

## **BALMER SERIE**

### **Was man wissen sollte**

Physik des H-ATOMS :	Bohrsches Atommodell Schrödinger-Gleichung Energieniveaus Drehimpuls, Spin, Termsymbole, Feinstruktur, Hyperfeinstruktur
Interferenz und Beugung :	Beugung am Spalt Beugung am Gitter (Intensitätsverteilung) Funktionsweise des Ebert-Monochromators (Bestimmung des Gitterwinkels im Experiment)

#### **Was zu tun ist**

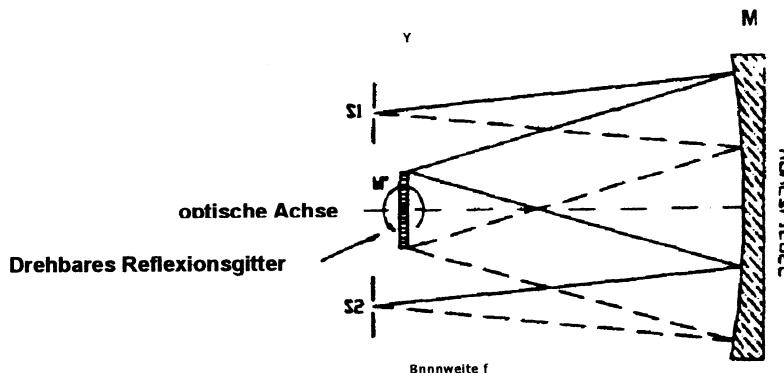
- 1) Justierung der optischen Anordnung mit der Na Lampe (Ausleuchtung, Auflösung)
- 2) Eichung des Maßbandes mit der Zn- und Na-Lampe, Messung des Auflösungsvermögens der Apparatur mit der Na Lampe
- 3) Messen der sichtbaren Wellenlängen der Balmerserie in verschiedenen Ordnungen
- 4) Messung der Linienverschiebung zwischen Wasserstoff und Deuterium (grüne Linie)
- 5) Berechnung der Konstante  $c = 2g \cos \alpha$  aus der Eichmessung und aus der Monochromatorgeometrie, Berechnung der Rydbergkonstanten für  ${}^1\text{H}$  und  ${}^2\text{H}$ .

#### **Literatur**

Mayer-Kuckuk	Atomphysik	H-Atom, Spektrallinien, Kopplungen
Melissinos	Experiments in Modern Physics	Balmerserie, Spektren von Na und Zn, Optik
Bergmann-Schäfer	Band III	Optik
Frauenfelder-Huber	Einführung in die Physik Band II	Optik

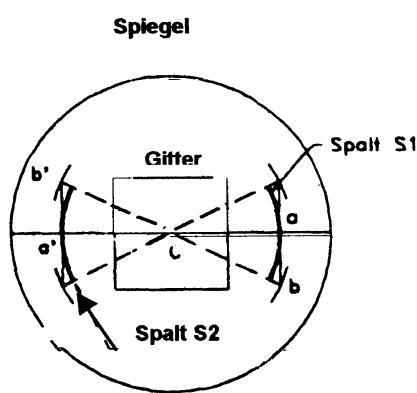
## Der Ebert- Monochromator:

Die untere Abbildung zeigt die prinzipielle optische Anordnung des Spektrometers :



Eingangs- und Ausgangsschlitz (S1 und S2) befinden sich in der Brennebene des Hohlspiegels M. Das durch S1 einfallende Strahlenbündel wird daher vom Hohlspiegel parallel reflektiert. Es trifft dann bei M' auf ein drehbares Reflexionsgitter. Das beobachtete Strahlenbündel verlässt das Gitter unter dem gleichen Winkel zur optischen Achse wie das einfallende Strahlenbündel und wird von M auf den Austrittsspalt S2 fokussiert. Um diese Apparatur zu justieren würde man das Gitter durch einen Planspiegel, der senkrecht zur optischen Achse steht ersetzen. Dies muss jedoch in diesem Versuch nicht gemacht werden. Der einzige Abbildungsfehler dieser Anordnung ist astigmatisch:

ein Punkt a von S1 (siehe untenstehende Abbildung) wird auf einen kleinen Strich (statt einen Punkt) bei a' auf S2 abgebildet.

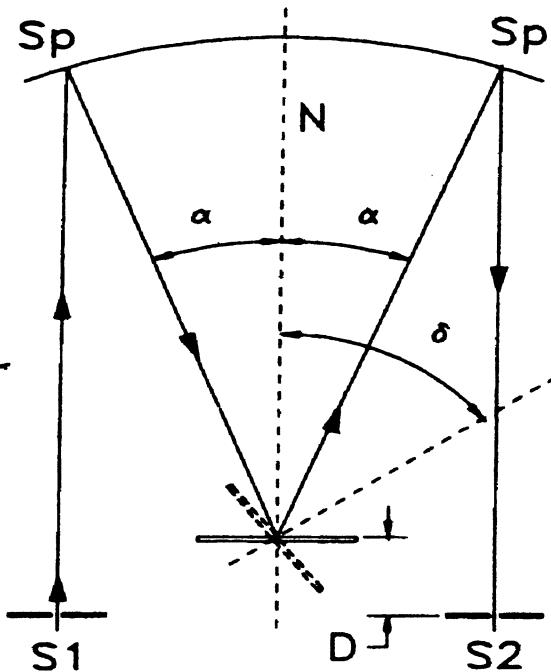


Dieser Fehler ruft keinen Verlust des Auflösungsvermögen her, solange man nur kurze Schlitze verwendet. Man möchte jedoch lange Schlitze, um eine möglichst große Lichtstärke zu erhalten. Dies kann erreicht werden wenn man Schlitze in der Form von Kreisbögen mit dem Zentrum bei C (d.h. auf der optischen Achse) einbaut. Jeder Punkt von S1 wird jetzt auf einen kleinen Strich, der eine

Tangente zu S2 ist abgebildet. Auf diese Weise kann ein Optimum an Intensität erzielt werden.

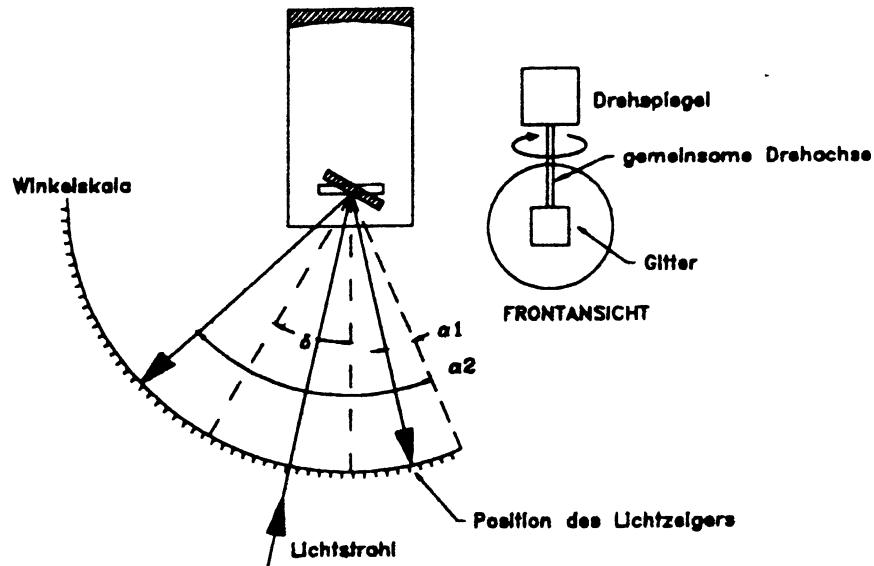
### Messung von Wellenlängen

Die untere Abbildung zeigt den Strahlengang im Monochromator:



Man kann annehmen, dass die Strahlen von S1, S2 nach Sp parallel zur Monochromatorachse laufen.  $\alpha$  ist der Ein- und Ausfallswinkel am Gitter beim Beobachten der 0-ten Ordnung. Wird das Gitter nun um einen Winkel  $\delta$  gedreht, so beobachtet man bei S2 in n-ter Ordnung die Wellenlänge  $\lambda$ , die folgende Beziehung erfüllt:  $n \lambda = 2 g \cos \alpha \sin \delta$ , beziehungsweise  $n \lambda = c \sin \delta$  ( $g$  ist die Gitterkonstante). Verifizieren Sie diesen Ausdruck. Die Konstante  $c$  kann mit guter Näherung aus der Monochromatorgeometrie berechnet und mit hoher Genauigkeit aus den Eichmessungen bestimmt werden.

Der Drehwinkel des Gitters wird mit Hilfe eines Lichtzeigers und eines Maßbandes, das als Winkelskala dient, gemessen (siehe untere Abbildung).



Dazu ist an der Drehachse des Gitters ein Spiegel befestigt. Die Position dieses Spiegels kann verändert werden was eine Vergrößerung des messbaren Winkelbereichs ermöglicht. Der Nullpunkt der Winkelmessung wird mit der nullten Ordnung festgelegt. In dieser Ordnung verhält sich das Gitter wie ein Spiegel. Aus den gemessenen Winkeln  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  berechnet sich der

$$\text{Drehwinkel } \delta \text{ wie folgt: } \delta = (\alpha_2 - \alpha_1) / 2$$

## **Einige Technische Daten**

### Die wichtigsten Daten des Monochromators

Brennweite des Hohlspiegels	F	400 mm
Abstand der Schlitze	2R	60 mm
Krümmungsradius der Schlitze	R =	30 mm
Länge der Schlitze	L	18 mm
Breite der Schlitze	d =	0.1 mm (einstellbar)
Abstand Gitter-Schlitzebene	D =	59 mm

### Angaben über das Gitter

Nutzbare Gitterfläche	32 x 30 mm
Anzahl der Gitterstriche / mm	600

### Einige Wellenlängen

Zn-Linien :	468.0 nm	violett
	472.2 nm	blau
	481.1 nm	oliv
	636.2 nm	rot

Na-Dublett : 589.0 nm  
589.6 nm

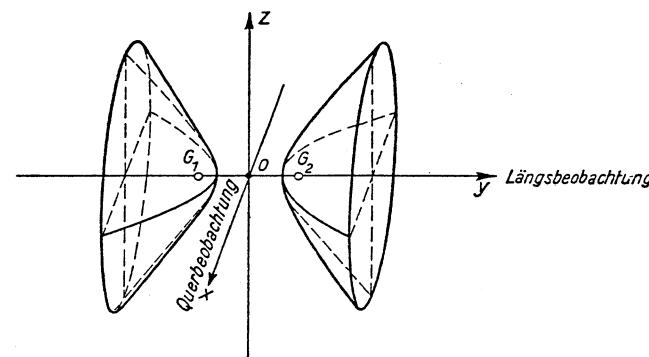


Fig. 459. Zwei punktförmige Wellengeneratoren erzeugen auf Rotationshyperboloiden Verstärkung bzw. Auslöschung. Festlegung von Längs- und Querbeobachtung.

Bei räumlichen Wellenfeldern, wie sie meist in der Optik vorliegen, erhält man durch Rotation der ebenen Interferenzfelder um die Verbindungsgeraden der beiden Generatoren die gesamte Interferenzerscheinung. Beobachtet werden die Interferenzen meistens in einer Ebene. Das Interferenzbild verändert sich daher mit der Lage dieser Beobachtungsebene zum Hyperboloid. Man unterscheidet folgende Beobachtungsarten:

1. Längsbeobachtung. Sie liegt vor, wenn die Verbindungsgeraden der Wellengeneratoren mit der Beobachtungsrichtung zusammenfallen. Bei Lichtinterferenzen stellt man den Beobachtungsschirm senkrecht zur Verbindungsgeraden der Lichtquellen auf. Die Orte der Auslösungen und Verstärkungen sind dann konzentrische Kreise (Fig. 460). Es sind die Schnittkurven der Beobachtungsebene mit den Hyperboloiden (Fig. 459).

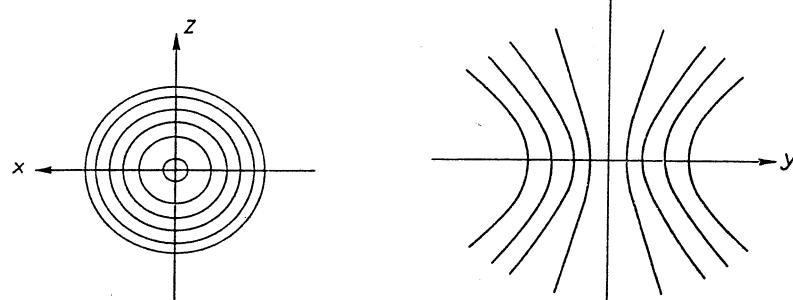


Fig. 460. Auf einer Ebene, die normal zur Verbindungsgeraden der Wellengeneratoren steht (y-Achse in Fig. 459), sind die Orte der Auslösung bzw. Verstärkung konzentrische Kreise um die y-Achse.

Fig. 461. Interferenzfiguren in der Querbeobachtung. In einer Ebene normal zur x-Achse erscheinen Hyperbeln, die symmetrisch zu der y- und z-Achse liegen.

2. Querbeobachtung. Hier liegt die Beobachtungsrichtung senkrecht zur Verbindungsgeraden der Wellengeneratoren. Die entstehenden Interferenzfiguren sind hier symmetrisch gelegene Hyperbeln (Fig. 461).

3. Schiefe Beobachtung. Die Beobachtungsebene steht in beliebiger Lage zu den Hyperboloiden. Als Interferenzfiguren erscheinen Ellipsen oder Hyperbeln.

Den bisherigen Betrachtungen war die unausgesprochene Annahme zugrunde gelegt, daß die Wellengeneratoren im Verhältnis zu den Gangdifferenzen *lange Wellenzüge* aussenden. Es gibt aber Wellengeneratoren, die intermittierend senden, d. h. sie strahlen ihre Wellen nur in kleinen Paketen, sog. *Wellengruppen*, aus. Sind nun die Gangdifferenzen zweier Quellen, die Wellengruppen emittieren, erheblich groß, kann der Fall eintreten, daß eine Gruppe des Generators  $G_1$  den Beobachtungspunkt A bereits passiert hat, wenn die Wellengruppe des Generators  $G_2$  eintrifft (Fig. 462). Da sich die Wellengruppen nicht treffen, kann auch keine Interferenz eintreten. Bei Wellengruppen gibt es daher nur Interferenzen, wenn die sog. *Koinzidenzbedingung* erfüllt ist. Sie lautet: *Bei Generatoren, die Wellengruppen emittieren, können nur Interferenzen auftreten, sofern im Beobachtungspunkt A die Gangdifferenz der Wellenzüge kleiner ist als die Länge der Wellengruppen.* Mit zunehmender Gangdifferenz werden die Interferenzfiguren verwischter und verschwinden, wenn die Gangdifferenz gleich der Länge der Wellengruppe wird. In der Optik spielt die Koinzidenzbedingung eine beträchtliche Rolle. Davon wird später die Rede sein.

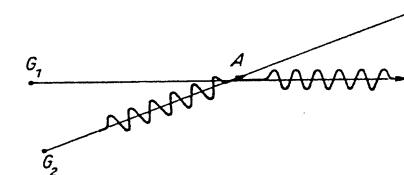


Fig. 462. Koinzidenzbedingung. Bei Generatoren, die Wellengruppen emittieren, treten nur dann Interferenzen auf, wenn sich die Gruppen im Beobachtungspunkt A treffen.

Wenn zwei Wellenfelder so beschaffen sind, daß sich Interferenzfiguren beobachten lassen, bezeichnet man die Wellen als *kohärent*. Über die Erzeugung von *kohärentem Licht* wird später berichtet werden.

**30.2. Beugung.** Mit der Beugung werden wir ein Phänomen kennenlernen, das mit der *Begrenzung* von sich ausbreitenden Wellen zusammenhängt. Diese Begrenzung kann durch Öffnungen oder Hindernisse erfolgen. Bei der Behandlung der Beugung zeigt sich das Prinzip der *Huygensschen Elementarwellen* in der *Fresnelschen Verallgemeinerung* (vergl. S. 280) besonders fruchtbar.

Eine ausgedehnte Wellenfront treffe auf ein undurchlässiges Hindernis auf, das nur einen Teil der Wellenfront durchtreten läßt. Jedes Flächenelement der Öffnungen im Hindernis wird Ausgangspunkt einer *Elementarwelle*, die sich kugelförmig ausbreitet und damit die Erregung auch in die *geometrischen Schattenräume* hineinträgt. Hier interferieren die Wellen und erzeugen je nach den Gangdifferenzen verschiedene Erregungen. An Hindernissen greifen die Wellen um dieselben herum. Diese Erscheinung bezeichnet man als *Beugung* und die in die geometrischen Schattenzonen hineindringenden Wellen als *gebeugte Wellen*. Die Frage nach der Erregung hinter der Begrenzung ist somit ein *Interferenzproblem*. Ohne Benutzung des Interferenzprinzips können keine Beugungsprobleme behandelt werden.

Es soll an zwei Beispielen die Art der elementaren Berechnung einer Beugungerscheinung dargelegt werden.

### 1. Der Doppelspalt mit kleiner Spaltbreite im Vergleich zur Wellenlänge (Fig. 463). Auf den Doppelspalt,

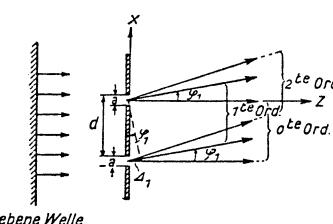


Fig. 463. Beugung am Doppelspalt.

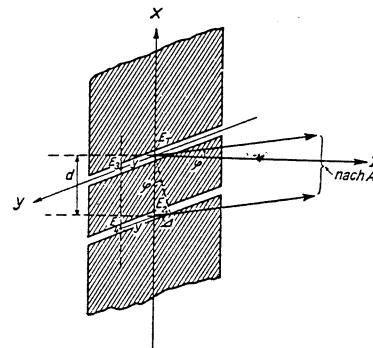


Fig. 464. Zur Beugung am Doppelspalt. Bei kleiner Spaltbreite ( $a \ll \lambda$ ) genügt es, längs der Spalte eine einzige Folge von Elementarwellen  $E$  zu betrachten.

dessen Spalte die Distanz  $d$  haben, soll eine ebene Welle auffallen. Es soll die Beugungerscheinung berechnet werden, die weit weg von den Spaltöffnungen beobachtet wird (sog. *Fraunhoferscher Fall* der Beugung). Zur Berechnung der Erregung im Halbraum hinter den Spaltöffnungen werden diese als Ausgangspunkte von Elementarwellen angenommen. Da die Breite  $a$  der Öffnungen im Vergleich zur Wellenlänge klein ist, genügt es, längs der Spaltöffnung eine einzige Folge von nebeneinanderliegenden Elementarwellen anzunehmen. Wir wollen zunächst die beiden Elementarwellen  $E_1$  und  $E_2$  in der Spaltmitte betrachten (Fig. 464). Sie erzeugen in der  $xz$ -Ebene ( $z$ -Richtung = Richtung der einfallenden ebenen Welle) eine Erregung, die derjenigen zweier punktförmiger Generatoren (vgl. 30.1.) entspricht. Betrachten wir einen weit entfernt liegenden Beobachtungspunkt  $A$ , so können die Richtungen, die von  $E_1$

und  $E_2$  zu  $A$  führen, als parallel angenommen werden, und die Gangdifferenz  $\Delta$  als Differenz von  $AE_1$  und  $AE_2$  ist in Fig. 464 eingezeichnet. Die Gangdifferenz berechnet sich zu  $\Delta = d \sin \varphi$ , wobei  $\varphi$  den Winkel zwischen der einfallenden Wellennormalen und der Beobachtungsrichtung bezeichnet. Die *Gangdifferenzen* für maximale Verstärkung (*Helligkeit*) bzw. Auslöschung (*Dunkelheit*) sind:

$$\Delta = d \sin \varphi = n \lambda \quad (n \text{ ganze Zahl}) : \text{maximale Verstärkung}$$

$$\Delta = d \sin \varphi = (2n + 1) \frac{\lambda}{2} \quad (n \text{ ganze Zahl}) : \text{Auslöschung}.$$

Hieraus lassen sich die Winkel angeben, unter denen max. Verstärkung bzw. Auslöschung eintritt:

$$\sin \varphi = \frac{n \lambda}{d} : \text{maximale Verstärkung}$$

$$\sin \varphi = \frac{(2n + 1) \lambda}{2d} : \text{Auslöschung}.$$

Für jedes  $n$  ( $n = \text{ganze Zahl}$ ) existiert für die Verstärkung und die Auslöschung der von den Erregerstellen herkommenden Wellen eine bestimmte Richtung.

Entsprechendes gilt für zwei weitere Elementarwellen  $E_3$  und  $E_4$ , deren Ausgangspunkte in der Spaltöffnung dieselbe  $y$ -Koordinate haben. Sie werden in einer zur  $xz$ -Ebene parallelen Ebene in der Distanz  $y$  unter demselben Winkel maximale Verstärkung bzw. Auslöschung erzeugen. Man beobachtet daher als Beugungerscheinung ein System von hellen Streifen, wenn ein Schirm in großer Entfernung von den Spalten senkrecht zur  $z$ -Achse aufgestellt wird. Der zu  $\varphi = 0$ , d.h.  $n = 0$  gehörige Streifen wird als *nullte Ordnung* bezeichnet.  $n = 1$ , d.h.  $\sin \varphi_1 = \lambda/d$  entspricht der *1. Ordnung*,  $n = 2$ , d.h.  $\sin \varphi_2 = 2\lambda/d$  der *2. Ordnung* usw. (Fig. 463). Diese hellen Streifen bilden die *einzige* lichtstarke Beugungerscheinung beim Doppelspalt. Da wir aber bisher nur die Interferenzen der Elementarwellen in parallelen Ebenen zur  $xz$ -Ebene betrachtet haben, wollen wir jetzt ihre *Interferenz* in einer beliebigen Richtung untersuchen. Zeichnen wir die von den Elementarwellen einer Spaltöffnung in beliebiger Richtung ausgehenden Wellen ein (Fig. 465), so erkennt man, daß diese Wellen sich in Bündel einteilen lassen, die gegenseitig die Gangdifferenzen  $\lambda/2$  haben und

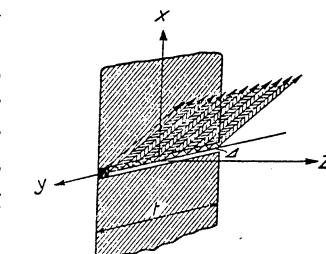


Fig. 465. Für eine beliebige Richtung lassen sich die von einer Spaltöffnung ausgehenden Elementarwellen in Bündel einteilen, die gegenseitig die Gangdifferenz  $\Delta = \lambda/2$  haben und sich daher auslöschen.

sich daher auslöschen. Einzig am Ende des Spaltes bleibt eine kleine Zone übrig, für die kein entsprechendes Bündel zum Auslöschen vorhanden ist. Da die Tiefe  $t$  der Spaltöffnung groß gegen die Wellenlänge ist, kann die Energie, die in dieser Zone enthalten ist, im Vergleich zur gesamten in einer Richtung vom Spalt abgestrahlten Energie vernachlässigt werden. Es bleiben die oben bestimmten hellen Streifen für den Doppelspalt als einzige intensive Beugungsfigur bestehen.

2. Beugung am Einfachspalt, wobei die Spaltbreite mehrere Wellenlängen beträgt. Auch hier wollen wir nur den Fall der *Fraunhoferschen Beugung* betrachten, d. h. jener Beugungsscheinung, die man auf einem Schirm weit weg vom Spalt beobachtet. Außerdem genügt es, wie im vorigen Beispiel, diese Beugung als ebenes Problem zu behandeln. Von der ebenen Welle, die in der  $z$ -Richtung auf den Spalt der Breite  $d$  auftreten soll, brauchen wir somit nur einen kleinen Ausschnitt quer zum Spalt zu betrachten, um die *Fraunhofersche Beugungsscheinung* in der  $yz$ -Ebene senkrecht zum Spalt zu studieren. Jeder Punkt dieser schmalen Wellenfront  $AB$  (Fig. 466) sendet eine Elementarwelle aus. Es gilt nun zu ermitteln, wie diese

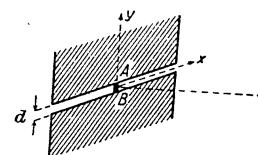


Fig. 466. Zur Berechnung der Beugung am Spalt.

Wellen weit weg vom Spalt interferieren.

Wir wollen uns zunächst mit einer Aufteilung der Wellenfront  $AB$  in eine endliche Zahl von Elementarwellen, z. B. 12, begnügen. Von jeder der 12 Elementarwellen läuft eine Welle zu dem Punkt  $P$ . Die

*Gesamtamplitude* der Störung im Punkt  $P$  erhält man durch Summation der Elementarwellen unter Berücksichtigung ihrer Phasenverschiebungen. Da  $P$  weit weg ist, sind die Wellenstrahlen parallel, und zwei benachbarte Wellenzüge besitzen die Gangdifferenz (Fig. 467)  $\delta = \angle_{1,12}/12 = (d \sin \alpha)/12$ .  $\alpha$  ist der Winkel, den die Strahlen nach  $P$  mit der Einfallsrichtung einschließen und  $\angle_{1,12}$  ist die *Gangdifferenz* zwischen dem 1. und 12. Wellenzug. Von dieser Gangdifferenz hängt das Resultat der Interferenz der zwölf Wellenzüge ab. Wir wählen zunächst den Beobachtungspunkt  $P_0$  in der Mittelsenkrechten zur Spaltöffnung. Da  $P_0$  weit weg liegt, haben die 12 Teilwellen der Amplitude  $A_0$  keine Phasen-

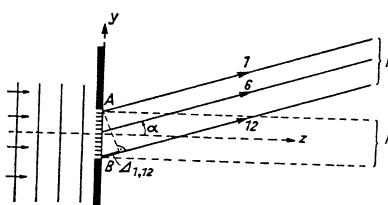


Fig. 467. Berechnung der Fraunhoferschen Beugung am Spalt.  $P$  und  $P_0$  bezeichnen sehr weit weg liegende Beobachtungspunkte.

tung einschließen und  $\angle_{1,12}$  ist die *Gangdifferenz* zwischen dem 1. und 12. Wellenzug. Von dieser Gangdifferenz hängt das Resultat der Interferenz der zwölf Wellenzüge ab. Wir wählen zunächst den Beobachtungspunkt  $P_0$  in der Mittelsenkrechten zur Spaltöffnung. Da  $P_0$  weit weg liegt, haben die 12 Teilwellen der Amplitude  $A_0$  keine Phasen-

verschiebung, und es addieren sich ihre Amplituden:

$$A(P_0) = 12 A_0.$$

Rückt der Beobachtungspunkt  $P$  zur Seite, so beträgt die Gangdifferenz zwischen benachbarten Wellenzügen

$$\delta = \frac{d \sin \alpha}{12}.$$

Die 12 Teilamplituden sind nun unter Berücksichtigung dieser Gangdifferenz *vektoriell* zu addieren. Dies bedeutet, daß zwei benachbarte Wellenzüge die Phasendifferenz  $\varphi = 2\pi \delta/\lambda$  besitzen, da der Wellenlänge  $\lambda$  der Winkel  $2\pi$  entspricht. Die 12 zu addierenden Teilamplituden sind in Fig. 468 aufgezeichnet.

Die Resultante  $A(P)$  ergibt sich als die Länge einer Sehne in einem regulären  $n$ -Eck ( $n = 2\pi/\varphi$ ), die sich über

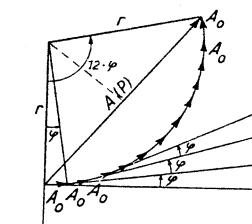


Fig. 468. Graphische Addition der zwölf Teilamplituden  $A_0$  zur Gesamtamplitude  $A(P)$ . Zwei benachbarte Wellenzüge besitzen die Phasendifferenz  $\varphi$ .

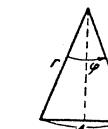


Fig. 469. Berechnung des Kreisradius  $r$  aus  $A_0$  und  $\varphi$ .

12 Seiten spannt. Die Sehnenlänge läßt sich geometrisch elementar berechnen (Fig. 469). Da  $\varphi$  ebenfalls den Zentriwinkel über einer Seite des  $n$ -Ecks bedeutet, läßt sich aus den Fig. 468 und 469 ablesen:

$$A(P) = 2r \sin \frac{12\varphi}{2}, \text{ mit } r = \frac{A_0}{2 \sin \varphi/2} \text{ und } \varphi = \frac{2\pi}{\lambda} \delta = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \frac{d \sin \alpha}{12}.$$

Als Verhältnis der *resultierenden Amplitude*  $A(P)$  für den Winkel  $\alpha$  zur Amplitude  $A(P_0)$  im Punkt  $P_0$  ergibt sich hieraus

$$\frac{A(P)}{A(P_0)} = \frac{1}{12 \sin \varphi/2} \cdot \sin \frac{12\varphi}{2} = \frac{\sin \left( \frac{\pi}{\lambda} d \sin \alpha \right)}{12 \sin \left( \frac{\pi}{\lambda} \frac{d \sin \alpha}{12} \right)}. \quad (1)$$

Dieser Ausdruck kann sehr leicht dahin verallgemeinert werden, daß in der Öffnung nicht nur 12, sondern eine große Zahl  $m$  von Elementarwellen angenommen werden. Im Nenner des obigen Ausdruckes ist dann 12 durch  $m$  zu ersetzen. Ist die Zahl  $m$  genügend groß, so wird  $\frac{\pi}{\lambda} \frac{d \sin \alpha}{m}$  klein gegen eins, und der Nenner von (1) ergibt sich zu

$m \sin\left(\frac{\pi}{\lambda} \frac{d \sin \alpha}{m}\right) = \frac{\pi}{\lambda} d \sin \alpha$ . Für das Verhältnis  $\frac{A(P)}{A(P_0)}$  erhält man so einen Ausdruck, der unabhängig ist von der gewählten Zahl  $m$  der Elementarwellen:

$$\frac{A(P)}{A(P_0)} = \frac{\sin\left(\frac{\pi}{\lambda} d \sin \alpha\right)}{\frac{\pi}{\lambda} d \sin \alpha}.$$

Mit dieser allgemeinen Formel wollen wir uns die *Amplitudenverteilung* der Beugung am Spalt ausrechnen. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 19 zusammengestellt:

Tabelle 19

Phasenverschiebung der Randstrahlen $\Delta$	$\sin \alpha = \frac{\Delta}{d}$	Amplitudenvorhältnis $A(P)/A(P_0)$	Intensitätsverhältnis $I(P)/I(P_0)$	Bemerkungen
0	0	1	1	
$\lambda/6$	$\lambda/6d$	0,955	0,912	
$2\lambda/6$	$\lambda/3d$	0,828	0,685	
$3\lambda/6$	$\lambda/2d$	0,638	0,407	
$4\lambda/6$	$2\lambda/3d$	0,416	0,172	
$5\lambda/6$	$5\lambda/6d$	0,192	0,037	
$\lambda$	$\lambda/d$	0	0	1. Dunkelstelle
$7\lambda/6$	$7\lambda/6d$	— 0,138	0,019	
$8\lambda/6$	$4\lambda/3d$	— 0,210	0,044	
$3\lambda/2$	$3\lambda/2d$	— 0,217	0,047	← angenäherte Richtung der 1. Hellstelle
$10\lambda/6$	$5\lambda/3d$	— 0,170	0,029	
$11\lambda/6$	$11\lambda/6d$	— 0,090	0,008	
$2\lambda$	$2\lambda/d$	0	0	2. Dunkelstelle
$13\lambda/6$	$13\lambda/6d$	0,077	0,006	
$14\lambda/6$	$7\lambda/3d$	0,125	0,015	
$5\lambda/2$	$5\lambda/2d$	0,136	0,018	← angenäherte Richtung der 2. Hellstelle
$16\lambda/6$	$8\lambda/3d$	0,112	0,012	
$17\lambda/6$	$17\lambda/6d$	0,061	0,003	
$3\lambda$	$3\lambda/d$	0		3. Dunkelstelle

Aus diesem Ergebnis lassen sich einige kennzeichnende Merkmale der *Beugungerscheinung am Spalt* (beobachtet in großer Entfernung) angeben:

a) Unter den Winkeln  $\alpha_n$ , für die die Phasendifferenz  $\Delta$  der Randstrahlen ein *ganzzahliges* Vielfaches der Wellenlänge wird, erfolgt Auslöschung der Wellenzüge (Dunkelstellen):

$$\Delta = n \lambda, \text{ d. h. } \sin \alpha_n = \frac{n \lambda}{d} \text{ mit } n = 1, 2, 3, \dots$$

*Bedingung für Auslöschung.*

Für diese Winkel  $\alpha_n$  schließt sich das in Fig. 468 gezeichnete Vieleck. Es ergibt sich für  $m = 12$

$$\delta = \frac{d \sin \alpha_n}{12} = \frac{n \lambda}{12} \text{ und } \varphi = \frac{360}{\lambda} \delta = n \cdot 30^\circ.$$

Damit wird der von allen Amplituden eingeschlossene Zentriwinkel  $\varphi$  (vgl. Fig. 468)  $\varphi = 12 \varphi = n \cdot 360^\circ$ .

Die Feststellung, daß sich für die Phasendifferenz  $\Delta = n \lambda$  der Randstrahlen Auslöschung ergibt, hätte sich direkt aus Fig. 466 ablesen lassen. Um dies zu zeigen, teilen wir den Spalt in  $2n$  Teilgebiete auf. Fig. 470 zeigt die Situation für  $n = 2$ . In den Teilgebieten ① und ② besitzen je zwei entsprechend gelegene Wellenzüge die Gangdifferenz  $\lambda/2$  und löschen sich daher aus. Das Entsprechende gilt für die Gebiete ③ und ④, so daß sich zu jedem Wellenzug ein zweiter finden läßt, der ihn auslöscht.

b) Für die Winkel  $\alpha_n$ , für welche die Gangdifferenz der Randstrahlen ein *ungeradzahliges* Vielfaches der halben Wellenlänge beträgt, ergeben sich die angenäherten Richtungen für die Hellstellen<sup>1</sup>:

$$\Delta = (2n + 1) \frac{\lambda}{2}, \text{ d. h. } \sin \alpha_n = \frac{(2n + 1)\lambda}{2d} \text{ mit } n = 1, 2, 3, \dots$$

*angenäherte Bedingung für die Hellstellen.*

Tatsächlich liegen die Hellstellen bei etwas kleineren Winkeln  $\alpha_n$ .

c) Damit die Beugungerscheinung deutlich sichtbar wird, müssen die hellen und dunklen Streifen genügend weit auseinander liegen, d. h. die Winkel  $\alpha_n$  dürfen nicht zu klein sein. Nach der Beziehung  $\sin \alpha_n = \frac{(2n + 1)\lambda}{2d}$  (Bedingung für Verstärkung) ist dies nur dann der Fall, wenn die Breite des Spaltes von der Größenordnung der Wellenlänge ist. Für  $d = 10\lambda$  z. B. liegt die 1. Hellstelle ( $n = 1$ ) unter dem Winkel  $\alpha_1 = 8^{\circ}40'$ . Für Öffnungen, die im Verhältnis zur Wellenlänge groß sind, können keine Beugungerscheinungen mehr beobachtet werden.

d) Die Lage der Minima und der Maxima ist von der Spaltbreite und der Wellenlänge abhängig. Mit abnehmender Spaltbreite wandern die Hellstellen (bzw. Dunkelstellen) nach außen, mit abnehmender Wellenlänge gegen das Zentrum.

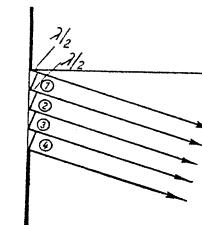


Fig. 470. Elementare Berechnung der Auslöschung der Beugung am Spalt ( $n = 2$ ).  $\alpha_n$ : Winkel, unter dem Auslöschung auftritt.

<sup>1</sup> Für  $\alpha = 0$  erscheint das Hauptmaximum.

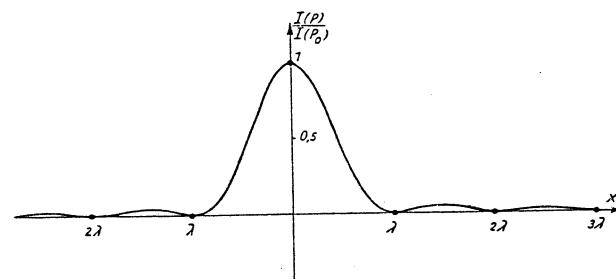


Fig. 471. Relativer Intensitätsverlauf  $I(P)/I(P_0)$  für die Fraunhofer'sche Beugung am Spalt.  $I(P_0)$ : Intensität für  $\alpha = 0$ . Als Abszisse ist  $x = d \sin \alpha$  aufgetragen.

Die Kurve von Fig. 471 zeigt den Intensitätsverlauf der Beugungerscheinung in einer Auffangebene senkrecht zur einfallenden Welle und weit weg vom Spalt. Weitere Beispiele, insbesondere die schwierigeren Probleme der sog. *Fresnelschen* Beugungerscheinungen, wo der Auffangschirm in der Nähe der Beugungsöffnungen liegt, werden wir später (siehe Wellenoptik) diskutieren. Die hier gegebenen Beispiele sollten erläutern, wie Beugungsprobleme zu behandeln sind.

### 31. Energiebetrachtungen bei Wellenvorgängen

Fortlaufende Wellen transportieren Energie. Dieser Energietransport hängt damit zusammen, daß durch die Welle Schwingungen von Ort zu Ort übertragen werden.

**31.1. Energie und Leistung bei fortlaufenden harmonischen Seilwellen.** Läuft eine Welle längs einer Saite, übernimmt sie vom erzeugenden Generator Leistung. Diese dient dazu, die Massenpunkte, die von der Welle getroffen werden, in Schwingungen zu versetzen und ihnen kinetische und potentielle Energie zu erteilen. Da die Massenpunkte harmonisch schwingen, beträgt die Störung

$$y = A \sin \omega t \quad (A = \text{Amplitude der Schwingung}),$$

und die momentane Geschwindigkeit des Massenpunktes, die man als *Schnelle S* bezeichnet, um sie deutlich von der Fortpflanzungsgeschwindigkeit  $v$  der Welle zu unterscheiden, wird (s. S. 492)

$$S = \frac{dy}{dt} = A \omega \cos(\omega t).$$

Die momentane kinetische Energie ergibt sich zu

$$W_k = \frac{mS^2}{2} = \frac{m \omega^2 A^2}{2} \cos^2(\omega t).$$

Die auf die Massenpunkte wirkenden rücktreibenden Kräfte sind bei harmonischen Schwingungen proportional zur Elongation  $y$  (siehe Bd. I, S. 137):

$$K_y = -m \omega^2 y = -f y \quad (f = \text{Federkonstante}).$$

Die potentielle Energie des Massenpunktes wird für die Elongation  $y$

$$W_p = \frac{1}{2} f y^2 = \frac{m \omega^2 A^2}{2} \sin^2(\omega t).$$

Die Gesamtenergie  $W$  des Massenpunktes ist

$$W = W_k + W_p = \frac{m \omega^2 A^2}{2},$$

d. h. konstant. Sie ist bei der Elongation null als *kinetische*, bei maximaler Elongation als *potentielle* Energie vorhanden. Auf die Längeneinheit der schwingenden Saite, wobei diese Einheit viel größer sein soll als die Wellenlänge, entfällt die Energie

$$W_1 = F q \frac{\omega^2 A^2}{2}.$$

Hier bedeutet  $F$  den Saitenquerschnitt,  $q$  die Dichte des Saitenmaterials und  $F q$  die Masse je Längeneinheit. Diese Energie ist dem Quadrat der Amplitude und dem Quadrat der Kreisfrequenz proportional. Die Abhängigkeit der Energie von der Amplitude hat nicht nur für den hier behandelten Sonderfall Gültigkeit, sondern ist bei allen Wellen richtig. Vom Generator wird an das Seil die Leistung  $N = v W_1$ , d. h.

$$N = W_1 v = \frac{1}{2} F q v \omega^2 A^2$$

abgegeben.

**31.2. Die Energie einer stehenden Seilwelle.** Im Gegensatz zur fortlaufenden Welle transportiert eine stehende Welle keine Energie. Dies ist unmittelbar daran zu erkennen, daß es Knotenstellen gibt, die dauernd in Ruhe sind. Bis sich die stehende Welle ausgebildet hat, ist dagegen Energie notwendig. Da zu ihrer Erzeugung zwei Wellen mit gleicher Amplitude  $A$  derselben Frequenz und mit entgegengesetzter Fortpflanzungsgeschwindigkeit sich überlagern müssen, enthält eine stehende Welle je Längeneinheit die doppelte Energie der fortlaufenden Welle:

$$W'_1 = F q \omega^2 A^2.$$

Führt man die Amplitude  $A_0 = 2A$  der stehenden Welle ein, ergibt sich

$$W'_1 = \frac{1}{4} F q \omega^2 A_0^2.$$

längen der roten Cadmiumlinie bei 760 Torr Druck und trockener Luft von  $15^\circ\text{C}$  ausgemessen:  $1 \text{ m} = 1553164,1 \lambda_{\text{Cd}}$  ( $\lambda_{\text{Cd}} = 6438,4696 \text{ \AA}$ ).

## 50. Beugung

Im Abschnitt 30 der Wellenlehre wurden die grundsätzlichen Vorgänge, die zu Beugungsscheinungen Anlaß geben, dargestellt und einige typische Beispiele angeführt. Hier sollen nun weitere optische Beispiele besprochen werden.

Bei der Besprechung optischer Beugungsphänomene ist es zweckmäßig, zwei verschiedene Beugungsarten zu unterscheiden:

- a) die *Fraunhofersche Beugung*,
- b) die *Fresnelsche Beugung*.

Bei der *Fraunhoferschen Beugung* fallen ebene Wellen auf das Hindernis bzw. die Öffnung ein. Außerdem wird das durch die Huygensschen Elementarwellen erzeugte Interferenzbild in *unendlicher Ferne* betrachtet. Dazu ist es durchaus nicht nötig, die Beobachtung ins Unendliche zu verlegen, denn jede Linse ermöglicht es, diese Erscheinung in ihrer Brennebene zu beobachten.

Die *Fresnelschen Beugungen* beziehen sich auf Erscheinungen, bei denen sich Lichtquelle und Beobachtungsort im *endlichen Abstand* vom beugenden Objekt befinden. Sie sind für die Berechnung wesentlich komplizierter als die Fraunhoferschen Beugungsscheinungen.

### 50.1. Fraunhofersche Beugungsscheinungen

1. Beugung an der Spaltblende. Die klassischen Beispiele der Beugung am *Doppelspalt* und am *Einfachspalt* wurden bereits in der Wellenlehre, Abschnitt 30.2 behandelt. Die Amplitude in Abhängigkeit vom Beugungswinkel (vergl. S. 306) ergab sich zu

$$A(P) = A(P_0) \frac{\sin \left( \frac{\pi d \sin \alpha}{\lambda} \right)}{\frac{\pi d}{\lambda} \sin \alpha}.$$

Einige Zahlenwerte dieser Funktion sind in Tabelle 19 (S. 306) wiedergegeben. Die Nullstellen finden sich aus der Bedingung

$$d \sin \alpha_n = n \lambda, \quad \text{mit } n = 1, 2, 3, \dots$$

Das *Hauptmaximum* erscheint unter dem Winkel  $\alpha = 0$ ,  $\sin \alpha = 0$ . Weitere *Maxima* entstehen unter Winkeln, die angenähert die Bedingungen

$$d \sin \alpha_n = (2n + 1) \lambda/2$$

erfüllen. Die wirkliche Lage der *Hellstellen* liegt bei etwas kleineren Winkeln, als sie aus der obigen Näherungsformel folgen. Der relative Verlauf des *Amplitudenquadrates*

$$\frac{J(P)/J(P_0)}{A^2(P)/A^2(P_0)} = \frac{\sin^2 \left( \frac{\pi d \sin \alpha}{\lambda} \right)}{\left( \frac{\pi d}{\lambda} \sin \alpha \right)^2},$$

d. h. der relative Intensitätsverlauf des Lichts, ist in Fig. 594 dargestellt. Man erkennt, daß die Maxima mit wachsender Ordnungszahl  $n$  rasch sehr klein werden. Eine Aufnahme der Fraunhoferschen Beugungsscheinung an einem Einfachspalt zeigt Fig. 595 (Tafel XIII).

2. Beugung an der Kreisblende. Dieses Beugungsproblem besitzt für die *Instrumentenoptik* die größte Bedeutung, da Linsenfassungen und Gesichtsfeldblenden Kreisblenden darstellen. Aus Symmetriegründen ist sicher, daß die Beugungsfigur rotationssymmetrisch sein muß, wenn die ebenen Wellen senkrecht auf die Kreisblende auftreffen. Die Beugungsfiguren können daher nur *konzentrische Kreise* sein. Der Intensitätsverlauf ist jedoch ein gänzlich anderer als bei der Spaltöffnung. Die Berechnung der gesamten Beugungsscheinung ist nicht mehr einfach durchzuführen. Wegen der Wichtigkeit des Problems seien einige Resultate ohne Beweis angeführt. Die drei ersten *dunklen Ringe* erscheinen unter den Beugungswinkeln (Fig. 596)

$$\sin \varphi_1 = 0,610 \lambda/r$$

$$\sin \varphi_2 = 1,116 \lambda/r$$

$$\sin \varphi_3 = 1,619 \lambda/r,$$

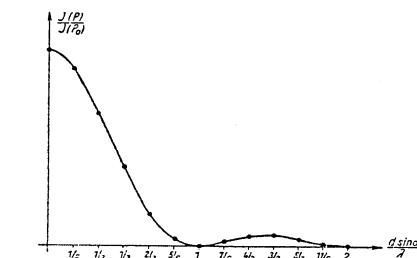


Fig. 594. Relativer, auf die Intensität des nullten Maximums bezogener Intensitätsverlauf für die Fraunhofersche Beugung am Spalt.

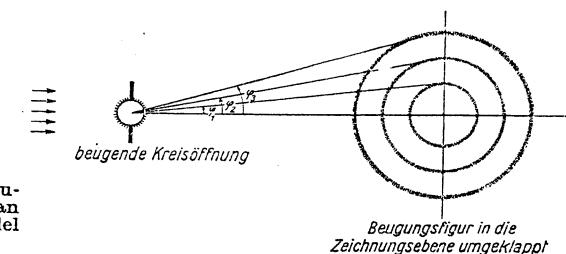


Fig. 596. Die ersten drei Beugungsringe für die Beugung an der Kreisblende bei parallel einfallendem Licht.

wobei  $\varphi$  den Beugungswinkel und  $r$  den Radius der Kreisöffnung bedeuten. Die Winkel, unter denen die vier *ersten Maxima* erscheinen, und ihre relative Intensität bezogen auf das nullte Maximum, sind folgende:

$$\begin{aligned}\sin \varphi_0 &= 0 & J_0 &= 1 \\ \sin \varphi_1 &= 0,819 \lambda/r & J_1/J_0 &= 1,745 \cdot 10^{-2} \\ \sin \varphi_2 &= 1,333 \lambda/r & J_2/J_0 &= 4,15 \cdot 10^{-3} \\ \sin \varphi_3 &= 1,847 \lambda/r & J_3/J_0 &= 1,65 \cdot 10^{-3}.\end{aligned}$$

Man erkennt, daß die Beugungsringe mit steigender Ordnungszahl  $n$  immer enger aneinanderrücken, wie dies schematisch in Fig. 597 dargestellt ist. Die Beugungsringe sind um so größer, je kleiner die beugende Öffnung ist.

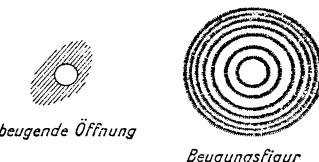


Fig. 597. Beugende Kreisöffnung und Beugungsfigur.

Man erkennt, daß der Radius  $q_1$  des innersten Beugungsringes in der Brennebene für NaD-Licht ( $\lambda = 5,89 \cdot 10^{-5}$  cm)

$$q_1 = f \varphi_1 = f \cdot 0,610 \lambda/r = 1,08 \cdot 10^{-3} \text{ cm}.$$

Für die Beobachtung dieser Beugungerscheinung ist ein Fernrohr mit großer Angularvergrößerung zweckmäßig. Da der physiologische Grenzwinkel ca.  $1'$  beträgt, muß die Angularvergrößerung  $\Gamma$  der Forderung genügen.

$$\Gamma \varphi_1 = \Gamma \cdot 0,610 \lambda/r = 1' = 1/3438 \text{ rad}$$

Für gelbes Licht ( $\lambda = 5890 \text{ Å}$ ) ergibt dies  $\Gamma = 8,1$ .

3. Zwei Spaltöffnungen der Breite  $d$  im Abstand  $D$ . Jeder Spalt entwirft für sich ein Interferenzfeld. Weil die Spaltöffnungen kongruent sind, fallen ihre Minima bzw. Maxima in dieselben Beugungswinkel und erscheinen an derselben Stelle der Brennebene einer Linse (Fig. 598). Das zentrale helle Beugungsbild  $Z$  wird durch die Strahlen 1 und  $1'$  entworfen. Die beidseitig anschließenden ersten Auslöschungsstreifen sind durch den Verlauf der Strahlen 2,2' und 3,3' angedeutet und liegen in der Brennebene an den Stellen R und L. Ihre Lage wird durch die Gleichung  $\sin \varphi_1 = \lambda/d$  festgelegt (siehe S. 307).

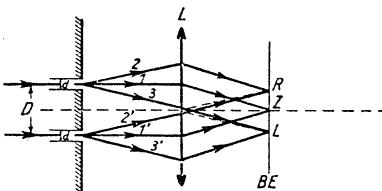


Fig. 598. Beugung am Doppelspalt.

für gelbes Licht ( $\lambda = 5890 \text{ Å}$ ) ergibt dies  $\Gamma = 8,1$ .

Die Winkel, unter denen die vier *ersten Maxima* erscheinen, und ihre relative Intensität bezogen auf das nullte Maximum, sind folgende:

Es ergibt sich somit als erstes Resultat dasselbe Interferenzmuster, das für den einzelnen Spalt kennzeichnend ist. Etwas Neues tritt aber hinzu: Jedem Strahl des oberen Spaltes entspricht ein ihm korrespondierender Strahl des unteren Spaltes, der parallel zu ihm läuft und bei sehr viel kleineren Winkeln  $\alpha$  schon eine Gangdifferenz  $\lambda/2$  erreicht, weil die Spalte weit auseinander liegen (Fig. 599). Ist  $D$  der Abstand korrespondierender Punkte der beiden Spalte, tritt *Dunkelheit* auf für  $D \sin \alpha = (2n + 1) \lambda/2$ , *Helligkeit* für  $D \sin \alpha = n \cdot \lambda$ .

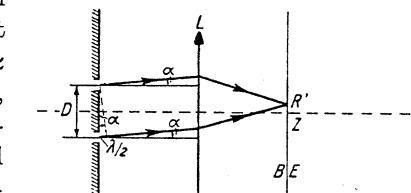


Fig. 599. Zur Berechnung der Nebenmaxima im Beugungsspektrum des Doppelspaltes.

Dieses *Interferenzmuster* zeichnet wegen der Kleinheit von  $\alpha$  in das helle Zentralbild  $Z$  (Fig. 600 b, Tafel XIII) einen feinen Hell-Dunkel-Raster. Die Feinheit der Rasterung wächst mit dem Spaltabstand  $D$ . Fig. 600 a zeigt eine photographische Aufnahme der Beugung an einem einfachen Spalt und Fig. 600 b an einem Doppelspalt gleicher Spaltweite. Das Beugungsbild dreier kongruenter und äquidistanter Spalten zeigt Fig. 600 c (Tafel XIII). Das helle Mittelfeld wird durchzogen von einer großen Zahl feiner Doppellinien.

4. Das ebene optische Gitter. Ein *optisches Gitter* besteht aus einer sehr großen Zahl paralleler, äquidistanter Spaltöffnungen. Die Herstellung guter optischer Gitter ist eine schwierige und kunstvolle Angelegenheit. Ein großer Meister in der Anfertigung ausgezeichneteter Gitter war H. A. Rowland (1848—1901). Seine besten Gitter enthalten bis zu 1700 Öffnungen pro mm bei einer Gesamtzahl von über 100 000 Strichen. Bei Glasgittern sind die geritzten Partien undurchsichtig, die dazwischenliegenden Glaspartien wirken als Spaltöffnungen. Die Spaltweite sei mit  $d$ , die Abstände zweier benachbarter Spalte mit  $D$  bezeichnet.  $D$  nennt man die *Gitterkonstante* (Fig. 601). Die Berechnung der Helligkeitsmaxima wird dadurch erleichtert, daß sich das Zusammenwirken der Elementarwellen zweier benachbarter Spalte in allen weiteren Spalten wiederholt. Wir wollen zunächst Gitter behandeln, deren *Spaltweite*  $d$  viel kleiner sei als die Wellenlänge des Lichtes. Dann kann

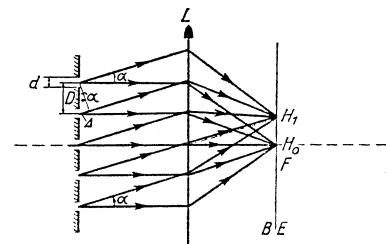


Fig. 601. Beugung am Gitter bei parallel einfallendem Licht.

jede Spaltöffnung als Ausgangspunkt einer *einzigsten* Elementarwelle angesehen werden. Wenn  $\alpha$  der Winkel eines abgebeugten Wellenbündels der Wellenlänge  $\lambda$  ist, besitzen zwei korrespondierende Strahlen die Gangdifferenz

$$\Delta = D \sin \alpha.$$

Sie addieren sich zu *maximaler Helligkeit* wie auch alle übrigen unter dem gleichen Winkel emittierten, wenn die *Gangdifferenz*  $\Delta$  ein *ganzzahliges* Vielfaches  $m$  der Wellenlänge  $\lambda$  beträgt:

$$\Delta = m \lambda, \text{ d. h. } \sin \alpha_m = m \cdot \lambda / D: \text{Maximale Verstärkung.} \quad (1)$$

$m$  besitzt die Werte 0, 1, 2, 3, ... Man spricht vom Spektrum *nullter, erster, zweiter Ordnung usf.* Sie treten auf für

$$\sin \alpha_0 = 0 : \text{Nullte Ordnung}$$

$$\sin \alpha_1 = \lambda / D : \text{Erste Ordnung}$$

$$\sin \alpha_2 = 2 \lambda / D: \text{Zweite Ordnung usf.}$$

Sollen die Winkel  $\alpha$  für die verschiedenen Ordnungen groß werden, sind kleine Gitterkonstanten  $D$  notwendig.

*Beispiel:* Die erste Ordnung für eine Wellenlänge  $\lambda = 6000 \text{ \AA}$  (gelbes Licht) sei bei  $\alpha = 20^\circ$ . Dies bedingt eine Gitterkonstante  $D = \lambda / \sin \varphi = 17500 \text{ \AA}$ . Die Zahl der Gitterstriche pro cm beträgt für ein solches Gitter

$$z = 1/D = 5700/\text{cm}.$$

Eine wesentliche Komplizierung der Erscheinung tritt auf, wenn die Gitteröffnung  $d$  nicht mehr klein gegen die Wellenlänge ist. Jede Gitteröffnung gibt dann bereits Anlaß zu einer Beugungerscheinung, wie sie bei der einfachen Spaltöffnung (vgl. S. 304) betrachtet wurde. Die gesamte Beugungerscheinung erhält man durch *Summierung* der Wirkungen aller Spaltöffnungen.

Das wesentlich Neue des Strichgitters gegenüber dem Einzelpunkt ist die Intensitätsverteilung des gebeugten Lichtes. Bei letzterem war der Amplitudenverlauf gegeben durch (vergl. S. 306)

$$A(P) = A(P_0) \frac{\sin\left(\frac{\pi d}{\lambda} \sin \alpha\right)}{\frac{\pi d}{\lambda} \sin \alpha}. \quad (2)$$

Nunmehr sind  $p$  Spalte vorhanden, deren Wellenzüge gegeneinander die Gangdifferenz

$$\Delta = D \sin \alpha$$

besitzen (Fig. 601). Dies entspricht einer Phasendifferenz (vgl. S. 305)

$$\varphi = \frac{2 \pi}{\lambda} \Delta = \frac{2 \pi}{\lambda} D \sin \alpha.$$

Die Summation über die  $p$  Spalte ist nun unter Berücksichtigung dieser Phasenverschiebung  $\varphi$  auszuführen. Wenn wir dies vektoriell vornehmen wie beim Einzelpunkt (vgl. S. 305), sind je zwei aufeinanderfolgende Teilamplituden  $A(P)$  unter einem Winkel  $\varphi$  zusammenzusetzen. Die  $p$  Teilamplituden  $A(P)$  liefern einen Polygonzug, und die *Resultante*  $A_t(\alpha)$  ergibt die *Amplitude* des Lichtes unter dem Winkel  $\alpha$  (vergl. Fig. 468). Übernehmen wir die Berechnungen auf Seite 305, folgt mit

$$\varphi = \frac{2 \pi D}{\lambda} \sin \alpha \text{ und } r = \frac{A(P)}{2 \sin \varphi/2}$$

$$A_t(\alpha) = 2 r \sin \frac{p \varphi}{2} = A(P) \frac{\sin\left(\frac{\pi p D}{\lambda} \sin \alpha\right)}{\sin\left(\frac{\pi D}{\lambda} \sin \alpha\right)}.$$

Setzt man den Wert von  $A(P)$  aus Gl. (2) ein, erhält man für die *totale Amplitude* unter dem Winkel  $\alpha$

$$A_t(\alpha) = A(P_0) \frac{\sin\left(\frac{\pi d}{\lambda} \sin \alpha\right)}{\frac{\pi d}{\lambda} \sin \alpha} \cdot \frac{\sin\left(\frac{\pi p D}{\lambda} \sin \alpha\right)}{\sin\left(\frac{\pi D}{\lambda} \sin \alpha\right)}. \quad (3)$$

Als *Intensität* des Strichgitters mit  $p$  Öffnungen resultiert

$$J(\alpha) = A_t^2(\alpha) = J_0 \left[ \frac{\sin\left(\frac{\pi d}{\lambda} \sin \alpha\right)}{\frac{\pi d}{\lambda} \sin \alpha} \right]^2 \cdot \left[ \frac{\sin\left(\frac{\pi p D}{\lambda} \sin \alpha\right)}{\sin\left(\frac{\pi D}{\lambda} \sin \alpha\right)} \right]^2. \quad (4)$$

Die Intensität ist das Produkt *zweier Faktoren*  $J_1$  und  $J_2$ :

$$J_1 = J_0 \left[ \frac{\sin\left(\frac{\pi d}{\lambda} \sin \alpha\right)}{\frac{\pi d}{\lambda} \sin \alpha} \right]^2 \text{ und } J_2 = \left[ \frac{\sin\left(\frac{\pi p D}{\lambda} \sin \alpha\right)}{\sin\left(\frac{\pi D}{\lambda} \sin \alpha\right)} \right]^2.$$

Der Faktor  $J_1$  gibt die Intensitätsverteilung, die ein *Einzelpunkt* der Breite  $d$  erzeugen würde.  $J_1/J_0$  ist in Fig. 594 dargestellt. Der Faktor  $J_2$  ist beim optischen Strichgitter verantwortlich für den Intensitätsabfall der wachsenden Ordnungen, da die Maxima des Faktors  $J_2$  mit dem Faktor  $J_1$  zu multiplizieren sind.

Die Nullstellen von  $J_1$  liegen nach Gl. (2) an den Stellen

$$\sin \alpha_l = l \cdot \lambda/d \quad \text{mit } l = 1, 2, 3, \dots$$

Das Hauptmaximum des Faktors  $J_1$  liegt an der Stelle  $\alpha = 0$ , und weitere Maxima finden sich in der Nähe der Winkel

$$\sin \alpha_l = \frac{2l+1}{2} \cdot \frac{\lambda}{d}.$$

Alle diese Feststellungen wurden bereits früher (vgl. S. 408) gemacht.

Der Faktor  $J_2$  besitzt seine Maxima, die sog. *Hauptmaxima*, wenn der Nenner verschwindet. Sie treten auf für

$$\frac{\pi D}{\lambda} \sin \alpha = m \pi, \quad (5)$$

d. h. für die Winkel

$$\sin \alpha_m = m \lambda/D, \quad \text{mit } m = 0, 1, 2, \dots \quad (6)$$

Für diese Werte von  $\sin \alpha_m$  verschwindet auch der Zähler, und  $J_2$  besitzt den Wert  $p^2$ , was hier ohne Rechnung angegeben sei.

Die Größe  $J_2$  zeigt Nullstellen, wenn der Zähler verschwindet. Dies ist der Fall für  $(\pi p D/\lambda) \sin \alpha_n = n \pi$ , mit Ausnahme der  $n$ -Werte, für die  $n = mp$  wird, da hier nach Gl. (6) ein Hauptmaximum liegt. Nullstellen weisen daher die Winkellagen

$$\sin \alpha_n = n \cdot \lambda/p D, \quad \text{mit } n = 1, 2, 3, \dots \text{ auf,} \quad (7)$$

ausgenommen die Werte  $n = mp$ .

Man beachte, daß die Nullstellen von  $J_2$  sich nach Gl. (7) in kleinen Winkelintervallen folgen, wenn die Zahl  $p$  der Gitteröffnungen groß ist. Die Hauptmaxima nach Gl. (6) dagegen folgen sich nur in Winkelintervallen von  $\sin \alpha_m = m \lambda/D$ . Zwischen zwei Hauptmaxima gibt es  $(p-1)$  Nullstellen. Dazwischen liegen noch kleinere Nebenmaxima, deren Intensitäten mit wachsender Zahl  $p$  der Gitteröffnungen konstante Beträge relativ zu den Hauptmaxima aufweisen. In Fig. 602 ist  $J_2$  in Abhängigkeit von  $\sin \alpha$  aufgetragen. Man erkennt die Hauptmaxima an den Stellen  $\sin \alpha_m = m \lambda/D$  und dazwischen  $p-1$  Nullstellen. Fig. 603 gibt den Verlauf von  $J = J_1 \cdot J_2$  wieder. Für  $D/d = 4$

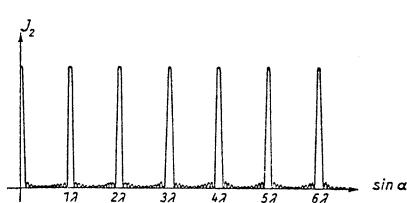


Fig. 602. Intensitätsverlauf der Funktion  $J_2$ , der zu weiteren Maxima und Minima in der Beugungsscheinung am Gitter führt.

ergeben sich bis zur ersten Nullstelle von  $J_1$  vier Hauptmaxima mit abnehmender Intensität.

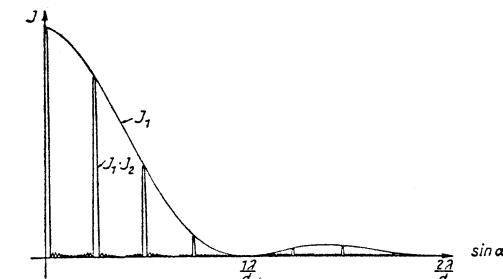


Fig. 603. Intensitätsverlauf der Beugung am Gitter für  $D/d = 4$  ( $D$  = Gitterkonstante,  $d$  = Breite einer Gitteröffnung).

Für ein Gitter mit  $D = 5d$  ist die Intensitätsverteilung in den ersten 5 Ordnungen folgende:

- |            |                         |
|------------|-------------------------|
| 1. Ordnung | $I_1 = 0,857 \cdot I_0$ |
| 2. Ordnung | $I_2 = 0,606 \cdot I_0$ |
| 3. Ordnung | $I_3 = 0,253 \cdot I_0$ |
| 4. Ordnung | $I_4 = 0,085 \cdot I_0$ |
| 5. Ordnung | $I_5 = 0$               |

Auch die genaue Theorie des Gitters, wie sie oben angegeben wurde, ergibt die Hauptmaxima unter denselben Winkeln, wie sie auf S. 412 nach einfacherer Überlegung ermittelt wurden:

$$\sin \alpha_m = m \lambda/D, \quad \text{mit } m = 0, 1, 2, \dots$$

$D$  bedeutet die Gitterkonstante, d. h. die Distanz benachbarter Gitteröffnungen, und  $\lambda$  die Wellenlänge des einfallenden Lichtes. Bei der auf elementare Weise gewonnenen Gl. (1) S. 412 wurde von der Beugung des Lichtes am Einzelspalt abgesehen. Durch die Spaltbeugung können nun einzelne der Hauptmaxima ausfallen, wenn die Spaltbreite  $d$  in einem rationalen Verhältnis zur Gitterkonstante  $D$  steht.

Infolge der Tatsache, daß sich  $\sin \alpha_m$  nach Gl. (6) proportional der Wellenlänge des einfallenden Lichtes ergibt, sind Gitter als Spektralapparate, d. h. zur Trennung verschiedener Wellenlängen, brauchbar. Die Anordnung bei Verwendung eines Gitters ist dieselbe wie beim Prismen-Spektralapparat (vgl. Fig. 578), nur ist das Prisma durch ein Gitter zu ersetzen. Im allgemeinen Sinne betrachtet, wirken Gitter als Fourieranalysatoren, indem sie ein Wellengemisch (bzw. Frequenzgemisch) in die einzelnen Wellenlängen (bzw. Frequenzen) zerlegen. Im Vergleich zum Prisma, das wir bisher als Spektralapparat betrachtet haben, zeichnet sich ein Gitter mit vielen Gitteröffnungen durch große Trennung verschiedener Wellenlängen aus.

*Beispiel:* Für  $D = 17400 \text{ \AA}$  erscheint rotes ( $\lambda_c = 6563 \text{ \AA}$ ) bzw. blaues ( $\lambda_f = 4861 \text{ \AA}$ ) Licht in erster Ordnung unter den Winkeln  $\alpha$  ( $\lambda_c = 22^\circ 10'$  bzw.  $\alpha$  ( $\lambda_f = 16^\circ 37'$ ).

Im Gegensatz zum Prismenspektrum erscheint blaues Licht weniger abgelenkt als rotes. Überdies ergibt sich für kleine Winkel eine Ablenkung proportional zur *Wellenlänge*, was im Prismenspektrum nicht der Fall ist. Endlich liefert das Prisma ein einziges Spektrum, das Gitter dagegen mehrere. Für jede ganze Zahl  $m$  (vgl. Gl. 6) ergeben sich symmetrisch zum direkten Spaltbild zwei Spektren. Man spricht von Spektren  $n$ -ter und minus  $n$ -ter Ordnung. Die Trennung der Wellenlängen nimmt proportional der Ordnungszahl zu. Gitter mit bekannter Gitterkonstante sind ausgezeichnete Hilfsmittel zur Bestimmung von Wellenlängen. *H. A. Rowland* hat z. B. mit dem Gitter die ersten präzisen Wellenlängen der *Fraunhoferschen Linien* im Sonnen-Spektrum ausgemessen.

Die optischen Gitter werden im allgemeinen auf völlig ebene metallische Platten geritzt (*Reflexionsgitter*). Es ist aber auch möglich, sie auf der konkaven Seite von Kugelkalotten anzubringen. Diese sog. *Konkavgitter* vermögen den Spektrometerspalt ohne Zuhilfenahme irgendwelcher Linsen abzubilden und eignen sich besonders für *Ultraviolettspektroskopie*, weil Glaslinsen für Ultraviolett nur wenig durchlässig sind. Von den hochwertigen Rowlandschen Gittern werden Kolodiumkopien erzeugt, welche, auf Glasplatten aufgezogen, sehr gute optische Gitter liefern (*Rowlandsche Gitterkopien*).

5. Das Kreuzgitter. Man bilde eine feine Kreisblende  $B$ , die mit monochromatischem Licht beleuchtet werde, durch eine Linse  $L$

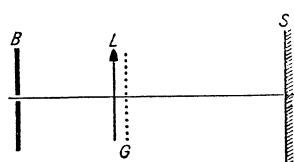


Fig. 604. Herstellung eines Kreuzgitterspektrums.

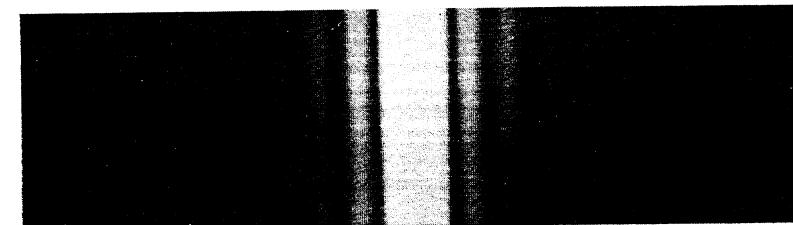
(Fig. 604) auf einen Schirm ab. Schiebt man hinter die Linse ein Strichgitter mit etwa 50 Strichen pro mm, erblickt man neben dem Spektrum nullter Ordnung (Blendenbild) zu beiden Seiten eine große Zahl von Spektren mit wachsender Ordnung  $n$ . Wird ein zweites Gitter gleicher Gitterkonstante zum ersten Gitter hinzugefügt, wobei die

Gitterstriche beider Gitter den Winkel  $\varphi$  bilden mögen, tritt eine zweite spektrentragende Gerade unter dem Winkel  $\varphi$  auf, aber außerdem finden sich eine große Zahl sog. *Diagonalspektren*, die als Ganzes ein flächenhaftes *parallelogrammatisches Spektrensystem* bilden. Stehen die Gitterstriche beider Gitter senkrecht aufeinander, tritt quadratische Zeichnung auf.

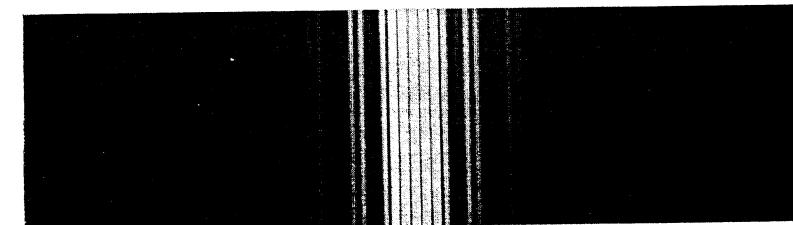
Die *Kreuzgitterspektren* erhalten große physikalische Bedeutung bei der wellentheoretischen Behandlung der *optischen Abbildung* (s. Abschn. 51.2, S. 428) von nicht selbstleuchtenden Objekten. Das Kreuzgitter liege in der  $xy$ -Ebene und habe die Gitterkonstanten  $d_x$  und  $d_y$ .



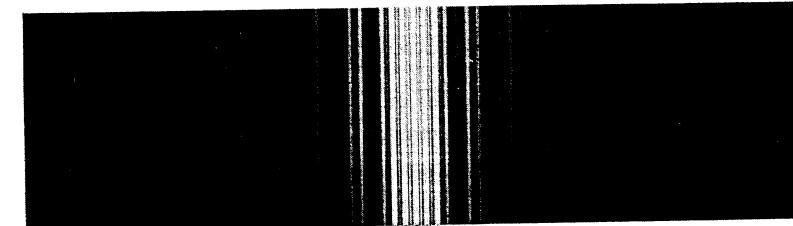
Fig. 595. Fraunhofer-Bildungen des einfachen Spaltes.  
(Aus F. W. Sears, Optics, Addison-Wesley Press, Inc.)



a)



b)



c)

Fig. 600. Fraunhofer-Bildungen des einfachen Spaltes (a), des Doppelspaltes gleicher Spaltweite wie der einfache Spalt (b), und einer Anordnung von drei kongruenten und äquidistanten Spalten (c). Die Anordnung der Spalte ist links von den Beugungsfiguren angegeben. (Aus F. W. Sears, Optics, Addison-Wesley Press, Inc.)

später eingehen; auf das Röntgengebiet in Abschn. 8.3 und auf das Mikrowellengebiet in Abschn. 9.3. Zunächst geben wir in Fig. 11 eine Übersicht über die Spektralbereiche des elektromagnetischen Spektrums nebst einem Vergleich der verschiedenen gebräuchlichen Einheiten. Eine Spezialität der Spektroskopiker ist die Verwendung der Wellenzahl  $\tilde{\nu}$ , die die Zahl der Wellenlängen pro cm angibt. Die Einheit ist  $1 \text{ cm}^{-1} = 1 \text{ Kayser}$  (nach dem Bonner Physiker K a y s e r).

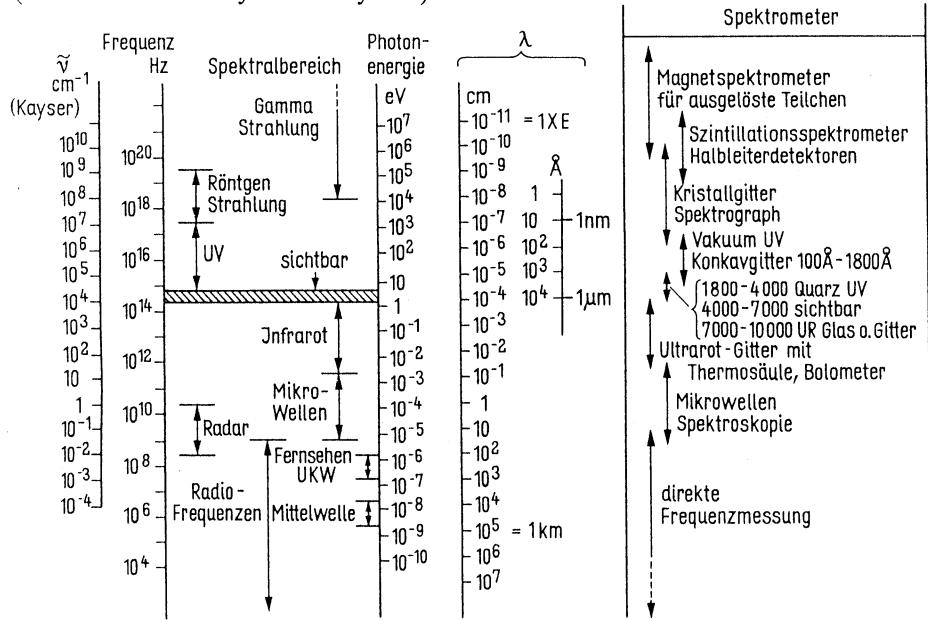


Fig. 11 Elektromagnetisches Spektrum: Bereiche, gebräuchliche Einheiten und Spektrometer

In der folgenden Tabelle sind einige Einheiten und Umrechnungsfaktoren in einer für atomphysikalische Rechnungen praktischen Form zusammengestellt. Die Anwendung solch praktischer Einheiten ist in einem speziellen Gebiet meist rationeller als die Verwendung der SI-Einheiten.

Einige Rechenbeispiele:

$$100 \text{ MHz entspricht } E = 10^8 \text{ Hz} \cdot \frac{1 \text{ eV}}{2,418 \cdot 10^{14} \text{ Hz}} = 4,1 \cdot 10^{-7} \text{ eV}$$

$$\lambda = 5000 \text{ Å entspricht } E = \frac{1,24 \cdot 10^4 \text{ eV Å}}{5000 \text{ Å}} = 2,48 \text{ eV}$$

$$100 \text{ eV entspricht } \lambda = \frac{1,24 \cdot 10^4 \text{ eV Å}}{100 \text{ eV}} = 124 \text{ Å}$$

$$\text{oder } \tilde{\nu} = 8066 \frac{100 \text{ eV}}{\text{eV}} \text{ Kayser} \approx 8 \cdot 10^5 \text{ Kayser}$$

Mayer - Kuckuk Atomphysik 4. Aufl. 1994 Teubner

Tab. 1 Praktische Einheiten und Umrechnungsfaktoren.

Größe	Einheit	Einheitenzeichen
Masse	$1 \text{ Elektronenmasse} = 9,11 \cdot 10^{-28} \text{ g} = 511 \text{ keV/c}^2$	$m_0$
Energie	$1 \text{ Elektronenvolt} = 1,602 \cdot 10^{-12} \text{ erg} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 1,96 \cdot 10^{-6} m_0 c^2$	eV
Wellenlänge	$1 \text{ Angström} = 10^{-10} \text{ m} = 10^{-8} \text{ cm} = 0,1 \text{ nm}$	Å
Wellenzahl	$1 \text{ Kayser} = 1 \text{ cm}^{-1}$	$\text{cm}^{-1}$
$\tilde{\nu} = 1/\lambda$		
Ladung	$1 \text{ Elementarladung} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C} = 4,80 \cdot 10^{-10} \sqrt{\text{erg cm}} = 3,79 \sqrt{\text{eV Å}}$ $e^2 = 1,44 \cdot 10^{-7} \text{ eV cm} = 14,4 \text{ eV Å}$	e
Drehimpuls (Wirkung)	$h = 4,14 \cdot 10^{-15} \text{ eVs}$ $\hbar = h/2\pi = 6,58 \cdot 10^{-16} \text{ eVs}$	$h, \hbar$
$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\tilde{\nu}$ $1 \text{ eV} \approx 2,418 \cdot 10^{14} \text{ Hz}$ $E\lambda = 1,24 \cdot 10^{-4} \text{ eV cm} = 1,24 \cdot 10^4 \text{ eV Å}$ $E\tilde{\nu} = 1973 \text{ eV Å}$ $\tilde{\nu} = \lambda/2\pi$ $\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = 8066 \frac{E}{\text{eV}} \text{ Kayser}$ $E = 1,24 \cdot 10^{-4} \frac{\tilde{\nu}}{\text{cm}} \text{ eV}$		

## 1.5 Grenzen der klassischen Beschreibung, das Bohrsche Modell

Für viele Erscheinungen, die man an Atomen beobachtet, versagen die Beschreibungsweisen der klassischen Mechanik und Elektrodynamik. Ein Beispiel war der Befund, daß die Energie von Photoelektronen unabhängig von der Intensität des eingestrahlten Lichtes ist. Das Ergebnis der Rutherford-Experimente wirft ein neues Dilemma auf. Wenn die positive Ladung des Atoms in einem winzigen Kern konzentriert ist, weshalb stürzen die Elektronen dann nicht in den Kern? Gibt es eine abstoßende Kraft zwischen Kern und Elektron, die für den Durchmesser des Atoms verantwortlich ist? Auf diese Frage gibt die klassische Physik keine Antwort.

Niels Bohr hat bereits 1913 versucht, dieses Problem zu lösen. Sein Modellansatz, in dem einige Forderungen der Quantenmechanik als Postulate vorweg genommen wurden, hat die Problematik erst richtig deutlich werden lassen und war daher einer der wichtigsten Schritte auf dem Weg zur Quantenmechanik. Bohr versuchte es mit einer Art von Planetenmodell, bei dem sich die Elektronen auf Kreisbahnen bewegen, so daß Coulombkraft und Zentrifugalkraft im Gleichgewicht sind. Diese Vorstellung stößt jedoch sofort auf zwei zentrale Schwierigkeiten: (1) klassisch sind Bahnen mit beliebigem Radius möglich, d. h., es gibt ein Kontinuum von Energiezuständen. Man beobachtet aber nur wenige diskrete Energien (Spektraltermen, Franck-Hertz-Versuch). (2) Elektronen auf einer Kreis-

bahn sind beschleunigt. Beschleunigte Ladungen müssen strahlen. Die Elektronen sollten daher kontinuierlich durch Strahlung ihre Bahnenergie verlieren.

Bohr hat nun kurzerhand postuliert, daß aus noch nicht bekannten Gründen Einschränkungen für die erlaubten Bahnen gelten, daß nämlich der Betrag des Bahndrehimpulses  $\ell = pr$  nur ganze Vielfache von  $\hbar = h/2\pi$  betragen kann

$$pr = n\hbar \quad n = 1, 2, 3 \dots \quad (1.8)$$

und daß Strahlungsübergänge nur möglich sind zwischen Elektronenzuständen, deren Energien  $E_1$  und  $E_2$  zwei solchen Bahnen entsprechen

$$\hbar\nu = \hbar\omega = E_2 - E_1. \quad (1.9)$$

Wir wollen nun für dieses Modell die Energiestufen des Wasserstoffatoms ausrechnen. Zunächst soll jedoch an Hand von Fig. 12 festgelegt werden, wie wir die Vorzeichen für Energien wählen. Die Gesamtenergie  $E = T + V$  ist die Summe von kinetischer Energie  $T$  und potentieller Energie  $V$ . Die potentielle Energie  $V$  sei negativ, wenn Energie aufgewendet werden muß, um die Bestandteile des Systems gegen die wirkenden

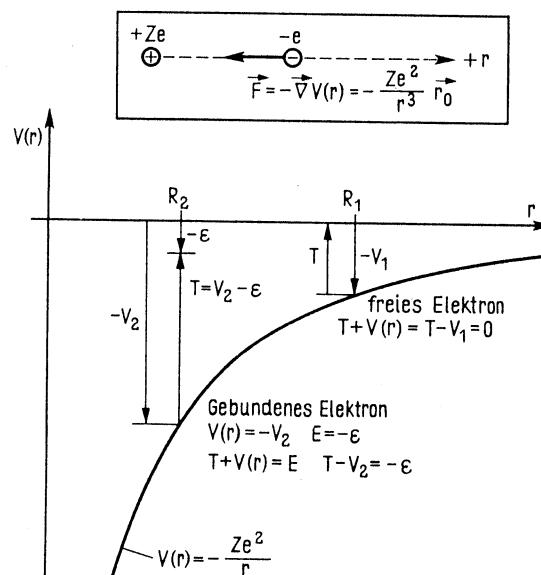


Fig. 12  
Energieverhältnisse im Coulomb-Potential

Kräfte zu trennen. Dann ergibt sich für das Potential eines Elektrons im Feld eines Protons die in Fig. 12 gezeichnete Kurve. Die Gesamtenergie  $E$  sei gleich Null, wenn Elektron und Proton völlig getrennt sind, also für  $r = \infty$ . Nähert sich ein Elektron vom Unendlichen bis  $R_1$ , so ist  $V(R_1) = -V_1$  und  $T = V_1$  da  $T + V = T - V_1 = 0$ . Verliert das System nun etwa bei  $R_2$  den Energiebetrag  $\epsilon$  durch Abstrahlung, so ist  $E = -\epsilon$ ,  $V(R_2) = -V_2$  und  $T = V_2 - \epsilon$ , wie in der Figur illustriert. Für ein anziehendes Coulombpotential ist  $V(r) = -Ze^2/r$ . Für Wasserstoff ist natürlich  $Z = 1$ , wir führen aber die Kernladung  $Z$  in den Formeln mit, weil sich die Ergebnisse dann später leichter verallgemeinern lassen. Der Zusammenhang mit der Kraft  $\vec{F}$  ist in der gesonderten Skizze angedeutet.

Nach dieser Vorbereitung betrachten wir jetzt ein Wasserstoffelektron auf einer Kreisbahn, die der Bohrschen Bedingung genügt. Zunächst muß die Zentrifugalkraft gleich der Coulombkraft sein

$$\frac{Ze^2}{r^2} = \frac{m_0 v^2}{r} = \frac{pv}{r} \quad (1.10)$$

wir multiplizieren mit  $r^2$ , dividieren durch  $v$  und machen von der Bedingung (1.8) Gebrauch

$$\frac{Ze^2}{v} = pr = n\hbar \quad (1.11)$$

Wir können hieraus sowohl  $v$  als auch  $r$  berechnen, da die Gleichung zwei unabhängige Aussagen enthält

$$v = \frac{Ze^2}{n\hbar} \quad r = \frac{n\hbar}{m_0 v} = \frac{n^2 \hbar^2}{Ze^2 m_0} \quad (1.12) \quad (1.13)$$

Nach dem im Zusammenhang mit Fig. 12 gesagten ergibt sich für die Energie

$$E_n = T + V = \frac{m_0 v^2}{2} - \frac{Ze^2}{r} = \frac{m_0 Z^2 e^4}{2 n^2 \hbar^2} - \frac{Ze^2 Ze^2 m_0}{n^2 \hbar^2} = -\frac{m_0 Z^2 e^4}{2 \hbar^2} \cdot \frac{1}{n^2} \quad (1.14)$$

hier sind  $v$  und  $r$  aus (1.12) und (1.13) benutzt worden. Wie man sieht, ergibt sich für jeden Wert der Quantenzahl  $n$  genau ein gebundener Zustand. Für einen Strahlungsübergang muß nach (1.9) gelten

$$\hbar\omega_{m \rightarrow n} = E_n - E_m = \frac{m_0 e^4 Z^2}{2 \hbar^2} \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) \quad (1.15)$$

was in der Tat der Serienformel (1.6) entspricht. Wir müssen noch nachsehen, ob die Rydberg-Konstante richtig herausgekommen ist. Wegen  $E = \hbar\nu = hc\nu$  wird aus (1.14)

$$\tilde{\nu} = \frac{E}{hc} = \frac{m_0 e^4 Z^2}{2 \hbar^2 h c n^2} = \frac{m_0 Z^2 e^2 \alpha}{4 \pi \hbar^2} \cdot \frac{1}{n^2} = R_\infty \frac{1}{n^2}, \quad (1.16)$$

wobei wir die Abkürzung gebraucht haben

$$\frac{e^2}{\hbar c} = \alpha \approx \frac{1}{137}. \quad (1.17)$$

Auf die Bedeutung dieser Feinstrukturkonstanten  $\alpha$  werden wir später zurückkommen. Einsetzen der Konstanten in (1.16) liefert  $R_\infty = 109737,32 \text{ cm}^{-1}$ . Das ist noch nicht in Übereinstimmung mit dem Wert für  $R_H$  in (1.6a). Der Grund liegt darin, daß wir die kinetische Energie in (1.14) ohne Berücksichtigung der Mitbewegung des Protons angeschrieben haben. Nur für unendliche große Protonenmasse fällt der

Schwerpunkt des Systems mit dem Nullpunkt des Coulomb-Potentials exakt zusammen. Hierauf bezieht sich  $R_\infty$ . Für endliche Protonenmasse  $m_p$  muß statt der Elektronenmasse die reduzierte Masse  $m_r = m_0 m_p / (m_0 + m_p)$  benutzt werden, die dann anstelle von  $m_0$  in (1.16) erscheint. Dann ist

$$R_H = R_\infty \cdot \frac{m_r}{m_0} = R_\infty \frac{m_p}{m_0 + m_p} = R_\infty \frac{1}{1 + \frac{1}{1836}}. \quad (1.18)$$

Mit dieser Korrektur wird die Übereinstimmung von (1.16) und (1.16a) ganz ausgezeichnet. Es ist nicht sinnvoll anzugeben, wie gut die Übereinstimmung ist, da  $R_H$  aus den Spektren äußerst genau bestimmt werden kann und die Konstanten, die in (1.16) eingehen, vergleichsweise große Fehler haben. Man benutzt deshalb umgekehrt die gemessene Rydberg-Konstante und (1.16) als wichtigen Stützpunkt in der Ausgleichsrechnung zur Festlegung eines konsistenten Satzes von Naturkonstanten. Jedenfalls wird das Termschema des Wasserstoffs (Fig. 8) durch die Formel des Bohrschen Modells exakt beschrieben.

Die Erweiterung des Bohrschen Modells auf Spektren komplizierter Atome erwies sich als schwierig. Sie ist mit großem Scharfsinn insbesondere durch A. Sommerfeld durchgeführt worden. Wir wollen diesen Weg hier nicht weiter verfolgen, da diese Modellvorstellungen zwar eine wichtige Rolle bei der Entwicklung der Quantenmechanik gespielt haben, aber schließlich eben durch diese Entwicklung überflüssig geworden sind. Andererseits zeigte der Erfolg des Bohrschen Modells, daß einige wichtige Zusammenhänge damit richtig beschrieben waren. Wir werden sehen, daß insbesondere die Annahme in (1.8), daß nämlich der Bahndrehimpuls in Einheiten von  $\hbar$  gequantelt ist, Bestand hat. Von der Vorstellung des Planetenmodells allerdings werden wir uns trennen müssen.

Wir wollen noch ausrechnen, welcher „Bahnradius“  $r = a_0$  sich für  $n = 1$  aus (1.13) ergibt. Mit den Formeln aus Tabelle 1 findet man leicht

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{e^2 m} = 0,529 \text{ Å}. \quad (1.19)$$

Diese Konstante  $a_0$  wird in der Atomphysik oft gebraucht, sie heißt meist Bohrscher Bahnradius. Weiter können wir aus (1.15) die Bindungsenergie des Grundzustandes, die gleich der Ionisationsenergie ist, berechnen. Sie ergibt sich für  $n = 1, m = \infty$  zu

$$E = -\frac{me^4}{2\hbar^2} Z^2 = -13,6 \text{ eV} \cdot Z^2. \quad (1.20)$$

Für Wasserstoff ist natürlich  $Z^2 = 1$ . Die Energie 13,6 eV benutzt man manchmal als natürliche Einheit für Anregungsenergien und nennt sie dann 1 Rydberg. Da es sich hierbei einfach um die Rydberg-Konstante in eV handelt, können wir für die Energiewerte des Wasserstoffatoms statt (1.15) einfacher schreiben

$$E_n = (-13,6 \text{ eV}) \cdot \frac{Z^2}{n^2}. \quad (1.21)$$

Die für Wasserstoff überflüssige Kernladung  $Z$  ist wieder im Hinblick auf spätere Anwendungen stehen geblieben.

## 2 Teilchen und Wellen<sup>1)</sup>

### 2.1 Teilcheninterferenzen

Das an den Gesetzen der makroskopischen Physik geschulte menschliche Vorstellungsvorwissen scheitert bei dem Versuch, eine Erscheinung zu „verstehen“, die uns als Ausgangspunkt für die Formulierung einiger Grundregeln der Quantenmechanik dienen soll, nämlich die Interferenzfähigkeit von Teilchenstrahlen. Fig. 13 zeigt eine Aufnahme, die durch Beugung eines Elektronenstrahls an einer Metallschneide gewonnen wurde sowie die Beugungsfigur eines Elektronenstrahls an einem dünnen Draht. Man erhält ganz ähnliche Muster, wie bei der Beugung von Licht. Ein entsprechendes Beugungsbild von sichtbarem Licht ist mit abgebildet. Die hierdurch belegte Interferenzfähigkeit von Teilchen hat sehr tiefgehende Konsequenzen, die wir der Einfachheit halber zuerst an einem Gedankenexperiment diskutieren wollen, bevor wir auf Interferenzexperimente zurückkommen.

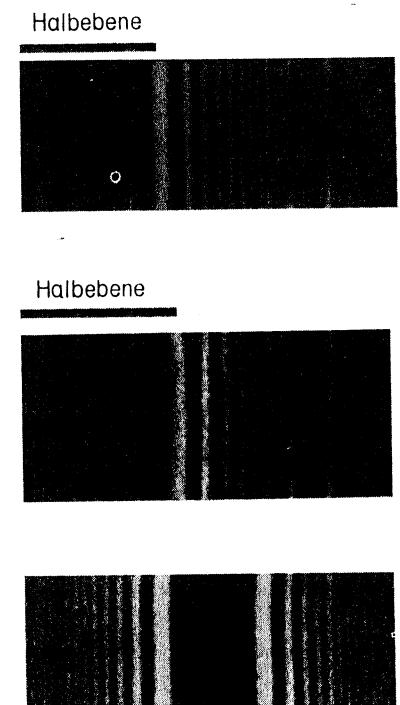


Fig. 13  
a) Beugungsfigur von Licht an einer Halbebene  
b) Beugungsfigur von Elektronen an einer Halbebene (Elektronenenergie 34 keV)  
c) Beugungsfigur von 20 keV-Elektronen an einem  $2 \mu$  dicken vergoldeten Draht.  
(Alle Bilder aus R. W. Pohl, Optik und Atomphysik, Springer-Verlag)

<sup>1)</sup> Der mit der Quantenmechanik schon vertraute Leser wird dieses Kapitel überschlagen können.

In Fig. 14 ist eine Reihe von Interferenzexperimenten an einer Doppel-Schlitz-Anordnung für ganz verschiedene Strahlung schematisch skizziert. Beim Durchgang von kohärentem Licht durch einen Doppelschlitz beobachten wir auf einem Schirm beispielsweise die in Fig. 14a rechts gezeichnete Intensitätsverteilung  $I_{1,2}$ . Sie ist nicht gleich der Summe

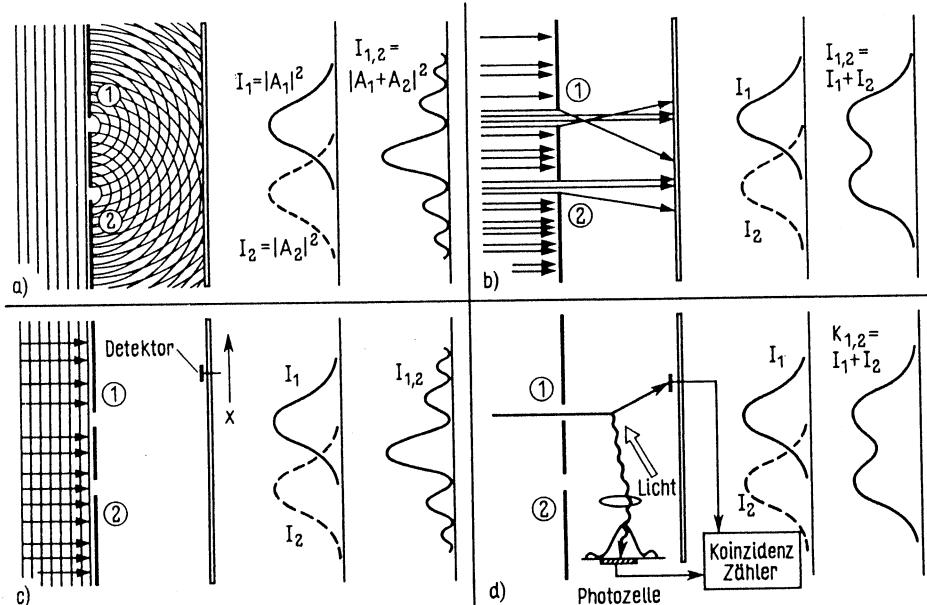


Fig. 14 Verschiedene Doppelspaltversuche zur Erläuterung der Teilcheninterferenz  
a) Interferenz von Licht; b) Streuung klassischer Korpuskeln, c) Elektroneninterferenz;  
d) Elektronenstreuung mit Anordnung zur Lokalisierung des Teilchens

der Intensitäten  $I_1$  und  $I_2$ , die man beobachtet, wenn jeweils nur Schlitz 1 oder Schlitz 2 geöffnet ist, vielmehr ergibt sie sich durch kohärente Addition der von den jeweiligen Schlitzen kommenden Amplituden  $A_1$  und  $A_2$  nach

$$I_{1,2} = |A_1 + A_2|^2, \quad I_1 = |A_1|^2, \quad I_2 = |A_2|^2. \quad (2.1)$$

Für Licht ist die Amplitude  $A$  proportional zur elektrischen Feldstärke, die periodisch mit der Frequenz  $\omega$  variiert

$$A_1 = \alpha_1 e^{i(\omega t + \varphi_1)} = \alpha_1 e^{i\varphi_1} e^{i\omega t}, \quad A_2 = \alpha_2 e^{i(\omega t + \varphi_2)}. \quad (2.2)$$

Es ist in diesem Fall nicht nötig, aber bequem, die Amplitude als komplexe Zahl anzuschreiben. Das Interferenzmuster ergibt sich dadurch, daß die Phasendifferenz  $\delta = \varphi_2 - \varphi_1$  der von den Schlitzen ausgehenden Wellen für verschiedene Punkte des Bildschirms verschieden ist.

Nach (2.1) ist

$$\begin{aligned} I_{1,2} &= |A_1 + A_2|^2 = |e^{i\omega t}|^2 |\alpha_1 e^{i\varphi_1} + \alpha_2 e^{i(\varphi_1 + \delta)}|^2 \\ &= \alpha_1^2 + \alpha_2^2 + \alpha_1 \alpha_2 (e^{i\delta} + e^{-i\delta}) = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2} \cos \delta, \end{aligned} \quad (2.3)$$

da  $I_1 = |A_1|^2 = \alpha_1^2$ ,  $I_2 = \alpha_2^2$ .

Wir haben hier von den in Anhang 1 angegebenen Formeln für komplexe Zahlen Gebrauch gemacht. Das Interferenzglied in (2.3) bewirkt, daß für  $I_1 = I_2 = I$  die Intensität  $I_{1,2}$  zwischen Null und  $4I$  liegen kann.

Völlig anders als Licht würden sich klassische Korpuskeln beim Auftreffen auf einen Doppelschlitz verhalten (Fig. 14b). Gelegentliche Streuung an den Schlitzkanten würde dazu führen, daß man für jeweils nur einen offenen Schlitz Intensitätsverteilungen der Art  $I_1$  und  $I_2$  beobachtet. Bei gleichzeitigem Öffnen beider Schlitzte ist dann  $I_{1,2} = I_1 + I_2$ . Das wäre eigentlich das Verhalten, das man auch bei Elektronen beobachten sollte. Stattdessen tritt, wenn beide Schlitzte geöffnet werden, eine Interferenzfigur ganz ähnlich wie bei Licht auf (Fig. 14c). Beim Öffnen des zweiten Schlitzes verringert sich also die Intensität an manchen Punkten des Schirms! Man könnte zunächst daran denken, daß jeweils zwei Elektronen, die durch je einen der Schlitzte hindurchgehen, irgendwie interferieren. Das Experiment zeigt aber, daß die Interferenzfigur in ihrer Struktur unverändert bleibt, wieweit man auch die Intensität des Elektronenstrahls herabsetzt. Die Verringerung der Intensität kann man leicht durch längere Registrierung ausgleichen. Das heißt, die Interferenzfigur bleibt auch dann noch bestehen, wenn es praktisch nicht mehr vorkommt, daß zwei Elektronen gleichzeitig am Schlitzpaar ankommen. Es muß also offensichtlich ein Elektron durch beide Slitzte gleichzeitig hindurchgehen, um Interferenz zu verursachen. Wie ist das aber vorstellbar, da man niemals Bruchteile der Elektronenmasse oder -Ladung beobachtet hat, das Elektron also offenbar unteilbar ist? Es ist genau dieser Punkt, an dem wir den Versuch, uns auf das Vorstellungsvermögen zu berufen, aufzugeben müssen. Das Experiment zeigt, daß beides richtig ist: das Elektron ist als Korpuskel unteilbar und dennoch kann ein einzelnes Elektron als Welle interferieren. Zur Beschreibung dieses Sachverhaltes kann man versuchen, dem Elektron, oder allgemeiner jedem Teilchen, eine interferenzfähige Amplitude zuzuschreiben, aus der man die Intensität berechnen kann. Bevor wir dies konkreter formulieren, wollen wir unser Gedankenexperiment noch erweitern. Wir wollen versuchen, durch ein Experiment zu entscheiden, durch welchen Schlitz das Elektron geht, indem wir zum Beispiel Licht an den Elektronen streuen und sie dadurch abbilden. Wir registrieren dann nur die Elektronen, die wir durch einen solchen Streuprozeß lokalisiert haben (Fig. 14d). Das Ergebnis ist überraschend: die Interferenzfigur wird zerstört und die Intensitäten addieren sich wie bei klassischen Korpuskeln. Ein solches Verhalten beobachtet man experimentell ausnahmslos, wenn man Vorkehrungen trifft, die es gestatten zu unterscheiden, über welchen der alternativen Wege ein Prozeß verläuft. In unserem Beispiel hat offensichtlich der Impulsübertrag durch das Photon das Ergebnis geändert. Man könnte ihn herabsetzen, indem man längerwelliges Licht benutzt. Das nützt aber nichts, denn man kann leicht zeigen, daß die Störung des Versuches nur dann klein ist, wenn die Lichtwellenlänge so groß wird, daß eine Lokalisierung nicht mehr möglich ist.

Wir versuchen nun, das gesagte in einfache Regeln zu fassen. Zunächst sei präzisiert, was mit Intensität gemeint ist. Wir denken uns die Elektronen, die auf ein kleines Flächenstück, z. B. die Oberfläche eines Detektors, bei der Koordinate  $x$  auftreffen, registriert. Bezogen auf die Gesamtzahl der am Experiment beteiligten Elektronen gibt das die relative Häufigkeit dafür, ein Elektron bei einer Koordinate zwischen  $x$  und  $(x + dx)$  zu finden. Als Wahrscheinlichkeit  $P(x)$  für das Auftreffen eines Elektrons bei der Koordinate  $x$  bezeichnen wir den Grenzwert dieser relativen Häufigkeit für eine sehr große Zahl von registrierten Elektronen. Dies ist ein sinnvolles Maß für die Intensität. Nach dem vorhin dargelegten soll sich  $P(x)$  als Quadrat einer interferenzfähigen Amplitude ergeben. Für die Amplitude, mit der wir das Verhalten des Elektrons beschreiben wollen, sei der Buchstabe  $\psi$  gewählt. Wir werden sehen, daß es sich in der Quantenmechanik als  $n o t w e n d i g$  erweist,  $\psi$  als  $k o m p l e x e$  Zahl anzunehmen. Diese Zahl ist keine Meßgröße, sondern eine Rechengröße, die das physikalische System so beschreibt, daß  $P(x) = |\psi(x)|^2$  ist. Die eben diskutierten Elektroneninterferenz-Experimente sind nun im Einklang mit folgenden Regeln, die sich ganz allgemein als tragfähig für die Beschreibung der Natur im atomaren Bereich erwiesen haben:

(1) Die Wahrscheinlichkeit  $P$  für ein Ereignis (z. B. Auftreffen des Elektrons bei  $x$ ) ist gegeben durch das Quadrat des Betrags einer komplexen Zahl, der „Wahrscheinlichkeitsamplitude“  $\psi$

$$P = |\psi|^2 \quad (2.4)$$

(2) Wenn ein Prozeß über alternative Wege verlaufen kann (z. B. durch Schlitz 1 oder Schlitz 2), ist die Wahrscheinlichkeitsamplitude für ein Ereignis die Summe der Wahrscheinlichkeitsamplituden für jede Alternative

$$\psi = \psi_1 + \psi_2 \text{ und daher } P = |\psi_1 + \psi_2|^2. \quad (2.5)$$

Zur Bildung von  $P$  müssen also die Amplituden  $k o h ä r e n t$  addiert werden. Dies entspricht dem Interferenzausdruck für Licht (2.1).

(3) Wenn Vorkehrungen getroffen werden, die es gestatten, durch das Experiment festzulegen, über welche Alternative der Prozeß verläuft, geht die Interferenz verloren. Dann addieren sich die Amplitudenquadrate inkohärent

$$P = |\psi_1|^2 + |\psi_2|^2 = P_1 + P_2. \quad (2.6)$$

Insbesondere gilt die Vorschrift (2.5) immer dann, wenn es *prinzipiell* unmöglich ist, zu entscheiden, welche Alternative realisiert wird. Die gleichen Regeln gelten, wenn mehr als zwei Möglichkeiten für den Ablauf eines Prozesses gegeben sind. Statt (2.5) ist dann  $\psi = \psi_1 + \psi_2 + \psi_3 + \dots$

Mit diesen Regeln sind zunächst nur die Voraussetzungen geschaffen, Interferenzen zu beschreiben. Jetzt muß für die Größe  $\psi$  ein sinnvoller Ausdruck gefunden werden. Wir können es mit einer Welle wie beim Licht versuchen, da ja die Interferenzerscheinungen ganz ähnlich sind. Da eine ebene, fortschreitende Welle sowohl von der Ortskoordinate  $x$  als auch von der Zeit  $t$  abhängt, schreiben wir (vgl. Anhang 1)

$$\psi = A e^{i(kx - \omega t)}. \quad (2.7)$$

Der Faktor  $A$  ist im allgemeinen eine komplexe Zahl. Er enthält die in (2.2) explizit aufgeführte Phase  $\varphi$ , die zwar für Interferenzen wichtig ist, die aber bei dem jetzt folgenden keine Rolle spielt. Wenn dieser Ansatz für die Wahrscheinlichkeitsamplitude einer „Teilchen-Welle“ richtig ist, was bedeuten dann Kreisfrequenz  $\omega$  und Wellenzahl  $k$ ? Wir können probeweise wie bei der elektromagnetischen Welle setzen  $E = h\nu = \hbar\omega$ . Durch die Frequenz  $\omega$  wäre also die Energie festgelegt. Nun ist die Energie eine Invariante unter Transformation der Zeitkoordinate  $t$ . Die entsprechende Invariante unter Transformation der Ortskoordinate  $x$  wäre der Impuls  $p$ . In der Tat ist  $\vec{p} \cdot \vec{r} - Et$  eine Lorentz-Invariante. Es liegt daher nahe,  $k$  mit dem Impuls  $\vec{p}$  in gleicher Weise in Verbindung zu bringen; wie  $\omega$  mit  $E$ , nämlich durch  $\vec{p} = \hbar k$ . Der Exponent in (2.6) wäre dann  $i(k\vec{x} - \omega t) = (i/\hbar)(\vec{p} \cdot \vec{x} - Et)$  und  $\psi$  wäre invariant unter einer Lorentztransformation, was sicherlich physikalisch sinnvoll ist. Man kann auch leicht explizit zeigen, daß bei einer Lorentztransformation von einem System, bei dem das Teilchen in Ruhe ist ( $p = 0$ ) in ein System, daß sich relativ dazu mit der Geschwindigkeit  $v$  bewegt, das Teilchen den Impuls  $p = \hbar k$  annimmt, wenn die Ruheenergie  $E_0 = \hbar\omega$  war. Überlegungen dieser Art haben 1927 Prinz Louis de Broglie dazu geführt, Materiewellen durch eine Amplitude der Art (2.7) zu beschreiben, mit

$$E = \hbar\omega, \quad \vec{p} = \hbar k. \quad (2.8a, b)$$

Diese Interpretation steht in vollem Einklang mit den Elektroneninterferenzversuchen, von denen wir gleich einen näher beschreiben wollen. Tabelle 2 gibt einige Formeln zur Berechnung der Wellenlänge  $\lambda = 2\pi/k = 2\pi\hbar/p$  in praktischen Einheiten. Diese Wellenlänge, die einem Teilchen mit dem Impuls  $p$  zuzuordnen ist, heißt *de Broglie-Wellenlänge*. Meist dividiert man wieder durch  $2\pi$  und gibt  $\tilde{\lambda} = \lambda/2\pi = 1/k = \hbar/p$  an.

Tab. 2 De Broglie-Wellenlänge  $\tilde{\lambda} = \frac{\hbar}{p}$  in praktischen Einheiten.

Aus  $W = m_0 c^2 + E = \sqrt{c^2 p^2 + m_0^2 c^4}$  erhält man

$$\tilde{\lambda} = \frac{\hbar}{p} = \frac{\hbar}{\sqrt{2 m_0 E + \frac{E^2}{c^2}}} = \frac{\hbar}{\sqrt{2 E m_0}} \left(1 + \frac{E}{2 m_0 c^2}\right)^{1/2}$$

Näherung für  $E \ll m_0 c^2$

$$\tilde{\lambda} \rightarrow \frac{\hbar}{\sqrt{2 E m_0}} = \frac{4,572}{\sqrt{m_0 E}} \cdot 10^{-13} \text{ cm} \quad E \text{ in MeV}$$

für langsame Elektronen gilt

$$\tilde{\lambda} \approx \frac{1,95}{\sqrt{E}} \text{ Å} \quad E \text{ in eV}$$

Näherung für  $E \gg m_0 c^2$

$$\tilde{\lambda} \rightarrow \frac{\hbar c}{E} \quad \tilde{\lambda} \approx \frac{197}{E} 10^{-13} \text{ cm} \quad E \text{ in MeV}$$

Die ersten Elektronen-Interferenz-Experimente sind 1927 von Davisson und Germer ausgeführt worden. Fig. 15a zeigt das Wesentliche ihrer Anordnung. Ein Elektronenstrahl variabler Energie wurde von der Oberfläche eines kubisch-flächenzentrierten Nickel-Kristalls zurückgestreut. In Fig. 15b ist die Winkelverteilung der rückgestreuten Elektronen wiedergegeben. Bei 54 eV tritt ein scharfes Maximum unter  $50^\circ$  auf. Aus

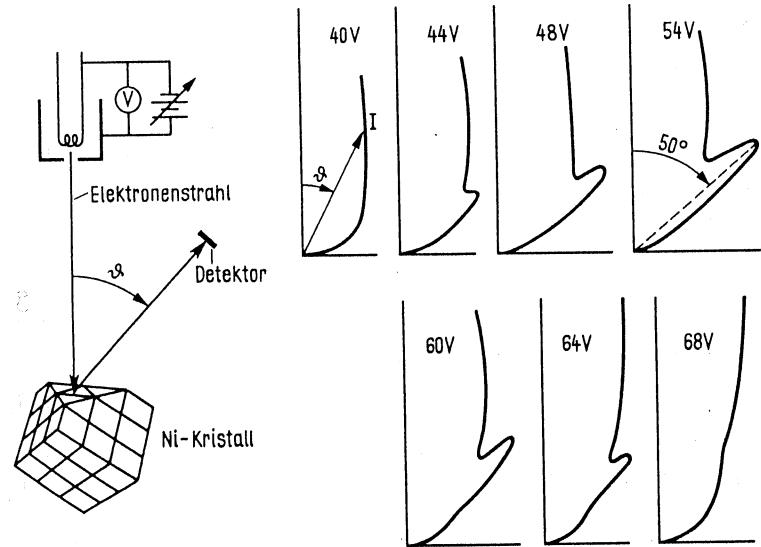


Fig. 15 Elektroneninterferenz-Experiment von Davisson und Germer, links: Anordnung, rechts: Winkelverteilung der Elektronen im Polardiagramm

Röntgeninterferenz-Versuchen weiß man, daß der Gitterabstand  $2,15 \text{ \AA}$  beträgt. Die Bragg-Bedingung liefert dann in erster Ordnung für die Elektronen-Wellenlänge  $\lambda = d \sin \vartheta = 2,15 \text{ \AA} \cdot \sin 50^\circ = 1,65 \text{ \AA}$ ,  $\lambda = 0,26 \text{ \AA}$ . Andererseits beträgt die de Broglie-Wellenlänge nach der Formel aus Tab. 2  $\lambda = 1,95/\sqrt{54} = 0,27 \text{ \AA}$ . Die in diesem und allen übrigen Experimenten gefundene vorzügliche Übereinstimmung rechtfertigt den Ansatz (2.8).

## 2.2 Wellenpakete, Unschärferelation

Die ebene Welle (2.7) beschreibt zwar das Interferenzverhalten eines Elektrons richtig, aber sie hat eine Eigenschaft, die wir jetzt näher betrachten müssen: ein freies Elektron mit scharf definierter Energie  $E$  und festem Impuls  $p$  ist weder zeitlich noch räumlich lokalisierbar! Dann sind nämlich sowohl  $\omega$  als auch  $k$  feste Werte und wir haben

$$\begin{aligned} P(x, t) &= |\psi(x, t)|^2 = |A|^2 |e^{i(kx - \omega t)}|^2 \\ &= |A|^2 = \text{const}, \end{aligned}$$

d. h., die Wahrscheinlichkeit  $P$  ist von  $x$  und  $t$  überhaupt unabhängig. Ist das physikalisch sinnvoll? Ja. Zunächst einmal liegt bei der idealisierten elektromagnetischen Welle, die man ebenfalls in der Form (2.7) schreiben kann, der gleiche Sachverhalt vor. Das Photon der Energie  $\hbar\omega$  ist nirgendwo lokalisierbar, solange  $\omega$  einen exakt definierten Wert hat, d. h. für streng monochromatisches Licht, das unendlich langen Wellenzügen entspricht. Dieser Vergleich zeigt, wie eine allgemeinere Form für  $\psi$  gefunden werden kann. Um lokalisierte, sich bewegende Teilchen zu beschreiben, brauchen wir einen begrenzten Wellenzug, der nur in einem bestimmten Raum-Zeit-Gebiet eine nennenswerte Amplitude hat. Solche Wellenzüge haben aber keine fest definierte Frequenz oder Wellenlänge. Nur sie können ein Signal transportieren.

Wir studieren dieses Verhalten zunächst an einem einfachen Modell. Es sollen zwei Wellenzüge von etwas verschiedener Wellenzahl und Frequenz überlagert werden. Dann entsteht eine Schwebung. Die Frequenzen der beiden Wellenzüge seien  $\omega_1$  und  $\omega_2$ , die Wellenzahlen  $k_1$  und  $k_2$ . Als Summe ergibt sich

$$\begin{aligned} \psi(x, t) &= e^{i(k_1 x - \omega_1 t)} + e^{i(k_2 x - \omega_2 t)} \\ &= e^{\frac{i}{2} \{(k_1 + k_2)x - (\omega_1 + \omega_2)t\}} \times \\ &\quad \left[ e^{\frac{i}{2} \{(k_1 - k_2)x - (\omega_1 - \omega_2)t\}} + e^{-\frac{i}{2} \{(k_1 - k_2)x - (\omega_1 - \omega_2)t\}} \right] \\ &= e^{i \left( \frac{(k_1 + k_2)}{2} x - \frac{(\omega_1 + \omega_2)}{2} t \right)} \times 2 \cos \frac{1}{2} \{\Delta k x - \Delta \omega t\}. \end{aligned} \quad (2.9)$$

Bei der letzten Zeile wurde von den Eulerschen Formeln Gebrauch gemacht, außerdem wurde gesetzt  $\Delta\omega = \omega_1 - \omega_2$  und  $\Delta k = k_1 - k_2$ . Der erste Faktor in dieser Zeile beschreibt eine Welle von mittlerer Frequenz  $(\omega_1 + \omega_2)/2$  und von mittlerer Wellenzahl  $(k_1 + k_2)/2$ , während der viel langsamer variierende zweite Faktor eine Modulation der Welle bewirkt (s. Fig. 16). Durch diese Modulation kommt es zur Ausbildung von

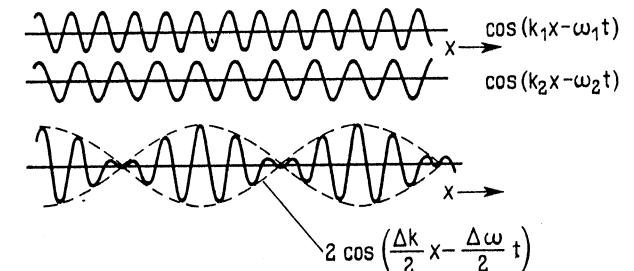


Fig. 16  
Überlagerung von zwei Wellen mit etwas verschiedener Wellenzahl und Frequenz. Dargestellt ist nur die Abhängigkeit von der Ortskoordinate

Wellengruppen. Eine solche Gruppe schreitet mit der Phasengeschwindigkeit der Einhüllenden fort, nämlich nach (A1.20) mit

$$v_g = \frac{\Delta\omega}{\Delta k} \rightarrow \frac{d\omega}{dk} \quad \text{für kleine } \Delta\omega, \Delta k. \quad (2.10)$$

Dies ist die „Gruppengeschwindigkeit“ in unserem einfachen Modell. Wir prüfen nach, wie groß  $v_g$  für ein Teilchen mit der Energie  $W = \hbar\omega$  und  $\vec{p} = \hbar\vec{k}$  ist. Wir benutzen gleich die relativistische Gesamtenergie  $W = \sqrt{p^2 c^2 + E_0^2}$ . Es ist

$$v_g = \frac{d\omega}{dk} = \frac{dW}{dp} = \frac{2pc^2}{2\sqrt{p^2c^2+E_0^2}} = \frac{pc^2}{W} = \frac{p}{m} = v. \quad (2.11)$$

Es ist also  $v_g$  gleich der klassischen Teilchengeschwindigkeit  $v$ . Dieses Ergebnis zeigt, daß die Interpretation (2.8) von  $\omega$  und  $k$  konsistente Ergebnisse liefert. Innerhalb der Wellengruppe läßt sich das Teilchen nicht weiter lokalisieren. Wir betrachten zunächst nur die Ortsabhängigkeit. In einer Wellengruppe läuft das Argument des Cosinus von 0 bis  $\pi$ . Für den räumlichen Bereich  $\Delta x$ , innerhalb dessen das Teilchen nicht lokalisierbar ist, gilt also

$$\frac{\Delta k}{2} \Delta x = \pi \quad \text{oder} \quad \Delta x \Delta k = 2\pi. \quad (2.12)$$

Unser Modell hat leider den Nachteil, daß auch die Einhüllende des Wellenzuges rein periodisch ist, so daß nun auch die ganze Wellengruppe eigentlich nicht lokalisierbar ist. Der Nachteil wird behoben durch Überlagerung von vielen ebenen Wellen, deren Wellenzahlen innerhalb eines begrenzten Bereiches ein Kontinuum von Werten annehmen können, d. h. durch Übergang zu einer Fourier-Darstellung für eine begrenzte Wellengruppe, oder, wie man meist sagt, für ein **Wellenpaket**. Statt der Überlagerung (2.9) von nur 2 Wellen haben wir dann

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} A(k) e^{ikx} dk. \quad (2.13a)$$

Die Funktion  $A(k)$  beschreibt das Spektrum der vorkommenden Wellenzahlen und läßt sich umgekehrt als Fourier-Transformierte von  $\psi(x)$  schreiben

$$A(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x) e^{-ikx} dx. \quad (2.13b)$$

In Fig. 17 a bis d sind zur Illustration einige relativ einfache Fälle für die beiden Funktionen  $\psi(x)$  und  $A(k)$  dargestellt. Oben sind die beiden Fälle für scharf definierten Ort oder Impuls gezeichnet (a und b). Eine Rechteckverteilung der Wellenzahlen (Fall c). Eine entsprechend einem begrenzten aber oszillierenden Verhalten von  $\psi(x)$ . Ohne auf die etwas umständliche Rechnung einzugehen, wollen wir den besonders interessanten Fall d eines Wellenpakets mit Gauß-Verteilung näher betrachten. Die Fourier-Transformierte ist wiederum eine Gauß-Verteilung. Der Parameter  $a$ , der die Breite der Verteilung charakterisiert, taucht jedoch einmal im Zähler und einmal im Nenner des Exponenten auf. Das bewirkt, daß die räumliche Ausdehnung des Pakets um so größer wird, je schmäler die Verteilung von  $k$  ist und umgekehrt. In der Figur sind mit  $\Delta x$  und  $\Delta k$  bezeichnete Werte für die Streuung der Gaußkurven als Maß für ihre Breiten eingetragen. Das Wellenpaket von Gauß-Form hat nun die interessante Eigenschaft, daß hierfür das Produkt

$\Delta x \cdot \Delta k$  ein Minimum wird. Mit den in der Figur angegebenen Werten für die Streuung ergibt sich  $\Delta x \cdot \Delta k = 2$ . Bis auf den Faktor  $\pi$  ist dies das gleiche Resultat, wie in dem einfachen Beispiel, Gl. (2.12). Dieser Zusammenhang verbietet es, für irgendeine Wellen-

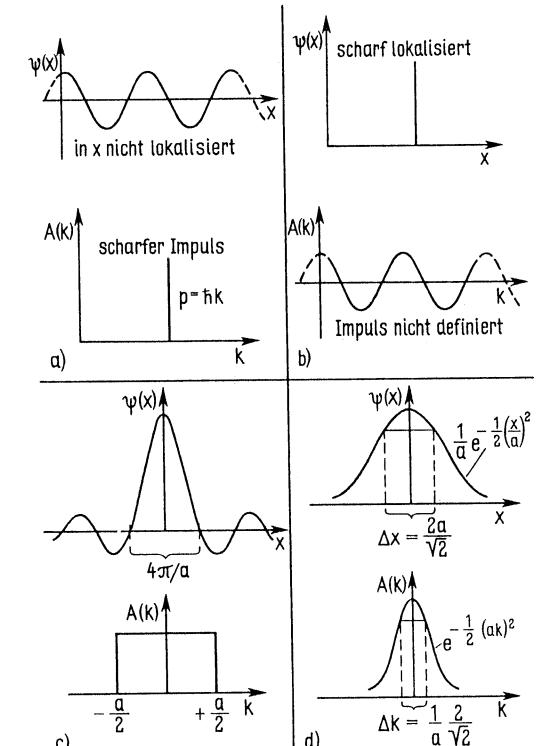


Fig. 17  
Fourier-Transformierte für verschiedene Wellenpakete

erscheinung  $x$  und  $k$  gleichzeitig beliebig genau anzugeben. Wir benutzen nun  $p = \hbar k$  und schreiben unter Vernachlässigung des etwas willkürlichen Faktors 2

$$\Delta x \Delta p_x \gtrsim \hbar. \quad (2.14)$$

Das ist die Heisenbergsche Unschärferelation (1927), die in der Quantenmechanik zentrale Bedeutung hat. Durch den Zusammenhang  $p = \hbar k$  folgt aus der oben diskutierten Eigenschaft aller Wellen, daß es unmöglich ist, Impuls und Ort eines Teilchens gleichzeitig exakt festzulegen. Wir haben in (2.14)  $p_x$  geschrieben, um darauf hinzuweisen, daß der Impuls in  $x$ -Richtung gemeint ist. Die Gleichung gilt für jede Richtung der Koordinate.

Beim Übergang zu den Wellenpaketen haben wir zunächst nur noch den Ortsabhängigen Teil von  $\psi$ , nämlich  $\exp(ikr)$ , benutzt. Inspektion von Gleichung (2.9) zeigt, daß wir hinsichtlich des Faktors  $\exp(-i\omega t)$  im Prinzip genau so argumentieren können wie bisher, daß nämlich für die zeitliche Lokalisierung analog zu (2.12) gilt

$$\frac{\Delta\omega}{2} \Delta t = \pi, \quad \Delta\omega \Delta t = 2\pi, \quad \Delta E \Delta t = 2\pi\hbar. \quad (2.15)$$

Weiter lassen sich die beiden Größen  $\omega$  und  $t$  als wechselseitige Fourier-Transformierte analog zu (2.13) auffassen. Für ein solches Wellenpaket in der Zeitkoordinate gilt dann entsprechend zu (2.14)

$$\Delta E \Delta t \gtrsim \hbar. \quad (2.16)$$

In der strengeren formalen Quantentheorie ist jedoch eine Begründung von (2.16) nicht mehr in der gleichen Weise möglich wie von (2.14). Das liegt daran, daß  $E$  und  $t$  nicht in gleicher Weise wie  $p$  und  $x$  als Operatoren definiert werden können. Trotzdem kann man die Zeit-Energie-Unschärferelation (2.16) in allen praktischen Fällen ebenso unbesorgt benutzen wie (2.14). Wir werden auf die Begründung der Zeit-Energie-Unschärferelation bei der Besprechung der Breite von Spektrallinien (Abschnitt 6.4) zurückkommen.

Wir illustrieren die Unschärfe-Relation jetzt noch durch einige Beispiele. Zunächst sei die Beugung von parallel einfallenden Elektronen am einfachen Spalt der Breite  $B$  betrachtet (Fig. 18). Links vom Spalt ist  $p_x = 0, \Delta p_x = 0$  und daher  $\Delta x = \infty$ . Es fallen Fronten ebener Wellen ein. Durch den Spalt wird die Ausdehnung der Wellenfront in  $x$ -Richtung begrenzt. Dann ist  $\Delta x = B$  und  $p_x \approx \hbar/B$ . Notwendigerweise haben die Elektronen jetzt eine Impulskomponente in  $x$ -Richtung, die zum Auseinanderlaufen des Bündels führt.

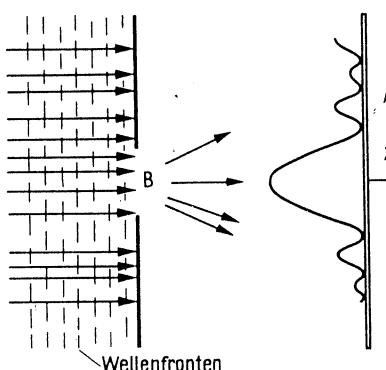


Fig. 18  
Beugung von Elektronen am Spalt

Ganz allgemein laufen sich bewegende Wellenpakete mit der Zeit auseinander. Ein Teilchen bewege sich etwa längs der  $z$ -Achse. Zur Zeit  $t = 0$  sei die Ausdehnung des Wellenpaketes  $\Delta z_0$ , dem entspricht  $\Delta p_z \approx \hbar/\Delta z_0$  oder  $\Delta v = \Delta p_z/m \approx \hbar/m\Delta z_0$ . Wenn sich das Paket mit der Geschwindigkeit  $v$  bewegt, ist die zurückgelegte Strecke nach der Zeit  $t$  unscharf um  $\Delta z = t\Delta v = t\hbar/m\Delta z_0$ , d. h. die räumliche Unschärfe nimmt mit der Zeit zu und ist umso größer, je kleiner anfangs  $\Delta z_0$  war.

Zum Schluß wollen wir die Größe des Wasserstoffatoms aus der Unschärferelation anhand der in Fig. 19 wiedergegebenen Potentialkurven abschätzen. Wenn sich das Elektron

mit dem Impuls  $p$  innerhalb einer Kugel mit dem Radius  $r$  befindet, so ist seine räumliche Unschärfe  $\Delta r \approx r$  und es können alle Impulse zwischen Null und  $p$  vorkommen, d. h. es

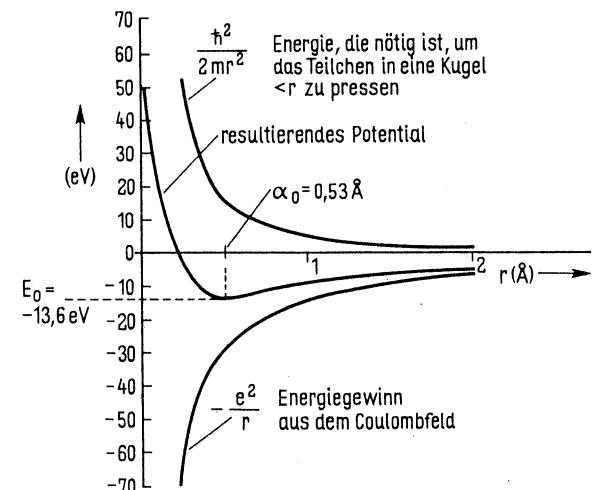


Fig. 19  
Zur Herleitung der Größe des Wasserstoffatoms aus der Unschärferelation

ist  $\Delta p \approx p$ . Die Unschärferelation liefert dann  $\Delta p \cdot \Delta r \approx pr \approx \hbar$  oder  $p = \hbar/r$ . Je kleiner wir also den Radius wählen, ein desto größerer Impuls ist erforderlich, um das Elektron in der Kugel zu lokalisieren. Entsprechend groß muß die kinetische Energie  $T = p^2/2m$  sein. Sie kann nur aus dem Coulomb-Potential gewonnen werden. Es ist mit  $p = \hbar/r$

$$E = T + V = \frac{p^2}{2m} - \frac{e^2}{r} = \frac{\hbar^2}{2mr^2} - \frac{e^2}{r}. \quad (2.17)$$

Aus Fig. 19 ist zu sehen, daß sich für  $E$  ein Minimum bei einem Radius  $a_0$  ergibt. Wir berechnen ihn aus

$$\frac{dE}{dr} = \frac{-\hbar^2}{mr^3} + \frac{e^2}{r^2} = 0 \quad \text{für } r = a_0$$

$$\text{zu } a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2} = 0,53 \text{ Å}. \quad (2.18) = (1.19)$$

Weiter erhalten wir hiermit für die Energie  $E_0$  beim Wert  $r = a_0$  aus (2.17)

$$E_0 = -\frac{me^4}{2\hbar^2} = -13,6 \text{ eV}. \quad (2.19) = (1.20)$$

Beide Ergebnisse sind identisch mit dem Resultat des Bohrschen Modells! Von der Vorstellung irgendwelcher Planetenbahnen haben wir allerdings diesmal keinen Gebrauch gemacht. Eigentlich durften wir ein so genaues Resultat gar nicht erwarten, da die Unschärferelation nur bis auf Faktoren von der Größenordnung 2 oder  $\pi$  genau sein sollte.

Rückblickend auf das Paradoxon beim Doppelspaltversuch läßt sich nun folgendes sagen. Es ist der Standpunkt der klassischen Mechanik, daß Orts- und Impulskoordinaten eines Teilchens im Prinzip existieren, daß sie aber vielleicht aus meßtechnischen Gründen nicht genau angegeben werden können. Nach der eben diskutierten quantenmechanischen Vorstellung, wonach einem Teilchen ein Wellenpaket entspricht, existieren genaue Koordinatenwerte prinzipiell nicht, wobei der Unschärfebereich durch die universelle Naturkonstante  $\hbar$  festgelegt ist. Die scheinbar paradoxe Situation des Doppelspalt-Versuches kommt nur zustande, wenn man versucht, im Sinne klassischer Trajektorien die Frage zu stellen, durch welchen Spalt das Teilchen läuft. Quantenmechanisch ist diese Frage innerhalb des durch die Unschärferelation eingegrenzten Bereichs sinnlos. Kriterium für die „Richtigkeit“ einer physikalischen Theorie ist ihre Fähigkeit, das Ergebnis eines Experiments wenigstens prinzipiell korrekt vorherzusagen. Das leistet die quantenmechanische Beschreibung. Es ist wichtig, das Wort „vorhersagen“ wörtlich zu nehmen. Wie das Beispiel von Fig. 18 zeigt, läßt sich zwar das Auseinanderlaufen des Bündels mit Hilfe der Unschärferelation vorhersagen, sie erlaubt aber nicht, auf die Vergangenheit des Systems zurückzurechnen.

### 2.3 Die Schrödinger-Gleichung

Der Ansatz einer ebenen Welle für die Wahrscheinlichkeitsamplitude  $\psi$  ist nur gültig zur Beschreibung eines freien Teilchens, d. h. eines Teilchens, das keinen Kräften durch ein Potential unterworfen ist. Was uns noch fehlt, ist die Möglichkeit, Teilchen in Systemen zu beschreiben, in denen Felder wirken, die Kräfte verursachen und in denen physikalische Randbedingungen zu beachten sind. Wir suchen deshalb eine Differentialgleichung, aus der sich die Wahrscheinlichkeitsamplitude  $\psi$  in ähnlicher Weise aus den physikalischen Bedingungen des Systems ableiten läßt, wie die elektrodynamischen Feldgrößen aus den Maxwell-Gleichungen. Es ist natürlich sinnvoll, zu fordern, daß sich die bisher betrachtete ebene Welle, bzw. das Wellenpaket, als Lösung für ein freies Teilchen ergibt. Eine solche Gleichung ist von E. Schrödinger 1926 angegeben worden. Sie läßt sich nicht aus Bekanntem herleiten, vielmehr wollen wir sie als eine der Grundgleichungen der Quantenmechanik betrachten, deren Gültigkeit durch ihre Fähigkeit erwiesen ist, die richtigen Vorhersagen zu machen.

Wir wollen jetzt versuchen, zu zeigen, wie die Schrödinger-Gleichung mit dem bisher entwickelten in natürlichem Zusammenhang steht. Wir beginnen mit der für freie Teilchen erprobten ebenen Welle

$$\psi(x, t) = Ae^{i(kx - \omega t)} \quad (\text{frühere Gl. 2.7}),$$

die wir nach  $x$  differenzieren (mit  $p = \hbar k$ )

$$\frac{\partial \psi(x, t)}{\partial x} = ik\psi(x, t) = i \frac{p_x}{\hbar} \psi(x, t) \quad (2.20)$$

$$\text{oder } -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \psi(x, t) = p_x \cdot \psi(x, t).$$

Das bedeutet folgendes. Der Differentialoperator  $-i\hbar(\partial/\partial x)$  angewendet auf die Funktion  $\psi(x, t)$  erzeugt eine neue Funktion von  $x$  und  $t$ . Gleichung (2.20) sagt aus, daß für die „Teilchen-Welle“ (2.7) diese neue Funktion gleich der ursprünglichen ist, aber multipliziert mit einer reellen Zahl  $p_x$ , nämlich dem Impuls des Teilchens. Oder anders ausgedrückt: der Impuls  $p_x$  läßt sich finden durch Anwendung des Differentialoperators  $-i\hbar(\partial/\partial x)$  auf die Funktion  $\psi(x, t)$ . Er ist gleich der Zahl  $p_x$ , die nach Anwendung des Differentialoperators auf  $\psi$  als Faktor vor  $\psi$  auftritt. Eine Gleichung der Art (2.20) heißt „Eigenwertgleichung“, die Zahlen  $p_x$ , die sie erfüllen, heißen „Eigenwerte“. In diesem Fall, für das freie Teilchen, ist für  $p$  ein Kontinuum von Werten möglich. Wir werden jedoch sehen, daß es für viele Eigenwertgleichungen charakteristisch ist, daß sie nur durch diskrete Eigenwerte erfüllt werden, die von der Wahl der Randbedingungen abhängen.

Als nächstes differenzieren wir  $\psi(x, t)$  nach  $t$ . Mit  $E = \hbar\omega$  ergibt sich

$$\frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} = (-i\omega)\psi(x, t) = -i \frac{E}{\hbar} \psi(x, t) \quad (2.21)$$

$$\text{oder } i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) = E \cdot \psi(x, t).$$

Dies ist von ganz ähnlicher Struktur, wie (2.20). Anwendung der Rechenvorschrift  $i\hbar(\partial/\partial t)$  auf  $\psi(x, t)$  bedeutet Multiplikation von  $\psi$  mit dem reellen Energie-Eigenwert  $E$ . Sei nun für ein freies Teilchen, das sich in der  $x$ -Koordinate bewegt, die potentielle Energie  $V = 0$  gesetzt, so ist

$$E = T = \frac{p^2}{2m}, \quad E\psi(x, t) = \frac{p_x^2}{2m} \psi(x, t). \quad (2.22)$$

Wir haben einfach die linke Gleichung, die die Zahlen  $E$  und  $p_x$  verbindet, mit  $\psi$  multipliziert. Die rechts stehende Gleichung läßt sich nun mit Hilfe von (2.21) und (2.20) umschreiben in

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) = \frac{1}{2m} \left( -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \left( -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi(x, t) = \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x, t). \quad (2.23)$$

Hiermit haben wir eine Differentialgleichung gewonnen, deren Lösungen offenbar die Funktionen  $\psi(x, t)$  sind, die ein freies Teilchen beschreiben. Wir wollen für  $\psi(x, t)$  von jetzt an auch den Ausdruck „Welleinfunktion“ gebrauchen. Man kann sich durch Einsetzen noch einmal explizit überzeugen, daß (2.23) durch die ebene Welle (2.7) gelöst wird.

Beim Übergang von (2.22) zu (2.23) haben wir auch für die kinetische Energie  $T$  einen Differentialoperator eingeführt, nämlich  $T = p^2/2m \rightarrow (-\hbar^2/2m)(\partial^2/\partial x^2)$ . Die Gleichung läßt sich verallgemeinern, wenn man eine potentielle Energie  $V(x)$  für das Teilchen zuläßt, die von der Koordinate  $x$  abhängt. Dann erhalten wir

$$E = T + V \rightarrow \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) = H. \quad (2.24)$$

Wir müssen nun auch die Funktion  $V(x)$ , die rechts vom Pfeil steht, als Operator auffassen. Der gesamte Differentialoperator rechts vom Pfeil wurde mit dem Buchstaben  $H$  abgekürzt. Er führt den Namen Hamilton-Operator. Wenn wir nun die rechte Seite von (2.23) durch die erweiterte Fassung (2.24) ersetzen, erhalten wir

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) = \left\{ \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right\} \psi(x, t). \quad (2.25)$$

Dies ist die Schrödinger-Gleichung für eine Dimension. Aus den Wellenfunktionen  $\psi$ , die ihr für ein gegebenes Potential und für die jeweils vorliegenden Randbedingungen genügen, lassen sich alle beobachtbaren Größen in einer noch zu beschreibenden Weise herleiten.

Die Verallgemeinerung von (2.25) auf drei Dimensionen und auf mehr als ein Teilchen ist komplikationslos. Für drei Dimensionen ist wegen  $p_x \rightarrow -i\hbar(\partial/\partial x)$

$$\begin{aligned} p^2 &= p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 \rightarrow -\hbar^2 \left\{ \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right\} = \\ &= -\hbar^2 \nabla^2 = -\hbar^2 \Delta \end{aligned} \quad (2.26)$$

mit den beiden Schreibweisen  $\nabla^2$  oder  $\Delta$  für den in Klammern stehenden Laplace-Operator. Die Schrödinger-Gleichung lautet nun

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) = \left\{ \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta + V(r) \right\} \psi(\vec{r}, t) = H \psi(\vec{r}, t). \quad (2.27)$$

In geschweiften Klammern steht der Hamilton-Operator  $H$ .

Wenn  $N$  Teilchen vorliegen ist

$$T = \frac{p_1^2}{2m} + \frac{p_2^2}{2m} + \dots \rightarrow -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^N \frac{\Delta_i}{m_i}, \quad (2.28)$$

so daß  $H$  die Form annimmt

$$H^{(N)} = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\Delta_i}{m_i} + V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \right\} \quad (2.29)$$

Die Schrödinger-Gleichung lautet dann

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, t) = H^{(N)} \psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, t). \quad (2.30)$$

Wieder soll  $\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, t)$  die Bedeutung einer Wahrscheinlichkeitsamplitude haben  $|\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, t)|^2 = P(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, t)$ , wo  $P$  die Wahrscheinlichkeit angibt zur Zeit  $t$  Teilchen 1 bei der Koordinate  $r_1$ , Teilchen 2 bei  $r_2$ , usw., anzutreffen.

Um noch etwas mehr Einsicht in die Struktur der Schrödinger-Gleichung zu gewinnen, wollen wir einen formalen Lösungsansatz probieren. Wir gehen aus von der eindimensionalen Gleichung (2.25). Ein in der Mathematik üblicher Ansatz, eine solche Differentialgleichung zu lösen, besteht darin,  $\psi(x, t)$  als Produkt von zwei Funktionen von jeweils nur einer Variablen anzusetzen

$$\psi(x, t) = u(x) \cdot f(t). \quad (2.31)$$

Einsetzen in (2.25) liefert

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} u(x)f(t) = \left\{ \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right\} u(x)f(t) = Hu f \quad (2.32)$$

$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} f = f Hu$  wird dividiert durch  $u \cdot f$  und ergibt

$$\frac{i\hbar}{f(t)} \frac{\partial f(t)}{\partial t} = \frac{1}{u(x)} \left\{ \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right\} u(x). \quad (2.33)$$

Nun steht links eine Funktion, die nur von  $t$  und rechts eine Funktion, die nur von  $x$  abhängt. Da die Gleichung für beliebige Werte der Variablen erfüllbar sein muß, kann der gemeinsame Funktionswert nur eine Konstante sein, die wir mit  $C$  bezeichnen. Die Gleichung separiert also in zwei getrennte Gleichungen. Integration der Gleichung für  $f(t)$  liefert

$$i\hbar \frac{1}{f(t)} \frac{\partial}{\partial t} f(t) = C$$

$$i\hbar \int \frac{df}{f} = \int C dt$$

$$i\hbar \ln f = Ct + \text{const}$$

$$f(t) = A e^{i\hbar t} = A e^{-i\omega t} \quad \text{mit } \omega = \frac{C}{\hbar}. \quad (2.34)$$

Die Separationskonstante  $C$  ist offensichtlich gleich  $E = \hbar\omega$ . Als nächstes integrieren wir die Gleichung für  $u(x)$

$$\frac{1}{u(x)} \left\{ \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right\} u(x) = C \quad (2.35a)$$

multiplizieren mit  $u(2m/(-\hbar^2))$  gibt

$$u''(x) + \frac{2m}{\hbar^2} \left\{ C - V(x) \right\} u(x) = 0. \quad (2.35b)$$

Die Lösungen hängen von  $V(x)$  ab. Wir beschränken uns vorläufig auf den Fall  $V(x) = \text{const} = V_0$  und setzen, zunächst zur Abkürzung,  $(2m/\hbar^2)(C - V_0) = k^2$ .

Dann wird aus (2.35)

$$u'' + k^2 u = 0 \quad (2.36)$$

eine spezielle Lösung hierfür lautet

$$u(x) = \alpha e^{ikx} \quad \text{da } u' = iku, \quad u'' = -k^2 u.$$

Es bedeutet also  $k$  die Wellenzahl und wir haben

$$\frac{2m}{\hbar^2} (C - V_0) = k^2 = \frac{p^2}{\hbar^2} \quad (2.37)$$

$$\text{oder } \frac{p^2}{2m} = T = C - V_0, \quad C = T + V_0 = E. \quad (2.38)$$

Wieder ist die Separationskonstante identisch mit der Energie, wie zu erwarten war.

Die Lösungen der Schrödinger-Gleichung haben eine Reihe von Eigenschaften, die wir schon in früheren Abschnitten für die Beschreibung physikalischer Systeme gefordert haben. Wie die eben behandelte Separation zeigt, sind die Lösungen konsistent mit  $p = \hbar k$  und  $E = \hbar \omega$ . Weiter ist die Gleichung linear, d. h., mit  $\psi_1(x, t)$  und  $\psi_2(x, t)$  ist auch

$$\psi = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2 \quad (2.39)$$

eine Lösung. Sie erfüllt daher die in Gl. (2.5) geforderte Superpositionsmöglichkeit.

Man überzeugt sich weiter durch Einsetzen leicht davon, daß auch das Wellenpaket

$$\psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int \phi(k) e^{i(kx - \omega t)} dk \quad (2.40)$$

eine Lösung darstellt.

Es ist eine Eigentümlichkeit der Quantenmechanik, daß nicht alle mathematisch möglichen Lösungen der Schrödinger-Gleichung auch physikalisch sinnvoll sind. Einige Forderungen an sinnvolle Lösungen lassen sich allgemein angeben, andere treffen nur auf spezielle Fälle zu. Eine ganz wichtige Forderung ist diese: da  $|\psi(x, t)|^2 = \psi^* \psi$  gleich der Wahrscheinlichkeit  $P(x, t)$  sein soll, das Teilchen bei  $x$  zu finden, und da die Wahrscheinlichkeit dafür, das Teilchen überhaupt irgendwo zu finden, gleich Eins ist, muß  $\psi$  die Bedingung erfüllen

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x, t) \psi(x, t) dx = \int P(x) dx = 1. \quad (2.41)$$

Funktionen, die sich in dieser Weise normieren lassen, heißen quadrat-integrierbar. Der Faktor, der in (2.40) vor dem Integral steht, dient der Erfüllung dieser Normierungsforderung. Aus der Bedeutung von  $\psi$  als Wahrscheinlichkeitsamplitude folgt auch, welches der wahrscheinlichste Wert für die Koordinate des Teilchens ist. Man nennt ihn den Erwartungswert von  $x$  und bezeichnet ihn mit  $\langle x \rangle$ . Er ist der Mittelwert, der sich aus sehr vielen Einzelbeobachtungen der Koordinate  $x$  des Teilchens am selben System ergibt. Fig. 20 soll veranschaulichen, daß  $\langle x \rangle$  gegeben ist durch

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} x P(x) dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x) x \psi(x) dx. \quad (2.42)$$

Der in Fig. 20 eingetragene Nenner  $\int P(x) dx$  ist hier weggelassen, da er wegen der Normierungsbedingung (2.41) ohnehin gleich Eins ist. Die Zeitabhängigkeit von  $\psi$  ist in diesem Zusammenhang nicht von Interesse, wir lassen deshalb die Koordinate  $t$  fort.

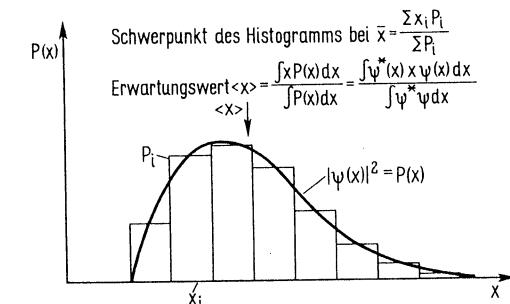


Fig. 20  
Zur Definition des Erwartungswertes  $\langle x \rangle$

Hätten wir in Fig. 20 statt  $x$  eine Funktion  $f(x)$  für eine Meßgröße, die nur von  $x$  abhängt, eingezeichnet, so hätte sich nichts an der Argumentation geändert. Es ist also auch

$$\langle f(x) \rangle = \int \psi^*(x) f(x) \psi(x) dx. \quad (2.43)$$

In den beiden letzten Gleichungen sind die Faktoren unter dem Integral in einer bestimmten Reihenfolge geschrieben worden. Das war hier nicht notwendig, ist aber im Hinblick auf eine gleich zu erwähnende allgemeine Regel geschehen. Wir wollen nämlich den Erwartungswert des Impulses angeben. Da  $-i\hbar(\partial/\partial x)\psi = p_x\psi$  ist, (2.20), liegt es nahe, nun zu schreiben

$$\langle p_x \rangle = -\int \psi^*(x) i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \psi(x) dx. \quad (2.44)$$

Wie eine detailliertere quantenmechanische Behandlung zeigt, ist das in der Tat die richtige Wahl. Da der Impulsoperator die Wellenfunktion nach  $x$  differenziert, ist auch klar, daß es nun durchaus auf die Reihenfolge der Faktoren ankommt. Erwartungswerte müssen immer so berechnet werden, wie in den Gl. (2.42) bis (2.44). Was beim Erwartungswert der Koordinate gilt, gilt auch beim Impuls, daß nämlich auch der Erwartungswert für eine Funktion  $f(p)$  des Impulses in gleicher Weise berechnet werden kann. Damit haben wir eine wichtige Regel gewonnen: Für jede Meßgröße  $A$ , die sich als Funktion des Ortes und des Impulses darstellen läßt,  $A(x, p)$ , ergibt sich der Erwartungswert  $\langle A \rangle$  aus

$$\langle A \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* A_{0p}(x, p) \psi dx. \quad (2.45)$$

In dieser Gleichung ist der Erwartungswert  $\langle A \rangle$  eine Zahl, nämlich das gemittelte Meßergebnis vieler Einzelbeobachtungen,  $A_{0p}(x, p)$  unter dem Integral ist jedoch ein Differentialoperator, genau wie der Impuls in (2.44).

Operatoren spielen im Formalismus der Quantenmechanik eine zentrale Rolle. Wir müssen daher kurz etwas näher auf ihre Eigenschaften eingehen. Ein Operator erzeugt bei Anwendung auf eine Wellenfunktion eine neue Wellenfunktion. Er kann die Form eines

Differentialoperators wie in Gl. (2.20) haben, aber auch eine reelle Zahl oder die Zahl 1 kann als Operator aufgefaßt werden, wenn  $\psi$  damit multipliziert wird. Die Operatoren, die in der Quantenmechanik mit Meßgrößen in Verbindung gebracht werden, müssen ganz bestimmte Forderungen erfüllen. Die Linearität der Schrödinger-Gleichung und die daraus folgende Superpositions möglichkeit von Wellenfunktionen (2.39) erfordert, nur lineare Operatoren  $\mathcal{O}$  zu zulassen, die der Bedingung genügen

$$\mathcal{O}(c_1\psi_1 + c_2\psi_2) = c_1\mathcal{O}\psi_1 + c_2\mathcal{O}\psi_2. \quad (2.46)$$

Sinnvollerweise müssen die aus Operatoren nach der Vorschrift (2.45) gebildeten Erwartungswerte reelle Zahlen sein, da sie ja Meßergebnissen entsprechen sollen. Die Forderung wird erfüllt, wenn

$$\langle \mathcal{O} \rangle = \int \psi^* \mathcal{O} \psi \, dx = \{ \int \psi^* \mathcal{O} \psi \, dx \}^* = \int (\mathcal{O} \psi)^* \psi \, dx \quad (2.47)$$

ist. Ein Operator, der dieser Forderung genügt, heißt „hermitisch“. Wenn wir zu einem Operator  $\mathcal{O}$  den konjugierten Operator  $\mathcal{O}^+$  definieren durch  $\int (\mathcal{O} \psi)^* \psi \, dx = \int \psi^* \mathcal{O}^+ \psi \, dx$ , so gilt für einen hermitischen Operator, nach (2.47)  $\mathcal{O} = \mathcal{O}^+$ , d. h., er ist „selbstkongugiert“. Als konkretes Beispiel rechnet man mit  $\psi = \exp(ikr)$  leicht nach, daß gilt

$$\left( i \frac{\partial}{\partial x} \right)^+ = \left( i \frac{\partial}{\partial x} \right) \quad \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right)^+ = \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right)$$

diese bereits von uns verwendeten Operatoren sind also hermitisch.

Wir können jetzt in Verallgemeinerung des schon bei Gl. (2.20) Gefundenen folgende wichtige Regel der Quantenmechanik formulieren: zu jeder messbaren Größe A, die sich als Funktion von x und p darstellen lässt, gibt es einen hermitischen Operator  $A_{Op}$ . Das Ergebnis einer Einzelmessung an dem durch  $\psi$  beschriebenen System kann nur ein Eigenwert a von  $A_{Op}$  sein

$$A_{Op}\psi = a\psi. \quad (2.48)$$

Die Eigenwerte a von hermitischen Operatoren sind wie die Erwartungswerte reelle Zahlen. Das gemittelte Ergebnis von vielen Messungen wird durch den Erwartungswert  $\langle A \rangle$  nach (2.45) beschrieben<sup>1)</sup>. Durch diese Regeln haben wir den Zusammenhang zwischen den Lösungen  $\psi$  der Schrödinger-Gleichung und den Meßwerten hergestellt.

In Tab. 3 sind einige in der Quantenmechanik wichtige hermitische Operatoren zusammengestellt.

<sup>1)</sup> Diese Feststellung über den Erwartungswert bezieht sich auf viele Messungen an ursprünglich gleichen Systemen. Das sind physikalische Systeme mit identischer Vorgeschichte. Sobald der Meßprozeß jedoch an einem dieser Systeme den Eigenwert a ergeben hat, was nur mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit der Fall ist (siehe die spätere Gl. 2.78), hat sich der Zustand des Systems geändert, denn jede weitere Messung wird nun mit Sicherheit den Eigenwert a ergeben.

Tab. 3 Beispiele für hermitische Operatoren.

Meßgröße	Klassische Beschreibung	Quantenmechanischer Operator
Ort	x	x
Impuls	$\vec{p}$	$-i\hbar\vec{\nabla}$
Kinetische Energie	$T = \frac{p^2}{2m}$	$\frac{-\hbar^2}{2m} \Delta$
Drehimpuls	$\vec{\ell} = \vec{r} \times \vec{p}$	$-i\hbar\vec{r} \times \vec{\nabla}$

Wenn zwei Operatoren sukzessiv auf eine Wellenfunktion wirken, sind sie im allgemeinen nicht vertauschbar. Man definiert häufig sogenannte Vertauschungsklammern für zwei Operatoren A und B durch

$$[A, B] = AB - BA. \quad (2.49)$$

Nach dieser Schreibweise sind A und B vertauschbar, wenn  $[A, B] = 0$ . Wir beschränken uns zunächst auf einen wichtigen Fall, die Vertauschbarkeit von Impuls  $p_x$  und Ortskoordinate x. Es ist

$$\begin{aligned} [p, x]\psi(x, t) &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} x\psi + xi\hbar \frac{\partial}{\partial x} \psi \\ &= -i\hbar \left( \psi + x \frac{\partial}{\partial x} \psi \right) + i\hbar x \frac{\partial \psi}{\partial x} = -i\hbar\psi \end{aligned} \quad (2.50)$$

$$\text{also } [p_x, x]\psi = -i\hbar\psi. \quad (2.51)$$

Nun sind p und x gerade zwei durch die Unschärferelation verbundene Größen. Dieser Zusammenhang zwischen Nichtvertauschbarkeit und der Unmöglichkeit, beide Größen gleichzeitig durch Messung mit beliebiger Genauigkeit festzulegen, gilt ganz allgemein: zu nicht vertauschbaren Operatoren gehörige Größen sind nicht simulatan beobachtbar.

Wir kommen jetzt noch einmal auf die Lösungen der Schrödinger-Gleichung (2.25) zurück. Zunächst kann man sich klarmachen, daß die Lösungen der Gleichung im allgemeinen komplex sind, da die Gleichung im Gegensatz zur klassischen Wellengleichung ein i enthält. Das kommt daher, daß die erste Ableitung nach der Zeit gleich der zweiten Ableitung nach den Raumkoordinaten gesetzt wurde, was wegen  $T = p^2/2m$  nötig war. Da  $\psi(\vec{r}, t)$  für jeden Koordinatenwert eine komplexe Zahl spezifiziert, bestehen die Lösungen eigentlich aus zwei Funktionen. Diese Eigentümlichkeit ist eine Folge der Teilchen-Welle Dualität.

Die nächste Feststellung betrifft die Zeitabhängigkeit der Lösung. Der in (2.31) benutzte Separationsansatz hat automatisch in (2.34) zu einer festen Frequenz  $\omega$  und also zu einer festen Energie geführt, d. h., die Wellenfunktion ändert sich nicht mit der Zeit.

Das ist genau die Aussage der Energie-Zeit-Unschärferelation, da aus  $\Delta E = 0$  für festes  $E$  nach  $\Delta E \cdot \Delta t \gtrsim \hbar$  folgt  $\Delta t = \infty$ . Die beim Separationsansatz erhaltene Aussage ist daher umkehrbar: ein zeitlich konstantes System hat feste Energie und die Schrödinger-Gleichung ist in diesem Fall wie in Gl. (2.31) separabel. Man nennt ein solches System **stationär**. Es ist dann völlig überflüssig, die Schrödinger-Gleichung in zeitabhängiger Form anzuschreiben, da die Lösung der abseparierten zeitabhängigen Gleichung stets die Form (2.34) mit  $\omega = E/\hbar$  hat. Man braucht sich für ein stationäres Problem daher nur mit der räumlichen Gleichung (2.35) beschäftigen, die wir schreiben wollen

$$\left\{ \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right\} u_n(x) = H u_n(x) = E_n u_n(x) \quad (2.52)$$

Durch diese Gleichung werden die räumlichen Anteile  $u(x)$  der Wellenfunktion sowie die Energien  $E_n$  als Eigenwerte des Hamilton-Operators  $H$  festgelegt. Die vollständige Lösung des stationären Falls ist dann

$$\psi_n(x, t) = u_n e^{-(i/\hbar)E_n t} \quad (2.53)$$

für jeden Wert des Parameters  $n$ , der die Eigenwerte und Eigenfunktionen charakterisiert. Da  $H$  auf  $\exp(-i\omega t)$  nicht wirkt, ist natürlich wieder

$$H \psi_n(x, t) = E_n \psi_n(x, t). \quad (2.54)$$

Wir werden es meistens mit dem stationären Fall zu tun haben, nämlich immer dann, wenn wir nach Energiestufen, Dichteverteilungen und ähnlichem fragen. Nur für die Behandlung von Übergangswahrscheinlichkeiten wird die volle zeitabhängige und dann nicht mehr in einen räumlichen und einen zeitlichen Anteil separierbare Schrödinger-Gleichung erforderlich sein.

Wegen der Linearität der Schrödinger-Gleichung ist auch eine Linearkombination  $a_n \psi_n + a_m \psi_m$  von zwei Lösungen der Art (2.53) mit den Eigenwerten  $n$  und  $m$  eine Lösung, wobei  $a_n$  und  $a_m$  beliebige Konstanten sind. Man überzeugt sich hiervon leicht durch Einsetzen. Daher wird die Gleichung auch durch eine Linearkombination aller Eigenfunktionen gelöst und die allgemeine Lösung der stationären Gleichung lautet

$$\Psi(x, t) = \sum_n a_n \psi_n(x, t) = \sum_n a_n u_n(x) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t}. \quad (2.55)$$

Die Konstanten  $a_n$  werden bei konkreten Problemen durch die Randbedingungen festgelegt. Alle Ausdrücke dieses Abschnittes gelten auch für den dreidimensionalen Fall. Der Einfachheit halber haben wir die Raumkoordinate stets nur mit  $x$  bezeichnet. Im dreidimensionalen Fall ersetzt man  $x$  durch  $\vec{r}$  und entsprechend  $\partial^2/\partial x^2$  durch  $\Delta$  usw. Wir sollten jetzt noch eine Vorstellung davon gewinnen, wie die Lösungen  $\psi(x, t)$  oder, was im stationären Fall auf das Gleiche hinausläuft,  $u(x)$ , von den Randbedingungen abhängen. Wir wollen dies anhand der eindimensionalen stationären Gleichung diskutieren. Wir multiplizieren (2.52) mit  $2m/(-\hbar^2)$  und erhalten wie bei (2.36)

$$u''(x) + \frac{2m}{\hbar^2} \{E - V(x)\} u(x) = 0. \quad (2.56)$$

Für  $V(x) = \text{const} = V$  lässt sich eine Lösung leicht angeben. Setzen wir wieder  $k^2 = (2m/\hbar^2)(E - V)$  so ergibt sich

$$u''(x) + k^2 u(x) = 0 \quad (2.57)$$

mit der Lösung

$$u(x) = A e^{ikx} + B e^{-ikx}, \quad k = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(E - V)} \quad (2.58)$$

wie man durch Einsetzen leicht bestätigt. Die Koeffizienten  $A$  und  $B$  ergeben sich aus den Rand- und Normierungsbedingungen, wie ein konkretes Beispiel im nächsten Abschnitt zeigen wird.

Vorläufig wollen wir nur das Verhalten der Lösungen in einer qualitativen Weise anhand von Fig. 21 diskutieren. In der Figur ist Gl. (2.56) noch einmal in etwas veränderter Form

$$\begin{aligned} u''(x) &= \frac{2m}{\hbar^2} \underbrace{\{V(x) - E\}}_{> 0 \text{ d.h. Krümmung positiv für } u > 0} u(x) \\ \text{für } |x| > x_0 &> 0 \text{ d.h. Krümmung negativ für } u < 0 \\ \text{für } |x| < x_0 &< 0 \text{ d.h. Krümmung positiv für } u < 0 \text{ negativ für } u > 0 \end{aligned}$$

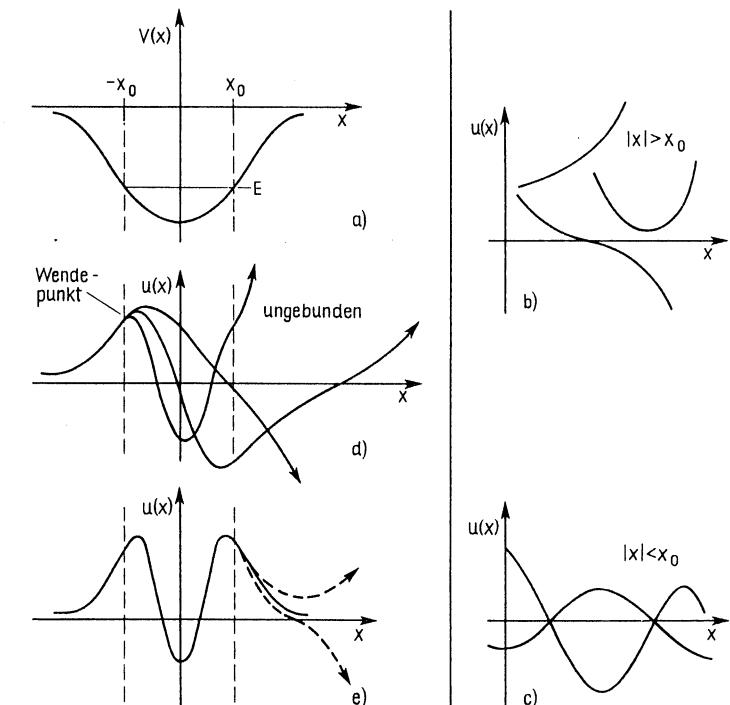


Fig. 21 Zur Diskussion der Lösungsfunktionen  $u(x)$

angeschrieben. Ein willkürlich gewähltes Potential ist unter a) gezeichnet. Wir stellen uns vor, es gäbe in diesem Potential einen gebundenen Zustand der Energie  $E$  bei  $x_0$ . Es gilt dann die eingezeichnete Beziehung zwischen Krümmung  $u''(x)$  der Wellenfunktion und ihrem Funktionswert  $u(x)$ . Sie hat zur Folge, daß für  $|x| > x_0$  die Funktion  $u(x)$  immer von der  $x$ -Achse weggekrümmt ist, wie dies unter b) für einige Kurven illustriert ist. Für  $|x| < x_0$  gilt das Umgekehrte,  $u(x)$  ist immer zur  $x$ -Achse hin gekrümmkt (Fig. 21c). Versuchen wir jetzt, eine Lösung für das Potential a) zu konstruieren. Weit außerhalb des Potentials muß  $u(x)$  sehr nahe Null sein, da  $|u(x)|^2$  die Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei  $x$  angibt und das gebundene Teilchen ja im Potential lokalisiert sein muß. Da die Krümmung von der  $x$ -Achse weg gerichtet ist, muß  $u(x)$  eine Form haben, wie unter d) links für negative  $x$  gezeichnet. Erreicht  $x$  den Wert  $-x_0$  tritt ein Wendepunkt auf,  $u(x)$  ist jetzt zur Achse hin gekrümmkt. Drei Kurven, die dem genügen, sind eingezeichnet. Wenn sie  $+x_0$  erreichen, gibt es einen neuen Wendepunkt. In den gezeichneten Fällen bewirkt er, daß  $u(x)$  nun von der  $x$ -Achse wegläuft. Dies wäre keine physikalisch sinnvolle Lösung, denn natürlich muß  $u(x)$  für große  $x$  wieder gegen Null gehen. Eine sinnvolle Lösung ergibt sich nur in dem unter e) gezeichneten symmetrischen Fall. Bei einer winzigen Änderung von  $u(x)$  oder von  $E$  wird die Krümmung der Kurve am Wendepunkt bei  $x = x_0$  etwas zu stark oder zu schwach, so daß  $u(x)$  divergiert (gestrichelt). Man sieht auf diese Art ganz anschaulich, daß die Schrödinger-Gleichung nur für ganz bestimmte Eigenwerte  $E_n$  und Eigenfunktionen  $u_n(x)$  sinnvoll erfüllt werden kann. Das wird noch einmal in Fig. 22 veranschaulicht, in der wiederum für ein willkürliche Potential eine Reihe von Eigenfunktionen gezeichnet ist, die entsprechend unserer Diskussion als Lösungen möglich sind. Die zugehörigen Energie-Eigenwerte liegen normalerweise umso höher, je mehr Nulldurchgänge  $u(x)$  hat. Konkrete Beispiele werden folgen.

Bei den in Fig. 22 gezeichneten typischen Lösungsfunktionen ist noch eine wichtige Eigenschaft vermerkt. Es kann nämlich entweder  $u(-x) = u(x)$  oder  $u(-x) = -u(x)$  sein. Je nach Vorzeichen sagt man, daß die Wellenfunktion positive oder negative Parität habe. Für die Wahrscheinlichkeitsdichten  $|u(x)|^2$  spielt dieses Vorzeichen keine Rolle, es definiert aber den Symmetriecharakter der Wellenfunktion bei Raumspeigelung und hat deshalb in der Quantenmechanik große Bedeutung. Formal kann man die Situation so beschreiben, daß  $\psi(-x)$  aus  $\psi(x)$  durch Anwendung eines linearen Operators  $P$  hervorgeht

$$\psi(-x) = P\psi(x). \quad (2.59)$$

Nochmalige Anwendung, d. h. zweimalige Spiegelung am Nullpunkt, muß zum ursprünglichen Zustand zurückführen

$$P\psi(-x) = P^2\psi(x) = 1 \cdot \psi(x). \quad (2.60)$$

Daher ist  $P^2$  der Einheitsoperator. Die rechts stehende 1 ist der Eigenwert von  $P^2$ . Danach hat  $P$  die Eigenwerte  $\pm 1$ . Diese „Quantenzahl“ ist, wie wir später sehen werden, (Gl. 3.51), eine Erhaltungssgröße des Systems.

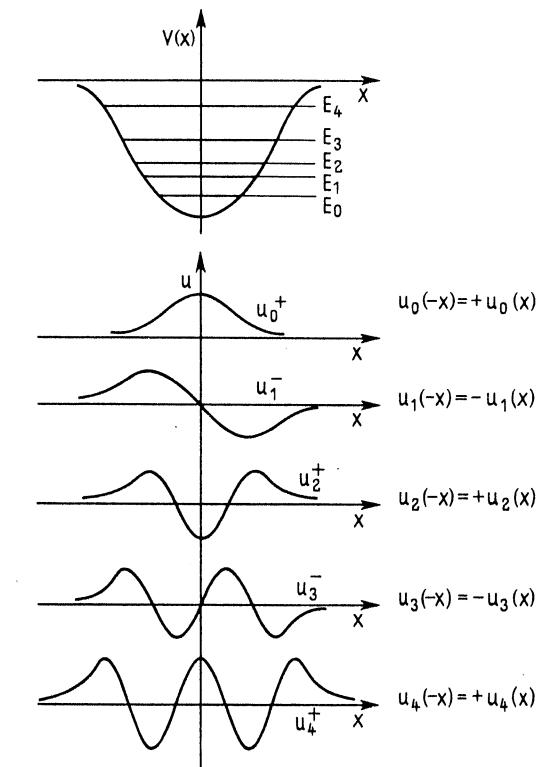


Fig. 22  
Typische Form von Lösungsfunktionen der eindimensionalen stationären Schrödinger-Gleichung

Die Diskussion der Kurven in Fig. 21 und 22 hat gezeigt, daß wir unter den mathematisch möglichen Lösungen die physikalisch sinnvollen aussortieren müssen. Ganz allgemein müssen an Wellenfunktionen noch die folgenden Forderungen gestellt werden, damit sie physikalischen Lösungen entsprechen: Sowohl  $\psi(x)$  als auch  $\psi'(x)$  sollen endlich, einwertig und stetig sein, insbesondere auch an den Potentialgrenzen.

## 2.4 Einfachste Anwendungen: Rechteckpotential, harmonischer Oszillatör

Nach den sehr allgemein gehaltenen Erörterungen des letzten Abschnitts wollen wir uns jetzt konkreten Beispielen für die Anwendung der Schrödinger-Gleichung zuwenden. Ein besonders einfacher Modellfall besteht darin, ein kräftefreies Teilchen in einem durch undurchdringliche Wände begrenzten Raum zu betrachten. Dieser Fall ist allerdings auch der einzige, bei dem sich Lösungen einfach und vollständig anschreiben lassen. Trotz seiner Einfachheit ist dieses Beispiel von erheblicher Bedeutung für die Diskussion ganz verschiedenartiger Probleme.

Das Potential  $V(x)$ , mit dem wir es zu tun haben, ist in Fig. 23 wiedergegeben. Es ist konstant gleich  $-V_0$  innerhalb von  $\pm a/2$  und wächst bei der Wand sprunghaft an. Innerhalb dieses Topfes bewegt sich ein Teilchen kräftefrei, da die Kraft  $F = -\nabla V(x)$  für konstantes  $V = V_0$  verschwindet. Würde es sich um ein Problem der klassischen Mechanik handeln, wäre es für ein gebundenes Teilchen gleichgültig, wie hoch der Potentialwall bei  $\pm a/2$  ist, es hätte auf keinen Fall eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit außerhalb des Topfes. Das ist quantenmechanisch bei endlicher Tiefe des Potentials nicht mehr richtig.

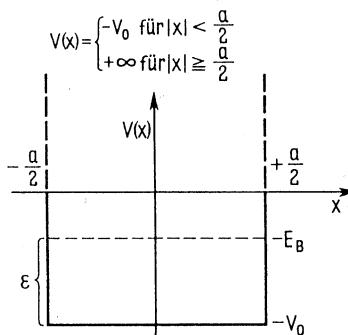


Fig. 23  
Rechteckpotential

Meist ist die dadurch verursachte Korrektur, auf die wir nachher kurz zu sprechen kommen, aber klein und wir wollen jetzt bei der Rechnung die Randbedingung für die Wellenfunktionen so wählen, als ob der Potentialwall unendlich hoch wäre (gestrichelt in Fig. 32). Wir fragen jetzt, welche Energie-Eigenwerte das Teilchen annehmen kann. Dazu lösen wir stationäre Schrödinger-Gleichung  $Hu(x) = Eu(x)$ . Es genügt die eindimensionale Gleichung (2.54), da schon im eindimensionalen Fall alles wesentliche zu erkennen und die Verallgemeinerung auf drei Dimensionen einfach ist. Das Teilchen sei mit der Energie  $-E_B$  gebunden. Dann ist in Gl. (2.56)  $E = -E_B$  und  $V(x) = -V_0$ . Die Lösung ist nach (2.57, 2.58)

$$u(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \quad \text{mit } k = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(V_0 - E_B)}. \quad (2.61)$$

Der Nullpunkt für die potentielle Energie kann stets willkürlich gewählt werden. Die in Fig. 23 gezeichnete Festlegung von  $V_0$  entspricht der früher beim Wasserstoffatom benutzten Konvention, die potentielle Energie für unendlich großen Abstand vom Zentrum einer bindenden Kraft gleich Null zu setzen. Wir können den Nullpunkt für die Energieschaltung aber ebensogut nach  $-V_0$  legen und die Anregungsenergie im Potentialtopf  $\epsilon = V_0 - E_B$  betrachten (Fig. 23). Dann ist

$$k = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m\epsilon}. \quad (2.62)$$

Da das Teilchen außerhalb des Potentials für unendlich hohen Wall die Aufenthaltswahrscheinlichkeit  $P(x) = |u(x)|^2 = 0$  haben soll, lautet die Randbedingung  $u(x) = 0$  für  $x = \pm a/2$ . Einsetzen in die Lösung (2.61) liefert

$$\begin{aligned} Ae^{\frac{1}{2}ika} + Be^{-\frac{1}{2}ika} &= 0 && \text{für } x = +\frac{a}{2} \\ Ae^{-\frac{1}{2}ika} + Be^{\frac{1}{2}ika} &= 0 && \text{für } x = -\frac{a}{2}. \end{aligned} \quad (2.63)$$

Die beiden Gleichungen werden einmal addiert und einmal subtrahiert, das gibt

$$\begin{aligned} A \left( e^{\frac{1}{2}ika} + e^{-\frac{1}{2}ika} \right) + B \left( e^{\frac{1}{2}ika} + e^{-\frac{1}{2}ika} \right) &= 0 \\ A \left( e^{\frac{1}{2}ika} - e^{-\frac{1}{2}ika} \right) + B \left( e^{\frac{1}{2}ika} - e^{-\frac{1}{2}ika} \right) &= 0 \end{aligned} \quad (2.64)$$

was sich mit Hilfe der Eulerschen Formeln (A1.12) leicht in die Form bringen lässt

$$2A \cos \frac{1}{2}ka + 2B \cos \frac{1}{2}ka = 0 = 2iA \sin \frac{1}{2}ka - 2iB \sin \frac{1}{2}ka. \quad (2.65)$$

Da es kein Argument  $\frac{1}{2}ka$  der Winkelfunktionen gibt, das beide Seiten simultan zum Verschwinden bringt, sind die Gleichungen nur erfüllbar, wenn entweder  $A = B$  oder  $A = -B$ . Setzt man dies ein, ergibt sich je eine Bedingung für  $\frac{1}{2}ka$ , nämlich

für  $A = B$  erforderlich

$$2A \cos \left( \pm \frac{1}{2}ka \right) = 0, \text{ daß}$$

$$\pm \frac{1}{2}ka = \frac{\mu^+}{2}\pi \quad \text{mit } \mu^+ = 1, 3, 5, \dots$$

$$\text{oder } k_\mu^+ = \pm \frac{\pi\mu^+}{a}$$

für  $A = -B$  erforderlich

$$-2Ai \sin \left( \pm \frac{1}{2}ka \right) = 0, \text{ daß (2.66a, b)}$$

$$\pm \frac{1}{2}ka = \frac{\mu^-}{2}\pi \quad \text{mit } \mu^- = 0, 2, 4, \dots$$

$$\text{oder } k_\mu^- = \pm \frac{\pi\mu^-}{a}. \quad (2.68a, b)$$

Die Wellenzahlen  $k$  der mit der Randbedingung verträglichen Lösungen sind also „gequantelt“, d. h., sie können nur diskrete Werte annehmen, die durch den ganzzahligen Parameter  $\mu$ , der ein Beispiel für eine „Quantenzahl“ ist, charakterisiert sind. Aus diesen Eigenwerten von  $k$  ergeben sich mit (2.62) sofort die Anregungsenergien  $\epsilon_\mu$  zu

$$\epsilon_\mu = \frac{k^2 \hbar^2}{2m} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} \mu^2. \quad (2.69)$$

Die Energie-Eigenwerte sind also proportional zu  $\mu^2$ . Zu jedem Wert der Quantenzahl  $\mu$  gibt es genau eine Anregungsenergie  $\epsilon_\mu$ .

Bevor wir die Lösungen diskutieren, wollen wir noch die Normierungsbedingung (2.41) erfüllen

$$\int_{-a/2}^{+a/2} u^*(x)u(x) dx = 1. \quad (2.70)$$

Wir teilen wieder auf in die Fälle  $A + B = 0$  und  $A - B = 0$  und bezeichnen die jeweils dazugehörigen Lösungen mit  $u^+(x)$  und  $u^-(x)$ . Für  $A = B$  ergibt sich beispielsweise für  $u^+(x)$  aus (2.61) nach Einsetzen von  $k^+$  und Anwendung der Eulerschen Formel  $u^+(x) = 2A \cos k^+ x$ . Die Konstante A wird nun durch die Normierung festgelegt. Für die beiden Fälle ergibt sich

$$\begin{aligned} A &= B \\ u^+(x) &= 2A \cos k^+ x \\ u^-(x) &= 2iA \sin k^- x \end{aligned} \quad (2.71 \text{ a, b})$$

$$\begin{aligned} 1 &= 4A^2 \int_{-a/2}^{+a/2} \cos^2 kx dx \\ &= 4A^2 \left( \frac{x}{2} + \frac{\sin 2kx}{4k} \right) \Big|_{-\frac{a}{2}}^{+\frac{a}{2}} \end{aligned} \quad \begin{aligned} 1 &= 4A^2 \int_{-a/2}^{+a/2} \sin^2 kx dx \\ &= 4A^2 \left( \frac{x}{2} - \frac{\sin 2kx}{4k} \right) \Big|_{-\frac{a}{2}}^{+\frac{a}{2}} \end{aligned}$$

da nach (2.68)  $\sin(ka) = \sin \pi\mu = 0$  folgt

$$1 = 2A^2 a, \quad A = \frac{1}{\sqrt{2a}} \quad 1 = 2A^2 a, \quad A = \frac{1}{\sqrt{2a}} \quad (2.72 \text{ a, b})$$

$$u_\mu^+(x) = \frac{2}{\sqrt{2a}} \cos k_\mu^+ x \quad u_\mu^-(x) = \frac{2i}{\sqrt{2a}} \sin k_\mu^- x \quad (2.73 \text{ a, b})$$

Dies sind die vollständigen normierten Lösungen. Sie sind in Fig. 24 nebst den zugehörigen Energieniveaus dargestellt. Es ist jetzt klar erkennbar, worin die Lösung des Eigenwertproblems bestand: wir haben stehende Wellen in das Potential so eingepaßt, daß sich an den Potentialrändern Knoten ergeben. Jeder möglichen stehenden Welle entspricht ein Eigenwert von  $k = 2\pi/\lambda$ , dem dann jeweils wieder ein Eigenwert der Energie entspricht. Dies ist auch in komplizierteren Fällen der wesentliche Inhalt des Lösungsverfahrens.

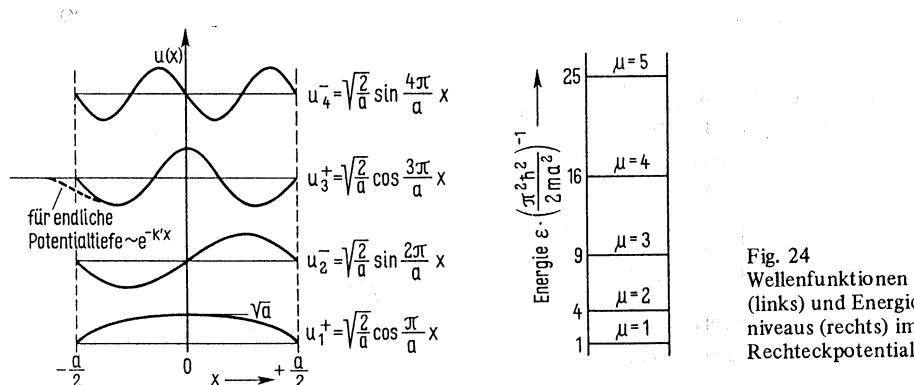


Fig. 24  
Wellenfunktionen (links) und Energieniveaus (rechts) im Rechteckpotential

Es sei kurz erwähnt, welche Änderung eintritt, wenn der Potentialwall nicht unendlich hoch ist, sondern die Tiefe  $-V_0$  hat. Es darf dann nicht länger  $u(x) = 0$  für  $|x| > a/2$  gesetzt werden. Außerhalb der Potentialgrenzen ist in der Lösung (2.61)

$k = (1/\hbar) \sqrt{-2mE_B}$ , was für die gebundenen Zustände rein imaginär ist. Da natürlich weiterhin  $u(x) \rightarrow 0$  für  $x \rightarrow \infty$  gelten muß, wird nach (2.61)  $u(x) \sim \exp(-k'x)$ , worin  $k'$  reell ist. Außerhalb der Potentialgrenze fällt die Wellenfunktion exponentiell ab. Am Potentialrand muß sie stetig an die Lösung im Innenraum angeschlossen werden. Dadurch verändert sich auch die Lösung im Inneren ein wenig. In Fig. 24 ist bei  $u_3^+$  am linken Potentialrand die modifizierte Wellenfunktion schematisch skizziert. Es ergibt sich auch eine Korrektur für die Energie-Eigenwerte, die jedoch immer sehr klein ist, wenn die betrachteten Zustände nicht energetisch sehr dicht unter dem Potentialrand liegen.

Auch eine Lösung für den dreidimensionalen Fall läßt sich leicht angeben. Das eindimensionale Rechteckpotential wird dann durch einen Würfel ersetzt. Wenn die drei eindimensionalen Lösungen in den drei Raumrichtungen  $u(x)$ ,  $v(y)$  und  $w(z)$  gegeben sind, so zeigt man durch Einsetzen in die dreidimensionale stationäre Gleichung (vgl. 2.27, 2.54)

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \Delta \psi = \frac{-\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi = E\psi$$

sofort, daß  $\psi = u(x)v(y)w(z)$  eine Lösung ist mit den Energie-Eigenwerten  $E = E_x + E_y + E_z$ .

Noch eine kurze Anmerkung zum Erwartungswert des Impulses. Es ist  $\langle p \rangle = 0$ , weil die Funktionen  $u(x)$  reell oder rein imaginär sind und demzufolge  $\int u^* i\hbar (\partial/\partial x) u dx$  nur dann reell sein kann, wenn es verschwindet. Das Ergebnis ist einleuchtend, da in unserem Modell keine Impulsrichtung ausgezeichnet ist.

Wir wollen nun die Lösungen (2.73) dieses Problems zu einem Exkurs benutzen, um an diesem Beispiel eine wichtige Regel der Quantenmechanik zwar nicht abzuleiten, aber doch zu illustrieren. Die Lösungsfunktionen sind nämlich nicht nur normiert sondern auch orthogonal, das soll heißen, es gilt

$$\frac{2}{a} \int_{-a/2}^{+a/2} \cos \frac{2\pi\mu}{a} x \cos \frac{2\pi\mu'}{a} x dx = \int (u_\mu^+)^* u_{\mu'}^+ dx = \delta_{\mu\mu'} = \begin{cases} 1 & \text{für } \mu = \mu' \\ 0 & \text{für } \mu \neq \mu' \end{cases} \quad (2.74)$$

Daß dies für  $\mu = \mu'$  gilt, sieht man sofort an dem eben durchgeföhrten Normierungsverfahren. Eine entsprechende Gleichung gilt für die  $u^-(x)$ . Die Regel, für die wir hier ein Beispiel haben, lautet nun, daß die Eigenfunktionen  $u_\mu$ , die zu verschiedenen Eigenwerten irgendeines hermitischen Operators gehören, stets orthogonal sind, das heißt, daß nach Normierung gilt

$$\int u_\mu^* u_{\mu'} d\tau = \delta_{\mu\mu'}. \quad (2.75)$$

Hierfür ist (2.74) ein Beispiel. Ähnlich wie wir dort nicht von  $-\infty$  bis  $+\infty$  integrieren brauchen, da außerhalb von  $\pm a/2$  die Wellenfunktion nicht existiert, liegt die Situation häufig. Das Zeichen  $d\tau$  in (2.75) soll daher Integration über den physikalisch relevanten Bereich der Raumkoordinaten bedeuten.

Für jede vernünftige innerhalb  $x = \pm a/2$  definierte Funktion kann man eine Fourier-Entwicklung nach den Cosinusfunktionen, die in (2.74) vorkommen, angeben. Auch

dies gilt allgemein für jedes vollständige System orthogonaler Funktionen  $u_\mu$ , so daß sich eine beliebige quadratintegrierbare Wellenfunktion  $\psi(x)$  immer nach den  $u_\mu$  entwickeln läßt, wenn sie im gleichen Koordinatenbereich definiert ist

$$\psi(x) = \sum_{\mu=1}^{\infty} a_\mu u_\mu(x). \quad (2.76)$$

So würde sich also beispielsweise jede im besprochenen Rechteckpotential zwischen  $\pm a/2$  definierte Wellenfunktion nach den Lösungen  $u^+$  und  $u^-$ , d. h. nach Cosinus- oder Sinus-Funktionen, entwickeln lassen. Die Entwicklungskoeffizienten  $a_\mu$  haben eine wichtige Bedeutung. Wir können die  $a_\mu$  berechnen, wenn wir (2.76) von links mit  $u_\lambda^*$  multiplizieren und über  $dx$  integrieren

$$\int u_\lambda^*(x) \psi(x) dx = \int u_\lambda^* \sum_{\mu} a_\mu u_\mu dx = \sum_{\mu} a_\mu \int u_\lambda^* u_\mu dx = a_\lambda. \quad (2.77)$$

Der letzte Schritt folgt aus der Orthogonalitätsbedingung (2.75). Wir machen uns die Bedeutung der  $a_\mu$  klar, indem wir beispielsweise den Erwartungswert der Energie  $\langle E \rangle$  für ein System mit der Wellenfunktion  $\psi(x)$  betrachten und nach Eigenfunktionen  $u_\mu$  des Hamilton-Operators entwickeln. Die  $u_\mu$  sind definiert durch  $Hu_\mu = E_\mu u_\mu$ . Damit ergibt sich

$$\langle E \rangle = \int \psi^* H \psi dx = \int (\sum_{\lambda} a_{\lambda}^* u_{\lambda}^*) (\sum_{\mu} E_{\mu} a_{\mu} u_{\mu}) dx = \sum_{\lambda} E_{\lambda} |a_{\lambda}|^2. \quad (2.78)$$

Wir haben einfach  $\psi(x)$  nach (2.76) eingesetzt und von der Orthogonalität Gebrauch gemacht. Ähnlich läßt sich zeigen, daß aus  $\int \psi^* \psi dx = 1$  folgt  $\sum |a_{\lambda}|^2 = 1$ . Damit ist die Interpretation klar: die Faktoren  $|a_{\lambda}|^2$  in (2.78) sind offensichtlich die Gewichte, mit denen die einzelnen Energie-Eigenwerte  $E_{\lambda}$  bei der Bildung des Erwartungswertes  $\langle E \rangle$  eingehen. Oder umgekehrt, und gleich allgemein formuliert: die Entwicklungskoeffizienten  $a_{\lambda}$  in der Entwicklung einer Wellenfunktion  $\psi(x)$  nach Eigenfunktionen einer Observablen  $A$  haben die Bedeutung, daß durch  $|a_{\lambda}|^2$  die Wahrscheinlichkeit angegeben wird, mit der man bei einer Einzelmessung an dem durch  $\psi$  beschriebenen System den Eigenwert  $\alpha_{\lambda}$  von  $A$  findet, der nach  $A_{Op} u_{\lambda} = \alpha_{\lambda} u_{\lambda}$  zu  $u_{\lambda}$  gehört. Dieser wichtige Satz wird oft benutzt.

Da Integrale von der Art  $\int \phi^* \psi d\tau$ , wie sie in (2.77) vorkommen, in der Quantenmechanik oft benutzt werden, bedient man sich häufig einer Kurzschrift. Man definiert das Symbol  $\langle \phi | \psi \rangle$  durch

$$\int \phi^* \psi d\tau = \langle \phi | \psi \rangle. \quad (2.79)$$

Ein solches Integral heißt Skalarprodukt der beiden Funktionen  $\phi$  und  $\psi$ , es ist eine im allgemeinen komplexe Zahl. Offensichtlich ist

$$\langle \phi | \psi \rangle^* = (\int \phi^* \psi d\tau)^* = \int \psi^* \phi d\tau = \langle \psi | \phi \rangle. \quad (2.80)$$

Wir stellen diese Schreibweise der bisher gebrauchten in einer Wiederholung der zuletzt benutzten Gleichungen gegenüber. (Wir benutzen jetzt nur noch  $\lambda$  als Index):

$$a_{\lambda} = \int u_{\lambda}^* \psi dx \quad (2.77) \quad a_{\lambda} = \langle u_{\lambda} | \psi \rangle \quad (2.77a)$$

$$\begin{aligned} \psi(x) &= \sum a_{\lambda} u_{\lambda}(x) \\ &= \sum (\int u_{\lambda}^* \psi dx) u_{\lambda} \end{aligned} \quad (2.76) \quad \begin{aligned} \psi(x) &= \sum a_{\lambda} u_{\lambda}(x) \\ &= \sum_{\lambda} u_{\lambda} \langle u_{\lambda} | \psi \rangle \end{aligned} \quad (2.76a)$$

diese letzte Gleichung, von links mit  $\phi^*$  multipliziert und über  $dx$  integriert liefert

$$\langle \phi | \psi \rangle = \sum_{\lambda} \langle \phi | u_{\lambda} \rangle \langle u_{\lambda} | \psi \rangle. \quad (2.81)$$

Das bedeutet folgendes. Gleichung (2.76) besagt, daß sich jede Wellenfunktion als Linearkombination von gewissen Basiszuständen  $u_{\lambda}$  darstellen läßt. Als Basis eignet sich jeder vollständige Satz von Eigenfunktionen eines hermitischen Operators. Die  $u_{\lambda}$  sind die Komponenten von  $\psi$  in dieser Basis, wobei die  $a_{\lambda}$  die eben beschriebene Bedeutung haben. Fassen wir  $\phi$  als neue Basisfunktion auf, so besagt Gleichung (2.81), daß die Komponente von  $\psi$  nach  $\phi$  als Basisfunktion gegeben ist, wenn die Komponenten von  $\phi$  und von  $\psi$  nach einer Basis  $u_{\lambda}$  alle bekannt sind. Für  $\phi$  kann man der Reihe nach wieder alle möglichen Eigenfunktionen eines geeigneten Operators wählen. Daher beschreibt (2.81) die Transformation für die Darstellung von  $\psi$  beim Übergang von einer Basis in eine andere. Die Schreibweise mit spitzen Klammern erlaubt, dies in sehr kompakter Weise auszudrücken. Sie hat jedoch weitergehende Bedeutung und ist Teil eines von Dirac eingeführten Systems zur Darstellung quantenmechanischer Größen, dessen Anwendung oft bequemer ist, als das Arbeiten mit Wellenfunktionen. Im Anhang A2 ist in Anknüpfung an den hier erläuterten Entwicklungssatz diese Darstellung mit Zustandsvektoren  $|\psi\rangle$  und der Zusammenhang mit den in diesem Buch vorwiegend benutzten Wellenfunktionen näher beschrieben.

Wir wenden uns jetzt dem zweiten Beispiel dieses Abschnitts zu, dem harmonischen Oszillator. In der klassischen Mechanik wird eine harmonische Schwingung verursacht durch eine rücktreibende Kraft  $-Dx$ , so daß die Bewegungsgleichung lautet  $m\ddot{x} = -Dx$  oder  $\ddot{x} + \omega^2 x = 0$  mit  $\omega = \sqrt{D/m}$ . Eine Lösung ist  $x = A \cos \omega t$ . Für kinetische Energie  $T$  und potentielle Energie  $V(x)$  gilt

$$T = \frac{m}{2} \dot{x}^2 = \frac{p^2}{2m}, \quad V(x) = \frac{1}{2} Dx^2, \quad T + V = \frac{1}{2} DA^2. \quad (2.82)$$

Für den quantenmechanischen harmonischen Oszillator setzen wir dementsprechend die Schrödinger-Gleichung (2.56) mit  $V(x) = \frac{1}{2} Dx^2$  an. Das Potential hat also jetzt parabelförmigen Verlauf (vgl. Fig. 25). Die Energie-Eigenwerte ergeben sich durch Lösen der stationären Gleichung

$$\frac{d^2 u(x)}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \left( E - \frac{1}{2} Dx^2 \right) u(x) = 0, \quad (2.83)$$

was man meist vereinfacht durch die Abkürzungen

$$\lambda = \frac{2mE}{\hbar^2} \quad \alpha^2 = \frac{mD}{\hbar^2} \quad (2.84a, b)$$

$$\text{zu } u''(x) + (\lambda - \alpha^2 x^2)u(x) = 0. \quad (2.85)$$

Die Lösung dieser Gleichung erfordert bereits eine so umständliche Prozedur, daß wir uns im wesentlichen auf die Angabe der Lösungen beschränken wollen. Man erkennt zunächst, daß für  $x \rightarrow \infty$  das Glied  $\alpha^2 x^2$  in der Klammer dominiert. Unter Vernachlässigung von  $\lambda$  erhalten wir daher als asymptotische Lösung  $u_\infty$ , die natürlich für große  $x$  gegen Null gehen muß,

$$u_\infty(x) = Ae^{-\frac{\alpha x^2}{2}}. \quad (2.86)$$

Für  $\lambda = \alpha$  ist dies sogar eine exakte Lösung. Unter Verwendung der Form (2.86) für das asymptotische Verhalten macht man nun einen Potenzreihenansatz

$$u(x) = Ae^{-\frac{1}{2}\alpha x^2} (a_0 x + a_1 x^2 + a_2 x^3 + \dots + a_{n-1} x^n) \quad (2.87)$$

und sucht Polynome, die Gleichung (2.85) erfüllen. Die Potenzreihe muß endlich sein, damit die Lösung quadratintegrierbar bleibt. Die Lösungspolynome führen den Namen h e r m i t e s c h e P o l y n o m e. Sie haben folgende wichtige Eigenschaft. Als Lösungsparameter tritt eine ganze Zahl  $n$  auf, die  $\alpha$  und  $\lambda$  in der Weise verbindet, daß  $\lambda_n = \alpha(2n - 1)$  ist. Für jedes  $n$  gibt es genau eine Lösung. Da nach (2.84a)  $\lambda_n = 2mE_n/\hbar^2$  ist, folgt für die Energie-Eigenwerte

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (2.88)$$

Demnach ist die niedrigste Energie, die ein harmonischer Oszillator annehmen kann  $\frac{1}{2}\hbar\omega$ . Man bezeichnet sie als N u l l p u n k t s e n e r g i e des Oszillators. Alle höheren Anregungsenergien liegen äquidistant mit dem Abstand  $\hbar\omega$ . Die ersten vier vollständigen und normierten Lösungen lauten:

$$\begin{aligned} u_0^+(x) &= \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{1}{2}\alpha x^2} & E_0 &= \frac{1}{2}\hbar\omega \\ u_1^-(x) &= \left(\frac{4\alpha^3}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} x e^{-\frac{1}{2}\alpha x^2} & E_1 &= \frac{3}{2}\hbar\omega \\ u_2^+(x) &= \left(\frac{\alpha}{4\pi}\right)^{\frac{1}{4}} (1 - 2\alpha x^2) e^{-\frac{1}{2}\alpha x^2} & E_2 &= \frac{5}{2}\hbar\omega \\ u_3^-(x) &= \left(\frac{9\alpha^3}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} \left(x - \frac{2\alpha}{3}x^3\right) e^{-\frac{1}{2}\alpha x^2} & E_3 &= \frac{7}{2}\hbar\omega. \end{aligned} \quad (2.89)$$

Wie bei den Lösungen im Rechteckpotential beziehen sich die Indizes + und - wieder auf die Parität der Funktion. Instruktiver als die Gleichungen ist eine graphische Darstellung. In Fig. 25 a sind gegen  $x$  gleichzeitig aufgetragen die Potentialform  $V(x)$ , die Energie-Eigenwerte  $E_n$  und die Wellenfunktionen  $u_n(x)$  bzw.  $|u_n(x)|^2$  für die ersten

vier Wellenfunktionen (2.89). Die Form der Lösungen entspricht der qualitativen Diskussion von Ende des letzten Abschnitts (Fig. 22). Wieder tritt als Lösung eine Art von stehenden Wellen auf, nur diesmal von komplizierterer Struktur als beim Rechteckpotential. In Fig. 25 b ist noch  $|u_{14}|^2$  gezeigt. Gestrichelt eingezeichnet ist die Aufent-

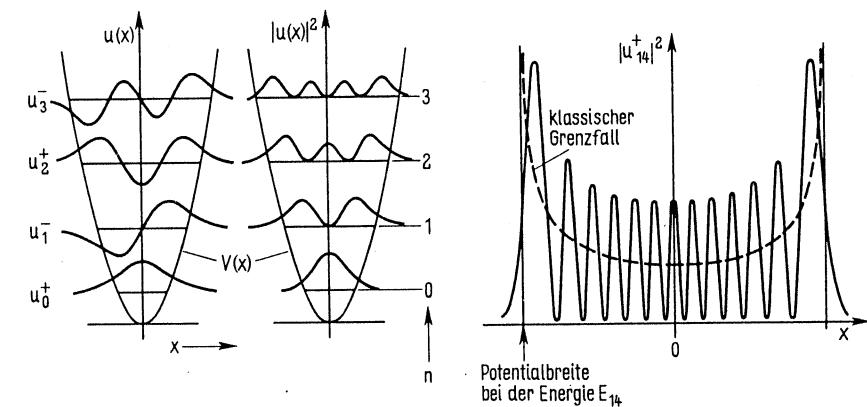


Fig. 25 Wellenfunktionen und Aufenthalts wahrscheinlichkeiten für den harmonischen Oszillator

halts wahrscheinlichkeit bei der Koordinate  $x$  für ein Teilchen, das der klassischen Oszillatorgleichung genügt. Man sieht, wie für hohe Quantenzahlen  $n$  die quantenmechanische Aufenthalts wahrscheinlichkeit  $|u|^2$  gegen die klassische konvergiert. Die Wellenfunktionen für den dreidimensionalen harmonischen Oszillator sind noch wesentlich komplizierter. Es ist jedoch wichtig zu wissen, daß auch dann die Energieniveaus entsprechend (2.88) äquidistant mit dem Abstand  $\hbar\omega$  liegen.

Mit dieser Diskussion des in der gesamten Quantenphysik außerordentlich wichtigen harmonischen Oszillators beschließen wir die Zusammenstellung einfacher quantenmechanischer Regeln und Beispiele und wollen uns jetzt wieder dem Wasserstoffatom zuwenden.

### 3 Einfache Zustände des Wasserstoffatoms

#### 3.1 Die Schrödinger-Gleichung im Zentralfeld

Wir wollen jetzt die Schrödinger-Gleichung benutzen, um Energiestufen und Wellenfunktionen des Wasserstoffatoms quantenmechanisch zu berechnen. Dabei gehen wir in der gleichen Weise vor wie beim Rechteck- und Oszillatoren-Potential, nur daß wir diesmal das Coulomb-Potential benutzen, das ein Elektron im Feld des Protons erfährt. Im Gegensatz zu den Beispielen des letzten Abschnitts, die sich eindimensional sinnvoll be-

handeln ließen, müssen wir jetzt ein dreidimensionales Problem lösen. Da das Coulomb-Potential kugelsymmetrisch ist, bieten sich Polarkoordinaten  $r, \vartheta, \varphi$  als angemessenes System zur Beschreibung an (Fig. 26). Der Koordinaten-Nullpunkt soll im Schwerpunkt des Systems liegen. Wir tragen der Beschreibung in Schwerpunktkoordinaten weiter dadurch Rechnung, daß wir die reduzierte Masse

$$m_r = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (3.1)$$

verwenden, die sich im Fall des Wasserstoffatoms mit  $m_1 = m_0, m_2 = m_p$  nur wenig von der Ruhemasse des Elektrons  $m_0$  unterscheidet.

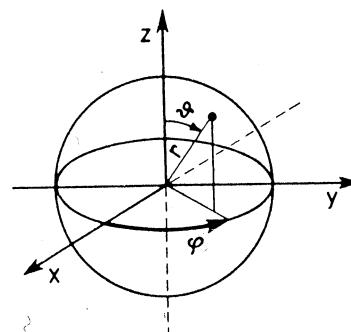


Fig. 26  
Räumliche Polarkoordinaten

Wir müssen nun die stationäre Schrödinger-Gleichung  $H\psi = E\psi$  lösen, die wir in dreidimensionaler Form analog (2.56) schreiben

$$\Delta\psi(r, \vartheta, \varphi) + \frac{2m_r}{\hbar^2} [E - V(r)]\psi(r, \vartheta, \varphi) = 0. \quad (3.2a)$$

Wenn wir für  $V(r)$  das Coulombpotential einsetzen, erhalten wir Wellenfunktionen  $\psi(r, \vartheta, \varphi)$  und Energie-Eigenwerte des Wasserstoffatoms. Zunächst müssen wir aber den in (3.2) vorkommenden Laplace-Operator  $\Delta$  (vgl. 2.26, 2.27) von rechtwinkligen in Kugelkoordinaten umschreiben. Dann lautet die Gleichung<sup>1)</sup>

$$\left\{ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right\} \psi + \frac{2m_r}{\hbar^2} \left\{ E - V(r) \right\} \psi = 0 \quad (3.2b)$$

Wir setzen jetzt für  $V(r)$  noch nicht das Coulomb-Potential ein, sondern vollziehen erst einen viel allgemeineren Schritt, der für jedes kugelsymmetrische Potential  $V(r)$ , das

<sup>1)</sup> Die Umformung ist in vielen Mathematikbüchern im Einzelnen beschrieben. Vgl. z. B. Großmann, Mathematischer Einführungskurs für die Physik, 2. Aufl., Stuttgart 1976, Abschn. 7.2.3.

nicht von den Koordinaten  $\vartheta, \varphi$  abhängt, durchführbar ist. Dann führt nämlich der Ansatz

$$\psi(r, \vartheta, \varphi) = R(r) \cdot Y(\vartheta, \varphi) \quad (3.3)$$

weiter, durch den man die Lösung als Produkt einer nur von  $r$  abhängigen Funktion  $R(r)$  und einer Winkelfunktion  $Y(\vartheta, \varphi)$  anschreibt. Wir setzen den Ansatz (3.3) in (3.2b) ein und erhalten

$$\begin{aligned} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) Y + \frac{2m_r}{\hbar^2} (E - V) R Y = \\ - \left\{ \frac{1}{r^2 \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \sin \vartheta \frac{\partial Y}{\partial \vartheta} \right) R + \frac{1}{r^2 \sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} R \right\} \end{aligned} \quad (3.4)$$

Dies dividieren wir durch das Produkt  $RY$  der beiden Lösungsfunktionen und multiplizieren mit  $r^2$ . Das gibt

$$\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2m_r r^2}{\hbar^2} (E - V) = - \frac{1}{Y} \left\{ \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \sin \vartheta \frac{\partial Y}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} \right\} \quad (3.5)$$

Der links stehende Ausdruck hängt nun nur noch von der Koordinate  $r$  ab, während rechts vom Gleichheitszeichen eine Funktion von  $\vartheta$  und  $\varphi$  steht. Da die Koordinaten der linken und der rechten Seite unabhängig variiert werden können, ist eine solche Gleichung nur erfüllbar, wenn der gemeinsame Wert eine Konstante ist. Die Gleichung separiert daher in zwei Differentialgleichungen, nämlich je eine für  $R(r)$  und  $Y(\vartheta, \varphi)$ , die beide gleich einer gemeinsamen Konstanten sind, die man Separationskonstante nennt. Ähnlich wie bei den Beispielen im letzten Abschnitt können wir erwarten, daß es nicht nur je eine Lösungsfunktion gibt, sondern eine ganze Reihe. Dementsprechend kann auch die Separationskonstante verschiedene Werte annehmen. Wir bezeichnen die Separationskonstante statt mit einem einfachen Buchstaben mit  $\ell(\ell + 1)$ . Das sieht etwas umständlich aus, wird sich aber im Hinblick auf die Lösungsfunktionen als bequem herausstellen.

Wir wenden uns jetzt zuerst dem rechts stehenden Teil von Gl. (3.5) zu und setzen ihn gleich der Separationskonstanten  $\ell(\ell + 1)$ .

$$\frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \sin \vartheta \frac{\partial Y}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} = -Y\ell(\ell + 1). \quad (3.6)$$

Diese Gleichung ist noch einmal separabel. Wenn wir nämlich setzen

$$Y(\vartheta, \varphi) = \Theta(\vartheta)\Phi(\varphi), \quad (3.7)$$

so liefert dies eingesetzt in (3.6) nach einfacher Umformung

$$\sin^2 \vartheta \left\{ \frac{1}{\Theta \sin \vartheta} \frac{d}{d\vartheta} \left( \sin \vartheta \frac{d\Theta}{d\vartheta} \right) + \ell(\ell+1) \right\} = -\frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2}. \quad (3.8)$$

Diesmal sei die Separationskonstante mit  $m^2$  bezeichnet. Dann erhält man aus (3.8) die beiden Gleichungen

$$-\frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} = m^2 \quad \frac{d^2 \Phi}{d\vartheta^2} + m^2 \Phi = 0 \quad \text{Azimutalgleichung} \quad (3.9)$$

und  $\frac{1}{\Theta \sin \vartheta} \frac{d}{d\vartheta} \left( \sin \vartheta \frac{d\Theta}{d\vartheta} \right) + \ell(\ell+1) - \frac{m^2}{\sin^2 \vartheta} = 0 \quad \text{Polargleichung}$  (3.10)

Jetzt setzen wir noch die linke Seite von (3.5) gleich  $\ell(\ell+1)$  mit dem Resultat

$$\frac{1}{R} \frac{d}{dr} r^2 \frac{dR}{dr} + \frac{2m_r r^2}{\hbar^2} [E - V(r)] = \ell(\ell+1)$$

oder  $\frac{1}{r^2 R} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2m_r}{\hbar^2} \left[ E - V(r) - \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2m_r r^2} \right] = 0 \quad \text{Radialgleichung}$  (3.11)

Wie schon gesagt, gilt dieses Resultat ganz allgemein: für jedes Zentralpotential  $V(r)$  läßt sich die Lösung nach Funktionen der einzelnen Koordinaten faktorisieren  $\psi(r, \vartheta, \varphi) = R(r)Y(\vartheta, \varphi) = R(r)\Theta(\vartheta)\Phi(\varphi)$ , so daß sich drei Gleichungen (3.9–3.11) ergeben, die durch zwei Separationskonstanten verknüpft sind, die wir vorderhand mit  $\ell(\ell+1)$  und  $m^2$  bezeichnet haben.

Da nun das Potential  $V(r)$  nur in der Radialgleichung (3.11) vorkommt, sind die winkelabhängigen Funktionen davon überhaupt unabhängig, also im Prinzip für jedes Zentralpotential die gleichen. Allerdings müssen wieder aus allen mathematisch möglichen Lösungen die physikalisch sinnvollen ausgesondert werden. Wir stellen daher zumindest die folgenden drei Forderungen an die Lösungen: a) sie sollen für  $r \rightarrow \infty$  verschwinden, b) sie sollen eindeutig auf der Kugel und c) quadratintegrierbar sein.

Für die Azimutalgleichung (3.9) läßt sich sofort eine Lösung angeben, nämlich

$$\alpha e^{im\varphi} + \beta e^{-im\varphi}, \quad (3.12)$$

wie man durch Einsetzen bestätigt. Die Lösung soll aber noch eine spezielle Forderung erfüllen, die sich aus der Symmetrie des Problems ergibt. Da wir für ein freies Wasserstoffatom physikalisch höchstens eine Achse auszeichnen wollen, etwa durch ein Magnetfeld in z-Richtung, sind Lösungen, bei denen die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons vom Azimutwinkel  $\varphi$  abhängt, nicht angemessen. Wir wählen daher die speziellere Lösung

$$\Phi_m(\varphi) = A e^{\pm im\varphi}. \quad (3.13)$$

Bei dieser Wahl hängt  $|\Phi|^2$  nicht von  $\varphi$  ab. Die Forderung nach Eindeutigkeit bedeutet

$$\Phi_m(\varphi + 2\pi) = \Phi_m(\varphi),$$

so daß folgt  $m = 0, 1, 2, \dots$ . Wir normieren die Lösung durch

$$\int_0^{2\pi} |\Phi|^2 d\varphi = 1 = |A|^2 \int_0^{2\pi} d\varphi = 2\pi |A|^2, \quad (3.14)$$

so daß sie schließlich lautet

$$\Phi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi} \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (3.15)$$

Der ganzzahlige Parameter  $m$ , der in der Lösung auftaucht, führt den Namen magnetische Quantenzahl. Auf seine physikalische Bedeutung werden wir etwas später zurückkommen. Hätten wir in der allgemeineren Lösung (3.12) etwa  $\alpha = \beta$  gesetzt, so wäre  $\Phi = 2\alpha \cos m\varphi$  geworden. Lösungen mit einer solchen Abhängigkeit vom Azimut spielen bei Atomen eine Rolle, die im Molekül oder Kristall gebunden sind, wobei mehrere ausgezeichnete Achsen entstehen und die axiale Symmetrie der Elektronenverteilung aufgehoben wird.

Wir wenden uns jetzt der Polargleichung (3.10) zu. Leider läßt sie sich nicht in ebenso einfacher Weise lösen, wie die Azimutalgleichung. Wir bemerken zunächst, daß sie die einzige der drei Gleichungen ist, die beide Separationskonstanten,  $\ell$  und  $m$ , enthält.

Die Gleichung führt in der Mathematik den Namen Legendre-Differentialgleichung und kann durch einen Potenzreihenansatz in  $\cos \vartheta$  gelöst werden. Da sie von zweiter Ordnung ist, hat sie, ebenso wie die Azimutalgleichung (vgl. 3.12) zwei linear unabhängige Lösungen. Aber wiederum müssen aus den Lösungen die physikalisch sinnvollen ausgesondert werden. Da die meisten Lösungen für  $\cos \vartheta = \pm 1$ , d. h. entlang der z-Achse, singulär werden, müssen diese verworfen werden. Wir wollen diesen mathematischen Überlegungen nicht im einzelnen folgen, sondern nur als Ergebnis mitteilen, daß physikalisch sinnvolle, d. h. insbesondere endliche, eindeutige und stetige Lösungen nur existieren für  $\ell(\ell+1) = 0, 2, 6, 12, \dots$ , oder einfacher ausgedrückt für

$$\ell = 0, 1, 2, 3, \dots, \quad (3.16)$$

wobei gleichzeitig für  $m$  die Bedingung erfüllt sein muß

$$|m| \leq \ell,$$

d. h.,  $m$  kann für jeden Wert der Konstanten  $\ell$  die insgesamt  $(2\ell+1)$  Werte

$$m = -\ell, (-\ell+1), (-\ell+2), \dots, (\ell-1), \ell \quad (3.17)$$

durchlaufen. Die Lösungsfunktionen selbst findet man, ebenso wie ihre Funktionswerte, in mathematischen Tabellenwerken.

Für den einfachen, aber physikalisch wichtigen Fall  $m = 0$  heißen sie Legendre-Polygone  $P_\ell(\cos \vartheta)$ .

Die ersten vier lauten

$$\begin{aligned} P_0(\cos \vartheta) &= 1 \\ P_1(\cos \vartheta) &= \cos \vartheta \\ P_2(\cos \vartheta) &= \frac{1}{2}(3 \cos^2 \vartheta - 1) \\ P_3(\cos \vartheta) &= \frac{1}{2}(5 \cos^3 \vartheta - 3 \cos \vartheta). \end{aligned} \quad (3.18)$$

Die Lösungen für  $m \neq 0$  heißen zugeordnete Legendre-Polynome  $P_\ell^m(\cos \vartheta)$  und werden durch die erzeugende Funktion definiert

$$P_\ell^m(\cos \vartheta) = \frac{(-1)^\ell}{2^\ell \ell!} (1 - \cos^2 \vartheta)^{\frac{\ell}{2}} \frac{d^{\ell+m} (\cos^2 \vartheta - 1)}{(d \cos \vartheta)^{\ell+m}}. \quad (3.19)$$

Diese Funktionen sind noch nicht in unserem Sinne normiert. Normiert lautet die Lösung der Polargleichung (3.10)

$$\Theta_\ell^m(\vartheta) = N_\ell^m P_\ell^m(\cos \vartheta) \quad \text{mit } N_\ell^m = \sqrt{\frac{2\ell+1}{2} \frac{(\ell-m)!}{(\ell+m)!}}. \quad (3.20)$$

Wenn wir das mit der bereits normierten Lösung (3.15) der Azimutalgleichung multiplizieren, ergibt sich nach (3.7) die Lösung  $Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi)$  für den gesamten winkelabhängigen Anteil (3.6) der Schrödinger-Gleichung im Zentralelfeld

$$Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi) = \Theta(\vartheta) \Phi(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} N_\ell^m P_\ell^m(\cos \vartheta) e^{im\varphi}. \quad (3.21)$$

Die  $Y_{\ell m}$  heißen Kugeloberflächenfunktionen und sind ebenfalls tabelliert. Die Funktionen bilden ein normiertes Orthogonalsystem, d. h., es gilt

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y_{\ell m}^*(\vartheta, \varphi) Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi) \sin \vartheta d\vartheta d\varphi = \delta_{\ell\ell'} \delta_{mm'}. \quad (3.21a)$$

Speziell für  $m = 0$  ist

$$Y_{\ell 0}(\vartheta) = \sqrt{\frac{2\ell+1}{4\pi}} P_\ell(\cos \vartheta). \quad (3.21b)$$

Die Funktionen  $Y_{\ell m}$  bilden also eine zweiparameterige Schar von Lösungen entsprechend den Quantenzahlen  $\ell$  und  $m$ , auf deren Bedeutung wir gleich zu sprechen kommen. Da es sich bei den  $Y_{\ell m}$  um den Teil der Wellenfunktion handelt, der von den Winkelkoordinaten abhängt, beschreibt  $|Y_{\ell m}|^2$  die Winkelabhängigkeit der Wahrscheinlichkeitsdichte des Elektrons. Um eine Vorstellung vom Verlauf dieser wichtigen Funktion zu gewinnen, sind in Fig. 33 (Seite 80) die Funktionen  $|\Theta_\ell^m(\vartheta)|^2$  für verschiedene Werte von  $\ell$  und  $m$  als Polardiagramm aufgetragen. Wir haben für die Darstellung

$|\Theta_\ell^m(\vartheta)|^2$  statt  $|Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi)|^2$  gewählt, da die Quadrate ohnehin nicht mehr vom Azimut  $\varphi$  abhängen. Wie aus (3.20, 3.21) ersichtlich, unterscheidet sich  $|\Theta_\ell^m|^2$  von  $|Y_{\ell m}|^2$  nur durch den Faktor  $1/2\pi$ . Ein volles dreidimensionales Bild der Funktionen, die die Winkelabhängigkeit der Wahrscheinlichkeitsdichte beschreiben, erhält man, wenn man sich die Figuren um die z-Achse rotiert denkt. Dieses Bild gilt übrigens für jedes Zentralelfeld  $V(r)$ , da beim Lösungsansatz nur vorausgesetzt war, daß das Potential nicht von  $\vartheta$  und  $\varphi$  abhängt.

Noch eine wichtige Eigenschaft der Kugelfunktionen sei hier angemerkt. Wenn man den zu einem Punkt der Kugeloberfläche zeigenden Radius-Vektor  $\vec{r}$  am Nullpunkt spiegelt, so daß er in  $-\vec{r}$  übergeht, dann geht  $\vartheta$  über in  $\pi - \vartheta$  und  $\varphi$  in  $\varphi + \pi$ . Je nach dem Wert von  $\ell$  kann sich dann das Vorzeichen der Funktion ändern und zwar ist

$$Y_{\ell m}(\pi - \vartheta, \varphi + \pi) = (-1)^\ell Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi). \quad (3.22)$$

daraus folgt nach Definition (2.59) der Parität, daß ein zur Quantenzahl  $\ell$  gehöriger Zustand die Parität  $(-1)^\ell$  hat.

Wir müssen als letztes nun noch die Radialgleichung (3.11) betrachten. Sie enthält nur die Separationskonstante  $\ell$ . Wir spezifizieren vorläufig das Potential  $V(r)$  noch nicht, sondern führen eine Umformung durch, die zu einer Vereinfachung führt und die es uns erlaubt, der Quantenzahl  $\ell$  eine konkrete physikalische Bedeutung zuzuschreiben. Wir setzen  $R(r) = u(r)/r$ , substituieren also

$$u(r) = rR(r). \quad (3.23)$$

Die neue Funktion  $u(r)$  hat die Eigenschaft, daß  $|u(r)|^2 dr = |R(r)|^2 r^2 dr$  die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für das Elektron in einer Kugelschale mit den Radien  $r$  und  $r+dr$  angibt. Die Substitution führt zu

$$\begin{aligned} \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left\{ r^2 \frac{d}{dr} \left( \frac{u}{r} \right) \right\} + \frac{2m_r}{\hbar^2} \left[ E - V(r) - \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2m_r r^2} \right] u &= 0 \\ \overbrace{r^2} \overbrace{\left( \frac{ru' - u}{r^2} \right)} &= ru' - u \\ \frac{1}{r} \frac{d}{dr} (ru' - u) &= \frac{1}{r} \left( r \frac{d^2 u}{dr^2} + \frac{du}{dr} - \frac{du}{dr} \right) = \frac{d^2 u}{dr^2}. \end{aligned} \quad (3.24)$$

Wir erhalten also für  $u(r)$  die eindimensionale Schrödinger-Gleichung

$$\frac{d^2 u(r)}{dr^2} + \frac{2m_r}{\hbar^2} \left[ E - V(r) - \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2m_r r^2} \right] u(r) = 0. \quad (3.25)$$

Sie sieht ganz ähnlich aus wie (2.56), nur daß neben dem Zentralelfeld  $V(r)$  noch der Term

$$V_\ell = \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2m_r r^2} \quad (3.26)$$

auftritt. Wir können das so auffassen, als ob auf das Teilchen das **effektive Potential**

$$V_{\text{eff}} = V(r) + V_\ell$$

wirkt. Die Bedeutung des Termes  $V_\ell$  können wir aus einer klassischen Analogie erschließen. Ein Teilchen der Masse  $\mu$ , das auf einer Kreisbahn um ein Zentrum rotiert, hat die Rotationsenergie

$$E_{\text{rot}} = \frac{1}{2} \theta \omega^2 = \frac{(\theta \omega)^2}{2 \theta} = \frac{\vec{\ell}^2}{2 \theta} = \frac{\vec{\ell}^2}{2m_r r^2},$$

worin  $\theta = \mu r^2$  das Trägheitsmoment und  $\vec{\ell} = \theta \vec{\omega}$  der Bahndrehimpuls sind. Das legt es nahe, (3.26) ebenfalls als Rotationsenergie aufzufassen mit dem Drehimpuls

$$\vec{\ell}^2 = \ell(\ell+1)\hbar^2 \quad |\vec{\ell}| = \hbar\sqrt{\ell(\ell+1)}. \quad (3.27)$$

Die Quantenzahl  $\ell$  charakterisiert demnach den Bahndrehimpuls des Teilchens und heißt **Bahndrehimpuls-Quantenzahl**. Aus dem Potential  $V_\ell$  ergibt sich die Zentrifugalkraft in gleicher Weise wie aus dem Coulombpotential die Coulomb-Kraft, nämlich durch Gradientenbildung. Es heißt daher **Zentrifugalpotential**.

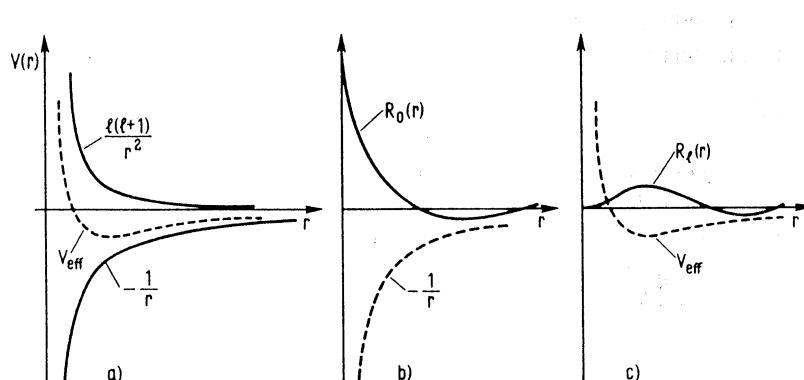


Fig. 27 Zum Zentrifugalpotential. a) Zustandekommen des effektiven Potentials, b, c) Wirkung der Potentialform auf die radiale Wellenfunktion  $R(r)$  (schematisch)

Seine Wirkung ist in Fig. 27 qualitativ illustriert, wo  $V_\ell$  gemäß (3.26) und außerdem ein effektives Potential  $V_{\text{eff}}$  für  $V(r) \sim -1/r$  gezeichnet ist. Unter a) ist gezeigt, wie sich bei  $\ell > 0$  für  $V_{\text{eff}}$  eine Potentialmulde ausbildet. Unter b) ist eine Lösung  $R_0(r)$  der Radialgleichung für  $\ell = 0$ , d. h. für  $V_\ell = 0$ , schematisch skizziert. Die gleich näher zu besprechende Radialfunktion hat ein Maximum bei der tiefsten Stelle des Potentials, nämlich bei  $r = 0$ . Das ändert sich für  $\ell > 0$  wie unter c) gezeichnet. Die Radialfunktion hat ihr Maximum jetzt weiter außen, d. h., die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für ein Teilchen mit Bahndrehimpuls  $\ell$  ist am größten bei einem radialen Abstand, den wir vage als

„Bahnradius“ bezeichnen könnten. Jedenfalls können wir den Radius  $r_\ell$  für das Minimum der potentiellen Energie leicht berechnen, indem wir die Ableitung von  $V_{\text{eff}}$  gleich Null setzen. Das Ergebnis ist für  $V(r) = -e^2/r$

$$r_\ell = \ell(\ell+1)a'_0 \quad \text{mit } a'_0 = \frac{\hbar^2}{m_r e^2} = 0,53 \text{ Å}. \quad (3.28)$$

Mit  $a'_0$  wollen wir hier und im folgenden den Bohrschen Bahnradius bezeichnen, der mit der reduzierten Masse  $m_r$  statt mit  $m_0$  wie in Gl. (1.19) berechnet ist. Der Unterschied ist gering.

### 3.2 Eigenzustände des Wasserstoffatoms

Abgesehen von der Erörterung des effektiven Potentials in Zusammenhang mit Fig. 27 gelten alle Ergebnisse des letzten Abschnitts für ein beliebiges Zentralpotential. Wir müssen jetzt das Coulomb-Potential  $V(r) = -e^2/r$  in die Radialgleichung (3.25) einsetzen, um die Radialfunktionen für das Wasserstoffatom zu erhalten. Die Gleichung lautet zunächst

$$\frac{d^2 u_n(r)}{dr^2} + \frac{2m_r}{\hbar^2} \left[ E_n + \frac{e^2}{r} - \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2m_r r^2} \right] u_n(r) = 0. \quad (3.29a)$$

Wir haben hier sowohl bei den Wellenfunktionen als auch bei den Energie-Eigenwerten den Index  $n$  hinzugefügt, da wir ähnlich wie beim Rechteck- und Oszillator-Potential erwarten, mehr als eine Eigenfunktion zu erhalten. Es ist üblich, den Inhalt der geschweiften Klammer in eine dimensionslose Form zu bringen. Das wird erreicht durch die Substitutionen

$$E_n = -\frac{m_r e^4}{2 \hbar^2 n^2} \frac{1}{n^2} = -\frac{e^2}{2 a'_0} \frac{1}{n^2} \quad \text{und} \quad r = n a'_0 \rho = \frac{n \hbar^2 \rho}{m_r e^2}.$$

Wir geben also die Energie in Einheiten der Bohrschen-Energiestufen (1.14) und den Radius  $\rho = r/n a'_0$  in Einheiten von  $a'_0$  an. Unter Beachtung von  $(d^2 u/d\rho^2) = n^2 a'_0^2 (d^2 u/dr^2)$  ergibt sich dann

$$\frac{d^2 u(\rho)}{d\rho^2} - \left\{ 1 - \frac{2 n}{\rho} + \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} \right\} u(\rho) = 0. \quad (3.29b)$$

Man beachte, daß die Bedeutung der drei Terme in der Klammer die gleiche wie in (3.29a) ist, nämlich der Reihe nach Gesamtenergie, Coulomb-Energie und Zentrifugal-Energie. Auch bei dieser Differentialgleichung wollen wir das Lösungsverfahren nicht im einzelnen durchführen, da es zu mühsam ist, sondern uns auf die Angabe der wesentlichen Resultate beschränken. Für große Werte von  $\rho$  dominiert der erste Term in der Klammer, die Gesamtenergie. Dann können die beiden anderen Terme vernachlässigt werden und es bleibt für

die asymptotische Lösung  $u_\infty$  die Gleichung  $u''_\infty - u_\infty = 0$  übrig. Da die Lösung für  $r \rightarrow \infty$  verschwinden soll, ist nur  $u_\infty = \exp(-\rho)$  akzeptabel. Umgekehrt dominiert für sehr kleine  $\rho$  der Zentrifugalterm mit  $1/\rho^2$ . Die Lösung der Differentialgleichung, die nur diesen Term enthält, wird von  $\rho^{\ell+1}$  dominiert. Daher sucht man eine allgemeine Lösung durch den Potenzreihenansatz

$$u_n(\rho) = \rho^{\ell+1} e^{-\rho} G_{n_r}^\ell(\rho), \quad (3.30)$$

worin  $G(\rho)$  ein Polynom vom Grade  $n_r + 1$  ist, das außerdem vom Parameter  $\ell$  abhängt. Die Potenzreihe muß endlich sein, um das richtige asymptotische Verhalten für  $r \rightarrow \infty$  sicherzustellen. Als Lösungen resultieren für die Potenzreihe dann die sogenannten zugeordneten Laguerreschen Polynome  $L_{n+\ell}^{2\ell+1}(\rho)$ , die man tabelliert findet. Entscheidend sind die Bedingungen unter denen sich die physikalisch akzeptablen Eigenfunktionen von (3.29b) ergeben. Es muß nämlich  $n$  eine positive ganze Zahl sein und für jedes  $n$  sind die Werte von  $\ell$  beschränkt auf  $\ell = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$ . Die Energien sind dann automatisch durch  $E_n$  entsprechend der oben durchgeführten Substitution gegeben, d. h., sie sind mit dem Resultat des Bohrschen Modells identisch. Wir fassen dies zusammen:

$$\begin{aligned} E_n &= -\frac{m_e e^4}{2 \hbar^2} \frac{1}{n^2} \\ n &= 1, 2, 3, \dots \\ \ell &= 0, 1, 2, \dots, (n-1) \\ m &= -\ell, (-\ell+1), \dots, \ell \quad (\text{nach 3.17}). \end{aligned} \quad (3.31)$$

Das heißt, die Energien hängen nur von dem neuen Parameter  $n$  aus der Radialgleichung ab. Er heißt Hauptquantenzahl. Da zu jedem Wert von  $n$  die beiden Quantenzahlen  $\ell$  und  $m$  den durch (3.31) gegebenen Bereich durchlaufen können, gibt es zu jedem Wert von  $n$

$$\sum_{\ell=0}^{n-1} (2\ell+1) = n^2. \quad (3.32)$$

Kombinationen der anderen Quantenzahlen, die zur gleichen Energie führen, d. h. es gibt  $n^2$  verschiedene Eigenfunktionen, die zum gleichen Eigenwert des Hamilton-Operators gehören. Wenn ein solcher Fall auftritt, nennt man das System entartet. In unserem Fall tritt eine  $n^2$ -fache Entartung hinsichtlich der Quantenzahlen  $\ell$  und  $m$  auf. Die Entartung nach  $\ell$ -Werten ist eine Folge des Coulombpotentials, für andere Radialabhängigkeiten des Potentials wird sie aufgehoben. Dann hängen die Energiewerte sowohl von  $n$  als auch von  $\ell$  ab.

Das durch (3.31) beschriebene Termschema des Wasserstoffatoms ist in Fig. 28 links wiedergegeben. Die Zustände für die verschiedenen Bahndrehimpuls-Quantenzahlen  $\ell$  sind getrennt gezeichnet, obwohl sie zur gleichen Energie gehören. Man benutzt häufig die in der Figur wiedergegebenen Buchstabenbezeichnungen s, p, d, f usw. für die ver-

schiedenen Bahndrehimpulse. Rechts in der Figur ist angedeutet, wie sich die Zahl der Entartungen ergibt. In eine entsprechende Zahl von Energieniveaus können die Terme aufspalten, wenn die  $\ell$ -Entartung durch Abweichungen vom Coulombpotential und die  $m$ -Entartung durch ein Magnetfeld aufgehoben wird.

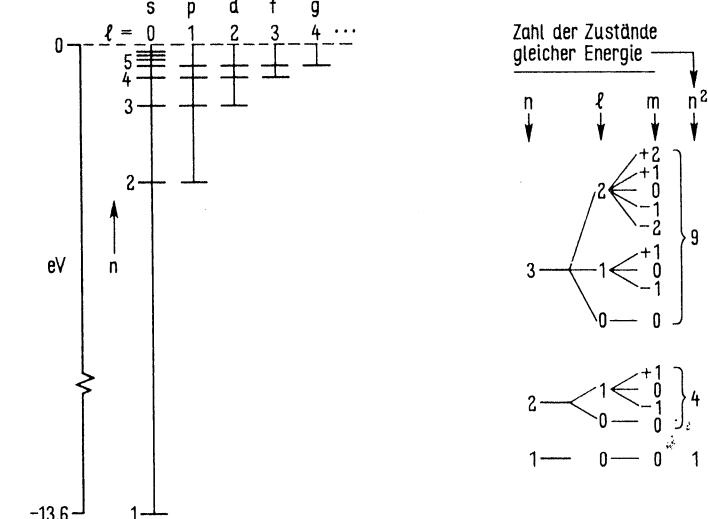


Fig. 28 Links: Termschema des Wasserstoffs. Die nach  $\ell$  entarteten Terme zum gleichen  $n$  sind getrennt gezeichnet. Rechts: schematische Darstellung der möglichen Quantenzahlen  $\ell$  und  $m$  zum gleichen  $n$ . Wenn keine äußeren Felder wirken, haben die Zustände mit gleichem  $n$  gleiche Energie

Einige der Radialfunktionen  $R_{n\ell}(r) = u(r)/r$  sowie die radialen Dichteveilungen  $|u(r)|^2$ , die sich aus der Lösung (3.30) mit den Laguerreschen Polynomen ergeben, sind in Fig. 34 auf Seite 80 dargestellt. Wir wollen dort das Verhalten der Wellenfunktionen ausführlicher diskutieren. Vorläufig wollen wir in Tabelle 4 noch einige vollständige normierte Wellenfunktionen des Wasserstoffatoms angeben. Nach (3.3) ist, unter Hinzufügung der Quantenzahlen, von denen die Funktionen abhängen,

$$\psi_{n\ell m}(r, \vartheta, \varphi) = R_{n\ell}(r) Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi). \quad (3.33)$$

Da  $\rho = r/n a_0'$  gesetzt war und  $R = u/r$  ist, ist nach (3.30)

$$R(r) \sim N \cdot r^\ell \cdot e^{-\frac{r}{na_0'}} \times \text{Polynom},$$

wo mit  $N$  die Normierungskonstante gemeint ist. Man erkennt diese Struktur der Radialfunktionen leicht in Tab. 4 wieder. Der Winkelanteil der Funktionen ergibt sich aus (3.18) und (3.21). Bevor wir die Diskussion dieser Lösungen in Abschn. 3.4 wieder aufnehmen, müssen wir uns im nächsten Abschnitt noch mit den Quanteneigenschaften des Drehimpulses näher vertraut machen.

Abschließend zur Besprechung der Energieniveaus seien in Fig. 29 noch einmal die drei bisher behandelten wichtigen Potentiale dargestellt zusammen mit der jeweils charakteristischen Abhängigkeit der Energiestufen von der betreffenden Quantenzahl.

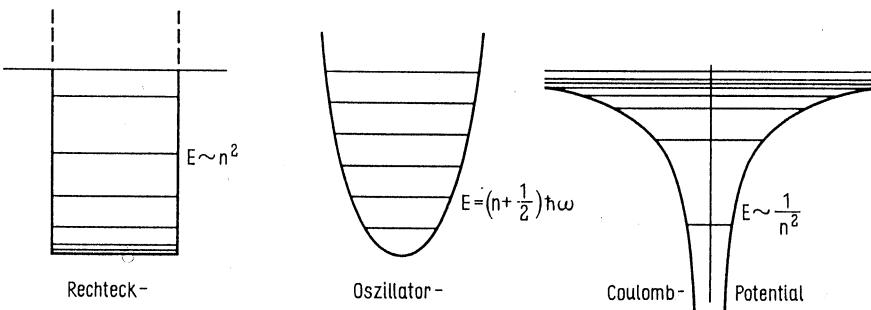


Fig. 29 Vergleich der Energiestufen in verschiedenen Potentialen

Tab. 4 Einige vollständige Eigenfunktionen des Wasserstoffatoms.

Quantenzahlen			Eigenfunktionen $\psi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi)$
n	l	m	
1	0	0	$\psi_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-Zr/a_0}$
2	0	0	$\psi_{200} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right) e^{-Zr/2a_0}$
2	1	0	$\psi_{210} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/2a_0} \cos \vartheta$
2	1	±1	$\psi_{21\pm 1} = \frac{1}{8\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/2a_0} \sin \vartheta e^{\pm i\varphi}$
3	0	0	$\psi_{300} = \frac{1}{81\sqrt{3\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(27 - 18 \frac{Zr}{a_0} + 2 \frac{Z^2 r^2}{a_0^2}\right) e^{-Zr/3a_0}$
3	1	0	$\psi_{310} = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(6 - \frac{Zr}{a_0}\right) \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/3a_0} \cos \vartheta$
3	1	±1	$\psi_{31\pm 1} = \frac{1}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(6 - \frac{Zr}{a_0}\right) \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/3a_0} \sin \vartheta e^{\pm i\varphi}$
3	2	0	$\psi_{320} = \frac{1}{81\sqrt{6\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{Z^2 r^2}{a_0^2} e^{-Zr/3a_0} (3 \cos^2 \vartheta - 1)$
3	2	±1	$\psi_{32\pm 1} = \frac{1}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{Z^2 r^2}{a_0^2} e^{-Zr/3a_0} \sin \vartheta \cos \vartheta e^{\pm i\varphi}$
3	2	±2	$\psi_{32\pm 2} = \frac{1}{162\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{Z^2 r^2}{a_0^2} e^{-Zr/3a_0} \sin^2 \vartheta e^{\pm 2i\varphi}$

### 3.3 Eigenschaften des Drehimpulses

Die Quantenzahlen  $\ell$  und  $m$  sind bei der Lösung der Schrödinger-Gleichung für ein kugelsymmetrisches Potential in recht formaler Weise als Separationskonstanten der Differentialgleichung aufgetreten. Die Quantenzahl  $\ell$  haben wir bereits über die Interpretation des Ausdrucks (3.26) als Zentrifugalpotential mit dem Bahndrehimpuls in Verbindung gebracht. Um aber etwas tiefere Einsicht in die Bedeutung von  $\ell$  und  $m$  zu gewinnen, müssen wir die Eigenschaften des Drehimpulses in der Quantenmechanik noch ein wenig ausführlicher betrachten.

Entsprechend den quantenmechanischen Regeln muß sich der Beobachtungsgröße „Drehimpuls“ ein Operator zuordnen lassen, mit dem sich eine Eigenwertgleichung gemäß (2.48) aufstellen lässt, durch die Eigenfunktionen des Drehimpulses und reelle Eigenwerte als die einzige möglichen Ergebnisse einer Einzelbeobachtung festgelegt werden. Bei der Suche nach einem solchen Operator, dessen Eignung sich aus dem Erfolg bei der Anwendung ergibt, können wir uns vom klassischen Ausdruck für einen Drehimpuls  $\vec{\ell}$

$$\vec{\ell} = \vec{r} \times \vec{p} \quad (3.34)$$

leiten lassen (Fig. 30). Das Vektorprodukt können wir in Form einer Determinante mit den Einheitsvektoren  $\vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z$  schreiben

$$\vec{\ell} = \begin{vmatrix} \vec{e}_x & \vec{e}_y & \vec{e}_z \\ x & y & z \\ p_x & p_y & p_z \end{vmatrix} \quad (3.35)$$

gleichbedeutend mit

$$\ell_x = y p_z - z p_y \quad \ell_y = -(x p_z - z p_x) \quad \ell_z = x p_y - y p_x.$$

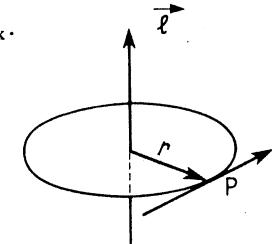


Fig. 30

Zur Definition des klassischen Bahndrehimpulses  $\vec{\ell}$ . (Man beachte, daß  $\vec{\ell}$  ein axialer Vektor ist und daß die Zuordnung des Vektorpfeils zu  $\vec{\ell}$  auf der durch Gl. 3.35 ausgedrückten Konvention beruht)

Es ist naheliegend, dies in einen Operatorausdruck umzuformen durch die bereits bei der Schrödinger-Gleichung erprobte Substitution  $p_x = -i\hbar(\partial/\partial x)$  usw. Das führt in der Tat zu den quantenmechanisch sinnvollen Ausdrücken. Man erhält statt (3.34), (3.35)

$$\vec{\ell} = -\vec{r} \times i\hbar \vec{\nabla} = -i\hbar \begin{vmatrix} \vec{e}_x & \vec{e}_y & \vec{e}_z \\ x & y & z \\ \frac{\partial}{\partial x} & \frac{\partial}{\partial y} & \frac{\partial}{\partial z} \end{vmatrix} \quad (3.36)$$

$$\text{oder } \ell_z = -i\hbar \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right), \quad \ell_y = i\hbar \left( x \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial x} \right), \quad \ell_x = -i\hbar \left( y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right)$$

Wir wollen diese Ausdrücke in das gleiche Polarkoordinatensystem umschreiben, das wir im letzten Abschnitt bei der Separation der Schrödinger-Gleichung benutzt haben. Das Ergebnis der Transformation ist

$$\ell_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad (3.37)$$

$$\text{und } \ell_x = i\hbar \left( \sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \varphi} + \cot \vartheta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right), \quad \ell_y = i\hbar \left( -\cos \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \cot \vartheta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right). \quad (3.38)$$

Hieraus bilden wir einen Operator für  $\vec{\ell}^2$

$$\vec{\ell}^2 = \ell_x^2 + \ell_y^2 + \ell_z^2 = -\hbar^2 \left\{ \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right\} \quad (3.39)$$

Vergleich des rechts stehenden Ausdrucks mit Gl. (3.6) zeigt nun, daß wir Eigenfunktionen und Eigenwerte dieses Operators bereits kennen, nämlich

$$\vec{\ell}^2 Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi) = \ell(\ell + 1) \hbar^2 Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi), \quad (3.40)$$

da die linke Seite von Gleichung (3.6) gerade entsteht, wenn wir den Operator  $-\vec{\ell}^2/\hbar^2$  auf  $Y_{\ell m}$  anwenden. Es sind also die Funktionen  $Y_{\ell m}$  die Eigenfunktionen zum Quadrat des Bahndrehimpulses. Die Eigenwerte von  $\vec{\ell}^2$ , also die einzige möglichen Ergebnisse einer Einzelbeobachtung sind  $\ell(\ell + 1) \hbar^2$  in Übereinstimmung mit unserer früheren Folgerung (3.27).

Als nächstes bilden wir mit (3.37)

$$\ell_z^2 = \ell_z(\ell_z) = -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}. \quad (3.41)$$

Wir vergleichen das mit (3.13) und erkennen, daß die Azimutalgleichung gerade entsteht, wenn  $\ell_z^2$  auf die Lösungsfunktionen  $\Phi_m$  angewandt wird

$$\left( -\frac{1}{\hbar^2} \right) \ell_z^2 \Phi_m = -m^2 \Phi_m, \quad \ell_z^2 \Phi_m = \hbar^2 m^2 \Phi_m, \quad \ell_z \Phi_m = m \hbar \Phi_m. \quad (3.42)$$

Auch hier kennen wir also bereits Eigenfunktionen und Eigenwerte. Damit ist die Bedeutung der Quantenzahl  $m$  klar: sie gibt die  $z$ -Komponente des Drehimpulses an, die in der Einzelbeobachtung nur die Meßwerte  $m\hbar$  liefern kann, wobei  $m$  nach (3.17) auf die  $(2\ell + 1)$  Werte zwischen  $-\ell$  und  $+\ell$  beschränkt ist.

Um zu sehen, wie es mit den anderen Komponenten des Drehimpulses,  $\ell_x$  und  $\ell_y$ , steht, müssen wir kurz die Vertauschbarkeit der Drehimpulsoperatoren untersuchen. Wir betrachten beispielsweise  $\ell_z$  und die Koordinate  $x$  und setzen für  $\ell_z$  den entsprechenden Ausdruck aus (3.35) in die Vertauschungsklammer ein

$$[\ell_z, x] = \ell_z x - x \ell_z = (x p_y - y p_x) x - x (x p_y - y p_x) \\ = \underline{x p_y x} - \underline{y p_x x} - \underline{x^2 p_y} + x y p_x = y (x p_x - p_x x) = i \hbar y, \quad (3.43)$$

da nach (2.51)  $[p_x, x] = -i\hbar$  ist. Die unterstrichenen Terme in der dritten Zeile heben sich weg, da  $x$  mit  $p_y$  vertauscht werden darf. Wir dürfen jedoch keineswegs zur gleichen Koordinate gehörende Größen wie  $y$  und  $p_y$  miteinander vertauschen. Gleichung (3.43) lehrt also, daß  $\ell_z$  mit  $x$  nicht vertauschbar ist. Es ist jedoch  $[\ell_z, z] = 0$  wie man in gleicher Weise zeigt. Weiter zeigt man nach Umordnung unter Beachtung der eben genannten Regel

$$[\ell_y, \ell_z] = (z p_x - x p_z) (x p_y - y p_x) - (x p_y - y p_x) (z p_x - x p_z) \\ = \underbrace{(y p_z - z p_y)}_{\ell_x} \underbrace{(x p_x - p_x x)}_{i \hbar} = i \hbar \ell_x \quad (3.44)$$

Die Operatoren für diese beiden Komponenten des Drehimpulses sind also nicht vertauschbar. Nach der früher mitgeteilten Regel heißt das aber, daß man die zugehörigen Beobachtungsgrößen nicht gleichzeitig durch eine Messung am gleichen System festlegen kann. Eine Festlegung der Drehimpulskomponente  $\ell_z$  schließt eine Angabe von  $\ell_x$  aus. Das gleiche gilt für  $\ell_z$  und  $x$ , nicht aber für  $\ell_z$  und  $z$ . Man kann nun alle Kombinationen von Operatoren durchprobieren und den vollständigen Satz von Vertauschungsrelationen aufstellen. Das Ergebnis für die Komponenten von  $\vec{\ell}$  läßt sich in der von Dirac angegebenen Merkregel zusammenfassen

$$i \hbar \vec{\ell} = \vec{\ell} \times \vec{\ell}, \quad (3.45)$$

die man zur Benutzung als Determinante ausschreiben muß

$$i \hbar \vec{\ell} = \begin{vmatrix} \vec{e}_x & \vec{e}_y & \vec{e}_z \\ \ell_x & \ell_y & \ell_z \\ \ell_x & \ell_y & \ell_z \end{vmatrix} \quad (3.46)$$

Man liest zum Beispiel ab  $i \hbar \ell_z = \ell_x \ell_y - \ell_y \ell_x = [\ell_x, \ell_y]$ . Weiter findet man mit ein wenig Algebra

$$[\ell^2, \ell_x] = [\ell^2, \ell_y] = [\ell^2, \ell_z] = 0. \quad (3.47)$$

Zusammengefaßt ist die Aussage der Vertauschungsrelationen für den Drehimpuls, daß nur  $\vec{\ell}^2$  und jeweils eine Komponente, z. B.  $\ell_z$ , gleichzeitig beobachtbare Größen sind. Die weiter oben in diesem Abschnitt angegebenen Eigenfunktionen und Eigenwerte des Drehimpulses sind also bereits vollständig und können nicht durch Angaben über die anderen Komponenten ergänzt werden.

Wir haben hier die Vertauschungsrelationen gefunden ausgehend von einem plausiblen Ansatz für den Operator des Bahndrehimpulses. Da Vertauschungsrelationen eine sehr zentrale Bedeutung in der Quantenmechanik haben, ist es sinnvoll, umgekehrt zu definieren: Meßgrößen, die zu Operatoren gehören, die die Relationen (3.45) erfüllen, sind Drehimpulse. Eine Untersuchung der mathematischen Struktur der Gleichungen zeigt, daß die Bahndrehimpulsoperatoren nicht die einzigen sind, die diese Vertauschungsrelationen erfüllen. Es gibt auch Drehimpulsoperatoren, die zu halbzahligen Eigenwerten führen. Wir werden sie in Abschnitt 4.3 besprechen. Für alle Drehimpulse gilt die Regel, daß die z-Komponenten immer den Abstand  $\hbar$  haben müssen, d. h., daß sich die einzelnen m-Werte immer um 1 unterscheiden, gleichgültig ob m ganz- oder halbzahlig ist. Es ist noch wichtig festzustellen, daß sowohl  $\vec{\ell}^2$  als auch  $\ell_z$  mit dem Hamilton-Operator  $H$  vertauschbar sind. Wir überzeugen uns hiervon am speziellen Beispiel der Wasserstoff-Wellenfunktionen

$$[H, \ell_z] \psi = H \ell_z \psi - \ell_z H \psi = m\hbar H \psi - E \ell_z \psi = m\hbar E \psi - E m\hbar \psi = 0 \quad (3.48)$$

In gleicher Weise sieht man, daß

$$[H, \vec{\ell}^2] = 0. \quad (3.49)$$

Die Vertauschbarkeit eines Operators mit dem Hamilton-Operator hat eine wichtige Bedeutung. Man erkennt sie, wenn man die zeitliche Änderung des Erwartungswertes  $\langle \mathcal{O} \rangle = \int \psi^* \mathcal{O} \psi dx$  eines hermitischen Operators betrachtet. Es ist nämlich

$$\begin{aligned} \frac{\partial \langle \mathcal{O} \rangle}{\partial t} &= \int \psi^* \mathcal{O} \frac{\partial \psi}{\partial t} dx + \int \frac{\partial \psi^*}{\partial t} \mathcal{O} \psi dx \\ &= \int \psi^* \mathcal{O} \left( \frac{-i}{\hbar} H \psi \right) dx + \int \left( \frac{-i}{\hbar} H \psi \right)^* \mathcal{O} \psi dx \quad \left( \text{mit } \frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{-i}{\hbar} H \psi \right) \\ &= -\frac{i}{\hbar} \int \psi^* \mathcal{O} H \psi dx + \frac{i}{\hbar} \int \psi^* H \mathcal{O} \psi dx \\ &= \frac{i}{\hbar} \langle [H, \mathcal{O}] \rangle. \end{aligned} \quad (3.50)$$

Daraus folgt: wenn  $\mathcal{O}$  mit  $H$  vertauschbar ist, so ist  $\partial \langle \mathcal{O} \rangle / \partial t = 0$ , d. h.,  $\mathcal{O}$  beschreibt eine Konstante der Bewegung. Demnach sind  $\vec{\ell}^2$  und  $\ell_z$  Konstanten der Bewegung und (3.48) und (3.49) drücken den Satz von der Erhaltung des Drehimpulses in quantenmechanischer Form aus.

Hier sei nebenbei angemerkt, daß normalerweise die durch Spiegelung des Koordinaten-systems  $\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$  erzeugten Wellenfunktionen die gleichen Energie-Eigenwerte liefern, wie die ursprünglichen. Beschreiben wir die Spiegelung wie in (2.59) mit dem Operator  $P$ , so ist demnach

$$H(P\psi) = E(P\psi) = P(E\psi) = P(H\psi) \quad (3.51)$$

weil  $E$  eine Zahl ist und daher mit jedem Operator vertauscht werden darf.  $P$  und  $H$  sind also vertauschbar. Der Eigenwert von  $P$ , die Parität quantum  $\pi = \pm 1$  ist daher in gleicher Weise eine Erhaltungsgröße wie der Drehimpuls.

Wir wollen jetzt die Drehimpulsregeln noch einmal zusammenstellen und anhand von Fig. 31 veranschaulichen. Wir haben folgende Regeln gefunden:

(1) Der Bahndrehimpuls wird beschrieben durch den Operator

$$\vec{\ell} = -i\hbar \vec{r} \times \vec{\nabla}.$$

(2) Die Eigenwerte von  $\vec{\ell}^2$  sind

$$\vec{\ell}^2 = \ell(\ell+1)\hbar^2, \quad |\vec{\ell}| = \hbar \sqrt{\ell(\ell+1)}$$

wobei  $\ell = 0, 1, 2, 3, \dots$

(3) Es gelten die Vertauschungsregeln

$$\vec{\ell} \times \vec{\ell} = i\hbar \vec{\ell} \quad \text{und} \quad [\vec{\ell}^2, \ell_z] = 0.$$

Gleichzeitig beobachtbar sind nur  $\vec{\ell}^2$  und eine Komponente, etwa  $\ell_z$ .

(4) Die Komponente  $\ell_z$  nimmt die Werte  $m_\ell \hbar$  an, wobei  $m_\ell$  eine der folgenden  $(2\ell+1)$  Zahlen ist

$$m_\ell = -\ell, (-\ell+1), \dots, \ell \quad (2\ell+1 \text{ Werte}).$$

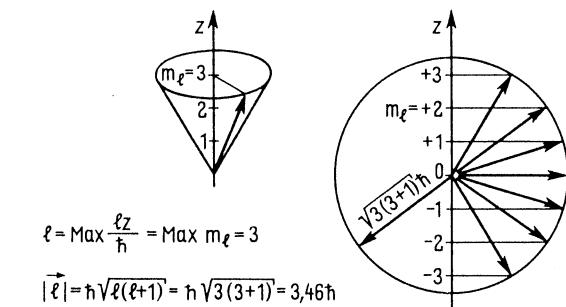
Wir fügen hinzu

(5) Als „Bahndrehimpuls“ gibt man gewöhnlich einfach die Quantenzahl  $\ell$  an. Das ist immer gleich der Maximalkomponenten von  $\ell_z$  in Einheiten von  $\hbar$

$$\ell = \frac{1}{\hbar} \text{Max } \ell_z = \text{Max } m_\ell.$$

Fig. 31

Illustration zum quantenmechanischen Drehimpuls für das Beispiel  $\ell = 3$



In Fig. 31 ist links illustriert, welche Größen bei Wahl einer z-Achse beobachtbar sind, nämlich  $|\vec{\ell}|$  und  $\ell_z$ . Da  $\ell_x$  und  $\ell_y$  nicht gleichzeitig definiert sind, muß man sich den Vektorpfeil für  $\vec{\ell}$  an beliebiger, nicht festlegbarer Stelle auf dem eingezeichneten Kegel denken. Der Kegel ist daher ein besseres Bild als ein Vektorpfeil. Rechts in der Figur sind die verschiedenen Einstellungsmöglichkeiten für einen Bahndrehimpuls mit  $\ell = 3$  hinsichtlich der z-Achse gezeichnet. Man muß einen Vektor der Länge  $\sqrt{\ell(\ell+1)}$  so orientieren, daß sich die ganzzahligen z-Komponenten ergeben. Man erkennt, wie die  $2\ell+1 = 7$  verschiedenen Orientierungen mit den z-Komponenten  $-3$  bis  $+3$  zustandekommen. Zu jeder dieser Einstellungen muß man sich einen Kegel wie im linken Bilde vorstellen. Es ist bemerkenswert, daß auch für „Parallelstellung“ von  $\vec{\ell}$  und z, d. h.,

für  $m_\ell = \ell$  ein Kegel mit endlicher Öffnung übrigbleibt, daß also der Drehimpulsvektor nie im klassischen Sinne exakt in die z-Richtung zeigen kann. Das kommt daher, daß die z-Komponente den Betrag  $\hbar\ell$ , der Drehimpulsvektor jedoch den Betrag  $\hbar\sqrt{\ell(\ell+1)}$  hat. Dies wird in Fig. 31 deutlich.

Im Gegensatz zu gewöhnlichen Vektoren gilt  $n i c h t |\vec{\ell}| = \ell$ . Vielmehr ist  $\ell$  eine reine Zahl und  $|\vec{\ell}| = \hbar\sqrt{\ell(\ell+1)}$ . Das gleiche gilt entsprechend für alle quantenmechanischen Drehimpulse.

### 3.4 Diskussion der Wasserstoff-Wellenfunktionen

Uns sind jetzt die Wellenfunktionen, Eigenwerte und Quantenzahlen des Wasserstoffatoms bekannt. Da sie sich bei der Lösung der Schrödinger-Gleichung in etwas formaler Weise ergeben, wollen wir versuchen, im Rahmen des Möglichen jetzt ein etwas anschaulicheres Bild zu gewinnen. Die Wellenfunktionen  $\psi_{n\ell m}(r, \vartheta, \varphi) = R_{n\ell}(r)Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi)$  hängen von drei Quantenzahlen ab. Das dreidimensionale Problem mit drei Koordinaten hat auch drei Quantenzahlen geliefert. Wir haben gesehen, daß  $\ell$  den Bahndrehimpuls des Elektrons angibt,  $m$  seine z-Komponente und daß  $n$  eine Quantenzahl der Radialgleichung ist, von der allein die mehrfach entarteten Energie-Eigenwerte abhängen. Wir wollen jetzt die Wellenfunktionen anhand der einander gegenübergestellten Figuren 33 bis 35 noch einmal ausführlicher betrachten. Wir beginnen wieder mit den Winkelwellenfunktionen  $\Theta_\ell^m(\vartheta)$ . In Fig. 33 sind die Quadrate  $|\Theta_\ell^m(\vartheta)|^2$  aufgetragen, die nicht mehr vom Azimut  $\varphi$  abhängen. Als einzige sind die Zustände mit  $\ell = 0$  kugelsymmetrisch. Waagerecht folgen in der Figur die Fälle mit höherem  $\ell$  aber z-Komponente  $m = 0$ . Das entspricht einem Drehimpulsvektor irgendwo senkrecht zur z-Achse (vgl. Fig. 31). Wenn man sich dementsprechend ein Teilchen auf einer Kreisbahn mit der z-Achse als Durchmesser umlaufend denkt und dann die Bahnebene um die z-Achse rotiert, sieht man, daß die größte Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei den Polen liegt. Die Verteilungen  $|\Theta_\ell^m(\vartheta)|^2$  sind für diese Situation der quantenmechanische Ausdruck. Abgesehen von der Normierungs- konstanten handelt es sich übrigens um die Quadrate der  $P_\ell$  von Gl. (3.18). In der Diagonalen von Fig. 33 befinden sich die Fälle für  $\ell = m$ , also „Parallelstellung“ von Bahndrehimpuls und z-Achse. Klassisch würde sich in diesem Fall das Elektron auf einer Kreisbahn in der x,y-Ebene bewegen. Quantenmechanisch ergibt sich eine keulenförmige Verteilung für den Winkelanteil der Aufenthaltswahrscheinlichkeit, die um so schlanker wird, je größer  $\ell$  wird. Das ist anschaulich in qualitativer Übereinstimmung mit Fig. 31, denn wenn man sich zu dem Vektorpfeil für  $\ell = m$  eine dazu senkrecht stehende Kreisbahn denkt und den Vektorpfeil auf dem Kegel bewegt, so überstreicht die Kreisbahn einen Bereich außerhalb der x,y-Ebene der um so kleiner ist, je schlanker der Kegel, also je größer  $\ell$  ist. Die restlichen Fälle in Fig. 33 gehören zu den dazwischen liegenden Orientierungen von  $\vec{\ell}$ . Auch diese Verteilungen kann man in der gleichen Weise wie eben mit dem entsprechenden klassischen Bilde in grobe Beziehung bringen.

Wir wenden uns jetzt den Radialfunktionen  $R_{n\ell}$  zu. Sie hängen vom Drehimpuls  $\ell$  und der Hauptquantenzahl  $n$  ab. In Fig. 34 oben rechts sind die Funktionen  $R_{10}$  sowie  $R_{32}$

für  $\ell = 0, 1, 2$  wiedergegeben. Der radiale Abstand ist in Einheiten des Bohrschen Radius  $a_0$  angegeben. Der kugelsymmetrische  $\ell = 0$  Zustand hat immer bei  $r = 0$  die größte Amplitude. Bei den  $n = 3$  Funktionen erkennt man dagegen die Wirkung des Zentrifugalfeldes, die wir schon anhand von Fig. 27 besprochen haben: je größer der Bahndrehimpuls, desto weiter außen liegt das erste Maximum der Wellenfunktion.

Im allgemeinen zeigen die Radialfunktionen eine periodische Oszillation um die r-Achse. Qualitativ entspricht das dem Verhalten, das auch die Wellenfunktionen von Rechteckpotential und Oszillator zeigten. Nur war bei diesen beiden Systemen die Zahl der Nulldurchgänge der Wellenfunktion direkt mit der die Energie kennzeichnenden Quantenzahl verbunden. Bei den Wasserstoff-Radialfunktionen scheint dies nicht der Fall zu sein. Das liegt jedoch an der Wahl der Quantenzahl  $n$ . Wir können die Radialfunktionen ebensogut nach einer Radialquantenzahl  $n_r$  klassifizieren, die dem Grad des Polynoms in  $R(r)$  entspricht und die Zahl der Nulldurchgänge angibt (vgl. den Polynomansatz in (3.30) für  $u = rR$ ).

Es ist eine Eigenschaft der Funktionen  $R_{n\ell}$ , daß

$$n = n_r + \ell \quad (3.52)$$

ist. Beispielsweise ist für die  $n = 3$  Funktionen in Fig. 34  $n = n_r + \ell = 3 + 0, 2 + 1$  und  $1 + 2$  (die asymptotische Nullstelle wird mitgezählt). Es ist gerade die dem Coulombpotential eigentümliche Entartung die bewirkt, daß alle drei Funktionen demselben Energieniveau entsprechen. Nur deshalb ist die Hauptquantenzahl in der Spektroskopie nützlich. Bei Potentialen, die stark vom Coulombpotential abweichen, ist meist die Angabe der Zahl der radialen Knoten  $n_r$  der Wellenfunktion nützlicher.

Die Wahrscheinlichkeit dafür, das Elektron bei den Koordinaten  $r, \vartheta, \varphi$  zu finden, ist gegeben durch die Wahrscheinlichkeitsdichte

$$P(r, \vartheta, \varphi) = |\psi(r, \vartheta, \varphi)|^2 = R^2(r) |Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi)|^2. \quad (3.53)$$

Nach Multiplikation mit der Elementarladung  $e$  erhält man daraus die Ladungsdichte- verteilung. Oft interessiert aber nicht nur  $P(r, \vartheta, \varphi)$  sondern auch die Wahrscheinlichkeit  $P(r)$  dafür, das Elektron irgendwo im Abstand  $r$ , also innerhalb einer dünnen Kugelschale zwischen  $r$  und  $r + dr$  zu finden. Sie ergibt sich durch Multiplikation von  $R^2(r)$  mit dem Volumen der Kugelschale, ist also proportional zu  $r^2 |R(r)|^2 = u^2(r)$ . Genau genommen müssen wir die Wellenfunktionen  $\psi$  über eine Kugelschale integrieren (Fig. 32)

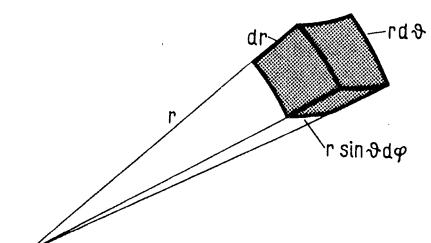


Fig. 32  
Integrationselement zur Berechnung der radialen DichteVerteilung

$$\begin{aligned}
 P_{n\ell}(r) dr &= \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} |\psi_{n\ell m}|^2 r^2 dr \sin \vartheta d\vartheta d\varphi \\
 &= r^2 |R(r)|^2 dr \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} |Y_{\ell m}|^2 \sin \vartheta d\vartheta d\varphi \\
 &= r^2 |R(r)|^2 dr = u^2(r) dr \quad (\text{für } u(r) \text{ aus 3.23})
 \end{aligned} \tag{3.54}$$

Unter dem Integral steht gerade die auf Eins normierte Wahrscheinlichkeit dafür, daß die Winkelkoordinaten irgendwo auf der Kugeloberfläche liegen (vgl. (3.21 a)). In der unteren Hälfte von Fig. 34 sind die Wahrscheinlichkeiten  $P(r)$  für einige Fälle dargestellt. Da das Volumen der Kugelschale für  $r \rightarrow 0$  verschwindet, hat jetzt auch die Grundzustandsverteilung ihr erstes Maximum bei  $r > 0$ . Wie die Figur zeigt, liegt es beim Bohrschen Radius  $a_0$ . In krassem Gegensatz zum Bohrschen Modell hat jedoch dieser Zustand den Drehimpuls Null und damit eine kugelsymmetrische Dichteverteilung. Für die höheren Quantenzahlen zeigt  $(rR)^2$  ein charakteristisches Verhalten. Die  $\ell = 0$  Zustände haben ein separates Maximum bei ganz kleinen Radien, das bei höheren  $\ell$ -Werten fehlt. Im übrigen zeigen aber die  $n = 3$  Funktionen, daß der wahrscheinlichste Wert  $\langle r \rangle$  für den radialen Abstand, in dem das Teilchen zu finden ist, um so kleiner wird, je größer  $\ell$  für gegebenes  $n$  ist. Dieser Erwartungswert für den Radialabstand läßt sich für die Wasserstoffwellenfunktionen in geschlossener Form angeben. Das Ergebnis ist

$$\begin{aligned}
 \langle r_{n\ell} \rangle &= \int \psi^* r \psi dr = \int r P_{n\ell}(r) dr = \\
 &= \frac{n^2 a_0}{Z} \left\{ 1 + \frac{1}{2} \left[ 1 - \frac{\ell(\ell+1)}{n^2} \right] \right\}.
 \end{aligned} \tag{3.55}$$

Den zweiten Term in der geschweiften Klammer kann man als eine Korrektur zum klassisch berechneten Bohrschen Bahnradius  $r_n = n^2 a_0 / Z$  (vgl. 1.13) auffassen. Einige Werte für  $\langle r \rangle$  sind in Fig. 34 eingezeichnet.

Um nun eine Vorstellung von der Elektronendichteverteilung im Wasserstoffatom zu gewinnen, muß man sich die Quadrate der Radialfunktionen  $R^2(r)$  mit den in Fig. 33 dargestellten  $|Y_{\ell m}|^2$  gemäß (3.53) multipliziert denken. Es entstehen dann recht komplizierte räumliche Gebilde. Einige dieser Verteilungen sind in Fig. 35 dargestellt. Sie sind so ausgewählt, daß sie direkt mit den Funktionen in Fig. 33 und 34 (Seite 80) verglichen werden können. Die kugelsymmetrischen  $\ell = 0$  Zustände geben eine konzentrische Schalenstruktur mit  $n$ -Schalen. Für  $\ell \neq 0$  ändern sich erstens die Radialverteilungen bei gleichem  $n$ , und zweitens werden durch die Winkelfunktionen aus den Kugelschalen räumliche Figuren herausprojiziert, wie dies in Fig. 35 (Seite 81) zu erkennen ist.

Das Ganze stellt ein System räumlich stehender Wellen dar. Für alle Nullstellen von  $R(r)$  ergeben sich Knoten-Kugeloberflächen, auf denen  $\psi$  überall verschwindet. Ähnlich ergeben sich für die Winkel  $\vartheta$ , bei denen die Funktionen in Fig. 33 gleich Null sind, Knotenachsen (z. B. für  $\ell = 1, m = 1$ ), Knotenebenen (z. B. für  $\ell = 1, m = 0$ ) oder Knotenkonusse (z. B. für  $\ell = 2, m = 0$ ).

Was bedeutet nun eigentlich die z-Achse, die wir zur Rechnung eingeführt haben? Das Coulombpotential ist ja kugelsymmetrisch und es ist keine Achse durch irgendwelche physikalischen Bedingungen ausgezeichnet.

Für den Grundzustand ist diese Frage nicht von Belang, da er ohnehin kugelsymmetrisch ist. Es hat sich aber ergeben, daß angeregte Atome einen Bahndrehimpuls haben können, der sich mathematisch in natürlicher Weise beschreiben läßt mit einem Koordinatensystem, dessen z-Achse gleich der Symmetriearchse für  $\ell$  ist. Wenn wir uns das Atom als klassischen Kreisel vorstellen, wäre also die z-Achse unserer Beschreibung einfach die Achse des Bahndrehimpulses. Da auch in diesem Bild keine Raumrichtung a priori ausgezeichnet sein kann, müßten bei einem Ensemble solcher Kreisel alle Raumorientierungen gleichwahrscheinlich sein. Bei der quantenmechanischen Beschreibung muß nun folgendes bedacht werden. Wie immer wir eine Richtung im Laboratorium definieren, das Ergebnis einer Einzelmessung der Orientierung eines Atoms kann immer nur ein ganzzahliger Wert der Komponente  $m$  des Drehimpulses in dieser Richtung sein. Die Wahrscheinlichkeit dafür, einen speziellen Wert vom  $m$  zu messen, ergibt sich aus der Amplitude, mit der sich das Atom in diesem Zustand befindet, also aus einem Entwicklungskoeffizienten von  $\psi$  nach Eigenfunktionen von  $m$  (vgl. (2.77), (2.77a)), den wir symbolisch  $\langle m | \psi \rangle$  schreiben können. Nun haben bei Atomen, auf die kein weiteres Feld wirkt, alle  $m$ -Unterzustände zum gleichen  $\ell$  exakt die gleiche Energie, d. h., sie sind durch ein Meßverfahren gar nicht zu unterscheiden, d. h. aber, alle  $|\langle m | \psi \rangle|^2$  sind gleich. Diese Aussage über die  $d i s k r e t e n$  Orientierungsgrößen bei Messung in jeder beliebigen Richtung ist das Äquivalent zur Gleichverteilung der Orientierung bei klassischen Kreiseln. Man muß ein Ensemble von freien Atomen daher durch Mittelbildung über alle  $m$ -Werte beschreiben. Mathematisch findet die sich ergebene Isotropie ihren Ausdruck durch

$$\sum_{m=-\ell}^{\ell} |\langle m | Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi) \rangle|^2 = \frac{2\ell+1}{4\pi} = \text{const} \tag{3.56}$$

was bedeutet, daß das Ensemble-Mittel kugelsymmetrisch ist. Diese Eigenschaft kann man auch in Fig. 35 direkt erkennen. Fügt man bei gleichem  $n$  und  $\ell$  die Strukturen für alle  $m$ -Werte zusammen, so ergibt sich immer gerade eine Kugel. Das gilt übrigens wieder für jedes Zentralpotential und hat deshalb eine wichtige Anwendung bei Atomen mit mehreren Elektronen. Wenn man einen Zustand vom Drehimpuls  $\ell$  mit  $2\ell+1$  Elektronen besetzt, d. h. für jedes  $m$  ein Elektron einbaut, so ist der resultierende Zustand kugelsymmetrisch. Er hat außerdem den Drehimpuls Null, weil die Elektronen mit  $+m$  und  $-m$  gegensinnig umlaufen. Wir kommen hierauf in Abschn. 8.2 zurück.

Erst wenn das Atom in ein äußeres Feld gebracht wird, wird die  $m$ -Entartung aufgehoben und die Zustände mit verschiedenem  $m$  haben verschiedene Energie. Eine Messung der Orientierung ist dann möglich. Es ist natürlich und bequem, aber keinesfalls notwendig, die z-Achse des zur Beschreibung der Atomzustände benutzten Koordinatensystems dann in Feldrichtung zu legen. Die bereits eingeführten Lösungsfunktionen lassen sich dann ohne weiteres benutzen. Solange nur eine Feldrichtung gegeben ist, bleibt die

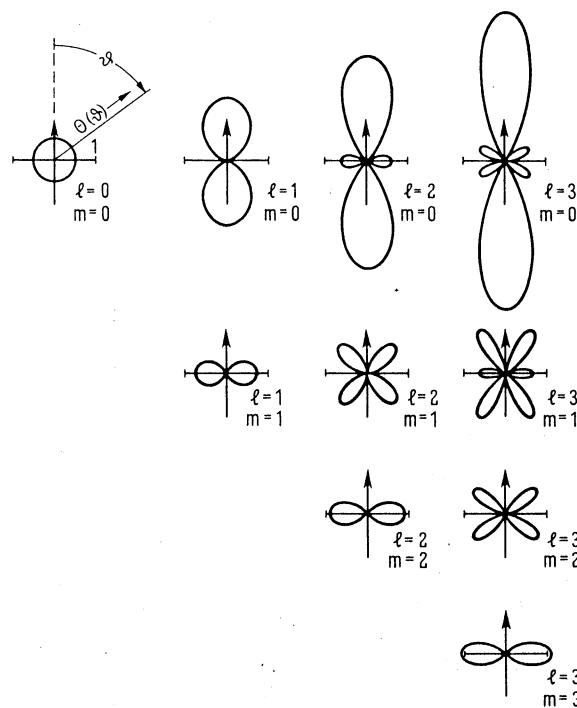


Fig. 33  
Quadrat der Winkelfunktionen  
 $|\Theta_\ell^m(\varphi)|^2 = 2\pi |Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi)|^2$

als Polardiagramm. Die Funktionen sind gemäß (3.20) normiert. Sie geben ein Bild von der Winkelabhängigkeit der Wahrscheinlichkeitsdichte für ein Zentralpotential.

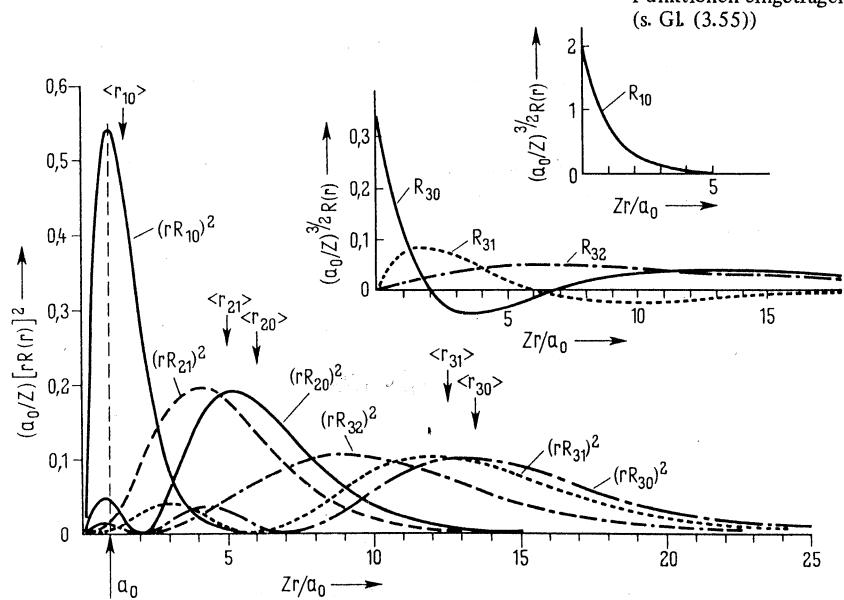


Fig. 34 (unten)  
Oben rechts: normierte Radialfunktionen  $R_{nl}(r)$  für  $n = 0$  und  $n = 3$ ,  $\ell = 0, 1, 2$ . Man kann die Funktionen nach Abspalten der Winkelfunktionen aus Tab. 4 entnehmen. Unten links: normierte radiale Wahrscheinlichkeitsdichten

$P_{nl}(r) = u_{nl}^2(r) = [rR_{nl}(r)]^2$   
gemäß GL (3.54) für verschiedene Werte von  $n$  und  $\ell$ . Der Erwartungswert des Radialabstandes  $\langle r_{nl} \rangle$  ist für einige Funktionen eingetragen (s. GL (3.55))

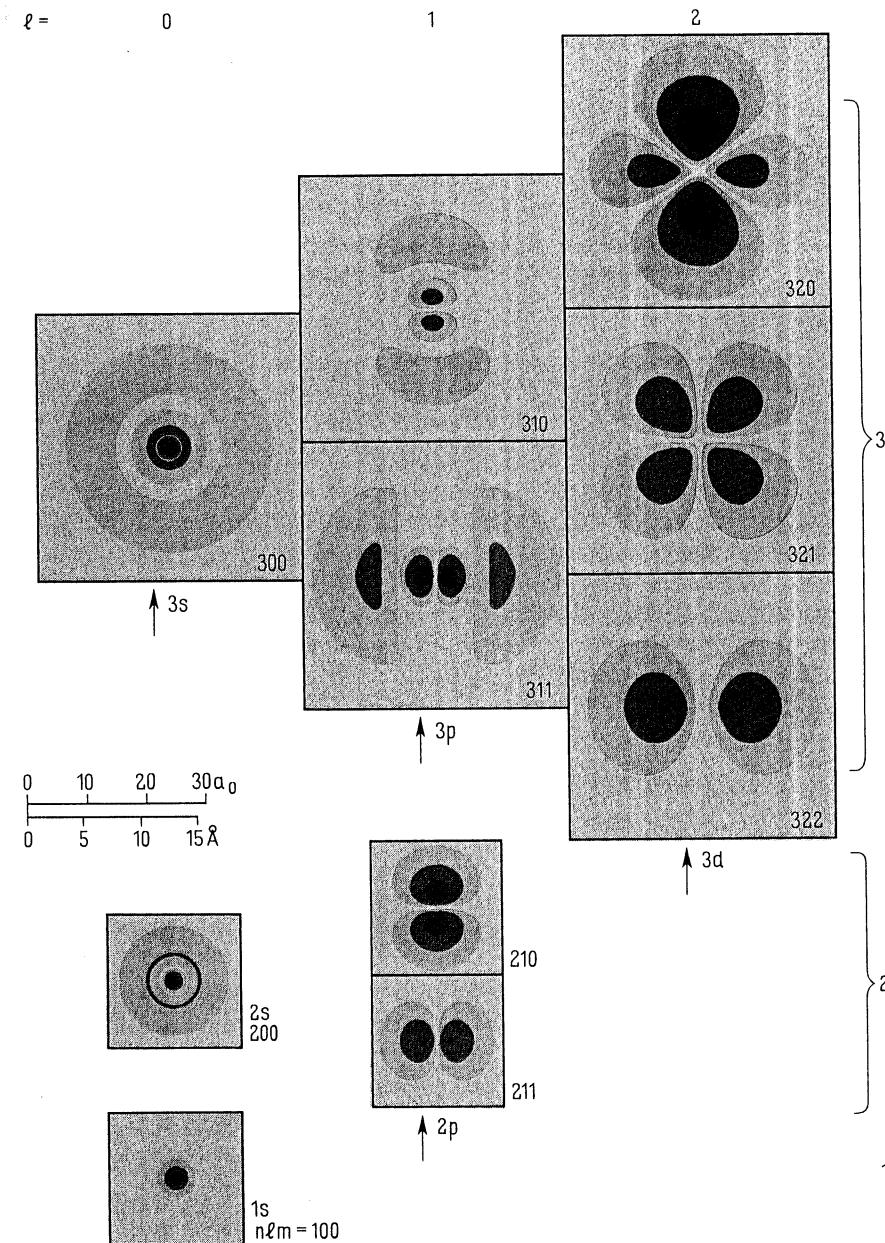
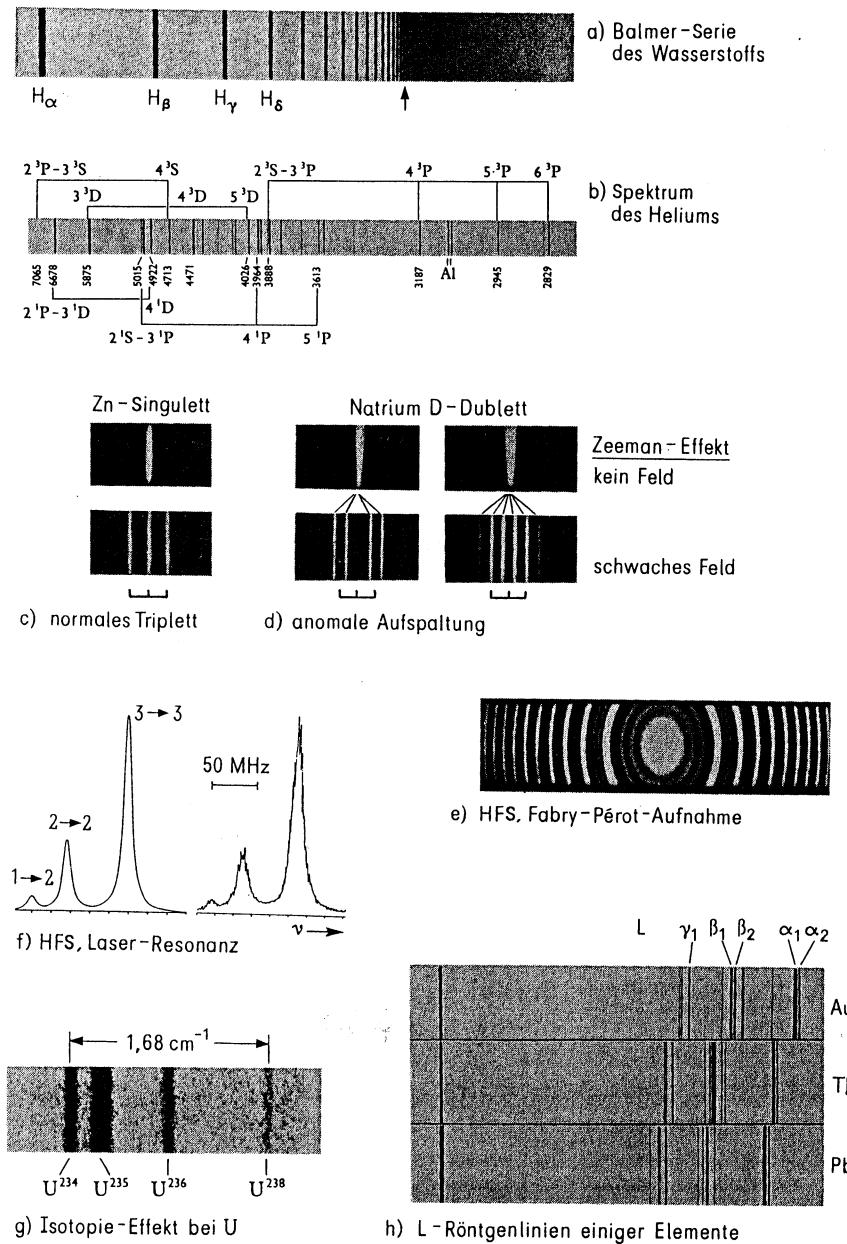


Fig. 35. Schnitte durch die Elektronen-DichteVerteilung  $|\psi_{nlm}(r, \vartheta)|^2$  verschiedener Zustände des Wasserstoffatoms. Die räumliche Verteilung ergibt sich durch Rotation um die z-Achse, die nach oben zeigt. Die Konturen der Graustufen entsprechen Linien gleicher Wahrscheinlichkeitsdichte. Die äußere Begrenzung liegt bei 1% der maximalen Wahrscheinlichkeitsdichte (jeweils für gleiches  $n$  und  $\ell$ ), die anderen Konturen entsprechen 10%, 50% und 90%

## Spektraltafel



## Erläuterungen zur Spektraltafel.

a) Spektroskopische Aufnahme der Balmer-Serie des Wasserstoffs. Das Termschema ist in Fig. 8 wiedergegeben. Die Seriengrenze ist durch den Pfeil markiert. Rechts schließt sich das Grenzkontinuum an, das Übergänge aus ungebundenen Elektronenzuständen entspricht. b) Emissionsspektrum des Heliums, aufgenommen mit einem Quarzspektrographen. Zum Termschema siehe Fig. 66. Die spektroskopische Zuordnung einiger Linien ist angegeben (nach H. G. Kuhn). c) Zeeman-Aufspaltung einer Spektrallinie aus dem Singulett-System des Zinks beobachtet senkrecht zum Magnetfeld. Da beim Singulett-System die Elektronen-Spins zu Null koppeln, entsteht ein normales Zeeman-Triplett. d) Zeeman-Aufspaltung der beiden Komponenten der NaD-Linie  $3\text{P}_{3/2} \rightarrow 3\text{S}_{1/2}$  und  $3\text{P}_{1/2} \rightarrow 3\text{S}_{1/2}$ . Es tritt anomale Aufspaltung auf, wie für diesen Übergang in Fig. 55 skizziert (nach H. I. White). e) Aufnahme der Hyperfeinstruktur-Aufspaltung der Quecksilberlinie von 3383 Å mit einem Fabry-Pérot-Interferometer (nach H. Kopfermann). f) Ein Beispiel für moderne Spektroskopie höchster Auflösung: Drei Komponenten der Hyperfeinstruktur-Aufspaltung der NaD<sub>2</sub>-Linie  $3\text{P}_{3/2} \rightarrow 3\text{S}_{1/2}$  beobachtet durch Registrierung der Resonanzstrahlung bei Anregung eines Na-Atomstrahls mit Hilfe eines frequenzveränderlichen Farbstoff-Lasers. Der Kerndrehimpuls von Natrium beträgt 3/2. Die F-Werte für die Übergänge sind angegeben. Links abgebildet ist die auf Grund der natürlichen Linienbreite berechnete Intensitätsverteilung, rechts das Meßergebnis. Die beobachtete Linienbreite von 15 MHz liegt sehr nahe bei der natürlichen Linienbreite (nach Lange et al. Optics Commun. 8 (1973) 157). g) Isotopie-Aufspaltung der 4244 Å-Linie von Uran beobachtet in sechster Ordnung mit einem 9 m-Gitterspektrographen. (Aufnahme von Fried u. Tompkins, nach H. G. Kuhn). h) Aufnahme einer Reihe von L-Röntgenlinien verschiedener Elemente mit Hilfe eines Drehkristall-Spektrographen. Die Linie links in den Spektren ist der durchgehende Strahl (nach M. Siegbahn, Spektroskopie der Röntgenstrahlung, Berlin 1931).

Zylinder-Symmetrie um die z-Achse erhalten, d. h., die Lösung (3.15) für  $\Phi(\varphi)$  behält ihre Gültigkeit. Erst beim Auftreten einer zweiten Feldrichtung, etwa beim Einbau des Atoms in ein Molekül oder Kristall, muß für die Azimutal-Funktion eine allgemeinere Form gewählt werden, die dann zu einer Abhängigkeit der ElektronendichteVerteilung von  $\varphi$  und zum Auftreten weiterer Knotenebenen führt.

Wir schließen hiermit die Diskussion der Wasserstoffzustände ab, soweit sie sich aus dem Coulombpotential ergeben. Wir müssen aber später das Termschema noch um wichtige Details erweitern, denn wir haben folgende Effekte noch nicht berücksichtigt:

1. den Spin des Elektrons und seine magnetische Wechselwirkung mit dem Bahndrehimpuls,
2. Korrekturen für das relativistische Verhalten des Elektrons (beide Effekte führen zur Feinstruktur),
3. die Wechselwirkung mit dem magnetischen Moment des Protons (Hyperfeinstruktur),
4. Korrekturen für das Coulombfeld bei kleinen Distanzen (Lamb-Shift).

Bevor wir in der Lage sind, hierüber zu sprechen, müssen wir uns den magnetischen Momenten und dem Spin des Elektrons zuwenden.

## 4 Magnetfeld und Spin des Elektrons

### 4.1 Magnetische Momente

Wenn die im letzten Kapitel gegebene Interpretation richtig ist, haben viele Elektronenzustände einen Bahndrehimpuls. Das sollte äquivalent zu einem elektrischen Kreisstrom sein, und folglich sollte ein magnetisches Dipolfeld entstehen. Das ist auch wirklich der Fall, und wir wollen jetzt eine geeignete Beschreibung suchen. Wir betrachten zunächst wieder den klassischen Fall einer Punktladung  $-e$  (Elektron), die auf einer Kreisbahn mit der Geschwindigkeit  $v$  umläuft (Fig. 36). Sie erzeugt einen Kreisstrom

$$I = \frac{q}{t} = -\frac{e}{T} = \frac{-ev}{2\pi r}, \quad (4.1)$$

der ein magnetisches Dipolmoment vom Betrag  $\mu$  zur Folge hat (Gaußsches Maßsystem)

$$\mu = \frac{1}{c} I \cdot \text{Fläche} = \frac{I\pi r^2}{c} \quad (4.2)$$

mit (4.1) und  $\ell = mv \cdot r$  oder  $v = \ell/mr$  schreiben wir dies um in

$$\vec{\mu} = \frac{-e}{2mc} \vec{\ell}. \quad (4.3)$$

Bringen wir diesen magnetischen Dipol in ein Magnetfeld der Induktion  $\vec{B}$ , so hat er die potentielle magnetische Energie

$$V_{\text{mag}} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}. \quad (4.4)$$

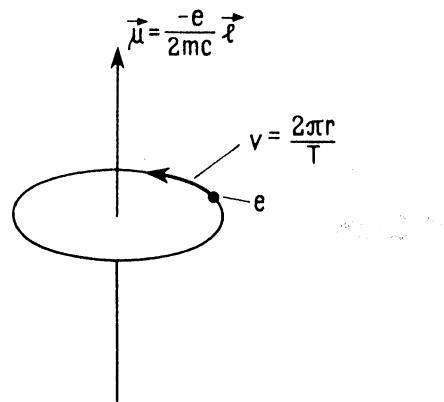


Fig. 36 Zum klassischen magnetischen Dipolmoment

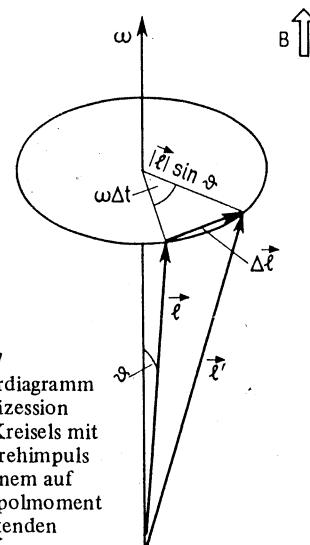


Fig. 37  
Vektoriendiagramm  
zur Präzession  
eines Kreisels mit  
Bahndrehimpuls  
 $\vec{\ell}$  in einem auf  
das Dipolmoment  
 $\vec{\mu}$  wirkenden  
Feld  $\vec{B}$

Dabei übt das Feld ein Drehmoment auf den Dipol aus, das gegeben ist durch

$$\vec{\tau} = \vec{\mu} \times \vec{B}. \quad (4.5)$$

Es bewirkt eine Präzession des Drehimpulsvektors  $\vec{\ell} = (-2mc/e)\vec{\mu}$  mit der Frequenz  $\omega$  um die Feldrichtung von  $\vec{B}$ , deren Zustandekommen in Fig. 37 erläutert ist. Mit  $\vec{\tau}$  steht auch  $\Delta\vec{\ell}$  senkrecht zu  $\vec{\ell}$  und  $\vec{B}$ . Aus der Figur liest man ab

$$\Delta\ell = \ell \sin \vartheta \cdot \omega \Delta t, \quad \frac{d\ell}{dt} = \omega \ell \sin \vartheta = \tau = \mu B \sin \vartheta \quad (4.6)$$

$$\omega = \frac{\mu B}{\ell} = \frac{-eB}{2mc}$$

wobei wir davon Gebrauch gemacht haben, daß nach dem 2. Newtonschen Gesetz  $\tau = d\ell/dt$  ist. Soviel zur Situation beim klassischen System.

Wir müssen nun nach einem geeigneten Weg suchen, magnetische Dipolmomente quantenmechanisch zu beschreiben. Es gibt aber keine allgemeine Vorschrift, die man benutzen könnte, um zu Ausdrücken der klassischen Physik den korrespondierenden quantenmechanischen Ausdruck zu finden. Vielmehr müssen die Gesetze, die in atomaren Dimensionen gelten, neu aufgefunden werden. Allerdings muß man umgekehrt an sie die Forderung stellen, daß sie in makroskopischer Näherung in richtiger Weise in die Gesetze der klassischen Physik übergehen, etwa im Grenzfall hoher Quantenzahlen. Der harmonische Oszillator war ein Beispiel dafür. Diese Zuordnung von klassischer Physik und Quantenphysik hat als „Korrespondenz-Prinzip“ (Bohr 1923) bei der Entwicklung der Quantenmechanik große Bedeutung gehabt.

Die zentrale Rolle bei der quantenmechanischen Formulierung spielt der Hamilton-Operator, da sich die Wellenfunktionen aus ihm ergeben. Wir müssen daher einen Ausdruck suchen, der als Hamilton-Operator die richtigen Energien eines magnetischen Dipols im Feld liefert. Ob der Ausdruck richtig ist, zeigt der Vergleich mit den experimentellen Daten. Es liegt nun nahe, dem bisher gebrauchten Hamilton-Operator für das Elektron eine magnetische potentielle Energie der Form (4.4) hinzuzufügen und für  $\vec{\mu}$  einen sinnvollen Ausdruck zu suchen. Klassisch gilt Gl. (4.3). Wegen des Korrespondenzprinzips ist es daher vernünftig, daß  $\vec{\mu}$  ein  $\vec{\ell}$  proportionaler Vektor sein soll. Wir versuchen es daher mit

$$V_{\text{mag}} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -(\text{const} \cdot \vec{\ell}) \cdot \vec{B}. \quad (4.7)$$

Die Konstante muß sich aus dem Experiment ergeben. Wir schreiben sie in folgender Weise

$$\vec{\mu} = (\text{const} \cdot \vec{\ell}) = \pm g_L \mu_M \frac{\vec{\ell}}{\hbar}. \quad (4.8)$$

Dabei soll  $\mu_M$  ein als Bezugsgroße eingeführtes magnetisches „Einheits-Moment“ sein, das so gewählt ist, daß sich für eine klassische mit dem Bahndrehimpuls  $\ell = \hbar$  umlaufende Punktladung gerade das Resultat (4.3) ergibt, sofern  $g = 1$  ist. Dann ist  $g$  für das quanten-

mechanische Moment ein Zahlenfaktor, dessen Abweichung von Eins angibt, wie sehr sich das quantenmechanische magnetische Moment vom klassisch berechneten unterscheidet. Das Vorzeichen in (4.8) entspricht dem Vorzeichen der rotierenden Ladung. Vergleich von (4.8) mit (4.3) ergibt

$$\mu_M = \frac{e\hbar}{2mc} \quad (4.9)$$

Diese Größe heißt **Magneton**. Sie entspricht dem magnetischen Moment einer klassisch mit Drehimpuls  $\ell = \hbar$  rotierenden Ladung. Man kann das Magneton für ein Elektron (Masse  $m_0$ ) oder ein Proton (Masse  $m_p$ ) angeben. Dementsprechend unterscheidet man

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_0c} = 0,579 \cdot 10^{-4} \text{ eV/T} \quad \text{Bohrsches Magneton} \quad (4.10)$$

$$\mu_K = \frac{e\hbar}{2m_p c} = 3,152 \cdot 10^{-8} \text{ eV/T} \quad \text{Kernmagneton} \quad (4.11)$$

Werte in praktischen Einheiten sind angefügt.

Die Definition des Vektors  $\vec{\mu}$  durch (4.7) oder (4.8) ist keineswegs trivial. Da wir nämlich das quantenmechanische  $\vec{\mu}$  bis auf einen Faktor gleich  $\ell$  gewählt haben, hat das magnetische Moment alle Eigenschaften eines Drehimpulses. Insbesondere heißt das, daß die entsprechenden Vertauschungsrelationen gelten. Genau diese Beschreibung erweist sich als richtig. Damit haben wir die „neue“ Gesetzmäßigkeit für magnetische Momente im atomaren Bereich angegeben. Insbesondere sind demnach vom magnetischen Moment nur beobachtbar der Betrag  $|\vec{\mu}|$  beziehungsweise  $\mu^2$ , und eine Komponente  $\mu_z$ . Fig. 31 gilt analog.

Wenn wir  $\vec{\mu}$  in Einheiten von  $\mu_M$  angeben, wird es ebenso dimensionslos wie  $\vec{\ell}$  in Einheiten von  $\hbar$ .

$$\frac{\vec{\mu}}{\mu_M} = g_\ell \frac{\vec{\ell}}{\hbar} \quad (4.12)$$

Ähnlich wie man als Drehimpuls meist angibt die Zahl  $\ell = \text{Max}(\ell_z/\hbar)$  (vgl. Fig. 31), kann man als **Magnetisches Moment**  $\mu$  angeben.

$$\mu = \frac{\text{Max}(\mu_z)}{\mu_M}, \quad (4.13)$$

dann gilt

$$\mu = g_\ell \ell, \quad g_\ell = \frac{\mu}{\ell}. \quad (4.14)$$

Die Konstante  $g$  nennt man  **$g$ -Faktor**. Aus der in Kapitel 6 zu besprechenden Aufspaltung der Spektrallinien im Magnetfeld kann man seinen Wert entnehmen. Für ein einzelnes Elektron mit Bahndrehimpuls  $\ell$  findet man

$$g_\ell = 1 \quad (\text{für Bahndrehimpuls}). \quad (4.15)$$

Das bedeutet, daß das mit dem Bahndrehimpuls verknüpfte magnetische Moment der Erwartung aufgrund der klassischen Formel (4.3) entspricht. In ähnlicher Weise kann man  $g$ -Faktoren für andere Drehimpulsgrößen angeben. Es handelt sich immer um das Verhältnis von magnetischem Moment (in Magnetonen) zum Drehimpuls (in der Einheit  $\hbar$ ). Wir fügen noch eine Bemerkung zur Präzessionsfrequenz im Magnetfeld an. Trägt man (4.8) in (4.6) ein, so ergibt diese klassische Betrachtung

$$\omega_L = \frac{g\mu_B B}{\hbar} \quad (4.16)$$

Diese Frequenz heißt **Larmor-Frequenz**. Sie hat unter anderem folgende Bedeutung. Drehen wir den magnetischen Dipol aus seiner ursprünglichen Lage gegen die Richtung des Feldes  $B$  so, daß sich die  $z$ -Komponente des Drehimpulses gerade um eine Einheit ändert,  $\Delta\ell_z/\hbar = \Delta m_\ell = 1$ , so ändert sich die potentielle Energie um

$$\Delta V_{\text{mag}} = \Delta \mu_z \cdot B = g\mu_B (\Delta \ell_z) \cdot B = g\mu_B B = \hbar \omega_L. \quad (4.17)$$

Wir haben die  $z$ -Achse in Richtung von  $B$  gewählt. Wird die Änderung der Energie des magnetischen Dipoles durch Absorption oder Emission eines Lichtquants verursacht, so muß das Quant offensichtlich mit der Larmor-Frequenz schwingen. Das hier klassisch gewonnene Resultat erhält man auch bei der angemesseneren Behandlung mit Hilfe der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung.

## 4.2 Der Spin des Elektrons

Die Tatsache, daß man für die  $z$ -Komponente eines Drehimpulses nur diskrete, gequantelte Werte beobachten kann, wie immer man auch die Beobachtungsrichtung wählt, ist durch den Stern-Gerlach-Versuch (1922) in höchst eindrucksvoller Weise demonstriert worden. Die zwanglose Interpretation dieses Experiments in unserem Sinne hat sich dann erst etwas später aus der quantenmechanischen Behandlung ergeben. Wir beschreiben zunächst das Experiment, das in Fig. 38 skizziert ist. Ein Strahl von neutralen Silberatomen wurde durch ein stark inhomogenes Magnetfeld geschickt und

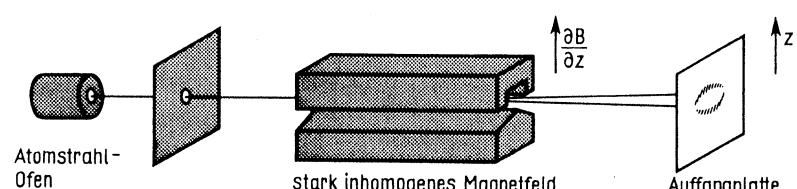


Fig. 38 Stern-Gerlach-Versuch (schematisch)

anschließend auf einer Photoplatte registriert. Auf der Platte erschienen genau zwei in Richtung des Feldgradienten getrennte Flecke. Das muß offenbar auf einer Wechselwirkung mit dem magnetischen Moment der Silberatome beruhen. Aus dem Potential  $V_m = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$  ergibt sich die Kraft, die das inhomogene Feld auf die Atome in z-Richtung ausübt

$$F_z = -\frac{\partial V_m}{\partial z} = \mu_z \frac{\partial B}{\partial z}. \quad (4.18)$$

Das Experiment zeigt, daß es genau zwei diskrete Werte von  $\mu_z$  gibt, daß also die z-Komponente von  $\vec{\mu}$  in der Tat gequantelt ist. Wenn aber unsere Behauptung, daß  $\vec{\mu}$  alle Eigenschaften eines Drehimpulses hat, richtig ist, dann ist nach allem, was wir über den Bahndrehimpuls gesagt haben, völlig unverständlich, daß sich gerade zwei z-Komponenten ergeben. Zu jedem Bahndrehimpuls  $\ell$  gibt es  $2\ell + 1$  z-Komponenten, und das ist immer eine ungerade Zahl. Einige Jahre später ist das Experiment auch am neutralen Wasserstoff-Atomstrahl durchgeführt worden (Phipps and Taylor 1927), – mit dem gleichen Resultat, nämlich 2 z-Komponenten. Da für den Grundzustand des Wasserstoffs aber  $\ell = 0$  ist, kann hier  $\vec{\mu}$  überhaupt nichts mit einem Bahndrehimpuls zu tun haben. Es bietet sich daher die Deutungsmöglichkeit an, dem Elektron einen inneren Drehimpuls, der eine Teilcheneigenschaft ist, zuzuschreiben. Man nennt ihn Spin. Der Spin soll durch einen Drehimpulsvektor beschrieben werden, der den Drehimpuls-Vertauschungsrelationen genügt, aber seine maximale z-Komponente soll  $\frac{1}{2}$  betragen. Wir müssen dann statt mit  $\ell$  mit der Quantenzahl  $s = \frac{1}{2}$  rechnen und erhalten, da sonst alle algebraischen Beziehungen die gleichen bleiben,  $2s + 1 = 2$  z-Komponenten, wie im Experiment beobachtet.

Man kann den Drehimpuls des Elektrons auch in direkterer Weise experimentell demonstrieren, nämlich durch den Richardson-Einstein-de Haas-Effekt (Fig. 39). Ein in einer Spule aufgehängter Eisenstab wird plötzlich ummagnetisiert. Aus der entstehenden Drehschwingung läßt sich die durch das Umklappen der Spins verursachte Drehimpulsänderung bestimmen. Die quantitative Interpretation setzt allerdings ein detailliertes Verständnis der ferromagnetischen Erscheinungen voraus.

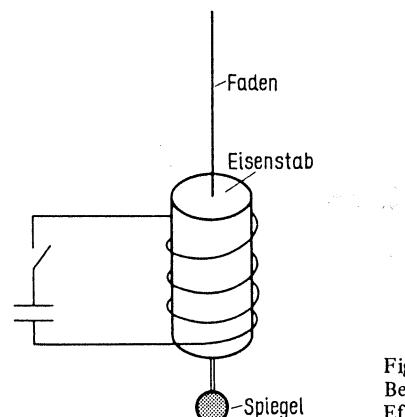


Fig. 39  
Beobachtung des Richardson-Einstein-de Haas-Effekts (schematisch)

Der Spin und sein magnetisches Moment äußern sich weiter in zwei wichtigen Erscheinungen bei den Atomspektren, die wir später ausführlich beschreiben werden. Das eine ist die Feinstruktur der Spektrallinien (Abschn. 5.2), zu deren Deutung die Existenz des Elektronenspins zum ersten Mal vorgeschlagen wurde (Goudsmit und Uhlenbeck 1925), das andere der Zeeman-Effekt (Abschn. 6.2), dessen Aufspaltungsmuster ohne den Elektronenspin nicht erklärbar ist.

Wir haben bereits stillschweigend vorausgesetzt, daß auch mit dem inneren Drehimpuls ein magnetisches Moment verknüpft ist. Aus den bei den verschiedenen Experimenten beobachteten magnetischen Wechselwirkungsenergien findet man für den Wert seiner z-Komponente ein Bohrsches Magneton  $\mu_z = \pm 1 \mu_B$ . Als Drehimpulsvektor muß der Spin  $\vec{s}$  den gleichen Regeln gehorchen wie in Fig. 31 für  $\vec{\ell}$  skizziert, nur mit der Quantenzahl  $s = \frac{1}{2}$ . Es ist also

$$s_z = \pm \frac{1}{2} \hbar \quad (4.19a)$$

$$\text{und } \vec{s}^2 = \hbar^2 \frac{1}{2} \left( \frac{1}{2} + 1 \right), \quad |\vec{s}| = \hbar \sqrt{\frac{3}{4}}. \quad (4.19b)$$

Man muß den Spin wieder als Kegel darstellen, da die x- und y-Komponenten nicht gleichzeitig mit der z-Komponente beobachtbar sind, – nur gibt es diesmal lediglich die beiden Einstellungen  $m_s = \pm \frac{1}{2}$ , da  $s = \frac{1}{2}$  ist. Das ist in Fig. 40 noch einmal illustriert.

Das magnetische Moment des Elektrons können wir in der gleichen Weise mit dem Drehimpuls in Verbindung bringen, wie im letzten Abschnitt gezeigt. Da das Experiment

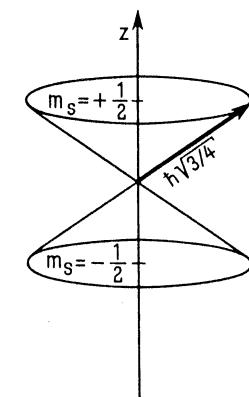


Fig. 40 Zum Spin des Elektrons

$\mu_z = \mu_B$ , also  $\mu = 1$  liefert, ist nach (4.14) mit  $s$  statt  $\ell$

$$\mu = g_s \cdot s = g_s \cdot \frac{1}{2} = 1 \quad \text{oder} \quad g_s = 2. \quad (4.20)$$

Der g-Faktor für den Spin des Elektrons, den wir mit  $g_s$  bezeichnen, ist gleich zwei. Der Spin erzeugt ein doppelt so großes magnetisches Moment wie eine klassische mit dem Drehimpuls  $\frac{1}{2} \hbar$  rotierende geladene Kugel. Diese Teilcheneigenschaft hat kein Analogon in der klassischen Physik.

### 4.3 Formale Beschreibung des Spins

Wie immer man experimentell eine Bezugsrichtung festlegt, bei einer Einzelbeobachtung des Elektronenspins kann man als Meßwert nur entweder  $+\frac{1}{2} \hbar$  oder  $-\frac{1}{2} \hbar$  als Komponente von  $\vec{s}$  in dieser Richtung erhalten. Eine andere Beobachtung am Spin ist nicht möglich. Das einzige, was die quantenmechanische Beschreibung zusätzlich liefern

kann, ist eine Aussage über die Wahrscheinlichkeit dafür, einen bestimmten Eigenwert, etwa  $\pm \frac{1}{2} \hbar$ , zu erhalten. Für ein nicht speziell präpariertes, also „unpolarisiertes“ Ensemble von Meßobjekten, sind die Wahrscheinlichkeiten für die beiden Eigenwerte  $\pm \frac{1}{2} \hbar$  bei jeder Wahl der z-Richtung gleich. Dann ist keine Raumrichtung ausgezeichnet, oder anschaulicher ausgedrückt, die Spins zeigen mit gleicher Wahrscheinlichkeit in jede Richtung.

Wenn wir den Spin bei der Beschreibung etwa des Wasserstoffatoms mit in Betracht ziehen, bedeutet das die Einführung eines weiteren Freiheitsgrads. Da es aber nur zwei mögliche Meßwerte gibt, genügt es, eine weitere Koordinate einzuführen, die nur genau zwei diskrete Werte annehmen kann. Mit dieser Koordinate kann man eine Spinfunktion  $\chi$  nach Art einer Wellenfunktion so einführen, daß die zwei einzige möglichen Eigenwerte bei Anwendung eines geeigneten Drehimpulsoperators gerade  $\pm \frac{1}{2} \hbar$  sind. Dann haben wir eine Beschreibung, die sich konsistent in den bisherigen Rahmen einfügt. Das soll jetzt im einzelnen ausgeführt werden.

Wir stellen uns eine z-Richtung als gegeben vor, die im Laboratorium beispielsweise nach oben orientiert sein soll. Da es genau zwei Eigenwerte für die Spinkomponente gibt, muß es auch genau zwei orthogonale Eigenfunktionen geben, zu denen die Eigenwerte  $\pm \frac{1}{2} \hbar$  (Spin zeigt nach oben) und  $-\frac{1}{2} \hbar$  (Spin zeigt nach unten) gehören, bei Anwendung eines geeigneten Operators für  $s_z$ , auf den wir gleich zu sprechen kommen. Wir nennen diese beiden Eigenfunktionen  $\chi^+$  und  $\chi^-$ , je nach dem Vorzeichen des Eigenwerts. Diese Funktionen betreffen nur die Spinkoordinate des Elektrons und wir wollen annehmen, daß wir sie unabhängig von den anderen Koordinaten untersuchen können. Das ist zum Beispiel der Fall, wenn es keinen Energieterm gibt, der gleichzeitig von den Orts- und den Spin-Koordinaten abhängt. Ein Elektron, dessen Spin nach oben beziehungsweise nach unten zeigt, würde dann beschrieben durch

$$\psi_{\uparrow} = \psi \cdot \chi^+ \quad \text{bzw.} \quad \psi_{\downarrow} = \psi \cdot \chi^-, \quad (4.21)$$

wo  $\psi$  die bisher diskutierte nur von  $\vec{r}$  abhängige Wellenfunktion ist und  $\chi^{\pm}$  nur von der Spinkoordinate  $s_z$  abhängt. Natürlich ist definitionsgemäß für einen Zustand, der durch  $\chi^+$  beschrieben wird, die Wahrscheinlichkeit dafür, daß der Spin nach oben zeigt, gleich Eins. Das heißt, es muß gelten

$$|\chi^+|^2 = 1 \quad \text{und entsprechend} \quad |\chi^-|^2 = 1. \quad (4.22)$$

Für die gesamte Wellenfunktion (4.21) bedeutet das  $|\psi_{\uparrow}|^2 = |\psi(\vec{r})|^2 |\chi^+|^2$ , was gleichbedeutend ist mit der Aussage: die Wahrscheinlichkeitsverteilung des Elektrons wird durch  $|\psi(\vec{r})|^2$  beschrieben, sofern  $s_z = +\frac{1}{2}$  ist. Das definiert ja gerade den Zustand  $\psi_{\uparrow}$ . Eine Wellenfunktion für beliebige Spinorientierung ist in dieser Schreibweise gegeben durch die „Entwicklung“

$$\Psi = \alpha^+ \psi_{\uparrow} + \alpha^- \psi_{\downarrow} = \psi (\alpha^+ \chi^+ + \alpha^- \chi^-) = \psi \chi(\vec{s}), \quad (4.23)$$

wobei wir eingeführt haben

$$\chi(\vec{s}) = \alpha^+ \chi^+ + \alpha^- \chi^-. \quad (4.24)$$

Die Koeffizienten  $\alpha^{\pm}$  geben die Amplitude an, mit der sich das Elektron in einem der beiden Orientierungszustände befindet und dementsprechend ist durch  $|\alpha^{\pm}|^2$  die Wahrscheinlichkeit gegeben, bei einer Messung an einem Ensemble gleichartiger Teilchen die Spinrichtung  $\pm \frac{1}{2}$  zu finden. Es gilt

$$|\chi(\vec{s})|^2 = |\alpha^+|^2 |\chi^+|^2 + |\alpha^-|^2 |\chi^-|^2 \quad \text{und} \quad |\alpha^+|^2 + |\alpha^-|^2 = 1. \quad (4.25 \text{ a, b})$$

Das erste folgt aus (4.24) unter Beachtung der Orthogonalität der  $\chi^{\pm}$ , das zweite ist die Normierungsforderung für Wahrscheinlichkeiten. Das Ganze ist ein weiteres Beispiel für die in Abschn. 2.4 erläuterte allgemeine Gesetzmäßigkeit. Für unpolarisierte Elektronen ist  $\alpha^+ = \alpha^-$ , für vollständig in +z-Richtung polarisierte Elektronen ist  $\alpha^- = 0$ .

Wir haben bis jetzt einfach gefordert, daß es Funktionen  $\chi^{\pm}$  mit den gewünschten Eigenwerten geben soll. Bevor wir eine mathematische Repräsentation für diese Funktionen angeben, wenden wir uns jetzt zunächst den Operatoren zu, die den Spin quantenmechanisch beschreiben sollen und als deren Eigenfunktionen die Spinfunktionen  $\chi^{\pm}$  auftreten sollen. Der Operator für den Spindrehimpuls sei mit  $\vec{s}$  bezeichnet, in Komponenten

$$\vec{s} = \vec{s}_x + \vec{s}_y + \vec{s}_z. \quad (4.26)$$

Dann müssen offensichtlich die  $\chi^{\pm}$  den Bedingungen genügen

$$s_z \chi^{\pm} = \pm \frac{\hbar}{2} \chi^{\pm} \quad (4.27)$$

$$\text{und} \quad \vec{s}^2 \chi^{\pm} = \frac{3}{4} \hbar^2 \chi^{\pm}, \quad (4.28)$$

damit sich die gewünschten Eigenwerte für die z-Komponente und für  $\vec{s}^2$  ergeben (vgl. (4.19), (4.20)). Da  $\vec{s}$  aber ein quantenmechanischer Drehimpuls sein soll, müssen seine Komponenten die Vertauschungsrelationen erfüllen, die in der Kurzschrift von Gl. (3.45) lauten

$$\vec{s} \times \vec{s} = i\hbar \vec{s}. \quad (4.29)$$

Damit ist automatisch sichergestellt, daß nur  $\vec{s}^2$  und  $s_z$  als simultane Beobachtungswerte auftreten. Der Unterschied zu  $\vec{\ell}$  besteht darin, daß jetzt ein halbzahligter Wert der Quantenzahl vorliegt. Um die algebraischen Beziehungen etwas übersichtlicher zu formulieren, ist es meist üblich, statt  $\vec{s}$  einen dimensionslosen Vektor  $\vec{\sigma}$  einzuführen, der definiert wird durch

$$\vec{s} = \frac{1}{2} \hbar \vec{\sigma}, \quad \vec{\sigma} = \frac{2}{\hbar} \vec{s}. \quad (4.30)$$

Mit dieser Änderung der Zahlenfaktoren lauten die Gln. (4.27) bis (4.29)

$$\sigma_z \chi^{\pm} = \pm 1 \chi^{\pm} \quad (4.31)$$

$$\vec{\sigma}^2 \chi^{\pm} = 3 \chi^{\pm} \quad (4.32)$$

und ferner  $2i\vec{\sigma} = \vec{\sigma} \times \vec{\sigma}$  oder ausgeschrieben

$$\left. \begin{aligned} 2i\sigma_x &= \sigma_y\sigma_z - \sigma_z\sigma_y \\ 2i\sigma_y &= \sigma_z\sigma_x - \sigma_x\sigma_z \\ 2i\sigma_z &= \sigma_x\sigma_y - \sigma_y\sigma_x. \end{aligned} \right\} \quad (4.33)$$

Wir wollen hier noch einige weitere algebraische Eigenschaften dieser Operatoren anfügen. Wegen (4.31) führt zweimalige Anwendung von  $\sigma_z$  zum ursprünglichen Zustand zurück. Das gilt für jede Komponente. Daher ist

$$\sigma_x^2 = \sigma_y^2 = \sigma_z^2 = 1 \quad (\text{Einheitsoperator}) \quad (4.34)$$

Deshalb gilt auch

$$\begin{aligned} \sigma_y^2\sigma_z - \sigma_z\sigma_y^2 &= 0 \\ \underbrace{\sigma_y(\sigma_y\sigma_z - \sigma_z\sigma_y)}_{2i\sigma_x} + \underbrace{(\sigma_y\sigma_z - \sigma_z\sigma_y)\sigma_y}_{2i\sigma_x} &= 0 \end{aligned}$$

$$\text{oder } \sigma_y\sigma_x + \sigma_x\sigma_y = 0, \quad \sigma_y\sigma_x = -\sigma_x\sigma_y. \quad (4.35)$$

Man nennt Größen, die dieses Verhalten zeigen, **antikommutativ**. Analoge Ausdrücke gelten für die Produkte der anderen Komponenten. Damit lassen sich die Vertauschungsrelationen (4.33) umschreiben in

$$\begin{aligned} \sigma_x\sigma_y &= -\sigma_y\sigma_x = i\sigma_z \\ \sigma_z\sigma_x &= -\sigma_x\sigma_z = i\sigma_y \\ \sigma_y\sigma_z &= -\sigma_z\sigma_y = i\sigma_x. \end{aligned} \quad (4.36)$$

Multipliziert man alle drei Relationen miteinander, so folgt mit (4.34)

$$\sigma_x\sigma_y\sigma_z = i. \quad (4.37)$$

Die Antikommutativität und die daraus folgenden Gleichungen gelten nicht für die Bahndrehimpuls-Operatoren, sondern sind eine Folge der halbzahligen Eigenwerte. Sie sind daher nur für den Spin gültig.

Wir stellen jetzt mathematische Objekte vor, mit denen wir die Spinfunktionen und Spinoperatoren in einfacher Weise repräsentieren können. Die beiden Eigenfunktionen  $\chi^+$  und  $\chi^-$  stellen wir durch einen zweikomponentigen Spaltenvektor dar

$$\chi^+ = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \chi^- = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (4.38)$$

Ein Operator, der aus einem solchen Vektor einen anderen erzeugt, ist dann eine zweireihige Matrix. Die Komponenten von  $\vec{\sigma}$  müssen sich also durch zweireihige Matrizen darstellen lassen, die so konstruiert sein müssen, daß sie die Vertauschungsrelationen erfüllen. Eine mögliche Wahl lautet

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (4.39)$$

Wir rechnen leicht nach, daß unsere Forderungen erfüllt sind:

$$\sigma_z\chi^+ = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \chi^+, \quad \sigma_z\chi^- = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = -\chi^- \quad (\text{vgl. 4.31})$$

$$\sigma_x^2 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = 1 \quad (\text{Einheitsmatrix})$$

$$\text{ebenso } \sigma_y^2 = 1, \quad \sigma_z^2 = 1,$$

$$\text{so daß } \sigma^2 = \sigma_x^2 + \sigma_y^2 + \sigma_z^2 = 3 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \sigma^2\chi = 3\chi \quad (\text{vgl. 4.32})$$

für jeden zweikomponentigen Vektor  $\chi$ . Ebenso verifiziert man leicht, daß die Vertauschungsrelationen erfüllt sind. Die Matrizen (4.39) führen den Namen **Paulische Spin-Matrizen**. Sie bilden übrigens zusammen mit der Einheitsmatrix eine Basis von 4 linear unabhängigen Matrizen.

Wir müssen noch zeigen, daß die  $\chi^\pm$  normiert und orthogonal sind. Dazu ist es notwendig zu wissen, daß wir für  $(\chi^\pm)^*$  den Zeilenvektor  $(1 \ 0)$  schreiben müssen. Am natürlichsten benutzt man die Vektorschreibweise der Zustandsfunktionen (Anhang A2). Dann sieht man sofort

$$|\chi^+\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \langle \chi^+| = (1 \ 0), \quad |\chi^-\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad \langle \chi^-| = (0 \ 1) \quad (4.40)$$

$$\langle \chi^+ | \chi^+ \rangle = (1 \ 0) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = 1, \quad \langle \chi^+ | \chi^- \rangle = (1 \ 0) \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = 0 \text{ usw.}$$

Der Vektor  $\vec{\sigma}$  erlaubt es uns, die magnetische Energie eines Elektrons im Feld  $B$  in eleganter Weise zu schreiben. Wir müssen in  $V_m = -\vec{\mu}_s \cdot \vec{B}$  das magnetische Moment des Elektrons eintragen, das sich ergibt, wenn wir in (4.8)  $\vec{l}$  durch  $\vec{s}$  und  $g_L$  durch  $g_s$  ersetzen. Dann erhalten wir (mit 4.21 und 4.30)

$$\vec{\mu}_s = -g_s\mu_B \frac{\vec{s}}{\hbar} = -\mu_B \vec{\sigma} \quad (4.41)$$

$$\text{und } V_m = -\vec{\mu}_s \cdot \vec{B} = \mu_B \vec{\sigma} \cdot \vec{B}. \quad (4.42)$$

Das ist der Beitrag, den das magnetische Moment des Spins im Feld  $B$  zur Hamilton-Funktion liefert. Da aber  $\vec{\sigma}$  eine zweireihige Matrix ist, kann (4.42) nur auf eine zweikomponentige Wellenfunktion angewendet werden. Wir kennen sie bereits, denn wenn wir in (4.23) die Schreibweise (4.38) für  $\chi^\pm$  benutzen, haben wir

$$\Psi = \psi\chi(\vec{s}) = \psi \left\{ \alpha^+ \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + \alpha^- \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \right\} = \psi \begin{pmatrix} \alpha^+ \\ \alpha^- \end{pmatrix} \quad \text{mit } \chi(\vec{s}) = \begin{pmatrix} \alpha^+ \\ \alpha^- \end{pmatrix}. \quad (4.43)$$

Diese Produktdarstellung gilt wieder dann, wenn die Hamilton-Funktion keine Terme enthält, die von Spin- und Ortskoordinaten gleichzeitig abhängen. Eine Wellenfunktion des Wasserstoffatoms könnten wir unter Einbeziehung der Spinkoordinate z. B. schreiben

$$\psi(\mathbf{r}, \vartheta, \varphi, \vec{s}) = \psi_{n\ell m}(\vec{r}) \chi(\vec{s}) = \psi_{n\ell m} \begin{pmatrix} \alpha^+ \\ \alpha^- \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha^+ \psi_{n\ell m} \\ \alpha^- \psi_{n\ell m} \end{pmatrix}. \quad (4.44)$$

Durch die Koeffizienten  $\alpha^\pm$  ist die Spinrichtung in dem Sinne beschrieben, daß wir die Wahrscheinlichkeit kennen, bei der Beobachtung an einem Elektron eines Ensembles die Komponente  $\hbar/2$  in einer vorgegebenen Richtung zu finden. Diese Spinrichtung können wir ausrechnen als Erwartungswert des Spins

$$\langle \vec{s} \rangle = \langle \chi | \vec{s} | \chi \rangle. \quad (4.45)$$

Die Komponenten des Erwartungswertes lassen sich als Funktion der  $\alpha^\pm$  entweder unter Benutzung der allgemeineren Relationen oder unter Benutzung der Vektor- und Matrix-Schreibweise leicht berechnen, z. B. ist

$$\begin{aligned} \langle s_x \rangle &= \frac{\hbar}{2} \langle \chi | \sigma_x | \chi \rangle = \frac{\hbar}{2} (\alpha^+ \alpha^-) \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha^+ \\ \alpha^- \end{pmatrix} = \\ &= \frac{\hbar}{2} \{(\alpha^+)^* \alpha^- + (\alpha^-)^* \alpha^+\}. \end{aligned} \quad (4.46)$$

Ebenso kann man  $\langle s_y \rangle$  und  $\langle s_z \rangle$  berechnen und hat damit den Vektor  $\langle \vec{s} \rangle$  bestimmt.

#### 4.4 Relativistische Behandlung des Elektrons

Die Schrödinger-Gleichung, die wir im folgenden ausschließlich zur Beschreibung der Atome verwenden wollen, trägt dem relativistischen Charakter des Elektrons nicht Rechnung. Zwar ist der Faktor  $(v/c)^2$  für die Bindungsenergien der äußersten Atom-elektronen, die bei etwa  $10 \text{ eV}$  liegen, recht klein, nämlich  $4 \cdot 10^{-5}$ , trotzdem sind relativistische Effekte bei der hohen Genauigkeit, die in der Spektroskopie erreicht sind, relativ leicht zu beobachten. Wir werden diese Effekte durch Korrekturen zur Schrödinger-Gleichung behandeln, wollen aber in diesem Abschnitt kurz referieren, wie eine korrekte relativistische Behandlung erfolgen müßte.

In der Schrödinger-Gleichung für das freie Teilchen haben wir für die kinetische Energie gesetzt  $T = p^2/2m = (-\hbar^2/2m)\Delta$ . Aus dem Ausdruck für die relativistische Energie  $W$

$$W = \sqrt{(pc)^2 + (m_0 c^2)^2} \quad (4.47)$$

würden wir bei analogem Verfahren, nämlich Ersetzen von  $p$  durch  $-\mathrm{i}\hbar(\partial/\partial x)$ , erhalten

$$-\hbar^2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = \{-\hbar^2 c^2 \Delta + (m_0 c^2)^2\} \psi$$

oder nach Division durch  $-\hbar^2 c^2$

$$\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = \left\{ \Delta - \left( \frac{m_0 c}{\hbar} \right)^2 \right\} \psi. \quad (4.48)$$

Diese sogenannte Klein-Gordon-Gleichung ist nicht linear in der Zeitkoordinate und eignet sich nicht zur Beschreibung des Elektrons. Dirac hat nun einen linearisierten Ansatz gemacht, bei dem eine Hamiltonfunktion für  $W$  dadurch gebildet wird, daß auf der rechten Seite von (4.47) die Wurzel für jeden Summanden separat gezogen wird

$$H = c \vec{\alpha} \cdot \vec{p} + \beta m_0 c^2 \quad \text{mit } \vec{p} = i\hbar \vec{\nabla}, \quad (4.49)$$

so daß die Gleichung entsteht

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \{c \vec{\alpha} \cdot \vec{p} + \beta m c^2\} \psi. \quad (4.50)$$

Dies ist die Dirac-Gleichung. Es stellt sich heraus, daß sie in der Tat relativistisch invariant ist. Der Koeffizient  $\vec{\alpha}$  ist ein 3-komponentiger Vektor, mit dem das Skalarprodukt  $\vec{\alpha} \cdot \vec{p}$  gebildet wird. Eine mathematische Analyse der Gleichung zeigt, daß sie nur erfüllt werden kann, wenn alle Komponenten von  $\vec{\alpha}$  sowie  $\beta$  4-reihige Matrizen sind. Dementsprechend ist die Lösung  $\psi$  ein 4-komponentiger Vektor, der sich als Spaltenvektor aus 4 Funktionen schreiben läßt

$$\psi = \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \\ u_3 \\ u_4 \end{pmatrix} \quad (4.51)$$

Das Ganze stellt also eine Art Erweiterung der zweikomponentigen Wellenfunktionen dar, die wir im letzten Abschnitt behandelt haben. Die vier Komponenten von  $\psi$  haben näherungsweise folgende Bedeutung. Die relativistische Energie (4.47) kann wegen des Wurzelausdrucks mit positivem und negativem Vorzeichen auftreten. Entsprechend enthält die Lösung (4.48) jeweils zwei Komponenten, die zu positiver bzw. negativer Energie gehören. Die Lösungen mit negativer Energie gehören zum Antiteilchen, also zum Positron, wenn die positiven Lösungen das Elektron beschreiben. Für jede Teilchensorte haben wir dann noch zwei Komponenten, die als Spinfunktion dienen.

Wir wollen die Dirac-Gleichung wegen ihrer komplizierten mathematischen Struktur weiter nicht benutzen. Es ist aber wichtig zu wissen, daß sich viele Zusammenhänge, die mit Hilfe der Schrödinger-Gleichung nicht abgeleitet werden können, in ganz natürlicher Weise aus der Dirac-Gleichung ergeben. So enthält sie automatisch den Spin des Elektrons, und auch der Spin-g-Faktor  $g_s = 2$  läßt sich aus ihr herleiten.

## 5 Vollständige Beschreibung des Wasserstoffspektrums

### 5.1 Spin-Bahn-Kopplung

Die schon mit relativ einfachen Spektralapparaten beobachtbaren Spektralerme des Wasserstoffs (Fig. 8) werden durch die in Kapitel 3 abgeleitete Formel  $E_n = (-13,6)/(1/n^2)$  eV hinreichend gut beschrieben. Vergrößert man jedoch die spektroskopische Auflösung, werden eine Reihe feinerer Effekte sichtbar, die alle von prinzipieller Bedeutung sind und die wir in diesem Kapitel behandeln wollen. Dabei müssen zusätzlich zur Coulomb-Wechselwirkung mit der Punktladung des Protons noch andere elektromagnetische Effekte in Betracht gezogen werden. Die Voraussetzungen haben wir durch die Behandlung des Spins geschaffen.

Wir wollen zunächst die Feinstruktur der Spektrallinien behandeln. Sie äußert sich darin, daß alle Spektrallinien des Wasserstoffs und vieler anderer Atome bei entsprechend hoher Auflösung als Doppellinien, Dublette, auftreten. Das liegt daran, daß sowohl mit dem Spin des Elektrons als auch mit seinem Bahndrehimpuls ein magnetisches Moment verbunden ist. Je nachdem, ob die beiden magnetischen Momente parallel oder antiparallel stehen, haben sie eine etwas verschiedene magnetische Energie, die zusammen mit einer relativistischen Korrektur für die Energie des Elektrons zur Feinstrukturaufspaltung führt. Wir beginnen in diesem Abschnitt damit, einen allgemeinen Ausdruck für die Wechselwirkung zwischen Spin und Bahndrehimpuls anzugeben. Die Entstehung der Feinstrukturaufspaltung wird dann in Abschn. 5.2 im einzelnen diskutiert. Wir wollen also versuchen, die Energie zu berechnen, die der vom Spin verursachte magnetische Dipol in dem Magnetfeld  $B_\varrho$  hat, das von Ladung und Bahndrehimpuls des Elektrons hervorgerufen wird. Diese zusätzliche Energie müssen wir dann bei der Berechnung der Spektralerme in Betracht ziehen. Nach (4.42) ist die gesuchte magnetische Energie  $V_{qs}$  des Elektrons im Felde  $B_\varrho$  gegeben durch

$$V_{qs} = \mu_B \vec{\sigma} \cdot \vec{B}_\varrho. \quad (5.1)$$

Die Schwierigkeit besteht darin, das Magnetfeld  $B_\varrho$  anzugeben. Der Anschaulichkeit und Einfachheit halber lassen wir uns zunächst wieder von der Vorstellung eines punktförmigen Elektrons auf einer Kreisbahn leiten. Das „innere“ magnetische Moment des Elektrons  $\mu_B \vec{\sigma}$  haben wir für ein röhrendes Elektron abgeleitet, es gilt daher im Ruhesystem des Elektrons. In diesem System erzeugt das Elektron natürlich keinen Kreisstrom. Statt dessen läuft aber nun das Proton auf einer Kreisbahn um das Elektron, siehe Fig. 41. Wir berechnen sein Feld am Ort des Elektrons nach dem Biot-Savartschen Gesetz

$$dB = \frac{i}{c} \frac{d\vec{s} \times \vec{r}}{r^3}$$

(vgl. Fig. 41 c, Gaußsches System), womit wir erhalten

$$\vec{B} = \frac{i}{c} \int_0^{2\pi} \frac{d\vec{s} \times \vec{r}}{r^3} = \frac{2\pi ri}{c} \frac{\vec{s}_0 \times \vec{r}}{r^3} = -\frac{e}{c} \frac{\vec{v} \times \vec{r}}{r^3}. \quad (5.2)$$

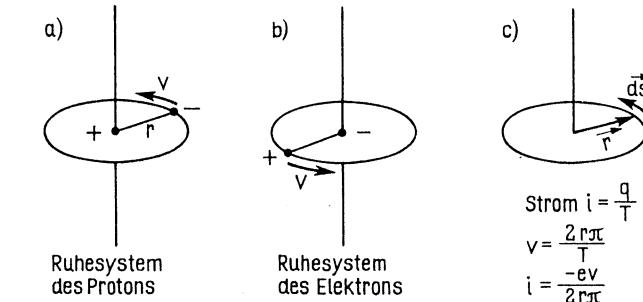


Fig. 41 a, b) Koordinatentransformation zur Herleitung von B; c) zum Biot-Savartschen Gesetz

Da die elektrische Feldstärke bei  $\vec{r}$  gegeben ist durch  $\vec{E} = e(\vec{r}/r^3)$  können wir auch schreiben

$$\vec{B} = -\frac{1}{c} \vec{v} \times \vec{E}. \quad (5.3)$$

Mit dieser Gleichung, die in der Elektrodynamik eine sehr allgemeine Bedeutung hat, hätten wir auch beginnen können. Wir formen sie weiter um, indem wir  $\vec{E}$  durch die Kraft  $\vec{F}$  ersetzen, die der Gradient des Potentials  $V(r)$  ist

$$\vec{F} = -e \vec{E} = -\frac{\partial V(r)}{\partial r} \frac{\vec{r}}{r}, \quad (5.4)$$

so daß

$$\vec{B} = \frac{-1}{ec} \vec{v} \times \vec{r} \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr}. \quad (5.5)$$

Durch Einführen des Drehimpulses  $\vec{\ell} = m\vec{v} \times \vec{r}$  erhalten wir schließlich

$$\vec{B} = \frac{1}{mecr} \frac{dV(r)}{dr} \frac{\vec{r}}{\ell}. \quad (5.6)$$

Anscheinend sind wir am Ziel, denn wir haben  $\vec{B}$  ausgedrückt durch den Bahndrehimpuls und das Potential des Elektrons im Coulombfeld. Was aber noch fehlt, ist die Rücktransformation auf das Schwerpunktsystem des Atoms, also im wesentlichen auf das Ruhesystem des Protons. Diese Transformation, die Lorentzinvariant durchgeführt werden muß, ist nicht trivial, denn das sich auf einer Kreisbahn bewegende Teilchen ist be-

schleunigt. Es ist auch anschaulich klar, daß vom Proton aus gesehen das Ruhe-Koordinatensystem des Elektrons bei jedem Umlauf einmal zusätzlich um seine eigene Achse rotiert. Wir wollen die etwas umständliche Transformation hier nicht durchführen, sondern mitteilen, daß als Resultat in (5.6) ein Faktor  $\frac{1}{2}$  angebracht werden muß. Er ist von Thomas (1926) zum ersten Mal abgeleitet worden und führt daher den Namen Thomas-Faktor, entsprechend heißt der Rotationseffekt der Koordinaten Thomas-Präzession. Unter Einschluß dieses Faktors ist  $B_\ell = \frac{1}{2} B$  (nach 5.6) und wir erhalten mit (5.1)

$$V_{qs} = \mu_B \vec{\sigma} \cdot \vec{B}_\ell = \frac{\mu_B}{2mec} \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} (\vec{\sigma} \cdot \vec{\ell}) = \xi(r) (\vec{s} \cdot \vec{\ell}) \quad (5.7)$$

mit der Abkürzung

$$\xi(r) = \frac{\mu_B}{me\hbar} \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} = \frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr}. \quad (5.8)$$

Das ist der gewünschte Ausdruck für die magnetische Energie. Die Thomas-Transformation gilt für alle  $r$ . Wir können daher den Ausdruck (5.7) als Operator in der Hamilton-Funktion in gleicher Weise benutzen wie etwa das Coulomb-Potential. Die magnetischen Energien selbst ergeben sich dann als Erwartungswerte dieses Operators mit den jeweiligen Elektronen-Wellenfunktionen. Das wird im nächsten Abschnitt ausgeführt. Wir haben in unserer Formulierung das Zentralpotential  $V(r)$ , in dem sich das Elektron befindet, offen gelassen. Sie gilt daher auch für das abgeschirmte Coulomb-Potential komplexer Atome. Solange wir uns auf ein reines Coulomb-Potential, also z. B. auf Wasserstoff beschränken, können wir setzen

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{r}, \quad \xi(r) = +\frac{Ze^2}{2m^2c^2} \frac{1}{r^3}. \quad (5.9)$$

Mit dieser Zusatzenergie lautet die Radialgleichung für ein Elektron im Zentralpotential jetzt (vgl. (3.29a))

$$\frac{d^2u(r)}{dr^2} + \frac{2m_r}{\hbar^2} \left[ E - V(r) - \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2m_r r^2} - \xi(r)(\vec{\ell} \cdot \vec{s}) \right] u(r) = 0. \quad (5.10)$$

Die gesamte Potentielle Energie des Elektrons hängt also von der relativen Orientierung von  $\vec{\ell}$  und  $\vec{s}$  ab. Die Zusatzenergie bewirkt eine Kopplung zwischen den Vektoren  $\vec{\ell}$  und  $\vec{s}$ , die man als Spin-Bahn-Kopplung bezeichnet. Sie hat folgende Wirkung. Solange  $\vec{\ell}$  in der Hamilton-Funktion nur mit den Ortskoordinaten verknüpft ist und  $\vec{s}$  nur mit den Spinkoordinaten, handelt es sich um zwei unabhängige Drehimpulsvektoren, sie sind separat beobachtbar und daher vertauschbar  $[\vec{\ell}, \vec{s}] = 0$ . Die Eigenfunktionen  $Y_{\ell m}$  und  $\chi(\vec{s})$  sind dabei beide Eigenfunktionen von  $H$ , daher ist  $H$  mit jedem der Operatoren  $\vec{\ell}$  und  $\vec{s}$  vertauschbar, d. h. beide sind separat Erhaltungsgrößen. Das Auftreten der Spin-Bahn-Kopplungsenergie  $V_{qs}$ , die von Orts- und Spinkoordinaten abhängt, in der Hamilton-Funktion hebt diese Trennung auf, und  $\vec{\ell}$  und  $\vec{s}$  sind keine Erhaltungsgrößen mehr. Durch das Drehmoment  $\vec{\tau} = \vec{B}_\ell \times \mu_s$  (vgl. (4.5)) tritt vielmehr eine Präzessionsbewegung auf, die die Richtung der Vektoren ständig verändert. Da nun in der

Quantenmechanik stets für die gleichen Größen Erhaltungssätze gelten, wie in der klassischen Physik, ist zu erwarten, daß als neue Konstante der Bewegung der neue Gesamtdrehimpuls, nämlich die Vektorsumme

$$\vec{j} = \vec{\ell} + \vec{s} \quad (5.11)$$

auftritt, für die dann  $[\vec{j}, H] = 0$  gilt. Man nennt  $\vec{j}$  den resultierenden Drehimpuls. Die Spin-Bahn-Energie bewirkt also eine Kopplung von  $\vec{\ell}$  und  $\vec{s}$  zu  $\vec{j}$ . Für die z-Komponenten von (5.11) gilt

$$j_z = \ell_z + s_z = \hbar m_j = \hbar m_\ell + \hbar m_s \quad (5.12)$$

oder  $m_j = m_\ell + m_s$ .

Wie jeder Drehimpuls muß  $\vec{j}$  den Vertauschungsrelationen (3.45) genügen, und es muß gelten

$$\vec{j}^2 = \hbar^2 j(j+1), \quad (5.13)$$

wobei  $m_j$  die  $(2j+1)$  Werte durchlaufen kann

$$m_j = -j, (-j+1), \dots, (j-1), j. \quad (5.14)$$

Die Quantenzahl  $j = \text{Max}(m_j)$  kann wegen (5.12) offenbar nur die beiden Werte annehmen

$$j = \ell \pm \frac{1}{2} \quad (5.15)$$

entsprechend „Parallelstellung“ und „Antiparallelstellung“ von  $\vec{\ell}$  und  $\vec{s}$ . Simultan beobachtbar, d. h. vertauschbar, sind die folgenden Größen:  $\vec{j}^2$ ,  $\vec{\ell}^2$ ,  $\vec{s}^2$  und  $j_z = \hbar m_j$ .

Wegen der vorhin erwähnten Präzessionsbewegung sind die z-Komponenten von  $\vec{\ell}$  und  $\vec{s}$  nicht beobachtbar. Alle diese Zusammenhänge werden durch eine sorgfältige mathematische Analyse unter Benutzung der Vertauschungsrelationen bestätigt. Sie erfordert

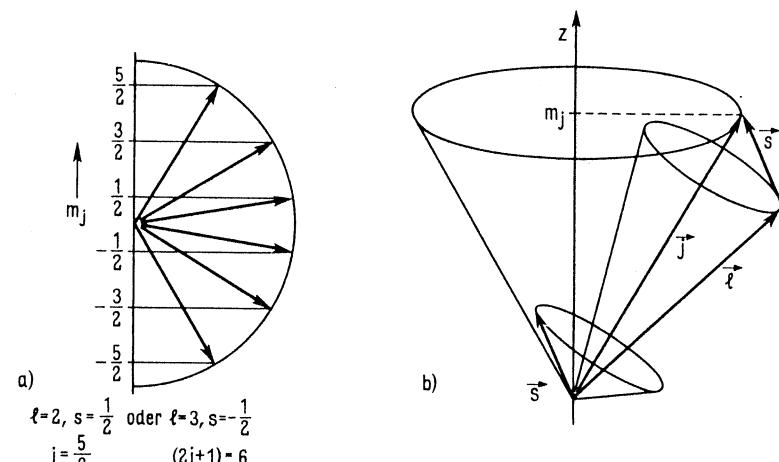


Fig. 42 a) Orientierungsmöglichkeiten eines Drehimpulses  $j = 5/2$ , b) Kopplung von  $\vec{\ell}$  und  $\vec{s}$  zu  $\vec{j}$

die Benutzung der algebraischen Methoden zur Addition quantenmechanischer Drehimpulsvektoren, auf die wir hier verzichten wollen. Statt dessen soll in Fig. 42 das Verhalten des resultierenden Drehimpulses durch ein Vektordiagramm illustriert werden. Links sind die verschiedenen Einstellmöglichkeiten eines Drehimpulses  $j = 5/2$  relativ zu einer z-Achse gezeigt, rechts ist die Kopplung von  $\vec{s}$  und  $\vec{\ell}$  zu  $j$  veranschaulicht unter Benutzung einer Darstellung wie in Fig. 31. Man beachte, daß zwischen  $\vec{s}$  und  $\vec{\ell}$  eine bestimmte feste Phasenbeziehung existieren muß, damit sie zu  $j$  koppeln.

Abschließend sei bemerkt, daß Spin-Bahnkopplung nicht nur bei Atomelektronen auftritt, sondern z. B. auch bei den Nukleonen eines Atomkerns oder beim Quark-Modell der Teilchen. Dabei werden Ausdrücke gebraucht, die zu (5.7) ganz analog sind.

## 5.2 Die Feinstruktur

Wie ändern sich nun die Energieniveaus des Wasserstoffs unter dem Einfluß der Spin-Bahn-Kopplungsenergie? Bevor wir das untersuchen, wollen wir uns eine Vorstellung von der Größenordnung der auftretenden Energien und Felder verschaffen. Wir gehen aus von (5.7) und beachten, daß  $(\vec{s} \cdot \vec{\ell})$  gleich ist  $\hbar^2$  mal einem Faktor von der Größenordnung 1, wenn  $\ell$  niedrig ist, etwa  $\ell = 1, s = \frac{1}{2}$  (den genauen Faktor geben wir nachher unter 5.32 an). Für  $\xi(r)$  benutzen wir (5.9) mit  $Z = 1$ . Dann ist die Wechselwirkungsenergie

$$V_{qs} \approx \frac{e^2 \hbar^2}{2 m^2 c^2} \cdot \frac{1}{r^3}. \quad (5.16)$$

Das läßt sich am schnellsten berechnen, wenn man weiß, daß die Konstantenkombination  $\hbar/m_0 c = \lambda_e = 3,86 \cdot 10^{-3} \text{ Å}$  ist (Compton-Wellenlänge des Elektrons). Dann haben wir  $V_{qs} = e^2 \lambda_e^2 / 2 r^3$ . Mit  $e^2 = 14,4 \text{ eVÅ}$  (Tabelle 1) und für den Abstand  $r = 1 \text{ Å}$  ergibt sich

$$V_{qs} \approx \frac{14,4}{2} (3,86)^2 \cdot 10^{-6} \text{ eV} \approx 10^{-4} \text{ eV}.$$

Das ist sehr klein gegen die niedrigste Anregungsenergie des Wasserstoffs von etwa 10 eV. Wir schätzen gleich noch die vom Bahndrehimpuls erzeugte Feldstärke ab. Nach (5.7) ist  $V_{qs} = \mu_B \cdot B_\ell \cdot 1,73$ , wobei wir mit dem Zahlenfaktor 1,73 =  $2\sqrt{3/4}$  dem Betrag von  $\sigma$  Rechnung tragen. Da wir  $V_{qs}$  in etwa kennen, ergibt sich (mit  $\mu_B = 0,58 \cdot 10^{-4} \text{ eV/T}$ )

$$B_\ell \approx (10^{-4} \text{ eV}) / (0,6 \cdot 1,7 \cdot 10^{-4} \text{ eV/T}) = 1 \text{ Tesla} = 10^4 \text{ Gauß},$$

– eine Feldstärke wie sie von einem normalen, kräftigen Laboratoriumsmagneten gerade noch bequem erzeugt werden kann.

Zur Berechnung der neuen, sich unter Hinzunahme der  $\vec{\ell} \cdot \vec{s}$ -Wechselwirkung ergebenden Energieniveaus müßten wir eigentlich nun die Radialgleichung in der Form (5.10) neu

lösen. Das ist aber unnötig, da die zusätzliche Energie sehr klein ist gegen die ursprüngliche. Wir können vielmehr ein einfaches Näherungsverfahren anwenden, das im folgenden kurz beschrieben wird.

Eine Hamilton-Funktion lasse sich als Summe von zwei Termen schreiben, deren einer sehr klein ist,

$$H = H_0 + H' \quad \text{mit } H' \ll H_0 \quad (5.17)$$

(in unserem konkreten Fall wäre  $V_{qs} = H'$ ). Dann führt man einen zwischen 0 und 1 kontinuierlich veränderbaren Parameter  $\lambda$  als Hilfsgröße ein und betrachtet

$$H = H_0 + \lambda H' \quad 0 \leq \lambda \leq 1. \quad (5.18)$$

Mit Hilfe des Parameters  $\lambda$  kann man die durch  $H'$  am ursprünglichen System verursachte Störung sozusagen von Null bis zum vollen Wert einschalten. Man kann sich das ganz konkret vorstellen, wenn die Störung  $H'$  durch ein äußeres Feld verursacht wird, das man langsam einschalten kann. Seien nun  $E_n$  und  $\psi_n$  Eigenwerte bzw. normierte Eigenfunktionen des gestörten Systems und weiter  $\epsilon_n$  und  $u_n$  solche des ungestörten Systems

$$H\psi_n = E_n \psi_n, \quad H_0 u_n = \epsilon_n u_n, \quad (5.19a, b)$$

so geht für  $\lambda \rightarrow 0$  offenbar  $\psi_n \rightarrow u_n$  und  $E_n \rightarrow \epsilon_n$ . Man denkt sich nun  $\psi_n$  und  $E_n$ , – das sind die Größen, die wir suchen –, in folgender Weise entwickelt

$$\psi_n = u_n + \lambda \psi_n^{(1)} + \lambda^2 \psi_n^{(2)} + \dots \quad (5.20)$$

$$E_n = \epsilon_n + \lambda \epsilon_n^{(1)} + \lambda^2 \epsilon_n^{(2)} + \dots \quad (5.21)$$

Die hier eingeführten  $\psi_n^{(k)}$  und  $\epsilon_n^{(k)}$  sind die gesuchten Korrekturen zu  $u_n$  und  $\epsilon_n$ , und zwar geordnet nach der Potenz, mit der diese Korrekturen für kleines  $\lambda$  gegen Null gehen. Der Index  $k$  charakterisiert also die Größenordnung der Korrektur. Einsetzen von (5.20), (5.21) und von (5.18) in (5.19a) gibt

$$(H_0 + \lambda H')(u_n + \lambda \psi_n^{(1)} + \dots) = (\epsilon_n + \lambda \epsilon_n^{(1)} + \dots)(u_n + \lambda \psi_n^{(1)} + \dots). \quad (5.22)$$

Dieser Ansatz soll für jeden Wert von  $\lambda$ , also etwa der Störungsfeldstärke, erfüllt sein, daher müssen die Koeffizienten gleicher Potenzen von  $\lambda$  auf beiden Seiten gleich sein. Der Koeffizientenvergleich führt in der ersten Ordnung, auf die wir uns beschränken, zu

$$H_0 u_n = \epsilon_n u_n \quad (5.23)$$

$$H_0 \psi_n^{(1)} + H' u_n = \epsilon_n \psi_n^{(1)} + \epsilon_n^{(1)} u_n. \quad (5.24)$$

Die erste Zeile (nullte Ordnung) ist mit (19b) identisch. Die zweite Zeile multiplizieren wir von links mit  $u_n^*$  und integrieren über alle Koordinaten  $\int u_n^* \dots d\tau = \langle u_n | \dots \rangle$

$$\langle u_n | H_0 | \psi_n^{(1)} \rangle + \langle u_n | H' | u_n \rangle = \langle u_n | \epsilon_n | \psi_n^{(1)} \rangle + \langle u_n | \epsilon_n^{(1)} | u_n \rangle \quad (5.25)$$

nun ist aber mit (19b)

$$\langle u_n | H_0 | \psi_n^{(1)} \rangle = \langle \psi_n^{(1)} | H_0 | u_n \rangle^* = \epsilon_n \langle u_n | \psi_n^{(1)} \rangle = \langle u_n | \epsilon_n | \psi_n^{(1)} \rangle, \quad (5.26)$$

daher heben sich die ersten Glieder auf der linken und rechten Seite von (5.25) weg, und es bleibt unter Beachtung der Normierung

$$\langle u_n | \epsilon_n^{(1)} | u_n \rangle = \epsilon_n^{(1)} \langle u_n | u_n \rangle = \epsilon_n^{(1)} \quad (5.27)$$

$$\epsilon_n^{(1)} = \langle u_n | H' | u_n \rangle = \int u_n^* H' u_n d\tau = \langle H' \rangle.$$

Nach (5.21) ist  $\epsilon_n^{(1)}$  die erste Korrektur zum Eigenwert  $\epsilon_n$  des ungestörten Systems bei voll eingeschalteter Störung, d. h.  $\lambda = 1$ . Das Ergebnis (5.27) besagt daher: in erster Näherung ergibt sich die Energie des gestörten Systems, indem man zur ungestörten Energie den Erwartungswert des Störoperators, und zwar berechnet mit den ungestörten Eigenfunktionen, hinzuaddiert. Dieses Resultat der stationären Störung berechnung wird oft benutzt. Wir haben bei der Herleitung vorausgesetzt, daß keine Entartungen vorliegen. Ist dies der Fall, muß für die Wellenfunktionen ein sogenanntes Orthogonalisierungsverfahren angewandt werden, auf das wir hier nicht eingehen wollen.

Wir sind jetzt in der Lage, die energetische Aufspaltung  $\Delta E_{\ell s}$  der Spektralterme unter dem Einfluß der Spin-Bahn-Energie  $V_{\ell s}$  relativ leicht anzugeben, nämlich als Erwartungswert von (5.8)

$$\begin{aligned}\Delta E_{\ell s} &= \langle V_{\ell s} \rangle = \int \psi_{n\ell jm_j}^* V_{\ell s} \psi_{n\ell jm_j} d\tau \\ &= \underbrace{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \phi_{\ell jm_j}^* (\vec{\ell} \cdot \vec{s}) \phi_{\ell jm_j} \sin \vartheta d\vartheta d\varphi}_{\langle \vec{\ell} \cdot \vec{s} \rangle_{\ell jm_j}} \underbrace{\int_0^\infty R_{n\ell}^* \xi(r) R_{n\ell} r^2 dr}_{\langle \xi(r) \rangle_{n\ell}}. \quad (5.28)\end{aligned}$$

Da der Operator  $V_{\ell s}$  ebenso wie die Wasserstoffwellenfunktion ein Produkt von einer Radialfunktion und einer Drehimpulsfunktion ist, läßt sich auch der Erwartungswert als Produkt des Erwartungswertes  $\langle \vec{\ell} \cdot \vec{s} \rangle$  berechnet mit den Drehimpulsfunktionen und des Erwartungswertes  $\langle \xi(r) \rangle$  berechnet mit der Radialfunktion angeben. Da  $j$  die neue Erhaltungsgröße des Drehimpulses ist, ist es zweckmäßig, für den winkelabhängigen Anteil der Wellenfunktion nun Eigenfunktionen von  $j^2$  und  $j_z$  zu wählen. Wir haben sie mit  $\phi_{\ell jm_j}$  bezeichnet. Man kann sie aus unseren früheren Eigenfunktionen zu  $\ell, m_\ell$  und  $m_s$  nämlich  $Y_{\ell m_\ell} \cdot X_{m_s} = \phi_{\ell m_\ell m_s}$  (Winkelanteil von 4.44) entwickeln

$$\phi_{\ell jm_j} = \sum_{m_s, m_\ell} \langle m_s m_\ell | j m_j \rangle \phi_{\ell m_\ell m_s}, \quad (5.29)$$

wobei in den spitzen Klammern ein Symbol für den Entwicklungskoeffizienten steht. Es ist für uns nicht nötig, diese Entwicklung durchzuführen und die  $\phi_{\ell jm_j}$  explizit auszuschreiben. Es genügt zu wissen, daß die Entwicklung für ein vollständiges System durchführbar ist und daß die Eigenfunktionen zu  $j$  existieren.

Wir bilden nun mit dem Operator  $\vec{j}$  das Produkt

$$\vec{j} \cdot \vec{j} = (\vec{\ell} + \vec{s})(\vec{\ell} + \vec{s}) = \vec{\ell}^2 + \vec{s}^2 + 2 \vec{\ell} \cdot \vec{s}, \quad (5.30)$$

woraus wir erhalten

$$\vec{\ell} \cdot \vec{s} = \frac{1}{2} \{ \vec{j}^2 - \vec{\ell}^2 - \vec{s}^2 \}. \quad (5.31)$$

Die Funktionen  $\phi_{\ell jm_j}$  sind Eigenfunktionen zu allen Operatoren auf der rechten Seite von (5.31). Für einen Eigenzustand mit den Quantenzahlen  $\ell, j, m_j$  sind daher die Erwartungswerte der Drehimpulsoperatoren gleich deren Eigenwerten. Es ist zum Beispiel  $\vec{j}^2 |\phi\rangle = \hbar^2 j(j+1) |\phi\rangle$  und daher der Erwartungswert

$\langle \vec{j}^2 \rangle = \langle \phi | \vec{j}^2 | \phi \rangle = \langle \phi | \hbar^2 j(j+1) | \phi \rangle = \hbar^2 j(j+1) \langle \phi | \phi \rangle = \hbar^2 j(j+1)$  wegen der Normierung. Wir können den Erwartungswert von  $\vec{\ell} \cdot \vec{s}$  daher ohne Umstände angeben

$$\langle \vec{\ell} \cdot \vec{s} \rangle = \frac{\hbar^2}{2} \{ j(j+1) - \ell(\ell+1) - s(s+1) \}, \quad (5.32)$$

und der erste Faktor von Gl. (5.28) ist bekannt. Die Zusatzenergie ist nun

$$\begin{aligned}\Delta E_{\ell s} &= \left\{ j(j+1) - \ell(\ell+1) - \frac{3}{4} \right\} \xi_{n\ell} \\ \xi_{n\ell} &= \frac{\hbar^2}{2} \langle \xi_{n\ell}(r) \rangle \quad (5.33a, b)\end{aligned}$$

mit der neuen Abkürzung  $\xi_{n\ell}$ . Die Quantenzahl  $j$  kann genau die beiden Werte  $\ell + \frac{1}{2}$  und  $\ell - \frac{1}{2}$  annehmen. Daher ergibt sich

$$\begin{aligned}\Delta E_{\ell + \frac{1}{2}} &= \ell \xi_{n\ell} && \text{für } j = \ell + \frac{1}{2} \\ \Delta E_{\ell - \frac{1}{2}} &= -(\ell + 1) \xi_{n\ell} && \text{für } j = \ell - \frac{1}{2}.\end{aligned} \quad (5.34)$$

Jedes Niveau mit gegebenen Quantenzahlen  $n, \ell$  spaltet daher in zwei Niveaus auf (ausgenommen für  $\ell = 0$ ), wobei der relative Abstand der aufgespaltenen Linien von der ursprünglichen nach (5.34) nur von  $\ell$  abhängt, während die absolute Größe durch die von  $n$  und  $\ell$  abhängige Radialfunktion  $\xi_{n\ell}(r)$  gegeben ist. Das ist in Fig. 43a, b illustriert. Unter (a) ist der allgemeine Fall gezeichnet, (b) zeigt als konkretes Beispiel die Aufspaltung des  $2 p$  Niveaus im Wasserstoff (vgl. Fig. 28). In diesem Teil der Figur

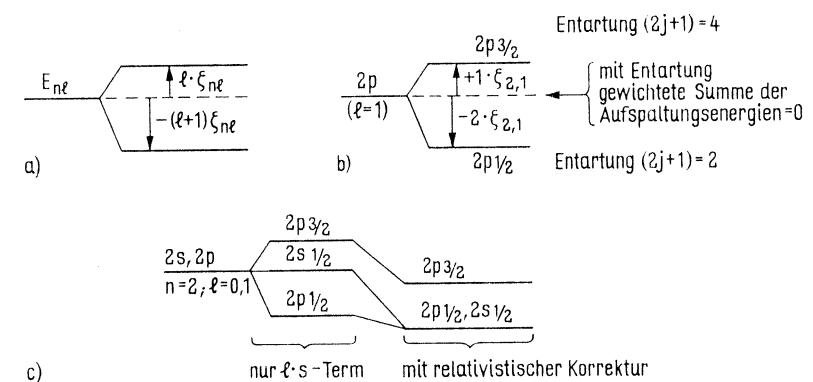


Fig. 43 Niveaupaltung bei der Feinstruktur a), b) ohne relativistische Effekte, c) mit relativistischer Behandlung

ist noch eine allgemeine Regel erläutert: wenn man die Aufspaltungsenergien mit der Entartung des Niveaus hinsichtlich der magnetischen Quantenzahl  $m_j$  gewichtet und addiert, dann ist die Summe gleich Null, d. h., der „Linienschwerpunkt“ ändert sich durch die Aufspaltung nicht. Das ist eine sogenannte „Summenregel“.

Die absolute Größe der Aufspaltung ergibt sich aus  $\zeta_{nl}$ . Durch Zusammenfassen der Gleichungen (5.33b), (5.28, zweiter Faktor) sowie (5.9) ergibt sich für ein Coulomb-Potential

$$\zeta_{nl} = \frac{\hbar^2}{2} \langle \xi(r) \rangle = \frac{Ze^2\hbar^2}{4m^2c^2} \int_0^\infty R_{nl}^* \frac{1}{r^3} R_{nl} r^2 dr. \quad (5.36)$$

Das Integral ist gleich dem Erwartungswert von  $1/r^3$  für die Wasserstofffunktionen  $u(r) = rR(r)$  (vgl. 3.23, 3.54). Es lässt sich für alle  $n, l \neq 0$  aus den erzeugenden Funktionen für die Radialfunktionen herleiten mit dem Ergebnis

$$\langle \frac{1}{r^3} \rangle_{ln} = \frac{Z^3}{a_0^3} \frac{1}{n^3 l(l + \frac{1}{2})(l + 1)}. \quad (5.37)$$

Mit  $a_0 = \hbar^2/e^2 m$  und  $\alpha = e^2/\hbar c$  ergibt sich nach Einsetzen in (5.36)

$$\zeta_{nl} = \frac{mc^2}{4} (Z\alpha)^4 \frac{1}{n^3 l(l + \frac{1}{2})(l + 1)}. \quad (5.38)$$

Das ist die Größe der energetischen Aufspaltung durch die Spin-Bahn-Kopplung für ein Coulomb-Potential ohne relativistische Korrekturen.

Die berechnete Dublettaufspaltung ist noch nicht in quantitativer Übereinstimmung mit dem Experiment. Wie wir zu Anfang abgeschätzt haben, beträgt sie etwa  $10^{-5}$  der Energie des niedrigsten angeregten Zustands. In dieser Größenordnung liegen aber auch die relativistischen Korrekturen. Für ein 10 eV Elektron ist  $(v^2/c^2) = 4 \cdot 10^{-5}$ . Wir müssen daher den relativistischen Charakter des Elektrons berücksichtigen. Eigentlich müssten wir dazu die Dirac-Gleichung benutzen. Aber für kleine Impulse liefert auch eine nicht-lorentzinvariante Näherung zur Schrödinger-Gleichung das richtige Ergebnis. Wir setzen in der Hamilton-Funktion statt

$$H = \frac{p^2}{2m} + V \quad \text{jetzt} \quad H = \sqrt{p^2 c^2 + m_0^2 c^4} - m_0 c^2 + V, \quad (5.39)$$

d. h., wir ziehen von der relativistischen Gesamtenergie die Ruheenergie  $m_0 c^2$  wieder ab, um die kinetische Energie zu erhalten. Wir entwickeln die Wurzel bis zum zweiten Glied nach  $\sqrt{1+x} = 1 + \frac{1}{2}x - \frac{1}{8}x^2 + \dots$  und erhalten

$$\begin{aligned} H &= m_0 c^2 \left[ 1 + \left( \frac{p^2}{m_0^2 c^2} \right) \right]^{\frac{1}{2}} - m_0 c^2 + V \\ &= m_0 c^2 \left\{ 1 + \frac{p^2}{2m_0^2 c^2} - \frac{1}{8} \frac{p^4}{m_0^4 c^4} \right\} - m_0 c^2 + V \\ &= \frac{p^2}{2m_0} - \frac{1}{8} \frac{p^4}{m_0^3 c^2} + V. \end{aligned} \quad (5.40)$$

Ohne den zweiten Term ist das gerade die nicht-relativistische Hamilton-Funktion. Der zweite Term ist sicher klein, da wir  $p \ll m_0 c$  vorausgesetzt haben und dies in unserem Falle auch erfüllt ist. Daher können wir ihn wieder als Störung nach (5.27) behandeln und den Erwartungswert

$$\Delta E_{\text{rel}} = - \int \psi_{nlm}^* \left( \frac{\hbar^4}{8m_0^3 c^2} \right) \Delta^2 \psi_{nlm} dr \quad (5.41)$$

als relativistische Korrektur zum früheren Ergebnis addieren. Beim Übergang zu (5.41) haben wir für  $p^2$  die Operatorform eingesetzt. Die Ausführung des Integrals mit Wasserstoffwellenfunktionen ergibt

$$\Delta E_{\text{rel}} = - \frac{mc^2}{2} (Z\alpha)^4 \left\{ \frac{1}{n^3 \left( l + \frac{1}{2} \right)} - \frac{3}{4n^4} \right\}. \quad (5.42)$$

Diese Korrektur hat interessanterweise den gleichen Koeffizienten wie (5.38). Das weist darauf hin, dass beide Effekte im Grunde die gleiche Wurzel haben, nämlich die relativistische Natur des Elektrons. In den Lösungen der Dirac-Gleichung sind sie auch beide automatisch enthalten. Wir addieren jetzt (5.38) und (5.42) und setzen  $j = l \pm \frac{1}{2}$ . Das ergibt die Feinstruktur-Aufspaltung

$$\Delta E_{\text{FS}} = \Delta E_{ls} + \Delta E_{\text{rel}} = - \frac{1}{2} mc^2 (Z\alpha)^4 \frac{1}{n^3} \left\{ \frac{1}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} \right\}. \quad (5.43)$$

Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit der Dirac-Theorie. Unter Benutzung der Termenergie (1.14)  $E_n = -mc^2(Z\alpha)^2/2 n^2$  können wir noch umschreiben in

$$\Delta E_{n,j} = E_n \cdot \frac{(Z\alpha)^2}{n} \left\{ \frac{1}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} \right\} \quad (5.44)$$

$$\text{oder} \quad E_{n,j} = E_n + \Delta E_{n,j} = E_n \left\{ 1 + \frac{(Z\alpha)^2}{n} \left( \frac{1}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} \right) \right\}. \quad (5.45)$$

Der zweite Term in der geschweiften Klammer lässt die relative Größe der Aufspaltungsenergie deutlich werden. Da der Faktor in runden Klammern mit den Quantenzahlen  $j$  und  $n$  im allgemeinen von der Größenordnung Eins ist, wird die Größe der Aufspaltung durch das Quadrat der dimensionslosen Feinstruktur-Konstanten  $\alpha$  bestimmt. Es ist

$$\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \approx \frac{1}{137}, \quad \alpha^2 = 5,3 \cdot 10^{-5}, \quad \frac{1}{\alpha^2} = 18770 \quad (5.46)$$

( $\alpha = e^2/hc$  gilt nur im Gaußschen System!). Die Größenordnung von  $\Delta E$  ist in Übereinstimmung mit unserer früheren Abschätzung. Die Konstante  $\alpha$ , die im Zusammenhang mit der Beschreibung der Feinstruktur nach der älteren Quantentheorie zuerst von Sommerfeld gebraucht wurde, hat große allgemeine Bedeutung. Sie kann als die Kopplungskonstante der elektromagnetischen Wechselwirkung in natürlichen Einheiten aufgefaßt werden. Auch ist beispielsweise die klassische Geschwindigkeit eines Elektrons auf der Bohrschen Bahn gerade  $v_{\text{Bohr}} = \alpha c$ .

Besonders interessant an den Formeln (5.43) bis (5.45) ist, daß nach Zusammenfassung der beiden Korrekturen das Ergebnis außer von  $n$  nur noch von der Quantenzahl  $j$  abhängt, aber nicht mehr von  $\ell$ . Das bedeutet das Auftreten einer neuen Entartung, da nun zum Beispiel die Terme  $2 p_{1/2}$  und  $2 s_{1/2}$  die gleiche Energie haben (der  $j$ -Wert ist als Index angehängt). Fig. 43c zeigt das endgültige Bild der Feinstrukturaufspaltung. Die ungestörten Terme  $2 s$  und  $2 p$  haben die gleiche Energie (vgl. wieder Fig. 28). Die Spin-Bahn-Kopplung wirkt nur auf den  $p$ -Term mit  $\ell = 1$ . Hinzunahme der relativistischen Korrektur wirkt auf beide, aber so, daß die Energie nur von  $j$  abhängt und jetzt  $2 p_{1/2}$  und  $2 s_{1/2}$  entartet sind. In Fig. 44 ist das neue Termschema des Wasserstoffs für die

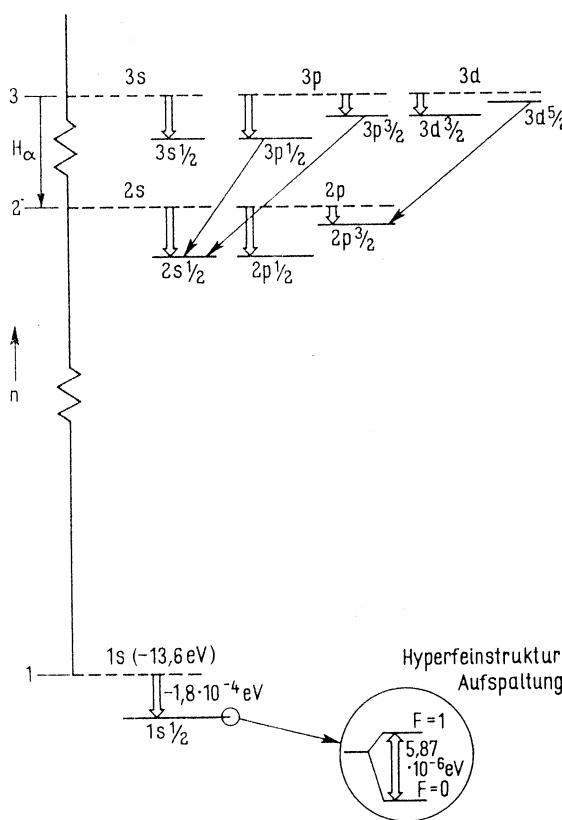


Fig. 44  
Feinstrukturaufspaltung der  $n = 1, 2, 3$  Zustände beim Wasserstoff. Nicht maßstäblich! Die energetische Verschiebung durch die Feinstruktur gegenüber den ursprünglichen Niveaus ist durch offene Pfeile angedeutet. Man beachte die Entartung nach  $j$ . Die durchgezogenen Pfeile sind Komponenten der  $H_{\alpha}$ -Linie (näheres in Fig. 51). Die Hyperfeinstrukturaufspaltung ist vergrößert eingzeichnet.

Hauptquantenzahlen bis  $n = 3$  gezeigt – aber nicht mehr maßstäblich. Einige Komponenten der  $H_{\alpha}$ -Linie ( $n = 3 \rightarrow n = 2$ ) sind eingezeichnet. Die Dirac-Theorie bestätigt, was der Ausdruck (5.43) formal enthält: auch der Grundzustand ist entsprechend  $j = \frac{1}{2}$  gegenüber der nicht-relativistischen Behandlung um  $1,8 \cdot 10^{-4}$  eV abgesenkt. Die experimentelle Beobachtung dieser Effekte erfordert hohe spektroskopische Auflösung. Vor dem Vergleich mit dem Experiment müssen jedoch noch weitere Effekte berücksichtigt werden, die in den nächsten zwei Abschnitten beschrieben werden.

### 5.3 Die Hyperfeinstruktur

Bis jetzt haben wir außer acht gelassen, daß auch das Proton, oder allgemeiner der Atomkern, ein magnetisches Moment hat, das in Wechselwirkung mit dem magnetischen Moment der Elektronenhülle treten kann. Den allgemeineren Fall eines komplexen Atoms wollen wir später behandeln (Abschn. 9.1) und uns hier zunächst wieder auf den Wasserstoff beschränken.

Wir beginnen wieder mit einer Abschätzung über die Größe der zu erwartenden Korrektur zu den Energieniveaus. Auch das Proton ist ein Teilchen mit Spin  $\frac{1}{2}$ . Sein magnetisches Moment sollte von der Größenordnung des Kernmagneton (4.11) sein, das wegen des Massenverhältnisses  $m_0/m_p$  1836 mal kleiner ist als das Bohrsche Magneton. Der durch Messung bestimmte g-Faktor des Protons ist allerdings „anomal“, er beträgt  $g_p = 5,58$ . Daher ist  $\mu_p = 2,79$  (nach 4.14). Das Verhältnis der magnetischen Momente von Elektron und Proton ist daher  $\mu_e/\mu_p = \mu_B/2,79 \mu_K = 658$ .

Das magnetische Moment des Protons ist also immer noch sehr viel kleiner als die magnetischen Momente von Elektronen-Spin oder Elektronen-Bahndrehimpuls. Wir können daher erwarten, daß die energetisch stärkere  $\vec{\chi} \cdot \vec{s}$  Kopplung erhalten bleibt und sich der Spinvektor des Protons relativ zum Vektor  $\vec{j}$  orientieren wird. Für den Wasserstoffgrundzustand mit  $\ell = 0$  schätzen wir die magnetische Energie ab als Wechselwirkungsenergie zweier Dipole mit  $\vec{\mu}_p$  und  $\vec{\mu}_e$  im Abstand  $a_0/2$  (das trägt dem größeren Gewicht kleiner Abstände bei der magnetischen Dipol-Dipol Wechselwirkung grob Rechnung). Für die magnetische Energie zweier klassischer Dipole gilt in praktischen Einheiten die Formel

$$E_m = (1,59 \cdot 10^{-11}) \mu_1 \mu_2 / r^3 \quad \mu \text{ in } \mu_B, r \text{ in } \text{\AA}, E \text{ in eV.}$$

Das gibt in unserem Falle

$$E_m \approx (1,59 \cdot 10^{-11}) 2,79 \cdot 1836 / (0,26)^3 = 4,6 \cdot 10^{-6} \text{ eV.}$$

Diese Energie ist wesentlich kleiner als die Spin-Bahn-Energie.

Zur quantitativen Behandlung schlagen wir einen anderen Weg ein. Da der Kern praktisch punktförmig ist im Vergleich zur Ausdehnung der Elektronendichte-Verteilung, können wir das vom Elektron erzeugte Magnetfeld als konstant im Bereich des Kernvolumens annehmen. Wir betrachten daher die magnetische Energie des Protons in dem von der Hülle

erzeugten Feld. Dieses Magnetfeld müssen wir zunächst angeben. Nach zeitlicher Mittelung über die Präzessionsbewegung von  $\vec{s}$  und  $\vec{\ell}$  wird das mittlere Feld  $\bar{B}_0$  in Richtung von  $\vec{j}$  stehen. Nehmen wir an,  $\vec{j}$  und daher auch  $\bar{B}_0$  zeige in z-Richtung. Da die x- und y-Komponenten von  $\vec{j}$  nicht beobachtbar sind, heißt das, genauer ausgedrückt, daß z die Richtung ist, bei der eine Messung von  $j_z$  den Erwartungswert  $j\hbar$  liefert. Die magnetische Feldstärke ist dementsprechend proportional zum Erwartungswert  $\bar{B}_0$  des zeitlichen Mittelwerts  $B_z$  für den Elektronenzustand mit  $m_j = j$ . Wir können daher für  $B_0$  setzen

$$\bar{B}_0 = \bar{B}_0 \frac{\vec{j}}{j\hbar} \quad \text{mit } \bar{B}_0 = \langle \psi_{j,m_j=j} | \bar{B}_z | \psi_{j,m_j=j} \rangle. \quad (5.47)$$

Die Größe  $\bar{B}_0$  läßt sich allerdings nur in sehr einfachen Fällen aus den Wellenfunktionen berechnen.

Mit dem magnetischen Moment des Protons  $\vec{\mu}_p$  ergibt sich damit die magnetische Energie

$$V_{HFS} = -\vec{\mu}_p \cdot \bar{B}_0. \quad (5.48)$$

Diese neue Wechselwirkungsenergie führt wieder, analog zur Wirkung der Spin-Bahn-Energie, zu einer Kopplung der Drehimpulsvektoren des Protons  $\vec{s}_p$  und des Elektrons  $\vec{j}$ . Die Vektorsumme, die wir  $\vec{F}$  nennen, ist die neue Konstante der Bewegung

$$\vec{F} = \vec{s}_p + \vec{j}. \quad (5.49)$$

Wie üblich muß  $\vec{F}$  den Drehimpulsregeln gehorchen, d. h. es gilt

$$\vec{F}^2 = \hbar^2 F(F+1); \quad F_z = m_F \hbar; \\ m_F = -F, -F+1, \dots, F \quad (\text{insgesamt } 2F+1 \text{ Werte}).$$

Speziell für den Grundzustand des Wasserstoffs gibt es nur 2 mögliche Werte für  $F$ , da Proton und Elektron beide den Spin  $\frac{1}{2}$  haben und sich die beiden Spins nur entweder parallel oder antiparallel stellen können. In Quantenzahlen heißt das

$$j = s = \frac{1}{2}, \quad s_p = \frac{1}{2}, \quad F = j \pm s_p$$

also  $F = 0$  (antiparallel) oder  $F = 1$  (parallel). Der Index p steht für das Proton.

Analog zu (4.41) schreiben wir für das magnetische Moment des Protons

$$\vec{\mu}_p = g_p \mu_K s_p / \hbar = \frac{\mu_p \mu_K}{\hbar} \frac{\vec{s}_p}{s_p},$$

wobei wir entsprechend (4.21)  $g_p = \mu_p / s_p$  eingeführt haben. Setzen wir dies in (5.48) ein, so ergibt sich

$$\begin{aligned} V_{HFS} &= -\vec{\mu}_p \cdot \bar{B}_0 = \frac{-\mu_p \mu_K}{s_p \hbar} \vec{s}_p \cdot \vec{j} \frac{\bar{B}_0}{j \hbar} \\ &= \frac{-\mu_p \mu_K \bar{B}_0}{s_p j \hbar^2} (\vec{s}_p \cdot \vec{j}) = \frac{-\mu_p \mu_K \bar{B}_0}{2 s_p j \hbar^2} (\vec{F}^2 - \vec{j}^2 - \vec{s}_p^2). \end{aligned} \quad (5.50)$$

Das Operatorprodukt  $(\vec{s}_p \cdot \vec{j})$  wurde, wie bei (5.31), durch Quadrieren der Identität  $\vec{F} = \vec{s}_p + \vec{j}$  erhalten. Da die Wechselwirkungsenergie sehr klein ist, dürfen wir sie sicher als Störung behandeln, und auch der nächste Schritt, der Übergang zum Erwartungswert, vollzieht sich ganz wie früher, indem wir uns Eigenfunktionen zum neuen Gesamtdrehimpuls  $\vec{F}$  konstruiert denken. Der Erwartungswert von  $\vec{F}^2$  ist dann  $\hbar^2 F(F+1)$  usw. Wir erhalten daher für die Hyperfeinstruktur-Aufspaltungsenergie

$$\Delta E_{HFS} = \langle V_{HFS} \rangle = \frac{A}{2} \{ F(F+1) - j(j+1) - s_p(s_p+1) \}, \quad (5.51)$$

$$\text{worin } A = \frac{-\mu_p \mu_K}{s_p j} \bar{B}_0.$$

Speziell für den Wasserstoffgrundzustand ist  $s_p = j = 1/2$  und aus A wird  $A_H = 4 \mu_p \mu_K \bar{B}_0$ . Für den Wasserstoffgrundzustand erhalten wir weiter aus (5.51)

$$\begin{aligned} \Delta E_{HFS}^{(1)} &= +\frac{A}{4} \quad \text{für } j = \frac{1}{2}, \quad s_p = \frac{1}{2}, \quad F = 1 \\ \Delta E_{HFS}^{(0)} &= -3 \frac{A}{4} \quad \text{für } j = \frac{1}{2}, \quad s_p = \frac{1}{2}, \quad F = 0 \end{aligned} \quad (5.52)$$

Die Größe A führt aus Gründen, die später deutlicher werden, den Namen Interval-Faktor<sup>1</sup>).

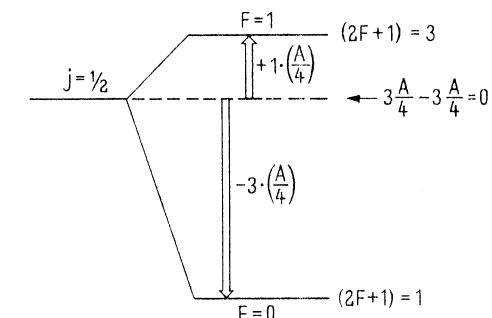


Fig. 45  
Hyperfeinstruktur-Aufspaltung beim Grundzustand des Wasserstoffs. Rechts ist gezeigt, daß die mit der Entartung gewichtete Summe der Aufspaltungsenergien gleich Null ist

Fig. 45 zeigt das sich hieraus ergebende Aufspaltungsbild. Wieder ist die mit der Entartung gewichtete Summe der magnetischen Energien gleich Null. Die Größe der Aufspaltung hängt vom Faktor A ab, der das Feld  $\bar{B}_0$  enthält. Es ist im allgemeinen Fall schwer zu

<sup>1</sup>) Der Index p bei  $s_p$  ist hier eigentlich unnötig, da die Spins von Proton und Elektron beide gleich  $1/2$  sind. Bei schwereren Atomen muß  $s_p$  jedoch durch die Spinquantenzahl I des Kerns ersetzt werden. Die hier gewählte Schreibweise erleichtert daher den Vergleich mit den Ausdrücken in Abschnitt 9.1.

berechnen. Für die einfachste Situation, den Grundzustand des Wasserstoffs, erhält man  $\bar{B}_0$  durch folgende Überlegung. Das Feld im Zentrum einer Kugel, deren Oberfläche gleichmäßig magnetisiert ist, lässt sich klassisch leicht berechnen. Es hängt nur von der Magnetisierung und nicht vom Radius ab und gilt daher für jede kugelsymmetrische Ladungsverteilung. Für eine s-Elektronenverteilung ist die Magnetisierung  $\vec{\Psi} = \mu_e |\psi_{n0}(0)|^2$ . Damit ergibt sich unter Verwendung von (4.20) das Feld  $B_0$

$$\bar{B}_0 = \frac{8\pi}{3} \Psi = g_s s \mu_B \frac{8\pi}{3} |\psi_{n0}(0)|^2. \quad (5.53)$$

Aus Tab. 4 entnimmt man

$$|\psi_{n0}(0)|^2 = \frac{Z^3}{\pi a_0^3 n^3}, \quad (5.54)$$

so daß man für den Grundzustand ( $n = 1, Z = 1$ ) erhält

$$A_H = 4 \mu_p \mu_K \mu_B \frac{8\pi}{3} |\psi_0|^2 = \frac{16 \mu_p \mu_K \mu_B}{3 a_0^3}, \quad (5.55)$$

die gesamte Aufspaltung beträgt gerade  $A_H$  (Fig. 45). Nach Einsetzen der Werte erhält man

$$\Delta E_{HFS} = A_H = 5,87 \cdot 10^{-6} \text{ eV}. \quad (5.56)$$

Übrigens entspricht dies unserer anfangs gemachten klassischen Abschätzung der Dipol-Dipol-Wechselwirkung.

Die Hyperfeinstruktur-Aufspaltung ist in Fig. 44 im vergrößerten Ausschnitt eingezzeichnet. Die zugehörige Übergangsfrequenz liegt im Mikrowellenbereich und lässt sich deshalb sehr genau vermessen (siehe auch Abschnitt 10.3). Man beobachtet eine Frequenz von 1420,4 MHz, entsprechend einer Wellenlänge von 21 cm. Dieser Übergang wird im Wasserstoff-Maser als Frequenzstandard benutzt (Abschn. 10.3). Er spielt auch in der Radioastronomie eine erhebliche Rolle, da die Ionosphäre im Bereich der 21 cm Linie für Radiowellen durchlässig ist.

Wenn man in (5.55) genaue Werte der Konstanten einsetzt, ergibt sich übrigens nicht ganz die beobachtete Frequenz, sondern 1418,9 MHz. Das war ein wichtiger Hinweis darauf, daß noch eine Korrektur fehlt. Sie besteht darin, daß der g-Faktor des Elektrons nicht exakt den Dirac-Wert  $g = 2$  hat. Über die Ursache müssen wir im nächsten Abschnitt sprechen.

#### 5.4 Quantenelektrodynamische Effekte, Lamb-Shift

Die in diesem Abschnitt zu besprechenden Effekte gehören insofern nur am Rande zur eigentlichen Atomphysik, als sie einerseits die generelle Struktur der elektromagnetischen Wechselwirkung betreffen, also übergreifenden Charakter haben, und andererseits in den Spektren so kleine Korrekturen liefern, daß sie nur in den allerpräzisesten Experimenten beobachtet werden können. Die grundsätzliche Bedeutung ist aber sehr groß. Wir müssen

uns, was die theoretischen Grundlagen betrifft, aufs Referieren beschränken und wollen dann hauptsächlich zwei wichtige Experimente besprechen.

Wie wir gesehen haben, ist die Beschreibung durch einen Teilchen-Welle Dualismus die einzige Möglichkeit, die Erscheinungen der Quantenphysik zu deuten. Wir haben das Elektron als Welle beschrieben, ohne seinen Teilchencharakter aufzugeben. Umgekehrt müssen wir den elektromagnetischen Wellen auch Teilchencharakter zuordnen. Der photoelektrische Effekt (Fig. 7) und der Compton-Effekt lassen sich am angemessensten als Stoßprozesse von Photonen der Energie  $\hbar\omega$  beschreiben. Die Behandlung der Quanteneigenschaften des elektromagnetischen Feldes ist Gegenstand der Quantenelektrodynamik. Sie geht davon aus, daß man in den Maxwell'schen Gleichungen die Ladungsdichte durch  $\rho = e |\psi(r)|^2$  und den Strom durch  $j = e \psi^* \vec{v} \psi$  ersetzt, bzw. durch die entsprechenden relativistischen Ausdrücke der Dirac-Gleichung. Diesen Weg können wir hier nicht verfolgen, aber wir können einige der Konsequenzen aufzählen. Wie kann man etwa das Coulomb-Gesetz im Teilchenbild beschreiben? Es zeigt sich, daß alle elektromagnetischen Wechselwirkungen zustande kommen durch Emission und Absorption von Quanten. Die Coulomb-Kraft nimmt dabei den Charakter einer „Austauschkraft“ an, verursacht durch den Austausch von Photonen. Ein geladenes Teilchen, ein Elektron etwa, emittiert und absorbiert ständig Quanten

$$e \rightarrow e + \text{Photon} \rightarrow e. \quad (5.57)$$

Das ist natürlich nur unter Verletzung des Energiesatzes möglich, die für eine sehr kurze Zeit nach  $\Delta W \Delta t \approx \hbar$  erlaubt ist. Die Energie des Photons ist dabei negativ und sein Impuls imaginär, man spricht von einem „virtuellen“ Photon. Ein Wechselwirkungsprozeß zwischen zwei Elektronen tritt auf, wenn ein virtuelles Photon ausgetauscht wird. In Fig. 46a ist das in einer Darstellung repräsentiert, die man Feynman-Graph nennt und die neben ihrer Anschaulichkeit zugleich eine Kurzschrift für die Rechenvorschriften darstellt, nach denen man die Amplitude für den Prozeß angeben kann.

Aus der Amplitude für den einfachen Austausch eines virtuellen Quants erhält man die charakteristische r-Abhängigkeit des Coulombschen Gesetzes. Als weiteres Beispiel zeigt Fig. 46b den Compton-Effekt, die Streuung eines Lichtquants an einem Elektron.

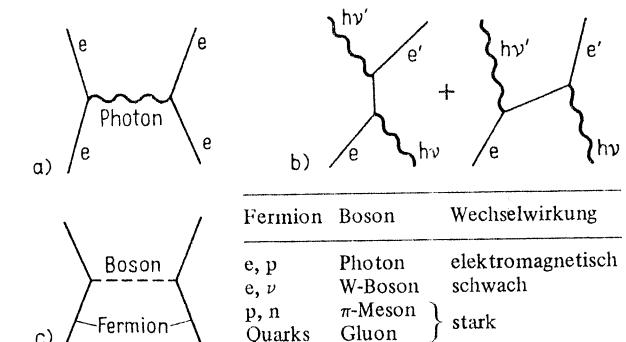


Fig. 46 Graphen für a) Coulombstreuung zweier Elektronen, b) Photon-Elektron-Streuung (Compton-Effekt), c) allgemeines Prinzip der Wechselwirkungen

ist, folgt somit

$$\oint p \, dq = \pi ab = 2\pi E \sqrt{\frac{m}{f}} = \frac{E}{\nu} \quad (106.6)$$

oder, wenn wir noch (106.2) beachten,

$$\oint p \, dq = nh. \quad (106.7)$$

Es bleibt uns nun nur noch ein letzter Schritt zu tun: Wir werden Gl. (106.7) als allgemeine Quantenbedingung für beliebige Systeme mit einem Freiheitsgrad ansehen, wobei wir aber jetzt unter  $q$  und  $p$  die *verallgemeinerte Koordinate* und den ihr entsprechenden *verallgemeinerten Impuls* verstehen.

Auf unser Modell des sich auf einer Kreisbahn bewegenden Elektrons angewandt, wählen wir als Koordinate zweckmäßig den Polarwinkel  $\varphi$ , der die Elektronenbewegung auf der Bahn charakterisiert. Der ihm entsprechende Impuls wird durch den Drehimpuls  $p_\varphi = mr^2\varphi$  gegeben [siehe Gl. (57.5)]. Setzen wir in (106.7)  $\varphi$  und  $p_\varphi$  an Stelle von  $p$  und  $q$  ein und beachten, daß nach dem Drehimpulssatz  $p_\varphi = \text{const}$  ist, so erhalten wir

$$nh = \oint p \, dq = \int_0^{2\pi} p_\varphi \, d\varphi = p_\varphi \int_0^{2\pi} d\varphi = 2\pi p_\varphi,$$

woraus sich sofort

$$p_\varphi = n \frac{h}{2\pi} \quad (106.8')$$

ergibt.

Dies ist die gesuchte „Quantisierungsvorschrift“ für Kreisbahnen: Von den nach der klassischen Mechanik möglichen Bahnen existieren in Wirklichkeit nur solche, bei denen der Drehimpuls ein ganzzahliges Vielfaches von  $h/2\pi$  ist. Die Größe  $h/2\pi$  ist also eine Art Quanteneinheit des Drehimpulses, sie wird üblicherweise mit  $\hbar$  bezeichnet. Gl. (106.8') nimmt dann die Form

$$p_\varphi = n\hbar \quad (106.9)$$

an.

Schopolsky : Atomphysik  
Bol 1

## § 107. Die Bohrsche Theorie

In diesem Paragraphen wollen wir uns auf die Betrachtung des sogenannten *wasserstoffähnlichen Atoms* beschränken, d. h. eines Systems, das aus einem Kern mit der Ladung  $+Ze$  ( $Z$  ganzzahlig) und einem Elektron besteht. Für  $Z = 1$  stellt ein solches System das eigentliche Wasserstoffatom dar, für  $Z = 2$  das einfach ionisierte Heliumatom  $\text{He}^+$ , für  $Z = 3$  das zweifach ionisierte Lithiumatom  $\text{Li}^{2+}$ , für  $Z = 4$  das Ion  $\text{Be}^{3+}$  usw.

Aus der kinetischen Gastheorie ist bekannt, daß der „Durchmesser“ der Atome von der Größenordnung  $10^{-8} \text{ cm}$  ist. Andererseits folgt aus den Rutherford'schen

Streuversuchen mit  $\alpha$ -Teilchen, daß das Coulombsche Gesetz mindestens bis zu Abständen der Größenordnung  $10^{-12}$  cm gilt, insbesondere also auch für die Wechselwirkung des Elektrons mit dem Kern. Die Kraft, mit der der Kern das Elektron anzieht, ist somit gleich der Coulomb-Kraft  $Ze^2/4\pi\varepsilon_0 r^2$ . Nehmen wir an, daß die Bewegung des Elektrons im Atom den Gesetzen der klassischen Mechanik unterworfen ist, so können wir alle Resultate auf unser Modell übertragen, die wir bei der Lösung des Kepler-Problems mit Hilfe der klassischen Mechanik erhalten haben (§ 51.); insbesondere ist die Gesamt- (kinetische + potentielle) Energie des Systems nach Gl. (51.19)

$$E = -\frac{Ze^2}{8\pi\varepsilon_0 a},$$

wobei  $a$  die große Halbachse der Ellipse oder in unserem Fall den Radius der Kreisbahn bedeutet. Nach dem dritten Keplerschen Gesetz (§ 51.) ist der Radius  $a$  mit der Umlaufzeit  $T$  durch die Beziehung (51.24),

$$\frac{a^3}{T^2} \equiv a^3 v^2 = \frac{Ze^2}{16\pi^3 \varepsilon_0 m},$$

verknüpft.<sup>1)</sup>

Die zweite Beziehung liefert die im vorigen Paragraphen aufgestellte Quantisierungsvorschrift (106.8):

$$p_\varphi = n\hbar.$$

Nach Definition gilt

$$p_\varphi = ma^2 \dot{\varphi} = ma^2 \omega = 2\pi m a^2 v, \quad (107.1)$$

mit (106.8) also

$$a^2 v = \frac{n\hbar}{2\pi m}. \quad (107.2)$$

Vergleicht man (107.2) mit (51.24), so erhält man

$$a = \frac{4\pi\varepsilon_0 n^2 \hbar^2}{m Z e^2}. \quad (107.3)$$

Für  $Z = 1$  und  $n = 1$  ergibt sich aus (107.3) der Radius der ersten Bohrschen Bahn (erster Bohrscher Radius) des Wasserstoffatoms

$$a_1 = \frac{4\pi\varepsilon_0 \hbar^2}{m e^2} = 0,529 \cdot 10^{-8} \text{ cm}. \quad (107.4)$$

<sup>1)</sup> Im Falle von *Kreisbahnen* kann die Beziehung (51.24) auch einfach abgeleitet werden, indem man die Coulomb-Kraft der Anziehung zwischen Kern und Elektron gleich der Zentrifugalkraft setzt. Es wird dann  $mv^2/a = Ze^2/a^2 4\pi\varepsilon_0$ , und wegen  $v = a\omega = 2\pi a\varepsilon$  folgt daraus unmittelbar  $a^3 v^3 = Ze^2 / 16\pi^3 \varepsilon_0 m$ .

Diese Kombination von universellen Konstanten wird auch später bei den Berechnungen häufig auftreten; wir werden sie stets mit  $a_1$  bezeichnen. Setzen wir (107.3) in (51.19) ein, so erhalten wir

$$E_n = -\frac{Ze^2}{8\pi\varepsilon_0 a} = -\frac{mZ^2e^4}{2n^2(4\pi\varepsilon_0\hbar)^2}. \quad (107.5)$$

Für  $n = 1, 2, 3, \dots$  durchläuft  $E_n$  die sämtlichen gequantelten Energiewerte  $E_1, E_2, E_3, \dots$

Aus der Frequenzbedingung  $hc\nu = E_n - E_k$  folgt jetzt mit den Werten für  $E_n$  und  $E_k$  aus (107.5) unmittelbar die verallgemeinerte Balmer-Formel für wasserstoffähnliche Atome in der Form

$$\nu = \frac{mZ^2e^4}{(4\pi\hbar)^3 \varepsilon_0^2 c} \left( \frac{1}{k^2} - \frac{1}{n^2} \right). \quad (107.6)$$

Der Fall  $Z = 1$  liefert die Balmer-Formel speziell für das Wasserstoffatom, und der Faktor vor der Klammer ist der gesuchte, nur durch universelle Konstanten bestimmte Ausdruck für die Rydberg-Konstante:

$$R_\infty = \frac{me^4}{(4\pi\hbar)^3 \varepsilon_0^2 c} = \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^3 c}. \quad (107.7)$$

Mit den neuesten, sehr genauen Werten der Konstanten in  $R_\infty$ ,

$$\begin{aligned} c &= 2,997925 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}, & \hbar &= 1,054592 \cdot 10^{-34} \text{ J s}, \\ e &= 1,602192 \cdot 10^{-19} \text{ C}, & m &= 9,109558 \cdot 10^{-31} \text{ kg} \end{aligned} \quad (107.8)$$

erhalten wir für  $R_\infty$  den theoretischen Wert

$$R_\infty = 109737,312 \text{ cm}^{-1}. \quad (107.9)$$

Empirisch ergab sich aus genauen spektroskopischen Messungen der Wert

$$R_H = 109677,581 \text{ cm}^{-1}. \quad (107.10)$$

Die Übereinstimmung zwischen den beiden Werten ist so gut, daß kein Zweifel an der Richtigkeit der Bohrschen Formel (107.5) für die Energieniveaus der wasserstoffähnlichen Atome mehr bestehen kann. In Wahrheit ist sie sogar noch besser als der unmittelbare Vergleich von (107.9) und (107.10) zeigt, da die beiden Werte ihrem Wesen nach einander nicht gleich sein können. Bei der Ableitung der Gl. (107.7) ist nämlich eine Annahme gemacht worden, die durch die modernen spektroskopischen Messungen nicht gerechtfertigt werden kann. Wir hatten dabei ja stillschweigend vorausgesetzt, daß der Kern des wasserstoffähnlichen Atoms ruht, während nach den Gesetzen der Mechanik eigentlich die Bewegung des Elektrons und des Kerns um ihren gemeinsamen Schwerpunkt betrachtet werden muß. Die Vereinfachung wäre vertretbar (siehe § 50.), wenn die Kernmasse als unendlich groß gegen die Elektronenmasse angesehen werden kann. In Wirklichkeit ist das Verhältnis der Masse des

Wasserstoffkerns zur Masse des Elektrons aber

$$\frac{M_H}{m} = 1836,1,$$

so daß es bei der großen Genauigkeit der heutigen spektroskopischen Messungen nicht mehr zulässig ist, die endliche Größe der Kernmasse zu vernachlässigen.

Berücksichtigen wir dies, dann ist es nicht schwer, eine entsprechende Korrektur anzubringen. Wie wir aus § 53. wissen, ist zur exakten Lösung des Zweikörperproblems für die Elektronenmasse in Gl. (107.5) die reduzierte Masse von Elektron und Kern

$$m' = \frac{mM_Z}{m + M_Z}$$

einzusetzen, wobei  $M_Z$  die Masse des Kerns mit der Ordnungszahl  $Z$  ist. Gl. (107.7) lautet dann

$$R_Z = \frac{m'e^4}{8\epsilon_0^2 h^3 c} = \frac{mM_Z e^4}{8\epsilon_0^2 h^3 c(m + M_Z)} = \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^3 c \left(1 + \frac{m}{M_Z}\right)} \quad (107.11)$$

Für Wasserstoff ist  $M_Z = M_H$  und damit

$$R_H = \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^3 c \left(1 + \frac{m}{M_H}\right)}. \quad (107.12)$$

Für  $M_Z \rightarrow \infty$  geht Gl. (107.11) in (107.7) über. Deshalb wurde die Rydberg-Konstante in (107.7) mit  $R_\infty$  bezeichnet. Gl. (107.12) nimmt dann die Form

$$R_H = \frac{R_\infty}{1 + \frac{m}{M_H}} \quad (107.13)$$

an, und allgemein wird

$$R_Z = \frac{R_\infty}{1 + \frac{m}{M_Z}}. \quad (107.14)$$

Mit Hilfe von Gl. (107.13) kann die Theorie auf folgende Weise endgültig verifiziert werden: Wir setzen in (107.13) den genauesten experimentellen Wert  $R_H = 109677,581 \text{ cm}^{-1}$  ein und berechnen  $R_\infty$ ; mit  $m/M_H = 1/1836,5$  erhalten wir

$$R_\infty = R_H \left(1 + \frac{m}{M_H}\right) = 109677,581 \left(1 + \frac{1}{1836,5}\right) \text{ cm}^{-1} = 109736,807 \text{ cm}^{-1}.$$

Der Vergleich mit (107.9) zeigt, daß die Übereinstimmung nichts zu wünschen übrig läßt.

## § 108. Die Pickering-Serie. Spektren wasserstoffähnlicher Ionen

Im Jahre 1897 entdeckte der Astronom PICKERING im Spektrum des Sterns  $\zeta$  Puppis eine Spektralserie, die sehr an die Balmer-Serie erinnerte. Mit der Geschichte dieser Serie ist einer der glänzendsten Erfolge der Quantentheorie verbunden. Die Abb. 163, in der beide Serien schematisch dargestellt sind, zeigt, daß die Linien der Pickering-Serie in zwei Gruppen zerlegt werden können: Die Linien der einen Gruppe stimmen nahezu mit den Linien der Balmer-Serie überein, während die dazwischenliegenden Linien der anderen Gruppe kein Analogon in der Balmer-Serie haben. RYDBERG zeigte, daß diese Serie durch die Balmer-Formel dargestellt werden kann, wobei die Laufzahl  $n$  jedoch sowohl ganz- wie auch halbzahlige Werte annimmt:

$$\tilde{\nu} = R \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (n = 2,5; 3; 3,5; \dots); \quad (108.1)$$

die ganzzahligen  $n$ -Werte entsprechen den mit den Balmerschen übereinstimmenden Linien, die halbzahligen den dazwischenliegenden.

Diese Linien in irdischem Wasserstoff zu erhalten, gelang auf keine Weise. Die Pickering-Serie wurde deshalb zunächst einem Wasserstoff zugeschrieben, der sich in den Sternen in irgendeinem besonderen Zustand befindet. Als es endlich gelang, diese Serie im Laborversuch zu beobachten, zeigte sich, daß für einen erfolgreichen Versuch dem Wasserstoff Helium beigemischt werden mußte. Diese Widersprüche erklärte BOHR, indem er annahm, daß die Pickering-Serie gar nicht dem Wasserstoff, sondern dem ionisierten Helium zugeschrieben werden muß. Da wegen (107.6)  $\tilde{\nu}$  proportional  $Z^2$  und für Helium  $Z = 2$  ist, haben wir für die Spektralserien des ionisierten Heliums  $\text{He}^+$  die Formel

$$\tilde{\nu} = 4R_{\text{He}} \left( \frac{1}{m^2} - \frac{1}{n'^2} \right) \quad (108.2)$$

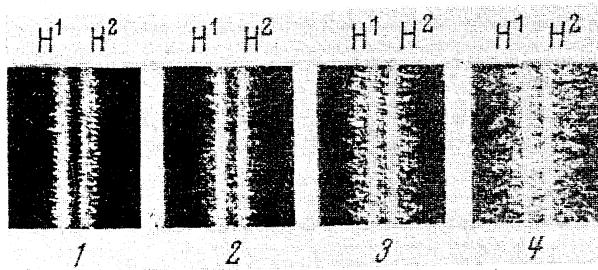


Abb. 163. Balmer- und Pickering-Serie  
Die Linien der Balmer-Serie sind durch längere Striche dargestellt.

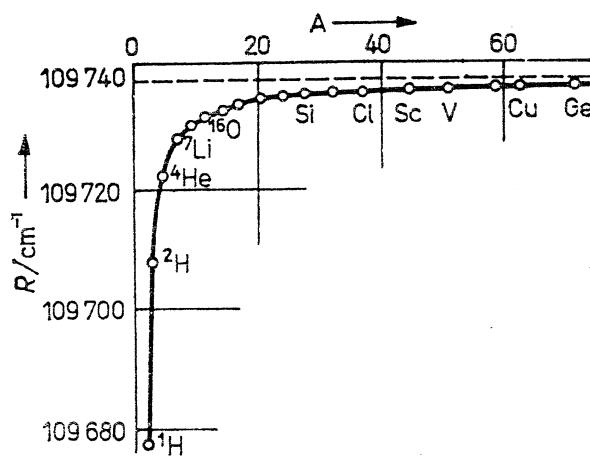


Abb. 164. Rydberg-Zahl in Abhängigkeit von der Massenzahl

zu benutzen. Setzen wir hier  $m = 4$ , so wird

$$\tilde{\nu} = 4R_{\text{He}} \left( \frac{1}{4^2} - \frac{1}{n'^2} \right) \quad (n' = 5, 6, \dots)$$

bzw.

$$\tilde{\nu} = R_{\text{He}} \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{\left(\frac{n'}{2}\right)^2} \right)$$

oder, wenn wir  $n'/2$  mit  $n$  bezeichnen,

$$\tilde{\nu} = R_{\text{He}} \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (n = 2,5; 3; 3,5; 4; \dots).$$

Dies ist aber gerade die Pickering-Serie. Da sich die Massen des Wasserstoffkerns und des Heliumkerns unterscheiden, ist die Rydberg-Zahl  $R_{\text{He}}$  etwas von  $R_{\text{H}}$  verschieden, und die Linien der Pickering-Serie für ganzzahlige  $n$  sind etwas gegen die Balmer-Linien des Wasserstoffs verschoben.

Tabelle 13

$n$	$\lambda_{\text{He}^+}/\text{\AA}$	$\lambda_{\text{H}}/\text{\AA}$
3	6560,1	6562,8 ( $\text{H}_\alpha$ )
3,5	5411,6	—
4	4859,3	4861,3 ( $\text{H}_\beta$ )
4,5	4561,6	—
5	4338,7	4340,5 ( $\text{H}_\gamma$ )
5,5	4199,9	—
6	4100,0	4101,7 ( $\text{H}_\delta$ )

Diese Vorhersage von BOHR wurde von PASCHEN bestätigt, der zeigte, daß die Pickering-Serie in reinem Helium ohne jeden Wasserstoff leicht beobachtet werden kann, nicht aber in reinem Wasserstoff, und daß die Linien dieser Serie für ganzzahlige  $n$  tatsächlich nach der violetten Seite gegen die Balmer-Linien verschoben sind, wie es nach der Gl. (108.2) zu erwarten ist. Tab. 13, in der die von PASCHEN genau gemessenen Wellenlängen im Spektrum des ionisierten Heliums und die Wellenlängen der Balmer-Serie des Wasserstoffs ( $n$  ganzzahlig) angeführt sind, zeigt diese Verschiebung sehr deutlich.

Die dem  $\text{He}^+$  folgenden wasserstoffähnlichen Ionen sind das zweifach ionisierte Lithium  $\text{Li}^{2+}$  ( $Z = 3$ ) und das dreifach ionisierte Beryllium  $\text{Be}^{3+}$  ( $Z = 4$ ). Ihre Spektralserien müssen den Formeln

$$\tilde{\nu} = 9R_{\text{Li}} \left( \frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right),$$

$$\tilde{\nu} = 16R_{\text{Be}} \left( \frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

entsprechen.

Die ersten Linien der Lyman-Serie ( $m = 1$ ) für diese Ionen konnten tatsächlich im ultravioletten Bereich des Spektrums gefunden werden.

In Abb. 164 ist die Änderung der Rydberg-Zahl in Abhängigkeit von der Kernmasse graphisch dargestellt.

### Übungen

1. Die Wellenlänge der ersten Linie der Lyman-Serie für ionisiertes Helium ist  $\lambda = 303,797 \text{ Å}$ .

Man bestimme

- die Rydberg-Zahl für die unendlich große Masse (Rydberg-Konstante),
- die Ionisierungsenergie des  $\text{He}^+$ -Ions in Elektronenvolt.

2. Im Spektrum der Ionen  $\text{Li}^{2+}$  und  $\text{Be}^{3+}$  wurden folgende Wellenlängen gemessen (in Å):

$\text{Li}^{2+}$	$\text{Be}^{3+}$
$n_1 = 1, n_2 = 2$	135,01
$n_1 = 1, n_2 = 3$	113,92

Man berechne die ersten drei Terme des  $\text{Li}^{2+}$ -Ions und die ersten beiden Terme des  $\text{Be}^{3+}$ .

## § 109. Anwendungen der Bohrschen Theorie.

### Die Entdeckung des schweren Wasserstoffisotops

Die Abhängigkeit der Rydberg-Konstante<sup>1)</sup> von der Masse des Kerns spielte bei der Entdeckung des schweren Wasserstoffisotops eine Rolle. Beim Rückblick auf die Etappen dieser Entdeckung werden wir an die Geschichte der Edelgase erinnert, die mit der Entdeckung des Argons begann und deren Anstoß bekanntlich die geringen Abweichungen zwischen dem Atomgewicht des atmosphärischen und des im Labor aus verschiedenen chemischen Verbindungen erhaltenen Stickstoffs waren. Die Entdeckung des schweren Wasserstoffisotops ist ein ausgezeichnetes Beispiel für die Bedeutung der exakten Bestimmung der Naturkonstanten und bestätigt sehr gut die scharfsinnige Bemerkung eines Naturforschers am Ausgang des 19. Jahrhunderts: „Wie viele Entdeckungen verbergen sich noch in der sechsten Dezimale hinter dem Komma!“

Die Entdeckungsgeschichte des schweren Wasserstoffisotops begann damit, daß die Atomgewichtsbestimmung des Wasserstoffs, die ASTON mit Hilfe seines Massenspektrographen ausführte, bezogen auf das Atomgewicht des Sauerstoffs, das nach Übereinkunft mit 16,00000 angenommen war, den Wert  $1,00778 \pm 0,000015$  ergab. Dies stimmte auffallend gut mit dem Atomgewicht des Wasserstoffs aus chemischen Bestimmungen ( $1,00777 \pm 0,00002$ ) überein.

Zu der Zeit, als diese Messungen durchgeführt wurden, waren keine Isotope des Sauerstoffs bekannt. Bald danach stellte man jedoch fest, daß der atmosphärische Sauerstoff ein Gemisch der beiden Isotope  $^{16}\text{O}$  und  $^{18}\text{O}$  mit der natürlichen relativen

<sup>1)</sup> Zweckmäßigerweise bezeichnet man nur  $R_\infty$  als *Rydberg-Konstante*, und die massenabhängigen  $R_Z$  als *Rydberg-Zahlen*. Im folgenden wird deshalb konsequenterweise stets Rydberg-Zahl geschrieben, der Index Z aber oft fortgelassen (Anm. d. dtsh. Red.).

Häufigkeit 630:1 ist.<sup>1)</sup> BIRGE und MENZEL erkannten bei der Berücksichtigung dieser Tatsache, daß die Übereinstimmung der Atomgewichte des Wasserstoffs aus der massenspektrographischen und der chemischen Bestimmung auf einem prinzipiellen Fehler beruhen mußte. Im Massenspektrographen entspricht jede Linie einem bestimmten Isotop. Der Linie mit der Masse 16,00000 muß deshalb das Sauerstoffisotop  $^{16}\text{O}$  zugeordnet werden, während bei den chemischen Bestimmungen die Masse 16 fälschlich dem Gemisch  $^{16}\text{O} + \frac{1}{630}^{18}\text{O}$  zugeschrieben wurde.<sup>1)</sup> Ordnet man

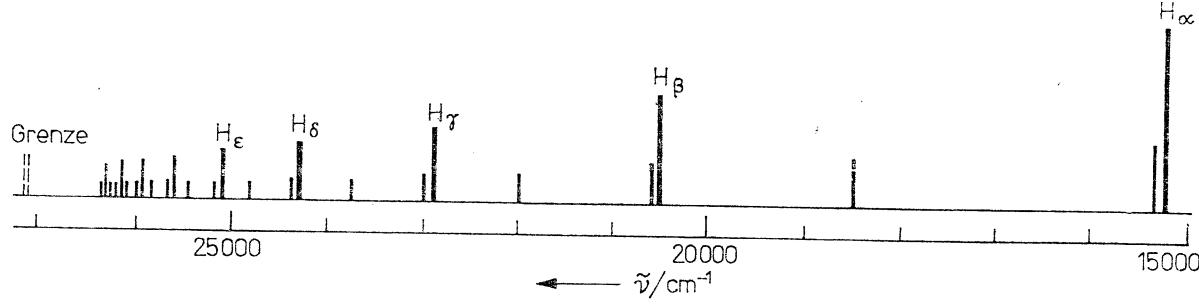


Abb. 165. Aufnahme der ersten 4 Linien der Lyman-Serie von leichtem und von schwerem Wasserstoff

aber der Sauerstofflinie im Massenspektrum die mittlere Masse des Sauerstoffs nach den chemischen Versuchen zu, d. h.  $^{16}\text{O} + \frac{1}{630}^{18}\text{O}$ , so ergibt sich für das Atomgewicht des Wasserstoffs der merklich kleinere Wert 1,00756. Diese Tatsache, daß das chemisch bestimmte Atomgewicht des Wasserstoffs um  $1,00777 - 1,00756 = 0,00021$ , d. h. um etwa 0,02% größer sein mußte, veranlaßte BIRGE und MENZEL zu der Hypothese, daß auch der Wasserstoff, mit dem es die Chemiker in ihren Versuchen zu tun haben, in Wirklichkeit ein Gemisch von wenigstens zwei Isotopen darstellt, eines leichten mit der Masse  $\approx 1$  und eines schweren mit der Masse  $\approx 2$ . Aus der Differenz des massenspektroskopisch und des chemisch bestimmten Atomgewichts ergab sich die relative Häufigkeit der Wasserstoffisotope zu  $^1\text{H} : ^2\text{H} = 4500 : 1$ .

Die Entdeckung des schweren Wasserstoffisotops mit der Masse 2 wurde durch das ungewöhnlich große Massenverhältnis der beiden Isotope begünstigt. Während der Massenunterschied von Isotopen im allgemeinen recht klein ist und sie so ähnliche Eigenschaften haben, daß eine Anreicherung eines bestimmten Isotops sehr schwer zu erreichen ist, ist im Falle des Wasserstoffisotops die Masse des einen Isotops doppelt so groß wie die des anderen. Infolgedessen unterscheiden sich ihre Eigenschaften relativ stark, und UREY und Mitarbeiter konnten diesen Massenunterschied ausnutzen, um schweren Wasserstoff künstlich anzureichern. Sie verdampften 3 l flüssigen Wasserstoff bei einem Druck von einigen Torr schnell bis auf einen Rückstand von Bruchteilen eines Kubikzentrimeters. Da die Verdampfungsgeschwindigkeit des leichten Isotops größer ist als die des schweren, reichert sich der schwere Wasserstoff im Verlaufe der Verdampfung im nichtverdampften Gemisch an. Der Rückstand wurde in ein Entladungsrohr gebracht und das Spektrum aufgenommen. Da die Rydberg-Zahl massenabhängig ist, war damit zu rechnen, daß die Linien im Spektrum des schweren Wasserstoffs in bezug auf die des leichten verschoben sind,

<sup>1)</sup> Siehe Tabelle 6, S. 82.