabei darf kein Zustand doppelt besetzt sein, so dass wir die  $Z$  energetisch niedrigsten Zustände besetzen. Die chemischen Eigenschaften eines Elements ergeben sich dann aus den letzten besetzten und den ersten unbesetzten Zuständen des Atoms.

Fermionen	
Elektron e <sup>-</sup>	1/2
Proton p	1/2
Neutron n	1/2
Neutrino $\nu$	1/2
Omega $\Omega^-$	3/2

Bosonen	
Pion $\pi^0$	0
$\alpha$ -Teilchen	0
Photon $\gamma$	1
Deuteron d	1
Graviton	2

Abbildung 6.2: Beispiele für Fermionen und Bosonen und deren Spin

## Näherung der unabhängigen Elektronen

Wie findet man diese energetisch niedrigsten Zustände? Zunächst müssen wir berücksichtigen, dass die Kernladung nun  $Z$  ist und nicht mehr eins wie beim Wasserstoffatom. Überall dort, wo im letzten Kapitel ein Term  $e^2$  vorkam, müsste man nun  $Z e^2$  schreiben.<sup>2</sup> Damit ist

$$E_n \propto Z^2 \quad . \quad (6.9)$$

Das berücksichtigt aber nur die Ladung im Kern. Die Ladung der Elektronen, die zum Wasserstoff hinzukommen, ist aber auch  $Z - 1$ , also nicht wirklich kleiner.<sup>3</sup> Wir können sie nicht vernachlässigen. Eigentlich müssten wir die

<sup>2</sup> Das ist im Potential  $U$ , den Eigenenergien  $E_n$ , dem Bohrschen Radius  $a_B$  und der Feinstrukturkonstanten  $a$

<sup>3</sup> Das ist der Unterschied zu einem Planetensystem. Dort ist die Masse aller Planeten zusammen viel kleiner als die der Sonne.

### Schrödinger-Gleichung mit dem Potential

$$U(r_1, r_2, \dots, r_Z) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^Z \left[ \frac{Z}{r_i} - \sum_{j=1}^{i-1} \frac{1}{|r_i - r_j|} \right] \quad (6.10)$$

lösen. Das ist näherungsweise möglich, aber nicht einfach und Thema der Vielteilchen-Quantenmechanik. Hier machen wir, wie fast überall, die *Näherung der unabhängigen Elektronen*. Wir nehmen an, dass sich jedes Elektron in einem effektiven Potential bewegt, das aus der Kernladung und einer Wolke der übrigen Elektronen besteht. Diese Elektronenwolke schirmt den Kern etwas ab. Ein sehr weit außen befindliches Elektron erfährt dann quasi nur noch eine einzige positive Restladung, alles andere ist abgeschirmt. Ganz innen sieht das Elektron dann einen Kern der Ladung  $Z$ . Das abgeschirmte Coulombpotential ist also

$$U(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} \cdot \begin{cases} Z & \text{für } r \rightarrow 0 \\ 1 & \text{für } r \rightarrow \infty \end{cases}. \quad (6.11)$$

Alle Abhängigkeiten der Form  $|r_i - r_j|$  werden vernachlässigt. Die Abbildung 6.3 zeigt ein solches Potential für Lithium. Das 2s-Elektron erfährt außen ein Potential, das dem des Wasserstoffatoms sehr ähnlich ist ( $\propto -1/r$ ). Nach innen geht es jedoch in das von  $\text{Li}^{2+}$  über, also einem dreifach positiv geladenen Kern ( $\propto -3/r$ ). Dies kann über eine effektive Kernladungszahl  $Z_{\text{eff}}(r)$  modelliert werden.

Wie beim Wasserstoffatom handelt es sich um ein Zentralpotential. Die Winkelabhängigkeit der Lösungen ist daher identisch. Der Radialanteil der Wellenfunktion ändert sich etwas. Die Eigenenergien verschieben sich quadratisch mit steigendem  $Z$  zu negativeren Werten, da das Potential viel negativer wird. Gleichzeitig werden aber auch mehr Elektronen eingefüllt, so dass der höchste besetzte Zustand mit steigendem  $Z$  weiter vom Grundzustand entfernt ist. Wir werden sehen, dass sich diese beiden Effekte nahezu ausgleichen.

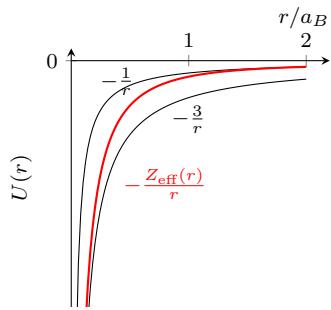


Abbildung 6.3: Abgeschirmtes Coulombpotential am Beispiel von Li.

### Einfluss des Bahn-Drehimpulses

Im vorigen Kapitel haben wir gesehen, dass die Wellenfunktionen mit dem maximalen  $l$  bei gegebener Hauptquantenzahl  $n$ , also  $l = n - 1$ , am kreisförmigsten sind und zu einem Maximum in der radialen Aufenthaltswahrscheinlichkeit führen, das gut durch den zugehörigen Bohrschen Bahnradius  $n \cdot a_B$  beschrieben wird. Wellenfunktionen mit kleinerem  $l$  beschreiben Elektronen mit elliptischeren Bahnen, die sich mit größerer Wahrscheinlichkeit weiter innen befinden. Zustände mit kleinem  $l$  sind daher energetisch niedriger als Zustände mit großem  $l$ . Diese Unterschiede sind größer als die der im letzten Kapitel beschriebenen Spin-Bahn-Kopplung, die ebenfalls die  $l$ -Entartung im Wasserstoffatom aufhebt.

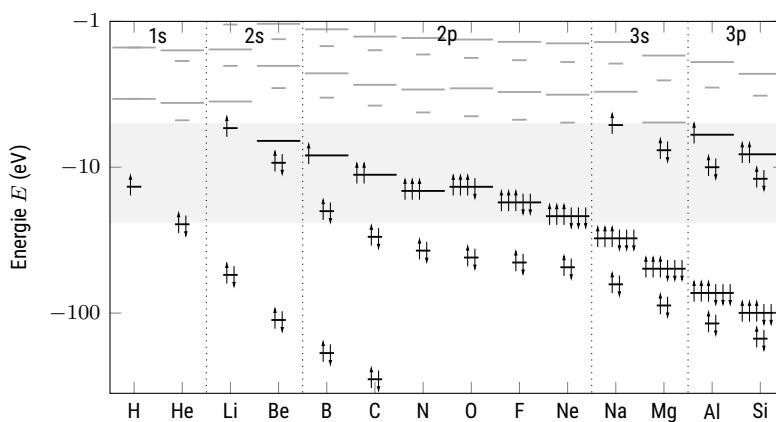
Berechnet man die Summe der Aufenthaltswahrscheinlichkeiten aller Einteilchen-Elektronenzustände mit gegebenem  $n$ , so ist diese kugelsymmetrisch und wird von den Elektronen mit maximalem  $l$  dominiert, d.h. von denen nahe der Bohrschen Bahn. Man sagt, dass diese Elektronen mit der gleichen Hauptquantenzahl  $n$  eine *Schale* bilden, die manchmal mit den

großen Buchstaben K, L, M, N bezeichnet wird. Aufgrund der gerade beschriebenen Drehimpulsabhängigkeit spaltet sich jede Schale in  $n$  Unterschalen auf, die manchmal mit römischen Ziffern bezeichnet werden. In jede Unterschale passen nach dem Pauli-Prinzip  $2(2l + 1)$  Elektronen, da es  $2l + 1$  mögliche Werte der magnetischen Quantenzahl  $m_l$  gibt und dann noch je zwei Möglichkeiten für die Orientierung  $m_s = \pm 1/2$  des Spins. In jeder Schale befinden sich  $2n^2$  Zustände.

Empirisch zeigt sich, dass die energetische Anordnung der Unterschalen und damit die Reihenfolge des Auffüllens der Elektronen mit steigendem  $n + l$  erfolgt. Bei Unterschalen mit gleichem  $n + l$  werden die mit kleinerem  $n$  zuerst aufgefüllt. Dies ist in Abbildung 6.4. Man erkennt auch, dass sich die Reihenfolge der Unterschalen mit der Kernladungszahl ändert, unsere einfachen Regeln also nicht alles erfassen.

## Das Periodensystem der Elemente

Die chemischen Eigenschaften der Elemente werden wesentlich durch die Anzahl und die Bindungsenergie der Elektronen in der noch nicht vollständig gefüllten Schale bestimmt. Diese Elektronen werden als Valenzelektronen bezeichnet, da sie die Wertigkeit des Elements bestimmen. Sehr häufig ist dies auch die äußerste, also die energiereichste Schale. Da jede Unterschale nur  $2(2l + 1)$  Elektronen aufnehmen kann, sind die chemischen Eigenschaften periodisch in der Kernladungszahl  $Z$ . Daraus ergibt sich das Periodensystem der Elemente. Abbildung 6.5 zeigt die experimentell bestimmte energetische Lage und Besetzung der Zustände der ersten Elemente des Periodensystems. Die Energie besetzter Zustände wird bestimmt, indem ein Elektron durch ein Röntgenphoton aus einem solchen Zustand herausgeschlagen wird (XPS). Die Energie unbesetzter Zustände kann bestimmt werden, indem ein Valenzelektron zu einem solchen Zustand angeregt und die Übergangsenergie bestimmt wird.



**Wasserstoff (H)** Das Wasserstoffatom besitzt nur ein Elektron, das sich im 1s-Zustand bei  $-13,6$  eV befindet.

**Helium (He)** Helium hat zwei Protonen. Die Energie des 1s-Zustandes wäre daher eigentlich um den Faktor  $n^2 = 4$  negativer als die des Wasser-

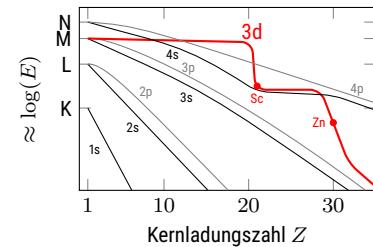


Abbildung 6.4: Schematische Verschiebung der Zustände mit steigender Kernladungszahl. Zwischen der 4s und 4p-Schale wird bei den Elementen Sc ( $Z = 21$ ) bis Zn ( $Z = 30$ ) die 3d-Schale gefüllt.

Abbildung 6.5: Verlauf der Zustände und deren Besetzung.

stoffs, also -54,4 eV. Die beiden Elektronen stoßen sich aber ab, so dass sie im Potential weiter außen liegen, also etwas weniger negativ. Damit liegt der 1s-Zustand bei etwa -24,6 eV. Man schreibt die *Elektronenkonfiguration* als  $1s^2$ , wobei die hochgestellte Zahl die Anzahl der Elektronen in der 1s-Schale angibt. Nach dem Pauli-Prinzip haben die beiden Elektronen entgegengesetzten Spin. Helium ist ein Edelgas, da seine voll besetzte 1s-Schale energetisch relativ weit von der Ionisationsgrenze bei  $E = 0$  entfernt ist.

**Lithium (Li)** Da die 1s-Schale voll besetzt ist, muss das dritte Elektron in die 2s-Schale gehen. Lithium hat also nur ein Valenzelektron, das nur schwach gebunden ist (5,4 eV). Lithium ist daher chemisch sehr reaktionsfreudig.

**Kohlenstoff (C)** Kohlenstoff hat die Elektronenkonfiguration  $1s^2 2s^2 2p^2$  oder abgekürzt  $[He]2s^2 2p^2$ . In der 2p-Schale befinden sich also 2 Elektronen. Während bei zwei Elektronen in einer s-Schale der Spin immer entgegengesetzt sein muss, ist dies in einer p-Schale nicht mehr notwendig, es gibt sogar 3 verschiedene Werte für  $m_l$ . Die *Hund'sche Regel* bestimmt, in welcher Reihenfolge diese insgesamt 6 Zustände der p-Schale besetzt werden: Zunächst haben alle Elektronen die gleiche Spinausrichtung, erst das 4. Elektron (bei Sauerstoff) hat die entgegengesetzte. Wie wir später sehen werden, wird dadurch der Gesamtspin maximiert. Die Hund'sche Regel ist nur eine Abkürzung für eine Energiebetrachtung. Wenn die Elektronen den gleichen Spin haben, sind sie viel weiter voneinander entfernt (siehe Beispiel am Anfang des Kapitels). Dadurch verringert sich die Energie ihrer gegenseitigen Coulomb-Abstoßung.

**Fluor (F)** Beim Fluor befinden sich 7 Elektronen in der 2p-Schale. Für die Edelgaskonfiguration fehlt noch eines. In chemischen Reaktionen nimmt Fluor daher gerne ein weiteres Elektron auf, um die Schale zu vervollständigen.

**Neon (Ne)** Bei Neon ist die 2p-Schale vollständig besetzt. Auch dies ist eine der stabilen Edelgaskonfigurationen.

**Natrium (Na)** Bei Natrium wiederholt sich eigentlich alles analog zu Lithium. Auch hier befindet sich nur ein Valenzelektron in einer s-Schale, hier einer 3s-Schale. Hauptgruppe geben bei chemischen Reaktionen gerne Elektronen ab.

Diese Periodizität findet sich in vielen chemischen Eigenschaften wieder. Abbildung 6.6 zeigt sie für die Ionisierungsenergie, d. h. den Abstand des höchsten besetzten Zustandes vom Vakuum. Eine ähnliche Periodizität findet sich auch für das Atomvolumen.

## Viele Drehimpulse

Für das Wasserstoffatom haben wir die Spin-Bahn-Kopplung besprochen, d.h. den Energiebeitrag des Spins des Elektrons im Magnetfeld, der sich aus der Bahn ergibt. Bei Mehrelektronenatomen hat jedes Elektron einen Spin  $s_i$  und

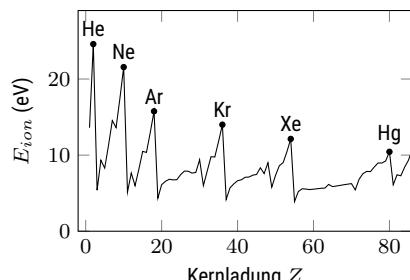


Abbildung 6.6: Ionisationsenergie der ersten Elemente (Daten aus dem Julia-Paket Mendeleev.jl). Die gefüllten Schalen der Edelgase sind besonders stabil.

einen Bahndrehimpuls  $\mathbf{l}_i$ . Jede Kombination  $s_i \cdot l_i$  liefert einen Energiebeitrag. Das ist zunächst unübersichtlich. Glücklicherweise lassen sich viele Atome sehr gut durch einen der beiden einfachen Grenzfälle beschreiben. Dazu müssen wir zunächst den Gesamtspin und den Gesamtdrehimpuls einführen und auch die Addition von Drehimpulsen in der Quantenmechanik etwas genauer betrachten.

## Addition von Drehimpulsen

Im letzten Kapitel haben wir den Drehimpuls  $\mathbf{j}$  als  $\mathbf{j} = \mathbf{l} + \mathbf{s}$  eingeführt und die Eigenschaften von  $\mathbf{j}$  beschrieben. Hilfreich war dabei, dass der Spin eines einzelnen Elektrons nur in zwei Richtungen zeigen kann, nach oben oder nach unten. Der (bald eingeführte) Gesamtspin  $\mathbf{S}$  kann größer sein und damit verschiedene Richtungen einnehmen. Deshalb müssen wir die Addition von Drehimpulsen etwas genauer betrachten. Ich verwende hier die Variablen  $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ , also die Großbuchstaben des bald eingeführten Gesamtspins. Das funktioniert aber auch mit zwei beliebigen Drehimpulsvektoren.

Angenommen, wir kennen von zwei Vektoren  $\mathbf{S}$  und  $\mathbf{L}$  die Länge (Quantenzahl  $S$  und  $L$ ) und die z-Komponente (Quantenzahl  $m_S$  und  $m_L$ ). Was können wir damit über den Vektor  $\mathbf{J}$  und seine Quantenzahlen  $J$  und  $m_J$  aussagen? Der Anhang A gibt die Antwort etwas ausführlicher im Formalismus der Quantenmechanik. Hier die Kurzfassung:

Die Längen aller drei Vektoren  $\mathbf{S}$ ,  $\mathbf{L}$  und  $\mathbf{J}$  können gleichzeitig ohne Unschärfe gemessen werden, zusammen aber nur die Orientierungsquantenzahl  $m_J$  des Summenvektors. Die Orientierungsquantenzahlen  $m_S$  und  $m_L$  unterliegen nach der Messung von  $J$  einer Unschärfe, ähnlich wie im letzten Kapitel die x- und y-Komponente des Bahndrehimpulses  $l_x$  und  $l_y$ .

Die neue Orientierungs-Quantenzahl  $m_J$  ist gerade die Summe der Einzeln-Orientierungs-Quantenzahlen

$$m_J = m_L + m_S \quad . \quad (6.12)$$

Wenn  $m_L$  und  $m_S$  bekannt sind, kann  $m_J$  berechnet werden. Kennt man aber nur  $m_J$ , dann ist die Aufteilung in  $m_L$  und  $m_S$  unbestimmt. Für die neue Gesamt-Längenquantenzahl  $J$  gilt

$$|L - S| \leq J \leq L + S \quad . \quad (6.13)$$

Mehr lässt sich dazu leider nicht sagen. Es ist etwas unbefriedigend, die Summe von zwei Vektoren nicht nennen zu können, obwohl man beide Summanden kennt. Allerdings kennt man die Ausgangs-Vektoren nicht vollständig. Die unbekannte xy-Komponenten sind gerade der Ursprung dieses Spielraums im Wert von  $J$ .

## 'Gute' Quantenzahlen

Eine Quantenzahl wird als 'gute' Quantenzahl bezeichnet, wenn sie eine Konstante der Bewegung ist, also erhalten bleibt. Im Fall der Drehimpulsaddition sind dies  $L$ ,  $S$ ,  $J$  und  $m_J$ , aber nicht mehr  $m_S$  und  $m_L$ . Diese waren früher gute Quantenzahlen, bevor wir einen Energiebeitrag proportional zu  $\mathbf{S} \cdot \mathbf{L}$

erlaubten. Wenn wir das zulassen, dann ist die Aufteilung zwischen  $m_S$  und  $m_L$  nicht mehr zeitlich konstant, und diese Quantenzahlen sind nicht mehr 'gut', sie helfen nicht mehr, das System zu beschreiben. Die Gesamtzahl der guten Quantenzahlen bleibt jedoch erhalten. Vor der Kopplung waren es noch  $m_S$  und  $m_L$ , nachher  $J$  und  $m_J$ , jeweils zusätzlich zu  $L$  und  $S$ . Ebenso muss durch die Kopplung die Anzahl der Zustände, d.h. die Anzahl der möglichen Kombinationen von Quantenzahlen, erhalten bleiben.

### Geometrische Interpretation

Bei der Kopplung von Spin und Bahndrehimpuls gibt es einen Energiebeitrag des Spins im Magnetfeld der Bahnbewegung. Klassisch würde dieser vom Winkel zwischen den beiden abhängen. Dieser Winkel ist aber nicht die Quantenzahl, sondern das sich aus  $S$ ,  $L$  und  $J$  bildende Dreieck wird vollständig durch die Längen der Seiten bestimmt. Das beinhaltet den Winkel zwischen  $S$  und  $L$ , aber auch deren Amplitude. Gleichzeitig ist nur  $m_J$  eine gute Quantenzahl. Bei einer Messung wie im Stern-Gerlach-Experiment spielt also nur die Orientierung von  $J$  eine Rolle. Die Spitze von  $J$  kann wieder auf einem Kreis in der xy-Ebene liegen, solange die Länge von  $J$  erhalten bleibt. Bei  $S$  und  $L$  ist nun aber *nur* die Länge eine gute Quantenzahl, die z-Komponenten nicht mehr. Die Spitze von  $S$  kann damit auf einem Kreis liegen, dessen Symmetriechse durch  $J$  gegeben ist. Alles andere ist unbekannt, kann nicht gleichzeitig gemessen werden.

### Gesamtspin

Nun soll endlich der Gesamtspin  $S$  eingeführt werden. Er ist die Summe der Spins aller Elektronen eines Atoms

$$S = \sum_{i=1}^Z s_i . \quad (6.14)$$

Analog gilt das auch für den Gesamt-Bahndrehimpuls  $L$ . Betrachten wir hier zunächst einmal nur zwei Elektronen  $i = 1, 2$ . Es ist

$$s_{1,2} = \frac{1}{2} \quad \text{und} \quad m_{s,1,2} = \pm \frac{1}{2} . \quad (6.15)$$

Welche Werte können nun die Quantenzahlen  $S$  und  $m_S$  der Summe annehmen? Die magnetische Quantenzahl  $m_S = m_{s,1} + m_{s,2}$  ist einfach und in nebenstehender Tabelle skizziert.

Falls  $m_{s,1} = m_{s,2}$ , also  $|m_S| = 1$ , dann muss auch  $S = 1$  sein, da  $S$  nie kleiner als  $m_S$  sein kann. Dies sind die Zustände  $(S, m_S) = (1, 1) = \uparrow\uparrow$  und  $(S, m_S) = (1, -1) = \downarrow\downarrow$ . Die Pfeile zeigen in dieser Darstellung die  $m_{s,i}$ -Quantenzahlen als up oder down an.

Damit verbleiben noch die beiden Fälle  $m_{s,1} = -m_{s,2}$ , also die Diagonale in der Tabelle. Daraus müssen sich die verbleibenden Kombinationen von  $S$  und  $m_S$  ergeben, nämlich  $(S, m_S) = (0, 0)$  und  $(1, 0)$ . Die Gesamtzahl der Zustände passt schon einmal. Wie oft in der Quantenmechanik, wenn die Zuordnung nicht einfach entschieden werden kann, werden hier wieder die symmetrische und antisymmetrische Superposition der Ausgangszustände, also

	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
$+\frac{1}{2}$	0	1
$-\frac{1}{2}$	-1	0

Abbildung 6.7: Die möglichen Kombinationen von  $m_{s,1}$  und  $m_{s,2}$  zu  $m_S = m_{s,1} + m_{s,2}$ .

der Einträge in der Matrix, gebildet. Welche davon wird  $(S, m_S) = (1, 0)$ ? Die schon gefundenen Zustände  $(S, m_S) = (1, \pm 1)$  sind symmetrisch bei Vertauschen  $1 \leftrightarrow 2$ , also wird auch  $(S, m_S) = (1, 0)$  symmetrisch sein, also

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (\uparrow\downarrow + \downarrow\uparrow) . \quad (6.16)$$

Damit gibt es einen anti-symmetrischen Zustand mit  $S = 0$ ,

$$(S, m_S) = (0, 0) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\uparrow\downarrow - \downarrow\uparrow) \quad (6.17)$$

und drei symmetrische mit  $S = 1$

$$(S, m_S) = (1, +1) = \uparrow\uparrow \quad (6.18)$$

$$(1, 0) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\uparrow\downarrow + \downarrow\uparrow) \quad (6.19)$$

$$(1, -1) = \downarrow\downarrow . \quad (6.20)$$

Da es nur einen anti-symmetrischen Zustand gibt, wird dieser als *Singulett* und die anderen als *Triplet* bezeichnet. Generell gibt es, wie immer bei Drehimpulsen, bei einer Quantenzahl  $S$  insgesamt  $2S + 1$  mögliche Werte von  $m_S$ , also mögliche Zustände.

### Geometrische Interpretation

Wie kann man sich vorstellen, dass die Addition von zwei Vektoren gleicher Länge aber unterschiedlicher Orientierungs-Quantenzahl  $m_i$  einmal zu einem Vektor der Länge Null und einmal zu einem Vektor der beinahe doppelten Länge führt? Ein Teil der Wahrheit sind die nicht gleichzeitig messbaren anderen Vektor-Komponenten.<sup>4</sup> Die Spitze beider Vektoren liegt auf eine Kreis. Wenn die Position 'in Phase' ist, dann addieren sie sich zu einem Vektor mit verschwindender z-Komponente und der Länge  $\hbar\sqrt{2}$ , was in diesem Bild dem Zustand  $(S, m_S) = (1, 0)$  entspricht. Wenn die beiden Ausgangs-Vektoren 'außer Phase' sind, dann addieren sie sich zu Null, ergeben also  $(S, m_S) = (0, 0)$ . Bei bekannten, aber unterschiedlichen  $m_i$ , also beispielsweise  $\uparrow\downarrow$  ist also nicht eindeutig, welcher Summenvektor sich ergibt. Die Eigenfunktionen des Summen-Operators  $\hat{S}$  sind nur Linearkombinationen aus  $\uparrow\downarrow$  und  $\downarrow\uparrow$ .

<sup>4</sup> Ein anderer Teil ist 'so ist die QM eben'.

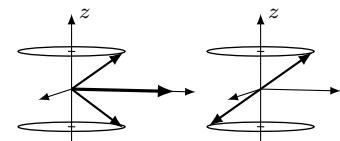


Abbildung 6.8: Die Addition von zwei Vektoren  $s = 1/2, m_s = 1/2$  und  $s = 1/2, m_s = -1/2$  kann sowohl einen Vektor  $S = 1, m_S = 0$  ergeben (links) als auch  $S = 0, m_S = 0$  (rechts).

### Volle Schalen

In der Gleichung 6.14 hatte ich für den Gesamtspin die Summe über alle Elektronen des Atoms gebildet. Das ist zwar richtig, aber unnötig. Zum Glück ist der Gesamtspin bei vollständig gefüllten Schalen gleich Null. Der Gesamtdrehimpuls ist ebenfalls Null. Das liegt daran, dass die möglichen Werte von  $m_S$  und  $m_L$  immer symmetrisch um Null sind. Wenn alle beitragen, heben sich die beiden Vorzeichen gegenseitig auf und die Summe ist Null. Daher müssen zur Berechnung des Gesamtspins  $S$  und des Gesamtbahndrehimpulses  $L$  nur die Valenzelektronen, also nur die teilweise gefüllten Schalen, betrachtet werden. Die Edelgase haben also im Grundzustand  $S = L = 0$ .

## LS-Kopplung und Hund'sche Regeln

Nun haben wir alle Bausteine beisammen und können diskutieren, wie die vielen Spin- und Bahndrehimpulse eines Mehrelementkerns miteinander wechselwirken. Bei 'leichten' Atomkernen folgt dies meist der LS-Kopplung. Die Hierarchie der Wechselwirkungsenergien ist dabei so, dass zunächst alle Valenzelektronen einen Gesamtspin  $S$  und einen Gesamtbahndrehimpuls  $L$  bilden. Die Wechselwirkung zwischen den Spins ist am stärksten. Das Atom versucht, den Gesamtspin zu maximieren, d.h. möglichst viele Elektronen in den gleichen Spinzustand zu bringen, z.B.  $\uparrow$ . Erst wenn es keine weiteren Zustände mit  $m_s = +1/2$  mehr gibt, werden die Zustände mit  $m_s = -1/2$  besetzt, wodurch  $S$  wieder kleiner wird. Dies ist die *erste Hund'sche Regel*, aber eigentlich eine Folge der Coulomb-Abstoßung der Elektronen. Wenn die Spins gleich sind, ist die Wellenfunktion so, dass die Elektronen sich an Orten befinden, die weiter voneinander entfernt sind.

Der nächste Schritt in der Energierangfolge ist die Wechselwirkung der Bahndrehimpulse. Die zweite Hund'sche Regel fordert ein maximales  $L$ . Dies ist wiederum auf die Coulomb-Abstoßung der Elektronen zurückzuführen. Wenn sich die  $m_l$  der Wellenfunktionen unterscheiden, dann tendieren die Elektronen dazu, weiter voneinander entfernt zu sein, wie z.B. bei den 3D-Isoflächen im letzten Kapitel.

Erst danach folgt die Spin-Bahn-Kopplung mit dem kleinsten Energiebeitrag. Hier orientiert sich der Gesamtspin  $S$  relativ zum Gesamtbahndrehimpuls  $L$ . Deshalb wird die LS-Kopplung mit Großbuchstaben geschrieben. Die Spin-Bahn-Kopplung bevorzugt ein kleines  $J$ , wenn die Schale weniger als halb gefüllt ist. Wenn die Schale mehr als halb gefüllt ist, wird ein möglichst großes  $J$  bevorzugt. Dies ist die dritte Hund'sche Regel und stammt aus der Energie proportional zu  $S \cdot L$ .

## jj-Kopplung

Der Vollständigkeit halber sei hier noch die jj-Kopplung erwähnt. Sie tritt bei 'schweren' Atomen auf. Mit zunehmender Kernladungszahl  $Z$  nimmt das Magnetfeld am Ort des Elektrons zu, das durch die scheinbare Kernbewegung verursacht wird. Damit gewinnt die Spin-Bahn-Kopplung in der Energierangfolge an Bedeutung. In diesem Fall ist die Kopplung zwischen dem Spin  $s$  eines einzelnen Elektrons und seinem Bahndrehimpuls  $l$  der wichtigste Energiebeitrag. Diese beiden koppeln für jedes Elektron zu einem Einzel-Elektron- $j$ . Erst danach koppeln die vielen  $j$  der Elektronen zu einem Gesamt- $J$ , um die Abstoßung der Elektronen zu verringern. Deshalb schreibt man jj-Kopplung klein.

## Beispiel: Helium

Helium hat zwei Elektronen, die sich im Grundzustand beide im Ein-Teilchen-Zustand  $1s$  befinden. Der Gesamtdrehimpuls ist  $L = 0$ , da beide  $l = 0$  sind.

Wie groß ist hier der Gesamtspin  $S$ ? Ein Argument ist, dass volle Schalen

nichts beitragen, also ist  $S = 0$ . Das andere ist, dass die Gesamtwellenfunktion wegen des Pauli-Prinzips anti-symmetrisch sein muss. Da der Ortsanteil für beide Elektronen gleich ist, nämlich die 1s-Wellenfunktion, muss der Spinnanteil zur Antisymmetrie beitragen. Der antisymmetrische Spinzustand ist also der Singulettzustand mit  $S = 0$ .

Das Gesamt- $J$  kann dann nur noch  $J = L + S = 0$  sein. Analog zu den Ein-Elektron-Zuständen, die als '1s' usw. geschrieben werden, schreibt man die Mehrelektronenzustände als Termsymbol

$$n^{2S+1}L_J \quad (6.21)$$

wobei für  $L$  die gleichen Buchstaben wie für  $L$  verwendet werden, jedoch in Großbuchstaben. Man gibt nicht  $S$  an, sondern die Multiplizität  $2S + 1$ . Daher auch die Bezeichnungen Singulett (1) und Triplet (3). Der Grundzustand von Helium ist<sup>5</sup> also  $1^1S_0$ . Einen Triplet-Grundzustand  $1^3S_0$  kann es nicht geben.

<sup>5</sup> sprich 1-Singulett-S-0

In den energetisch niedrigsten angeregten Zuständen ändert nur ein Elektron seine Quantenzahl, was auf die sehr große Energielücke von 1s bis 2s zurückzuführen ist. Um zwei Elektronen nach 2s anzuregen, muss wesentlich mehr Energie aufgewendet werden, als um ein Elektron zu ionisieren.

Betrachten wir den Zustand, in dem ein Elektron in 1s bleibt und das zweite nach 2p angeregt ist. Dann muss  $L = 1$  sein. Da sich die Elektronen nun in zwei verschiedenen Ortswellenfunktionen befinden, können die Spins sowohl symmetrisch (Triplet) als auch antisymmetrisch (Singulett) angeordnet sein, also  $S = 0$  oder  $S = 1$ . Die Spin-Bahn-Wechselwirkung führt dann zu einem  $J$ , das in Einerschritten zwischen  $|L - S|$  und  $L + S$  liegen muss. Die Tabelle zeigt die sich daraus ergebenden Termsymbole.

Wie wir später sehen werden, können optische Übergänge nur zwischen zwei Zuständen gleicher Multiplizität stattfinden. Der Gesamtspin  $S$  darf sich dabei nicht ändern. Da der Grundzustand ein Singulett-Zustand ist, können die Zustände  $2^3P_J$  noch in den tieferen  $2^3S_1$  übergehen, aber nicht weiter. Dieser untere Tripletzustand  $2^3S_1$  ist also metastabil, d.h. über einen längeren, aber nicht unendlich langen Zeitraum stabil.

$L$	$S$	$J$	Symbol
1	0	1	$2^1P_1$
1	1	0	$2^3P_0$
1	1	1	$2^3P_1$
1	1	2	$2^3P_2$

Abbildung 6.9: Mögliche Zustände ausgehend von Einteilchenzustand 1s2p.

## Weitere Beispiele

Betrachten wir einige weitere Beispiele für die Anwendung der Hundschenschen Regel und der zugehörigen Termsymbole. Wie wir im Kapitel über die Wechselwirkung mit Licht sehen werden, sind die Symbole so gewählt, dass sie die spektroskopisch relevanten Informationen enthalten, also gut anwendbar sind.

**Lithium** Die Elektronenkonfiguration ist [He]2s<sup>1</sup>. Es gibt nur ein Valenzelektron, also  $L = 0$  und  $S = J = 1/2$ . Das Termsymbol des Grundzustandes ist daher  $2^2S_{1/2}$ .

**Beryllium** Das hinzukommende Elektron muss den entgegengesetzten Spin haben, um noch in die 2s-Unterschale zu passen. Insgesamt muss dies ein Singulett-Zustand werden, um die Antisymmetrie zu erhalten. Also  $L = 0$  und  $S = J = 0$  und somit  $2^1S_0$ .

*Bor* Mit Bor beginnt die 2p-Unterschale. Dieses neue Elektron hat  $S = 1/2$  und  $L = 1$ . Da die Schale weniger als halb voll ist, wird das niedrigere  $J$  bevorzugt, also  $J = L - S = 1/2$ . Insgesamt ist das Termsymbol  $2^2P_{1/2}$ .

*Kohlenstoff* Kohlenstoff hat zwei Elektronen in 2p. Beide Elektronen haben die gleiche Spinausrichtung, um  $S$  auf  $S = 1$  zu maximieren. Beide Elektronen haben  $l = 1$ , aber die  $m_l$  sind unterschiedlich (sonst würde das Pauli-Prinzip verletzt). Die  $m_l$  sind so gewählt, dass  $L$  maximal wird, d.h. ein Elektron mit  $m_l = 1$  und eines mit  $m_l = 0$ . Damit ist der Gesamtbahndrehimpuls  $L = 1$ . (Für  $L = 2$  müssten sich beide Elektronen im Zustand  $m_l = 1$  befinden).  $J$  wird minimal mit  $J = L - S = 0$ . Das Termsymbol lautet daher  $2^3P_0$ .

*Stickstoff* Jetzt sind 3 Elektronen in 2p. Alle haben die gleiche Spinausrichtung, um  $S$  zu maximieren, also  $S = 3/2$ . Die  $m_l$  decken den ganzen Bereich  $m_l = -1, 0, 1$  ab, so dass die Summe  $L = 0$  ist. Damit ist auch  $J = S \pm L = 3/2$  und das Termsymbol  $2^4S_{3/2}$ .

*Sauerstoff* Das vierte Elektron muss einen anderen Spin haben, sonst passt es nicht mehr in die 2p-Unterschale. Damit heben sich zwei Spins auf und es bleibt nur  $S = 1$ . Das vierte Elektron liefert aber einen Beitrag zum Bahndrehimpuls, der dann  $L = 1$  ist. Die Schale ist nun mehr als halb voll, und  $J$  will mit  $J = L + S = 2$  maximal werden. Das Termsymbol ist  $2^3P_2$ .

*Fluor* Ein weiteres Elektron in 2p. Nur ein Spin bleibt ungepaart,  $S = 1/2$ . Das letzte Elektron hat  $m_l = 0$ , also bleibt  $L = 1$ . Das maximale  $J$  ist  $J = L + S = 3/2$ , zusammen also  $2^2P_{3/2}$ .

*Neon* Das Edelgas Neon ist in dieser Hinsicht langweilig. Die 2p-Schale ist voll besetzt und  $S = L = J = 0$  bzw.  $2^1S_0$ .

## Zusammenfassung

Schreiben Sie hier ihre persönliche Zusammenfassung des Kapitels auf. Konzentrieren Sie sich auf die wichtigsten Aspekte.

## Literatur

- Demtröder, Wolfgang (2016). *Experimentalphysik. Atome, Moleküle und Festkörper*. 5., neu bearbeitete und aktualisierte Auflage. Bd. 3. Berlin [u.a.]: Springer. [↗](#).
- Harris, Randy (2013). *Moderne Physik*. Pearson. [↗](#).
- Heintze, Joachim (2019). *Band 5: Quantenphysik*. Hrsg. von Peter Bock. Lehrbuch zur Experimentalphysik. Berlin: Springer. [↗](#).

# **Anhang**



# Anhang A

## Addition von Drehimpulsen

Markus Lippitz  
5. Oktober 2021

### Überblick

Der ausführliche Titel des Kapitels sollte wohl sein 'Eigenwerte und Eigenfunktionen eines Operators, der die Summe von quantenmechanischen Drehimpulsoperatoren ist'. Dieses Thema findet sich in quasi allen Büchern zur Quantenmechanik. Ich folge hier Nolting, 2006, Kap. 5.4. Mit diesem Formalismus kann man beispielsweise die möglichen Werte der Gesamtspin-Quantenzahl  $S$  bestimmen, wenn die Orientierung der Einzel-Spins bekannt ist. Oder man kann in der Atomphysik den Gesamt-Drehimpuls-Quantenzahl  $J$  aus der Spin-QZ  $S$  und der Bahndrehimpuls-QZ  $L$  bestimmen. Ebenso erhält man die Eigenfunktionen eines Singulett- oder Triplet-Zustands.

### Der Drehimpuls-Operator

In der Quantenmechanik definiert man einen Drehimpuls-Operator  $\hat{L}$ , der den Betrag eines Drehimpulses misst, sowie einen Operator  $\hat{L}_z$ , der eine der drei Vektor-Komponenten misst. Die Eigenwerte sind

$$\hat{L}^2 |l, m\rangle = \hbar^2 l(l+1) |l, m\rangle \quad \text{mit } l = 0, 1, \dots \quad (\text{A.1})$$

$$\hat{L}_z |l, m\rangle = \hbar m |l, m\rangle \quad \text{mit } m = -l, -l+1, \dots, l \quad (\text{A.2})$$

Die Quantenzahl  $m$  nennt man auch magnetische Quantenzahl (daher das Symbol), weil die z-Achse in Atomen oft durch die Richtung eines externen Magnetfelds vorgegeben ist.

Die Kommutator-Relationen sind so, dass  $\hat{L}$  und  $\hat{L}_z$  gleichzeitig messbar sind, aber die einzelnen Vektor-Komponenten nicht. Die Unschärfe in den verbleibenden Komponenten beträgt dann

$$\Delta L_x \Delta L_y \geq \frac{\hbar}{2} \left| \langle \hat{L}_z \rangle \right| \quad (\text{A.3})$$

Man kann sich einen Drehimpuls-Vektor in der Quantenmechanik also als einen Vektor der Länge  $\hbar\sqrt{l(l+1)}$  vorstellen, dessen z-Komponente  $\hbar m$  ist. Glücklicherweise ist der Maximalwert von  $m$ , also  $l$ , immer kleiner als  $\sqrt{l(l+1)}$ , und  $l+1$  immer größer als das. Die x- und y-Komponenten

ist unbekannt, bis auf dass sie gerade die erforderliche Länge des Vektors liefern müssen. Mögliche Werte dieser beiden Komponenten liegen damit auf einem Kreis in der xy-Ebene.

Es gibt nicht nur Vektoren, die einem klassischen Drehimpuls entsprechen, sondern auch anderen Größen, die sich sehr ähnlich einem Drehimpuls verhalten, wie beispielsweise der Spin. Erstere haben immer ganzzahlige Quantenzahlen  $l, m$ , letztere können auch halbzahlig sein. Immer ist der Abstand zwischen benachbarten Quantenzahlen aber eins. Ich benutze das Wort Drehimpuls hier immer als Oberbegriff für beides.

## Addition von Drehimpulsen

Jetzt haben wir zwei Sätze von Drehimpuls-artigen Operatoren, und kennen deren Eigenwerte und Eigenfunktionen, also

$$\hat{L}_1^2 |l_1, m_1\rangle = \hbar^2 l_1(l_1 + 1) |l_1, m_1\rangle \quad \hat{L}_{z,1} |l_1, m_1\rangle = \hbar m_1 |l_1, m_1\rangle \quad (\text{A.4})$$

$$\hat{L}_2^2 |l_2, m_2\rangle = \hbar^2 l_2(l_2 + 1) |l_2, m_2\rangle \quad \hat{L}_{z,2} |l_2, m_2\rangle = \hbar m_2 |l_2, m_2\rangle \quad (\text{A.5})$$

Wir können dann Summen-Operatoren bilden

$$\hat{L} = \hat{L}_1 + \hat{L}_2 \quad \text{und} \quad \hat{L}_z = \hat{L}_{z,1} + \hat{L}_{z,2} \quad (\text{A.6})$$

Diese neuen Operatoren sind glücklicherweise wieder Drehimpuls-Operatoren, folgen also den üblichen Anforderungen der Quantenmechanik an solche Operatoren in Bezug auf die Kommutator-Relationen und die Form der Eigenwerte. Die Frage ist nun, wie man aus bekannten Eigenwerten  $l_i, m_i$  und dazugehörigen Eigenfunktionen auf die neuen Eigenwerten  $l, m$  der Summen-Operatoren schließen kann, und welche Werte eigentlich gleichzeitig messbar sind.

Man findet, dass die Gesamt-Länge zusammen mit den beiden Einzel-Längen, aber nur mit der Orientierung des Gesamt-Drehimpulses gleichzeitig messbar ist. Gute<sup>1</sup> Quantenzahlen sind also

$$|l_1, l_2; l, m\rangle \quad (\text{A.7})$$

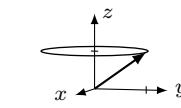


Abbildung A.1: Skizze eines Drehimpulsvektors mit unbekannter xy-Komponente.

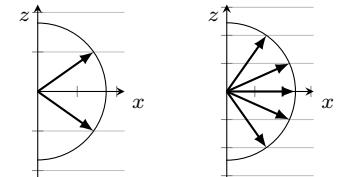


Abbildung A.2: Mögliches Orientierung von Drehimpuls-ähnlichen Vektoren mit  $l = 1/2$  (links) und  $l = 2$  (rechts). Der Abstand der Hilfslinien beträgt  $1/2\hbar$  bzw.  $1\hbar$ .

Für die neue Gesamt-Länge gilt

$$|l_1 - l_2| \leq l \leq l_1 + l_2 \quad (\text{A.9})$$

Mehr lässt sich dazu leider nicht sagen. Es ist etwas unbefriedigend, die Summe von zwei Vektoren nicht nennen zu können, obwohl man beide Summanden kennt. Allerdings kennt man die Ausgangs-Vektoren nicht vollständig. Die unbekannte xy-Komponenten sind gerade der Ursprung dieses Spielraums im Wert von  $l$ .

<sup>1</sup> 'Gut' ist in diesem Zusammenhang ein Fachbegriff und bedeutet 'Konstante der Bewegung', also unveränderlich.

### Beispiel: $\vec{J} = \vec{S} + \vec{L}$

Was bedeutet es, dass die guten Quantenzahlen  $|l_1, l_2; l, m\rangle$  sind? Ich möchte das mit dem Beispiel der Addition von Bahndrehimpuls  $\vec{L}$  und Spin  $\vec{S}$  zum Gesamtdrehimpuls  $\vec{J}$  diskutieren (und passe dabei die Bezeichnungen leicht an). Gute Quantenzahlen sind also  $|L, S; J, m_J\rangle$ . Die großen Buchstaben sind die Quantenzahlen, die die Länge der Vektoren in der Form  $\hbar\sqrt{l(l+1)}$  angeben,  $m_J$  ist die magnetische Quantenzahl zu  $J$ .

Bei der Kopplung von Spin und Bahndrehimpuls gibt es einen Energiebeitrag des Spins im Magnetfeld der Bahnbewegung. Klassisch würde dieser vom Winkel zwischen den beiden abhängen. Dieser Winkel ist aber nicht die Quantenzahl, sondern das sich aus  $\vec{S}$ ,  $\vec{L}$  und  $\vec{J}$  bildende Dreieck wird vollständig durch die Längen der Seiten bestimmt. Das beinhaltet den Winkel zwischen  $\vec{S}$  und  $\vec{L}$ , aber auch deren Amplitude. Gleichzeitig ist nur  $m_J$  eine gute Quantenzahl. Bei der Wechselwirkung mit einem äußeren Feld spielt also nur die Orientierung von  $\vec{J}$  eine Rolle. Die Spitze von  $\vec{J}$  kann wieder auf einem Kreis in der xy-Ebene liegen, solange die Länge von  $\vec{J}$  erhalten bleibt. Bei  $\vec{S}$  und  $\vec{L}$  ist nun aber *nur* die Länge eine gute Quantenzahl, die z-Komponenten nicht mehr. Die Spitze von  $\vec{S}$  kann damit auf einem Kreis liegen, dessen Symmetriechse durch  $\vec{J}$  gegeben ist. Alles andere ist unbekannt, kann nicht gleichzeitig gemessen werden. Insbesondere ist die Aufteilung zwischen  $m_S$  und  $m_L$  nicht fix, nur die Summe, also  $m_J$ .

### Beispiel: Addition von zwei Vektoren mit Spin 1/2

Als Beispiel wollen wir die beiden kürzesten Drehimpulse addieren, was die Zeichnungen einfacher macht. Dies entspricht der Addition von zwei Elektronen-Spins zu einem Gesamtspin. Der allgemeine Formalismus folgt dann unten. Es sei

$$l_{1,2} = \frac{1}{2} \quad \text{und} \quad m_{1,2} = \pm \frac{1}{2} \quad (\text{A.10})$$

Welche Werte können nun die Quantenzahlen  $l$  und  $m$  der Summe annehmen? Die magnetische Quantenzahl  $m = m_1 + m_2$  ist einfach und in nebenstehender Tabelle skizziert.

Falls  $m_1 = m_2$ , also  $|m| = 1$ , dann muss auch  $l = 1$  sein, da  $l$  nie kleiner als  $m$  sein kann. Dies sind die Zustände<sup>2</sup>  $|l, m\rangle = |1, -1\rangle$  und  $|1, +1\rangle$ .

Damit verbleiben noch die beiden Fälle  $m_1 = -m_2$ , also die Diagonale in der Tabelle. Diese müssen die Zustände  $|1, 0\rangle$  und  $|0, 0\rangle$  bilden. Die Gesamtzahl der Zustände passt schon einmal. Wie oft in der Quantenmechanik, wenn die Zuordnung nicht einfach entschieden werden kann, werden hier wieder die symmetrische und antisymmetrische Superposition der Ausgangszustände, also der Einträge in der Matrix, gebildet. Welche davon wird  $|1, 0\rangle$ ? Die schon gefundenen Zustände  $|1, \pm 1\rangle$  sind symmetrisch bei Vertauschen  $1 \leftrightarrow 2$ , also wird auch  $|1, 0\rangle$  symmetrisch sein, also

$$|1, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) \quad (\text{A.11})$$

wobei der Pfeil an Position  $i$  das Vorzeichen von  $m_i$  anzeigt. Damit gibt es einen anti-symmetrischen Zustand mit  $l = 0$ , und drei symmetrische mit

	$-\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$
$+\frac{1}{2}$	0	1
$-\frac{1}{2}$	-1	0

Abbildung A.3: Die möglichen Kombinationen von  $m_1$  und  $m_2$  zu  $m = m_1 + m_2$ .

<sup>2</sup>  $l_1$  und  $l_2$  sind nicht angegeben, weil in diesem Abschnitt immer  $1/2$ .

$$l = 1$$

$$|0, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) \quad (\text{A.12})$$

$$|1, +1\rangle = |\uparrow\uparrow\rangle \quad (\text{A.13})$$

$$|1, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) \quad (\text{A.14})$$

$$|1, -1\rangle = |\downarrow\downarrow\rangle \quad (\text{A.15})$$

Die Vorfaktoren, mit denen man die Zustände auf der linken Seite in der Basis der Zustände auf der rechten Seite darstellen kann, nennt man *Clebsch-Gordan-Koeffizienten*.

Wie kann man sich vorstellen, dass die Addition von zwei Vektoren gleicher Länge aber unterschiedlicher Orientierungs-Quantenzahl  $m_i$  einmal zu einem Vektor der Länge Null und einmal zu einem Vektor der beinahe doppelten Länge führt? Ein Teil der Wahrheit sind die nicht gleichzeitig messbaren anderen Vektor-Komponenten.<sup>3</sup> Die Spitze beider Vektoren liegt auf einer Kreis. Wenn die Position 'in Phase' ist, dann addieren sie sich zu einem Vektor mit verschwindender z-Komponente und der Länge  $\hbar\sqrt{2}$ , was in diesem Bild dem Zustand  $|1, 0\rangle$  entspricht. Wenn die beiden Ausgangs-Vektoren 'außer Phase' sind, dann addieren sie sich zu Null, ergeben also  $|0, 0\rangle$ . Bei bekannten, aber unterschiedlichen  $m_i$ , also beispielsweise  $|\uparrow\downarrow\rangle$  ist also nicht eindeutig, welcher Summenvektor sich ergibt. Die Eigenfunktionen des Summen-Operators  $\hat{L}$  sind nur Linearkombinationen aus  $|\uparrow\downarrow\rangle$  und  $|\downarrow\uparrow\rangle$ .

<sup>3</sup> Ein anderer Teil ist 'so ist die QM eben'.

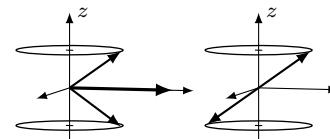


Abbildung A.4: Die Addition von zwei Vektoren  $|s = 1/2, m_s = 1/2\rangle$  und  $|s = 1/2, m_s = -1/2\rangle$  kann sowohl einen Vektor  $|S = 1, m_S = 0\rangle$  ergeben (links) als auch  $|S = 0, m_S = 0\rangle$  (rechts).

## Allgemeiner Fall: Clebsch-Gordan-Koeffizienten

Im allgemeinen Fall der Addition von zwei Drehimpuls-artigen Vektoren mit den Quantenzahlen  $l_i$  und  $m_i$  bleiben nur die oben schon genannten Regeln

$$m = m_1 + m_2 \quad (\text{A.16})$$

$$|l_1 - l_2| \leq l \leq l_1 + l_2 \quad (\text{A.17})$$

Insgesamt sind es  $(2l_1 + 1)(2l_2 + 1)$  Eigenfunktionen. Die Parität ist

$$\mathcal{P} = (-1)^{l-l_1-l_2} \quad (\text{A.18})$$

Die Clebsch-Gordan-Koeffizienten zur Darstellung der Eigenfunktionen des Summen-Operators in den Eigenfunktionen der beiden Einzel-Drehimpuls-Operatoren kann man sich mit einer Rekursionsregel herleiten. Einfacher ist es aber, diese nachzuschlagen, beispielsweise in **ParticleDataGroup20**, bzw. online [hier](#). Für unsere Zwecke reicht es aber aus, die Faktoren für das obige Spin-1/2-System zu kennen.

Als Beispiel zeigt nebenstehende Abbildung die Koeffizienten für den Fall  $l_1 = l_2 = 1$ . Die QZ des Gesamt-Drehimpulses sind als  $J$  und  $M$  bezeichnet. Die Koeffizienten sind, um Platz zu sparen, ohne die Wurzel geschrieben.  $-1/3$  ist also als  $-\sqrt{1/3}$  zu verstehen, bzw.

$$|J = 0, M = 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} |+1, -1\rangle - \frac{1}{\sqrt{3}} |0, 0\rangle + \frac{1}{\sqrt{3}} |-1, +1\rangle \quad (\text{A.19})$$

Man muss also immer eine Linearkombination aus allen Möglichkeiten bilden, die das gewünschte  $m = m_1 + m_2$  ergeben.

Notation:	$J$	$J$	...
$M$	$M$	...	
$m_1$	$m_2$		
$m_1$	$m_2$		Coefficients
:	:		
:	:		

$1 \times 1$	$\begin{array}{ c c } \hline 2 & \\ \hline +2 & \\ \hline \end{array}$	$\begin{array}{ c c } \hline 2 & 1 \\ \hline +1 & +1 \\ \hline \end{array}$	$\begin{array}{ c c c } \hline 2 & 1 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 \\ \hline \end{array}$
			$\begin{array}{ c c c } \hline +1 & -1 & 1/2 & 1/2 & 1/3 \\ \hline 0 & 0 & 2/3 & 0 & -1/3 \\ \hline -1 & +1 & 1/6 & -1/2 & 1/3 \\ \hline \end{array}$
			$\begin{array}{ c c } \hline 2 & 1 \\ \hline -1 & -1 \\ \hline \end{array}$
			$\begin{array}{ c c c } \hline 0 & -1 & 1/2 & 1/2 & 2 \\ \hline -1 & 0 & 1/2 & -1/2 & -2 \\ \hline -1 & -1 & 1 & & \\ \hline \end{array}$

Abbildung A.5: Clebsch-Gordan-Koeffizienten für  $l_1 = l_2 = 1$ . Die QZ des Gesamt-Drehimpulses sind hier als  $J$  und  $M$  bezeichnet. Aus **ParticleDataGroup20**.

## Literatur

Nolting, Wolfgang (2006). *Grundkurs Theoretische Physik 5/2: Quantenmechanik - Methoden und Anwendungen*. Springer-Lehrbuch. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. ↗.



# Literatur

- Albert, David Z. und Rivka Galchen (2009). "Bedroht die Quantenverschränkung Einsteins Theorie?" In: *Spektrum der Wissenschaft*. [↗](#).
- Alderamin (2024). "Quantenradieren wider den Zeitstrom". In: *heise.de*. [↗](#).
- Davisson, Clinton und Lester H Germer (1927). "Diffraction of electrons by a crystal of nickel". In: *Physical review* 30.6, S. 705. [↗](#).
- Demtröder, Wolfgang (2016). *Experimentalphysik. Atome, Moleküle und Festkörper*. 5., neu bearbeitete und aktualisierte Auflage. Bd. 3. Berlin [u.a.]: Springer. [↗](#).
- Einstein, A. (1905a). "Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen". In: *Annalen der Physik* 322.8, S. 549–560. [↗](#).
- (1905b). "Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt". In: *Annalen der Physik* 322.6, S. 132–148. [↗](#).
- (1905c). "Zur Elektrodynamik bewegter Körper". In: *Annalen der Physik* 322.10, S. 891–921. [↗](#).
- (1905d). "Ist die Trägheit eines Körpers von seinem Energieinhalt abhängig?" In: *Annalen der Physik* 323.13, S. 639–641. [↗](#).
- Englert, Berthold-Georg, Marlan O. Scully und Herbert Walther (1995). "Komplementarität und Welle-Teilchen-Dualismus". In: *Spektrum der Wissenschaft*. [↗](#).
- Franklin, Allan und Slobodan Perovic (2023). "Appendix 5: Right Experiment, Wrong Theory: The Stern-Gerlach Experiment". In: *The Stanford Encyclopedia of Philosophy*. Hrsg. von Edward N. Zalta und Uri Nodelman. The Metaphysics Research Lab. [↗](#).
- Haken, H. und H.C. Wolf (2004). *Atom- und Quantenphysik*. Springer. [↗](#).
- Halliday, David (2020). *Halliday Physik für natur- und ingenieurwissenschaftliche Studiengänge*. Hrsg. von Robert Resnick, Jearl Walker und Stephan W. Koch. Weinheim: Wiley-VCH. [↗](#).
- Harris, Randy (2013). *Moderne Physik*. Pearson. [↗](#).
- Heintze, Joachim (2019). *Band 5: Quantenphysik*. Hrsg. von Peter Bock. Lehrbuch zur Experimentalphysik. Berlin: Springer. [↗](#).
- Hossenfelder, Sabine (2022). "The Delayed Choice Quantum Eraser, Debunked". In: *Youtube*. [↗](#).
- Knight, Randall Dewey (2023). *Physics for scientists and engineers*. Fifth edition. Pearson. [↗](#).
- Nolting, Wolfgang (2006). *Grundkurs Theoretische Physik 5/2: Quantenmechanik - Methoden und Anwendungen*. Springer-Lehrbuch. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. [↗](#).



Dieses Werk ist lizenziert unter einer [Creative Commons "Namensnennung – Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International" Lizenz](#).

Tegmark, Max und John Archibald Wheeler (2001). "100 Jahre Quantentheorie". In: *Spektrum der Wissenschaft*. [↗](#).