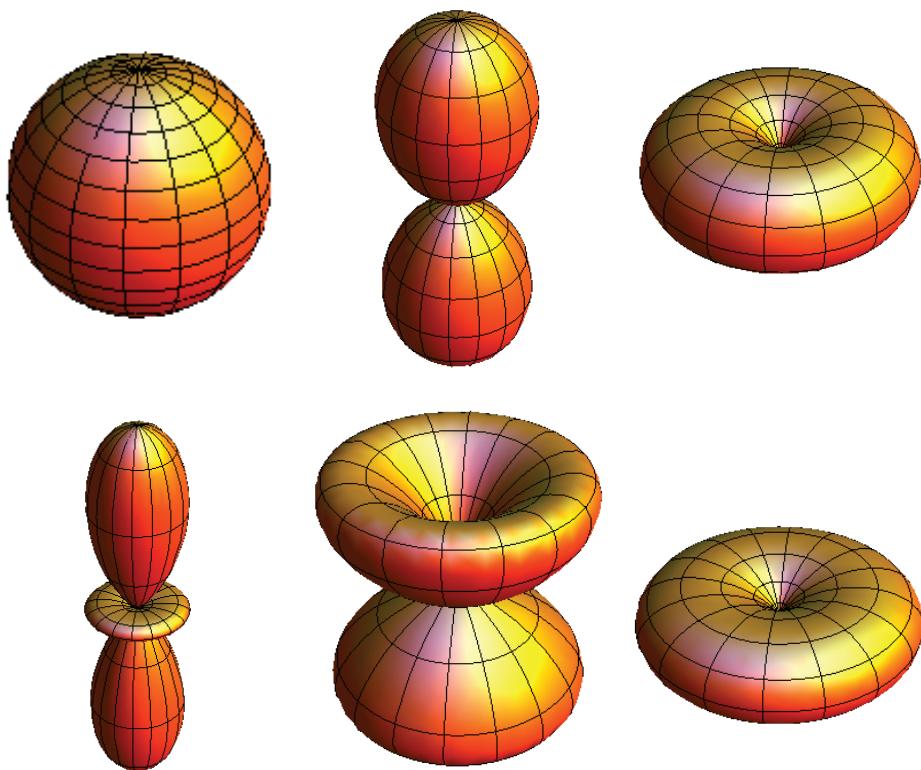


# Physik IV

## Einführung in die Quantenmechanik





# Inhaltsverzeichnis

<b>1 Welleneigenschaften von Licht</b>	<b>1</b>
1.1 Beugung am Einzelspalt . . . . .	3
1.1.1 Berechnung der elektrischen Feldstärke . . . . .	4
1.1.2 Berechnung der Intensität . . . . .	5
1.1.3 Eigenschaften der Intensitätsverteilung . . . . .	6
1.2 Beugung am Doppelspalt . . . . .	7
1.2.1 Berechnung der elektrischen Feldstärke . . . . .	7
1.2.2 Berechnung der Intensität . . . . .	8
1.2.3 Eigenschaften der Intensitätsverteilung . . . . .	8
1.3 Zusammenfassung . . . . .	10
<b>2 Der Photoeffekt</b>	<b>13</b>
2.1 Experimentelle Beobachtung des Photoeffekts . . . . .	13
2.1.1 Messung des Photoeffekts im Vakuum . . . . .	14
2.2 Erklärung des Photoeffekts . . . . .	17
2.2.1 Klassische Erwartung . . . . .	17
2.2.2 Erklärung nach Einstein . . . . .	18
2.3 Einzelphotonendetektoren . . . . .	19
2.4 Teilchen- und Wellencharakter . . . . .	20
2.4.1 Interferenz einzelner Photonen am Doppelspalt . . . . .	20
2.4.2 Statistische Interpretation . . . . .	21
2.5 Zusammenfassung . . . . .	23
<b>3 Inverser Photoeffekt</b>	<b>25</b>
3.1 Klassische Beschreibung der Bremsstrahlung . . . . .	25
3.2 Röntgen-Strahlung . . . . .	28
3.2.1 Funktionsweise einer Röntgen-Röhre . . . . .	28
3.3 Der thermoelektrische Effekt . . . . .	29
3.4 Beugung von Röntgen-Strahlung . . . . .	30
3.4.1 Wellenlängenmessungen mit künstlichen Gittern . . . . .	30
3.4.2 Bragg-Reflexion . . . . .	31
3.5 Messung des Spektrums einer Röntgen-Röhre . . . . .	35
3.6 Quantenmechanik des Inversen Photoeffekts . . . . .	37
3.7 Zusammenfassung . . . . .	39

<b>4 Der Impuls des Photons</b>	<b>41</b>
4.1 Der Strahlungsdruck . . . . .	41
4.2 Der Compton-Effekt . . . . .	44
4.2.1 Das Experiment von Compton . . . . .	44
4.2.2 Compton-Effekt mit Gammastrahlung . . . . .	46
4.2.3 Berechnung der Compton-Verschiebung . . . . .	46
4.2.4 Compton-Streuung und kohärente Streuung . . . . .	48
4.2.5 Unterschied zwischen Photoeffekt und Compton-Effekt . .	49
4.3 Zusammenfassung . . . . .	50
<b>5 Wärmestrahlung</b>	<b>51</b>
5.1 Hohlraumstrahlung - Strahlungsgleichgewicht . . . . .	51
5.2 Der schwarze Strahler . . . . .	52
5.3 Der eindimensionale schwarze Strahler . . . . .	53
5.3.1 Modenstruktur (Eigenschwingungen) eines 1D Körpers . .	53
5.3.2 Anzahl der möglichen Moden . . . . .	54
5.3.3 Spektrale Energiedichte . . . . .	55
5.3.4 Bestimmung der spektralen Energiedichte nach Planck . .	55
5.3.5 Das Stefan-Boltzmann-Gesetz (1D) . . . . .	57
5.4 Der dreidimensionale schwarze Strahler . . . . .	58
5.4.1 Moden des 3D Körpers . . . . .	58
5.4.2 Anzahl der möglichen Moden . . . . .	59
5.4.3 Spektrale Energiedichte . . . . .	60
5.4.4 Das Stefan-Boltzmann-Gesetz (3D) . . . . .	61
5.4.5 Das Wiensche Verschiebungsgesetz . . . . .	62
5.4.6 Emittierte Strahlungsleistung eines schwarzen Körpers . .	63
5.4.7 Die Sonne als Beispiel eines kugelsymmetrischen schwarzen Strahlers . . . . .	66
5.4.8 Emittierte Strahlungsleistung für reale Strahler . . . . .	67
5.5 Zusammenfassung . . . . .	68
<b>6 Materiewellen</b>	<b>71</b>
6.1 Experimenteller Nachweis der Materiewellen . . . . .	72
6.1.1 Beugung von Elektronenwellen . . . . .	72
6.1.2 Beugung von Neutronen . . . . .	75
6.2 Materiewellen und der klassische Grenzfall . . . . .	76
6.3 Die Wellenfunktion . . . . .	78
6.4 Wellenpakete . . . . .	79
6.4.1 Gruppen- und Phasengeschwindigkeit von Materiewellen .	80
6.5 Phasengeschwindigkeit und Brechung . . . . .	81
6.6 Die Dispersion von de Broglie-Wellen . . . . .	84
6.7 Zusammenfassung . . . . .	86
<b>7 Das Atom</b>	<b>89</b>
7.1 Die Atommasse . . . . .	89
7.2 Die Atomgrösse . . . . .	91
7.2.1 Streuexperimente . . . . .	91

7.2.2	Weitere Methoden zur Bestimmung der Atomgrösse . . . . .	93
7.2.3	Abbildungstechniken . . . . .	94
7.3	Das Periodensystem der Elemente . . . . .	95
7.4	Massenspektroskopie . . . . .	97
7.4.1	Parabelmethode nach Joseph John Thomson . . . . .	97
7.4.2	Verbesserungen der Parabelmethode . . . . .	99
7.4.3	Anwendungen der Massenspektroskopie . . . . .	99
7.5	Die Kernstruktur des Atoms . . . . .	100
7.5.1	Elektronen-Streuung . . . . .	100
7.5.2	Rutherford-Streuung und das Rutherfordsche Atommodell	101
7.5.3	Rutherfordsche Streuformel . . . . .	103
7.6	Zusammenfassung . . . . .	108
<b>8</b>	<b>Bohrsches Atommodell</b>	<b>111</b>
8.1	Atomare Spektren - Diskrete Energiewerte . . . . .	112
8.1.1	Typische Spektren . . . . .	113
8.1.2	Klassische Betrachtungen und die Stabilität von Atomen .	114
8.1.3	Spektrallinien und das Ritzsche Kombinationsprinzip .	115
8.2	Das Wasserstoffatom . . . . .	116
8.3	Bohrsches Atommodell des Wasserstoffatoms . . . . .	118
8.3.1	Alternative Formulierung des Bohrschen Atommodells .	122
8.3.2	Bemerkungen zum Bohrschen Atommodell . . . . .	123
8.4	Verallgemeinerung des Bohrschen Atommodells . . . . .	124
8.4.1	Das Bohrsche Atommodell für Ionen . . . . .	124
8.4.2	Berücksichtigung der Kernbewegung . . . . .	125
8.5	Erweiterung des Bohrschen Atommodells . . . . .	126
8.6	Grenzen des Bohr-Sommerfeld-Modells . . . . .	127
8.7	Rydberg-Atome . . . . .	127
8.8	Das Franck-Hertz-Experiment . . . . .	128
8.8.1	Aufbau und Messung . . . . .	128
8.8.2	Interpretation . . . . .	129
8.9	Einstein-Koeffizienten . . . . .	131
8.10	Zusammenfassung . . . . .	134
<b>9</b>	<b>Grundlagen der Quantenmechanik</b>	<b>137</b>
9.1	Das erste Postulat: Wellenfunktionen . . . . .	138
9.1.1	Beispiel: Teilchen im Potentialtopf . . . . .	139
9.1.2	Darstellung der Wellenfunktion im Impulsraum .	141
9.2	Die Heisenbergsche Unschärferelation . . . . .	142
9.2.1	Beispiel: Beugung einer Materiewelle am Spalt .	142
9.2.2	Definition Unschärfe . . . . .	143
9.2.3	Formulierung nach Heisenberg . . . . .	145
9.3	Operatoren . . . . .	146
9.3.1	Erwartungswerte von Ortskoordinate und Impuls .	146
9.3.2	Weitere wichtige Operatoren in Ortsraumdarstellung	149
9.3.3	Eigenschaften von Operatoren in der Quantenmechanik	153
9.4	Das zweite Postulat: Die Schrödinger-Gleichung . . . . .	157

9.4.1	Eigenschaften der Lösungen . . . . .	160
9.4.2	Beispiele von Lösungen der Schrödinger-Gleichung . . . . .	161
9.5	Eigenwerte und Eigenfunktionen . . . . .	176
9.5.1	Scharfe und unscharfe Werte von Observablen . . . . .	176
9.5.2	Eigenfunktionen und Eigenwerte von ausgewählten Operatoren . . . . .	180
9.5.3	Das dritte Postulat: Die quantenmechanische Messung . .	183
9.5.4	Simultane Eigenfunktionen zweier Operatoren . . . . .	184
9.5.5	Orthogonalität der Eigenfunktionen . . . . .	187
9.5.6	Linearkombinationen von Eigenfunktionen . . . . .	190
9.5.7	Entwicklung nach Eigenfunktionen . . . . .	193
9.6	Systeme mit vielen Freiheitsgraden . . . . .	194
9.7	Zusammenfassung . . . . .	194
<b>10</b>	<b>Harmonischer Oszillator</b>	<b>199</b>
10.1	Klassische Bewegungsgleichung . . . . .	199
10.2	Quantenmechanische Lösung . . . . .	201
10.2.1	Formulierung der Schrödinger-Gleichung . . . . .	201
10.2.2	Berechnung des Grundzustands . . . . .	203
10.2.3	Berechnung der restlichen Eigenzustände . . . . .	204
10.2.4	Zusammenfassung der Lösung - Hermite-Polynome . .	207
10.2.5	Die Nullpunktsenergie . . . . .	208
10.2.6	Kohärente Zustände . . . . .	209
10.3	Vergleich Klassisch - Quantenmechanik . . . . .	211
10.4	Zusammenfassung . . . . .	212
<b>11</b>	<b>Das Wasserstoffatom</b>	<b>215</b>
11.1	Die Schrödinger-Gleichung . . . . .	216
11.2	Lösung der Schrödinger-Gleichung . . . . .	218
11.2.1	Lösung für die Polarkomponente . . . . .	220
11.2.2	Gesamtlösung des winkelabhängigen Anteils der Wellenfunktion . . . . .	221
11.2.3	Lösung für die radiale Funktion . . . . .	225
11.2.4	Porträts einiger Eigenfunktionen des Wasserstoffatoms .	231
11.3	Zusammenfassung - Gesamtlösung . . . . .	233
<b>12</b>	<b>Der Zeeman-Effekt</b>	<b>237</b>
12.1	Historische Bemerkungen . . . . .	237
12.2	Semiklassisches Modell . . . . .	238
12.3	Quantenmechanische Betrachtung . . . . .	240
12.4	Das Spektrum des Wasserstoffatoms . . . . .	242
12.5	Zusammenfassung . . . . .	244
<b>13</b>	<b>Der Spin des Elektrons</b>	<b>245</b>
13.1	Experimentelle Beobachtungen . . . . .	245
13.1.1	Das Stern-Gerlach-Experiment . . . . .	246
13.2	Einbindung in die Quantenmechanik . . . . .	247

13.3 Die Pauli-Matrizen . . . . .	250
13.3.1 Leiteroperatoren . . . . .	252
13.4 Zusammenfassung . . . . .	252
<b>14 Die Spin-Bahn-Kopplung</b>	<b>255</b>
14.1 Semiklassisches Modell . . . . .	255
14.1.1 Größenordnung der Spin-Bahn-Kopplung . . . . .	257
14.2 Quantenmechanische Beschreibung . . . . .	258
14.2.1 Der Hamilton-Operator der Spin-Bahn-Kopplung . . . . .	259
14.2.2 Verknüpfung der Spinvariablen mit der Ortswellenfunktion	260
14.2.3 Der Gesamtdrehimpuls eines Elektronensystems . . . . .	263
14.2.4 Semiklassisches Modell der Spin-Bahn-Kopplung . . . . .	266
14.2.5 Rein quantenmechanische Betrachtung der Spin-Bahn-Kopplung	267
14.2.6 Die Feinstrukturaufspaltung des Wasserstoffatoms . . . . .	269
14.3 Der anomale Zeeman-Effekt . . . . .	272
14.4 Zusammenfassung . . . . .	274
<b>15 Elektronische (Dipol-) Übergänge</b>	<b>277</b>
15.1 Oszillierende Ladungsverteilungen . . . . .	278
15.1.1 Der quantenmechanische harmonische Oszillator . . . . .	278
15.1.2 Das Wasserstoffatom . . . . .	281
15.2 Absorption und Stimulierte Emission . . . . .	281
15.2.1 Lösung für schwache, streng monochromatische Strahlung	284
15.2.2 Lösung für schwache, nicht-monochromatische Strahlung	289
15.3 Auswahlregeln . . . . .	290
15.3.1 Auswahlregeln für den quantenmechanischen harmonischen Oszillator . . . . .	290
15.3.2 Auswahlregeln für Dipolübergänge im Wasserstoffatom	292
15.4 Zusammenfassung . . . . .	297
<b>16 Mehrelektronenatome</b>	<b>299</b>
16.1 Die Wellenfunktion . . . . .	299
16.1.1 Das vierte Postulat der Quantenmechanik . . . . .	299
16.1.2 Die Austauschsymmetrie . . . . .	300
16.2 Das Pauli-Prinzip . . . . .	303
16.3 Fermionen und Bosonen . . . . .	304
16.4 Der Aufbau von Mehrelektronenatomen . . . . .	304
16.4.1 Das Periodensystem der Elemente . . . . .	305
16.4.2 Gesamtbahndrehimpuls, Gesamtspin und Gesamtdrehimpuls . . . . .	308
16.4.3 Hundsche Regeln . . . . .	310
16.5 Zusammenfassung . . . . .	313
<b>17 Moleküle</b>	<b>317</b>
17.1 Bindungen in Molekülen . . . . .	317
17.1.1 Kovalente Bindung . . . . .	317
17.1.2 Ionenbindung . . . . .	318

17.2 Das Wasserstoffmolekülion . . . . .	318
17.3 Das Wasserstoffmolekül . . . . .	324
17.4 Komplexe Moleküle - Hybridisierung . . . . .	326
17.5 Molekülspektren . . . . .	328
17.5.1 Rotationsspektren . . . . .	328
17.5.2 Schwingungsspektren . . . . .	330
17.5.3 Fluoreszenz und Phosphoreszenz . . . . .	330
17.6 (Weiterführende) Literatur . . . . .	331
<b>18 Rastertunnelmikroskop</b>	<b>333</b>
18.1 Historische Entwicklung . . . . .	333
18.2 Funktionsweise . . . . .	335
18.3 Quellen . . . . .	339
18.4 Bilder . . . . .	340
<b>19 CCD-Detektor</b>	<b>343</b>
19.1 Die Erfindung des CCD-Detektors . . . . .	343
19.2 Funktionsweise . . . . .	344
19.2.1 Aufbau und Grundprinzip . . . . .	344
19.2.2 Typen . . . . .	345
19.2.3 Farbe . . . . .	346
19.2.4 Bildstörungen . . . . .	347
19.3 Quellen . . . . .	349
<b>A Gauss-Verteilung</b>	<b>351</b>
<b>B Heisenbergsche Unschärferelation</b>	<b>355</b>
B.1 Schwarzsche Ungleichung . . . . .	355
B.2 Herleitung . . . . .	356
B.3 Beispiel . . . . .	358
<b>C Beweis Gram-Schmidt</b>	<b>359</b>
<b>D Entwicklung einer Dreiecksfunktion</b>	<b>361</b>
<b>E Harm. Oszillator - Potenzreihenansatz</b>	<b>363</b>
<b>F Laplace-Operator</b>	<b>367</b>
<b>G Quadrat des Bahndrehimpulsoperators</b>	<b>373</b>
<b>H Berechnung Kommutatorrelationen</b>	<b>375</b>
<b>I Mathematische Funktionen</b>	<b>381</b>
I.1 Hermite-Polynome . . . . .	381
I.2 Legendre-Polynome . . . . .	382
I.3 Zugeordnete Legendre-Polynome . . . . .	383
I.4 Laguerre-Polynome . . . . .	384
I.5 Zugeordnete Laguerre-Polynome . . . . .	385

*INHALTSVERZEICHNIS*

ix

I.6 Kugelfunktionen . . . . .	386
<b>J Hamilton-Funktion im Magnetfeld</b>	<b>389</b>
<b>K Pauli-Matrizen</b>	<b>391</b>
<b>L Notation</b>	<b>395</b>
L.1 Notation . . . . .	395
L.2 Mathematische Symbole . . . . .	397
L.3 Abkürzungen . . . . .	397
L.4 Physikalische Einheiten . . . . .	397
L.5 Physikalischen Größen und deren Bezeichnung . . . . .	397
L.6 Physikalische Konstanten . . . . .	398
<b>M Nobelpreisliste</b>	<b>409</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>415</b>



## Kapitel 1

# Welleneigenschaften von Licht

Um einen ersten Einblick in die Natur der Quantenmechanik zu erlangen betrachten wir zunächst die Wellen- und Teilcheneigenschaften von elektromagnetischer Strahlung und wie diese in unterschiedlichen Experimenten zu Tage treten.

In der klassischen Elektrodynamik wird elektromagnetische Strahlung erfolgreich als Wellenphänomen beschrieben. Die Maxwell-Gleichungen erlauben es eine grosse Anzahl von Beobachtungen akkurat zu erklären. Ein klassisches Beispiel ist die Beugung von Licht an einem Einzelspalt oder die Interferenz von Licht an einem Doppelspalt. Diese Phänomene lassen sich durch die Welleneigenschaften von elektromagnetischer Strahlung vollständig beschreiben. In diesem Kapitel werden wir anhand einiger Beispiele noch einmal diskutieren unter welchen experimentellen Bedingungen Welleneigenschaften von Licht zu Tage treten. Diese Betrachtungen sind mitunter auch deswegen nützlich, da wir in späteren Kapiteln die Welleneigenschaften von Materie, die in ähnlichen Experimenten zum Vorschein kommen, betrachten werden.

Unter bestimmten experimentellen Bedingungen zeigt elektromagnetische Strahlung jedoch Eigenschaften, die sich nicht mehr mit klassischem Elektromagnetismus im Wellenbild erklären lassen. Zum Beispiel zeigt sich, dass die Energie, die von einer elektromagnetischen Welle transportiert wird, in Einheiten von einzelnen Photonen quantisiert ist. Des Weiteren kann man beobachten, dass diese Teilchen des Lichts, obwohl sie masselos sind, ebenfalls einen Impuls tragen.

Welche dieser Eigenschaften des Lichts nun beobachtet werden hängt sehr spezifisch von den Bedingungen ab unter welchen Experimente mit Licht durchgeführt werden.

Zur Einführung betrachten wir anhand eines generischen experimentellen Aufbaus zur Untersuchung der Eigenschaften von Licht (siehe Abb. 1.1) verschiedene Bedingungen, unter denen Wellen- oder Teilcheneigenschaften von Licht zu beobachten sind.

Der Aufbau besteht zunächst aus einer häufig als punktförmig approximierten Lichtquelle, die Licht der Wellenlänge  $\lambda$  (Frequenz  $\nu$ ) mit einer Intensität  $I$  (Leistung pro Fläche) isotrop in alle Richtungen des Raumes aussendet. Befindet sich die Lichtquelle im Brennpunkt einer Sammellinse der Brennweite  $f$ , so

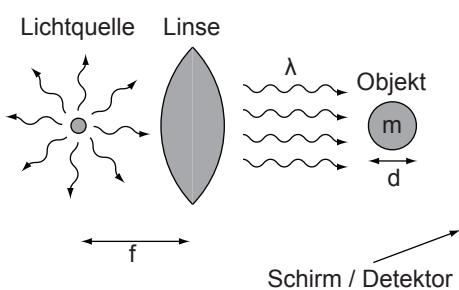


Abb. 1.1: Typischer Aufbau zur Untersuchung der Eigenschaften von Licht: Eine punktförmige, sich im Brennpunkt einer Sammellinse befindende Lichtquelle sendet Licht aus. Nach der Linse trifft dieses auf ein Objekt der Masse  $m$  und der Grösse  $d$  und wird schlussendlich auf einem Schirm oder einem Detektor registriert.

lässt sich das Licht hinter der Linse in guter Näherung als ebene elektromagnetische Welle beschreiben. Häufig wird dann die Wechselwirkung des so erzeugten Lichts mit einem Objekt von Interesse untersucht. Dieses Objekt könnte zum Beispiel ein Doppelspalt sein oder auch ein einfaches kugelförmiges Objekt mit Durchmesser  $d$  und Masse  $m$ . Nach der Wechselwirkung mit dem Objekt wird meist das Licht mit einem Schirm, oder einem anders gearteten Detektor, aufgefangen und die Intensität  $I$  der detektierten Strahlung als Funktion des Ortes dargestellt.

Bei der Durchführung und Interpretation von Experimenten dieser Art sind die experimentellen Bedingungen, die mitunter starken Einfluss auf die beobachtbaren physikalischen Phänomene haben, ausschlaggebend.

- In der **geometrischen Optik** beschreiben wir das Licht als geometrische Strahlen, die sich nach einfachen Prinzipien im Raum ausbreiten. Dabei nehmen wir meist an, dass die Wellenlänge des verwendeten Lichts  $\lambda$  viel kleiner ist als die Objekte mit denen es wechselwirkt.  $\lambda$  ist aber typischerweise gleichzeitig gross gegen atomare Längenskalen der relevanten Objekte. Ebenfalls nehmen wir realistischerweise an, dass die Massen  $m$  der im Experiment verwendeten Objekte so gross sind, dass das mit ihnen wechselwirkende Licht keinen nennenswerten Impuls auf die Objekte überträgt. Außerdem ist die Intensitätsverteilung des Lichts nach passieren der Apparatur nur mit endlich grosser Auflösung messbar. Dies führt dazu, dass Interferenz-<sup>1</sup> und Beugungsphänomene<sup>2</sup> in Abhängigkeit von der Wellenlänge des Lichts, von den geometrischen Eigenschaften des Strahlengangs und von der Ortsauflösung des Detektors meist nicht beobachtet werden können. In einem solch einfachen Fall ergibt sich die Intensitätsverteilung auf dem Schirm schlicht als geometrisches Schattenbild des Objekts.
- In der **Wellenoptik** betrachtet man den Fall, dass die Wellenlänge  $\lambda$  des verwendeten Lichts von ähnlicher Größenordnung sein kann wie die Abmessungen  $d$  des Objekts. In diesem Fall treten Interferenz- oder Beugungerscheinungen bei den Experimenten zu Tage, z.B. wenn Doppel-

<sup>1</sup>Unter Interferenz versteht man die Überlagerung von zwei oder mehr Wellen nach dem Superpositionsprinzip, d.h. die Wellen überlagern sich ohne sich gegenseitig zu beeinflussen. Mathematisch ausgedrückt heißt das: Die elektrische Feldstärke der resultierenden Welle ergibt sich durch Addition der elektrischen Feldstärken der Einzelwellen. Jedoch ergibt sich die Intensität der resultierenden Welle nicht aus den Intensitäten der Einzelwellen.

<sup>2</sup>Als Beugung bezeichnet man das Eindringen von Wellen in den geometrischen Schattenraum eines Objekts.

spalte oder Gitter als Objekte verwendet werden. Bei ausreichend grosser Ortsauflösung des Detektors, z.B. von der Grössenordnung  $\lambda$ , können Beugungerscheinungen z.B. auch an einem einzelnen kugelförmigen Objekt beobachtet werden. Dabei bemerken wir, dass die Masse  $m$  der im Experiment betrachteten Objekte immer noch gross ist, so dass der Impulsübertrag bei der Wechselwirkung mit Photonen vernachlässigt werden kann. Unter diesen Bedingungen zeigt das Licht klar die Eigenschaften elektromagnetischer Wellen.

- c) In der **Quantenoptik** betrachten wir nun die Situation, dass die Objekte, deren Wechselwirkung mit Licht wir beobachten, kleiner sind als die Wellenlänge des Lichts, d.h.  $d \ll \lambda$ , und die Masse  $m$  klein genug ist, so dass das Licht einen merkbaren Impuls auf das Objekt übertragen kann. In diesem Fall werden neue Effekte wie z.B. der Photoeffekt (siehe Kapitel 2) oder der Compton-Effekt (siehe Abschnitt 4.2) beobachtbar. Beim Photoeffekt werden durch die Wechselwirkung mit einzelnen Photonen einzelne Elektronen aus einem Material gelöst. Der Compton-Effekt beschreibt die Wechselwirkung zwischen einem Photon und einem freien Elektron. Es wird sich herausstellen, dass diese Wechselwirkung analog zur Wechselwirkung zwischen zwei Teilchen, bei der Energie- und Impulserhaltung gilt, betrachtet werden kann. Hier reicht eine klassische Beschreibung der Eigenschaften des Lichts im Wellenbild nicht mehr aus, um die auftretenden physikalischen Phänomene zu beschreiben. Mit solchen Situationen werden wir uns ausführlich in den nächsten Kapiteln befassen.

Zunächst werden wir anhand der Beugung am Einzelspalt (Abschnitt 1.1) und Doppelspalt (Abschnitt 1.2) das Verständnis der Welleneigenschaften des Lichts vertiefen.

## 1.1 Beugung am Einzelspalt

Wir untersuchen als erstes die Beugung einer elektromagnetischen Welle am Einzelspalt. Dabei betrachten wir den Fall, dass die Wellenlänge  $\lambda$  des Lichts ähnlich der Breite  $d$  des Einzelspalts ist. Das Ganze betrachten wir in der *Fraunhofer-Näherung* [1], d.h. wir nehmen an, dass die Abstände zwischen Lichtquelle und Beugungsobjekt, sowie zwischen Beugungsobjekt und Beobachtungsebene (Schirm) viel grösser sind als die Spaltbreite  $d$ , so dass einfallende und gebeugte Wellenfront als eben angesehen werden können. Wir können also in unseren Berechnungen von ebenen Wellen ausgehen. In der Praxis lässt sich dies am einfachsten dadurch erreichen, dass man eine Punktquelle in den Brennpunkt einer Sammellinse bringt und das Beugungsbild in der Brennebene einer zweiten Sammellinse registriert. Von einer solchen Anordnung (siehe Abb. 1.2) gehen wir in den folgenden Berechnungen aus.

Auf den Einzelspalt der Breite  $d$  trifft eine ebene elektromagnetische Welle mit einer elektrischen Feldstärke  $E_I$  der Form

$$E_I = E_{I0} e^{i(\omega t - kz)}, \quad (1.1)$$

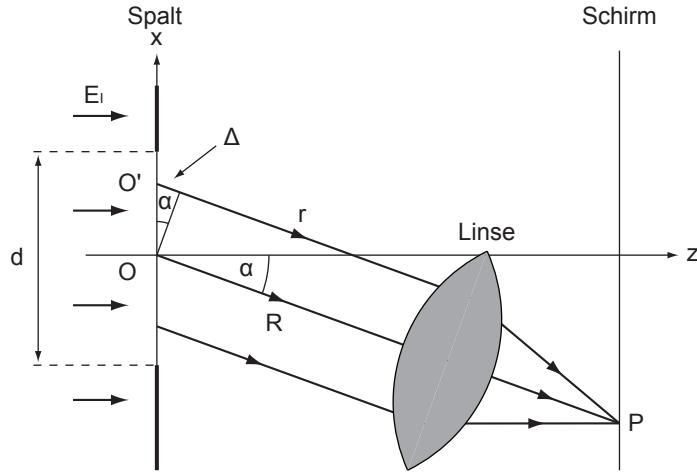


Abb. 1.2: Fraunhofer-Beugung am Einzelspalt: Eine ebene Welle  $E_I$  trifft auf einen Spalt der Breite  $d$  und wird auf einem Schirm registriert. Dabei befindet sich der jeweilige Beobachtungspunkt  $P$  im Brennpunkt einer Sammellinse.

wobei der Nullpunkt  $z = 0$  in der Ebene des Einzelspalts gewählt wird und  $E_{I0}$  die Amplitude,  $\omega = 2\pi\nu$  die Kreisfrequenz und  $k = 2\pi/\lambda$  die Wellenzahl des Lichts bezeichnen.

Wir berechnen nun die Amplitude  $E_P$  der elektrischen Feldstärke und die Intensität  $I_P$  des elektromagnetischen Feldes im Beobachtungspunkt  $P$ . Der Beobachtungspunkt  $P$  befindet sich dabei wie erwähnt in der Brennebene einer Sammellinse. Somit werden im Beobachtungspunkt  $P$  alle Parallelstrahlen, die von allen Punkten der Wellenfront des Einzelspalts ausgehen, fokussiert. Nach dem Huygens-Prinzip<sup>3</sup> sind diese Strahlen Teile von Elementarwellen, die von jedem Punkt des Einzelspalts ausgehen und in  $P$  entsprechend dem Superpositionsprinzip interferieren. Die Quellen dieser Elementarwellen (Huygens-Wellen) sind entlang des Einzelspalts kontinuierlich verteilt.

### 1.1.1 Berechnung der elektrischen Feldstärke

Der Beitrag  $dE_P$  einer Elementarwelle, die vom Punkt  $O'$  ausgeht, zur elektrischen Feldstärke im Punkt  $P$  beträgt

$$dE_P = E_{I0} e^{i(\omega t - \vec{k}\vec{r})}, \quad (1.2)$$

wobei  $E_{I0}$  die Amplitude der elektrischen Feldstärke der einfallenden ebenen Welle ist und  $r = |\vec{r}|$  der optische Weg zwischen  $O'$  und  $P$ . Verglichen mit dem Weg  $R$  zwischen  $O$  (Spaltmitte) und  $P$ , ist  $r$  in der besagten Näherung um den Gangunterschied  $\Delta$  grösser. Ausgedrückt in Abhängigkeit des Beugungswinkels  $\alpha$  und der Koordinate  $x$  am Spalt ergibt sich für den Gangunterschied

$$\Delta = x \sin \alpha. \quad (1.3)$$

Somit ergibt sich

$$dE_P = E_{I0} e^{i(\omega t - k(R + x \sin \alpha))}. \quad (1.4)$$

<sup>3</sup>Das Huygens-Prinzip besagt, dass jeder Punkt einer Wellenfront als Ausgangspunkt einer neuen Welle (Elementarwelle) betrachtet werden kann. Die neue Lage der Wellenfront ergibt sich durch Überlagerung (Superposition) sämtlicher Elementarwellen.

Die gesamte elektrische Feldstärke  $E_P$  im Punkt P ergibt sich dann durch Integration über alle Teilwellen des Einzelspalts

$$\begin{aligned}
 E_P &= \int_{-d/2}^{d/2} dE_P \ dx = E_{I0} e^{i(\omega t - kR)} \int_{-d/2}^{d/2} e^{-ikx \sin \alpha} \ dx \\
 &= E_{I0} e^{i(\omega t - kR)} \left. \frac{e^{-ikx \sin \alpha}}{-ik \sin \alpha} \right|_{-d/2}^{d/2} \\
 &= E_{I0} e^{i(\omega t - kR)} \frac{e^{ik \sin \alpha d/2} - e^{-ik \sin \alpha d/2}}{ik \sin \alpha} \\
 &= E_{I0} e^{i(\omega t - kR)} \frac{\sin(k \sin \alpha d/2)}{k \sin \alpha / 2} \\
 &= \underbrace{E_{I0} d}_{\equiv E_0} e^{i(\omega t - kR)} \frac{\sin \beta}{\beta}, \tag{1.5}
 \end{aligned}$$

wobei

$$\beta = k \sin \alpha \frac{d}{2} = \frac{\pi d}{\lambda} \sin \alpha \tag{1.6}$$

gerade der Phasendifferenz zwischen dem Strahl aus der Mitte und einem Strahl vom Rand des Einzelspalts entspricht oder in anderen Worten  $2\beta$  ist die Phasendifferenz zwischen den Randstrahlen.

Die physikalische elektrische Feldstärke entspricht dem Realteil dieser Funktion. Daher erhalten wir für die elektrische Feldstärke  $E_P$  im Beobachtungspunkt P

$$E_P = E_0 \frac{\sin \beta}{\beta} \cos(\omega t - kR). \tag{1.7}$$

### 1.1.2 Berechnung der Intensität

Die Intensität  $I_P$  ergibt sich durch zeitliche Mittelung des Quadrats der elektrischen Feldstärke  $E_P$  über die Periode  $T$  der Oszillation der Feldstärke

$$\begin{aligned}
 I_P &= \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} \langle E_P(t)^2 \rangle_T \\
 &= \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T E_P(t)^2 dt \\
 &= \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} E_0^2 \frac{\sin^2 \beta}{\beta^2} \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T \cos^2(\omega t - kR) dt \\
 &= \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} E_0^2 \frac{\sin^2 \beta}{\beta^2} \lim_{T \rightarrow \infty} \left( \frac{1}{2} + \frac{\sin(2kR)}{4\omega T} - \frac{\sin(2kR - 2\omega T)}{4\omega T} \right) \\
 &= \underbrace{\sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} \frac{E_0^2}{2}}_{\equiv I_0} \frac{\sin^2 \beta}{\beta^2}. \tag{1.8}
 \end{aligned}$$

### 1.1.3 Eigenschaften der Intensitätsverteilung

Die Intensität  $I_P$  und die elektrische Feldstärke  $E_P$  zeigen in Abhängigkeit von  $\beta = \frac{\pi d}{\lambda} \sin \alpha$  folgende Charakteristiken (siehe Abb. 1.3):

#### a) Hauptmaximum

Das Hauptmaximum tritt bei  $\alpha = 0$  auf. Dabei nimmt die elektrische Feldstärke  $E_P$  und die Intensität  $I_P$  jeweils den Wert ihrer Amplituden  $E_0$  bzw.  $I_0$  an.

#### b) Minima

Die Minima treten bei den Nullstellen von  $\sin \beta$  auf, d.h. wenn  $\beta$  ein ganzzahliges Vielfaches von  $\pi$  ist. Wir erhalten somit die folgende Bedingung für die Beugungsminima unter dem Winkel  $\alpha_{\min}$

$$\sin \alpha_{\min} = n \frac{\lambda}{d} \text{ mit } n \in \mathbb{Z} \setminus \{0\}. \quad (1.9)$$

Dies entspricht genau der Bedingung, dass der Gangunterschied zwischen den Rändern des gebeugten Strahls  $\Delta = d \sin(\alpha)$  einem ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge  $\lambda$  entspricht.

#### c) Nebenmaxima

Die Nebenmaxima folgen aus der Bedingung

$$\frac{d}{d\beta} \left( \frac{\sin \beta}{\beta} \right) = \frac{\beta \cos \beta - \sin \beta}{\beta^2} = 0. \quad (1.10)$$

Daraus ergibt sich folgende transzendente Gleichung, die z.B. graphisch gelöst werden kann

$$\beta = \tan \beta. \quad (1.11)$$

#### d) Relative Positionen der Minima und Maxima

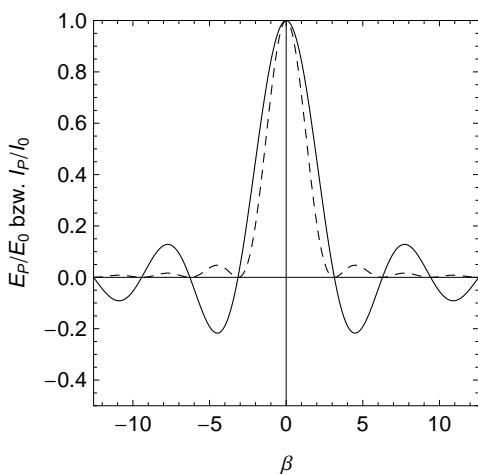


Abb. 1.3: Die normierte elektrische Feldstärke  $E_P/E_0$  (durchgezogene Linie) und die normierte Intensität  $I_P/I_0$  (gestrichelte Linie) für die Beugung am Einzelspalt gezeichnet als Funktion von  $\beta = \frac{\pi d}{\lambda} \sin \alpha$ . Auf die Eigenschaften der beiden Verteilungen wird im Text eingegangen.

Das Hauptmaximum befindet sich genau in der Mitte von zwei Minima gleicher Ordnung. Hingegen beobachtet man, dass die Nebenmaxima nicht genau in der Mitte zwischen den benachbarten Minima zu liegen kommen. Die numerische Lösung der transzendenten Gleichung (1.11) ergibt jedoch, dass mit zunehmendem  $\beta$  die Nebenmaxima immer näher in die Mitte rücken: Für das erste Nebenmaximum erhält man  $\beta = 1.43\pi$  statt  $1.5\pi$  für die Mitte, beim zweiten  $2.46\pi$  statt  $2.5\pi$ , beim dritten  $3.47\pi$  statt  $3.5\pi$ , usw..

#### Bemerkung:

Das Beugungsmuster (elektrische Feldstärke und Intensität) lässt sich auch durch die Fourier-Transformation der Spaltfunktion bestimmen. Für genauere Ausführungen wird auf weiterführende Literatur verwiesen [1].

## 1.2 Beugung am Doppelspalt

Auch bei der Beugung am Doppelspalt (siehe Abb. 1.4) soll gelten, dass die Wellenlänge  $\lambda$  des Lichts ähnlich der Breite  $d$  der Einzelspalte ist. Weiter betrachten wir das Ganze wiederum in der Fraunhofer-Näherung, d.h. wir nehmen an, dass die Abstände zwischen Lichtquelle und Beugungsobjekt, sowie zwischen Beugungsobjekt und Beobachtungsebene (Schirm) viel grösser sind als die Einzelspaltbreite  $d$  und der Abstand zwischen den Einzelspalten  $a$ . Daher können wir wiederum von ebenen Wellen ausgehen.

Ausgehend von den Resultaten zur Beugung am Einzelspalt, bestimmen wir nun wiederum die elektrische Feldstärke  $E$  und die Intensität  $I$  auf dem Schirm.

### 1.2.1 Berechnung der elektrischen Feldstärke

Die elektrische Feldstärke für den Doppelspalt erhalten wir durch Addition der elektrischen Feldstärken der Einzelspalte unter Berücksichtigung der entsprechenden Phasenverschiebungen. Abb. 1.4 entnehmen wir, dass alle Wellen, die von dem bei  $x = a/2$  gelegenen oberen Einzelspalt ausgehen, einen um  $\Delta = a/2 \sin \alpha$  geringeren optischen Weg gegenüber eines fiktiven Einzelspalts

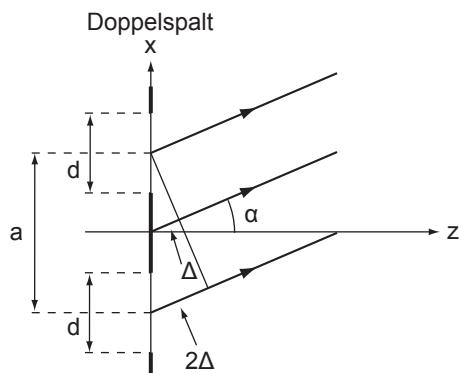


Abb. 1.4: Fraunhofer-Beugung am Doppelspalt: Die Breite eines Einzelspalts wird mit  $d$  und der Abstand zwischen den Einzelspalten mit  $a$  bezeichnet.

bei  $x = 0$  zurücklegen. Damit erhält die gesamte vom oberen Einzelpalt ausgehende elektrische Feldstärke  $E_1$  eine zusätzliche Phase von

$$\varphi = -k\Delta = \frac{1}{2}ka \sin \alpha = \frac{\pi a}{\lambda} \sin \alpha. \quad (1.12)$$

Daher erhalten wir

$$E_1 = E_P e^{i\varphi}, \quad (1.13)$$

wobei  $E_P$  die elektrische Feldstärke des Einzelpalts ist. Analog erhalten wir für die elektrische Feldstärke  $E_2$  des unteren Einzelpalts

$$E_2 = E_P e^{-i\varphi}. \quad (1.14)$$

Daraus ergibt sich unter Verwendung von Gl. (1.7) für die elektrische Feldstärke  $E$  des Doppelpalts

$$\begin{aligned} E &= E_1 + E_2 \\ &= E_P e^{i\varphi} + E_P e^{-i\varphi} \\ &= 2 E_P \cos \varphi \\ &= 2 E_0 \frac{\sin \beta}{\beta} \cos(\omega t - kR) \cos \varphi. \end{aligned} \quad (1.15)$$

### 1.2.2 Berechnung der Intensität

Die Intensität  $I$  für den Doppelpalt ergibt sich (analog zur Berechnung für den Einzelpalt) durch zeitliche Mittelung des Quadrats der elektrischen Feldstärke  $E$  über die Periode  $T$  der Oszillation der Feldstärke

$$\begin{aligned} I &= \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} \langle E(t)^2 \rangle_T \\ &= \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T E(t)^2 dt \\ &= 4 \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} E_0^2 \frac{\sin^2 \beta}{\beta^2} \cos^2 \varphi \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T \cos^2(\omega t - kR) dt \\ &= 4 I_0 \frac{\sin^2 \beta}{\beta^2} \cos^2 \varphi, \end{aligned} \quad (1.16)$$

wobei  $I_0$  der beim Beugungswinkel  $\alpha = 0$  gemessene Wert für den Einzelpalt ist.

### 1.2.3 Eigenschaften der Intensitätsverteilung

Die Intensität  $I$  und die elektrische Feldstärke  $E$  zeigen in Abhängigkeit von  $\beta = \frac{\pi d}{\lambda} \sin \alpha$  folgende Charakteristiken (siehe Abb. 1.5):

#### a) Spalt- und Strukturfaktor

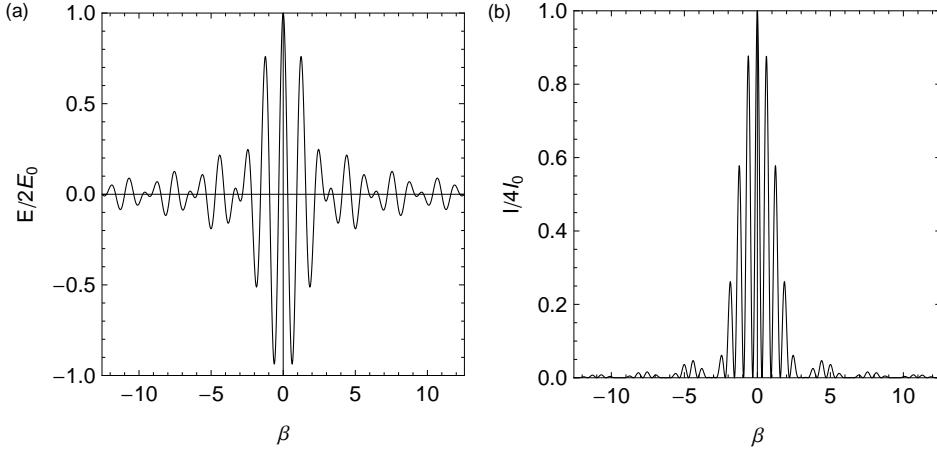


Abb. 1.5: (a) Die normierte elektrische Feldstärke  $E/2E_0$  als Funktion von  $\beta$  gezeichnet für  $a = 5d$ , d.h.  $\varphi = 5\beta$ . (b) Die normierte Intensität  $I/4I_0$  als Funktion von  $\beta$  gezeichnet für  $a = 5d$ , d.h.  $\varphi = 5\beta$ . Auf die Eigenschaften der beiden Verteilungen wird im Text eingegangen.

Wir führen als erstes zwei neue Begriffe ein. Dazu schreiben wir die elektrische Feldstärke  $E$  und die Intensität  $I$  in der Form

$$E = E_0 \cdot F \cdot G, \quad (1.17)$$

$$I = I_0 \cdot F^2 \cdot G^2, \quad (1.18)$$

wobei  $F = \sin \beta / \beta$  als *Spaltfaktor* und  $G = 2 \cos \varphi$  als *Strukturfaktor* bezeichnet werden. Die Quadrate der beiden Größen heißen *Spaltfunktion* bzw. *Strukturfunktion*. Die Strukturfunktion  $G^2$  hängt nur vom Abstand  $a$  und nicht von der Breite  $d$  der Einzelpalte ab. Betrachtet man nur die Größe  $I_0 \cdot G^2$  ohne die Spaltfunktion  $F^2$  dann entspricht dieser Ausdruck der Intensitätsverteilung, falls von den beiden Einzelpalten nur jeweils eine Elementarwelle ausgehen würde. Dies ist der Fall beim sogenannten *Youngschen Doppelspaltversuch*. Bei einem Doppelspalt mit endlichen Breiten  $d$  treten auch Interferenzen zwischen den Elementarwellen eines Einzelpalts auf. Diese werden durch die Spaltfunktion  $F^2$  berücksichtigt.

### b) Maxima

Doppelspaltmaxima treten unter der Bedingung  $\varphi = m\pi$  ( $m \in \mathbb{Z}$ ) auf. D.h. für den Beugungswinkel  $\alpha_{d,\max}$  bei den Maxima gilt

$$\sin \alpha_{d,\max} = m \frac{\lambda}{a} \text{ mit } m \in \mathbb{Z}. \quad (1.19)$$

Für die Winkel  $\alpha_{e,\min}$  der Einzelpaltminima gilt nach Gl. (1.9):

$$\sin \alpha_{e,\min} = n \frac{\lambda}{d} \text{ mit } n \in \mathbb{Z} \setminus \{0\}. \quad (1.20)$$

Fallen nun die Winkel für ein Doppelspaltmaximum und ein Einzelpaltminimum zusammen, dann wird das entsprechende Maximum unterdrückt.

Aus (1.19) und (1.20) ergibt sich als Bedingung für fehlende Beugungsmaxima

$$\frac{m}{n} = \frac{a}{d}. \quad (1.21)$$

Da  $m$  und  $n$  ganzzahlig sind, kommt es somit zur Auslöschung von Doppelspaltmaxima für rationale Verhältnisse von Einzelpaltbreite  $d$  und Einzelpaltabstand  $a$ . In unserem Beispiel in Abb. 1.5 ( $a = 5d$ ) werden somit die Ordnungen  $m = \pm 5, \pm 10, \pm 15, \dots$  unterdrückt.

Falls nun  $d = a$  ist gilt nach (1.21)  $m = n$  und es werden somit bis auf  $m = 0$  alle Doppelspaltmaxima unterdrückt. Dies ist so zu verstehen, dass für  $d = a$  die beiden Einzelpalte der Breite  $d$  zu einem Einzelpalt der Breite  $2d$  vereinigt werden und nur das Beugungsbild eines Einzelpalts beobachtbar ist.

### c) Minima

Doppelspaltminima treten unter der Bedingung  $\varphi = \frac{(2m+1)}{2}\pi$  ( $m \in \mathbb{Z}$ ) auf. D.h. für den Beugungswinkel  $\alpha_{d,\min}$  bei den Minima gilt

$$\sin \alpha_{d,\min} = \frac{(2m+1)}{2} \frac{\lambda}{a} \text{ mit } m \in \mathbb{Z}. \quad (1.22)$$

## 1.3 Zusammenfassung

Hier nochmals die wichtigsten Resultate für die Beugung am Einzel- und Doppelspalt in der Übersicht:

### **Einzelpalt** (siehe Abb. 1.2)

1. Elektrische Feldstärke

$$E_P = E_0 \frac{\sin \beta}{\beta} \cos(\omega t - kR). \quad (1.23)$$

2. Intensität

$$I_P = I_0 \frac{\sin^2 \beta}{\beta^2}. \quad (1.24)$$

3. Beugungswinkel  $\alpha_{h,\max}$  Hauptmaximum

$$\alpha_{h,\max} = 0. \quad (1.25)$$

4. Beugungswinkel  $\alpha_{\min}$  Minima

$$\sin \alpha_{\min} = n \frac{\lambda}{d} \text{ mit } n \in \mathbb{Z} \setminus \{0\}. \quad (1.26)$$

5. Beugungswinkel  $\alpha_{n,\max}$  Nebenmaxima

$$\frac{\pi d}{\lambda} \sin \alpha_{n,\max} = \tan \left( \frac{\pi d}{\lambda} \sin \alpha_{n,\max} \right). \quad (1.27)$$

**Doppelspalt** (siehe Abb. 1.4)

1. Elektrische Feldstärke

$$E = 2 E_0 \frac{\sin \beta}{\beta} \cos(\omega t - kR) \cos \varphi. \quad (1.28)$$

2. Intensität

$$I = 4 I_0 \frac{\sin^2 \beta}{\beta^2} \cos^2 \varphi. \quad (1.29)$$

3. Spalt- und Strukturfaktor

$$E = E_0 \cdot F \cdot G, \quad (1.30)$$

$$I = I_0 \cdot F^2 \cdot G^2. \quad (1.31)$$

$F = \sin \beta / \beta$ : Spaltfaktor,  $G = 2 \cos \varphi$ : Strukturfaktor.

4. Beugungswinkel  $\alpha_{d,\max}$  Maxima

$$\sin \alpha_{d,\max} = m \frac{\lambda}{a} \text{ mit } m \in \mathbb{Z}. \quad (1.32)$$

Unterdrückt durch Einzelpaltminima falls

$$\frac{m}{n} = \frac{a}{d} \text{ mit } n \in \mathbb{Z} \setminus \{0\}, m \in \mathbb{Z}. \quad (1.33)$$

5. Beugungswinkel  $\alpha_{d,\min}$  Minima

$$\sin \alpha_{d,\min} = \frac{(2m+1)}{2} \frac{\lambda}{a} \text{ mit } m \in \mathbb{Z}. \quad (1.34)$$



## Kapitel 2

# Der Photoeffekt

In Kapitel 1 haben wir betrachtet wie Welleneigenschaften von Licht in Interferenz- und Beugungsexperimenten zu Tage treten. In diesem Kapitel betrachten wir den Photoeffekt, der im klassischen Wellenbild des Lichts nicht zu erklären ist. Der Photoeffekt zeigt, dass Licht ebenfalls Teilchencharakter aufweist, nämlich, dass die Energie elektromagnetischer Strahlung quantisiert ist.

### 2.1 Experimentelle Beobachtung des Photoeffekts

Der Photoeffekt wurde erstmals 1839 von Alexandre Edmond Becquerel beobachtet. 1886 führten Heinrich Hertz und sein Assistent Wilhelm Hallwachs dann erste systematische Untersuchungen durch. Philipp Lenard untersuchte dann 1900 als erster quantitativ den Photoeffekt in einer Hochvakuumapparatur.

Wir untersuchen zunächst anhand eines Versuchs, den Hallwachs um 1888 durchführte, den Photoeffekt (siehe Abb. 2.1). Eine Zinkplatte, die zuvor mit einer Spannungsquelle positiv oder negativ aufgeladen wurde, wird mit dem weissen Licht einer Bogenlampe bestrahlt. Das Licht passiert gegebenenfalls vor dem Auftreffen auf die Zinkplatte einen Filter (z.B. Fensterglas oder eine Quarzscheibe). Die Ladung der Zinkplatte wird während des Versuchs mit einem Elektrometer<sup>1</sup> gemessen.

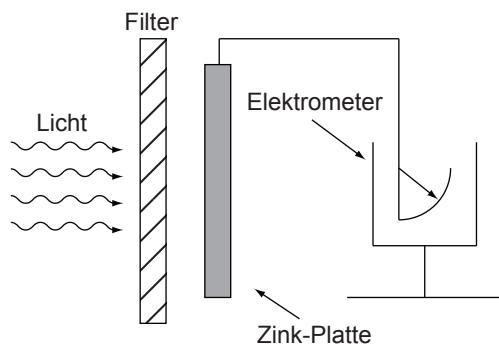


Abb. 2.1: Photoeffektexperiment von Hallwachs um 1888: Eine geladene Zinkplatte wird mit Licht bestrahlt, welches Zuvor einen Filter passiert. Ein Elektrometer misst die Ladung der Platte.

<sup>1</sup>Ein Elektrometer ist ein Gerät mit dem elektrische Ladungen und Spannungen nachgewiesen und gemessen werden können. Seine Funktionsweise beruht auf der Anziehung und Abstossung elektrischer Ladungen.

Bei diesem Experiment macht man die folgenden **Beobachtungen**:

- Bei der Bestrahlung der **positiv geladenen** Zink-Platte mit Licht bleibt die Ladung konstant unabhängig von der Frequenz des Lichts oder des verwendeten Filters.
- Bei der Bestrahlung der **negativ geladenen** Zink-Platte mit Licht erfolgt eine Entladung der Platte. Die Rate, mit der sich das Elektrometer entlädt (der Photostrom) nimmt dabei mit der Intensität des Lichts zu. Durch Verwendung einer Glasplatte als Filter kann die Entladung gestoppt werden, da offenbar der für den Photoeffekt relevante Teil, des von der Lichtquelle ausgesandten Spektrums, absorbiert wird. Eine Quarzscheibe als Filter hingegen vermag die Entladung nicht zu verhindern.

Aus den experimentellen Beobachtungen können wir die folgenden **Schlussfolgerungen** ziehen:

- Durch die Bestrahlung mit Licht werden negative Ladungsträger (Elektronen) von der Zink-Platte entfernt.
- Aus der Beobachtung des Experiments unter Verwendung verschiedenartiger Filter folgt, dass das Austreten von Elektronen von der Wellenlänge des Lichts abhängt. Im Falle einer Zinkplatte ist das ultraviolette Spektrum für den Effekt verantwortlich. Eine Glasplatte absorbiert dieses, während es von Quarz durchgelassen wird.
- Bei genügend stark positiv aufgeladener Platte werden weitere Elektronen, aufgrund der starken Coulomb-Wechselwirkung mit den positiven Ladungen der Platte, am Austreten gehindert.

Das Auslösen von Elektronen bei der Bestrahlung der Oberfläche eines Metalls oder eines anderen Festkörpers mit Licht wird *Photoeffekt* genannt.

### 2.1.1 Messung des Photoeffekts im Vakuum

Der Photoeffekt kann in einer Vakuumapparatur, in der die ausgelösten Elektronen als elektrischer Strom nachgewiesen werden können, quantitativ untersucht werden (siehe Abb. 2.2):

- Das Experiment wird im *Hochvakuum* durchgeführt, damit die ausgetretenen Elektronen sich weitgehend ungehindert durch Stöße mit dem umgebenden Gas möglichst frei bewegen können.
- Anstelle von Zink wird für dieses Experiment häufig ein *Alkalimetall* verwendet, bei dem der Photoeffekt schon bei sichtbarem Licht (also niedrigeren Frequenzen als im ultravioletten) demonstriert werden kann.
- In der Vakuumröhre befindet sich gegenüber des Alkalimetalls, das die Funktion der *Photokathode* einnimmt, eine *Kollektorelektrode* aus einem edleren Metall.

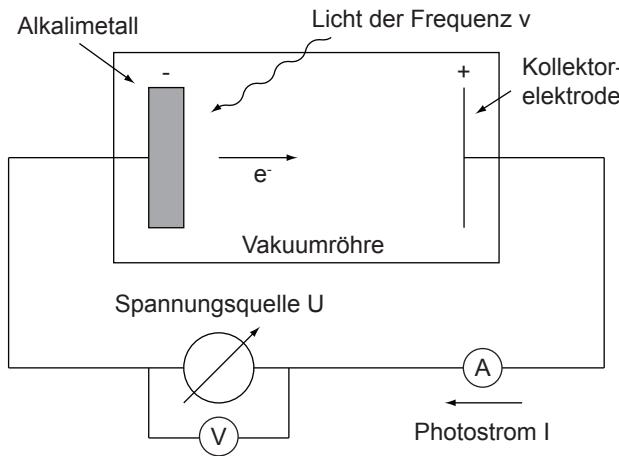


Abb. 2.2: Quantitative Untersuchung des Photoeffekts anhand der Bestrahlung eines Alkalimetalls mit Licht. Auf die verschiedenen Bestandteile der Versuchsanordnung wird im Text eingegangen.

- Das Experiment wird mit *monochromatischem*<sup>2</sup> *Licht* durchgeführt. Dieses kann zum Beispiel von einer Quecksilberdampflampe erzeugt werden, deren Licht mit einem Prisma spektral zerlegt wird, sodass die Photokathode nur von dem Licht einer ausgewählten Spektrallinie bei einer festen Frequenz beleuchtet wird.
- Zur Bestimmung der Energie der ausgelösten Elektronen verwendet man die sogenannte *Gegenfeldmethode*. Durch das Bestrahlen des Alkalimetalls mit monochromatischem Licht gelangen Elektronen von der Photokathode zur Kollektorelektrode (Anode). Dabei wird ein Photostrom, der durch die ausgelösten Elektronen transportiert wird, gemessen. Zwischen Photokathode und Anode kann nun eine Gegenspannung (Beschleunigungsspannung) angelegt werden, sodass die Elektronen durch das elektrische Feld der Gegenspannung abgebremst werden und bei genügend hoher Spannung die Kollektorelektrode nicht mehr erreichen.

Bei der Durchführung dieses Experiments werden folgende **Beobachtungen** gemacht:

- Der **Photostrom**  $I$  hängt von der angelegten Beschleunigungsspannung  $U$  und der Intensität<sup>3</sup>  $P/A$  des eingestrahlten Lichts ab (siehe Abb. 2.3). Dabei beobachtet man, dass der Strom bei ausreichend grossen positiven Beschleunigungsspannungen sättigt. Er erreicht dabei einen Grenzwert  $I = I_S$ , der zur Anzahl der ausgelösten Elektronen proportional ist. Bei kleinen (negativen) Gegenspannungen wird zunächst noch ein Strom gemessen, der bei  $U = -U_{\max}$  verschwindet, d.h.  $I(-U_{\max}) = 0$ . Daraus folgt, dass die Elektronen, die das Alkalimetall aufgrund der Bestrahlung verlassen, offenbar eine maximale kinetische Energie von  $E_{\text{kin}}^{\max} = (-e) \cdot (-U_{\max})$  besitzen.

<sup>2</sup>Monochromatisches Licht ist Strahlung mit einer genau definierten Frequenz.

<sup>3</sup>Wir wählen in diesem Kapitel die Notation  $P/A$  (Leistung  $P$  pro Fläche  $A$ ) anstelle von  $I$  für die Intensität um eine Verwechslung mit dem Strom  $I$  zu vermeiden.

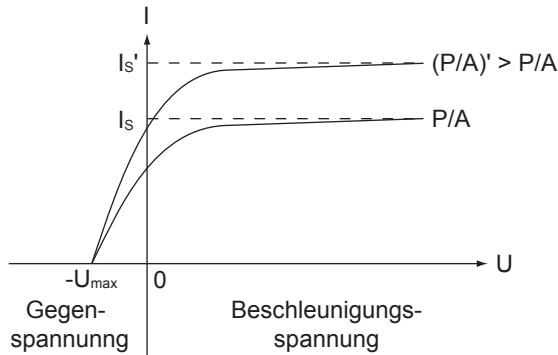


Abb. 2.3: Der Photostrom  $I$  in Abhängigkeit der angelegten Spannung  $U$  für zwei unterschiedliche Lichtintensitäten  $P/A$ . Für hohe Spannungen strebt der Photostrom gegen einen konstanten Wert  $I_S$  (Sättigungsstrom). Bei einer Gegenspannung  $U = -U_{\max}$  verschwindet der Photostrom.

- b) Der **Sättigungsstrom**  $I_S$  nimmt proportional zur Intensität  $P/A$  des eingestrahlten Lichts zu, da bei höheren Intensitäten mehr Elektronen pro Zeit und Fläche ausgelöst werden, siehe schematische Darstellung in Abb. 2.4.
- c) Als wichtigste Beobachtung stellt man fest, dass die **maximale kinetische Energie**  $E_{\text{kin}}^{\max}$  der ausgetretenen Elektronen linear von der Frequenz  $\nu$  des eingestrahlten Lichts abhängt (siehe Abb. 2.5). Wie bereits in a) diskutiert, ist  $-U_{\max}$  ein Mass für die maximale kinetische Energie  $E_{\text{kin}}^{\max}$  der ausgetretenen Elektronen. Es wird beobachtet, dass  $U_{\max}$  unabhängig von der Intensität  $P/A$  des eingestrahlten Lichts ist und nur von der Frequenz  $\nu$  des eingestrahlten Lichts abhängt. Die Proportionalitätskonstante ist materialunabhängig und kann zu  $h = 6.63 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$  bestimmt werden. Sie wird *Plancksches Wirkungsquantum* genannt. Es gibt eine **minimale Frequenz**  $\nu_{\min}$  unterhalb welcher keine Elektronen ausgelöst werden.  $\nu_{\min}$  ist abhängig vom bestrahlten Material. Diese Beobachtung kann folgendermassen interpretiert werden: Um die Elektronen aus dem Metall auszulösen muss Arbeit verrichtet werden. Diese wird *Austrittsarbeit*  $W$  genannt und hängt vom bestrahlten Material ab. Damit ergibt sich auch der Zusammenhang  $W = h \cdot \nu_{\min}$ .
- d) Ausserdem beobachtet man, dass die Verteilung der Elektronenenergie unabhängig von der Intensität  $P/A$  des eingestrahlten Lichts ist und dass Elektronen nach wenigen Nanosekunden ( $10^{-9} \text{ s}$ ), d.h. quasi *instantan*, nach dem Einschalten des Lichts ausgelöst werden, selbst bei sehr kleinen Intensitäten ( $P/A \sim 1 \mu\text{W}/\text{m}^2$ ).

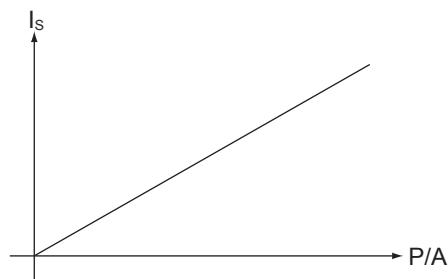


Abb. 2.4: Der Sättigungsstrom  $I_S$  zeigt eine lineare Abhängigkeit von der Intensität  $P/A$  des eingestrahlten Lichts.

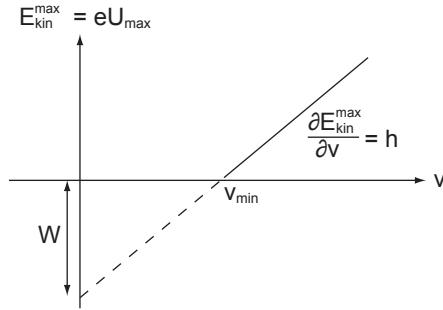


Abb. 2.5: Die maximale kinetische Energie  $E_{\text{kin}}^{\text{max}}$  der ausgetretenen Elektronen zeigt eine lineare Abhängigkeit von der Frequenz  $\nu$  des eingestrahlten Lichts. Die Proportionalitätskonstante ist gegeben durch  $h = 6.63 \cdot 10^{-34}$  Js und die minimale Frequenz  $\nu_{\text{min}}$ , bei der Elektronen ausgelöst werden, ist bestimmt durch die Austrittsarbeit  $W$ .

## 2.2 Erklärung des Photoeffekts

Der Photoeffekt lässt sich mit den Mitteln der klassischen Physik nicht ausreichend schlüssig erklären, wie wir im folgenden mittels einiger einfachen Abschätzungen sehen werden.

### 2.2.1 Klassische Erwartung

Wir betrachten eine Metalloberfläche ( $A = 1 \text{ m}^2$ ), die mit Licht der Leistung  $P = 1 \mu\text{W}$  bestrahlt wird (siehe Abb. 2.6). Das Ziel ist es die mittlere Energieaufnahme pro Elektron pro Zeiteinheit an der Metalloberfläche zu bestimmen und daraus die Zeit, die es dauert bis im Mittel alle Elektronen aus der Oberfläche des Metalls ausgelöst sind. Aus dem Experiment (siehe Abschnitt 2.1.1) weiß man, dass diese Auslösung quasi instantan erfolgt und diese Zeit in der Größenordnung von  $\sim 10^{-9} \text{ s}$  liegt.

Die Zahl der Elektronen an einer Metalloberfläche lässt sich wie folgt abschätzen. Der Durchmesser  $d$  eines Atoms beträgt  $\sim 1 \text{ \AA}$ . Unter der Annahme, dass ein Elektron pro Atom, welches die Fläche  $d^2 = 1 \text{ \AA}^2$  einnimmt, relevant ist für die Ladungsdichte an der Oberfläche, ergibt sich für die Anzahl der Elektronen  $N$  auf der Oberfläche des Metalls

$$N \sim \frac{A}{d^2} = 10^{20}. \quad (2.1)$$

Somit ergibt sich für die mittlere Energieaufnahme pro Elektron und Zeiteinheit an der Metalloberfläche

$$\frac{P}{N} \sim 10^{-26} \text{ W} = 10^{-7} \text{ eV / s}. \quad (2.2)$$

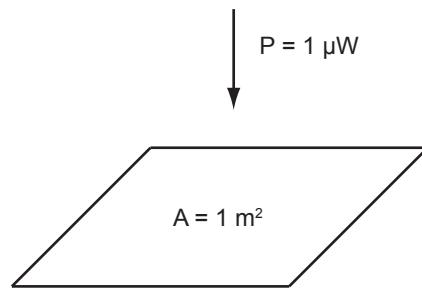


Abb. 2.6: Anordnung zum Versuch einer klassischen Erklärung des Photoeffekts: Eine Metalloberfläche der Fläche  $A = 1 \text{ m}^2$  wird mit Licht der Leistung  $P = 1 \mu\text{W}$  bestrahlt.

Die Austrittsarbeit  $W$  eines typischen Metalls ist von der Größenordnung von 1 eV. Wenn die Energie des einfallenden Lichts gleichmäßig auf alle Elektronen an der Oberfläche verteilt würde, würde es  $\sim 10^7$  s dauern, bis alle Elektronen im Mittel genügend Energie absorbiert haben, um die Austrittsarbeit zu überwinden. Unter dieser Annahme würde ein Elektron im Mittel in 1 ns nur eine Energie von  $10^{-16}$  eV aufnehmen, viel zu wenig, um die Austrittsarbeit zu überwinden.

Dieses Resultat steht im klaren Widerspruch zu den Beobachtungen aus dem Experiment, dass diese Auslösung quasi instantan erfolgt. Daher wird hier ein neuer Ansatz zur Erklärung des Photoeffekts benötigt, der durch Albert Einstein geliefert wurde, wofür er 1921 den Nobelpreis in Physik erhielt.

### 2.2.2 Erklärung nach Einstein

Licht der Frequenz  $\nu$  kann auf ein Elektron die Energie  $h\nu$  übertragen, wobei  $h$  das Plancksche Wirkungsquantum ist. Um ein Elektron aus dem Metall zu befreien, muss die Austrittsarbeit  $W$  aufgewendet werden. Die kinetische Energie  $E_{\text{kin}}^{\max}$  des vom Licht losgelösten Elektrons beträgt maximal

$$E_{\text{kin}}^{\max} = h\nu - W. \quad (2.3)$$

Daraus schloss Einstein, dass Licht der Frequenz  $\nu$  sich wie ein Teilchen der Energie  $h\nu$  verhält. Diese Teilchen nennt man *Lichtquanten* oder *Photonen*. Ein einzelnes Photon kann seine gesamte Energie auf ein einzelnes Elektron übertragen. Beim Austritt aus dem Metall wird das Elektron die Austrittsarbeit  $W$  überwinden und die restliche Energie als kinetische Energie  $E_{\text{kin}}^{\max}$  aufnehmen

$$h\nu = W + E_{\text{kin}}^{\max}. \quad (2.4)$$

Den Prozess des Auslösens eines einzelnen Elektrons aus einer Metalloberfläche durch Wechselwirkung mit einem einzelnen Photon kann man in einem Energieniveaudiagramm einfach darstellen (siehe Abb. 2.7). Solche Energieniveaudiagramme werden uns im weiteren Verlauf des Buchs häufig begegnen, da sie sehr hilfreich sind zum Verständnis zahlreicher Probleme in der Quantenmechanik.

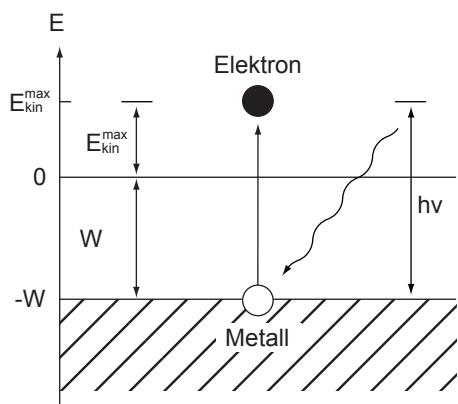


Abb. 2.7: Energieniveaudiagramm: Ein Photon der Energie  $h\nu$  trifft auf ein Elektron eines Metalls und gibt seine gesamte Energie an dieses weiter. Dadurch ist es dem Elektron möglich die Austrittsarbeit  $W$  zu überwinden und es verlässt das Metall mit einer kinetischen Energie  $E_{\text{kin}}^{\max}$ .

## 2.3 Einzelphotonendetektoren

Der Photoeffekt wird heute in vielerlei Art und Weise in technischen Anwendungen zum Einsatz gebracht, wenn kleine Lichtintensitäten, bis hinunter zu einzelnen Photonen, empfindlich nachgewiesen werden sollen, wie zum Beispiel auf dem Charged-Coupled-Device-(CCD)-Mikrochip einer Digitalkamera.

Mit den ersten technisch realisierten Einphotonendetektoren wurde es möglich ein einzelnes von einem Metall ausgelöstes Elektron und damit auch ein einzelnes Photon als elektrischen Impuls zu detektieren. Solche Einphotonendetektoren sind in etwa nach dem in Abb. 2.8 skizzierten Schema aufgebaut.

Der Einphotonendetektor funktioniert wie folgt: (1) Ein Photon erzeugt ein Elektron mittels Photoeffekt. (2) Das Elektron wird anschliessend mit Hilfe einer elektromagnetischen Linse auf die sogenannten *Dynoden* fokussiert. Eine Dynode ist eine Elektrode aus einer Serie von Einzelelektroden. Über die gesamte Serie der Dynoden ist eine Beschleunigungsspannung angelegt. Zwischen einem Paar von Dynoden fällt somit entsprechend der Anzahl der einzelnen Dynoden eine Teilspannung ab und Elektronen werden von Dynode zu Dynode beschleunigt. Trifft ein Elektron auf die Oberfläche einer Dynode, so werden weitere Elektronen emittiert und der Strom wird verstärkt. Eine Dynode erfüllt sowohl die Eigenschaften einer Kathode als auch einer Anode, da sie Elektronen emittiert und absorbiert. (3) Das erste Elektron wird aufgrund der positiven Spannung  $U_5$  auf eine kinetische Energie von  $E_{kin} = eU_5 \gg W$  beschleunigt, wobei  $W$  der Austrittsarbeit einer Dynode entspricht. Dadurch werden Sekundärelektronen<sup>4</sup> ausgelöst. Durch das Aneinanderreihen von mehreren Dynoden unter der Bedingung  $U_1 > U_2 > U_3 > U_4 > U_5$  wird die Elektronenzahl auf ein messbares Niveau vervielfacht. (4) Zur Messung werden die Sekundärelektronen durch eine Kollektoranode aufgefangen und ein Strompuls, welcher von **einem** Elektron bzw. Photon ausgelöst wurde, kann detektiert werden. Jeder Strompuls entspricht somit **einem** einzelnen einfallenden Photon.

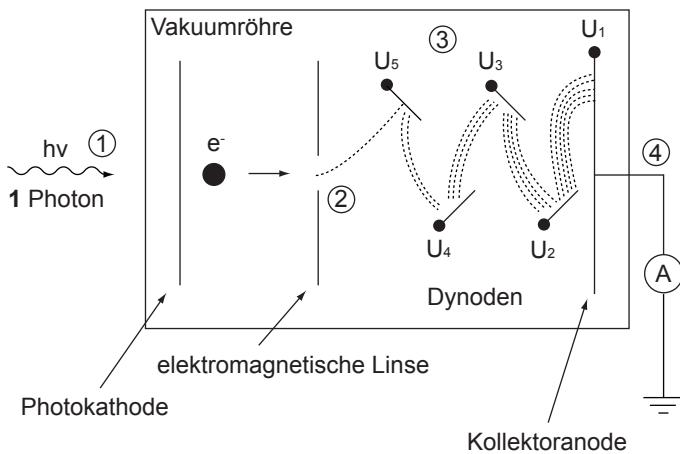


Abb. 2.8: Photonen-Zähler: Detektion einzelner Photonen. Auf die einzelnen Punkte wird im Text eingegangen.

<sup>4</sup>Durch auftreffende primäre Elektronen aus einem Material ausgelöste Elektronen werden Sekundärelektronen genannt.

In der modernen Halbleiterelektronik können einzelne Photonen im Halbleiter frei bewegliche Ladungsträger erzeugen, wenn ihre Energie grösser ist als die Energielücke des Halbleiters. Die so erzeugten Ladungen lassen sich dann elektrisch detektieren. Dabei ist es nicht mehr nötig, die Ladungen aus dem Material ins Vakuum herauszulösen. Für die Weiterentwicklung dieser Technik zum CCD-Detektor, wie er in vielen Digitalkameras eingesetzt wird, wurden Willard Boyle und George Elwood Smith 2009 mit dem Nobelpreis für Physik ausgezeichnet.

## 2.4 Teilchen- und Wellencharakter elektromagnetischer Strahlung

Einerseits haben wir bei der Beobachtung des Photoeffekts erkannt, dass elektromagnetische Strahlung Teilcheneigenschaften besitzt. In geeignet ausgewählten Experimenten zeigt sich, dass die Energie der Strahlung in Form von einzelnen Quanten der Energie  $h\nu$ , die wir Photonen nennen, quantisiert ist. Andererseits zeigen Beugungs- und Interferenzexperimente (siehe Kapitel 1), dass Licht sich ebenfalls in geeigneten Experimenten wie eine Welle verhält. Dies könnte auf den ersten Blick widersprüchlich erscheinen. Jedoch handelt es sich hier um eine grundlegende Eigenschaft von Licht, die zuerst im Rahmen der Entwicklung der Quantenmechanik erkannt wurde, d.h. Licht hat sowohl Wellen- als auch Teilchencharakter. Was wir genau unter dieser Doppelnatur verstehen, erläutern wir in diesem Abschnitt anhand eines Experiments genauer.

### 2.4.1 Interferenz einzelner Photonen am Doppelspalt

Wir betrachten ein Experiment, dass sowohl die Wellen- als auch die Teilcheneigenschaften des Lichts, in einem einzigen Experiment zu Tage treten lässt (siehe Abb. 2.9).

Als Lichtquelle dient ein Laser, der Licht der Wellenlänge  $\lambda \sim 500$  nm bei einer Leistung von  $P = 5$  mW erzeugt. Dies entspricht ungefähr einer Anzahl

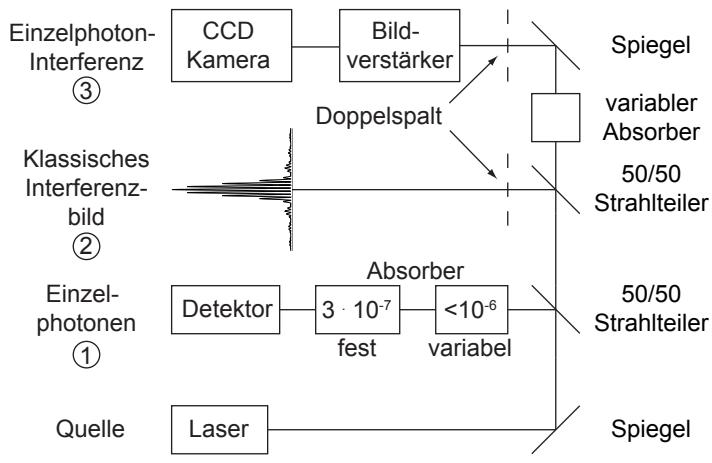


Abb. 2.9: Versuchsaufbau zum Experiment Beobachtung von Wellen- und Teilchencharakter von Licht bei der Beugung am Doppelspalt. Auf die einzelnen Teile der Versuchsanordnung wird im Text eingegangen.

von  $n = 1.2 \cdot 10^{16}$  Photonen, die pro Sekunde vom Laser emittiert werden. Der ausgesandte Lichtstrahl wird mit Spiegeln und Strahlteilern auf verschiedene Messapparaturen in den drei Armen des Aufbaus aufgeteilt, auf die wir nun genauer eingehen werden.

Mit der ersten Apparatur wird der **Teilchencharakters** des Lichts nachgewiesen. Dazu wird mittels Absorber die Lichtintensität so stark reduziert, dass nur noch alle paar Sekunden ein Photon aus dem Absorber austritt. Die Detektion einzelner Photonen erfolgt dann mit einem Photonenzähler, den wir in Abschnitt 2.3 kennengelernt haben.

In der zweiten Apparatur erfolgt, ohne Reduktion der Intensität des vom Laser ausgesandten Lichts, die bekannte Beugung von Licht am Doppelspalt, analog zum Abschnitt 1.2, bei der man das bekannte Interferenzmuster beobachtet, welches die **Welleneigenschaften** von Licht sichtbar macht.

In der dritten Apparatur wird der Laserstrahl wieder soweit abgeschwächt, dass nur wenige Photonen pro Zeiteinheit im Strahl vorliegen. Diese Photonen passieren dann einen Doppelspalt. Ein Einzelphotonendetektor weist die einzelnen durch den Doppelspalt getretenen Photonen ortsaufgelöst in der Bildebene nach. Dies ist zum Beispiel möglich durch Verwendung eines Bildverstärkers<sup>5</sup> kombiniert mit einer CCD-Kamera<sup>6</sup>, die die einzelnen Photonen in der Bildebene registriert.

In diesem Experiment beobachten wir, wie einzelne Photonen in der Bildebene scheinbar an zufälligen Orten eines nach dem anderen detektiert werden. Sammeln wir mehr und mehr Photonen mit dem Detektor auf, so beobachten wir, dass sich langsam das bekannte Interferenzmuster des Doppelspalts ergibt. Die Anzahl der Photonen, die an einer bestimmten Stelle auf dem Schirm auftreffen, scheint durch das Quadrat der Amplitude der interferierenden elektromagnetischen Welle, die durch den Doppelspalt tritt, gegeben zu sein.

Die Wellen- und Teilcheneigenschaften elektromagnetischer Strahlung lassen sich somit wie folgt in Einklang bringen: *Die in der klassischen Theorie der elektromagnetischen Wellen als Intensität gegebene Größe (proportional zum Quadrat der Amplitude des Feldes) ist proportional zur Wahrscheinlichkeit, dass ein Photon an dem betrachteten Ort des Raumes detektiert werden kann.* Diese Beobachtung wird sich im weiteren Verlauf des Buchs als wichtiges Element der Quantentheorie herausstellen.

Wir untersuchen nun als nächstes wie diese Interpretation am Beispiel der Beugung am Spalt (siehe Abschnitt 1.1) konkret zu verstehen ist.

#### 2.4.2 Statistische Interpretation

Die Beugungsintensität hinter einem Spalt ist nach der oben ausgeführten Interpretation als Statistik zu verstehen. D.h. die Beugungsintensität ist ein Mass für die Häufigkeit, mit welcher Photonen unter dem betreffenden Beugungswinkel  $\alpha$  beobachtet werden (siehe Abb. 2.10).

---

<sup>5</sup>Ein Bildverstärker verstärkt geringe Lichtmengen, sodass sie mit dem Auge oder mit elektronischen Bildaufnehmern (in unserem Fall mit einer CCD-Kamera) registriert werden können.

<sup>6</sup>Eine CCD-Kamera ist im wesentlichen eine Anordnung von einzelnen Photonenzählern in einem Gitter.

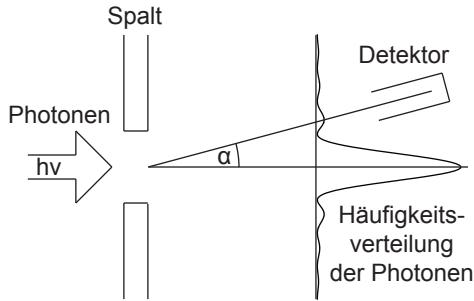


Abb. 2.10: Die Doppelnatrur des Lichts am Beispiel der Beugung am Spalt: Photonen treffen auf einen Spalt und dahinter mittels Detektor registriert. Die Häufigkeitsverteilung hinter dem Spalt ist gegeben durch die nach dem Wellenbild berechnete Intensitätsverteilung.

Wir bemerken dabei, dass der Detektor in jeder Winkeleinstellung einzelne Photonen detektiert. Es werden niemals Bruchteile von Photonen detektiert. Ein Photon wird also nicht aufgeteilt und ist auch nicht über den Beugungsbereich verteilt, wenn es detektiert wird.

Ein weiterer wichtiger Punkt ist, dass die Intensitätsverteilung hinter dem Spalt nicht von einer Interferenz zwischen verschiedenen Photonen herrührt. Auch wenn sich zu jedem Zeitpunkt des Experiments nur ein einzelnes Photon in der Apparatur befindet, werden dieselben Interferenzphänomene beobachtet.

In anderen Worten: Mit elektromagnetischer Strahlung kann man Beugungsversuche machen, bei denen die Intensität so klein ist, dass sich aufs Mal nur ein einziges Photon in der Apparatur aufhält. Auch in diesem Fall ist die Häufigkeitsverteilung der detektierten Photonen gegeben durch die aufgrund des Wellenbildes berechnete. Mit diesen Überlegungen sind wir zu einer statistischen Interpretation der Intensität gelangt.

### Beugung von Mikrowellen am Spalt

Wir betrachten die Beugung von Mikrowellen, d.h. die Beugung von Licht der Wellenlänge  $\lambda = 3 \text{ cm}$  (Frequenz  $\nu = 10^{10} \text{ 1/s}$ ), an einem Spalt der Breite  $d \sim 6 \text{ cm}$ . Die auf den Spalt einfallende Strahlungsleistung  $P$  sei von der Grössenordnung  $10^{-3} \text{ W}$ . Für die Energie  $E$  eines Mikrowellenphotons ergibt sich

$$E = h\nu = 6.63 \cdot 10^{-34} \text{ Js} \cdot 10^{10} \text{ 1/s} = 6.63 \cdot 10^{-24} \text{ J}. \quad (2.5)$$

Pro Sekunde fällt somit die folgende Anzahl Photonen  $n$  auf den Spalt

$$n = \frac{P}{E} \sim 10^{20}, \quad (2.6)$$

d.h. eine relativ grosse Anzahl. Somit bekommt man bei der Beugung von Mikrowellen am Spalt bereits für eine kurz andauernde Messung eine grosse Zahl von detektierten Photonen und die Quantennatur der Strahlung ist nicht einfach nachzuweisen, da die detektierten Photonen nicht mehr zeitlich aufgelöst werden können.

### Beugung von Röntgen-Strahlen am Spalt

Als zweites Beispiel betrachten wir die Beugung von Röntgen-Strahlen, d.h. die Beugung von Licht der Wellenlänge  $\lambda = 3 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$  (Frequenz  $\nu = 10^{18} \text{ 1/s}$ ),

an einem Spalt der Breite  $d \sim 10^{-4}$  cm. Die auf den Spalt einfallende Strahlungsleistung  $P$  ist von der Größenordnung  $10^{-11}$  W. Für die Energie  $E$  eines Röntgen-Photons ergibt sich

$$E = h\nu = 6.63 \cdot 10^{-34} \text{ Js} \cdot 10^{18} \text{ 1/s} = 6.63 \cdot 10^{-16} \text{ J.} \quad (2.7)$$

Pro Sekunde fällt somit die folgende Anzahl Photonen  $n$  auf den Spalt

$$n = \frac{P}{E} \sim 10^6. \quad (2.8)$$

Auf den ersten Blick erkennt man, dass man bedeutend länger messen muss als beim Mikrowellenexperiment, um bei der Ausmessung der Winkelverteilung hinter dem Spalt eine gute Statistik zu erhalten.

Zum Abschluss gehen wir noch der Frage nach, wie viele Photonen sich gleichzeitig in der Apparatur aufhalten. Wir nehmen dazu an, dass die Wegstrecke  $l$ , die die Photonen zu durchlaufen haben, 10 cm beträgt. Daraus ergibt sich für die Zeit  $t$ , die sich ein Photon in der Apparatur aufhält

$$t = \frac{l}{c} = \frac{10}{3 \cdot 10^{10} \text{ s}} = 3.33 \cdot 10^{-10} \text{ s.} \quad (2.9)$$

Da pro Sekunde nur  $n = 10^6$  Photonen eintreffen, ist es daher sehr unwahrscheinlich, dass sich zur selben Zeit mehr als ein Photon in der Apparatur befindet.

## 2.5 Zusammenfassung

Bei der Bestrahlung einer Metallplatte mit Licht werden Elektronen ausgelöst. Dieser Effekt wird Photoeffekt genannt und war ein erster Hinweis auf die Quantisierung des Lichts, d.h. dass Licht Teilchencharakter zeigt. Das klassische Wellenmodell versagt bei der Erklärung und es benötigt ein neues Modell. Hier nochmals die wichtigsten Resultate zur Interpretation des Photoeffekts durch Einstein:

- Licht der Frequenz  $\nu$  besteht aus Teilchen mit der Energie  $h\nu$ .
- Diese Teilchen nennt man *Lichtquanten* oder *Photonen*.
- Ein einzelnes Photon kann seine gesamte Energie auf ein einzelnes Elektron übertragen.
- Beim Austritt aus dem Metall überwindet das Elektron die Austrittsarbeit  $W$  und nimmt die restliche Energie als kinetische Energie  $E_{\text{kin}}^{\max}$  auf

$$h\nu = W + E_{\text{kin}}^{\max}. \quad (2.10)$$

Eine weitere Erkenntnis ist, dass Licht sowohl Wellen- als auch Teilcheneigenschaften besitzt. Welche Eigenschaft in Erscheinung tritt, hängt vom durchgeföhrten Experiment ab.



# Kapitel 3

## Inverser Photoeffekt

In Kapitel 2 haben wir den Photoeffekt kennengelernt. Der Effekt beschreibt die Tatsache, dass durch die Bestrahlung einer Metalloberfläche mit Licht, Elektronen aus einem Metall gelöst werden können. Dabei kann ein Lichtquant (Photon) seine gesamte Energie  $h\nu$  auf ein einzelnes Elektron übertragen.

Dazu existiert ein inverser Effekt: Bei der Abbremsung von Elektronen an einer Metalloberfläche wird elektromagnetische Strahlung emittiert. Auf diesen *inversen Photoeffekt* der durch *Bremsstrahlung* hervorgerufen wird, gehen wir in diesem Kapitel ein. Zuerst betrachten wir die Erzeugung von Bremsstrahlung klassisch. Anschliessend wenden wir uns der Erzeugung und Charakterisierung von Röntgen-Strahlung zu. Aufbauend auf der Messung des Röntgen-Spektrums erfolgt eine quantenmechanische Interpretation der Bremsstrahlung.

### 3.1 Klassische Beschreibung der Bremsstrahlung

Wir untersuchen als erstes die Bremsstrahlung, d.h. die Emission von elektromagnetischer Strahlung beim Abbremsen von Elektronen an einer Metalloberfläche, an einem einfachen klassischen Modell (siehe Abb. 3.1): Eine negativ geladene Ladung  $-q$  (z.B. ein Elektron) bewegt sich auf eine positive Ladung  $+q$  zu und erfährt dabei eine negative Beschleunigung (Bremsung), deren Ursache wir zunächst nicht weiter diskutieren wollen. Diese Ladungskonfiguration lässt sich als *Hertzscher Dipol* beschreiben. Wir nehmen an, dass sich die negative Ladung  $-q$  längs der z-Achse bewegt und die positive Ladung  $+q$  im Ursprung fixiert ist. Das entsprechende Dipolmoment ist dann längs der z-Achse gerichtet und beträgt  $p = qz$ , wenn  $z$  der Ort der Ladung  $-q$  bezeichnet.

Die vom Dipol unter dem Winkel  $\vartheta$  bezogen auf die Dipolachse z abgestrahlte Intensität  $I$  im Abstand  $r$  vom Dipol ist gegeben durch den Betrag des entsprechenden Poyntingvektors  $\vec{S} = \vec{E} \times \vec{H}$  (auf eine Herleitung wird hier verzichtet und auf weiterführende Literatur [2] verwiesen)

$$I(r, \vartheta, t) = |\vec{S}(r, \vartheta, t)| = \frac{\mu_0}{c} \left( \frac{\ddot{p}(t - r/c)}{4\pi r} \right)^2 \sin^2 \vartheta. \quad (3.1)$$

Wegen der endlichen Fortpflanzungsgeschwindigkeit  $c$  der elektromagnetischen Wellen ist  $\ddot{p}$  zur (retardierten) Zeit  $t - r/c$  zu nehmen, damit man  $S$  bzw.  $I$

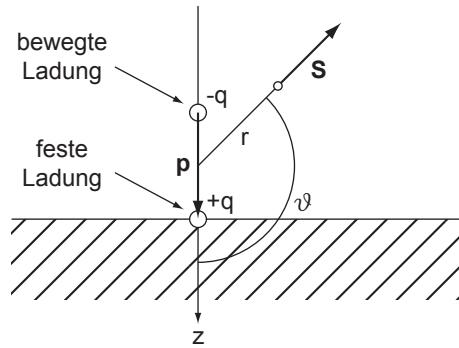


Abb. 3.1: Der Hertzsche Dipol als klassisches Modell für die Bremsstrahlung: Eine negative Ladung  $-q$  bewegt sich auf eine positive Ladung  $+q$  zu und wird dabei abgebremst. Dadurch sendet der Dipol  $\vec{p}$  elektromagnetische Strahlung aus.

zur Zeit  $t$  erhält. Aus (3.1) wird klar, dass ein elektrischer Dipol strahlt, wenn die zweite Ableitung des Dipolmoments nach der Zeit  $\ddot{p}$  nicht verschwindet. Aus  $p = qz$  folgt  $\ddot{p} = q\ddot{z}$ . Damit also  $\ddot{p} \neq 0$  ist, muss gelten  $\ddot{z} \neq 0$ , was in unserem Modell erfüllt ist, da unsere negative Ladung  $-q$  eine negative Beschleunigung erfährt. Große Werte von  $\ddot{z}$  und damit eine hohe Strahlungsintensität werden erreicht, wenn sehr schnelle Elektronen beim Auftreffen auf Materie abgebremst werden. Da der Bremsvorgang die Ursache für die elektromagnetische Strahlung ist, wird diese Strahlung *Bremsstrahlung* genannt.

Der Bremsvorgang wird im Allgemeinen sehr kompliziert sein. Das Elektron kann viele Zusammenstöße erleiden, bis es seinen Platz im Metall gefunden hat, sei es in einem Atom oder im Elektronengas. Als Extremfall könnte man sich klassisch folgenden Einzelprozess vorstellen, bei dem das Elektron seine ganze kinetische Energie in Strahlung umwandelt (siehe Abb. 3.2): Das einfallende Elektron dringt in die Elektronenwolke eines (neutralen) Atoms ein und wird durch das im Innern herrschende elektrische Feld umgelenkt. Wegen der Beschleunigung bzw. Verzögerung, die es dabei erfährt, strahlt es eine elektromagnetische Welle ab und verliert dadurch kinetische Energie. Im Grenzfall könnte es am Rande des Atoms zum Stillstand kommen.

Wir führen hier die aufwendige Rechnung nicht durch, sondern nur eine qualitative Betrachtung über die Form des Frequenzspektrums der emittierten Strahlung geben. Wir betrachten einfachheitshalber den Bremsvorgang des Elektrons in einer Dimension. In Abb. 3.3 ist diese Bewegung in einem Geschwindigkeits-Weg- und in einem Beschleunigungs-Weg-Diagramm dargestellt: Das Elektron befindet sich zuerst in einem freien Flug und wird anschließend in einem Atom oder im Elektronengas eines Metalls gebremst. Die Stärke des elektrischen und

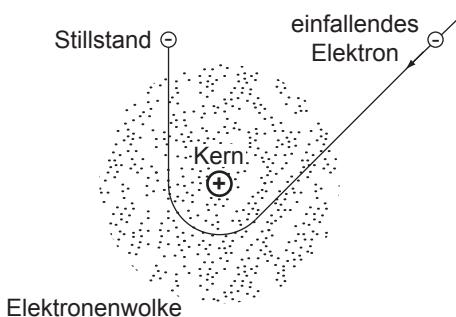


Abb. 3.2: Schematische Darstellung des Bremsvorgangs: Ein Elektron dringt in die Elektronenwolke eines Atoms ein und wird dabei abgebremst.

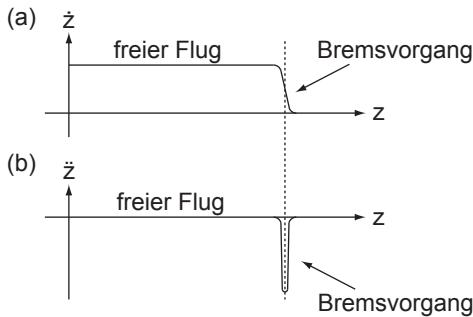


Abb. 3.3: (a) Darstellung des Bremsvorgangs in einem Geschwindigkeits-Weg-Diagramm und (b) in einem Beschleunigungs-Weg-Diagramm.

magnetischen Feldes in der Wellenzone ist proportional zu  $\ddot{z}(t - r/c)$ . Das Frequenzspektrum ergibt sich dann durch Fourier-Transformation von  $\ddot{z}(t - r/c)$ . Das Spektrum wird kontinuierlich sein und sich zumindest bei klassischer Betrachtung von  $\nu = 0$  bis zu beliebig hohen Frequenzen erstrecken. Die Verschiebung  $r/c$  beeinflusst das Spektrum nicht, so dass wir  $\ddot{z}(t)$  fourier-transformieren können.

Um eine Idee zu gewinnen, wie das Spektrum etwa aussehen könnte, nehmen wir an, dass der zeitliche Verlauf  $-\ddot{z}(t)$  des Bremsvorgangs durch eine Glockenkurve der Breite  $2\tau$  gegeben ist. Die maximale negative Beschleunigung  $a_0$  wird bei  $t = 0$  gesetzt. Die Glockenkurve ist gegeben durch (siehe Abb. 3.4)

$$-\ddot{z}(t) = a_0 e^{-(t/2\tau)^2}. \quad (3.2)$$

Die Fourier-Transformierte ist dann wieder eine Glockenkurve

$$A(\nu) = A_0 e^{-(\nu\tau/2)^2}. \quad (3.3)$$

Wesentlich ist hier, dass sich das Spektrum bis zu beliebig hohen Frequenzen erstreckt und das Amplitudenmaximum bei  $\nu = 0$  liegt. Da  $\ddot{z}$  symmetrisch angenommen wurde, muss man positive und negative Frequenzen im Spektrum nicht unterscheiden, d.h. es genügt, die rechte Hälfte des Spektrums zu betrachten.

An diesem sehr vereinfachten klassischen Modell ist noch eine wesentliche Korrektur anzubringen: Beim Bremsprozess dringen die Elektronen eine sehr

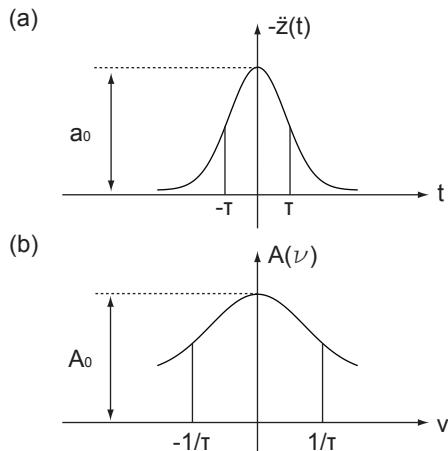


Abb. 3.4: (a) Glockenkurve als Modell für den Bremsvorgang. (b) Frequenzspektrum der Bremsstrahlung (Fourier-Transformierte).

kleine Strecke in das Metall ein, so dass ein Teil der emittierten Bremsstrahlung in diesem absorbiert wird. Die niederfrequente Strahlung wird dabei viel stärker absorbiert als die hochfrequente Strahlung. Dieser Effekt bewirkt eine bedeutende Veränderung der Form des klassisch erwarteten Spektrums auf der niederfrequenten Seite (siehe Abb. 3.5).

## 3.2 Röntgen-Strahlung

Beschleunigt man Elektronen auf Energien von einigen 10 keV, so kann der inverse photoelektrische Effekt benutzt werden, um kurzwellige elektromagnetische Strahlung kontrolliert zu erzeugen. Diese Strahlung wird nach ihrem Entdecker Wilhelm Röntgen<sup>1</sup> auch Röntgen-Strahlung genannt. Solche Strahlung durchdringt Materie und findet daher auch Anwendung in der Medizin bei der Abbildung von Knochen oder inneren Organen, sowie in der Festkörperphysik bei der Untersuchung von Materialeigenschaften. Dabei wird im ersten Fall typischerweise die Absorption der Röntgen-Strahlung gemessen, wohingegen im zweiten Fall Interferenzphänomene benutzt werden, um Kristallstrukturen akkurat zu bestimmen.

### 3.2.1 Funktionsweise einer Röntgen-Röhre

Eine Röntgen-Röhre (siehe Abb. 3.6) besteht aus einem in einem Vakuumbehalter installierten thermischen Elektronenemitter dessen Elektronen auf hohe Energien beschleunigt werden und dann auf eine Anode treffen. Wir gehen nun auf einige wichtige Aspekte bei der Erzeugung von Röntgen-Strahlung ein.

(1) In einem ersten Schritt werden freie Elektronen mittels des thermoelektrischen Effekts (siehe Abschnitt 3.3) erzeugt. Dazu wird ein Filament elektrisch erhitzt indem es an eine Stromquelle angeschlossen wird. Erreicht das Filament eine ausreichend hohe Temperatur, so können einzelne Elektronen die Austrittsarbeit überwinden und das Filament verlassen. (2) Anschliessend werden die Elektronen stark beschleunigt indem sie einen Feldgradienten durchlaufen, der durch eine Spannung der Grössenordnung  $U = 1 - 100$  kV erzeugt wird, die zwischen einer Gitterelektrode und einer Kollektorelektrode angelegt ist. Die so

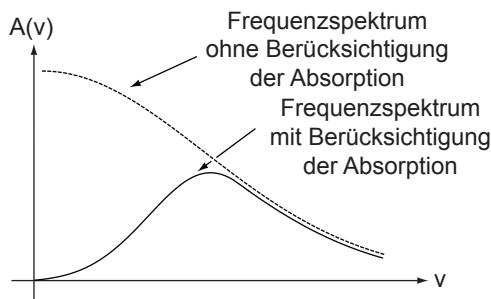


Abb. 3.5: Klassisches Frequenzspektrum der Bremsstrahlung mit und ohne Berücksichtigung der Absorption im Metall.

<sup>1</sup>Wilhelm Röntgen studierte an der ETH Zürich Maschinenbau. 1901 wurde ihm für die Entdeckung der Röntgen-Strahlung der erste Nobelpreis in Physik verliehen.

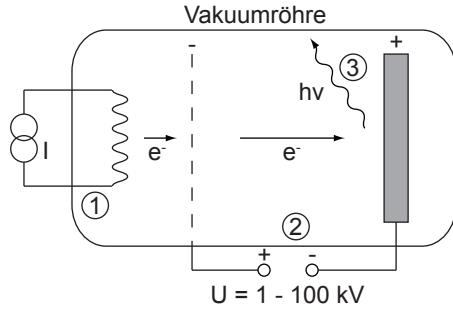


Abb. 3.6: Der schematische Aufbau einer Röntgen-Röhre. Auf die einzelnen Bestandteile wird im Text eingegangen.

beschleunigten Elektronen treffen auf die Anode und werden darin durch Vielfachstreuung an Elektronen und Kernen abgebremst. (3) Dabei wird Bremsstrahlung mit einem kontinuierlichen Spektrum erzeugt. Bei den betrachteten Beschleunigungsspannungen erhält man Röntgen-Strahlung bei Wellenlängen zwischen  $10^{-8}$  und  $10^{-12}$  m.

### 3.3 Der thermoelektrische Effekt

In der Röntgen-Röhre wird der *thermoelektrische Effekt* eingesetzt um freie Elektronen zu erzeugen. Dieser Prozess löst, ähnlich dem Photoeffekt, Elektronen aus einem Metall aus. Beim thermoelektrischen Effekt wird die nötige Energie durch thermische Anregung anstatt durch Bestrahlung mit elektromagnetischer Strahlung bereitgestellt. Dieser Effekt wird z.B. auch in analogen Oszilloskopen, in den früher üblichen Röhrenfernsehern und in Elektronenmikroskopen zum Einsatz gebracht.

Die thermische Anregung der Elektronen erfolgt folgendermassen: Durch das Metall fliesst ein Strom. Infolgedessen führt der elektrische Widerstand zum Aufheizen des Metalls und der in ihm befindlichen Elektronen bis ein thermisches Gleichgewicht eintritt. Für die Elektronen bei den höchsten Energien wird es dann möglich die Austrittsarbeit  $W$  zu überwinden und das Metall zu verlassen.

Zur Veranschaulichung betrachten wir den Effekt in einem Energiediagramm (siehe Abb. 3.7). Wir führen dazu die *Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion*  $P_{FD}(E)$  ein, die die Wahrscheinlichkeit angibt mit der ein Elektron eine Energie  $E$  bei gegebener Temperatur  $T$  (im thermischen Gleichgewicht) hat

$$P_{FD}(E) = \frac{1}{e^{(E-E_F)/(k_B T)} + 1}, \quad (3.4)$$

wobei  $E_F$  die *Fermi-Energie* ist. Die Bedeutung der Fermi-Energie wird klar, wenn wir den Fall  $T = 0$  K betrachten. Bei  $T = 0$  K nimmt die Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion die Form einer Stufenfunktion ein, d.h.

$$P_{FD}(E) = \begin{cases} 0, & \text{wenn } E > E_F, \\ 1, & \text{wenn } E < E_F. \end{cases} \quad (3.5)$$

Mit anderen Worten: Bei  $T = 0$  K sind alle Zustände im Metall bis zur Energie  $E_F$  besetzt, alle Zustände höherer Energie unbesetzt. Bei Metallen entspricht  $E_F$  ungefähr der Austrittsarbeit und ist von der Größenordnung 2 - 5 eV.

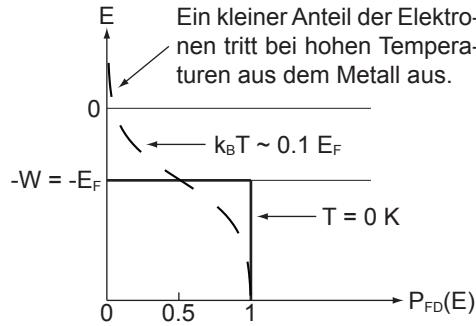


Abb. 3.7: Der thermoelektrische Effekt dargestellt im Energiediagramm: Bei  $T = 0 \text{ K}$  nimmt die Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion eine Stufenform an, für höhere Temperaturen verformt sich die Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion und bei  $T \sim 2000 - 10^4 \text{ K}$  wird es für Elektronen möglich das Metall zu verlassen.

Wird jedoch die Temperatur erhöht, so verformt sich die Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion und es wird für die Elektronen durch thermische Anregung möglich, Zustände oberhalb des Fermi-Niveaus einzunehmen. Wird nun die Temperatur so stark erhöht, dass  $k_B T \sim 0.1 E_F$ , d.h.  $T \sim 2000 - 10^4 \text{ K}$ , so ist es für die Elektronen möglich das Metall zu verlassen.

### 3.4 Beugung von Röntgen-Strahlung

In diesem Abschnitt untersuchen wir das Spektrum einer Röntgen-Röhre, deren Funktionsweise wir bereits kennengelernt haben (siehe Abschnitt 3.2), anhand verschiedener Messmethoden.

#### 3.4.1 Wellenlängenmessungen mit künstlichen Gittern

Im sichtbaren Bereich elektromagnetischer Strahlung, d.h. für Wellenlängen  $\lambda$  zwischen 380 und 780 nm, verwendet man zur Wellenlängenmessung z.B. künstlich hergestellte Beugungsgitter mit einer bekannten Gitterkonstante  $a$  von der Größenordnung der Wellenlänge  $\lambda$ . Für kurzwellige Strahlung, wie z.B. Röntgenstrahlung, ist diese Methode allerdings schwierig zu realisieren.

Röntgen-Strahlung hat eine Wellenlänge  $\lambda$  von etwa 1 Å. Diese entstehen bei Beschleunigungsspannungen  $U$  zwischen 20 und 50 kV. Technisch lassen sich bei künstlichen Beugungsgittern minimale Spaltabstände von der Größenordnung von  $a \sim 10'000 \text{ \AA}$  realisieren. Wir betrachten nun die Bedingung für die Beugungswinkel der Maxima unter diesen Aspekten (siehe Abb. 3.8):

$$\sin \alpha_{\max} = n \frac{\lambda}{a}. \quad (3.6)$$

Aufgrund der vorangegangenen Betrachtungen gilt für die Röntgen-Strahlung:  $\lambda \ll a$ , was zur Folge hat, dass bei kleinen Ordnungszahlen  $n$  die Spektren auf einen sehr kleinen Winkelbereich zusammengedrängt wären und bei grossen Ordnungszahlen bzw. Beugungswinkeln sind die Beugungsmaxima so schwach, dass man sie nicht mehr messen kann. Es wird klar, dass wir uns für die Wellenlängenbestimmung bei der Röntgen-Strahlung einer anderen Methode bedienen müssen.

Eine Möglichkeit ist Interferenz bei *streifendem Einfall* zu betrachten, d.h. wenn die Strahlung unter kleinem Winkel zur Oberfläche des Gitters einfällt

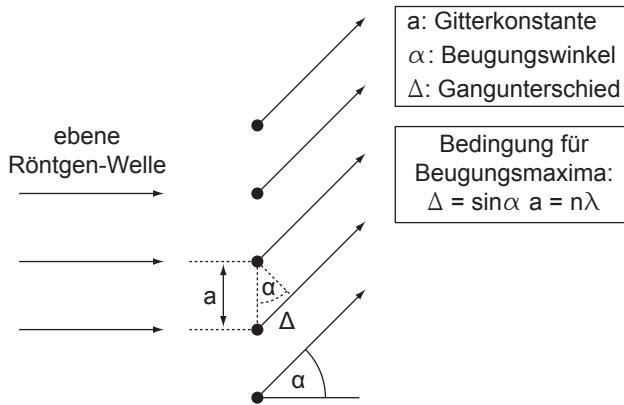


Abb. 3.8: Beugung von Röntgen-Strahlung am künstlichen Gitter mit Gitterkonstante  $a$ .

(siehe Abb. 3.9). Mit Hilfe eines Reflexionsgitters lässt sich damit Strahlung spektral zerlegen, auch dann, wenn die Gitterkonstante  $a$  gross ist im Vergleich zur Wellenlänge  $\lambda$ . Ein Beugungsmaximum tritt auf, wenn die Wegdifferenz zwischen zwei an benachbarten Kämmen reflektierten Strahlen ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge ist

$$n\lambda = a - a \cos \alpha = a (1 - \cos \alpha) = 2a \sin^2(\alpha/2). \quad (3.7)$$

Daraus ergibt sich die folgende Bedingung für die Beugungsmaxima bei streifendem Einfall

$$\sin(\alpha_{\max}/2) = \sqrt{\frac{n\lambda}{2a}}. \quad (3.8)$$

Im Gegensatz zum Fall eines Gitters bei normalem Einfall der Strahlung ist der Beugungswinkel im wesentlichen proportional zu  $\sqrt{\lambda/a}$  statt zu  $\lambda/a$ . Bei streifendem Einfall kann man deshalb auch noch bei sehr kleinen Verhältnissen  $\lambda/a$  spektrale Zerlegung vornehmen. Mit geeigneten optischen Reflexionsgittern ( $a = 5 \mu\text{m}$ ) ist es daher möglich, Röntgen-Strahlen im Wellenlängenbereich von einigen Å aufzunehmen. Tatsächlich ist die Wellenlängenskala der Röntgen-Spektren auf diese Weise an diejenige der optischen Spektren angeschlossen worden.

### 3.4.2 Bragg-Reflexion

Anstelle von künstlich hergestellten Gittern kann man aber auch natürlich vorkommende periodische Strukturen, wie z.B. *Kristallgitter* verwenden. Bei natür-

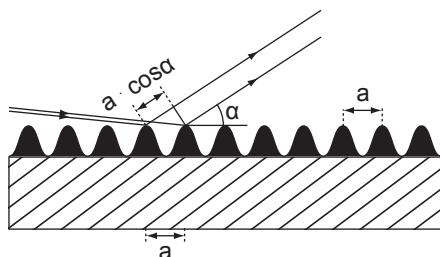


Abb. 3.9: Trick des streifenden Einfalls: Spektrale Zerlegung von Strahlung mit Hilfe eines Reflexionsgitters.

lichen Kristallgittern sind typische Gitterkonstanten von der Größenordnung von einigen Å, welche im Wellenlängenbereich der Röntgen-Strahlung liegen. Diese eignen sich daher bestens für die Beugung und damit Wellenlängenmessung von Röntgen-Strahlung. Allerdings handelt es sich hier nicht um zweidimensionale Strichgitter, sondern um sogenannte *Raumgitter*. Wir werden hier nur eine vereinfachte Theorie der Raumgitterinterferenz diskutieren und verweisen für weitere Ausführungen auf die Festkörperphysik.

Als Beispiel betrachten wir die Beugung von Röntgen-Strahlung an einem *einfachen kubischen Gitter* mit der Gitterkonstante  $a$  längs der kubischen Achsen (siehe Abb. 3.10). Vereinfachend nehmen wir dazu an, dass die Gitterpunkte mit gleichen Atomen besetzt sein sollen<sup>2</sup>.

In dieses Gitter soll eine ebene elektromagnetische Welle eindringen, wobei die Einfallsrichtung in der xy-Ebene liegt. Der Einfallswinkel wird mit  $\vartheta_E$  bezeichnet. Unter dem Einfluss des Feldes der einfallenden Welle werden die Elektronen der Atome zu erzwungenen Schwingungen angeregt, die eine feste Phasenbeziehung mit der einfallenden Welle haben. Sie werden damit zu kohärenten Sekundärstrahlern. Man spricht in diesem Fall von *kohärenter Streuung*<sup>3</sup>.

Wir analysieren nun unter welchen Bedingungen, insbesondere unter welchen Winkeln, konstruktive Interferenz zwischen den von den einzelnen Atomen kohärent gestreuten Wellen auftritt. Ein Interferenzmaximum in der gestreuten Intensität kommt in der skizzierten Situation zustande, wenn die folgenden zwei sogenannten *Bragg-Bedingungen*<sup>4</sup> (siehe Abb. 3.10) gleichzeitig erfüllt sind:

1. Die Sekundärwellen der Atome auf jeder Netzebene<sup>5</sup> parallel zur x-Achse

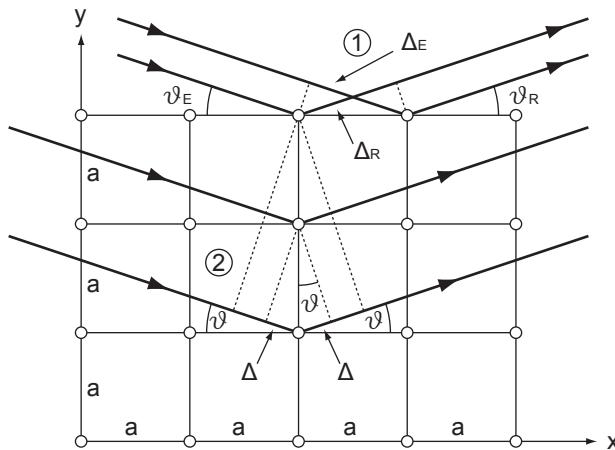


Abb. 3.10: Bragg-Reflexion am einfach kubischen Kristall. Auf die Bezeichnungen wird im Text eingegangen.

<sup>2</sup>Eine solche Kristallstruktur kommt in der Natur für ein einzelnes chemisches Element nicht vor, ist aber zum Beispiel bei NaCl (Kochsalz) realisiert, bei dem jeder Gitterplatz abwechselnd durch ein Na oder ein Cl Atom besetzt ist.

<sup>3</sup>Bei kohärenter Streuung ändert sich weder die Energie noch die Phase der gestreuten Welle. Kohärenz ist die Voraussetzung für Interferenzerscheinungen.

<sup>4</sup>Den Namensgebern William Henry Bragg und William Lawrence Bragg wurde 1915 für ihre Verdienste um die Erforschung der Kristallstrukturen mittels Röntgenstrahlen der Nobelpreis in Physik verliehen.

<sup>5</sup>Als Netzebene bezeichnet man eine Ebene, die durch Punkte (Atome) eines Kristallgitters aufgespannt wird.

müssen konstruktiv interferieren. Für beliebige Einfallswinkel  $\vartheta_E$  ist dies erfüllt, wenn für die Gangunterschiede der einfallenden Welle  $\Delta_E$  und der reflektierten Welle  $\Delta_R$  gilt

$$\Delta_E = a \cos \vartheta_E = \Delta_R = a \cos \vartheta_R. \quad (3.9)$$

Daraus folgt für  $\lambda_E = \lambda_R$  die Bedingung, dass der Einfallswinkel  $\vartheta_E$  dem Ausfallswinkel  $\vartheta_R$  identisch sein muss<sup>6</sup>

$$\vartheta_E = \vartheta_R = \vartheta. \quad (3.10)$$

2. Die Sekundärwellen der Atome auf Netzebenen parallel zur y-Achse sollen ebenfalls konstruktiv interferieren. Dabei ergibt sich für den Wegunterschied zweier Strahlen ausgesandt von benachbarten Atomen unter der Bedingung (3.10)  $2\Delta = 2a \sin \vartheta$ . Für konstruktive Interferenz muss dieser Wegunterschied einem ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge  $\lambda$  entsprechen. Damit folgt die zweite Bragg-Bedingung

$$\sin \vartheta_{\max} = \frac{n\lambda}{2a}. \quad (3.11)$$

Dies sind die Bedingungen für Bragg-Reflexion an einer Schar von *Netzebenen* (im Beispiel sind sie senkrecht zur y-Achse), deren Abstand  $a$  beträgt. Zusätzlich bemerken wir, dass das Interferenzmaximum umso schärfer ist, je grösser die Anzahl Netzebenen ist, die beteiligt sind.

Diese Methode eignet sich, wie erwähnt, für die Bestimmung der Wellenlänge  $\lambda$  von Röntgen-Strahlen bei bekannter Gitterkonstante  $a$ . Umgekehrt kann bei bekannter Wellenlänge  $\lambda$  die Gitterkonstante  $a$  eines natürlichen Kristalls bestimmt werden. Diese Technik kommt in der Festkörperphysik häufig zur Anwendung (siehe Abschnitt 7.2.2).

### Netzebenen

Man kann Atome in einem Gitter auf viele Weisen zu Netzebenen zusammenfassen. Den einfachsten Fall haben wir in der Beschreibung der Bragg-Reflexion nach Abb. 3.10 kennengelernt. In Abb. 3.11 ist nun eine weitere Möglichkeit skizziert, wie die Atome in einem einfach kubischen Gitter zu Netzebenen zusammengefasst werden können. In die Bragg-Bedingung (3.11) ist dann anstelle von  $a$  der Abstand dieser Netzebenen einzusetzen. Wir überprüfen dies in diesem neuen Beispiel.

Als Braggsche Netzebenen betrachten wir die eingezeichneten Diagonalebenen des kubischen Gitters. Konstruktive Interferenz der Streuwellen, d.h. ein Beugungsmaximum, tritt auf, wenn gleichzeitig folgende zwei Bedingungen erfüllt sind:

---

<sup>6</sup>Im Allgemeinen ist ein Gangunterschied  $n\lambda$  erlaubt und würde Reflexionen höherer Ordnung zur Folge haben. Jedoch kommt es auf die Versuchsanordnung an, ob diese beobachtet werden oder nicht. In unserem Fall, wo  $\lambda \sim a$ , wird nur die nullte Ordnung beobachtet, bei der der Gangunterschied bei der Reflexion an benachbarten Atomen (in einer Ebene) verschwindet und demzufolge Einfallswinkel gleich Ausfallwinkel ist.

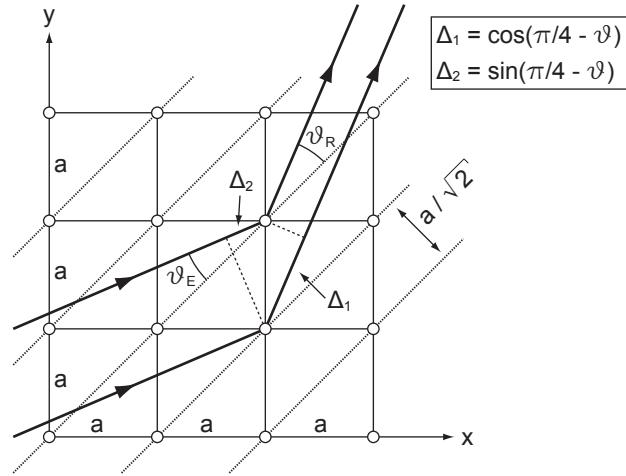


Abb. 3.11: Beispiel zu Netzebenen im einfach kubischen Gitter.

Analog zur Bragg-Reflexion nach Abb. 3.10 muss auch hier der Einfallswinkel gleich dem Ausfallwinkel sein

$$\vartheta_E = \vartheta_R = \vartheta \text{ für } \lambda_E = \lambda_R. \quad (3.12)$$

Ebenfalls muss der Wegunterschied zweier Strahlen, welche an zwei benachbarten parallelen Ebenen reflektiert werden, einem ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge  $\lambda$  entsprechen

$$a \cos(\pi/4 - \vartheta) - a \sin(\pi/4 - \vartheta) = n\lambda. \quad (3.13)$$

Daraus ergibt sich

$$a [\cos(\pi/4) \cos \vartheta + \sin(\pi/4) \sin \vartheta - (\sin(\pi/4) \cos \vartheta - \cos(\pi/4) \sin \vartheta)] = n\lambda. \quad (3.14)$$

Mit  $\cos(\pi/4) = \sin(\pi/4) = 1/\sqrt{2}$  folgt

$$\frac{a}{\sqrt{2}} (\cos \vartheta + \sin \vartheta - \cos \vartheta + \sin \vartheta) = n\lambda. \quad (3.15)$$

Die Bragg-Bedingung lautet somit

$$\sin \vartheta_{\max} = \frac{n\lambda}{2(a/\sqrt{2})}, \quad (3.16)$$

d.h. wir erhalten wie behauptet die Bragg-Bedingung (3.11), wo anstelle von  $a$  der neue Netzebenenabstand  $a/\sqrt{2}$  einzusetzen ist.

### Bragg-Reflexion mit Mikrowellen

Das Phänomen der Bragg-Reflexion lässt sich statt mit Röntgen-Strahlung an einem natürlichen Kristall mit Netzebenenabstand von einigen Å anschaulicher mit Mikrowellenstrahlung an einem künstlichen Kristall mit einigen cm Netzebenenabstand demonstrieren (siehe Abb. 3.12). Eingebettet in Schaumstoff, der

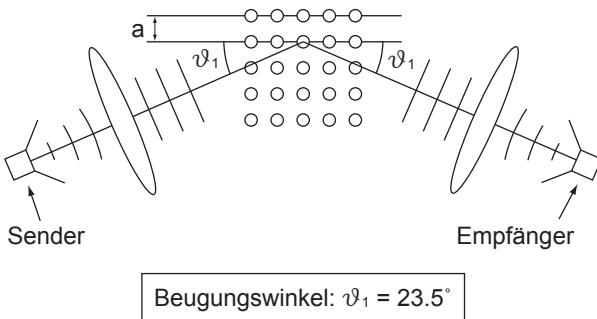


Abb. 3.12: Demonstration der Bragg-Reflexion mit Mikrowellen. Auf die einzelnen Bestandteile des Versuchsaufbaus wird im Text eingegangen.

die Mikrowellen nicht streut, sind  $5^3$  Aluminiumkugeln von 1.25 cm Durchmesser. Sie bilden ein einfaches kubisches Gitter mit der Gitterkonstanten  $a = 4$  cm. Ein Klystron-Oszillatator sendet eine elektromagnetische Welle von 3.2 cm Wellenlänge aus, die durch eine Kunststofflinse in eine ebene Welle umgewandelt wird, die dann auf das Kristallmodell einfällt.

Die skizzierte Stellung von Sender, Kristallmodell und Empfänger entspricht der Bragg-Bedingung für  $n = 1$  und  $a = 4$  cm

$$\sin \vartheta_1 = \frac{\lambda}{2a} = \frac{3.2 \text{ cm}}{2 \cdot 4 \text{ cm}} = 0.4 \Rightarrow \vartheta_1 = 23.5^\circ. \quad (3.17)$$

Auch die Bragg-Reflexion an den Diagonalebenen des kubischen Gitters lässt sich in diesem Modell demonstrieren

$$\sin \vartheta_1 = \frac{\lambda}{2(a/\sqrt{2})} = \frac{3.2 \text{ cm} \cdot \sqrt{2}}{2 \cdot 4 \text{ cm}} = 0.57 \Rightarrow \vartheta_1 = 34.5^\circ. \quad (3.18)$$

### 3.5 Messung des Spektrums einer Röntgen-Röhre

Wir betrachten nun die Messung des Spektrums einer Röntgen-Röhre. Zur Messung dient ein sogenanntes *Bragg-Spektrometer* (siehe Abb. 3.13). Aus dem Strahlungsfeld einer Röntgen-Röhre mit Molybdän-Anode wird durch zwei Spalte ein annähernd paralleles Strahlenbündel ausgeblendet und an einem NaCl-Kristall (einfach kubisches Gitter mit  $a = 2.81 \text{ \AA}$ ) Bragg reflektiert. Als Detektor wird ein *Geiger-Zähler* verwendet. Er spricht auf die einfallenden Röntgen-Lichtquanten an. Die Intensität der Strahlung ist proportional zur Zählrate, d.h. zur Anzahl der Quanten, die in einem bestimmten Zeitintervall registriert werden.

Zur Aufnahme des Intensitätsspektrums der Röntgen-Röhre wird der Kristall langsam gedreht. Die Bewegung des Geigerzählers ist mit derjenigen des Kristalls so gekoppelt, dass die erste Bragg-Bedingung immer erfüllt ist. Bei gleichzeitiger Erfüllung der zweiten Bragg-Bedingung wird die Intensität der an der Schar der Netzebenen mit dem Abstand  $a = 2.81 \text{ \AA}$  gestreuten Strahlung detektiert.

Abb. 3.14 zeigt die Skizze einer Messung der Zählrate als Funktion des Reflexionswinkels für verschiedene Beschleunigungsspannungen (20, 30 und 50 kV), wie sie mit dem Aufbau aus Abb. 3.13 gemessen wird.

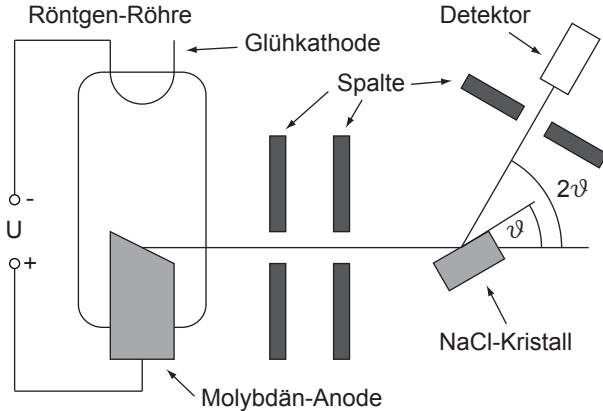


Abb. 3.13: Bragg-Spektrometer: Experimenteller Aufbau zur Bestimmung des Spektrums einer Röntgen-Röhre. Auf die einzelnen Bestandteile des Versuchsaufbaus wird im Text eingegangen.

Bei 20 kV beobachten wir ein kontinuierliches Spektrum, welches bei kleinen Winkeln  $\vartheta \sim 6^\circ$  abbricht. Bei höheren Beschleunigungsspannungen (30 kV, 50 kV) steigt die Intensität des Spektrums und der Winkel bei dem die Verteilung abbricht erniedrigt sich. Dieses Abbrechen des Spektrums bei einer minimalen Wellenlänge  $\lambda_{\min}$  bzw. maximalen Frequenz  $\nu_{\max}$  steht klar im Widerspruch zur klassischen Betrachtung (siehe Abschnitt 3.1). Zusätzlich treten bei ausreichend hohen Spannungen diskrete Linien im Spektrum auf, deren Position nicht von der Beschleunigungsspannung abhängt.

Wenn die kürzeste Wellenlänge  $\lambda_{\min}$  der von der Röntgen-Röhre erzeugten Strahlung deutlich kleiner ist als der Netzebenenabstand  $a$  des Kristalls, dann wird die Bragg-Bedingung nicht nur in erster Ordnung ( $n = 1$ ) sondern auch in höheren Ordnungen ( $n > 1$ ) erfüllt. Dadurch zeigen sich im Spektrum bei grösseren Beugungswinkeln Repliken der diskreten Spektrallinien und die Gesamtintensität steigt an. Bei einer Winkeleinstellung  $\vartheta$  wird nicht nur die Wellenlänge  $\lambda = 2a \sin \vartheta$  reflektiert, sondern auch die Wellenlängen  $\lambda/2, \lambda/3, \lambda/4, \dots$ , sofern sie im Spektrum der Röntgen-Röhre vorkommen. Nur wenn das Spektrum der Röhre so beschaffen ist, dass der Kristall nur in der ersten Ordnung ( $n = 1$ ) reflektiert, würde bei jeder Winkelstellung  $\vartheta$  nur Strahlung einer einzigen Wellenlänge  $\lambda = 2a \sin \vartheta$  in den Detektor gelangen und die Zählrate ergäbe ein direktes Abbild des Intensitätsspektrums. Eine grobe Zerlegung in

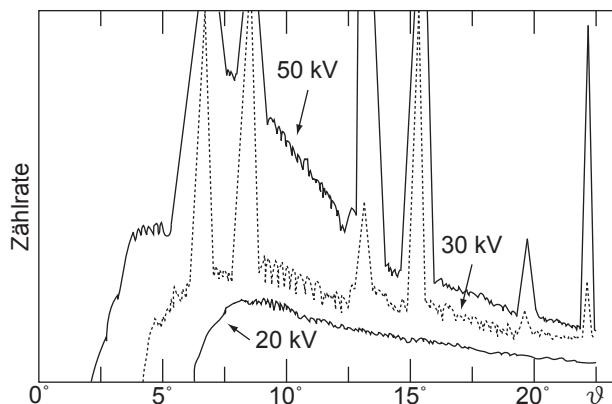


Abb. 3.14: Das Spektrum einer Röntgen-Röhre: Skizze einer Messung der Zählrate als Funktion des Reflexionswinkels für Beschleunigungsspannungen von 20, 30 und 50 kV.

die Ordnungen  $n = 1, 2$  und  $3$  für die  $50 \text{ kV}$  Messung ist in Abb. 3.15 skizziert.

Die experimentellen Spektren brechen bei einer Grenzfrequenz  $\nu_{\max}$ , die innerhalb der Messgenauigkeit der Messapparatur proportional zur Beschleunigungsspannung  $U$  ist, scharf ab. Der Proportionalitätsfaktor hängt nicht vom Anodenmaterial ab. Ganz offensichtlich besteht hier ein Zusammenhang mit der Einsteinschen Interpretation des Photoeffekts. Mit dieser quantenmechanischen Interpretation beschäftigen wir uns im nächsten Abschnitt.

Die dem kontinuierlichen Spektrum überlagerten Linien treten bei einer Mo-Anode nur auf, wenn die Beschleunigungsspannung  $20 \text{ kV}$  überschreitet. Ihre Wellenlängen und die Schwellenspannung<sup>7</sup> hängen nur vom Anodenmaterial ab.

### 3.6 Quantenmechanik des Inversen Photoeffekts

Trägt man die Beschleunigungsspannung  $U$  als Funktion der bei einer Röntgen-Röhre gemessenen Grenzfrequenz  $\nu_{\max}$  auf, so ergibt sich ein linearer Zusammenhang (siehe Abb. 3.16). Die Gleichung der Geraden ist gegeben durch

$$h\nu_{\max} = eU + W, \quad (3.19)$$

wobei die Steigung wie beim Photoeffekt durch das Plancksche Wirkungsquantum  $h$  und die Elektronenladung  $e$  bestimmt ist. Die Austrittsarbeit  $W$  ist von der Größenordnung von  $1 \text{ eV}$  und kann in diesem Experiment gegenüber  $eU$  (Größenordnung  $10^4 \text{ eV}$ ) vernachlässigt werden.

Die Interpretation der Gleichung ist folgende:

- Die maximale Frequenz  $\nu_{\max}$  der elektromagnetischen Strahlung, die beim Abbremsen eines geladenen Teilchens der kinetischen Energie  $E_{\text{kin}}$  entstehen kann, ist gegeben durch die Energie  $h\nu_{\max} = E_{\text{kin}}$ .
- Wenn wir den Begriff des Photons verwenden, lässt sich die Interpretation auch folgendermassen formulieren: Das energiereichste Photon, das

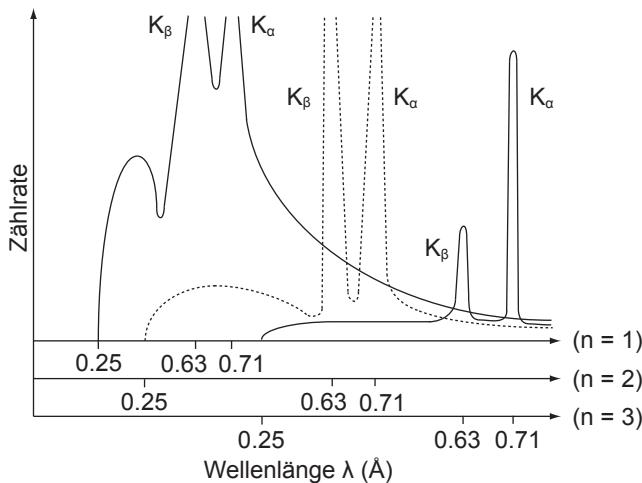


Abb. 3.15: Das Spektrum einer Röntgen-Röhre: Skizze einer Messung der Zählrate als Funktion der Wellenlänge für eine Beschleunigungsspannung von  $50 \text{ kV}$  mit der Zerlegung in die Ordnungen  $n = 1, 2$  und  $3$ .

<sup>7</sup>Als Schwellenspannung wird die kleinstmögliche Beschleunigungsspannung bezeichnet, bei der die Spektrallinien gerade noch sichtbar sind.

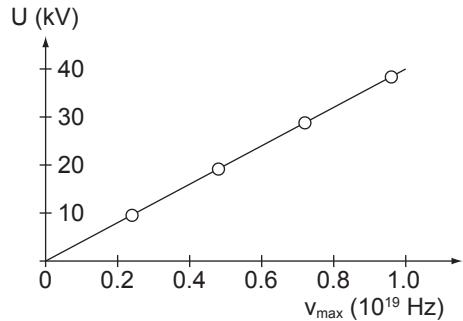


Abb. 3.16: Die Beschleunigungsspannung  $U$  zeigt eine lineare Abhängigkeit von der Grenzfrequenz  $\nu_{\max}$ .

beim Abbremsen eines geladenen Teilchens der kinetischen Energie  $E_{\text{kin}}$  entstehen kann, hat die Energie  $h\nu_{\max} = E_{\text{kin}}$ .

Das Bremsstrahlungsexperiment zeigt also in Übereinstimmung mit dem Photoeffekt, dass die Energie eines Lichtquants  $h\nu$  beträgt. Offenbar gilt diese Beziehung in einem sehr grossen Energiebereich. Die Existenz der Grenzfrequenz  $\nu_{\max}$  zeigt, dass das einfallende Elektron seine ganze kinetische Energie zur Erzeugung eines Photons aufwenden kann.

Das sich an die Grenzfrequenz anschliessende kontinuierliche Spektrum ist andererseits ein Indiz dafür, dass im Allgemeinen nur ein Bruchteil der kinetischen Energie zur Erzeugung des Photons dient und dass dieser beliebig sein kann. Dies ist auch plausibel aus der klassischen Betrachtung (siehe Abschnitt 3.1). Tatsächlich liefert die klassische Theorie eine gute Approximation für den langwelligen Teil des Bremsspektrums, wenn man die Absorption der Strahlung im Anodenmaterial als bekannt voraussetzt.

Wir haben gesehen, dass dem kontinuierlichen Spektrum der Röntgen-Röhre (siehe Abb. 3.15) Spektrallinien überlagert sind. Dieses Linienspektrum ist für das verwendete Anodenmaterial charakteristisch und lässt sich akkurat nur unter Betrachtung der quantenmechanischen Eigenschaften der Atome des Anodenmaterials verstehen.

Das einfallende Elektron schlägt aus einer inneren gefillten Elektronenschale eines Atoms der Anode ein Elektron heraus. Durch den Übergang eines Elektrons aus einer weiter aussen liegenden Schale in das Loch der nun freien inneren Schale wird ein Photon mit einer charakteristischen Energie  $h\nu$  emittiert. In Abb. 3.15 entspricht die mit  $K_{\alpha}$  bezeichnete Linie ( $\lambda = 0.71 \text{ \AA}$ ) dem Übergang eines Elektrons der L-Schale in ein Loch in der K-Schale. Die mit  $K_{\beta}$  bezeichnete Linie ( $\lambda = 0.63 \text{ \AA}$ ) dem Übergang eines Elektrons aus der M-Schale in ein Loch der K-Schale. Hierbei sind die K-, L- und M-Schalen durch die diskreten Bindungsenergien der Elektronen im Atom bestimmt. Um ein Loch in der K-Schale des Molybdäns zu erzeugen, muss die Energie des einfallenden Elektrons 20 kV übersteigen. Dies erklärt warum die Spektrallinien bei diesem Experiment erst für die höheren Beschleunigungsspannungen (30 und 50 kV) zu beobachten sind.

### 3.7 Zusammenfassung

- Unter dem inversen Photoeffekt, auch Bremsstrahlung genannt, versteht man die Emission von elektromagnetischer Strahlung, welche durch die Abbremsung von Elektronen an einer Metalloberfläche entsteht.
- Ein einfaches klassisches Modell ergibt sich, indem der zeitliche Verlauf  $-\ddot{z}(t)$  des Bremsvorgangs durch eine Glockenkurve angenommen wird. Wird zusätzlich die Absorption im Metall berücksichtigt, liefert dieses einfache Modell eine gute Näherung des Bremsspektrums, zumindest für den langwelligen Teil.
- Der inverse Photoeffekt eignet sich sehr gut zur Erzeugung von Röntgenstrahlung, d.h. elektromagnetische Strahlung mit Wellenlängen zwischen  $10^{-8}$  und  $10^{-12}$  m. Röntgen-Strahlung findet breite Anwendung in der Medizin und in der Festkörperphysik.
- Zur Erzeugung von Röntgen-Strahlung dienen Röntgen-Röhren: Freie Elektronen, erzeugt mittels thermoelektrischem Effekt, werden auf 1 - 100 keV beschleunigt und anschliessend abgebremst.
- Zur Wellenlängenmessung dienen in der Festkörperphysik künstliche und natürliche Beugungsgitter. Welche Art von Gitter eingesetzt wird, hängt von der Wellenlänge  $\lambda$  der zu untersuchenden Strahlung ab, die etwa in der Größenordnung der Gitterkonstante  $a$  liegen muss, da ansonsten keine Beugungsphänomene beobachtet werden können. Zur Untersuchung von Röntgen-Strahlung dienen deshalb natürliche Beugungsgitter. Bei einfach kubischen Gittern treten Interferenzmaxima unter den beiden Bragg-Bedingungen

$$\vartheta_E = \vartheta_R = \vartheta, \quad (3.20)$$

$$\sin \vartheta_{\max} = \frac{n\lambda}{2a} \quad (3.21)$$

auf. Bei bekannter Wellenlänge  $\lambda$  lässt sich diese Methode umkehren und zur Bestimmung der Gitterkonstante  $a$  von natürlichen Kristallen heranziehen.

- Die quantenmechanische Interpretation ergibt sich aus der Betrachtung der Beschleunigungsspannung  $U$  als Funktion der bei einer Röntgen-Röhre gemessenen Grenzfrequenz  $\nu_{\max}$ . Der Zusammenhang dieser beiden Grössen wird durch folgende Gleichung beschrieben

$$h\nu_{\max} = eU(+W), \quad (3.22)$$

wobei die Austrittsarbeit  $W$  gegenüber  $eU$  vernachlässigt werden kann und die Steigung wie beim Photoeffekt durch das Plancksche Wirkungsquantum  $h$  und die Elektronenladung  $e$  bestimmt ist. Das bedeutet, dass die maximale Frequenz  $\nu_{\max}$  der elektromagnetischen Strahlung, die beim

Abbremsen eines geladenen Teilchens der kinetischen Energie  $E_{\text{kin}}$  entstehen kann, gegeben ist durch die Energie  $h\nu_{\max} = E_{\text{kin}}$ . Oder in anderen Worten: Das energiereichste Photon, das beim Abbremsen eines geladenen Teilchens der kinetischen Energie  $E_{\text{kin}}$  entstehen kann, hat die Energie  $h\nu_{\max} = E_{\text{kin}}$ . Das Bremsstrahlungsexperiment zeigt also in Übereinstimmung mit dem Photoeffekt, dass die Energie eines Lichtquants  $h\nu$  beträgt.

## Kapitel 4

# Der Impuls des Photons

Wir haben bisher erste Teilcheneigenschaften von Licht kennengelernt, indem wir die Quantisierung der Energie des Lichts betrachtet haben. Wir untersuchen nun Situationen, in denen man nachweisen kann, dass Licht auch einen Impuls trägt oder, anders ausgedrückt, dass Photonen ebenfalls einen Impuls besitzen.

In Abschnitt 4.1 werden wir als erstes eine (klassische) Berechnung durchführen, die zeigt, dass eine elektromagnetische Welle bei der Reflexion an einem Spiegel einen Druck, den sogenannten *Strahlungsdruck*, auf diesen ausübt. Dies wird uns einen ersten Hinweis auf den Impuls von Photonen geben. Der historische Weg zum Ausdruck für den Impuls des Photons führte jedoch nicht über diese Berechnung, sondern über ein von Arthur Holly Compton um 1922 durchgeführtes Experiment. Auf den von ihm beobachteten Effekt, den sogenannten *Compton-Effekt*, gehen wir dann anschliessend im Abschnitt 4.2 ein. Die Beobachtung des Compton-Effekts lieferte den ersten experimentellen Nachweis des Impulses eines Photons.

### 4.1 Der Strahlungsdruck

Wir berechnen den Strahlungsdruck, der eine elektromagnetische Welle bei der Absorption an einer ebenen Platte auf diese ausübt (siehe Abb. 4.1).

Eine elektromagnetische ebene Welle mit elektrischer Feldstärke  $\vec{E}$  und ma-

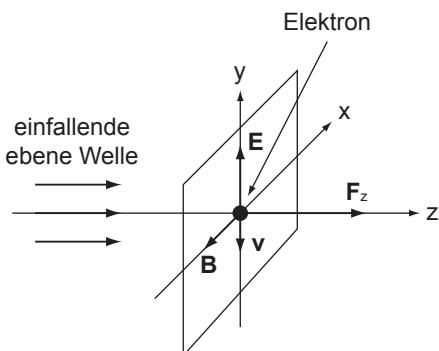


Abb. 4.1: Grafische Darstellung einer elektromagnetischen Welle mit elektrischer Feldstärke  $\vec{E}$  und magnetischer Flussdichte  $\vec{B}$  deren Wechselwirkung mit den Elektronen einer leitenden Platte zu einer Kraft  $F_z$  führt.

gnetischer Flussdichte  $\vec{B}$

$$\vec{E} = E_y \sin(\omega t) \quad (4.1)$$

$$\vec{B} = -B_x \sin(\omega t) \quad (4.2)$$

trifft bei  $z = 0$  auf eine Platte. Als erstes berechnen wir den Impulsübertrag von der elektromagnetischen Welle auf ein Elektron im absorbierenden Material.

Auf das Elektron in der Platte wirkt eine elektrische Kraft

$$\vec{F}_E = q\vec{E} = -e\vec{E} = \begin{pmatrix} 0 \\ -eE_y \sin(\omega t) \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (4.3)$$

Neben dieser Kraft erfährt das Elektron eine Dämpfung im Material, welche durch die sogenannte Beweglichkeit oder Mobilität  $\mu_e$  charakterisiert wird. Im Gleichgewicht zwischen  $\vec{F}_E$  und Dämpfung ist die sogenannte Driftgeschwindigkeit  $\vec{v}_D$  mit der sich die Elektronen durch das Material bewegen beschrieben durch die folgende Gleichung

$$\vec{v}_D = \mu_e \vec{F}_E = \mu_e \begin{pmatrix} 0 \\ -eE_y \sin(\omega t) \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (4.4)$$

Wir nehmen nun an, dass die Zeit, in der dieses Gleichgewicht hergestellt wird, viel kürzer ist als die Periode mit der die elektromagnetische Feldstärke oszilliert. Wir erhalten unter dieser Annahme für die Elektronen im Mittel einen Betrag der Driftgeschwindigkeit von

$$\bar{v}_D^y = -\mu_e e E_y \quad (4.5)$$

mit der sich das Elektron entlang der negativen  $y$ -Richtung bewegt. Diese Mittelung bzw. Vernachlässigung der Feldstärkeoszillationen behalten wir für die nachfolgenden Berechnungen bei. Demzufolge sind alle nachfolgenden Größen unter dieser Mittelung zu betrachten. Einfachheitshalber werden wir den Mittelungsstrich jeweils weglassen.

Neben der elektrischen Kraft wirkt auch eine magnetische Kraft, die von der magnetischen Flussdichte herrührt, auf das Elektron

$$\vec{F}_B = -e(\vec{v}_D \times \vec{B}) = -e \begin{pmatrix} 0 \\ v_D^y \\ 0 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} -B_x \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = -e \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ v_D^y B_x \end{pmatrix}. \quad (4.6)$$

Das Elektron spürt also eine zusätzliche Kraft entlang der positiven  $z$ -Richtung ( $v_D^y < 0$ ). Dieser Term ist für den Strahlungsdruck verantwortlich. Mit (4.5) und der Beziehung  $B = E/c$  erhalten wir daraus

$$F_B^z = -ev_D^y B_x = e^2 \mu_e E_y B_x = \frac{e^2 \mu_e E_y^2}{c}. \quad (4.7)$$

Mit der Beziehung

$$\vec{F} = \frac{d\vec{p}}{dt} \quad (4.8)$$

zwischen einer Kraft  $\vec{F}$  und dem Impuls  $\vec{p}$  ergibt sich folgende Gleichung

$$F_B^z = \frac{dp_z}{dt} = \frac{e^2 \mu_e E_y^2}{c}. \quad (4.9)$$

Für die Arbeit pro Zeiteinheit  $dW/dt$ , die vom elektrischen Feld am Elektron geleistet wird, erhalten wir mit (4.9)

$$\begin{aligned} \frac{dW}{dt} &= \vec{F} \cdot \vec{v}_D = (\vec{F}_E + \vec{F}_B) \cdot \vec{v}_D = \vec{F}_E \cdot \vec{v}_D = F_E^y \cdot v_D^y \\ &= (-eE_y)(-e\mu_e E_y) = e^2 \mu_e E_y^2 = c \frac{dp_z}{dt}. \end{aligned} \quad (4.10)$$

Integration liefert schliesslich für den Impulsübertrag  $p_z$  einer elektromagnetischen Welle auf ein Elektron der ebenen Platte

$$p_z = \frac{W}{c}, \quad (4.11)$$

d.h. bei der Absorption einer elektromagnetischen Welle in einem Material, wird auf dieses ein Impuls übertragen. Die Grösse des Impulsübertrags ist bestimmt durch die Arbeit  $W$ , die von der elektromagnetischen Welle am Material verrichtet wird und durch die Lichtgeschwindigkeit  $c$ .

Betrachtet man anstelle von Absorption in der Platte den Fall der Reflexion der Strahlung, so ergibt sich einen zusätzlichen Impulsübertrag des gleichen Betrags auf die interagierende Fläche, d.h. bei der Reflexion an einem Spiegel ergibt sich eine Impulsübertrag  $p_R^z$  von:

$$p_R^z = \frac{2W}{c}. \quad (4.12)$$

In den letzten Kapiteln haben wir gesehen, dass wir Licht als Strom von Teilchen (Photonen) betrachten können. Wenn man den Impulsübertrag bei der Reflexion einer elektromagnetischen Welle an einem Spiegel mit dieser Vorstellung von Photonen interpretieren will, muss man annehmen, dass diese einen Impuls haben und wie Teilchen elastisch vom Spiegel reflektiert werden. In diesem Fall wechselt die Komponente des Photonenzulses, die senkrecht zum Spiegel steht, ihr Vorzeichen und überträgt dabei doppelt so viel Impuls wie bei der Absorption.

Den Impuls eines Photons  $p_\nu$  erhalten wir aus der Energie  $W$  einer elektromagnetischen Welle, die einem ganzzahligen Vielfachen der Energie  $E_\nu = h\nu$  eines Photons entspricht

$$W = nh\nu. \quad (4.13)$$

Einsetzen in (4.12) liefert

$$p_R^z = \frac{2nh\nu}{c}. \quad (4.14)$$

Somit erhalten wir folgendes Resultat

Ein Photon besitzt den Impuls

$$p_\nu = \frac{h\nu}{c}. \quad (4.15)$$

Zwischen Impuls  $p_\nu$  und Energie  $E_\nu$  des Photons gilt der folgende Zusammenhang

$$E_\nu = cp_\nu. \quad (4.16)$$

Zum Abschluss dieser Betrachtungen kommen wir nochmals auf den Begriff des Strahlungsdrucks zurück und geben eine Formel für diesen an. Wir betrachten den Fall der Absorption. Den Strahlungsdruck  $p$ , der auf die Spiegelfläche  $A$  wirkt, können wir folgendermassen ausdrücken

$$p = \frac{F_B^z}{A} = \frac{1}{A} \frac{dp_z}{dt} = \frac{1}{Ac} \frac{dW}{dt} = \frac{I}{c}, \quad (4.17)$$

wobei  $I$  der Strahlungsintensität entspricht, die vom Spiegel absorbiert wird.

## 4.2 Der Compton-Effekt

Wie zu Beginn erwähnt, führte der historische Weg zum Ausdruck für den Impuls eines Photons nicht über die in Abschnitt 4.1 durchgeführte Berechnung, sondern über ein Experiment, welches Compton um etwa 1922 durchführte<sup>1</sup>.

### 4.2.1 Das Experiment von Compton

Compton liess die Strahlung einer Röntgen-Röhre mit einer Molybdän-Anode (siehe Abschnitt 3.2.1) direkt auf ein Stück Graphit<sup>2</sup> fallen (siehe Abb. 4.2). Anschliessend analysierte er das Spektrum der unter einem Winkel von 90° gestreuten Strahlung mit einem Bragg-Spektrometer (siehe Abschnitt 3.5) und verglich es mit dem Spektrum der einfallenden Strahlung. Als Spektrometerkristall verwendete er Kalzit ( $\text{CaCO}_3$ ) und als Detektor eine Ionisationskammer<sup>3</sup>.

In Abb. 4.3 ist das Messergebnis des historischen Experiments von Compton dargestellt, welches 1923 im Physical Review publiziert wurde. Die gestrichelte Linie zeigt das gemessene Spektrum von Molybdän. Die durchgezogene Linie

<sup>1</sup>Für die damit verbundene Entdeckung des Compton-Effekts erhielt Compton 1927 den Nobelpreis in Physik.

<sup>2</sup>Graphit ist eine der natürlichen Erscheinungsformen des chemischen Elements Kohlenstoff in Reinform.

<sup>3</sup>Eine Ionisationskammer ist ein Strahlungsdetektor und besteht im wesentlichen aus einer Kammer, in der sich ein Kondensator und ein Füllgas befinden. Zwischen der Anode und der Kathode des Kondensators wird eine Hochspannung angelegt. Tritt nun Strahlung in die Ionisationskammer ein, kommt es zur Wechselwirkung mit dem Füllgas, welches dadurch ionisiert wird. Aufgrund der Hochspannung driften die getrennten Ladungen (Elektronen und positiv geladene Ionen) zu den Kondensatorplatten und ein Entladungsstrom kann gemessen werden.

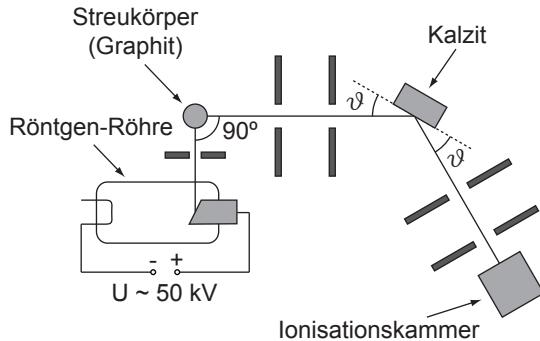


Abb. 4.2: Aufbau zur Messung des Compton-Effekts bestehend aus einer Röntgen-Röhre als Photonenquelle und einem Bragg-Spektrometer zur Detektion des gestreuten Spektrums.

zeigt, das Spektrum von Molybdän nachdem es unter einem Winkel von 90° an Graphit gestreut wurde.

Man erkennt das kontinuierliche Bremspektrum und die beiden dominanten Spektrallinien  $K_{\alpha}$  und  $K_{\beta}$ . Die beiden Spektren stimmen von der Form her im Wesentlichen überein. Jedoch ergibt sich das folgende wesentliche Ergebnis:

Das Spektrum der gestreuten Strahlung ist gegenüber dem Spektrum der direkten (ungestreuten) Strahlung zu längeren Wellenlängen verschoben. Diese Wellenlängenverschiebung wird *Compton-Verschiebung* genannt.

Was Compton beobachtete, konnte also - im Gegensatz zur Streuung, die der Bragg-Reflexion am Spektrometerkristall zugrunde liegt - nicht kohärente Streuung sein. Offensichtlich gibt es noch andere Streuprozesse.

Compton interpretierte das Messresultat wie folgt:

Ein einfallendes Photon mit der Energie  $h\nu$  und dem Impuls  $h\nu/c$  stösst elastisch mit einem Elektron des Streukörpers zusammen. Dabei verliert es einen Teil seiner Energie und seines Impulses. Die Impulse und Energien der betrachteten Teilchen lassen sich durch Betrachtung der Energie- und Impulserhaltung des Gesamtsystems bestimmen.

Bevor wir uns mit der Berechnung dieser Wellenlängenverschiebung (Compton-Verschiebung) befassen, betrachten wir zuerst noch ein weiteres moderneres Ex-

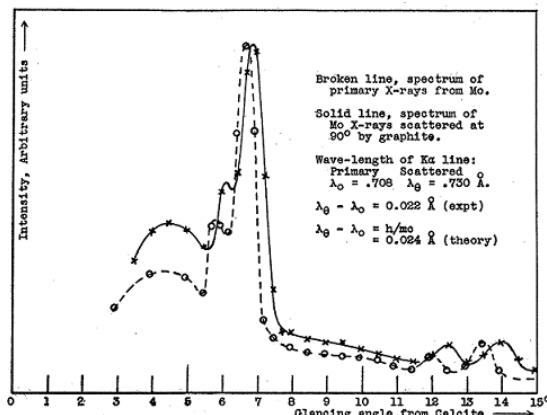


Abb. 4.3: Direkt gemessenes Bragg-Spektrum einer Röntgen-Röhre (gestrichelte Linie) und nach der Streuung an Graphit (durchgezogene Linie). Originaldaten von Compton von 1922 publiziert 1923 [3].

periment zum Compton-Effekt, bei dem deutlich grössere Verschiebungen der Wellenlängen beobachtet werden können.

### 4.2.2 Compton-Effekt mit Gammastrahlung

Als Quelle dient in diesem Experiment (siehe Abb. 4.4) eine  $^{137}\text{Cs}$ -Quelle. Die ausgesendeten hochenergetischen Photonen (Gammastrahlen), die bei einem radioaktiven Zerfall entstehen, werden auf einen dünnen Kupfer-Stab gerichtet, wo ein Teil der Photonen an Elektronen elastisch gestreut wird. Die unter einem Winkel  $\varphi$  gestreuten Photonen werden mit einem Szintillationszähler bestehend aus einem NaI-Kristall mit nachfolgendem Photomultiplier<sup>4</sup> energieaufgelöst nachgewiesen.

Das Resultat der Messung ist in Abb. 4.5 in einem sogenannten Polardia gramm dargestellt. Jedem Streuwinkel  $\varphi$  ist das Verhältnis zwischen der Photonenergie beim entsprechenden Streuwinkel  $h\nu'$  und der Photonenergie der direkten Strahlung  $h\nu$  durch den jeweiligen Abstand der Messkurve zum Nullpunkt zugeordnet.

Das erhaltene Resultat bestätigt das Ergebnis der historischen Messung (siehe Abschnitt 4.2.1): Die Frequenz (Wellenlänge) der gestreuten Strahlung ist gegenüber der direkten Strahlung verschoben. Eine weitere Erkenntnis ist, dass das Maximum des unter  $\varphi = 0$  gemessenen Spektrums bei der gleichen Frequenz (Wellenlänge) auftritt wie das Maximum beim Spektrum der direkten Strahlung.

Verfeinerte Experimente zeigen, dass im Streuspektrum nicht nur bei der verschobenen Wellenlänge  $\lambda'$  ein Maximum zu beobachten ist, sondern auch bei der Wellenlänge  $\lambda$  der direkten Strahlung. Auf die Erklärung dieser Beobachtung und die Berechnung der Compton-Verschiebung gehen wir im nächsten Abschnitt genauer ein.

### 4.2.3 Berechnung der Compton-Verschiebung

Zur Berechnung der Compton-Verschiebung gehen wir von Comptons Interpretation (siehe Abschnitt 4.2.1) aus. Ein einfallendes Photon mit der Energie  $h\nu$

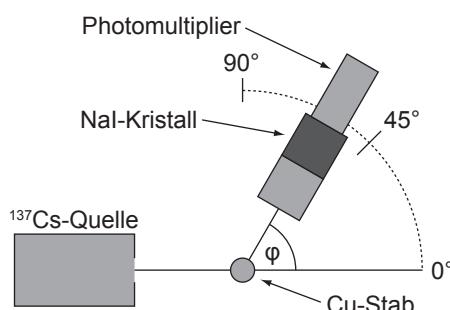


Abb. 4.4: Versuchsanordnung zur Messung des Compton-Effekts mit Gammastrahlung aus einer  $^{137}\text{Cs}$ -Quelle. Als Detektor dient ein Szintillationszähler.

<sup>4</sup>Ein Photomultiplier besteht aus einer Photokathode und einem nachgeschalteten Sekundär-elektronenvervielfacher. Die Funktionsweise ist analog zu dem in Abschnitt 2.3 beschriebenen Photonenzählern.

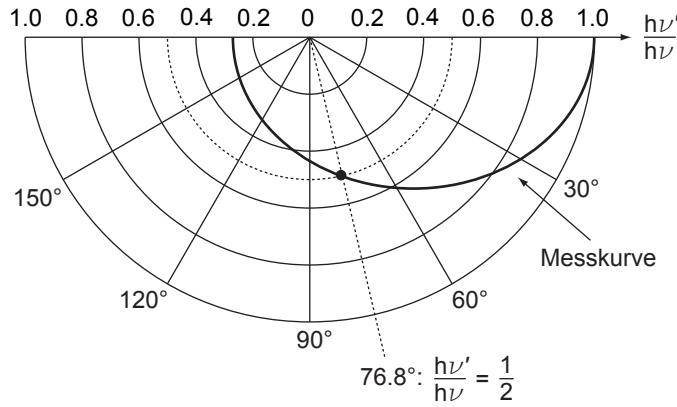


Abb. 4.5: Verhältnis der gestreuten Photonenenergie zur einfallenden Energie in Abhängigkeit vom Streuwinkel dargestellt in einem Polardiagramm.

und dem Impuls  $h\nu/c$  stösst elastisch mit einem Elektron des Streukörpers zusammen (siehe Abb. 4.6). Dabei gilt für das Gesamtsystem aus Photon und Elektron Energie- und Impulserhaltung. Wir nehmen an, dass das vom Photon angestossene Elektron ungebunden ist und ursprünglich in Ruhe war. Dies ist in guter Näherung in einem Metall erfüllt, da die Leitungselektronen im Vergleich zur Energie der einfallenden Photonen nur schwach gebunden sind und einen kleinen Impuls tragen.

Aus der Energieerhaltung ergibt sich

$$\underbrace{h\nu}_{\text{Energie des einfallenden Photons}} + \underbrace{mc^2}_{\text{Ruheenergie des Elektrons}} = \underbrace{h\nu'}_{\text{Energie des gestreuten Photons}} + \underbrace{\sqrt{m^2c^4 + p_e^2c^2}}_{\text{Energie des Elektrons nach dem Stoß}} . \quad (4.18)$$

Aus der Impulserhaltung erhalten wir

$$\underbrace{\vec{p}}_{\text{Impuls des einfallenden Photons}} + \underbrace{0}_{\text{Impuls des Elektrons vor dem Stoß}} = \underbrace{\vec{p}'}_{\text{Impuls des gestreuten Photons}} + \underbrace{\vec{p}_e}_{\text{Impuls des Elektrons nach dem Stoß}} \quad (4.19)$$

mit

$$p = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda} \quad \text{und} \quad p' = \frac{h\nu'}{c} = \frac{h}{\lambda'} . \quad (4.20)$$

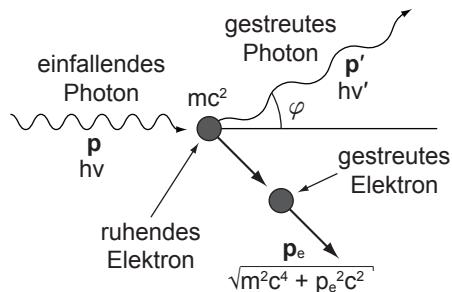


Abb. 4.6: Diagramm zur Energie- und Impulserhaltung beim Compton-Effekt.

Aus (4.18) erhalten wir durch Quadrieren

$$(h\nu - h\nu' + mc^2)^2 = m^2c^4 + p_e^2c^2. \quad (4.21)$$

Division durch  $c^2$  ergibt

$$\begin{aligned} p_e^2 &= \frac{1}{c^2}(h\nu - h\nu' + mc^2)^2 - m^2c^2 \\ &= (p - p' + mc)^2 - m^2c^2 \\ &= p^2 + p'^2 + m^2c^2 - 2pp' + 2pmc - 2p'mc - m^2c^2 \\ &= p^2 + p'^2 - 2pp' + 2pmc - 2p'mc. \end{aligned} \quad (4.22)$$

Aus (4.19) erhalten wir

$$(\vec{p}_e)^2 = (\vec{p} - \vec{p}')^2 = (\vec{p})^2 + (\vec{p}')^2 - 2\vec{p}\vec{p}' = p^2 + p'^2 - 2pp' \cos \varphi, \quad (4.23)$$

wobei  $\varphi$  den Winkel zwischen  $\vec{p}$  und  $\vec{p}'$  bezeichnet.

Gleichsetzen von (4.22) und (4.23) ergibt

$$p^2 + p'^2 - 2pp' \cos \varphi = p^2 + p'^2 - 2pp' + 2pmc - 2p'mc. \quad (4.24)$$

Kürzen und Einsetzen von (4.20) liefert nach einigen Umformungen für die Compton-Verschiebung

$$\lambda' - \lambda = \frac{h}{mc}(1 - \cos \varphi). \quad (4.25)$$

#### Bemerkungen:

- $\lambda_c = \frac{h}{mc} = 2.426 \cdot 10^{-12}$  m wird *Compton-Wellenlänge des Elektrons* genannt. Diese Compton-Wellenlänge des Elektrons entspricht der Compton-Verschiebung bei  $\varphi = 90^\circ$ . Sie hängt nur von der Masse des Streupartners des Photons und von Naturkonstanten ab.
- Die Compton-Verschiebung ist unabhängig von der Wellenlänge der einfallenden Strahlung. Die Compton-Verschiebung äussert sich also umso stärker, je kleiner die Wellenlänge der einfallenden Strahlung ist. Daher ist der Compton-Effekt auch kaum messbar für sichtbares Licht, jedoch wird der Effekt gross für Röntgen- oder Gammastrahlung.

#### 4.2.4 Compton-Streuung und kohärente Streuung

Wie im Abschnitt 4.2.2 erwähnt, beobachtet man bei verfeinerten Experimenten im Streuspektrum ein Maximum nicht nur bei der verschobenen Wellenlänge  $\lambda'$ , sondern auch bei der Wellenlänge  $\lambda$  der direkten Strahlung. D.h. es findet neben der Compton-Streuung auch kohärente Streuung statt. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Elektronen im Streukörper unterschiedlich stark gebunden sind oder genauer gesagt: Der Streukörper enthält verschiedene Typen von Elektronen:

- Quasifreie Elektronen (Leitungselektronen),
- schwach gebundene Elektronen (in den äusseren Schalen der Atome),
- stark gebundene Elektronen (in den inneren Schalen der Atome).

Ist nun das vom Photon angestossene Elektron so stark an ein Atom gebunden, dass die Energie, die ihm das Photon überträgt, nicht reicht, um es aus dem Atom zu reissen, findet keine Compton-Streuung, sondern im Wesentlichen kohärente Streuung statt. Oder in anderen Worten: Je grösser die Zahl der stark gebundenen Elektronen gegenüber der Zahl der schwach gebundenen Elektronen, desto dominanter die kohärente Streuung gegenüber der Compton-Streuung und umgekehrt.

Genauere Untersuchungen zeigen, dass man für das Verhältnis der Intensität der verschobenen Strahlung (Compton-Streuung) zur Intensität der unverschobenen Strahlung (kohärente Streuung) folgende Regel findet: Das Verhältnis nimmt zu mit

- a) abnehmendem Atomgewicht des Streukörpers,
- b) abnehmender Wellenlänge der einfallenden Strahlung,
- c) zunehmendem Streuwinkel.

Qualitativ lassen sich diese drei Beobachtungen folgendermassen erklären:

- a) Je kleiner das Atomgewicht ist, umso grösser ist der Bruchteil der Zahl der Elektronen, die schwach gebunden sind und beim Zusammenstoss als frei betrachtet werden können.
- b) Je höher die Wellenlänge und damit auch die Energie des einfallenden Photons ist, umso eher kann das gestossene Elektron als frei gelten.
- c) Je grösser der Streuwinkel ist, umso grösser ist die auf das Elektron übertragene Energie und umso eher kann die Bindung vernachlässigt werden.

#### 4.2.5 Unterschied zwischen Photoeffekt und Compton-Effekt

Beim Compton-Effekt führt ein Photon einen vollelastischen Stoss mit einem quasifreien Elektron durch. Dabei gibt es einen Teil seiner Energie an das Elektron ab. Das gestreute Photon hat nach dem Stoss eine geringere Energie und damit auch geringere Frequenz als vor dem Stoss. Im Gegensatz dazu gibt beim Photoeffekt (siehe Kapitel 2) ein Photon seine ganze Energie an ein Elektron ab und verschwindet dabei. Der Impuls des Gesamtsystems aus Photon und Elektron kann unter diesen Umständen nicht erhalten bleiben und es muss demzufolge ein dritter Stosspartner (meist ein Atomkern) vorhanden sein, auf den ein Impuls übertragen werden kann. Der Photoeffekt kann nur bei gebundenen Elektronen auftreten.

### 4.3 Zusammenfassung

- Trifft eine elektromagnetische Welle auf einen Spiegel und wird von diesem absorbiert oder an ihm reflektiert, so übt die Welle auf den Spiegel einen Druck aus, den sogenannten Strahlungsdruck. Bei der Absorption entspricht der Strahlungsdruck der Energiedichte der elektromagnetischen Welle. Bei der Reflexion erhalten wir den doppelten Wert.

Mit dem Strahlungsdruck ist ein Impulsübertrag von der elektromagnetischen Welle an den Spiegel verbunden, was zur Erkenntnis führt, dass Lichtteilchen (Photonen) einen Impuls besitzen, welcher gegeben ist durch

$$p_\nu = \frac{h\nu}{c}. \quad (4.26)$$

Zwischen dem Impuls  $p_\nu$  und der Energie  $E_\nu = h\nu$  des Photons gilt der folgende Zusammenhang

$$E_\nu = cp_\nu. \quad (4.27)$$

- Bei der Streuung von Licht an einem Streukörper (z.B. Graphit oder Kupfer) erkennt man, dass das Spektrum der gestreuten Strahlung gegenüber der direkten (ungestreuten) Strahlung zu längeren Wellenlängen verschoben ist. Dieses Phänomen hat Arthur Holly Compton um 1922 entdeckt und wird deshalb Compton-Effekt genannt. Nach Compton rührte die auftretende Wellenlängenverschiebung (Compton-Verschiebung) daher, dass ein einfallendes Photon mit der Energie  $h\nu$  und dem Impuls  $h\nu/c$  elastisch mit einem Elektron des Streukörpers zusammenstößt und dabei einen Teil seiner Energie und seines Impulses verliert. Historisch gesehen war die Beobachtung des Compton-Effekts der erste experimentelle Nachweis des Impulses eines Photons. Mit Hilfe der Energie- und Impulserhaltung ergibt sich für die Compton-Verschiebung

$$\lambda' - \lambda = \frac{h}{mc}(1 - \cos \varphi), \quad (4.28)$$

wobei  $\lambda$  die einfallende und  $\lambda'$  die gestreute Wellenlänge,  $m$  die Elektronenmasse und  $\varphi$  den Streuwinkel bezeichnen.

- Beim Compton-Effekt erfolgt ein vollelastischer Stoß zwischen einem Photon und einem quasifreien Elektron. Im Vergleich dazu gibt beim Photoeffekt ein Photon seine ganze Energie an ein gebundenes Elektron ab und verschwindet dabei. Aufgrund der Impulserhaltung muss demzufolge auch ein dritter Stoßpartner (meist ein Atomkern) vorhanden sein.

# Kapitel 5

## Wärmestrahlung

Jeder Körper bei einer endlichen Temperatur  $T$  emittiert elektromagnetische Strahlung. Typische Beispiele dafür sind heiße Körper, bei einigen 1000 K, wie die Sonne oder die Glühwendel einer Glühbirne, die Strahlung im sichtbaren Frequenzbereich emittieren. Aber auch kältere Objekte emittieren Strahlung: Zum Beispiel bei Raumtemperatur (300 K) vornehmlich Infrarotstrahlung oder nahe dem absoluten Nullpunkt der Temperaturskala ( $\sim 4$  K) Mikrowellenstrahlung. Daher spielt die allgegenwärtige thermische Strahlung eine wichtige Rolle in Wissenschaft und Technik.

Die elektromagnetische Strahlung entsteht dabei durch thermisch angeregte Schwingungen von Ladungen (Elektronen, Atomkerne, Ionen) im betrachteten Körper. In einem Festkörper sind die Schwingungen der vielen Freiheitsgrade (Größenordnung  $10^{23}$ ) sehr stark gekoppelt, was zu einem kontinuierlichen Strahlungsspektrum führt. Die Form des Strahlungsspektrums hängt, wie wir sehen werden, in guter Näherung nur von der Temperatur  $T$  und der Dimension (1D, 2D, 3D) des Körpers ab, nicht aber von seiner detaillierten Struktur oder seinen chemischen Eigenschaften. Um den Einfluss der Dimensionalität des Körpers auf das Spektrum zu untersuchen, werden wir zuerst relativ kalte eindimensionale (siehe Abschnitt 5.3) und dann heiße dreidimensionale Körper betrachten (siehe Abschnitt 5.4.7).

Zur Entwicklung der Quantenmechanik hat die Untersuchung der Wärmestrahlung wichtige Beiträge geliefert, da das charakteristische Spektrum der Strahlung mit klassischen Mitteln nicht korrekt beschrieben werden kann. Eine genaue Erklärung der Form des Spektrums wurde erst durch Max Planck um 1900 unter Beachtung der quantenmechanischen Eigenschaften des Lichts gefunden.

### 5.1 Hohlraumstrahlung - Strahlungsgleichgewicht

Wir betrachten einen Körper der Temperatur  $T$  in einem abgeschlossenen Hohlraum, dessen Wände elektromagnetische Strahlung jeder Frequenz unter jedem Winkel verlustfrei reflektieren (ideale Spiegel) (siehe Abb. 5.1 mit geschlossenem Shutter).

Trifft ein vom Körper emittierter Strahl nach einigen Reflexionen wieder auf

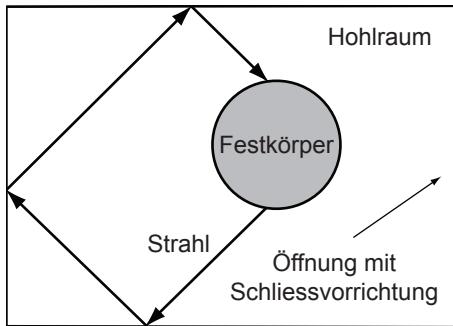


Abb. 5.1: Körper der Temperatur  $T$  in einem Hohlraum mit Vorrichtung zum Öffnen und Schliessen des Hohlraums.

den Körper und wird dort ganz oder teilweise absorbiert, so ist die emittierte gleich der absorbierten Strahlungsleistung und der Körper verändert seine Temperatur nicht. Dieser stationäre Zustand<sup>1</sup> wird als *Strahlungsgleichgewicht* bezeichnet. Dabei hat das elektromagnetische Feld im Hohlraum eine *spektrale Energiedichte*<sup>2</sup>  $u(\nu)$ , die nur von der Temperatur abhängt. Für die Strahlungsenergie pro Volumen im Frequenzbereich zwischen  $\nu$  und  $\nu + d\nu$  gilt (für genauere Ausführungen wird auf weiterführende Literatur [2] verwiesen)

$$u(\nu)d\nu = \frac{1}{2} (\vec{E}\vec{D} + \vec{H}\vec{B}) = \frac{1}{2}\epsilon_0 E^2 + \frac{1}{2}\frac{B^2}{\mu_0} = \epsilon_0 E^2, \quad (5.1)$$

wobei wir verwendet haben, dass für die elektrische Feldstärke  $\vec{E}$ , die elektrische Flussdichte  $\vec{D}$ , die magnetische Feldstärke  $\vec{H}$  und die magnetische Flussdichte  $\vec{B}$  (im Vakuum) die folgenden Zusammenhänge gelten  $\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E}$ ,  $\vec{B} = \mu_0 \vec{H}$  und  $B/E = \sqrt{\mu_0 \epsilon_0}$ . Weiter erfüllt die Hohlraumstrahlung die folgenden Eigenschaften:

- a) Die Verteilung der Strahlungsenergie ist *homogen*, d.h. sie ist ortsunabhängig.
- b) Die Verteilung der Strahlungsenergie ist *isotrop*, d.h. sie hängt nicht von der betrachteten Raumrichtung ab.

Zusammenfassend können wir sagen:

Die spektrale Energiedichte  $u(\nu)$  der Hohlraumstrahlung ist homogen und isotrop und hängt nur von der Frequenz  $\nu$  und der Temperatur  $T$  ab.

## 5.2 Der schwarze Strahler

Ein idealer schwarzer Strahler ist ein Körper, der sämtliche auftreffende elektromagnetische Strahlung jeder Frequenz vollständig absorbiert (Absorptionskoeffizient  $A(\nu) = 1$ ) und nichts reflektiert (Reflexionskoeffizient  $R(\nu) = 0$ ).

<sup>1</sup>Ein von der zeitlichen Änderung unabhängiger Zustand wird als stationär bezeichnet.

<sup>2</sup>Unter der spektralen Energiedichte  $u(\nu)$  eines elektromagnetischen Feldes versteht man die Strahlungsenergie pro Volumen  $V$  und Frequenzintervall  $d\nu$  oder in anderen Worten:  $u(\nu)d\nu$  ist die Strahlungsenergie pro Volumen im Frequenzbereich zwischen  $\nu$  und  $\nu + d\nu$ .

Diese idealisierte Betrachtung ist in der Natur nur näherungsweise realisiert, da bei realen Körpern die Absorption und Reflexion typischerweise eine merkbare Frequenzabhängigkeit zeigt. Trotzdem lassen sich die charakteristischen Eigenschaften von thermischen Strahlern unter dieser Näherung gut beschreiben.

Unter der Annahme, dass ein idealer schwarzer Strahler realisiert ist, gehen Materialeigenschaften nicht in dessen spektrale Energiedichte  $u(\nu)$  ein und  $u(\nu)$  hängt nur von der Temperatur ab und ist zudem homogen und isotrop.

Ein weitgehend idealer schwarzer Körper lässt sich gut durch den in Abschnitt 5.1 besprochenen Hohlraum realisieren. Wenn wir den Hohlraum mit einer kleinen Öffnung versehen (siehe Abb. 5.1), können wir die austretende Strahlung nutzen, um die Energiedichte der Strahlung innerhalb des Körpers zu charakterisieren. Dabei soll die Öffnung so klein sein, dass sich die Energiedichte im Hohlraum nicht oder nur sehr langsam ändert. Gleichzeitig kann von aussen eintretende Strahlung die Energie im Hohlraum nur geringfügig ändern.

### 5.3 Der eindimensionale schwarze Strahler

Zunächst berechnen wir die spektrale Energiedichte  $u(\nu)$  eines eindimensionalen schwarzen Strahlers. Dieser Fall ist besonders einfach und lässt uns erste Einsichten in die Eigenschaften der thermischen Strahlung gewinnen.

Wir betrachten ein Rohr der Länge  $L \gg \lambda$  mit Durchmesser  $D \ll \lambda$  bei einer festen Temperatur  $T$  (siehe Abb. 5.2). Alle Berechnungen, die wir im folgenden anstellen werden, sind nur solange korrekt, als dass die betrachteten Wellenlängen  $\lambda$  diese Bedingungen erfüllen. Ein solcher eindimensionaler schwarzer Strahler ist zum Beispiel realisiert, wenn man ein typisches Koaxialkabel mit  $D = 2.2$  mm und einigen Metern Länge auf Temperaturen von flüssigem Helium  $T \sim 4.2$  K abkühlt. Am Ende eines solchen Kabels lässt sich dann das Schwarzkörperspektrum der thermischen Strahlung messen.

Die Energie innerhalb des eindimensionalen schwarzen Strahlers wird in elektromagnetischen Eigenschwingungen (Moden) gespeichert. Zur Berechnung der spektralen Energiedichte  $u(\nu)$  werden wir nun folgendermassen vorgehen: Wir bestimmen die Form der Eigenschwingungen (Moden), ihre Anzahl und die Energie pro Mode und daraus die spektrale Energiedichte.

#### 5.3.1 Modenstruktur (Eigenschwingungen) eines 1D Körpers

Zur Bestimmung der Eigenschwingungen ist die Wellengleichung für die elektrische Feldstärke  $E$  in einer Dimension zu lösen

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} E(x, t) = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 E(x, t)}{\partial t^2}. \quad (5.2)$$

Wir setzen für die elektrische Feldstärke  $E(x, t)$  stehende, harmonische Wellen an  $E(x, t) = E(x) e^{i\omega t}$  und erhalten daraus Lösungen der Form  $E(x) \propto \sin(kx)$



Abb. 5.2: Rohr der Länge  $L$  mit Durchmesser  $D \ll \lambda$ .

mit der Dispersionsrelation  $k = \omega/c$ , wobei  $k$  der Wellenzahl entspricht. Mit den Randbedingungen  $E(0) = 0$  und  $E(L) = 0$  erhalten wir die Resonanzbedingung

$$kL = j \cdot \pi \text{ mit Modenindex } j \in \mathbb{N} (\Delta j = 1). \quad (5.3)$$

Mit Hilfe der Dispersionsrelation  $k = \omega/c$  und den Beziehungen  $\omega = 2\pi\nu$  und  $\lambda\nu = c$  ergibt sich

$$j \frac{\lambda_j}{2} = L \text{ mit } j \in \mathbb{N} (\Delta j = 1), \quad (5.4)$$

wobei die Wellenlänge mit dem Index  $j$  versehen wird, um darauf hinzuweisen, dass die Wellenlänge vom Modenindex abhängt. Entsprechend erhalten wir für die  $j$ -abhängige Frequenz  $\nu_j$

$$\nu_j = \frac{c}{2L} j \text{ mit } j \in \mathbb{N}. \quad (5.5)$$

Dabei ist der Frequenzabstand zwischen benachbarten Moden konstant

$$\Delta\nu = \nu_{j+1} - \nu_j = \frac{c}{2L}. \quad (5.6)$$

Das *Modenspektrum* (siehe Abb. 5.3(b)) besteht also aus einer unendlichen Folge von äquidistanten Moden.

### 5.3.2 Anzahl der möglichen Moden

Die Anzahl der Moden  $G(\nu)$  im Frequenzbereich zwischen 0 und der maximalen Frequenz  $\nu$  ergibt sich durch Division von  $\nu$  durch den Frequenzabstand der Moden (5.6)

$$G(\nu) = \frac{\nu}{\Delta\nu} = \frac{2L}{c}\nu. \quad (5.7)$$

Die Anzahl der Moden  $G(\nu)$  ist also linear in der Frequenz  $\nu$ . Daraus erhalten wir für die spektrale Modendichte  $g(\nu)$  ( $g(\nu)d\nu$  ist die Anzahl der Moden im Frequenzbereich zwischen  $\nu$  und  $\nu + d\nu$ )

$$g(\nu) = \frac{\partial G(\nu)}{\partial \nu} = \frac{2L}{c}. \quad (5.8)$$

Wir erhalten also in einer Dimension eine konstante spektrale Modendichte , d.h. gleich viele Moden in jedem Frequenzintervall.

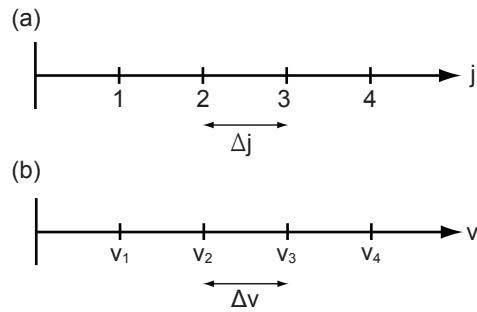


Abb. 5.3: (a) Modenindex  $j$ . (b) Modenspektrum.

### 5.3.3 Spektrale Energiedichte

Die spektrale Energiedichte  $u(\nu)$  lässt sich nun berechnen, indem die spektrale Modendichte  $g(\nu)$  mit der Energie pro Mode  $\epsilon$  multipliziert und durch die Länge des Rohrs  $L$  dividiert wird.

#### Klassische Energie pro Mode

Klassisch ist die Energie pro Mode  $\epsilon$  statistisch durch das *Äquipartitionsprinzip* bestimmt, das besagt, dass im thermischen Gleichgewicht bei der Temperatur  $T$  im Mittel jeder Freiheitsgrad die Energie  $1/2k_B T$  besitzt. Wenn wir pro Mode 2 Freiheitsgrade (horizontale und vertikale Polarisation der elektromagnetischen Strahlung) betrachten, ergibt sich pro Mode eine Energie von

$$\epsilon = k_B T. \quad (5.9)$$

#### Rayleigh-Jeans-Gesetz und die Ultraviolettkatastrophe

Somit ergibt sich mit (5.8) und (5.9) eine konstante frequenzunabhängige Energiedichte

$$u(\nu) = \frac{g(\nu) \cdot \epsilon}{L} = \frac{\frac{2L}{c} \cdot k_B T}{L} = \frac{2}{c} k_B T. \quad (5.10)$$

Dies ist das *Rayleigh-Jeans-Gesetz* in einer Dimension. Es steht jedoch im Widerspruch mit den experimentellen Beobachtungen: Das Integral  $\int_0^\infty u(\nu) d\nu$  über das gesamte Spektrum, d.h. die Gesamtenergiedichte, divergiert. Dieses theoretische Phänomen wurde von Paul Ehrenfest als *Ultraviolettkatastrophe* bezeichnet. Man kann zeigen, dass die Ultraviolettkatastrophe nicht eine spezifische Eigenschaft des Modells ist, das wir hier betrachtet haben. Der Grund der Ultraviolettkatastrophe liegt vielmehr in der Annahme der Äquipartition, die aus der klassischen Mechanik folgt und zum Beispiel für die Moleküle eines Gases im thermischen Gleichgewicht gilt.

#### Experimentell bestimmte spektrale Energiedichte

Schon um 1896 herum existierten genaue Messungen der spektralen Energiedichte, die von heißen Körpern emittiert wird (Otto Lummer und Wilhelm Wien). Das Rayleigh-Jeans-Gesetz stimmt mit den Resultaten für sehr tiefe Frequenzen gut überein, versagt aber für hohe Frequenzen.

### 5.3.4 Bestimmung der spektralen Energiedichte nach Planck

In den Jahren unmittelbar vor der Jahrhundertwende gelangte Planck zu einer Theorie, welche die von Lummer gemessene spektrale Energiedichte erklären konnte. Sie beruht auf zwei grundlegenden Erkenntnissen:

1. Jede elektromagnetische Welle kann Energie nur in festen Quanten der Energie  $\epsilon_{\text{Photon}} = h\nu$  aufnehmen, wobei  $h = 6.626 \cdot 10^{-34}$  Js das Plank'sche Wirkungsquantum ist.

2. Die Besetzungswahrscheinlichkeit einer Mode mit Photonen, den Quanten des Lichts, ist durch die Bose-Einstein-Verteilungsfunktion (siehe Abb. 5.4(a)) gegeben

$$f(\nu) = \frac{1}{e^{h\nu/k_B T} - 1}. \quad (5.11)$$

Die Bose-Einstein-Verteilungsfunktion gilt, wie wir später erklären werden, für Bosonen, d.h. Teilchen mit ganzzahligem Spin, zu denen das Photon gehört.

Für die quantenmechanische Energie pro Mode erhalten wir daher

$$\epsilon_{QM} = \epsilon_{\text{Photon}} \cdot f(\nu) = \frac{h\nu}{e^{h\nu/k_B T} - 1}. \quad (5.12)$$

Daraus ergibt sich nun die spektrale Energiedichte  $u(\nu)$ , das *Plancksche Strahlungsgesetz in einer Dimension* (siehe Abb. 5.4(b))

$$u(\nu) = \frac{g(\nu) \cdot \epsilon_{QM}}{L} = \frac{\frac{2L}{c} \cdot \frac{h\nu}{e^{h\nu/k_B T} - 1}}{L} = \frac{2}{c} \frac{h\nu}{e^{h\nu/k_B T} - 1}. \quad (5.13)$$

### Grenzfälle der spektralen Energiedichte

Als nächstes betrachten wir Grenzfälle der spektralen Energiedichte bei kleinen Frequenzen bzw. hohen Temperaturen ( $h\nu \ll k_B T$ ) und bei hohen Frequenzen bzw. kleinen Temperaturen ( $h\nu \gg k_B T$ ).

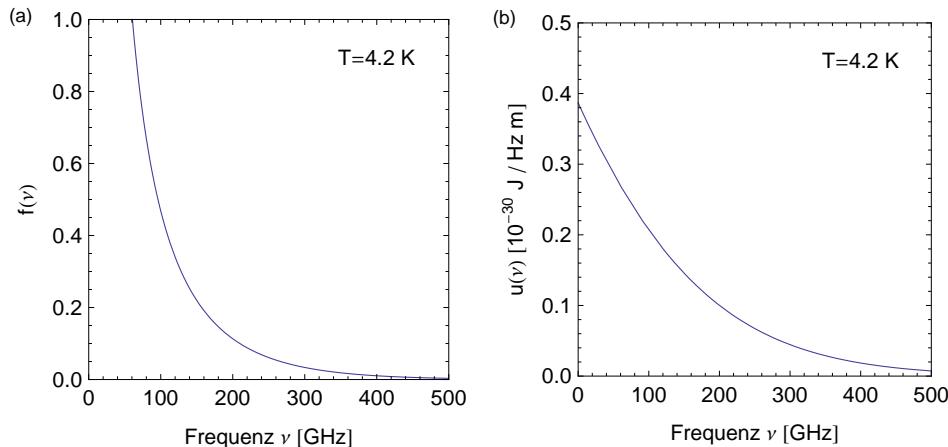


Abb. 5.4: (a) Die Bose-Einstein-Verteilungsfunktion  $f(\nu)$  als Funktion der Frequenz  $\nu$  bei einer festen Temperatur von 4.2 K. (b) Das Plancksche Strahlungsgesetz in einer Dimension: Die spektrale Energiedichte  $u(\nu)$  als Funktion der Frequenz  $\nu$  bei einer festen Temperatur von 4.2 K.

**Spektrale Energiedichte bei kleinen Frequenzen bzw. hohen Temperaturen ( $h\nu \ll k_B T$ )**

Unter der Bedingung  $h\nu \ll k_B T$  lässt sich die Exponentialfunktion in eine Taylorreihe entwickeln

$$e^{h\nu/k_B T} \sim 1 + \frac{h\nu}{k_B T} + \dots . \quad (5.14)$$

Daraus erhalten wir die für eindimensionale Körper charakteristische konstante Energiedichte

$$u(\nu) = \frac{2}{c} \frac{h\nu}{e^{h\nu/k_B T} - 1} \sim \frac{2}{c} \frac{h\nu}{1 + \frac{h\nu}{k_B T} - 1} = \frac{2}{c} k_B T. \quad (5.15)$$

Wir erhalten also für kleine Frequenzen bzw. hohe Temperaturen aus dem Planckschen Strahlungsgesetz das bekannte Rayleigh-Jeans-Gesetz (1D) zurück. Offenbar ist die klassische Theorie als Grenzfall in der Planckschen Theorie enthalten.

**Spektrale Energiedichte bei hohen Frequenzen bzw. kleinen Temperaturen ( $h\nu \gg k_B T$ )**

Für  $h\nu \gg k_B T$  gilt  $e^{h\nu/k_B T} \gg 1$ , was zur folgenden Näherung führt (Wiensches Strahlungsgesetz (1D))

$$u(\nu) = \frac{2}{c} \frac{h\nu}{e^{h\nu/k_B T} - 1} \sim \frac{2}{c} \frac{h\nu}{e^{h\nu/k_B T}} = \frac{2}{c} h\nu e^{-h\nu/k_B T}. \quad (5.16)$$

D.h. die Energiedichte fällt exponentiell mit steigender Frequenz. Dieser Effekt ist durch die Bose-Einstein-Verteilungsfunktion begründet, die die Besetzung von Moden bei hohen Frequenzen exponentiell unterdrückt, was insbesondere das Auftreten der Ultraviolettkatastrophe verhindert.

In Abb. 5.5(a) ist das Plancksche Strahlungsgesetz zusammen mit den Grenzfällen Rayleigh-Jeans-Gesetz und Wiensches Strahlungsgesetz für einen eindimensionalen schwarzen Strahler dargestellt.

### 5.3.5 Das Stefan-Boltzmann-Gesetz (1D)

Die Gesamtenergiedichte des schwarzen Strahlers pro Länge  $u$  erhalten wir durch Integration der spektralen Energiedichte  $u(\nu)$  über das Spektrum, d.h. über den gesamten Frequenzbereich. Mit (5.13) ergibt sich:

$$\begin{aligned} u &= \int_0^\infty u(\nu) d\nu = \int_0^\infty \frac{2}{c} \frac{h\nu}{e^{h\nu/k_B T} - 1} d\nu \\ &= \frac{2}{c} (k_B T)^2 \frac{1}{h} \int_0^\infty \frac{x}{e^x - 1} dx = \frac{\pi^2}{3} \frac{k_B^2}{hc} T^2, \end{aligned} \quad (5.17)$$

wobei wir im letzten Schritt verwendet haben, dass  $\int_0^\infty \frac{x}{e^x - 1} dx = \pi^2/6$ . Wir erhalten somit für die Gesamtenergiedichte  $u$  ein Ergebnis, das nur von der

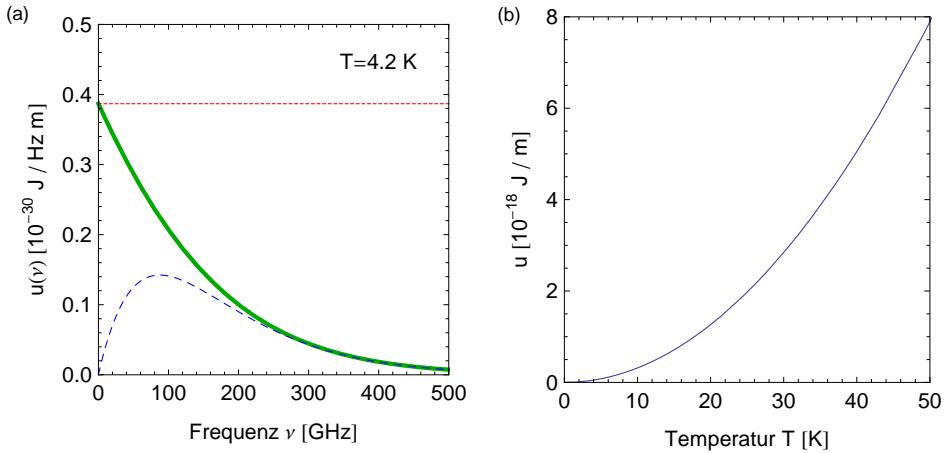


Abb. 5.5: (a) Das Plancksche Strahlungsgesetz (grüne Linie) zusammen mit den Grenzfällen Rayleigh-Jeans-Gesetz (rote feingestrichelte Linie) und Wiensches Strahlungsgesetz (blaue grobgestrichelte Linie) in einer Dimension: Die spektrale Energiedichte  $u(\nu)$  als Funktion der Frequenz  $\nu$  bei einer festen Temperatur von 4.2 K. (b) Das Stefan-Boltzmann-Gesetz in einer Dimension: Die Gesamtenergiedichte  $u$  als Funktion der Temperatur  $T$ .

Temperatur  $T$  abhängt. Dieses Gesetz wird *Stefan-Boltzmann-Gesetz (1D)* genannt. In Abb. 5.5(b) ist die charakteristische quadratische Abhängigkeit der Gesamtstrahlungsleistung von der Temperatur des Körpers dargestellt. Man bemerke, dass die Gesamtstrahlungsleistung ausser von der Temperatur nur von Naturkonstanten abhängt.

## 5.4 Der dreidimensionale schwarze Strahler

Analog zum eindimensionalen schwarzen Strahler (siehe Abschnitt 5.3) berechnen wir nun die spektrale Energiedichte für den dreidimensionalen Fall. Der dreidimensionale Fall beschreibt alle Körper deren Abmessungen in allen drei Raumrichtungen viel grösser sind als die betrachteten Wellenlängen. Dieser Fall ist bei Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur quasi für alle Objekte erfüllt. Insbesondere beschreiben die in diesem Abschnitt berechneten Eigenschaften des dreidimensionalen schwarzen Strahlers das Spektrum der Sonne und anderer heißer Objekte.

Wir betrachten einen würfelförmigen Hohlraum der Kantenlänge  $L$  (siehe Abb. 5.6). Die Vorgehensweise ist analog zu der im eindimensionalen, weshalb wir auf einige Herleitungen verzichten werden.

### 5.4.1 Moden des 3D Körpers

Analog zum eindimensionalen Fall erhalten wir als Resonanzbedingung für eine stehende Welle entlang einer der drei Raumrichtungen  $k_i L = j_i \cdot \pi$  mit Modenindex  $j_i \in \mathbb{N}$  ( $\Delta j_i = 1$ ) und  $i = x, y, z$ , wobei  $k_i$  der Wellenzahl entlang einer Dimension entspricht. Für eine stehende Welle entlang einer beliebigen Richtung

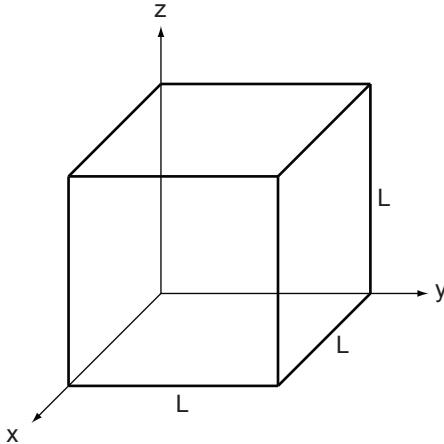


Abb. 5.6: Würfelförmiger Hohlraum der Kantenlänge  $L$ .

ergibt sich die Resonanzbedingung<sup>3</sup>

$$j_x^2 + j_y^2 + j_z^2 = \left(\frac{L}{\pi}\right)^2 (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) = \left(\frac{L}{\pi}\right)^2 k^2 = \left(\frac{2L}{\lambda}\right)^2 = \left(\frac{2\nu}{c}L\right)^2, \quad (5.18)$$

wobei  $\vec{k} = (k_x, k_y, k_z)$  der Wellenvektor ist und wir analog zum eindimensionalen Fall zur Umformung die Beziehungen  $\omega = ck$  (Dispersionsrelation),  $\omega = 2\pi\nu$  und  $\lambda\nu = c$  verwendet haben.

#### 5.4.2 Anzahl der möglichen Moden

Zur Berechnung der Anzahl der möglichen Moden betrachten wir den Raum der ganzen positiven Zahlen  $\{j_x, j_y, j_z\}$  (siehe Abb. 5.7). Der Abstand des Gitterpunktes  $(j_x, j_y, j_z)$  vom Ursprung beträgt unter Verwendung von (5.18)

$$j = (j_x^2 + j_y^2 + j_z^2)^{1/2} = \frac{2\nu}{c}L. \quad (5.19)$$

Die Anzahl Moden deren Frequenz zwischen 0 und  $\nu$  liegt, entspricht somit der doppelten<sup>4</sup> Anzahl der Gitterpunkte innerhalb eines Kugeloktanten<sup>5</sup> vom Radius  $2\nu L/c$ . Für den grössten Teil der von einem schwarzen Körper emittierten Strahlung sind die Frequenzen  $\nu$  sehr gross im Vergleich zur Kantenlänge  $L$ , d.h.  $2\nu L/c \gg 1$ .

Die Zahlen  $j_x, j_y, j_z$  sind damit so gross, dass das Zahlengitter als Kontinuum betrachtet werden kann. Damit erhalten wir für die Anzahl der Moden  $G(\nu)$  im

<sup>3</sup>Für eine genaue Herleitung der Resonanzbedingung in drei Dimensionen entlang einer beliebigen Richtung ist (analog zum eindimensionalen Fall) die Wellengleichung für die elektrische Feldstärke in drei Dimensionen unter entsprechenden Randbedingungen zu lösen.

<sup>4</sup>Zu jedem Zahlentripel  $(j_x, j_y, j_z)$  gehört ein Wellenvektor  $\vec{k}$ . Die elektrische Feldstärke  $\vec{E}$  liegt in einer Normalebene zu  $\vec{k}$  und hat somit bei gegebenem  $\vec{k}$  zwei unabhängige Komponenten, d.h. zu jedem Zahlentripel  $(j_x, j_y, j_z)$  gehören zwei unabhängige stehende Wellen (Moden), die den in 3 Dimensionen möglichen zwei Polarisationen der Strahlung entsprechen.

<sup>5</sup>Ein Kugeloktant entspricht einem  $1/8$  einer Kugel. Dieser Faktor ergibt sich aus der Tatsache, dass  $j_x, j_y, j_z$  nur positive Werte annehmen können.

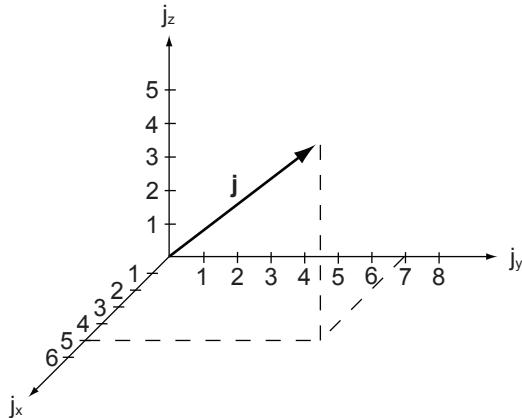


Abb. 5.7: Raum der ganzen positiven Zahlen  $\{j_x, j_y, j_z\}$ .

Frequenzbereich zwischen 0 und  $\nu$

$$G(\nu) = 2 \cdot \frac{1}{8} \cdot \underbrace{\frac{4\pi}{3} j^3}_{\text{Kugelvolumen}} = \frac{\pi}{3} \left( \frac{2L}{c} \right)^3 \nu^3. \quad (5.20)$$

Daraus ergibt sich für die spektrale Modendichte  $g(\nu)$  ( $g(\nu)d\nu$  ist die Anzahl der Moden im Frequenzbereich zwischen  $\nu$  und  $\nu + d\nu$ )

$$g(\nu) = \frac{\partial G(\nu)}{\partial \nu} = 8\pi \frac{L^3}{c^3} \nu^2. \quad (5.21)$$

Wir erhalten somit in drei Dimensionen eine spektrale Modendichte, die quadratisch von der Frequenz abhängt (siehe Abb. 5.8(a)). Je höher die betrachtete Frequenz wird, desto grösser wird die Anzahl der Moden. Die zusätzlichen Moden liegen im Raum der Modenindizes auf einer Kugelschale deren Oberfläche quadratisch mit der Frequenz steigt und so die charakteristisch anwachsende Modenzahl bestimmt.

### 5.4.3 Spektrale Energiedichte

Die spektrale Energiedichte  $u(\nu)$ , d.h. das *Plancksche Strahlungsgesetz in drei Dimensionen*, ergibt sich nun aus der Multiplikation der spektralen Modendichte  $g(\nu)$  mit der Energie pro Mode  $\epsilon_{QM}$  dividiert durch das Volumen des Körpers  $L^3$ . Unter Verwendung von (5.12) und (5.21) ergibt sich (siehe Abb. 5.8(b))

$$u(\nu) = \frac{g(\nu) \cdot \epsilon_{QM}}{L^3} = \frac{\frac{8\pi L^3 \nu^2}{c^3} \cdot \frac{h\nu}{e^{h\nu/k_B T} - 1}}{L^3} = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{e^{h\nu/k_B T} - 1}. \quad (5.22)$$

#### Grenzfälle der spektralen Energiedichte

Wie im eindimensionalen Fall untersuchen wir das Grenzverhalten der spektralen Energiedichte  $u(\nu)$  bei kleinen Frequenzen bzw. hohen Temperaturen ( $h\nu \ll k_B T$ ) und bei hohen Frequenzen bzw. kleinen Temperaturen ( $h\nu \gg k_B T$ ).

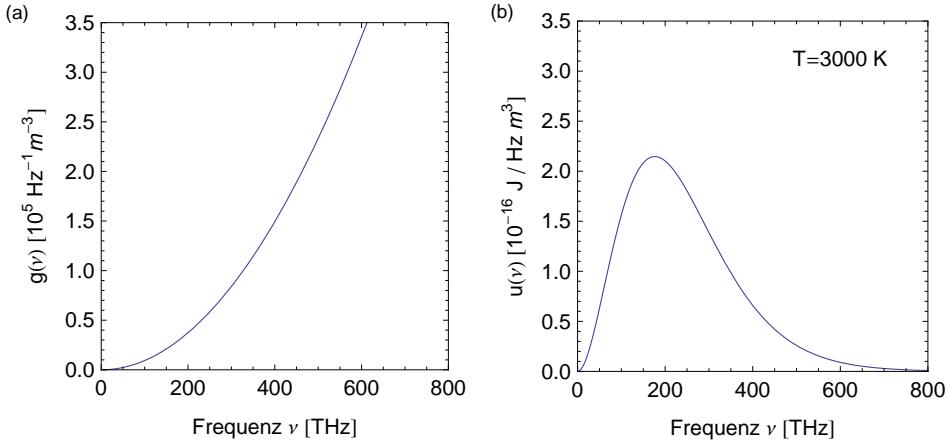


Abb. 5.8: (a) Spektrale Modendichte in drei Dimensionen. (b) Das Plancksche Strahlungsgesetz in drei Dimensionen: Die spektrale Energiedichte  $u(\nu)$  als Funktion der Frequenz  $\nu$  bei einer festen Temperatur von 3000 K.

#### Kleine Frequenzen bzw. hohe Temperaturen ( $h\nu \ll k_B T$ )

Mit der Entwicklung (5.14) erhalten wir aus (5.22) das Rayleigh-Jeans-Gesetz (3D)

$$u(\nu) = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{e^{h\nu/k_B T} - 1} \sim \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{1 + \frac{h\nu}{k_B T} - 1} = \frac{8\pi}{c^3} \nu^2 k_B T. \quad (5.23)$$

Hier zeigt sich der charakteristische quadratische Anstieg der Energiedichte mit  $\nu$  bei niedrigen Frequenzen.

#### Hohe Frequenzen bzw. kleine Temperaturen ( $h\nu \gg k_B T$ )

Mit  $e^{h\nu/k_B T} \gg 1$  ergibt sich aus (5.22) das Wiensche Strahlungsgesetz (3D)

$$u(\nu) = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{e^{h\nu/k_B T} - 1} \sim \frac{8\pi h}{c^3} \nu^3 e^{-\frac{h\nu}{k_B T}}, \quad (5.24)$$

das auch in diesem Fall auf Grund der Bose-Einstein-Verteilung eine für hohe Frequenzen exponentiell abfallende Energiedichte zeigt.

In Abb. 5.9(a) ist das Plancksche Strahlungsgesetz zusammen mit den Grenzfällen Rayleigh-Jeans-Gesetz und Wiensches Strahlungsgesetz für einen dreidimensionalen schwarzen Strahler dargestellt.

#### 5.4.4 Das Stefan-Boltzmann-Gesetz (3D)

Nun berechnen wir wie im eindimensionalen Fall aus der spektralen Energiedichte  $u(\nu)$  das Stefan-Boltzmann-Gesetz in drei Dimensionen. Die Gesamtenergiendichte  $u$  des schwarzen Strahlers pro Volumen erhalten wir dabei wieder durch Integration der spektralen Energiedichte  $u(\nu)$  über das Spektrum, d.h. über den

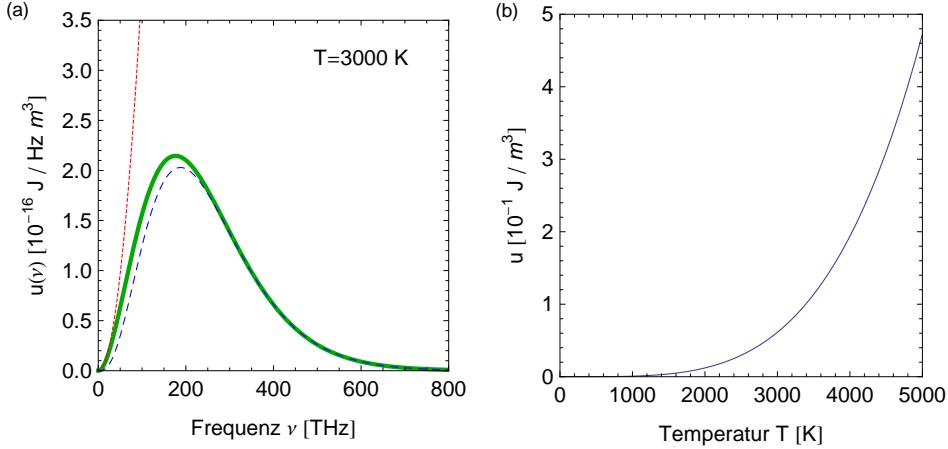


Abb. 5.9: (a) Das Plancksche Strahlungsgesetz (grüne Linie) zusammen mit den Grenzfällen Rayleigh-Jeans-Gesetz (rote feingestrichelte Linie) und Wiensches Strahlungsgesetz (blaue grobgestrichelte Linie) in drei Dimensionen: Die spektrale Energiedichte  $u(\nu)$  als Funktion der Frequenz  $\nu$  bei einer festen Temperatur von 3000 K. (b) Das Stefan-Boltzmann-Gesetz in drei Dimensionen: Die Gesamtenergiedichte  $u$  als Funktion der Temperatur  $T$ .

gesamten Frequenzbereich. Mit (5.22) ergibt sich (siehe Abb. 5.9(b))

$$\begin{aligned} u &= \int_0^\infty u(\nu) d\nu = \int_0^\infty \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{e^{h\nu/k_B T} - 1} d\nu \\ &= \frac{8\pi k_B^4}{c^3 h^3} T^4 \int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx = aT^4 \text{ mit } a = \frac{8\pi^5 k_B^4}{15 c^3 h^3}, \end{aligned} \quad (5.25)$$

wobei wir im letzten Schritt verwendet haben, dass  $\int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \pi^4/15$ . Somit erhalten wir, dass die Gesamtenergiedichte  $u$  eines dreidimensionalen schwarzen Strahlers proportional zu  $T^4$  ist und wie bereits diskutiert von keinen weiteren Eigenschaften des Körpers abhängt.

#### 5.4.5 Das Wiensche Verschiebungsgesetz

Das Wiensche Verschiebungsgesetz gibt an bei welcher Wellenlänge  $\lambda_{\max}$  ein nach dem Planckschen Strahlungsgesetz (5.22) strahlender schwarzer Körper in Abhängigkeit seiner Temperatur  $T$  die maximale Strahlung emittiert. Wir haben bisher die Energiedichte  $u(\nu)d\nu$  eines schwarzen Strahlers als Funktion der Frequenz betrachtet. Zur Bestimmung von  $\lambda_{\max}$  benötigen wir die Energiedichte als Funktion der Wellenlänge. Zur Umschreibung nutzen wir die Beziehung  $\lambda\nu = c$  und erhalten aus (5.22) für die Energiedichte  $u(\lambda)d\lambda$ , d.h. die Strahlungsenergie pro Volumen  $V$  im Wellenlängenbereich zwischen  $\lambda$  und  $\lambda + d\lambda$

$$u(\nu)d\nu = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{e^{h\nu/k_B T} - 1} d\nu \rightarrow u(\lambda)d\lambda = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{e^{hc/k_B T\lambda} - 1} d\lambda. \quad (5.26)$$

Das Maximum erhalten wir nun aus der Bedingung

$$\frac{du(\lambda)}{d\lambda} = 0. \quad (5.27)$$

Für die Ableitung nach der Wellenlänge erhalten wir

$$\frac{du(\lambda)}{d\lambda} = 8\pi hc \left( \frac{-5}{\lambda^6} \frac{1}{e^{hc/k_B T \lambda} - 1} + \frac{1}{\lambda^5} \frac{e^{hc/k_B T \lambda} \frac{hc}{k_B T \lambda^2}}{\left(e^{hc/k_B T \lambda} - 1\right)^2} \right). \quad (5.28)$$

Nullsetzen und Multiplikation mit  $\left(\frac{8\pi hc}{\lambda^6} \frac{1}{e^{hc/k_B T \lambda} - 1}\right)^{-1}$  ergibt

$$-5 + \frac{e^{hc/k_B T \lambda} \frac{hc}{k_B T \lambda}}{e^{hc/k_B T \lambda} - 1} = 0. \quad (5.29)$$

Mit der Abkürzung  $x = \frac{hc}{k_B T \lambda}$  folgt

$$x = 5 \left(1 - e^{-x}\right). \quad (5.30)$$

Diese transzendentale Gleichung hat neben der Lösung  $x = 0$  die für uns interessante Lösung  $x = 4.965$ . Daraus ergibt sich das *Wiensche Verschiebungsgesetz*

$$\frac{hc}{k_B T \lambda_{\max}} = 4.965 \rightarrow \lambda_{\max} T = \frac{hc}{4.965 k_B} = 2.898 \cdot 10^{-3} \text{ mK}. \quad (5.31)$$

In analoger Weise kann man das Wiensche Verschiebungsgesetz auch für die Frequenz berechnen, d.h. die Frequenz  $\nu_{\max}$  bestimmen für die ein nach dem Planckschen Strahlungsgesetz (5.22) strahlender schwarzer Körper in Abhängigkeit seiner Temperatur  $T$  die maximale Strahlung emittiert

$$\frac{h\nu_{\max}}{k_B T} = 2.8214 \rightarrow \frac{\nu_{\max}}{T} = \frac{2.8214 k_B}{h} = 5.88 \cdot 10^{10} \text{ Hz/K}. \quad (5.32)$$

In Abb. 5.10 ist das Plancksche Strahlungsgesetz gemeinsam mit seinen Grenzfällen (Rayleigh-Jeans-Gesetz und Wiensches Strahlungsgesetz) aufgetragen (siehe Abb. 5.9) und zusätzlich dazu das Wiensche Verschiebungsgesetz, das das Maximum des Planckschen Strahlungsgesetzes angibt.

#### 5.4.6 Emittierte Strahlungsleistung eines schwarzen Körpers

Bisher haben wir die spektrale Energiedichte des elektromagnetischen Feldes in einem schwarzen Strahler betrachtet und dafür das Plancksche Strahlungsgesetz (5.22) erhalten. Das Ziel ist es nun die gesamte von einem schwarzen Strahler emittierte Strahlungsleistung  $P$  zu bestimmen. Dazu repetieren wir kurz die Definition der spektralen Energiedichte  $u(\nu)$  und definieren darauf aufbauend weitere Begriffe und schlussendlich die Strahlungsleistung  $P$ .

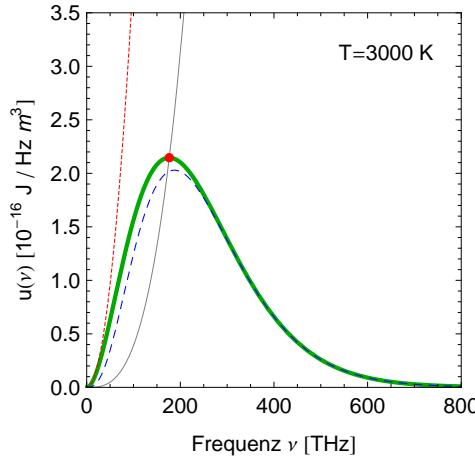


Abb. 5.10: Das Plancksche Strahlungsgesetz (grüne dicke Linie) zusammen mit den Grenzfällen Rayleigh-Jeans-Gesetz (rote feingestrichelte Linie) und Wienches Strahlungsgesetz (blaue grobgestrichelte Linie), sowie dem Wienschen Verschiebungsgesetz (roter Punkt) in drei Dimensionen. Die graue feine Linie zeigt den Maximumsverlauf des Planckschen Strahlungsgesetzes für verschiedene Temperaturen nach dem Wienschen Verschiebungsgesetz.

### Definitionen (siehe Abb. 5.11).

1. *Spektrale Energiedichte*  $u(\nu)$  ( $[u(\nu)] = \text{Js/m}^3$ )  
Strahlungsenergie pro Volumen  $V$  und Frequenzintervall  $d\nu$ .
2. *Energiedichte*  $u(\nu)d\nu$  ( $[u(\nu)d\nu] = \text{J/m}^3$ )  
Strahlungsenergie pro Volumen  $V$  im Frequenzbereich zwischen  $\nu$  und  $\nu + d\nu$ .
3. *Gesamtenergiedichte*  $u$  ( $[u] = \text{J/m}^3$ )  
Energiedichte  $u(\nu)d\nu$  integriert über den gesamten Frequenzbereich.
4. *Emittierte Energie*  $E_{d\nu d\Omega dA dt}(\nu)$  ( $[E_{d\nu d\Omega dA dt}(\nu)] = \text{J}$ )  
Die von einem Oberflächenelement  $dA$  eines schwarzen Strahlers in einem Zeitintervall  $dt$  in das Raumwinkelbereich  $d\Omega$  unter einem Winkel  $\vartheta$  zur Flächennormalen im Frequenzbereich zwischen  $\nu$  und  $\nu + d\nu$  emittierte Energie.
5. *Emittierte Leistung*  $P_{d\nu d\Omega dA}(\nu)$  ( $[P_{d\nu d\Omega dA}(\nu)] = \text{W}$ )  
Emittierte Energie  $E_{d\nu d\Omega dA dt}(\nu)$  pro Zeitintervall  $dt$ .
6. *Gesamte Strahlungsleistung*  $P_{dA}$  eines Flächenelements  $dA$  ( $[P_{dA}] = \text{W}$ )  
Emittierte Leistung  $P_{d\nu d\Omega dA}(\nu)$  integriert über den gesamten Frequenzbereich und den Raumwinkel.
7. *Gesamte Strahlungsleistung* eines schwarzen Strahlers  $P$  ( $[P] = \text{W}$ )  
Gesamte Strahlungsleistung  $P_{dA}$  eines Flächenelements  $dA$  integriert über die Fläche des schwarzen Strahlers.

Als erstes berechnen wir die emittierte Energie  $E_{d\nu d\Omega dA dt}(\nu)$  aus der Ener-

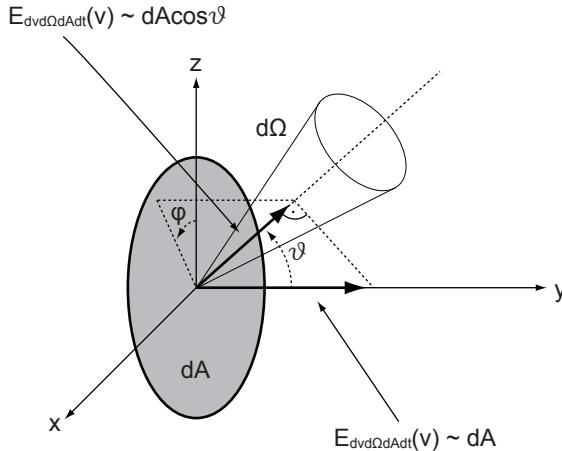


Abb. 5.11: Illustration zu den Definitionen und zum Lambertschen Gesetz.

giedichte  $u(\nu)d\nu$ . Der Zusammenhang ist der folgende

$$E_{d\nu d\Omega dAdt}(\nu) = \underbrace{u(\nu)d\nu}_{\text{Energiedichte}} \cdot \underbrace{c}_{\text{Ausbreitungsgeschwindigkeit}} \cdot \underbrace{\frac{dt}{d\Omega}}_{\substack{\text{Raumwinkelanteil}}} \cdot \underbrace{dA_{\perp}}_{\text{„projizierte Fläche“}}, \quad (5.33)$$

wobei für das projizierende Flächenelement  $dA_{\perp}$  gilt

$$dA_{\perp} = dA \cos \vartheta. \quad (5.34)$$

Dies folgt aus dem Lambertschen Gesetz, das besagt, dass die unter einem Winkel  $\vartheta$  von einem Flächenelement  $dA$  emittierte Energie proportional zu  $\cos \vartheta$  ist oder in anderen Worten ausgedrückt: Nur die zur Ausbreitungsrichtung senkrechte Komponente des Flächenelements  $dA$  ist relevant (siehe Abb. 5.11). Daraus ergibt sich für die emittierte Leistung  $P_{d\nu d\Omega dA}(\nu)$

$$P_{d\nu d\Omega dA}(\nu) = \frac{E_{d\nu d\Omega dAdt}(\nu)}{dt} = u(\nu)d\nu c \frac{d\Omega}{4\pi} dA \cos \vartheta. \quad (5.35)$$

Um nun die gesamte Strahlungsleistung eines Flächenelement  $dA$  zu berechnen, integrieren wir über den gesamten Frequenzbereich und den Raumwinkel. Ein Flächenelement kann nicht in den vollen, sondern nur in den halben Raumwinkel strahlen, weshalb nur über den halben Raum integriert wird. Dabei verwenden wir, dass der Raumwinkel gegeben ist durch  $d\Omega = \sin \vartheta d\vartheta d\varphi$ .

$$\begin{aligned} P_{dA} &= \int_{\nu} \int_{\vartheta} \int_{\varphi} P_{d\nu d\Omega dA}(\nu) \\ &= \int_0^{\infty} \int_0^{\pi/2} \int_0^{2\pi} u(\nu) c \cos \vartheta \frac{\sin \vartheta d\vartheta d\varphi}{4\pi} d\nu dA \\ &= \underbrace{\int_0^{\infty} u(\nu)d\nu}_{=aT^4} c \underbrace{\int_0^{\pi/2} \int_0^{2\pi} \cos \vartheta \frac{\sin \vartheta d\vartheta d\varphi}{4\pi}}_{=1/4} dA \\ &= \frac{ac}{4} T^4 dA. \end{aligned} \quad (5.36)$$

Somit haben wir aus der Energiedichte die totale pro Flächenelement des schwarzen Strahlers abgestrahlte Leistung erhalten. Diese ergibt sich im Wesentlichen durch Multiplikation des Stefan-Boltzmann-Gesetzes (5.25) mit der Ausbreitungsgeschwindigkeit des Lichts  $c$  und einem Geometriefaktor  $1/4$ .

### 5.4.7 Die Sonne als Beispiel eines kugelsymmetrischen schwarzen Strahlers

Wir berechnen nun die gesamte Strahlungsleistung  $P$  der Sonne und daraus die Strahlungsintensität<sup>6</sup>  $I$ , die wir auf der Erde wahrnehmen. Dabei nehmen wir an, dass die Sonne näherungsweise einem kugelsymmetrischen schwarzen Strahler entspricht. Dass diese Annahme gut erfüllt ist, ist aus dem Vergleich aus dem gemessenen Strahlungsspektrum der Sonne mit dem berechneten Strahlungsspektrum eines schwarzen Strahlers derselben Temperatur zu entnehmen (siehe Abb. 5.12). Hier zeigt sich, dass das auf der Erde wahrgenommene Spektrum im Wesentlichen durch die in der Atmosphäre vorkommende Reflexion und Absorption des Lichts verändert ist.

Wir erhalten mit (5.36) für die gesamte von einem kugelsymmetrischen schwarzen Strahler mit Radius  $r_S$  ausgesandte Strahlungsleistung  $P$

$$P = \int P_{dA} = \int \frac{ac}{4} T^4 dA = \frac{ac}{4} T^4 4\pi r_S^2. \quad (5.37)$$

Nun berechnen wir daraus die Strahlungsintensität  $I$ , die wir auf der Erde wahr-

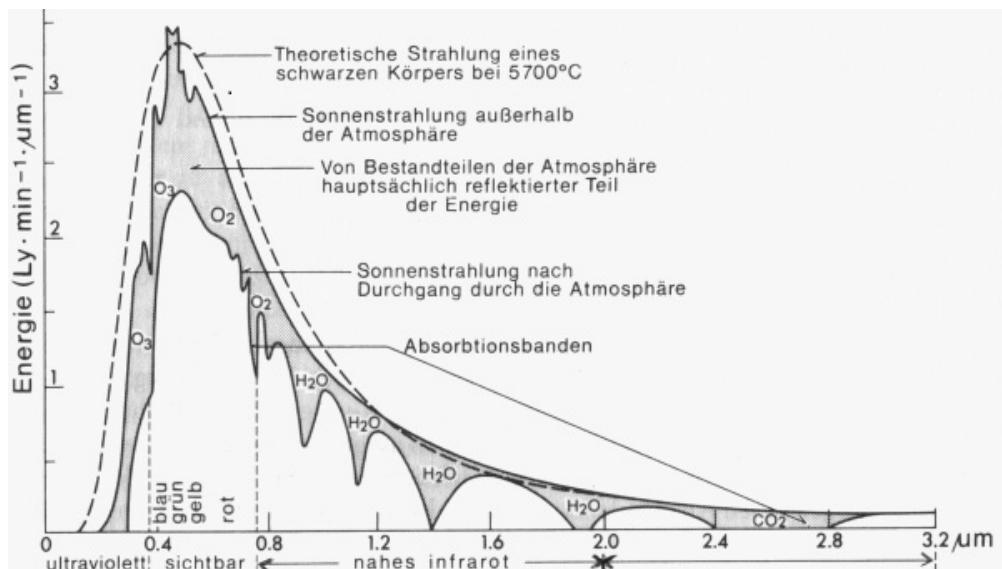


Abb. 5.12: Das Strahlungsspektrum der Sonne im Vergleich mit dem Strahlungsspektrum eines schwarzen Strahlers derselben Temperatur. [4]

<sup>6</sup>Unter der Strahlungsintensität versteht man die Strahlungsleistung pro Fläche.

nehmen. Mit (5.37) ergibt sich

$$I = \frac{P}{4\pi r_{SE}^2} = \frac{ac}{4} T^4 \frac{r_S^2}{r_{SE}^2}, \quad (5.38)$$

wobei  $r_{SE}$  dem Abstand zwischen der Sonne und der Erde entspricht. Mit den in Tab. 5.1 aufgelisteten Daten zur Sonne, erhalten wir für die Gesamtstrahlungsleistung  $P$  der Sonne und für die Intensität  $I$  der Sonne auf der Erde mit (5.37) und (5.38)

$$P = 3.84 \cdot 10^{26} \text{ W}, \quad (5.39)$$

$$I = 1367 \text{ W/m}^2. \quad (5.40)$$

Sonnentemperatur $T$	5778 K
Mittlerer Sonnenradius $r_S$	$6.957 \cdot 10^8 \text{ m}$
Mittlerer Abstand Sonne - Erde $r_{SE}$	$149.6 \cdot 10^9 \text{ m}$

Tab. 5.1: Daten zur Sonne. [5] [6]

#### 5.4.8 Emittierte Strahlungsleistung für reale Strahler

Die in Abschnitt 5.4.6 hergeleitete Formel (5.36) für die Strahlungsleistung  $P$  eines Körpers gilt nur für schwarze Strahler. In der Realität besitzen jedoch die wenigsten Materialien die Eigenschaften eines schwarzen Strahlers. Für einen realen Strahler gilt für die emittierte Strahlungsleistung  $P$

$$P = \epsilon(T) \cdot \sigma \cdot A \cdot T^4, \quad (5.41)$$

wobei  $\epsilon(T)$  die Emissivität ist und Werte zwischen 0 und 1 annehmen kann (für einen schwarzen Strahler gilt  $\epsilon(T) = 1$ ).  $\sigma = ac/4 = 5.67 \cdot 10^{-8} \text{ W/m}^2 \text{K}^4$  ist die Stefan-Boltzmann-Konstante und  $A$  die Fläche des Strahlers.

Typische Werte der Emissivität  $\epsilon(T)$  für verschiedene Materialien sind in Tab. 5.2 zusammengestellt.

Material	Temperatur $T$ [°C]	Emissivität $\epsilon(T)$
Buchenholz	70	0.91
Wasser	10 - 50	0.91
Eis	-9.6	0.918
Papier	95	0.89
Eisen (poliert)	-73 - 727	0.06 - 0.25
Gold (oxidiert)	-173 - 827	0.013 - 0.070
Kupfer (oxidiert)	130	0.725

Tab. 5.2: Typische Werte für die Emissivität  $\epsilon(T)$  verschiedener Materialien. [7]

## 5.5 Zusammenfassung

Wir haben gesehen, dass bei der Berechnung der spektralen Energiedichte für einen schwarzen Strahler die klassische Physik versagt (Ultraviolektkatastrophe) und die quantenmechanischen Eigenschaften des Lichts benötigt werden, was zum Planckschen Strahlungsgesetz führt. Jedoch ist die klassische Theorie als Grenzfall (kleine Frequenzen) in der Planckschen Theorie enthalten (Rayleigh-Jeans-Gesetz). Zum Abschluss des Kapitels hier nochmals die wichtigsten Resultate:

### Eindimensionaler schwarzer Strahler

1. Plancksches Strahlungsgesetz (1D)

$$u(\nu) = \frac{2}{c} \frac{h\nu}{e^{h\nu/k_B T} - 1}. \quad (5.42)$$

2. Rayleigh-Jeans-Gesetz (1D) (klassischer Grenzfall)

$$u(\nu) = \frac{2}{c} k_B T. \quad (5.43)$$

3. Wiensches Strahlungsgesetz (1D) (Grenzfall für hohe Frequenzen)

$$u(\nu) = \frac{2}{c} h\nu e^{-h\nu/k_B T}. \quad (5.44)$$

4. Stefan-Boltzmann-Gesetz (1D)

$$u = \frac{\pi^2}{3} \frac{k_B^2}{hc} T^3. \quad (5.45)$$

### Dreidimensionaler schwarzer Strahler

1. Plancksches Strahlungsgesetz (3D)

$$u(\nu) = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{e^{h\nu/k_B T} - 1}. \quad (5.46)$$

2. Rayleigh-Jeans-Gesetz (3D) (Grenzfall für kleine Frequenzen)

$$u(\nu) = \frac{8\pi}{c^3} \nu^2 k_B T. \quad (5.47)$$

3. Wiensches Strahlungsgesetz (3D) (Grenzfall für hohe Frequenzen)

$$u(\nu) = \frac{8\pi h}{c^3} \nu^3 e^{-\frac{h\nu}{k_B T}}. \quad (5.48)$$

4. Stefan-Boltzmann-Gesetz (3D)

$$u = aT^4 \text{ mit } a = \frac{8\pi^5 k_B^4}{15c^3 h^3}. \quad (5.49)$$

5. Wiensches Verschiebungsgesetz

$$\lambda_{\max} T = \frac{hc}{4.965 k_B} = 2.898 \cdot 10^{-3} \text{ mK}. \quad (5.50)$$

$$\frac{\nu_{\max}}{T} = \frac{2.8214 k_B}{h} = 5.88 \cdot 10^{10} \text{ Hz/K}. \quad (5.51)$$

6. Strahlungsleistung eines Flächenelements  $dA$  eines schwarzen Strahlers

$$P_{dA} = \frac{ac}{4} T^4 dA. \quad (5.52)$$

7. Strahlungsleistung für nichtschwarze Strahler der Fläche  $A$

$$P = \varepsilon(T) \sigma A T^4 \text{ mit } \sigma = \frac{ac}{4}. \quad (5.53)$$



# Kapitel 6

## Materiewellen

In den letzten Kapiteln haben wir gelernt, dass elektromagnetische Strahlung sowohl Wellen- als auch Teilcheneigenschaften zeigt. Dabei ist die Wahrscheinlichkeit an einem gegebenen Ort ein Photon anzutreffen proportional zum Quadrat der Amplitude der klassischen elektromagnetischen Welle.

In diesem Kapitel diskutieren wir, wie sich auch bei massebehafteten Teilchen, wie z.B. Elektronen, Protonen, Neutronen, Atomkernen, ganzen Atomen oder auch Molekülen, nicht nur Teilcheneigenschaften sondern auch Welleneigenschaften beobachten lassen. Dabei werden wir in Analogie zum Photon experimentelle Beobachtungen erklären, indem wir annehmen, dass die Aufenthaltswahrscheinlichkeit materieller Teilchen proportional zum Quadrat der Amplitude einer Welle, der sogenannten *Materiewelle*, ist.

Im Gegensatz zur elektromagnetischen Welle, die dem Photon zugeordnet ist, kann die Materiewelle jedoch nicht mit der klassischen Theorie gedeutet werden. Die Materiewelle ist ein mathematisches Konzept zur Berechnung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines massebehafteten Teilchens.

Materiewellen wurden 1923 von Louis de Broglie postuliert. Experimentelle Hinweise dafür, dass sich Teilchen wie Wellen verhalten können, gab es zu dieser Zeit aber noch nicht. De Broglies Idee entstand aus der Analogie zu den Photonen. Aufgrund dieser Analogie konnte er die Wellenlänge für Materiewellen angeben.

$$\lambda = \frac{h}{p}. \quad (6.1)$$

Diese Beziehung wird *de Broglie-Beziehung* genannt, wobei  $p$  den Impuls des durch die Materiewelle beschriebenen Teilchens bezeichnet und  $h$  das Plancksche Wirkungsquantum ist.

Für Photonen gilt wie bereits bekannt

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{h}{h\nu/c} = \frac{h}{p}, \quad (6.2)$$

wobei  $p$  der Impuls des Photons ist. Dabei ist zu bedenken, dass Photonen sich immer mit Lichtgeschwindigkeit ausbreiten und keine Ruhemasse haben. Aus

diesem Grund ist die Ruheenergie des Photons gleich null. Auch dieser Aspekt unterscheidet Photonen von massebehafteten Teilchen.

Im folgenden Abschnitt gehen wir nun auf experimentelle Situationen ein unter denen sich die Welleneigenschaften von Materie beobachten lassen.

## 6.1 Experimenteller Nachweis der Materiewellen

Obwohl die Materiewelle kein klassisches Pendant hat und wir sie als mathematisches Konzept bezeichnet haben, zeigt sich die Realität der Materiewelle im Experiment.

### 6.1.1 Beugung von Elektronenwellen

Das erste Experiment, das den Wellencharakter bewegter Materieteilchen zum Vorschein brachte, wurde in den Jahren 1923 - 1927 (anfänglich ohne Kenntnis des de Broglieschen Postulats) von Clinton Davisson und Lester Germer in einem Industrielabor (Bell Telephone Laboratories) durchgeführt. Die beiden Experimentatoren arbeiteten am Problem der Sekundärelektronenemission, das für die Technik von Radioröhren von Bedeutung war.

Davisson und Germer schossen in ihrem Experiment (siehe Abb. 6.1) Elektronen auf die Oberfläche von Ni-Kristallen und beobachteten die vom Kristall ausgehenden Elektronen als Funktion des Winkels  $\vartheta$  und als Funktion der Beschleunigungsspannung  $U$  im Bereich zwischen 30 und 200 V.

Bei Beschleunigungsspannungen in diesem Bereich handelt es sich um relativ langsame Elektronen. Diese werden von den Atomen sehr stark gestreut, da sie sich aufgrund ihrer niedrigen Geschwindigkeit beim Streuprozess lange im Kraftfeld des streuenden Atoms befinden. Folglich dringen sie nicht in den Kristall ein, sondern werden von den Atomen an der Oberfläche gestreut. Die Beugung findet also in diesem Fall an einem Flächengitter und nicht an einem Raumgitter statt und unterscheidet sich deshalb von der Bragg-Reflexion (siehe Abschnitt 3.4.2), die restriktiver<sup>1</sup> ist.

Wir betrachten die Beugung des Elektronenstrahls an den Atomreihen der Oberfläche, die ein Reflexionsgitter bilden (siehe Abb. 6.2). Wenn nun die einfalende Strahlung Wellennatur hat und an diesem Gitter gebeugt wird, dann tre-

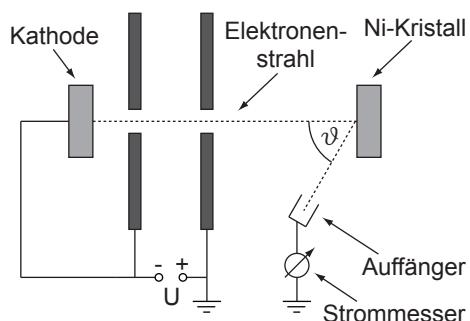


Abb. 6.1: Experimentaufbau von Davisson und Germer: Elektronen werden beschleunigt und treffen auf einen Ni-Kristall. Ein Auffänger und ein Strommesser dienen zur Messung der gebeugten Elektronen in Abhängigkeit des Winkels  $\vartheta$  und der Beschleunigungsspannung  $U$ .

<sup>1</sup>Bei der Bragg-Reflexion kann nur unter bestimmten Winkeln (Bragg-Bedingung:  $\sin \vartheta_{\max} = n\lambda/2a$ ) Reflexion beobachtet werden.

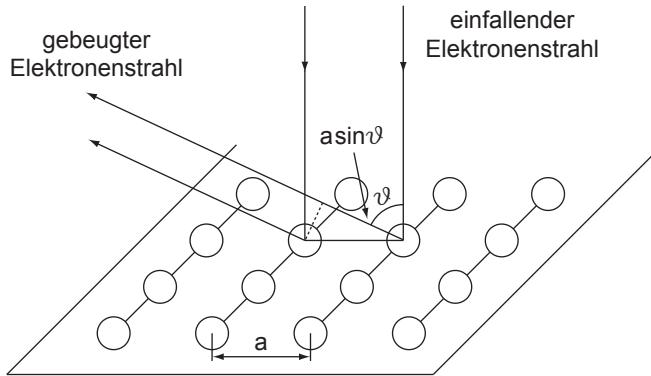


Abb. 6.2: Beugung des Elektronenstrahls an den Atomreihen der Oberfläche des Ni-Kristalls mit Gitterkonstante  $a = 2.15 \text{ \AA}$ . Der Gangunterschied zwischen zwei an benachbarten Atomen gebeugten Elektronenstrahlen beträgt  $a \sin \vartheta$ .

ten Maxima der reflektierten Strahlung auf, wenn die von den einzelnen Atomreihen gestreuten Wellen konstruktiv interferieren, d.h. wenn gilt

$$a \sin \vartheta = n\lambda. \quad (6.3)$$

Bei einer Beschleunigungsspannung von  $U = 54 \text{ V}$  beobachteten Davisson und Germer bei senkrechtem Elektroneneinfall auf eine Kristallfläche, deren Orientierung in Bezug auf das Kristallgitter bekannt war, ein erstes Maximum ( $n = 1$ ) des Auffängerstroms bei der Winkelstellung  $\vartheta = 50^\circ$ . Der Abstand der Atomreihen  $a$  war aus Röntgen-Untersuchungen der Struktur bekannt. Für die spezielle Kristallfläche des Experiments ist  $a = 2.15 \text{ \AA}$ . Wenn man das Maximum als Beugungsmaximum interpretiert, erhält man für den Elektronenstrahl folgende Wellenlänge

$$\lambda = a \sin \theta = 1.65 \text{ \AA}. \quad (6.4)$$

Wir überprüfen nun, ob diese Wellenlänge mit der de Broglie-Beziehung  $\lambda = h/p$  übereinstimmt. Der Impuls der Elektronen ergibt sich aus der Beschleunigungsspannung  $U$ . Wir können dabei von nicht-relativistischen Teilchen ausgehen, da bei den Experimenten von Davisson und Germer  $U$  ausreichend niedrig war, so dass die Geschwindigkeit der Elektronen klein war im Vergleich zur Lichtgeschwindigkeit ( $v/c$  war von der Größenordnung  $10^{-3}$ ). Unter Vernachlässigung der Austrittsarbeit aus der Kathode folgt aus der Energieerhaltung

$$\underbrace{\frac{1}{2}mv^2}_{\text{kinetische Energie}} = \underbrace{eU}_{\text{potentielle Energie}}. \quad (6.5)$$

Daraus erhalten wir für den Impuls  $p$  die Beziehung

$$p = mv = \sqrt{2meU}. \quad (6.6)$$

Einsetzen in die de Broglie-Beziehung ergibt für die Wellenlänge  $\lambda$

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2meU}} = 1.67 \text{ \AA}, \quad (6.7)$$

was mit dem Wert für die Wellenlänge aus dem Winkel für das Beugungsmaximum in guter Näherung übereinstimmt.

Bei der Streuung von Elektronen an Kristalloberflächen ist es wichtig Adsorption<sup>2</sup> von Gas auf der Oberfläche zu vermeiden, da sonst die Eigenschaften der Adsorbschicht das Streuexperiment beeinflussen können. Adsorption kann vermieden werden, indem die Oberflächen im Ultrahochvakuum untersucht werden. In den historischen Experimenten von Davisson und Germer waren diese Bedingungen nur angenähert erfüllt.

In denselben Jahren wurde von George Paget Thomson (dem Sohn von Joseph John Thomson, dem Entdecker des Elektrons) und seinem Schüler A. Reid ein Experiment mit der Absicht durchgeführt, die de Broglie-Beziehung zu prüfen. Im Gegensatz zu Davisson und Germer benutzten diese Forscher nicht das Oberflächengitter, sondern das Raumgitter von Kristallen zur Beugung, d.h. Bragg-Reflexion. Dazu ist es aber notwendig, dass die Elektronen in das Gitter eindringen, d.h. man muss schnelle Elektronen verwenden, was Beschleunigungsspannungen von der Größenordnung von  $10^4$  V entspricht. In diesem Experiment wird das Problem der Oberflächenadsorption vermieden.

George Paget Thomson und Reid durchstrahlten sehr dünne Schichten von regellos orientierten Mikrokristallen, wie sie sich zum Beispiel beim Aufdampfen von Metallen im Hochvakuum auf dünne, amorphe, organische Filme ergeben (siehe Abb. 6.3). In einer solchen polykristallinen Schicht finden sich immer Kristalle, für welche die Bragg-Bedingung bei der betreffenden durch die Beschleunigungsspannung gegebenen de Broglie-Wellenlänge erfüllt ist. Auf diesen Zusammenhang werden wir im Rahmen der Untersuchung des Debye-Scherrer-Verfahrens zur Strukturanalyse polykristalliner Materialien mit Röntgen-Strahlung im Abschnitt 7.2.2 nochmals eingehen.

Für eine bestimmte Ordnung  $n$  liegen die Maxima der gebeugten Strahlung auf einem Kreis. Da verschiedene Ordnungen  $n$  auftreten und da sich zudem die Atome im Raumgitter auf verschiedene Art und Weise zu Netzebenen zusammenfassen lassen, besteht das Beugungsbild aus vielen konzentrischen Kreisen.

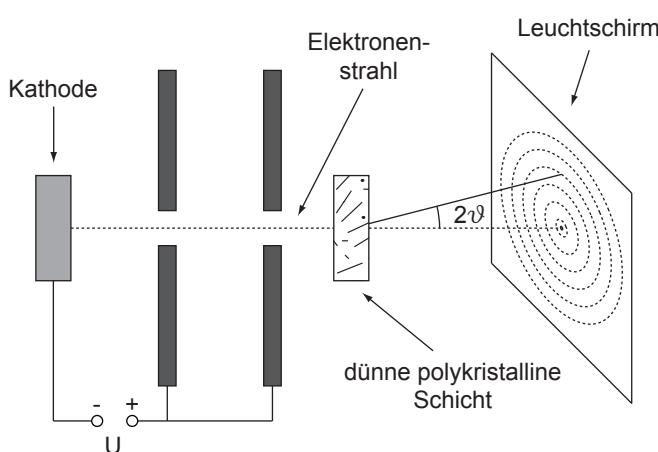


Abb. 6.3: Experimentaufbau von George Paget Thomson und Reid: Elektronen werden beschleunigt und treffen auf eine dünne polykristalline Schicht. Der gebeugte Strahl wird mittels Leuchtschirm sichtbar gemacht.

<sup>2</sup>Als Adsorption bezeichnet man die Anreicherung von Stoffen aus Gasen oder Flüssigkeiten an der Oberfläche eines Festkörpers.

Bei bekannter Kristallstruktur, d.h. Gitterkonstante  $a$ , kann man aus dem Bragg-Winkel  $\vartheta$  für ein Beugungsmaximum auf die Wellenlänge der Materiewellen schliessen<sup>3</sup>.

Wiederum kann man auch in diesem Experiment die Wellenlänge mit Hilfe der de Broglie-Beziehung berechnen. Nur muss bei Beschleunigungsspannungen von  $10^4$  V und darüber der Impuls relativistisch berechnet werden. Unter Vernachlässigung der Austrittsarbeit aus der Kathode gilt aufgrund der Energieerhaltung

$$\underbrace{eU}_{\substack{\text{potentielle Energie} \\ \text{Energie des Elektrons} \\ \text{vor dem Zurücklegen} \\ \text{der Beschleunigungsstrecke}}} + \underbrace{mc^2}_{\substack{\text{Ruheenergie} \\ \text{Energie des Elektrons} \\ \text{nach dem Zurücklegen} \\ \text{der Beschleunigungsstrecke}}} = \underbrace{\sqrt{m^2c^4 + c^2p^2}}_{\substack{\text{relativistische Gesamtenergie} \\ \text{Energie des Elektrons} \\ \text{nach dem Zurücklegen} \\ \text{der Beschleunigungsstrecke}}}$$
(6.8)

Diese Gleichung ist nach  $p$  aufzulösen und das Ergebnis in die de Broglie-Beziehung einzusetzen. George Paget Thomson und Reid erhielten befriedigende Übereinstimmung zwischen dem Resultat dieser Berechnung und der aus dem Beugungsbild bestimmten Wellenlänge.

Diese beiden Experimente bestätigen die These, dass Elektronen Wellencharakter zeigen.

### 6.1.2 Beugung von Neutronen

Beugung tritt immer auf, wenn zwischen den bewegten Materiateilchen und den Bausteinen des beugenden Objekts eine Wechselwirkung besteht. Im Fall der Elektronen, mit denen wir uns im letzten Abschnitt beschäftigt haben, ist in erster Linie die Coulomb-Wechselwirkung für die Streuung verantwortlich. Ebenfalls können magnetische Wechselwirkungen eine Rolle spielen, da das Elektron ein magnetisches Moment hat.

Am Beispiel der Neutronenbeugung zeigt sich, dass auch ungeladene Teilchen sich wie Wellen verhalten. Seit man in Kernreaktoren intensive Neutronenquellen zur Verfügung hat, ist die Neutronenbeugung zu einer der wichtigsten Methoden zur Untersuchung der Struktur von kondensierter<sup>4</sup> Materie geworden.

Bei der Neutronenbeugung spielen zwei Wechselwirkungen, die von der gleichen Größenordnung sein können, eine Rolle:

- a) Die Wechselwirkung mit den Atomkernen des beugenden Materials.
- b) Bei magnetischen Materialien die Wechselwirkung des magnetischen Moments des Neutrons mit den magnetischen Momenten der Atome.

Wir untersuchen nun, welche Bedingung die Neutronen erfüllen müssen, damit Beugung (Bragg-Reflexion) möglich ist: Die Bragg-Bedingung  $n\lambda = 2d \sin \theta$

<sup>3</sup>Die Bragg-Bedingung gilt sowohl für elektromagnetische Wellen als auch für Materiewellen.

<sup>4</sup>Unter kondensierter Materie versteht man Materie im gebundenen Zustand (Festkörper, Flüssigkeiten, Flüssigkristalle, ...).

ist nur erfüllbar, wenn die Wellenlänge kleiner ist als der doppelte Netzebenenabstand  $a$ , welcher von der Größenordnung der Atom- bzw. Moleküldurchmesser ist. Eine nähere Betrachtung des Beugungsproblems, die auch die thermische Bewegung (Gitterschwingungen) einschliesst zeigt, dass es bei Strukturbestimmungen von Vorteil ist, wenn die Wellenlänge nicht sehr klein ist im Vergleich zu den Abständen der Netzebenen. Die sogenannten thermischen Neutronen aus einem Kernreaktor erfüllen diese Bedingung. Im Moderator<sup>5</sup> des Reaktors, der aus Graphit oder (schwerem) Wasser besteht, werden die schnellen Neutronen, die in den Brennstoffelementen durch Kernspaltung entstehen, auf thermische Geschwindigkeiten<sup>6</sup> gebracht. Bei Temperaturen von einigen 100 K erhalten wir mit Hilfe der Energieerhaltung aus dem Äquipartitionsprinzip  $\frac{1}{2}mv^2 = \frac{3}{2}k_B T$  eine de Broglie-Wellenlänge von

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} = \frac{h}{\sqrt{3mk_B T}} \sim 1 \text{ \AA}. \quad (6.9)$$

Dies entspricht etwa einem Drittel typischer Atomabstände in Kristallen oder Flüssigkeiten.

Wir haben an einigen Beispielen gesehen, dass nicht nur Photonen Wellen- und Teilcheneigenschaften zeigen, sondern auch massebehaftete Teilchen, wie Elektronen und Neutronen. Für die Entdeckung des Elektrons als Teilchen erhielt Joseph John Thomson 1906 den Nobelpreis. Sein Sohn, Georg Paget Thomson, wurde (zusammen mit Davisson) im Jahre 1937 für den Nachweis, dass Elektronen ebenfalls Welleneigenschaften zeigen, mit dem Nobelpreis geehrt.

## 6.2 Materiewellen und der klassische Grenzfall

Wir haben im letzten Abschnitt die Beugung von Materiewellen an natürlichen Kristallgittern untersucht. Man kann Materiewellen (Elektronenstrahlen) aber auch an feinen, künstlich hergestellten Gittern und Spalten beugen.

Wir untersuchen dazu folgendes Gedankenexperiment. Wir betrachten einen Spalt, der nach klassischen Vorstellungen ideal sein soll, d.h. er soll Teilchen, die von links (senkrecht) auf die Spaltebene einfallen, ungestört passieren lassen. Nach der klassischen Mechanik wird ein Detektor auf der rechten Seite des Spaltes nur geradeauslaufende Teilchen messen (siehe Abb. 6.4): Die Teilchenhäufigkeit ist nur beim Winkel  $\vartheta = 0^\circ$  von null verschieden.

Wie würde man diesen Sachverhalt mit dem Wellenbild interpretieren? Wir wissen, dass die Teilchenhäufigkeit  $P$  proportional zur Amplitude der gebeugten Materiewelle ist

$$P \propto \frac{\sin^2 \beta}{\beta^2} \text{ mit } \beta = \frac{\pi s}{\lambda} \sin \vartheta, \quad (6.10)$$

wobei  $s$  die Spaltbreite ist (siehe Abb. 6.5). Damit diese Häufigkeit bei  $\vartheta = 0^\circ$

---

<sup>5</sup>Ein Moderator dient dazu, freie Neutronen, die bei ihrer Freisetzung meist relativ energiereich (also schnell) sind, abzubremsen.

<sup>6</sup>Thermische Geschwindigkeiten sind typische Geschwindigkeiten der thermischen Bewegung von Teilchen, die ein Gas oder eine Flüssigkeit ausmachen.

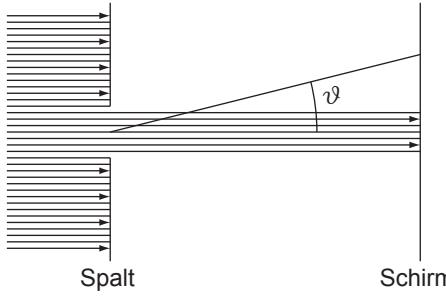


Abb. 6.4: Nach der klassischen Mechanik werden bei der Beugung von Teilchen am Spalt nur unter dem Winkel  $\vartheta = 0^\circ$  Teilchen auf dem Schirm registriert.

zusammengedrängt wird, muss  $\lambda/s$  gegen null streben. Bei endlicher Spaltbreite muss also die de Broglie-Wellenlänge  $\lambda = h/p$  gegen null streben, damit die nach der klassischen Mechanik erwartete Winkelverteilung resultiert. Mit

$$p = mv\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}} \text{ mit } v/c < 1 \text{ und } v \neq 0 \quad (6.11)$$

bedeutet dies, dass die Masse  $m$  gross sein muss. Praktisch heisst das, dass sich makroskopische Körper nach den Gesetzen der klassischen Mechanik bewegen und erst bei kleinen Massen die Welleneigenschaften der Materienteilchen zum tragen kommen. Wir verdeutlichen dies an zwei Beispielen.

### a) Makroskopische Verhältnisse:

Mit  $m = 10^{-3}$  kg,  $v = 10^{-2}$  m/s und  $s = 10^{-2}$  m ergibt sich für die Winkelbreite  $\Delta\vartheta$  des Hauptmaximums (Abstand zwischen den beiden ersten Minima)

$$\Delta\vartheta = \frac{2\lambda}{s} = \frac{2h}{mvs} = 1.3 \cdot 10^{-26} \sim 0. \quad (6.12)$$

Wir erhalten also einen vernachlässigbar kleinen Wert.

### b) Atomare Dimensionen:

Wir betrachten Elektronen mit einer Energie von 54 eV, die einen Spalt passieren, dessen Breite von der Größenordnung  $s = 1000$  Å ist. Die de Broglie-Wellenlänge beträgt nach (6.7)  $\lambda = 1.67$  Å, sodass wir folgende Winkelbreite  $\Delta\vartheta$  des Hauptmaximums erhalten

$$\Delta\vartheta = \frac{2\lambda}{s} = 3.3 \cdot 10^{-3} (\hat{=} 0.2^\circ). \quad (6.13)$$

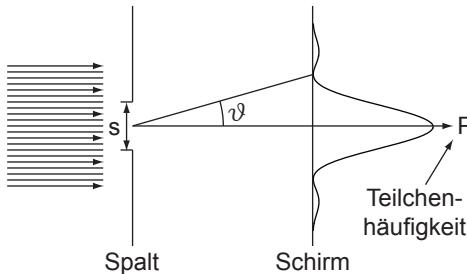


Abb. 6.5: Nach dem Wellenbild ergibt sich bei der Beugung von Teilchen am Spalt auf dem Schirm ein Beugungsmuster, d.h. Teilchen werden unter beliebigen Winkeln  $\vartheta$  registriert.

Die Welleneigenschaften kommen also zum tragen: Obwohl alle Teilchen auf der linken Seite des Spalts gleich präpariert wurden, laufen sie auf der rechten Seite unter (messbar) verschiedenen Winkeln aus.

Betrachtet man nun einen so kleinen Teilchenstrom, dass sich zu jedem Zeitpunkt nur ein einziges Teilchen in der Apparatur aufhält, dann findet man (nach genügend langer Zeit) dieselbe Winkelverteilung  $\sin^2 \beta / \beta^2$  wie im Fall eines starken Teilchenstroms, wo sich gleichzeitig viele Teilchen in der Apparatur befinden. Die Winkelverteilung kommt also nicht ausschliesslich durch Interferenz zwischen verschiedenen Teilchen zustande, sondern:

Die Materiewelle gibt auch bei einem einzelnen Teilchen die richtige Aufenthaltswahrscheinlichkeit und darf somit auch zur Beschreibung eines Einteilchensystems benutzt werden.

### 6.3 Die Wellenfunktion

Wir haben bereits erkannt, dass Materie Welleneigenschaften zeigen kann und sich diese auch experimentell beobachten lassen. Zusätzlich wissen wir aus dem letzten Abschnitt unter welchen Bedingungen dieser Wellencharakter beobachtbar wird. Wir formulieren nun als nächstes eine solche Welle, die sogenannte *de Broglie-Welle*, mathematisch als sogenannte Wellenfunktion.

Als Ansatz für eine ebene harmonische Materiewelle  $\psi(x, t)$ , die sich längs der x-Achse fortpflanzt, schreiben wir

$$\psi(x, t) = A e^{i(kx - \omega t)}, \quad (6.14)$$

mit der Wellenzahl  $k = 2\pi/\lambda$  und der Amplitude der Welle  $A$ . Mit der de Broglie-Beziehung  $\lambda = h/p$  und mit  $\hbar = h/2\pi$  erhalten wir  $p = \hbar k$ . Da sowohl  $p$  als auch  $k$  Vektoren sind, können wir auch schreiben

$$\vec{p} = \hbar \vec{k}. \quad (6.15)$$

Dies ist eine andere Schreibweise der de Broglie-Beziehung. Damit ergibt sich für die ebene harmonische Materiewelle

$$\psi(x, t) = A e^{i(px/\hbar - \omega t)}. \quad (6.16)$$

Es ist zu bemerken, dass wir die Welle als komplexe Funktion schreiben. Dabei entspricht der Funktion  $\psi(x, t)$  keine direkte physikalische Messgrösse. Daher kann diese sehr wohl komplexe Werte annehmen. Hingegen sind messbare Grösse, wie z.B. die Aufenthaltswahrscheinlichkeit (Teilchenhäufigkeit), reell.

Ausgehend vom Wissen, dass die Aufenthaltswahrscheinlichkeit materieller Teilchen proportional zum Quadrat der Amplitude der Materiewelle ist, postulieren wir:

Die Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen am Ort  $x$  zur Zeit  $t$  anzutreffen, ist proportional zu  $\psi(x, t)\psi^*(x, t)$ , d.h. zum Quadrat des absoluten Betrags der Wellenfunktion  $\psi(x, t)$ .

In den folgenden Kapiteln werden wir uns noch detaillierter mit diesem Postulat auseinandersetzen.

Nachdem wir nun eine Form für die ebene harmonische Materiewelle gefunden haben und auch deren Definition, stellt sich noch die Frage, welche physikalische Grösse für  $\omega$  zu verwenden ist. Es ist naheliegend, die für Photonen gültige Beziehung  $E = \hbar\omega$  auf die Materiewellen anzuwenden, analog wie die Beziehung  $\lambda = h/p$  von den Photonen übernommen wurde. Wir schreiben also für die totale Energie eines Materieteilchens  $E = \hbar\omega$ , wobei  $\omega$  die Frequenz der de Broglie-Welle ist.

Damit kann die ebene harmonische Materiewelle, die *de Broglie-Welle*, wie folgt geschrieben werden

$$1D: \psi(x, t) = Ae^{i/\hbar(px - Et)}, \quad (6.17)$$

$$3D: \psi(\vec{r}, t) = Ae^{i/\hbar(\vec{p} \cdot \vec{r} - Et)}. \quad (6.18)$$

## 6.4 Wellenpakete

Gehen wir von einer ebenen harmonischen Materiewelle  $\psi(x, t) = Ae^{i/\hbar(px - Et)}$  aus, die wir im letzten Abschnitt kennengelernt haben und berechnen die entsprechende Aufenthaltswahrscheinlichkeit, so erhalten wir den folgenden konstanten Wert  $\psi(x, t)\psi^*(x, t) = A^2$ . Das bedeutet, dass die ebene harmonische Welle ein Teilchen beschreibt, dessen Aufenthaltswahrscheinlichkeit entlang der gesamten x-Achse konstant ist. Daher kann man einem durch eine solche Wellenfunktion beschriebenen Teilchen keine eindeutige Position im Raum zuweisen.

Um nun ein Teilchen zu beschreiben, dessen Aufenthaltswahrscheinlichkeit in einem bestimmten Bereich des Raums gross ist, verwendet man eine Superposition (Überlagerung) von harmonischen Wellen verschiedener Frequenzen. Die Überlagerung sollte so beschaffen sein, dass sich dabei eine *Wellengruppe* ausbildet (siehe Abb. 6.6). In der Quantenmechanik spricht man auch von einem *Wellenpaket*. Ein Wellenpaket ist also eine Welle, deren Amplitude nur in einem begrenzten Raumgebiet ungleich Null ist und deshalb ein Teilchen beschreibt, dessen Aufenthaltsbereich auf dieses Raumgebiet beschränkt ist.

Ein ähnlicher Zusammenhang ist bekannt aus der Beschreibung von elektromagnetischen Wellen. Bei ebenen Wellen ist die Intensität der Welle über den ganzen Raum gleichmässig verteilt. Um im Raum lokalisierte elektromagnetische Pulse zu beschreiben, betrachtet man Überlagerungen von Wellen verschiedener Frequenzen.

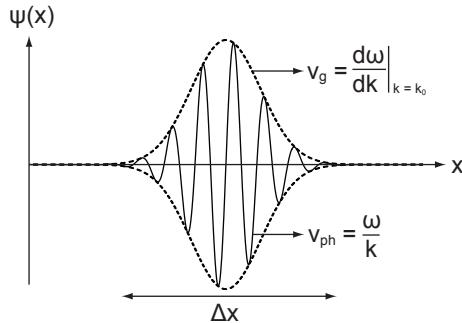


Abb. 6.6: Momentaufnahme eines Wellenpakets, das ein Teilchen darstellt, das sich im Raumgebiet  $\Delta x$  aufhält. Auf die Bedeutung der Gruppengeschwindigkeit  $v_g$  und Phasengeschwindigkeit  $v_{ph}$  wird im Text eingegangen.

#### 6.4.1 Gruppen- und Phasengeschwindigkeit von Materiewellen

Als nächstes widmen wir uns der Frage, mit welcher Geschwindigkeit sich ein Teilchen fortbewegt, welches durch ein Wellenpaket beschrieben ist. Da die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des betrachteten Teilchens nur innerhalb der Wellengruppe gross ist, interpretiert man die Gruppengeschwindigkeit  $v_g$ , d.h. die Geschwindigkeit, mit der sich ein Wellenpaket als Ganzes fortbewegt, als Geschwindigkeit des Teilchens.

Die Phasengeschwindigkeit  $v_{ph} = \omega/k$  einer Materiewelle gibt an, mit welcher Geschwindigkeit sich Stellen konstanter Phase bewegen. Sie unterscheidet sich von der Gruppengeschwindigkeit  $v_g$ , wenn die Phasengeschwindigkeit einer Welle von der Frequenz abhängt. Dieses Phänomen nennt man *Dispersion*. Die Dispersion wird durch die Funktion  $\omega(k)$  beschrieben (siehe Abb. 6.7). Ist  $v_{ph} = \omega/k$  unabhängig von  $k$  so haben wir keine Dispersion. Hängt hingegen  $v_{ph}$  von  $k$  ab, so haben wir Dispersion. Auf die genauere Bedeutung der Phasengeschwindigkeit gehen wir im Abschnitt 6.5 ein.

Unser nächstes Ziel ist es einen Ausdruck für die Gruppengeschwindigkeit  $v_g$  zu definieren. Sind die  $k$ -Werte der superponierten Wellen alle in der Nähe desselben Werts  $k_0$ , dann ändert sich (zumindest bei stetigem Verlauf der Funktion  $\omega(k)$ ) die Gestalt des Wellenpakets nur schwach im Laufe der Zeit (siehe Abb. 6.7). Das Wellenpaket bewegt sich dann mit der Gruppengeschwindigkeit

$$v_g = \left. \frac{d\omega}{dk} \right|_{k=k_0}. \quad (6.19)$$

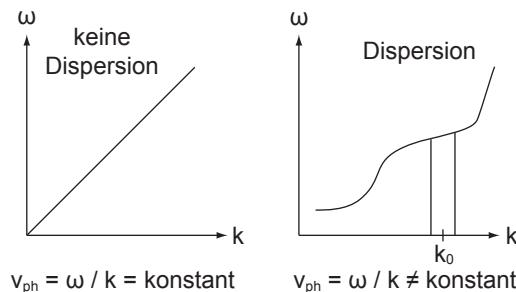


Abb. 6.7: Beschreibung der Dispersion durch die Funktion  $\omega(k)$ : Hängt  $\omega$  linear von  $k$  ab, so liegt keine Dispersion vor, ansonsten spricht man von Dispersion.

**Bemerkung:**

Jedoch muss man auch Wellenpakete in Betracht ziehen, bei denen sich die  $k$ -Werte der superponierten Wellen über einen grösseren Bereich  $\Delta k$  erstrecken. Das Wellenpaket kann dann als Superposition von vielen „Subpaketen“  $i$ , die sich mit der ihnen eigenen Gruppengeschwindigkeit  $v_{gi} = d\omega/dk|_{k=ki}$  bewegen, aufgefasst werden. Das Gesamtpaket läuft also auseinander. Wenn die Breite des Wellenpakets bei  $t = 0$   $\Delta x|_0$  beträgt, dann wächst sie in der Zeit  $t$  auf

$$\Delta x|_t \cong \Delta x|_0 + \Delta v_g t \text{ mit } \Delta v_g = \left( \frac{d^2\omega}{dk^2} \right) \Delta k. \quad (6.20)$$

Immerhin kann man auch in diesem Fall einen „Schwerpunkt“ des Wellenpakets definieren und ihm eine Gruppengeschwindigkeit  $v_g$  zuschreiben

$$v_g = \left. \frac{d\omega}{dk} \right|_{k=\bar{k}}. \quad (6.21)$$

## 6.5 Phasengeschwindigkeit und Brechung von Materiewellen

In diesem Abschnitt gehen wir genauer auf die Bedeutung der Phasengeschwindigkeit von Materiewellen ein und betrachten in diesem Zusammenhang das Phänomen der Brechung, welches auch aus der Optik bekannt ist.

Bei jeder (harmonischen) Welle ist die Phasengeschwindigkeit gegeben durch  $v_{ph} = \lambda\nu = \omega/k$ . Diese Beziehung gilt auch für Materiewellen. In diesem Fall ist  $\lambda = h/p$  und  $\nu = E/h$  einzusetzen, so dass  $v_{ph} = E/p$ . Bezeichnen wir die Teilchengeschwindigkeit mit  $v$  und die Ruhemasse mit  $m_0$ , dann gilt für ein relativistisches Teilchen<sup>7</sup>

$$p = \gamma m_0 v, \quad (6.23)$$

$$E = \gamma m_0 c^2 \quad (6.24)$$

mit  $\gamma = 1/\sqrt{1 - v^2/c^2}$ . Wir erkennen daher, dass die Phasengeschwindigkeit der Materiewellen umgekehrt proportional zur Teilchengeschwindigkeit ist

$$v_{ph} = \frac{c^2}{v}. \quad (6.25)$$

Da die Teilchengeschwindigkeit  $v$  die Lichtgeschwindigkeit  $c$  nicht überschreiten kann, ist die Phasengeschwindigkeit immer grösser als die Lichtgeschwindigkeit.

Trotzdem ist die Phasengeschwindigkeit der Materiewellen nicht ganz ohne physikalische Bedeutung. Da das Plancksche Wirkungsquantum im Ausdruck

---

<sup>7</sup>Für ein nicht-relativistisches Teilchen gilt  $p = mv$  und  $E = mv^2/2$ . Damit ergibt sich für die Phasengeschwindigkeit

$$v_{ph} = \frac{E}{p} = \frac{v}{2}. \quad (6.22)$$

für  $v_{\text{ph}}$  nicht vorkommt, ist zu erwarten, dass man mit der Phasengeschwindigkeit Phänomene beschreiben kann, die auch aufgrund der klassischen Mechanik verständlich sind. Vom Wellenstandpunkt aus müssen es Phänomene sein, bei denen die Wellenlänge nicht eingeht, denn diese enthält das Plancksche Wirkungsquantum. Beugungerscheinungen kommen also nicht in Frage. Es gibt aber Wellenphänomene, die nur durch die Phasengeschwindigkeit bestimmt sind. Ein einfaches Beispiel ist die Brechung an der Grenzfläche zweier Gebiete mit verschiedenen Phasengeschwindigkeiten auf das wir hier kurz eingehen.

Das Brechungsgesetz kann mit Hilfe des Huygens-Prinzips erklärt werden. Dieses ist ein rein kinematisches (um nicht gar zu sagen rein mathematisches) Prinzip und muss als solches für jede Welle gelten, insbesondere auch für Materiewellen. Für eine Grenzfläche zwischen zwei Gebieten I und II mit den Phasengeschwindigkeiten  $v_{\text{ph}}^{\text{I}}$  und  $v_{\text{ph}}^{\text{II}}$  gilt allgemein (siehe Abb. 6.8)

$$\frac{\sin \theta_1}{\sin \theta_2} = \frac{v_{\text{ph}}^{\text{I}}}{v_{\text{ph}}^{\text{II}}}. \quad (6.26)$$

Im Fall von Schall- oder elektromagnetischen Wellen sind die Gebiete I und II verschiedene Materialien, deren physikalische Eigenschaften die Phasengeschwindigkeiten bestimmen. Für Schallwellen gilt

$$v_{\text{ph}} = \sqrt{\frac{E}{\rho}}, \quad (6.27)$$

wobei  $E$  das Elastizitätsmodul und  $\rho$  die Dichte des Materials bezeichnen. Für elektromagnetische Wellen gilt

$$v_{\text{ph}} = \frac{c}{\sqrt{\epsilon \mu}}, \quad (6.28)$$

wobei  $\epsilon$  die Dielektrizitätskonstante und  $\mu$  die magnetische Permeabilität des Materials bezeichnen.

An einem einfachen Beispiel illustrieren wir nun, dass die Brechung der Materiewellen durch das Kraftfeld bestimmt ist, in welchem sich die Teilchen bewegen und dass das Brechungsgesetz die Bahn des Teilchens liefert, die es aufgrund der klassischen Mechanik durchlaufen würde. Die klassische Bahn stimmt dann mit der Erfahrung überein, wenn keine Beugung auftritt, d.h. wenn die de Broglie-Wellenlänge sehr klein ist im Vergleich zur Breite der Spalte und im Vergleich

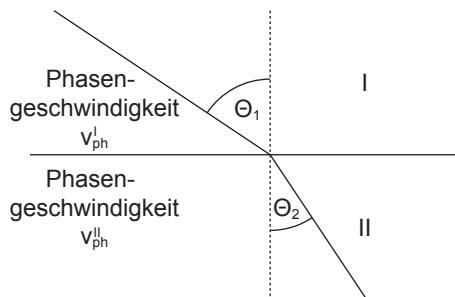


Abb. 6.8: Die Brechung von Materiewellen an der Grenzfläche zweier Gebiete mit verschiedenen Phasengeschwindigkeiten.

zu den Lineardimensionen der Gebiete, in welchen das Kraftfeld eine Ablenkung des Teilchens bewirkt.

Das Experiment (siehe Abb. 6.9) findet in einem evakuierten Gefäß statt, damit die Teilchen (Elektronen) sich frei von Kollisionen ausbreiten können. Die aus einer Glühkathode K austretenden Elektronen werden durch ein zwischen K und A angelegtes elektrisches Feld beschleunigt und unter dem Winkel  $\theta_1$  bei B in den Metallkasten I eingeschossen. Dabei ist schon bei niedrigen Beschleunigungsspannungen  $U_0$  die de Broglie-Wellenlänge  $\lambda$  der Elektronen so klein, dass man Beugung an den Blenden der Apparatur vernachlässigen kann. Zum Beispiel erhalten wir für  $U_0 = 54$  eV eine Wellenlänge von  $\lambda = 1.67 \text{ \AA}$ . Damit ist eine klassische Berechnung der Elektronenbahn gerechtfertigt.

Das Potential des Kastens I gegenüber der Erde sei  $-U$ . Im Innern des Kastens I herrscht kein elektrisches Feld, wenn wir von der sehr kleinen Ladung des Elektronenstrahls absehen. Wir können also davon ausgehen, dass sich die Elektronen mit einer konstanten Geschwindigkeit  $\vec{v}_I$  bewegen.

Bei C treten die Elektronen aus dem Kasten I durch ein Loch aus, um dann bei D in den leitenden Kasten II einzutreten, der geerdet ist. In diesem Kasten bewegen sie sich mit der konstanten Geschwindigkeit  $\vec{v}_{II}$ . Diese unterscheidet sich von  $\vec{v}_I$ , da zwischen den beiden Kästen durch den Potentialunterschied ein elektrisches Feld herrscht, in welchem die Elektronen noch einmal beschleunigt werden. Dieses Feld ist entlang der y-Achse gerichtet und beeinflusst daher nur die y-Komponente der Geschwindigkeit. Die x-Komponente ist in beiden Kästen gleich, d.h. es gilt

$$v_I \sin \theta_1 = v_{II} \sin \theta_2. \quad (6.29)$$

Somit erhalten wir aufgrund dieser auf der klassischen Mechanik und dem Elektromagnetismus aufbauenden Berechnung folgendes Resultat

$$\frac{\sin \theta_1}{\sin \theta_2} = \frac{v_{II}}{v_I}. \quad (6.30)$$

Dasselbe Ergebnis erhalten wir, wenn wir mit de Broglie-Wellen rechnen und in das Brechungsgesetz (6.26) für die Phasengeschwindigkeit (6.25), d.h.  $v_{ph} = c^2/v$

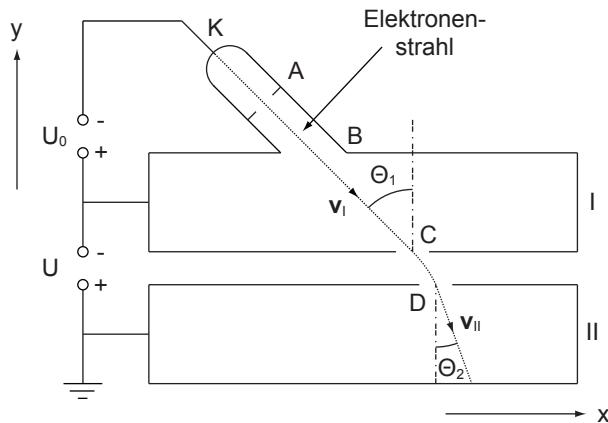


Abb. 6.9: Experimentaufbau zur Brechung von Materiewellen. Auf die einzelnen Bestandteile der Versuchsanordnung wird im Text eingegangen.

einsetzen

$$\frac{\sin \theta_1}{\sin \theta_2} = \frac{v_{\text{ph}}^{\text{I}}}{v_{\text{ph}}^{\text{II}}} = \frac{c^2/v_{\text{I}}}{c^2/v_{\text{II}}} = \frac{v_{\text{II}}}{v_{\text{I}}}. \quad (6.31)$$

Diese Übereinstimmung ist ein Hinweis dafür, dass die de Brogliesche Wellenmechanik die klassische Mechanik als Grenzfall einschliesst, nämlich als Grenzfall vernachlässigbarer Beugung.

## 6.6 Die Dispersion von de Broglie-Wellen

Die Anwendung der ursprünglich für die Photonen betrachteten Beziehungen

$$p = \hbar k, \quad (6.32)$$

$$E = \hbar \omega \quad (6.33)$$

auf Materiewellen, was zur Form

$$\psi(x, t) = A e^{i/\hbar(px - Et)} \quad (6.34)$$

für die de Broglie-Welle führte, war ein Schritt, den wir nun verifizieren bzw. motivieren möchten. Wir betrachten dazu ein Teilchen, welches durch ein Wellenpaket (superponierte de Broglie-Wellen) beschrieben wird. Wenn die de Broglie-Wellen die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Teilchens liefern sollen, muss nach Abschnitt 6.4.1 eine Gruppengeschwindigkeit  $v_g$  resultieren, die gleich der klassischen Teilchengeschwindigkeit  $v$  ist. Dies überprüfen wir nun.

Aus (6.32) und (6.33) erhalten wir für die Gruppengeschwindigkeit

$$v_g = \frac{d\omega}{dk} = \frac{dE}{dp}. \quad (6.35)$$

Wir zeigen nun, dass dieser Ausdruck sowohl für nicht-relativistische als auch für relativistische Teilchen der Teilchengeschwindigkeit  $v$  entspricht:

**a) Für nicht-relativistische Teilchen gilt**

$$E = \frac{p^2}{2m} + V, \quad (6.36)$$

wobei die potentielle Energie  $V$  nicht vom Impuls  $p$  abhängen soll. Daraus ergibt sich für die Gruppengeschwindigkeit

$$v_g = \frac{dE}{dp} = \frac{d}{dp} \frac{p^2}{2m} = \frac{p}{m} = v. \quad (6.37)$$

**b) Für relativistische Teilchen gilt**

$$E = \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}, \quad (6.38)$$

$$p = \frac{m_0 v}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}. \quad (6.39)$$

Aus (6.39) folgt

$$v = \frac{cp}{\sqrt{p^2 + m_0^2 c^2}}. \quad (6.40)$$

Einsetzen in (6.38) ergibt

$$E = \sqrt{c^2 p^2 + m_0^2 c^4}. \quad (6.41)$$

Daraus erhalten wir für die Gruppengeschwindigkeit

$$v_g = \frac{dE}{dp} = \frac{cp}{\sqrt{p^2 + m_0^2 c^2}} = v. \quad (6.42)$$

D.h. sowohl relativistisch als auch nicht-relativistisch ist die Gruppengeschwindigkeit  $v_g$  einer Materiewelle gleich der Teilchengeschwindigkeit  $v$ . Daher ist die Anwendung der für die Photonen gefundenen Beziehungen (6.32) und (6.33) auf Teilchen gerechtfertigt, d.h. die de Broglie-Wellenmechanik anwendbar.

Hier weisen wir noch einmal auf einen wichtigen Unterschied zwischen Photonen und Materieteilchen hin. Dazu ist es instruktiv, die Energie-Impuls-Beziehung (6.41) für Materieteilchen mit der entsprechenden Beziehung für Photonen  $E = cp$  zu vergleichen (siehe Abb. 6.10). Dabei findet man, dass das Photon einem Teilchen im Grenzfall verschwindender Ruhemasse  $m_0$  entspricht. Beim Photon im Vakuum zeigt sich keine Dispersion und es gilt  $v_g = v_{ph} = c$ . Daher haben Wellenpakete bei beliebigen Frequenzen im Vakuum dieselbe Gruppengeschwindigkeit. Im Gegensatz dazu zeigt ein massebehaftetes Teilchen Dispersion, d.h. verschiedene Frequenzkomponenten eines Wellenpakets haben verschiedene Ausbreitungsgeschwindigkeiten.

Um diese Tatsache nochmals zu verdeutlichen, betrachten wir den nicht-relativistischen Grenzfall ( $v \ll c$ ) der Energie-Impuls-Beziehung (6.41). Wir

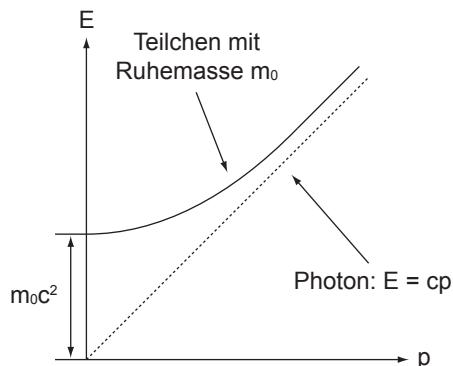


Abb. 6.10: Vergleich der Energie-Impuls-Beziehung eines Materieteilchens mit Ruhemasse  $m_0$  mit der entsprechenden Beziehung für Photonen.

erhalten

$$\begin{aligned}
 E &= \sqrt{c^2 p^2 + m_0^2 c^4} \\
 &= m_0 c^2 \sqrt{1 + \frac{c^2 p^2}{m_0^2 c^4}} \\
 &\sim m_0 c^2 \left( 1 + \frac{c^2 p^2}{2m_0^2 c^4} \right) \\
 &= m_0 c^2 + \frac{p^2}{2m_0} \\
 &= \underbrace{m_0 c^2}_{\text{Ruheenergie}} + \underbrace{\frac{\hbar^2 k^2}{2m_0}}_{\text{kinetische Energie}}, \tag{6.43}
 \end{aligned}$$

wobei wir im letzten Schritt die Beziehung  $p = \hbar k$  verwendet haben. Mit  $E = \hbar\omega$  erhalten wir

$$\omega(k) = \frac{E}{\hbar} = \frac{m_0 c^2}{\hbar} + \frac{\hbar k^2}{2m_0}. \tag{6.44}$$

Somit gilt  $\partial\omega/\partial k \propto k$  und wir haben Dispersion.

## 6.7 Zusammenfassung

- Massebehaftete Teilchen zeigen in geeigneten Experimenten neben Teilchen- auch Welleneigenschaften. Nach dem Postulat von de Broglie (1923) kann Teilchen mit Impuls  $p$  eine Materiewelle mit Wellenlänge

$$\lambda = \frac{h}{p} \tag{6.45}$$

zugeordnet werden, wobei  $h$  das Plancksche Wirkungsquantum ist.

- Erste experimentelle Nachweise der Welleneigenschaften von Teilchen erfolgten in den Jahren 1923 - 1927 durch Davisson und Germer sowie George Paget Thomson und Reid mit Elektronen. Davisson und Thomson erhielten für diese Entdeckung 1937 den Nobelpreis in Physik.
- Die Welleneigenschaften von massebehafteten Teilchen kommen nur bei kleinen Massen zum Vorschein. Bei grossen Massen lassen sich Teilchen durch die klassischen Gesetze beschreiben.
- Die mathematische Beschreibung der Materiewelle erfolgt durch eine Wellenfunktion  $\psi(x, t)$ . Dieser Funktion  $\psi(x, t)$  entspricht keine direkte Messgrösse. Jedoch gilt, dass die Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen am Ort  $x$  zur Zeit  $t$  anzutreffen proportional zu  $\psi(x, t)\psi^*(x, t)$  ist.

Die ebene harmonische Materiewelle, die de Broglie-Welle, ist gegeben durch

$$1D: \psi(x, t) = A e^{i/h(px - Et)}, \tag{6.46}$$

$$3D: \psi(\vec{r}, t) = A e^{i/h(\vec{p} \cdot \vec{r} - Et)}, \tag{6.47}$$

wobei  $p$  den Impuls und  $E$  die Energie des Teilchens beschreiben.

- Die ebene harmonische Materiewelle (1D) beschreibt ein Teilchen, dessen Aufenthaltswahrscheinlichkeit entlang der gesamten x-Achse konstant ist. Es ist also nicht möglich einem solchen Teilchen eine eindeutige Position im Raum zuzuweisen.

Ein Teilchen, dessen Aufenthaltsbereich auf ein Raumgebiet beschränkt ist, wird durch eine Überlagerung (Superposition) von ebenen harmonischen Wellen verschiedener Frequenz beschrieben, d.h. durch ein Wellenpaket. Die Geschwindigkeit des Teilchens ist dabei gegeben durch die Gruppengeschwindigkeit  $v_g = d\omega/dk|_{k=k_0}$ , d.h. durch die Geschwindigkeit, mit der sich das Wellenpaket als Ganzes fortbewegt. Im Gegensatz dazu gibt die Phasengeschwindigkeit  $v_{ph} = \omega/k$  einer Materiewelle die Geschwindigkeit an, mit der sich Stellen konstanter Phase bewegen. Hängt die Phasengeschwindigkeit von der Frequenz ab, so spricht man von Dispersion. Bei Dispersion unterscheiden sich Phasen- und Gruppengeschwindigkeit.

- Die Phasengeschwindigkeit einer Materiewelle eines relativistischen Teilchens lässt sich schreiben in der Form  $v_{ph} = c^2/v$ , wobei  $v$  die Teilchengeschwindigkeit ist. Die Phasengeschwindigkeit ist also immer grösser als die Lichtgeschwindigkeit. Trotzdem ist sie aber nicht ganz ohne physikalische Bedeutung. Da das Plancksche Wirkungsquantum im Ausdruck nicht vorkommt, sind es aufgrund der klassischen Mechanik verständliche Phänomene wie die Brechung an der Grenzfläche zweier Gebiete, die durch die Phasengeschwindigkeit beschrieben werden können.
- Zur Aufstellung der de Broglie-Welle  $\psi(x, t) = Ae^{i/\hbar(px-Et)}$  dienten die ursprünglich für Photonen betrachteten Beziehungen  $p = \hbar k$  und  $E = \hbar\omega$ . Dieses Vorgehen wird bestätigt durch das Ergebnis, dass die Gruppengeschwindigkeit  $v_g$  eines Wellenpakets aus superponierten de Broglie-Wellen, welches ein nicht-relativistisches oder ein relativistisches Teilchen beschreibt, gleich der Teilchengeschwindigkeit  $v$  ist.

Obwohl Photonen und Materieteilchen viele Gemeinsamkeiten haben, gibt es doch einen wichtigen Unterschied. Das Photon entspricht einem Teilchen verschwindender Ruhemasse und zeigt daher im Vakuum keine Dispersion. Ein massebehaftetes Teilchen zeigt hingegen Dispersion, d.h. verschiedene Frequenzkomponenten eines Wellenpakets haben verschiedene Ausbreitungsgeschwindigkeiten.



# Kapitel 7

## Das Atom

Das Wort Atom kommt aus dem Griechischen und bedeutet *unteilbar*. Als Atom wird dementsprechend der kleinste unveränderliche Bestandteil eines chemischen Elements bezeichnet. In diesem Kapitel untersuchen wir charakteristische Eigenschaften, wie Masse und Grösse, von Atomen, betrachten die Kategorisierung der Atome im Rahmen des Periodensystems der Elemente, beleuchten die Untersuchungsmethode Massenspektroskopie und lernen das Rutherford'sche Atommodell kennen, welches Ernest Rutherford aufgrund seiner Streuversuche von  $\alpha$ -Teilchen an Atomen formulierte. Es dient insbesondere als Grundlage für das Bohrsche-Atommodell, das wir in Kapitel 8 besprechen werden.

### 7.1 Die Atommassen

Atommassen werden in sogenannten relativen Atommassen  $A_{\text{rel}}$  angegeben. Experimentell hat man festgestellt, dass alle Atome eine Masse haben, die ungefähr einem Vielfachen der Masse des Wasserstoffatoms entspricht. Deshalb wurde eine atomare Masseneinheit 1 u eingeführt, welche ungefähr der Masse eines Wasserstoffatoms entspricht. Dementsprechend wären zum Beispiel die relativen Atommassen  $A_{\text{rel}}$  für Stickstoff ( $N$ ) und Sauerstoff ( $O$ ) gegeben durch

$$A_{\text{rel}}(N) \sim 14 \text{ u}, \quad (7.1)$$

$$A_{\text{rel}}(O) \sim 16 \text{ u}. \quad (7.2)$$

Ab 1961 verwendete man aus experimentellen Gründen (präzisere Messungen von Atommassen) eine neue Definition der atomaren Masseneinheit

$$1 \text{ u} = 1/12 \text{ der Masse eines neutralen Kohlenstoffatoms } {}_6^{12}\text{C}, \quad (7.3)$$

wobei 12 die Massenzahl  $A$  und 6 die Kernladungszahl  $Z$  bezeichnen. Auf die Bedeutung von Massenzahl  $A$  und Kernladungszahl  $Z$  wird in Abschnitt 7.3 näher eingegangen.

Den Zusammenhang zwischen den relativen und den absoluten Atommassen ergibt sich aus dem Begriff des Mols. 1 mol ist die Stoffmenge, welche so viel Gramm wiegt, wie das relative Atomgewicht  $A_{\text{rel}}$  angibt. Demzufolge ergibt sich zum Beispiel für die Masse von 1 mol Kohlenstoff  ${}^1_6\text{C}$  12 g. Nach Lorenzo

Avogadro ist die Zahl der Atome oder Moleküle einer Substanz, welche in 1 mol enthalten sind immer gleich. Die Zahl wird mit  $N_A$  bezeichnet und heisst *Avogadro-Konstante*. Entsprechend der Definition für die atomare Masseneinheit 1 u, wird die Avogadro-Konstante  $N_A$  als die Anzahl Kohlenstoffatome in 12 g  $^{12}\text{C}$  definiert. Sie ist gegeben durch

$$N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}. \quad (7.4)$$

Damit ergibt sich für die absolute Atommasse  $m$  einer Substanz

$$m = \frac{A_{\text{rel}}}{N_A}. \quad (7.5)$$

Wir gehen nun kurz auf einige experimentelle Methoden zur Bestimmung der Avogadro-Konstante ein:

### a) Elektrolyse

Bei der Elektrolyse wird ein Strom durch eine Flüssigkeit geleitet. Dazu werden zwei Elektroden (Kathode und Anode) in die Flüssigkeit eingeführt. Aufgrund des Stroms wird an den Elektroden eine Stoffmenge abgelagert, welche proportional zur Ladung ist, die in derselben Zeit durch die Flüssigkeit geflossen ist. Aufgrund dieses Gesetzes (Faraday-Gesetz) lässt sich aus einer Messung der abgeschiedenen Masse  $m$ , der Stromstärke  $I$  und der Zeit  $t$  die Avogadro-Konstante  $N_A$  bestimmen. Für eine einwertige Substanz gilt die Formel

$$N_A = \frac{A_{\text{rel}} It}{me}. \quad (7.6)$$

### b) Gas- und Boltzmann-Konstante

Zwischen der Gaskonstante  $R$ , der Boltzmann-Konstante  $k_B$  und der Avogadro-Konstante  $N_A$  gilt der folgende Zusammenhang

$$N_A = R/k_B. \quad (7.7)$$

Demzufolge lässt sich die Avogadro-Konstante  $N_A$  aus der Gas- und Boltzmann-Konstante bestimmen.

### c) Röntgen-Beugung

Wie in Abschnitt 3.4.2 besprochen, lässt sich mittels Röntgen-Licht bekannter Wellenlänge die Gitterkonstante  $a$  bzw. das Volumen  $V_{\text{Atom}}$  eines Atoms bestimmen. Die Avogadro-Konstante  $N_A$  ergibt sich dann aus folgender Formel

$$N_A = \frac{M}{\rho V_{\text{Atom}}}, \quad (7.8)$$

wobei  $M$  die Molmasse (entspricht bei Atomen dem relativen Atomgewicht  $A_{\text{rel}}$ ) und  $\rho$  die Dichte bezeichnet.

## 7.2 Die Atomgrösse

Für die Bestimmung der Grösse von Atomen gibt es eine Vielzahl von Möglichkeiten. Weit verbreitet sind Streuexperimente, auf die wir als erstes näher eingehen werden.

### 7.2.1 Streuexperimente

Bei einem typischen Streuexperiment (siehe Abb. 7.1) trifft ein Teilchenstrahl (aus Atomen oder Molekülen) mit Dichte  $N_0$ , Strahlquerschnittsfläche  $A$  und Teilchenradius  $r_1$  auf eine dünne Schicht der Dicke  $dx$  von Atomen mit Radius  $r_2$  und Dichte  $n$ . Die Frage die nun untersucht wird ist: Wie viele Teilchen aus dem Strahl stossen mit Atomen aus der dünnen Schicht zusammen? Oder in anderen Worten: Welcher Anteil der Teilchen aus dem einfallenden Strahl kann die Schicht nicht ungestört passieren?

Um diese Frage zu beantworten, führen wir eine neue Grösse ein, den *Wirkungsquerschnitt*. Der Wirkungsquerschnitt  $\sigma$  ist eine Fläche, welche folgendermassen definiert ist: Begegnen sich einfallendes und ruhendes Teilchen innerhalb der Fläche  $\sigma$ , so kommt es zum Zusammenstoss (zu einer Wechselwirkung), ansonsten nicht. Daher ist in unserem Fall der Wirkungsquerschnitt  $\sigma$  gegeben durch (siehe Abb. 7.2)

$$\sigma = \pi(r_1 + r_2)^2. \quad (7.9)$$

Mit Hilfe des Wirkungsquerschnitts können wir nun die Wahrscheinlichkeit  $W$  angeben, mit der ein einfallendes Teilchen innerhalb der Schicht einen Stoss erfährt. Sie ist gegeben durch die Anzahl der Fälle in denen ein Stoss auftritt geteilt durch die Gesamtzahl der Fälle

$$W = \frac{\text{Fläche aller Wirkungsquerschnitte im durchschossenen Volumen}}{\text{Querschnittsfläche des einfallenden Strahls } A} \\ = \frac{\sum_i \sigma_i}{A}. \quad (7.10)$$

Dabei nehmen wir an, dass die Querschnittsflächen der Teilchen im durchschossenen Volumen nicht überlappen. Dies ist erfüllt, wenn die Dichte im betrachteten Volumen ausreichend gering ist.

Wir gehen einen Schritt weiter indem wir eine Schicht der Länge  $L$  (in Strahlrichtung) betrachten und die Anzahl der transmittierten Teilchen des einfallenden Teilchenstrahls bestimmen. Dabei gehen wir von der zuvor betrachteten Situation aus und zerlegen das Volumen in dünne Schichten der Dicke  $dx$ . Treten in

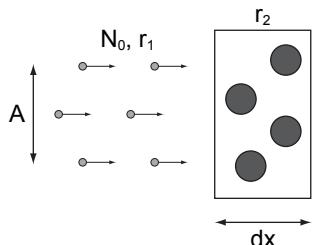


Abb. 7.1: Schematischer Aufbau eines typischen Streuexperiments: Ein Teilchenstrahl mit Dichte  $N_0$ , Strahlquerschnittsfläche  $A$  und Teilchenradius  $r_1$  trifft auf eine dünne Schicht der Dicke  $dx$  von Atomen mit Radius  $r_2$  und Dichte  $n$ .

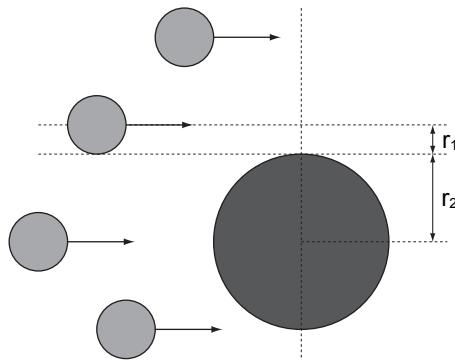


Abb. 7.2: Illustration zur Berechnung des Wirkungsquerschnitts: Zusammenstoss zwischen einfallenden Teilchen mit Radius  $r_1$  und ruhendem Teilchen mit Radius  $r_2$ .

eine solche dünne Schicht  $N$  Teilchen ein, so erleidet ein Bruchteil  $dN = -WN$  einen Stoss und wird abgelenkt. Somit erhalten wir mit (7.10) für den Anteil der in der Schicht  $dx$  gestreuten Teilchen

$$\frac{dN}{N} = -\frac{WN}{N} = -\frac{nAdx\sigma}{A} = -n\sigma dx. \quad (7.11)$$

Den Anteil der transmittierten Atome auf der gesamten Länge  $L$  erhalten wir durch Integration

$$\int_{N_0}^N \frac{dN'}{N'} = -n\sigma \int_0^L dx. \quad (7.12)$$

Für die Zahl  $N$  der transmittierten Teilchen ergibt sich

$$N = N_0 e^{-n\sigma L} \quad (7.13)$$

und für die Zahl der abgelenkten Teilchen erhalten wir

$$N_0 - N = N_0 (1 - e^{-n\sigma L}). \quad (7.14)$$

Das Produkt  $n\sigma = \alpha$  wird dabei als *makroskopischer Streukoeffizient* bezeichnet.

Um nun die Grösse eines Atoms zu bestimmen, geht man folgendermassen vor:

1. Man führt ein Streuexperiment durch und bestimmt die Anzahl der einfallenden Teilchen  $N_0$  und der austretenden Teilchen  $N$ , sowie die Teilchendichte  $n$  und die Länge  $L$  des Streukörpers.
2. Mit Hilfe von (7.13) bestimmt man aus den experimentell bestimmten Grössen  $N_0$ ,  $N$ ,  $n$  und  $L$  den Wirkungsquerschnitt  $\sigma$ .
3. Mit (7.9) erhält man die Summe der Radien der einfallenden Teilchen (Atome) und den Atomen des Streukörpers. Sind diese Atome identisch ( $r_1 = r_2 \equiv r$ ), so ergibt sich der Atomradius  $r$  und somit die Grösse eines Atoms.

Atomgrößen werden experimentell oft nicht mittels dem Wirkungsquerschnitt  $\sigma$  sondern mittels der *mittleren freien Weglänge*  $\ell$  bestimmt. Diese ist folgendermassen definiert:  $\ell$  ist die Strecke, nach der nur noch ein Anteil von  $1/e$  ( $\sim 37\%$ ) der eintreffenden Teilchen  $N_0$  nicht gestreut worden sind, d.h. es gilt

$$\frac{N}{N_0} = \frac{1}{e} = e^{-n\sigma\ell}. \quad (7.15)$$

Daraus ergibt sich für die mittlere freie Weglänge  $\ell$  der folgende Ausdruck

$$\ell = \frac{1}{n\sigma}. \quad (7.16)$$

Unter der Annahme von  $r_1 = r_2 \equiv r$  erhalten wir

$$\ell = \frac{1}{4\pi r^2 n}. \quad (7.17)$$

Würde man auch die Bewegung der gestossenen Teilchen, die wir bis jetzt vernachlässigt haben, berücksichtigen, so ändert sich die Form dieses Ausdrucks folgendermassen

$$\ell = \frac{1}{4\pi\sqrt{2}r^2 n}. \quad (7.18)$$

Betrachtet man anstelle von Teilchen Licht, so gilt für dessen Intensität  $I$  nach dem Durchgang durch eine absorbierende Schicht der Dicke  $x$

$$I = I_0 e^{-\alpha x}. \quad (7.19)$$

Dieses Gesetz wird *Beersches Gesetz* genannt. Dabei entspricht  $I$  der durchgehenden Lichtintensität,  $I_0$  der einfallenden Lichtintensität und  $\alpha$  der Absorptionskonstante der absorbierenden Schicht.

### 7.2.2 Weitere Methoden zur Bestimmung der Atomgrösse

#### a) Bestimmung der Atomgrösse aus dem Kovolumen

Ein reales Gas kann näherungsweise mit der *Van der Waals-Gleichung*<sup>1</sup> beschrieben werden

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT, \quad (7.20)$$

wobei  $p$  der Druck,  $V$  das Volumen,  $R$  die Gaskonstante,  $T$  die Temperatur und  $a$  und  $b$  zwei Konstanten sind, welche folgende Bedeutung haben: Aufgrund der kurzreichweiten Abstossung zwischen den Atomen in einem Gas steht dem Gas nur das reduzierte Volumen  $V - b$  zur Verfügung und wegen der langreichweiten Abstossung ergibt sich ein zusätzlicher Druck

---

<sup>1</sup>Der Namensgeber Johannes van der Waals erhielt für seine Arbeiten über die Zustandsgleichung von Gasen und Flüssigkeiten und insbesondere für das Aufstellen dieser Gleichung 1910 den Nobelpreis in Physik.

$a/V^2$ . Die Konstante  $b$  lässt sich näherungsweise aus dem  $pV$ -Diagramm bestimmen und entspricht dem vierfachen Wert des Volumens aller Atome in 1 mol

$$b = 4 \frac{4\pi}{3} r^3 N_A, \quad (7.21)$$

wobei  $N_A$  die Avogadro-Konstante ist. Daraus lässt sich das Atomvolumen bzw. den Atomradius bestimmen.

### b) Bestimmung der Atomgrösse mittels Röntgen-Beugung

Der zweiten Methode sind wir schon ein paar Mal begegnet. Wie in Abschnitt 3.4.2 besprochen, lässt sich die Gitterkonstante - und damit auch eine Abschätzung der Atomgrösse - aus der Röntgen-Beugung (Bragg-Reflexion) gewinnen. Drei praktische Verfahren sind:

- **Laue-Verfahren:** Ein Einkristall<sup>2</sup> wird unter einem festen Einfallswinkel mit Röntgen-Licht, welches ein kontinuierliches Spektrum aufweist, bestrahlt. Die Bragg-Bedingung ist dann jeweils für bestimmte Wellenlängen erfüllt.
- **Braggsches Drehkristall-Verfahren:** Ein Einkristall wird mit monochromatischem<sup>3</sup> Röntgen-Licht bestrahlt und dabei gleichzeitig gedreht. Die Bragg-Bedingung ist dann jeweils für bestimmte Einfallswinkel erfüllt.
- **Debye-Scherrer-Verfahren:** Eine polykristalline<sup>4</sup> Probe wird unter einem festen Einfallswinkel mit monochromatischem Licht bestrahlt. Da in der polykristallinen Probe alle möglichen Orientierungen vorkommen, ergeben sich Ringe auf dem Beobachtungsschirm.

#### 7.2.3 Abbildungstechniken

Bei der Besprechung einiger Abbildungstechniken soll die Frage im Zentrum stehen, ob es möglich ist atomare Abmessungen aufzulösen, d.h. einzelne Atome „zu sehen“. Der zentrale Begriff dabei ist das Auflösungsvermögen. Darunter versteht man den kleinsten Abstand  $d$  zwischen Strukturen, die noch als getrennt abgebildet werden können. Bekannte Abbildungstechniken sind:

- a) **Lichtmikroskop.** Das zu untersuchende Objekt wird durch verschiedene Linsen betrachtet. Das Auflösungsvermögen ist dabei durch die Wellenlänge des verwendeten Lichts begrenzt. Für sichtbares Licht erreicht man eine Auflösung von  $d \sim 500$  nm und für Röntgen-Strahlung eine Auflösung von einigen 100 Å.

---

<sup>2</sup>Unter einem Einkristall versteht man einen Festkörper, dessen Atome ein einheitliches homogenes Kristallgitter bilden.

<sup>3</sup>Monochromatisches Licht ist Licht mit einer bestimmten Frequenz bzw. Wellenlänge.

<sup>4</sup>Eine polykristalline Probe besteht aus vielen verschiedenen Einkristallen.

- b) **Elektronenmikroskop.** Durch die Verwendung von Elektronen zur Abbildung von Strukturen lässt sich aufgrund der kleineren Wellenlänge im Vergleich zu Licht das Auflösungsvermögen verbessern. Man erreicht eine Auflösung von  $d \sim 0.1$  nm, was erlaubt einzelne Atome räumlich aufzulösen.
- c) **Rastertunnelmikroskop (STM).** Mit einem STM erreicht man ein ähnliches Auflösungsvermögen wie mit einem Elektronenmikroskop. Beim STM wird die Oberfläche einer Probe mit einer elektrisch leitenden Spalte abgerastert. Die Spalte ist jedoch nicht in direktem Kontakt mit der Oberfläche. Legt man eine kleine Spannung  $V$  zwischen Spalte und Oberfläche an, so ist es möglich, dass Elektronen von der Spalte auf die Probe und umgekehrt gelangen können. Es fließt daher ein Strom. Dieser Effekt wird Tunneleffekt genannt und der Strom wird dementsprechend Tunnelstrom genannt. Mit dieser Methode, die wir in einem späteren Kapitel genauer kennenlernen werden, erhält man eine Abbildung der elektronischen Struktur einer Oberfläche.
- d) **Ionenfalle.** In einer Ionenfalle können einzelne Ionen eingefangen und einzeln untersucht werden. Die Ionen werden dabei durch elektromagnetische Felder in der Falle festgehalten. Mit dieser Methode ist es möglich einzelne einige Mikrometer auseinanderliegende Ionen abzubilden. Das Auflösungsvermögen ist optisch begrenzt und beträgt  $d \sim 500$  nm.

In Tab. 7.1 sind die Auflösungsvermögen  $d$  für die verschiedenen Abbildungstechniken zusammengefasst.

Abbildungstechnik	Auflösungsvermögen $d$ [nm]
Lichtmikroskop (sichtbares Licht)	$\sim 500$
Lichtmikroskop (Röntgen-Licht)	einige 10
Elektronenmikroskop	$\sim 0.1$
Rastertunnelmikroskop (STM)	$\sim 0.1$
Ionenfalle	$\sim 500$

Tab. 7.1: Auflösungsvermögen verschiedener Abbildungstechniken.

## 7.3 Das Periodensystem der Elemente

Das Periodensystem der Elemente (siehe Abb. 7.3) wurde von den beiden Chemikern Dmitri Iwanowitsch Mendelejew und Lothar Meyer im Jahr 1869 unabhängig voneinander aufgestellt und ist eine Anordnung der Atome nach ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften.

Das Periodensystem besteht aus acht vertikalen Gruppen mit Nebengruppen und sieben horizontalen Perioden. Diese Einteilung kommt aufgrund der chemischen und physikalischen Eigenschaften der Atome zustande. Sie spiegelt insbesondere den Aufbau der Atome und die dabei geltenden Gesetzmäßigkeiten wider.

**Das Periodensystem der Elemente**

Ordnungszahl  
Symbol  
Vorkommen

Masse (u)  
Serie

x fest  
x flüssig  
x gasförmig  
natürlich  
nat. radioaktiv  
synthetisch

Alkalimetall  
Erdalkalimetall  
Lanthanoid  
Actinoid  
Übergangsmetall  
Halbmétall  
Metalloid  
Nichtmetall  
Halogén  
Edelgas

1 H	1.0079	13 B	14 C	15 N	16 O	17 F	18 He
2 Li	6.941	14.007	12.011	15.999	18.998	4.0026	20.18
3 Be	9.0122	10.811	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl
4 Na	22.99	12.011	26.982	28.086	30.974	32.065	35.453
5 Mg	24.305	14.007	13.007	14.007	15.994	17.995	18.998
6 K	39.098	15.994	15.994	16.999	17.995	18.998	20.18
7 Ca	40.078	16.999	16.999	17.995	18.998	20.18	20.18
8 Sc	44.956	17.995	17.995	18.998	20.18	20.18	20.18
9 Ti	47.867	18.998	18.998	19.997	20.18	20.18	20.18
10 V	50.942	19.997	19.997	20.18	20.18	20.18	20.18
11 Cr	51.996	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18
12 Mn	54.938	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18
13 Fe	55.845	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18
14 Co	58.933	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18
15 Ni	58.693	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18
16 Cu	63.546	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18
17 Zn	65.38	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18
18 Ga	69.723	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18
19 Ge	72.64	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18
20 As	74.922	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18
21 Se	78.96	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18
22 Br	79.904	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18
23 Kr	83.798	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18
24 Rb	85.468	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18
25 Sr	87.62	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18
26 Y	88.906	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18
27 Zr	91.224	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18
28 Nb	92.906	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18
29 Mo	95.96	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18
30 Tc	97.90	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18
31 Ru	101.07	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18
32 Rh	102.91	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18
33 Pd	106.42	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18
34 Ag	107.87	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18
35 Cd	112.41	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18
36 In	114.82	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18
37 Sn	118.71	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18
38 Sb	121.76	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18
39 Te	127.6	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18
40 I	126.9	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18
41 Cs	132.91	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18
42 Ba	137.33	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18
43 Hf	-	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18
44 Ta	178.49	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18
45 W	180.95	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18
46 Re	183.84	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18
47 Os	186.21	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18
48 Ir	190.23	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18
49 Pt	192.22	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18
50 Au	195.08	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18
51 Hg	196.97	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18
52 Cd	200.59	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18
53 In	204.38	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18
54 Sn	207.2	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18
55 Sb	212.76	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18
56 Te	212.9	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18
57 Po	208.9	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18
58 At	[209.9]	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18
59 Rf	[222.0]	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18
60 Db	[223.1]	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18
61 Sg	[226.1]	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18
62 Bh	[226.1]	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18
63 Hs	[226.1]	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18
64 Mt	[226.1]	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18
65 Ds	[227.1]	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18
66 Rg	[227.1]	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18
67 Uut	[228.1]	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18
68 Uuo	[228.1]	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18
69 Uup	[228.1]	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18
70 Uuh	[229.1]	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18
71 Uus	[229.1]	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18
72 Uuo	[229.1]	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18
73 La	138.91	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18
74 Ce	140.12	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18
75 Pr	140.91	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18
76 Nd	144.24	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18
77 Sm	[144.9]	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18
78 Eu	150.36	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18
79 Gd	151.96	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18
80 Tb	157.25	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18
81 Dy	158.93	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18
82 Ho	164.93	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18
83 Er	167.26	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18
84 Tm	168.93	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18
85 Yb	173.05	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18
86 Lu	174.97	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18
87 Ac	[227.0]	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18
88 Th	232.04	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18
89 Pa	231.04	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18
90 U	238.03	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18
91 Np	[237.0]	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18
92 Pu	[244.0]	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18
93 Am	[243.0]	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18
94 Cm	[247.0]	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18
95 Bk	[247.0]	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18
96 Cf	[251.0]	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18
97 Es	[252.0]	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18
98 Fm	[257.0]	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18
99 Md	[258.0]	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18
100 No	[259.1]	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18
101 Lr	[262.1]	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18	20.18

Innere Übergangsmetalle (Lanthanoide und Actinoide)

(c) Copyright 2008 Periodensystem.info - Alle Rechte vorbehalten. Vervielfältigung nur mit Genehmigung.

Abb. 7.3: Das Periodensystem der Elemente. [8]

Die Atome werden mit einem Symbol abgekürzt, z.B. steht H für Wasserstoff, He für Helium, ... . Die Reihenfolge und Nummerierung der Atome kommt folgendermassen zustande: Wie wir in späteren Abschnitten sehen werden, sind Atome aus Elektronen, Protonen und Neutronen aufgebaut. Die Protonen und Neutronen bilden den Atomkern, der im Zentrum einer Elektronenwolke sitzt, die die Kernladung kompensiert. Ein Atom besteht aus gleich vielen Protonen und Elektronen. Im Periodensystem werden die Atome nun nach steigender *Kernladungszahl Z* (auch *Ordnungszahl* genannt) aufgeführt. Sie ist oberhalb jedes Atoms aufgeführt und entspricht der Anzahl der Protonen und somit auch der Anzahl der Elektronen im Atom. Unterhalb jedes Atoms ist die relative Atommasse  $A_{\text{rel}}$  angegeben. In diesem Zusammenhang führen wir noch den Begriff der Massenzahl  $A$  ein. Sie ist die der relativen Atommasse  $A_{\text{rel}}$  nächstgelegene ganze Zahl und entspricht der Summe der Anzahl Protonen und Neutronen, d.h. es gilt

$$A = Z + N, \quad (7.22)$$

wobei  $N$  für die Anzahl der Neutronen steht.

Zum Abschluss dieses kurzen Überblicks ein paar Bemerkungen zum Begriff der *Isotopie*: Zwei Atome, welche gleiche Kernladungszahl  $Z$ , aber unterschiedliche Massenzahl  $A$  haben werden als *Isotope* bezeichnet. Der Unterschied in der Massenzahl  $A$  kommt durch die unterschiedliche Anzahl Neutronen  $N$  im Kern der Atome zustande. Dieses Phänomen wurde mittels der Massenspektroskopie entdeckt, die wir im nächsten Abschnitt besprechen werden.

## 7.4 Massenspektroskopie

Die Massenspektroskopie dient zur Trennung von Atomsorten, welche unterschiedliche Ladungs-Massenverhältnisse  $q/m$  aufweisen und wie im vorangehenden Abschnitt erwähnt, stand sie damit auch am Ursprung der Entdeckung der Isotopie.

### 7.4.1 Parabelmethode nach Joseph John Thomson

Die Parabelmethode ist eine der ersten Methoden der Massenspektroskopie. Sie wurde 1913 von Joseph John Thomson entwickelt. Bei der verwendeten Versuchsanordnung (siehe Abb. 7.4) wird ein Ionenstrahl bzw. ein Strahl geladener Teilchen mit unterschiedlichen Ladungs-Massenverhältnissen  $q/m$  durch ein elektrisches Feld  $\vec{E}$  eines Kondensators und einem dazu parallelen Magnetfeld  $\vec{B}$  räumlich getrennt. Auf dem Beobachtungsschirm ordnen sich die Teilchen mit gleichem Ladungs-Massenverhältnis  $q/m$ , aber unterschiedlicher Geschwindigkeit  $v$  entlang einer Parabel an, daher auch der Name Parabelmethode. So entsteht schlussendlich auf dem Beobachtungsschirm eine Schar unterschiedlicher Parabeln, die jeweils einem bestimmten Ladungs-Massenverhältnis  $q/m$  zuzuordnen sind.

Wir geben nun eine kurze Herleitung dieses Sachverhalts, wobei wir in einem ersten Schritt den Einfluss von elektrischem Feld  $E$  und Magnetfeld  $B$  getrennt betrachten:

- Das **elektrische Feld  $E$**  ist homogen entlang der  $y$ -Richtung. Dadurch erfährt ein geladenes Teilchen eine Ablenkung entlang dieser Richtung.

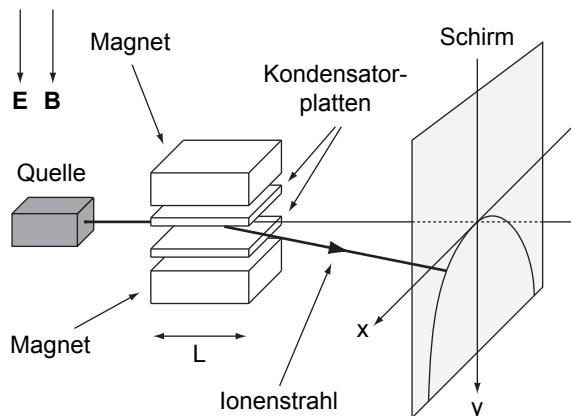


Abb. 7.4: Versuchsanordnung für die Massenspektroskopie nach der Parabelmethode von Joseph John Thomson. Auf die einzelnen Bestandteile des Experiments wird im Text eingegangen.

Für die y-Koordinate  $y$  eines geladenen Teilchens der Ladung  $q$  gilt die Bewegungsgleichung

$$\ddot{y} = \frac{q}{m} E. \quad (7.23)$$

Daraus folgt für die y-Koordinate

$$y = \frac{1}{2} \frac{qE}{m} t^2 = \frac{q}{2m} E \frac{L^2}{v^2}, \quad (7.24)$$

wobei wir im zweiten Schritt die Verweilzeit  $t$  des Teilchens im Kondensator durch seine Geschwindigkeit  $v$  und die Kondensatorlänge  $L$  ausgedrückt haben. Dabei haben wir angenommen, dass das Magnetfeld klein und der Bahnradius des Teilchens gross ist.

- b) Das **magnetische Feld**  $B$  ist wie das elektrische Feld  $E$  homogen entlang der y-Richtung. Dadurch erfährt das geladen Teilchen eine Lorentz-Kraft  $F_L$ , welche es auf eine Kreisbahn in der Ebene senkrecht zur Feldrichtung (xz-Ebene) zwingt. Dabei nimmt die Lorentz-Kraft  $F_L$  die Funktion einer Zentripetalkraft  $F_Z$  ein

$$F_L = F_Z \Rightarrow evB = \frac{mv^2}{r} \Rightarrow r = \frac{mv}{qB}, \quad (7.25)$$

wobei  $r$  dem Bahnradius entspricht und allgemein als *Zyklotronradius* bezeichnet wird. Daraus ergibt sich für die Zentripetalbeschleunigung  $a_Z$

$$a_Z = \frac{eBv}{m}. \quad (7.26)$$

Das geladene Teilchen befindet sich nur eine relativ kurze Zeit unter dem Einfluss des Magnetfeld und daher können wir annehmen, dass die Bewegung entlang der x-Richtung eine gleichmässig beschleunigte Bewegung mit der Beschleunigung  $a_Z$  ist. In der Zeit  $t$  kommt es damit zu folgender Ablenkung  $x$  in x-Richtung

$$x = \frac{1}{2} a_Z t^2. \quad (7.27)$$

Wiederum ersetzen wir die Verweilzeit  $t$  durch den Quotienten  $L/v$ . Wir erhalten mit (7.26)

$$x = \frac{qBL^2}{2mv}. \quad (7.28)$$

Auflösen von (7.28) nach  $v$  und einsetzen in (7.24) ergibt

$$y = \frac{2E}{L^2 B^2} \frac{m}{q} x^2. \quad (7.29)$$

Diese Gleichung ist die Gleichung einer Parabel. Die Form hängt dabei von den bekannten Grössen  $E$ ,  $B$  und  $L$ , sowie dem Ladungs-Massenverhältnis

$q/m$  ab. Somit ist die zu Beginn getätigte Aussage bestätigt: Auf dem Beobachtungsschirm entsteht eine Schar unterschiedlicher Parabeln, die jeweils einem bestimmten Ladungs-Massenverhältnis  $q/m$  zuzuordnen sind. Damit ist wie bereits erwähnt eine räumliche Trennung von Isotopen - oder ganz allgemein die Trennung von geladenen Teilchen mit unterschiedlichen Ladungs-Massenverhältnissen  $q/m$  - möglich. Zusätzlich kann bei bekannter Ladung  $q$  aus der Form einer Parabel die Teilchenmasse  $m$  bestimmt werden.

#### 7.4.2 Verbesserungen der Parabelmethode

In den Jahren nach der Erfindung der Parabelmethode durch Joseph John Thomson wurden diverse Verbesserungen angebracht, die zu hochauflösenden Massenspektrometern führten:

- 1918 führte Arthur Jeffrey Dempster die **Richtungsfokussierung** ein. Damit wurde erreicht, dass Teilchen mit den identischen physikalischen Eigenschaften (Geschwindigkeit und Ladungs-Massenverhältnis) aber unterschiedlicher Einschussrichtung trotzdem am selben Ort auf dem Beobachtungsschirm auftreffen.
- 1919 entwickelte Francis William Aston<sup>5</sup> die **Geschwindigkeitsfokussierung**. Der Effekt war, dass die geladenen Teilchen mit unterschiedlichen Ladungs-Massenverhältnissen  $q/m$  sich neu in einem einzelnen Punkt und nicht mehr verteilt auf einer Parabel sammeln. Im Wesentlichen werden dazu gekreuzte anstatt parallele elektrische und magnetische Felder verwendet. Das Massenauflösungsvermögen  $m/\Delta m$  beträgt für diese Methode

$$\frac{m}{\Delta m} \sim 130, \quad (7.30)$$

wobei  $\Delta m$  die kleinste noch unterscheidbare Massendifferenz ist.

- Die Kombination der Richtungs- und Geschwindigkeitsfokussierung wird **Doppelfokussierung** genannt. Man erreicht heute Auflösungen von

$$\frac{m}{\Delta m} > 100000. \quad (7.31)$$

#### 7.4.3 Anwendungen der Massenspektroskopie

Neben der bereits erwähnten Verwendung in der Atomphysik zur Analyse und Trennung von Zusammensetzungen verschiedener Isotope findet die Massenspektroskopie in diversen Gebieten der Chemie und Physik ihre Anwendung:

- Analyse und Identifizierung von Stoffen in der Chemie.
- Restgas-Analyse in Vakuumsystemen in der Physik, Chemie und Technik.
- Erzeugung von isotopenreinen Atom- und Molekülstrahlen.

---

<sup>5</sup>Aston erhielt 1922 für seine Arbeiten im Bereich der Massenspektroskopie den Nobelpreis in Chemie.

Es sei hier noch die Bemerkung angefügt, dass zur Trennung von Zusammensetzungen verschiedener Isotope neben der Massenspektroskopie diverse andere Methoden zur Verfügung stehen und eingesetzt werden. Eine Übersicht gibt zum Beispiel das Buch *Atom- und Quantenphysik* von Hermann Haken und Hans Wolf [9].

## 7.5 Die Kernstruktur des Atoms

Ein erster Schritt in Richtung dem Atommodell, das wir heute kennen, liefernten Erkenntnisse aus Streuexperimenten mit Elektronen an Materie (Atomen) sowie die durch Rutherford durchgeführten Streuexperimenten mit  $\alpha$ -Teilchen an Goldfolien.

### 7.5.1 Elektronen-Streuung

Erste Untersuchungen von Atomen durch Elektronen-Streuung gehen etwa auf das Jahr 1890 zurück. Sie wurden vom deutschen Physiker Philipp Lenard durchgeführt (siehe Abb. 7.5): (1) Mittels Thermoemission werden Elektronen erzeugt, die dann (2) beschleunigt werden und (3) mit Atomen wechselwirken. Die Elektronen, die durchgehen, werden (4) in einem Elektronen-Detektor aufgefangen und gezählt.

Bei der Wechselwirkung der Elektronen mit den Atomen können verschiedene Streuprozesse auftreten:

- Es kommt zur **inelastischen Streuung**, d.h. die Elektronen verlieren beim Zusammenstoss mit den Atomen ihre Energie. Dies kann durch Anregung oder Ionisation von Atomen zustande kommen.
- Es kommt zur **elastischen Streuung**, d.h. die Elektronen behalten ihre Energie bei, ändern aber ihre Richtung.

Führt man das beschriebene Experiment durch, so beobachtet man, dass bei ausreichend hohen Beschleunigungsspannungen  $U$  Elektronen einige cm Gas (bei Normaldruck 1 bar) bzw. einige  $\mu\text{m}$  dicke Metallplatten ( $\sim 10^4$  Atomlagen) durchdringen können. Die Wechselwirkung zwischen Elektronen und Atomen ist folglich viel kleiner als die Wechselwirkung zwischen Atomen. Insbesondere zeigt dieses Resultat, dass Atome für Elektronen durchdringbar sind. Wäre dem nicht

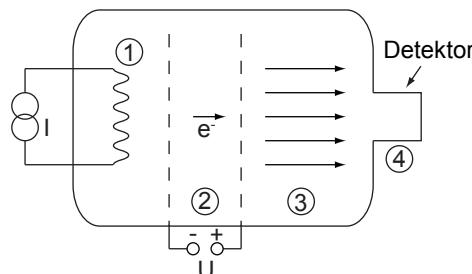


Abb. 7.5: Schematischer Aufbau zur Untersuchung der Atomstruktur durch Elektronen-Streuung. Auf die einzelnen Teile der Versuchsanordnung wird im Text eingegangen.

so, so würde eine Streuung der Elektronen innerhalb der mittleren gaskinetischen freien Weglänge ( $10^{-7}$  m) stattfinden.

Wir kommen nun zur quantitativen Messung des Wirkungsquerschnitts  $\sigma$ . Der Aufbau eines möglichen Experiments entspricht im Wesentlichen dem in Abb. 7.5. Dabei wird die einfallende und die durchgelassene Elektronen-Intensität  $I_0$  bzw.  $I$ , sowie die Dichte  $n$  der Streuatome bestimmt. Diese Messungen erfolgen für verschiedene Beschleunigungsspannungen  $U$ . Der Wirkungsquerschnitt  $\sigma$  ergibt sich aus der Formel (7.19)

$$I = I_0 e^{-\alpha x}. \quad (7.32)$$

wobei  $x$  der Länge der Wechselwirkungszone zwischen Elektronen und Atomen und  $\alpha$  dem makroskopischer Streukoeffizient entsprechen. Unter der Annahme von gleichen Streuatomen gilt

$$\alpha = n\sigma = n\pi(r_1 + r_2)^2. \quad (7.33)$$

Die Summe  $r_1 + r_2$  bezeichnen wir mit  $R$ .  $R$  entspricht dem sogenannten Stossradius. Das Resultat einer Messung des Stossradius  $R$  in Abhängigkeit der Elektronengeschwindigkeit  $v$  (siehe Abb. 7.6) zeigt, dass nur ein kleiner Bruchteil eines Atoms für Elektronen (insbesondere schnelle Elektronen) undurchlässig ist. Nach Lenard ist das Innere eines Atoms so leer wie das Weltall. Daraus wurde geschlossen, dass Masse und Ladung ungleichmäßig (körnig) im Atom verteilt sind.

Die Vorstellung eines Atomkerns, der die gesamte positive Ladung und beinahe die gesamte Masse des Atoms enthält, entstand durch die Versuche von Rutherford mit denen wir uns im nächsten Abschnitt beschäftigen.

### 7.5.2 Rutherford-Streuung und das Rutherford'sche Atommodell

Rutherford untersuchte in seinen Versuchen nicht die Streuung von Elektronen, sondern die Streuung von  $\alpha$ -Teilchen an einer Folie.  $\alpha$ -Teilchen sind doppelt ionisierte Helium-Kerne  ${}^4_2\text{He}^{++}$  mit einer hohen kinetischen Energie  $E_{\text{kin}} \sim 5$  MeV. Sie entstehen bei einem radioaktiven Zerfall. Für  $\alpha$ -Teilchen ist es möglich viele Atomschichten zu passieren bis sie alle ihre kinetische Energie an die Atome abgegeben haben. Z.B. kommen  $\alpha$ -Teilchen in Luft unter Normalbedingungen erst nach einer Strecke von 3.5 cm zum Stillstand.

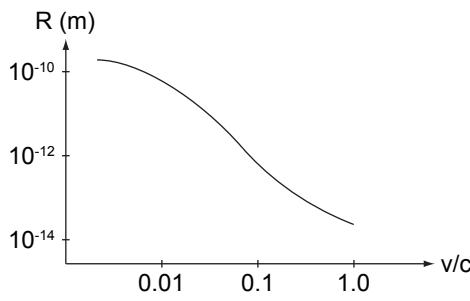


Abb. 7.6: Stossradius  $R$  in Abhängigkeit der Elektronengeschwindigkeit  $v$  (ausgedrückt in Einheiten der Lichtgeschwindigkeit  $c$ ).

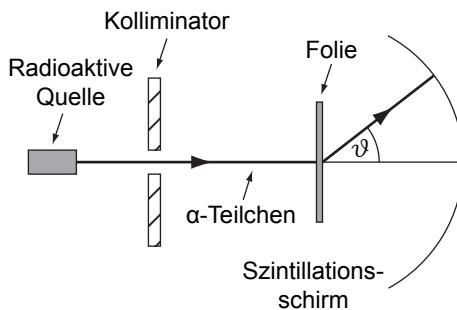


Abb. 7.7: Versuchsaufbau des Rutherford-Streuexperiments: Mittels radioaktiver Quelle erzeugter  $\alpha$ -Teilchen werden an einer Folie gestreut und anschliessend auf einem Szintillationsschirm registriert.

Beim Rutherford-Streuexperiment (siehe Abb. 7.7) werden  $\alpha$ -Teilchen durch den Zerfall eines radioaktiven Materials erzeugt. Der Strahl wird durch einen Kollimator gebündelt und trifft auf eine Metallfolie. Als Detektor dient ein Szintillationsschirm, welcher durch die  $\alpha$ -Teilchen angeregt wird und Licht ausstrahlt, welches beobachtet werden kann.

In diesem Experiment interessiert uns nicht wie bisher die ungestört durchgelassen Intensität der  $\alpha$ -Teilchen, sondern die Intensität der gestreuten  $\alpha$ -Teilchen in Abhängigkeit des Streuwinkels  $\vartheta$ . Die Messung liefert folgendes Ergebnis:

- Die Streuintensität zeigt eine starke Abhängigkeit vom Streuwinkel  $\vartheta$ .
- Eine genaue Analyse liefert für die Streuintensität  $I$

$$I \propto \frac{1}{\sin^4(\vartheta/2)}. \quad (7.34)$$

- Es kommen sehr grosse Streuwinkel  $\vartheta$  vor.

Rutherford deutete diese Resultate wie folgt (siehe Abb. 7.8):

### Rutherford'sches Atommodell (1911)

- Ein Atom besitzt einen Kern mit Radius  $R \sim 10^{-14}$  m, welcher beinahe die gesamte Masse des Atoms enthält. Die Streuung von  $\alpha$ -Teilchen erfolgt fast ausschliesslich an diesen Kernen.
- Der Atomkern enthält die gesamte positive Ladung  $Ze$ . Dabei bezeichnet  $Z$  die Kernladungszahl.
- Der Atomkern ist aus Neutralitätsgründen von negativ geladenen Elektronen umgeben.
- Die Wechselwirkung zwischen  $\alpha$ -Teilchen und Atomkern ist rein elektrostatisch und durch die Coulomb-Wechselwirkung bestimmt.

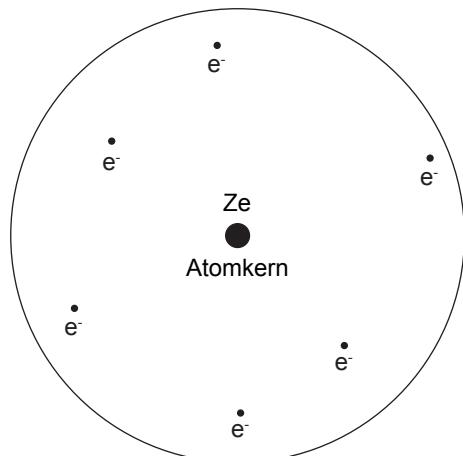


Abb. 7.8: Rutherfordsches Atommodell: Ein Atomkern der Ladung  $Ze$  ist von negativen Elektronen umgeben.

### 7.5.3 Rutherford'sche Streuformel

Wir kommen nun zurück zum ursprünglichen Streuexperiment und leiten eine Formel für die Streuintensität in Abhängigkeit des Streuwinkels  $\vartheta$  her. Wir betrachten die Streuung von  $\alpha$ -Teilchen an einem Atomkern der Ladung  $Ze$  (siehe Abb. 7.9).

Es gelten die folgenden **Annahmen**:

- Die  $\alpha$ -Teilchen und der Atomkern sind punktförmig.
- Der Kern bleibt in Ruhe, was gleichbedeutend mit der Annahme ist, dass die Masse des Kerns viel grösser ist als die Masse eines  $\alpha$ -Teilchen.
- Würden die  $\alpha$ -Teilchen nicht abgelenkt, so würden sie in einem Abstand  $b$  am Kern vorbeifliegen.  $b$  wird *Stossparameter* genannt.
- Wie im Rutherford'schen Atommodell bereits erwähnt ist die Wechselwirkung zwischen  $\alpha$ -Teilchen und Atomkern rein elektrostatisch und durch die Coulomb-Wechselwirkung bestimmt. Die Coulomb-Kraft  $\vec{F}_C$  zwischen einem  $\alpha$ -Teilchen der Ladung  $2e$  und dem Atomkern der Ladung  $Ze$  ist

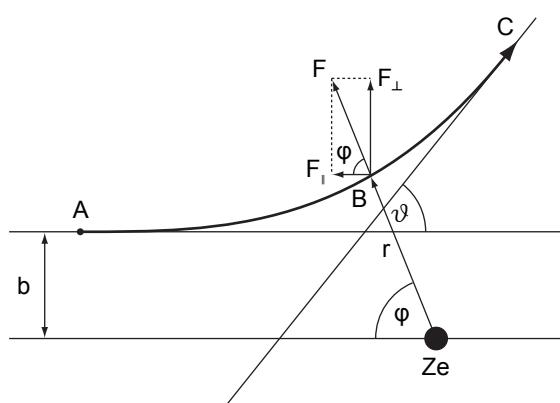


Abb. 7.9: Skizze der Rutherford-Streuung zur Herleitung der Rutherford'schen Streuformel.

gegeben durch

$$\vec{F}_C = \frac{2eZe}{4\pi\epsilon_0 r^2} \frac{\vec{r}}{r}, \quad (7.35)$$

wobei  $r$  der Abstand zwischen  $\alpha$ -Teilchen und Kern bezeichnet.

- Aus der Mechanik wissen wir, dass ein  $1/r$ -Zentralpotenzial als mögliche Bahnkurven Ellipsen, Hyperbeln oder Parabeln zulässt. Da die Coulomb-Kraft eine abstoßende Wirkung hat, kommen als mögliche Bahnkurven jedoch nur Hyperbeln mit dem Atomkern im Brennpunkt in Frage.

Die **Vorgehensweise** ist nun die folgende:

1. In einem ersten Schritt betrachten wir die Streuung eines einzelnen  $\alpha$ -Teilchens an einem einzelnen Atomkern und berechnen den Zusammenhang zwischen Stossparameter  $b$  und Streuwinkel  $\vartheta$ .
2. In der Realität ist es nicht möglich die Streuung eines einzelnen  $\alpha$ -Teilchens an einem einzelnen Atomkern zu betrachten. Wir erweitern daher in einem zweiten Schritt das Modell auf  $N$   $\alpha$ -Teilchen, welche an einer Folie (Dicke  $D$ , Fläche  $A$  und Dichte  $n$ ) streuen und bestimmen die Zahl  $dN$  der Teilchen welche vom Detektor bei einem bestimmten Streuwinkel  $\vartheta$  registriert werden.

Wir kommen zur **Herleitung** nach der oben aufgeführten Vorgehensweise:

1. Die Anfangsgeschwindigkeit des  $\alpha$ -Teilchens im Punkt A sei  $v_0$ . Wie bereits erwähnt bewegt sich das  $\alpha$ -Teilchen entlang einer Hyperbel. Wir betrachten nun das  $\alpha$ -Teilchen in einem beliebigen Punkt B mit den Polarkoordinaten  $(r, \varphi)$  auf dieser Hyperbel und zerlegen die dort wirkende Kraft  $F$  in eine senkrechte und eine horizontale Komponente  $F_{\perp}$  bzw.  $F_{\parallel}$ , d.h. es gilt

$$F_{\perp} = F \sin \varphi, \quad (7.36)$$

$$F_{\parallel} = F \cos \varphi. \quad (7.37)$$

Entlang der Hyperbel sind Kraft  $\vec{F}$  und Abstandsvektor  $\vec{r}$  immer parallel zueinander. Demzufolge verschwindet das Drehmoment  $\vec{M} = \vec{r} \times \vec{F}$  und der Bahndrehimpuls  $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$  ist entlang der Hyperbel erhalten. Insbesondere können wir den Bahndrehimpuls in Punkt A mit demjenigen in Punkt B gleichsetzen

$$mv_0 b = mr^2 \dot{\varphi}. \quad (7.38)$$

Wir stellen nun die Bewegungsgleichung für die Bewegung senkrecht zur ursprünglichen Flugrichtung auf

$$m \frac{dv_{\perp}}{dt} = F_{\perp} = F \sin \varphi = \frac{2eZe}{4\pi\epsilon_0 r^2} \sin \varphi. \quad (7.39)$$

Integration über die Zeit von Punkt A nach C und ersetzen von  $1/r^2$  mit Hilfe von (7.38) liefert

$$\int_{t_A}^{t_C} \frac{dv_\perp}{dt} dt = \frac{2eZe}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{mv_0 b} \int_{t_A}^{t_C} \sin \varphi \frac{d\varphi}{dt} dt. \quad (7.40)$$

Wir substituieren auf der linken Seite  $t \rightarrow v_\perp$  und auf der rechten Seite  $t \rightarrow \varphi$  und erhalten

$$\int_{v_{\perp,A}}^{v_{\perp,C}} dv_\perp = \frac{2eZe}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{mv_0 b} \int_{\varphi_A}^{\varphi_C} \sin \varphi d\varphi. \quad (7.41)$$

Zur Auswertung des Integrals betrachten wir die Grenzen etwas genauer. Wir nehmen an, dass der Punkt A soweit vom Kern entfernt ist (im Unendlichen), dass keine Coulomb-Kraft wirkt und daher  $v_{\perp,A} = 0$  ist. Außerdem gilt:  $\varphi_A = 0$ . Auch den Punkt C schieben wir ins Unendliche, sodass gilt  $\varphi_C = \pi - \vartheta$ . Die Geschwindigkeit entspricht aufgrund der Energieerhaltung derjenigen Geschwindigkeit im Punkt A. Folglich gilt  $v_{\perp,C} = v_0 \sin \vartheta$ . Einsetzen der Grenzen in (7.41) liefert

$$\int_0^{v_0 \sin \vartheta} dv_\perp = \frac{2eZe}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{mv_0 b} \int_0^{\pi - \vartheta} \sin \varphi d\varphi. \quad (7.42)$$

Somit erhalten wir

$$v_0 \sin \vartheta = \frac{2eZe}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{mv_0 b} (1 + \cos \vartheta). \quad (7.43)$$

Mit  $(1 + \cos \vartheta)/\sin \vartheta = \cot \vartheta/2$  erhalten wir schlussendlich für den Stossparameter  $b$  in Abhängigkeit des Streuwinkels  $\vartheta$  den folgenden Ausdruck

$$b = \frac{2eZe}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{mv_0^2} \cot \vartheta/2. \quad (7.44)$$

2. In der Realität ist es für einen Detektor nicht möglich die Anzahl einfaller  $\alpha$ -Teilchen bei einem festen Winkel  $\vartheta$  zu messen, sondern nur in einem Winkelintervall  $[\vartheta, \vartheta + d\vartheta]$  (siehe Abb. 7.10). Die entsprechenden Stossparameter liegen im Intervall  $[b, b + db]$ . Aus (7.44) folgt folgender Zusammenhang

$$db = -\frac{1}{2} \frac{2eZe}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{mv_0^2} \frac{1}{\sin^2 \vartheta/2} d\vartheta. \quad (7.45)$$

Wir sehen, dass mit wachsendem Stossparameter  $b$  der Streuwinkel  $\vartheta$  kleiner wird. D.h.  $\alpha$ -Teilchen mit einem Stossparameter  $b$  im Intervall  $[b, b + db]$  werden in das Winkelintervall  $[\vartheta - |d\vartheta|, \vartheta]$  gestreut. Dabei gilt

$$d\vartheta = -|d\vartheta|. \quad (7.46)$$

Da unser Problem rotationssymmetrisch ist, entspricht einem Streuwinkelintervall  $[\vartheta - |d\vartheta|, \vartheta]$  ein ganzer Kreisring. Entsprechend stammen die

zugehörigen Stossparameter auch aus einem Kreisring der Radien  $r_1 = b$  und  $r_2 = b + db$ , siehe Abb. 7.10. Diese Stossparameter stammen aus einer Fläche  $df$ , der sogenannten aktiven Fläche für dieses Streuwinkelintervall  $[\vartheta - |d\vartheta|, \vartheta]$ . Es gilt

$$df = 2\pi bdb. \quad (7.47)$$

Bisher haben wir nur ein Streuatom der Folie betrachtet. Wir erweitern nun das Modell indem wir uns die gesamte Folie (Dicke  $D$ , Fläche  $A$  und Dichte  $n$ ) anschauen. Für die aktive Fläche  $dF$  aller Atome gilt

$$dF = df n DA = 2\pi bdb n DA. \quad (7.48)$$

Dabei haben wir angenommen, dass sich die aktiven Flächen der einzelnen Streuatome nicht überlappen. Diese Annahme ist bei dünnen Folien (bis 10000 Atomlagen) gerechtfertigt.

Die Wahrscheinlichkeit  $W$ , dass **ein**  $\alpha$ -Teilchen die aktiven Flächen  $dF$  der Folienatome trifft, beträgt

$$W = \frac{\text{aktive Fläche}}{\text{Gesamtfläche}} = \frac{dF}{A} = 2\pi n D b db. \quad (7.49)$$

Mit anderen Worten:  $W$  ist die Wahrscheinlichkeit, dass ein einfallendes  $\alpha$ -Teilchen ins Winkelintervall  $[\vartheta - |d\vartheta|, \vartheta]$  gestreut wird. Nun erweitern wir das Modell von einem auf  $N$  einfallende  $\alpha$ -Teilchen. Dann ist die Anzahl  $\alpha$ -Teilchen  $dN'$ , welche in das Winkelintervall  $[\vartheta - |d\vartheta|, \vartheta]$  gestreut werden, gegeben durch

$$dN' = NW = N 2\pi n D b db. \quad (7.50)$$

Ein Detektor misst schlussendlich nicht die Anzahl einfallender  $\alpha$ -Teilchen  $dN'$  auf einem ganzen Kreisring, sondern die Anzahl einfallender  $\alpha$ -Teilchen  $dN$  innerhalb eines kleinen Segments. Wir betrachten das Ganze auf der Einheitskugel: Sei  $dS$  die Fläche des Kreisrings und  $d\Omega$  die Fläche des Segments (auch Raumwinkel genannt), dann gilt

$$dN = dN' \frac{d\Omega}{dS}. \quad (7.51)$$

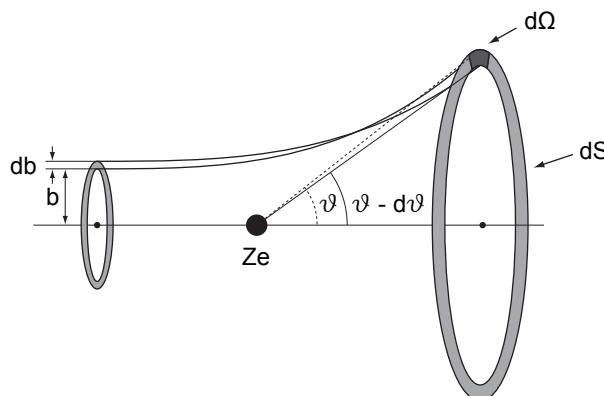


Abb. 7.10: Skizze der Rutherford-Streuung zur Herleitung der Rutherford'schen Streuformel.

Die Fläche  $dS$  des Kreisrings beträgt

$$dS = \int_0^{2\pi} \sin \vartheta |d\vartheta| d\varphi = 2\pi \sin \vartheta |d\vartheta| = 4\pi \sin \vartheta / 2 \cos \vartheta / 2 |d\vartheta|. \quad (7.52)$$

Einsetzen von (7.50) und (7.52) in (7.51) ergibt

$$dN = \frac{N n D b d \Omega}{2 \sin \vartheta / 2 \cos \vartheta / 2 |d\vartheta|}. \quad (7.53)$$

Mit (7.44), (7.45) und (7.46) erhalten wir für das Verhältnis  $dN/N$ , d.h. für die Anzahl in ein Raumwinkelement  $d\Omega$  um den Streuwinkel  $\vartheta$  gestreuerter  $\alpha$ -Teilchen  $dN$  durch die Anzahl der einfallenden  $\alpha$ -Teilchen  $N$ , das folgende Schlussresultat:

### Rutherford'sche Streuformel

$$\frac{dN(\vartheta, d\Omega)}{N} = \frac{Z^2 e^4 D n d\Omega}{(4\pi\epsilon_0)^2 m^2 v_0^4 \sin^4 \vartheta / 2}. \quad (7.54)$$

### Bemerkungen zur Rutherford'schen Streuformel

- Der Grenzfall  $\vartheta \rightarrow 0$  ist gleichbedeutend mit dem Grenzfall  $b \rightarrow \infty$  und ist daher nicht sinnvoll. Der Stossparameter sollte den halben gegenseitigen Abstand der Streuatome nicht überschreiten. Für  $\vartheta = \pi$ , d.h.  $b = 0$ , erreicht  $dN/N$  ein Minimum.
- Die Rutherford'sche Streuformel stimmt für einen grossen Winkelbereich mit dem Experiment überein. Nur bei sehr grossen (kleinen) und sehr kleinen (grossen) Streuwinkeln  $\vartheta$  (Stossparametern  $b$ ) treten Abweichungen auf.
- Bei sehr grossen Stossparametern  $b \geq 10^{-12}$  m sind Abschirmeffekte des Coulomb-Potentials des Atomkerns durch Atomelektronen für die Abweichungen zwischen Formel und Experiment verantwortlich.
- Für sehr kleine Stossparameter  $b$  beruhen die Abweichungen zwischen Formel und Experiment auf der Tatsache, dass die Modellannahme, dass nur die abstossende Coulomb-Kraft für die Ablenkung der  $\alpha$ -Teilchen verantwortlich ist, nicht mehr gültig ist. Es kommen neu sogenannte anziehende Kernkräfte zum Tragen. Diese Abweichungen nennt man *anomale Rutherford-Streuung*.
- Aus diesen Resultaten ergeben sich Aussagen über den Kernradius  $R$ . Dieser ist definiert als der Abstand, bei dem die Wirkung der Coulomb-Kraft und der Kernkraft auf die  $\alpha$ -Teilchen von der gleichen Größenordnung sind. Man erhält aus solchen Messungen für den Kernradius  $R$  den folgenden Wert

$$R = (1.3 \pm 0.1) A^{1/3} \cdot 10^{-15} \text{ m}, \quad (7.55)$$

wobei  $A$  der Massenzahl entspricht.

- Aus diesen Beobachtungen ergab sich die Vorstellung eines Atomkerns, welcher von Elektronen umkreist wird und damit die Bestätigung des Rutherford'schen Atommodells (siehe Abschnitt 7.5.2).
- Die Resultate aus Streuexperimenten mit verschiedenen Folien können zur Bestimmung der Kernladungszahl  $Z$  benutzt werden.
- Streuprozesse nehmen in der Physik bis heute eine wichtige Rolle ein. Zum Beispiel erhielt Robert Hofstadter für Streuversuche von Elektronen an Atomkernen 1961 den Nobelpreis. Heute werden Streuversuche im grossen Stil am Deutschen Elektronen-Synchrotron (DESY) in Hamburg oder von der Europäischen Organisation für Kernforschung (CERN) in Genf durchgeführt.

## 7.6 Zusammenfassung

- Als Atom (griechisch für unteilbar) wird der kleinste unveränderliche Bestandteil eines chemischen Elements bezeichnet.
- Die Atommasse wird in relativen Atommassen  $A_{\text{rel}}$  angegeben. Als Einheit dient die atomare Masseneinheit  $1 \text{ u} = 1/12$  der Masse eines neutralen Kohlenstoffatoms. Der Zusammenhang zwischen der absoluten und relativen Atommasse ist gegeben durch  $m = A_{\text{rel}}/N_A$ , wobei  $N_A$  die Avogadro-Konstante bezeichnet.
- Die Grösse eines Atoms kann mittels Streuexperimenten, aus dem Kovalumen oder mittels Röntgen-Beugung bestimmt werden. Mit Abbildungstechniken wie dem Elektronenmikroskop oder Rastertunnelmikroskop können Atome sogar sichtbar gemacht werden.
- Im Periodensystem der Elemente sind Atome nach ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften angeordnet. Die Atome werden mit einem Symbol abgekürzt und nach steigender Kernladungszahl  $Z$  (auch Ordnungszahl genannt) aufgeführt. Sie ist oberhalb jedes Atomsymbols aufgeführt und entspricht der Anzahl Protonen (Elektronen). Die Massenzahl  $A$  ist unterhalb jedes Atomsymbols aufgeführt. Sie ist die der relativen Atommasse  $A_{\text{rel}}$  nächstgelegene ganze Zahl und entspricht der Summe der Anzahl Protonen  $Z$  und Anzahl Neutronen  $N$ .
- Die Massenspektroskopie dient zur Trennung von Atomsorten, welche unterschiedliche Ladungs-Massenverhältnisse  $q/m$  aufweisen. Sie stand am Ursprung der Entdeckung der Isotopie (zwei Atome mit gleicher Kernladungszahl  $Z$  aber unterschiedlicher Massenzahl  $A$  heissen Isotope). Das Grundprinzip dieser Methode besteht darin, dass ein Strahl geladener Teilchen mit unterschiedlichen Ladungs-Massenverhältnissen  $q/m$  ein elektrisches und magnetisches Feld passiert und dadurch räumlich getrennt wird.

Neben der Analyse und Trennung von Isotopen dient die Massenspektroskopie zur Analyse und Identifizierung von Stoffen in der Chemie und der Restgas-Analyse in Vakuumssystemen in der Physik, Chemie und Technik.

- Ein erster Schritt in Richtung dem Atommodell, das wir heute kennen, lieferten Erkenntnisse aus Streuexperimenten mit Elektronen an Materie (Atomen). Die Resultate zeigten, dass nur ein kleiner Bruchteil eines Atoms für (schnelle) Elektronen undurchlässig ist und motivierten den Physiker Lenard zur Aussage, dass das Innere eines Atoms so leer wie das Weltall sei.
- Rutherford präzisierte diese Vorstellung aufgrund seiner Resultate aus Streuexperimenten mit  $\alpha$ -Teilchen an Goldfolien und formulierte 1911 das nach ihm benannte Rutherford'sche Atommodell:

- Ein Atom besitzt einen Kern mit Radius  $R \sim 10^{-14}$  m, welcher beinahe die gesamte Masse des Atoms enthält. Die Streuung von  $\alpha$ -Teilchen erfolgt fast ausschliesslich an diesen Kernen.
- Der Atomkern enthält die gesamte positive Ladung  $Ze$ . Dabei bezeichnet  $Z$  die Kernladungszahl.
- Der Atomkern ist aus Neutralitätsgründen von negativ geladenen Elektronen umgeben.
- Die Wechselwirkung zwischen  $\alpha$ -Teilchen und Atomkern ist rein elektrostatisch und durch die Coulomb-Wechselwirkung bestimmt.



## Kapitel 8

# Atomare Spektren - Bohrsches Atommodell

In Kapitel 7 haben wir bereits die Struktur des Atoms kennengelernt. Ein Atom besteht im Wesentlichen aus einem positiv geladenen Atomkern und den Atomkern umkreisenden Elektronen. In diesem Kapitel knüpfen wir nun daran an. Wir werden uns mit den Spektren der von Atomen ausgesandten elektromagnetischen Strahlung auseinandersetzen. Die beobachteten diskreten Linienspektren deuten darauf hin, dass Elektronen in einem Atom mit bestimmten diskreten Energiewerten an den Atomkern gebunden sind. Dieses Phänomen konnte nicht mit den Mitteln der klassischen Physik erklärt werden. Erst die Einführung der Quantenmechanik erlaubte es ein tieferes Verständnis der elektronischen Eigenschaften von Atomen zu gewinnen.

Als einfaches aber instruktives Beispiel zur Anwendung der Wellenmechanik von Teilchen und einer ersten Nutzung der Quantenmechanik werden wir das Bohrsche Atommodell zur Berechnung der grundlegenden Eigenschaften des Spektrums des Wasserstoffatoms kennenlernen. Trotz seiner Einfachheit erlaubt dieses Modell nicht nur die grundlegenden Eigenschaften von Wasserstoffatomen zu beschreiben, sondern auch die von anderen Systemen, in denen eine positive Ladung von einer negativen umkreist wird. Beispiele sind Rydberg-Atome oder Exzitonen in Halbleitern. Des Weiteren diskutieren wir das Franck-Hertz-Experiment, in welchem die diskrete Struktur der Bindungen von Elektronen im Atom in Stossexperimenten, im Einklang mit dem Bohrschen Atommodell, beobachtbar ist. Wir betrachten ebenfalls eine Erweiterung des Bohrschen Modells nach Arnold Sommerfeld und zeigen gleichzeitig die Grenzen des Bohr-Sommerfeld-Modells auf. Anschliessend setzen wir uns mit Rydberg-Atomen auseinander, die durch das Bohrsche Atommodell gut beschrieben werden und auch ein Thema in der aktuellen Forschung sind. Zum Abschluss des Kapitels folgt ein Exkurs zu den Einstein-Koeffizienten, die es erlauben die Absorption und Emission von elektromagnetischer Strahlung in Atomen zu beschreiben.

## 8.1 Atomare Spektren - Diskrete Energiewerte

Im Allgemeinen beschreiben die in Messungen aufgenommenen Spektren von atomaren oder molekularen Gasen die Frequenzabhängigkeit der Emission oder Absorption von elektromagnetischer Strahlung in Atomen oder Molekülen. Diese Spektren sind charakteristisch für die innere Struktur der Atome oder Moleküle. Spektren können auch zur Untersuchung der Eigenschaften von Festkörpern und Sternen aufgenommen werden. Optische Spektren sind eine wichtige Quelle für Informationen über die elektronische Struktur und den Aufbau von Atomen und daher ein wichtiges Hilfsmittel in der Atomphysik.

Zur Beobachtung von Emissionsspektren muss das zu untersuchende Objekt, bzw. die zu untersuchende Substanz, zuvor angeregt worden sein. Dann kann die Frequenzabhängigkeit der emittierten Strahlung untersucht werden. Absorptionsspektren können aufgenommen werden, indem ein Objekt mit einem kontinuierlichen Spektrum (z.B. dem eines schwarzen Strahlers) bestrahlt wird und seine Absorption bei charakteristischen Frequenzen beobachtet wird.

Häufig unterscheidet man drei verschiedene Typen von Spektren:

### a) Kontinuierliche Spektren

Heisse und dichte Objekte, z.B. leuchtende Festkörper oder Gase mit hoher Dichte, zeigen ein kontinuierliches Spektrum. Solche Spektren, wie z.B. das Spektrum der Sonne, lassen sich oft durch die Schwarzkörperstrahlung annähern (siehe Kapitel 5).

### b) Linienspektren

Linienspektren sind typisch für Objekte bei niedrigen Temperaturen und geringer Dichte, wie z.B. bei atomaren oder molekularen Gasen. Ein solches Spektrum besteht aus einzelnen gut experimentell auflösbaranen diskreten Linien.

### c) Bandspektren

Bandenspektren können als eine teilweise kontinuierliche Überlagerung von einer grossen Zahl von Linienspektren aufgefasst werden. Sie werden vorwiegend in molekularen Gasen beobachtet.

In experimentell aufgenommenen Spektren wird die von einer Substanz emittierte oder absorbierte Strahlungsleistung oder Intensität häufig gegen verschiedene für die Frequenz der Strahlung charakteristische Messgrößen aufgetragen. Welche dieser Größen verwendet wird, hängt von den Gebräuchen der spezifischen Fachrichtung ab.

#### a) Wellenlänge $\lambda$

Die Wellenlänge wird in der Einheit m gemessen. Wellenlängenangaben beziehen sich im allgemeinen auf das Vakuum

$$\lambda_{\text{vac}} = \lambda_{\text{med}} \cdot n, \quad (8.1)$$

wobei der Brechungsindex  $n$  ebenfalls eine Funktion der Wellenlänge ist (Dispersion). Gemessen werden solche Spektren mit Hilfe von Beugungs-Gittern.

**b) Frequenz  $\nu$**

Die Frequenz, welche im Gegensatz zur Wellenlänge nicht vom betrachteten Medium abhängt, wird in der Einheit Hz gemessen. Der Zusammenhang zur Wellenlänge ist gegeben durch

$$\nu = \frac{c}{\lambda_{\text{vac}}} = \frac{c}{\lambda_{\text{med}} \cdot n}. \quad (8.2)$$

**c) Wellenzahl  $\bar{\nu}$**

Die Wellenzahl wird in der Einheit  $1/\text{m}$  gemessen und es gilt

$$\bar{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda_{\text{vac}}} = \frac{1}{n \cdot \lambda_{\text{med}}}. \quad (8.3)$$

**d) Energie  $E$**

Die Energie  $E = h\nu/c$  wird in der Einheit eV (Elektronenvolt) angegeben.

Spektren geben im gesamten Frequenzbereich elektromagnetischer Strahlung (siehe Abb. 8.1), von Radiowellen bis Gammastrahlung, Auskunft über die Eigenschaften von Substanzen.

### 8.1.1 Typische Spektren

Nach den allgemeinen Bemerkungen zu den Spektren schauen wir uns als nächstes ein paar Beispiele von Spektren an (siehe Abb. 8.2). Die Sonne als beinahe schwarzer Strahler (siehe Abschnitt 5.4.7) zeigt ein kontinuierliches Spektrum. Atome, wie z.B. Wasserstoff, Helium, Quecksilber oder Uran, zeigen wie für Atome typisch Linienspektren, die sowohl in Absorption oder in Emission beobachtet werden können.

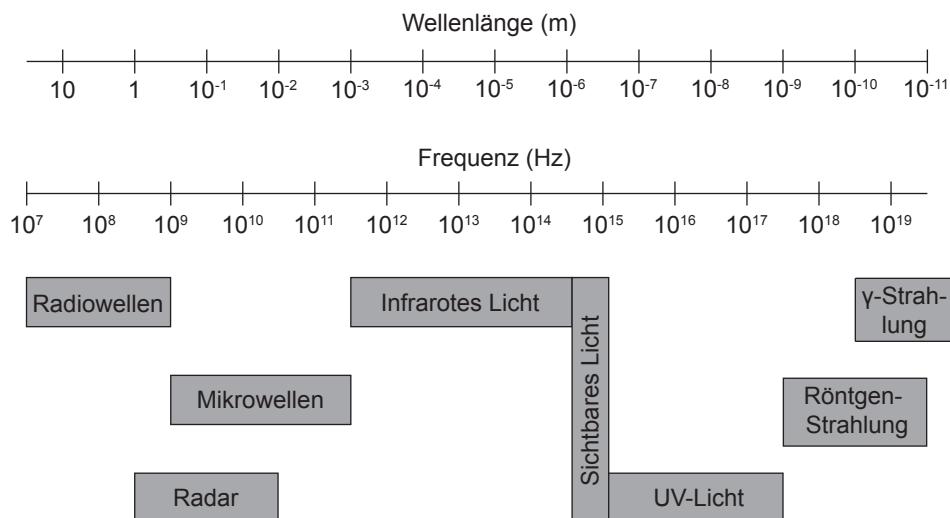


Abb. 8.1: Die Unterteilung des Spektrums in verschiedene Spektralbereiche beginnend mit Radiowellen bis zu Gammastrahlung.

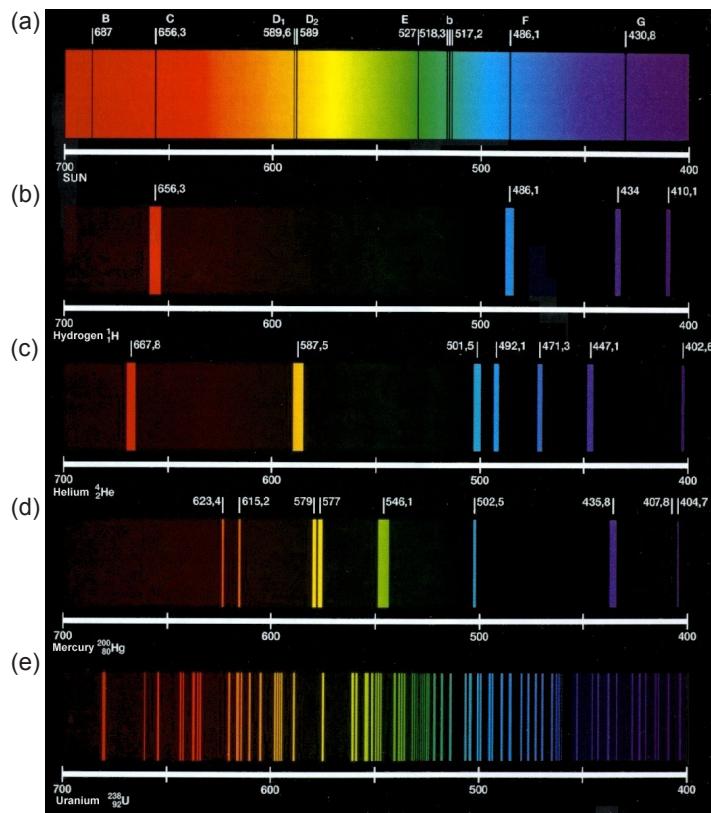


Abb. 8.2: Beispiele von atomaren Spektren: (a) Sonne, (b) Wasserstoff, (c) Helium, (d) Quecksilber und (e) Uran. Auf den Achsen ist die Wellenlänge in nm aufgetragen. [10]

### 8.1.2 Klassische Betrachtungen und die Stabilität von Atomen

Diskrete Emissions- und Absorptionsspektren von Atomen können nicht mit Methoden der klassischen Physik erklärt werden. Klassische Theorien würden beliebige Elektronenenergien und somit kontinuierliche Spektren vorhersagen.

Man könnte aus der Tatsache, dass ein Atom bestimmte Frequenzen (Spektrallinien) aussendet, schliessen, dass ein Atom als klassisches lineares Schwingungssystem mit vielen Freiheitsgraden aufgefasst werden kann. Doch selbst einfache Atome mit wenigen Freiheitsgraden, wie z.B. das Wasserstoffatom, hat sehr viele Spektrallinien, die im Oszillatormodell schwer zu verstehen wären. Selbst die Annahme, dass das Atom durch ein anharmonisches Schwingsystem beschrieben sei, löst dieses Problem nicht. Denn bei solchen Systemen hängen die Schwingungsperioden von den Amplituden ab, so dass man keine scharfen Spektrallinien, sondern eher kontinuierliche Spektren erwarten würde.

Nicht einmal die Stabilität des Elektrons auf seiner Bahn um den Atomkern, und somit die Stabilität des Atoms selber, kann mit klassischen Methoden erklärt werden.

Wir betrachten hier als Beispiel das einfachste Atom, das Wasserstoffatom. Es besteht aus einem Proton, das von einem einzigen Elektron umkreist wird. Wir nehmen an, dass sich das Elektron auf einer Kreisbahn mit zunächst konstanter Winkelgeschwindigkeit bewegt. Für die zum Kern (Proton) gerichtete Zentralbeschleunigung ist die Coulomb-Kraft verantwortlich. Der Kern ist einige tausend Mal schwerer als das Elektron und kann daher als raumfest be-

trachtet werden. Dieses System aus Proton und Elektron lässt sich somit als ein rotierender elektrischer Dipol beschreiben. Die Kreisbewegung kann als Superposition einer harmonischen Schwingung längs der x-Achse mit einer harmonischen Schwingung längs der y-Achse aufgefasst werden (siehe Abb. 8.3). Ein oszillierender Dipol strahlt elektromagnetische Wellen ab. Demzufolge verliert das Elektron auf seiner Bahn und somit das Atom dauernd an Energie. Mit anderen Worten das Elektron verliert auf seiner Bahn kinetische Energie und würde somit auf einer Spiralbahn mit zunehmender Umlaufsfrequenz unaufhaltbar in den Kern stürzen. Wenn wir von einem Bahnradius ausgehen, der etwa einem Atomradius entspricht, d.h.  $1 \text{ \AA}$ , dann wäre die Lebensdauer des Atoms von der Größenordnung von  $10^{-8} \text{ s}$ . Dies steht jedoch klar im Widerspruch mit der Tatsache, dass Atome (in ihrem Grundzustand) stabil sind und dass Atome Licht bei diskreten Frequenzen abstrahlen und kein kontinuierliches Spektrum haben (siehe Abschnitt 8.1.1).

Hier bemerken wir, dass das von einem heißen Körper emittierte kontinuierliche Spektrum auch von Atomen herührt, die jedoch sehr stark miteinander gekoppelt sind. Einzelne Atome haben jedoch diskrete Spektren.

### 8.1.3 Spektrallinien und das Ritzsche Kombinationsprinzip

Im Jahre 1908 fand Walter Ritz (Schweizer Mathematiker und Physiker) bei der Betrachtung von Atomspektren eine Gesetzmässigkeit, die einen ersten Ansatzpunkt zur Erklärung der Spektren von Atomen liefert. Diese wird auch als *Ritzsches Kombinationsprinzip* bezeichnet:

Die Frequenz  $\nu$  jeder Spektrallinie eines Atoms lässt sich darstellen als die Differenz zwischen zwei sogenannten *Spektraltermen*  $T_i$  und  $T_f$

$$\nu_{if} = T_i - T_f. \quad (8.4)$$

Jede Atomsorte hat einen für sie charakteristischen Satz von Spektraltermen  $T_j$ .

Als formales Beispiel betrachten wir ein System mit drei Spektraltermen  $T_1$ ,

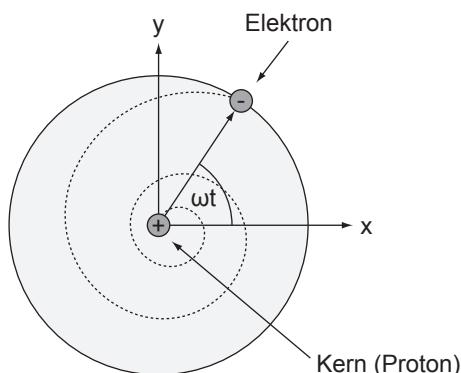


Abb. 8.3: Beim Wasserstoffatom umkreist ein Elektron den Kern (Proton) auf einer Kreisbahn mit Winkelgeschwindigkeit  $\omega$ . Nach der klassischen Vorstellung würde das Elektron auf seiner Bahn kinetische Energie verlieren und auf einer Spiralbahn in den Kern stürzen.

$T_2$  und  $T_3$ . Demzufolge lässt es folgende drei Frequenzen zu

$$\nu_{21} = T_2 - T_1, \quad (8.5)$$

$$\nu_{31} = T_3 - T_1, \quad (8.6)$$

$$\nu_{32} = T_3 - T_2. \quad (8.7)$$

Aus  $T_2 - T_1 = (T_3 - T_1) - (T_3 - T_2)$  folgt, dass zwischen den drei Frequenzen die folgende Beziehung gelten muss

$$\nu_{21} = \nu_{31} - \nu_{32}. \quad (8.8)$$

Aus diesen Betrachtungen ergibt sich folgende Interpretation für das Kombinationsprinzip: Das System in unserem Beispiel hat drei diskrete Energieniveaus  $E_1 = hT_1$ ,  $E_2 = hT_2$  und  $E_3 = hT_3$  und kann unter Emission eines Photons von einem Niveau in ein anderes übergehen, wobei die Energie  $h\nu$  des Photons der Differenz zwischen den beiden Energieniveaus entspricht (siehe Abb. 8.4).

## 8.2 Das Wasserstoffatom

Bevor wir uns dem Bohrschen Atommodell zuwenden, welches die ersten Erklärungsansätze zum Verständnis des Spektrums des Wasserstoffatoms lieferte, setzen wir uns noch etwas genauer mit dem Wasserstoffatom auseinander. Das Wasserstoffatom bestehend aus einem Proton und einem Elektron ist das einfachste Atom. Es nahm daher während dem letzten Jahrhundert immer wieder eine zentrale Rolle bei der Entwicklung von Atommodellen ein.

Betrachten wir das Energieschema des Wasserstoffatoms (siehe Abb. 8.5) so entspricht jedem Übergang zwischen einem Paar von Energieniveaus einer Spektrallinie im Spektrum des Wasserstoffatoms. Im sichtbaren Wellenlängenbereich gibt es drei charakteristische Linien (Wellenlängen: 656.3 nm, 486.1 nm und 434.0 nm), welche zusammen mit einer ganzen Schar von Linien im nahen UV-Bereich eine sogenannte Serie von Spektrallinien bilden. Der Abstand der Linien dieser Serie nimmt zu kleineren Wellenlängen ab, bis die Linien schließlich gegen einen Grenzwert konvergieren. Diese Serie von Spektrallinien im Wasserstoffatom wird *Balmer-Serie* genannt und wurde historisch, da sie im sichtbaren Frequenzbereich liegt, als erste entdeckt. Der Namensgeber Johann Jakob Balmer (Schweizer Mathematiker und Physiker) fand 1885 eine Formel

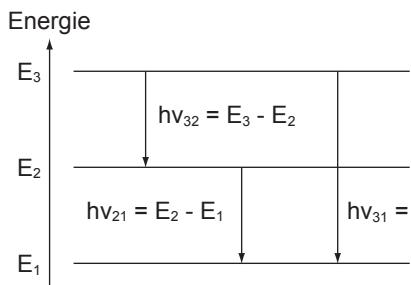


Abb. 8.4: Ritzsches Kombinationsprinzip: Energieschema eines Systems mit drei Spektraltermen.

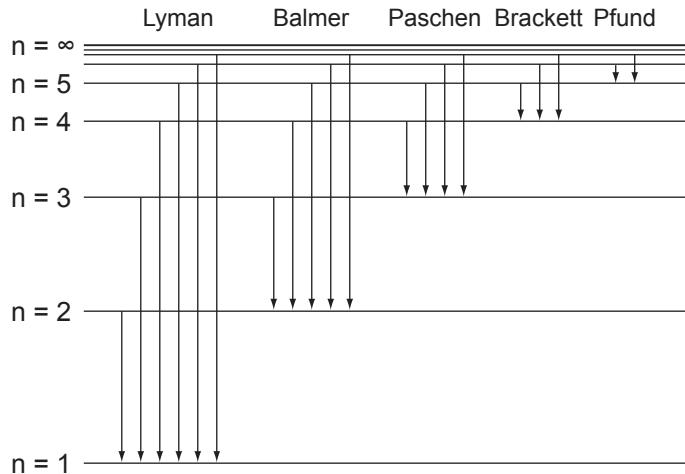


Abb. 8.5: Das Energieschema des Wasserstoffatoms: Die Übergänge zwischen den einzelnen Energieniveaus lassen sich in verschiedene Serie von Spektrallinien unterteilen.

für die Wellenlängen der Serie

$$\lambda = \frac{n_1^2}{n_1^2 - 4} G \text{ mit } n_1 = 3, 4, \dots, \quad (8.9)$$

wobei  $G$  ein empirisch gefundener Zahlenwert ist.

Weitere Untersuchungen zeigten, dass das Wasserstoffatom aus sehr vielen solchen Serien besteht. Dabei spielte vor allem die Beobachtung von Licht, das von astrophysikalischen Quellen ausgesandt wird, eine entscheidende Rolle, da es zum Zeitpunkt dieser Untersuchungen schwierig war, auf der Erde reinen Wasserstoff zu isolieren und experimentell zu untersuchen. Die Gesamtheit der beobachteten Serien wird durch die sogenannte *Rydberg-Formel*, welche aus rein empirischen Untersuchungen von Johannes Rydberg gefunden wurde, beschrieben

$$\nu_{\text{if}} = R_{\text{H}} c \left( \frac{1}{n_{\text{f}}^2} - \frac{1}{n_{\text{i}}^2} \right), \quad (8.10)$$

wobei die ganzen Zahlen  $n_{\text{i}}$  und  $n_{\text{f}}$ , die sogenannten *Hauptquantenzahlen*, den Anfangszustand bzw. den Endzustand bezeichnen und  $R_{\text{H}} = 1.09678 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$  die *Rydberg-Konstante* ist. Den Wert der Rydberg-Konstanten ermittelte Rydberg aus experimentellen Daten des Wasserstoffspektrums. Die Rydberg-Konstante wird auch häufig äquivalent in Einheiten von Energie, Wellenlänge oder Frequenz angegeben.

Die Balmer-Formel (8.9) ist ein Spezialfall der Rydberg-Formel (8.10) für  $n_{\text{f}} = 2$ . Die wichtigsten Serien beim Wasserstoffatom sind neben der Balmer-Serie die Lyman-, Paschen-, Brackett und Pfund-Serie (siehe Tab. 8.1).

Der Vergleich der Rydberg-Formel (8.10) mit dem Ritzschen Kombinationsprinzip aus Abschnitt 8.1.3 zeigt, dass der Ausdruck  $R_{\text{H}} c / n_j^2$  gerade den Spektraltermen  $T_j$  entspricht. Die Terme  $hT_j$  können somit als mögliche Energieniveaus des Elektrons im Atom interpretiert werden für die das Bohrsche Atommodell eine erste Erklärung lieferte.

$n_f$	Name der Serie	Formel	Bereich im Spektrum
1	Lyman-Serie	$\nu_{if} = R_{HC} \left( \frac{1}{1^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$	UV
2	Balmer-Serie	$\nu_{if} = R_{HC} \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$	sichtbar
3	Paschen-Serie	$\nu_{if} = R_{HC} \left( \frac{1}{3^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$	infrarot
4	Brackett-Serie	$\nu_{if} = R_{HC} \left( \frac{1}{4^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$	infrarot
5	Pfund-Serie	$\nu_{if} = R_{HC} \left( \frac{1}{5^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$	infrarot

Tab. 8.1: Die Serien von Spektrallinien im Wasserstoffatom.

### 8.3 Bohrsches Atommodell des Wasserstoffatoms

Das Bohrsche Atommodell war das erste einfache Modell zur Erklärung des Spektrums des Wasserstoffatoms. Es wurde vom dänischen Physiker Niels Bohr um 1913 entwickelt. Einerseits ging er vom (klassischen) Rutherford'schen Atommodell (siehe Abschnitt 7.5.2) aus, indem er annahm, dass sich im Wasserstoffatom das negativ geladene Elektron auf einer Kreisbahn um den positiv geladenen Kern bewegt. Andererseits formulierte er ausgehend von den experimentellen Erkenntnissen über atomare Spektren drei Postulate. Das Modell wird daher auch oft als semiklassisches Atommodell bezeichnet.

Wir beginnen mit dem klassischen Modell für die Bahnbewegung des Elektrons im Wasserstoffatom. Das Elektron bewegt sich auf einer Kreisbahn um das Proton (siehe Abb. 8.3). Diese Kreisbahn ergibt sich aus dem Gleichgewicht zwischen der anziehenden Coulomb-Kraft  $F_C$  zwischen Elektron und Kern, und der Zentripetalkraft  $F_Z$ , die das Elektrons mit Masse  $m$  und Geschwindigkeit  $v$  auf seiner Bahn mit Radius  $r$  wahrnimmt

$$F_C = F_Z \Rightarrow \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = \frac{mv^2}{r}. \quad (8.11)$$

Daraus ergibt sich die folgende Bedingung für die Geschwindigkeit  $v$  des Elektrons, um bei einem gegebenem Bahnradius  $r$  zu einer stabilen Kreisbahn zu führen

$$v = \frac{e}{\sqrt{4\pi\epsilon_0 mr}}. \quad (8.12)$$

Die Gesamtenergie des Elektrons auf einer solchen Bahn setzt sich aus kinetischer und potentieller Energie zusammen. Für die kinetische Energie erhalten wir mit (8.12)

$$E_{\text{kin}} = \frac{m}{2} v^2 = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r}. \quad (8.13)$$

Die potentielle Energie  $E_{\text{pot}}$  entspricht der Arbeit, die man gewinnt, wenn man das Elektron aus dem Unendlichen unter Einwirkung der Coulomb-Kraft  $F_C$  zum Abstand  $r$  vom Kern bringt

$$E_{\text{pot}} = \int_{\infty}^r \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r'^2} dr' = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}. \quad (8.14)$$

Dies entspricht der Bindungsenergie<sup>1</sup> und nimmt dementsprechend einen negativen Wert an. Damit erhalten wir für die Gesamtenergie in diesem klassischen Modell

$$E = E_{\text{kin}} + E_{\text{pot}} = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r}. \quad (8.15)$$

Wie wir in Abschnitt 8.1.2 gesehen haben, ist es mit einem solchen Modell zusammen mit den Gesetzen aus der klassischen Elektrodynamik nicht möglich die Stabilität von Atomen und insbesondere die Charakteristiken von atomaren Spektren zu erklären. Um diese Lücke zwischen der klassischen Physik und den experimentellen Beobachtungen zu schliessen, formulierte Bohr drei Postulate:

1. Elektronen in Atomen erfüllen zwar die klassischen Bewegungsgleichungen, es sind aber nur ganz bestimmte diskrete Bahnen mit den Energien  $E_n$ , die Energieterme des Atoms, erlaubt. Wie bei Rydberg wird  $n$  Hauptquantenzahl genannt.
2. Die Bewegung der Elektronen auf diesen Bahnen erfolgt strahlungslos. Es ist jedoch für das Elektron möglich unter Emission von Strahlung (d.h. unter Aussendung von Photonen) von einer Bahn mit geringerer Bindungsenergie  $E_n$  (also grösserem  $r$ ) auf eine Bahn mit grösserer Bindungsenergie  $E_{n'}$  (kleinerem  $r$ ) zu gelangen. Für das bei diesem Übergang emittierte Photon gilt der folgende Zusammenhang

$$E_n - E_{n'} = h\nu. \quad (8.16)$$

Bei der Absorption von Photonen erfolgt der umgekehrte Prozess. Aus dem Vergleich mit der Rydberg-Formel (8.10) schrieb Bohr für die Energieterme

$$E_n = -\frac{Rhc}{n^2}, \quad (8.17)$$

$$E_{n'} = -\frac{Rhc}{n'^2}, \quad (8.18)$$

wobei  $R$  die Rydberg-Konstante bezeichnet. Das Minuszeichen zeigt an, dass es sich dabei um Bindungsenergien handelt.

3. Aus klassischer Sicht müsste die Umlauffrequenz der Elektronen auf den klassischen Kreisbahnen gleich der Frequenz der emittierten oder absorbierten Strahlung sein, was beim Wasserstoffatom insbesondere bei kleinen Bahnradien nicht zutrifft. Nach Bohr gilt aber: Mit wachsendem Bahnradius (d.h. mit wachsender Hauptquantenzahl  $n$ ) stimmen diese beiden

---

<sup>1</sup>Bindungsenergie wird freigesetzt, wenn zwei oder mehr Bestandteile durch Anziehungskräfte zusammengebracht werden und miteinander ein gebundenes System bilden.

Frequenzen überein oder allgemein ausgedrückt mit wachsendem Bahnradius (d.h. mit wachsender Hauptquantenzahl  $n$ ) gehen die Gesetze der Quantenmechanik in diejenige der klassischen Mechanik über. Dieses Prinzip wird *Korrespondenzprinzip* genannt. Insbesondere lässt sich durch das Korrespondenzprinzip mit Hilfe der ersten beiden Postulate die Rydberg-Konstante  $R$  in (8.17) und (8.18) und damit auch die Energieniveaus  $E_n$  des Wasserstoffatoms durch atomare Größen ausdrücken.

Ausgehend von diesen Postulaten berechnen wir nun die Rydberg-Konstante und drücken sie durch atomare Größen aus. Wir betrachten den Übergang eines Elektrons zwischen benachbarten Bahnen, d.h.  $n - n' = 1$ , bei grossem  $n$ . Aus (8.16), (8.17) und (8.18) erhalten wir für die Frequenz der dabei emittierten Strahlung

$$\begin{aligned}\nu &= Rc \left( \frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right) \\ &= Rc \left( \frac{1}{(n-1)^2} - \frac{1}{n^2} \right) \\ &= \frac{Rc}{n^2} \left( \frac{1}{(1-1/n)^2} - 1 \right) \sim \frac{2Rc}{n^3}.\end{aligned}\quad (8.19)$$

Als nächstes drücken wir den (klassischen) Ausdruck für die Energie  $E$  in (8.15) in Abhängigkeit der (klassischen) Frequenz  $\nu_{kl}$  aus. Mit  $r = v/2\pi\nu_{kl}$  und (8.12) erhalten wir

$$r = \frac{v}{2\pi\nu_{kl}} = \frac{e}{2\pi\nu_{kl}\sqrt{4\pi\epsilon_0 mr}} \quad (8.20)$$

Auflösen nach dem Bahnradius  $r$  ergibt

$$r = \left( \frac{e^2}{16\pi^3\nu_{kl}^2\epsilon_0 m} \right)^{1/3}. \quad (8.21)$$

Einsetzen in (8.15) liefert schliesslich für die Energie  $E$  den Ausdruck

$$\begin{aligned}E &= -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r} \\ &= -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \left( \frac{16\pi^3\nu_{kl}^2\epsilon_0 m}{e^2} \right)^{1/3} \\ &= -\frac{1}{2(2\epsilon_0)^{2/3}} (e^4 m \nu_{kl}^2)^{1/3}.\end{aligned}\quad (8.22)$$

Nach Postulat 3 nehmen wir nun an, dass mit wachsender Hauptquantenzahl  $n$  die Gesetze der Quantenmechanik in diejenige der klassischen Mechanik übergehen und können deshalb  $\nu_{kl}$  in (8.22) durch den Ausdruck in (8.19) ersetzen

$$E = -\frac{1}{2(2\epsilon_0)^{2/3}} \left( e^4 m \left( \frac{2Rc}{n^3} \right)^2 \right)^{1/3}. \quad (8.23)$$

Gleichsetzen mit (8.17) ergibt

$$-\frac{Rhc}{n^2} = -\frac{1}{2(2\epsilon_0)^{2/3}} \left( e^4 m \left( \frac{2Rc}{n^3} \right)^2 \right)^{1/3}. \quad (8.24)$$

Daraus erhalten wir für die Rydberg-Konstante  $R$  den folgenden Ausdruck

$$R = \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^3 c} = 1.09737 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}. \quad (8.25)$$

Dieser Ausdruck ist in guter Übereinstimmung mit dem empirisch gemessenen Wert aus Abschnitt 8.2.

Ebenfalls erhalten wir einen Ausdruck für den  $n$ -ten Bahnradius  $r_n$  des Elektrons im Wasserstoffatom. Gleichsetzen von (8.15) und (8.17) ergibt

$$-\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r} = -\frac{Rhc}{n^2}. \quad (8.26)$$

Einsetzen von (8.25) liefert für den  $n$ -ten Bahnradius  $r_n$

$$r_n = \frac{e^2 n^2}{8\pi\epsilon_0 Rhc} = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi me^2} \cdot n^2 \text{ mit } n \in \mathbb{N}, \quad (8.27)$$

wobei der kleinste Bahnradius  $r_1 = 5.3 \cdot 10^{-11}$  m *Bohrscher Radius* genannt wird und üblicherweise mit  $a_0$  bezeichnet wird.

Weiter ergibt sich mit (8.12) und (8.27) für den Betrag des Bahndrehimpulses  $\vec{L}$  des Elektrons

$$\begin{aligned} |\vec{L}| &= |\vec{r} \times \vec{p}| \\ &= r_n m v_n \\ &= r_n m \frac{e}{\sqrt{4\pi\epsilon_0 m r_n}} \\ &= \frac{me}{\sqrt{4\pi\epsilon_0 m}} \sqrt{r_n} \\ &= \frac{me}{\sqrt{4\pi\epsilon_0 m}} \sqrt{\frac{\epsilon_0 h^2 n^2}{\pi me^2}} \\ &= \frac{hn}{2\pi}. \end{aligned} \quad (8.28)$$

Mit  $\hbar = h/(2\pi)$  ergibt sich

$$|\vec{L}| = n \cdot \hbar \text{ mit } n \in \mathbb{N}. \quad (8.29)$$

D.h. der Bahndrehimpuls ist ein ganzzahliges Vielfaches von  $\hbar$ .

### 8.3.1 Alternative Formulierung des Bohrschen Atommodells

Als nächstes schauen wir uns zur besseren Veranschaulichung noch eine zweite gleichwertige Formulierung des Bohrschen Atommodells an. Wir betrachten die Bahnbewegung des Elektrons wiederum klassisch. Die Coulomb-Kraft ist verantwortlich für eine Kreisbewegung und die Bahngeschwindigkeit ist gegeben durch (8.12)

$$v = \frac{e}{\sqrt{4\pi\epsilon_0 mr}}. \quad (8.30)$$

Ebenfalls ist die Gesamtenergie des Elektrons gegeben durch (8.15)

$$E = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r}. \quad (8.31)$$

Als nächstes kommen wir zu den 3 Postulaten von Bohr. An den ersten beiden Postulaten wird im Wesentlichen festgehalten: Für das Elektron im Wasserstoffatom sind nur ganz bestimmte diskrete Bahnen mit den Energie  $E_n$  erlaubt, die Bewegung auf diesen Bahnen erfolgt strahlungslos, jedoch kann Strahlung beim Übergang eines Elektrons von einer Bahn auf eine andere emittiert oder absorbiert werden, für diesen Übergang gilt  $E_n - E_{n'} = h\nu$  und die Energieniveaus sind nach Rydberg gegeben durch  $E_n = -Rhc/n^2$ .

In der vorherigen Betrachtung resultierten nun die charakteristischen Größen für die Elektronenbahnen (Rydberg-Konstante (Energie), Radius, Bahndrehimpuls) aus der Annahme, dass mit wachsendem Bahnradius (wachsender Hauptquantenzahl  $n$ ) die Gesetze der Quantenmechanik in diejenige der klassischen Mechanik übergehen und der daraus resultierenden Grenzbetrachtung: Gleichsetzen der Umlauffrequenz auf den klassischen Kreisbahnen mit der (quantenmechanischen) Frequenz der emittierten oder absorbierten Strahlung für hohe  $n$ .

Anstelle dieser Grenzbetrachtung tritt zur Bestimmung der Elektronenbahnen nun folgende gleichwertige Betrachtung: Wir betrachten die de Broglie-Wellenlänge  $\lambda$  des Elektrons auf seiner klassischen Bahn um den Atomkern

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv}. \quad (8.32)$$

Mit (8.30) erhalten wir

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{m} \frac{\sqrt{4\pi\epsilon_0 rm}}{e}. \quad (8.33)$$

Für das Elektron im Wasserstoffatom sind nun nur die Bahnradien  $r_n$  erlaubt für die die Materiewelle des Elektrons mit sich selbst konstruktiv interferiert, d.h. die Länge der Umlaufbahn  $2\pi r_n$  muss einem ganzzahligen Vielfachen der de Broglie-Wellenlänge  $\lambda$  des Elektrons entsprechen. Oder in anderen Worten ausgedrückt: Die Materiewelle muss nach einer Umdrehung wieder auf sich selber treffen. Demzufolge lautet die Gleichung zur Bestimmung der Bahnradien  $r_n$  (Interferenzbedingung)

$$n\lambda = 2\pi r_n. \quad (8.34)$$

Wenn die Länge der Umlaufbahn kein ganzzahliges Vielfaches der de Broglie-Wellenlänge ist, tritt destruktive Interferenz auf und die Bahn existiert nicht. Aus (8.34) erhalten wir mit (8.33) in Übereinstimmung mit (8.27) für den n-ten Bahnradius  $r_n$  des Elektrons

$$r_n = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m e^2} \cdot n^2 \text{ mit } n \in \mathbb{N}. \quad (8.35)$$

Der Bahnradius  $r_n$  ist also quadratisch in der Hauptquantenzahl  $n$  des Elektrons im Wasserstoffatom.

Analog zu (8.28) und (8.29) ergibt sich auch die Quantisierung des Betrags des Bahndrehimpulses  $\vec{L}$  zu:  $|\vec{L}| = n \cdot \hbar$ .

Für die Gesamtenergie  $E_n$  des Elektrons im Wasserstoffatom ergibt sich mit (8.35) aus (8.31)

$$E_n = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r_n} = -\frac{me^4}{8h^2\epsilon_0^2 n^2}. \quad (8.36)$$

Gleichsetzen mit der Rydberg-Formulierung (8.17) ergibt in Übereinstimmung mit (8.25) für die Rydberg-Konstante

$$R = \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^3 c}. \quad (8.37)$$

Dabei ist zu beachten, dass die Energie des Elektrons  $E_n$  umgekehrt proportional ist zum Quadrat der Hauptquantenzahl  $n$ . Dieses Verhalten ist charakteristisch für die  $1/r$ -Abhängigkeit des Coulomb-Potentials.

### 8.3.2 Bemerkungen zum Bohrschen Atommodell

- Strahlung wird von einem Atom emittiert oder absorbiert, wenn Elektronen ihre Bahn bzw. ihr Energieniveau wechseln.
- Bei Absorptionsübergängen gibt ein Photon seine Energie  $h\nu$  an ein Elektron weiter, welches dadurch von einem tiefer liegenden Energieniveau in ein höher liegendes Energieniveau wechselt.
- Bei Emissionsübergängen fällt ein Elektron von einem höher liegenden Energieniveau unter Abgabe eines Photons der Energie  $h\nu$  in ein tiefer liegendes Energieniveau. Das Elektron muss zuvor durch Energiezufuhr auf dieses höhere Energieniveau gebracht worden sein.
- Die eingezeichneten Elektronenübergänge im Energieschema des Wasserstoffatoms in Abb. 8.5 sind demzufolge ausschliesslich Emissionsübergänge.
- Bei Raumtemperatur (300 K) ist nur der Grundzustand des Wasserstoffs ( $n = 1$ ) besetzt. Deshalb kann man bei normalen Temperaturen nur die Lyman-Serie in Absorption beobachten. Bei höheren Temperaturen, wie sie z.B. in der Atmosphäre von Sternen vorkommen, ist auch der erste angeregte Zustand des Wasserstoffs ( $n = 2$ ) besetzt und weitere Spektrallinien können beobachtet werden.

## 8.4 Verallgemeinerung des Bohrschen Atommodells

### 8.4.1 Das Bohrsche Atommodell für Ionen

Wie bereits erwähnt lässt sich das Bohrsche Atommodell auch zur Erklärung der Spektren anderer wasserstoffähnlicher Systeme verwenden. Ein Beispiel sind Ionen mit einem einzigen verbleibenden Elektron, das sich mit einer Geschwindigkeit  $v_n$  auf einer Kreisbahn mit Radius  $r_n$  um einen positiv geladenen Kern mit Kernladungszahl  $Z$  bewegt (z.B.  $\text{He}^+$  oder  $\text{Li}^{++}$  (siehe Abb. 8.6)). Aus dem Kräftegleichgewicht ergibt sich unter Beachtung der Kernladung  $Z$

$$\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_n^2} = \frac{mv_n^2}{r_n} \quad (8.38)$$

für die Bahngeschwindigkeit  $v_n$  einer stabilen Bahn des Elektrons

$$v_n = \sqrt{\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 mr_n}}. \quad (8.39)$$

Die analoge Rechnung wie in Abschnitt 8.3 führt zu folgendem Ausdruck für die Bahnradien  $r_n$  des Elektrons

$$r_n = \frac{n^2\epsilon_0 h^2}{Z\pi me^2}. \quad (8.40)$$

Die Gesamtenergie  $E$  ist nach (8.13), (8.14) und (8.15) gegeben durch

$$E_n = E_{\text{kin}} + E_{\text{pot}} = \frac{1}{2}mv_n^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_n}. \quad (8.41)$$

Einsetzen von (8.39) und (8.40) ergibt

$$E_n = -\frac{Z^2 e^4 m}{8\epsilon_0^2 h^2} \cdot \frac{1}{n^2}. \quad (8.42)$$

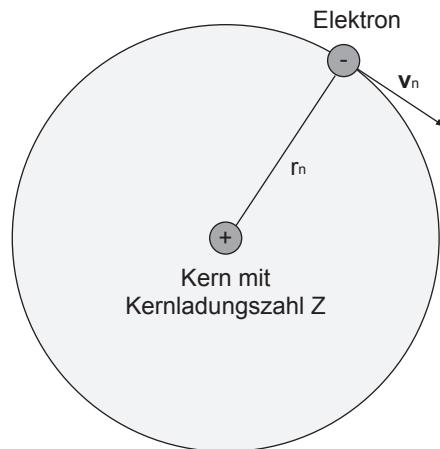


Abb. 8.6: Modell für Ionen mit einem Elektron, das den Kern (mit beliebiger Kernladungszahl  $Z$ ) mit einer Geschwindigkeit  $v_n$  auf einer Kreisbahn mit Radius  $r_n$  umkreist.

Zum Abschluss geben wir noch die Frequenz  $\nu$  der emittierten oder absorbierten Strahlung bei einem Elektronenübergang an. Mit (8.42) ergibt sich aus (8.16)

$$\begin{aligned}\nu &= \frac{1}{h} (E_n - E_{n'}) \\ &= \frac{Z^2 e^4 m}{8\epsilon_0^2 h^3} \left( \frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right) \\ &= Z^2 R c \left( \frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right),\end{aligned}\quad (8.43)$$

wobei  $R = me^4/(8\epsilon_0^2 h^3 c)$  die Rydberg-Konstante ist. Somit erkennen wir, dass die Bindungsenergie und auch die Energie der emittierten Photonen wie  $Z^2$  mit der Kernladungszahl des ionisierten Atoms skaliert. Daher haben Ionen immer deutlich höhere Übergangsfrequenzen als neutrale Atome.

#### 8.4.2 Berücksichtigung der Kernbewegung

Bisher haben wir idealisiert angenommen, dass der Kern, um den sich das Elektron bewegt in Ruhe ist. Dies ist nur der Fall, wenn der Kern unendlich schwer wäre. In der Realität hat der Kern aber eine endliche Masse und bewegt sich mit dem Elektron um einen gemeinsamen Schwerpunkt. Wir berücksichtigen diese Mitbewegung des Kerns im Bohrschen Atommodell. Die dadurch hervorgerufene Korrektur der Rydberg-Konstante kann den Unterschied zwischen dem gemessenen Wert für die Rydberg-Konstante  $R_H = 1.09678 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$  (siehe Abschnitt 8.2) und dem theoretischen Wert  $R = 1.09737 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$  aus (8.25) beim Wasserstoffatom erklären. Außerdem erlaubt diese Betrachtung aus der genauen Vermessung des elektronischen Spektrums eines Atoms, Isotope mit unterschiedlichen Kernmassen experimentell nachzuweisen.

Die Bewegung des Kerns und des Elektrons mit den Massen  $M$  und  $m$  und Abstand  $r$  kann aufgefasst werden als die Bewegung eines fiktiven Teilchens, das den Schwerpunkt im Abstand  $r$  umläuft und die reduzierte Masse  $\mu = Mm/(m+M)$  besitzt. Die Masse  $m$  des Elektrons muss also durch die reduzierte Masse  $\mu$  ersetzt werden. Damit erhalten wir für die korrigierte Rydberg-Konstante, die wir mit  $R_{\text{Kern}}$  bezeichnen, folgenden Ausdruck

$$R_{\text{Kern}} = \frac{R}{1 + m/M}. \quad (8.44)$$

Für das Wasserstoffatom ist für  $M$  die Protonenmasse einzusetzen. Es ergibt sich der folgende Wert

$$R_{\text{Kern}} = 1.09678 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}, \quad (8.45)$$

was in dieser Genauigkeit mit dem gemessenen Wert  $R_H$  übereinstimmt.

Nach dieser Betrachtung können wir folgendes Fazit ziehen: Die Spektren aller Einelektronensysteme (Atome oder Ionen mit einem einzigen Elektron) stimmen bis auf den Faktor  $Z^2$  und die Rydberg-Konstante  $R_{\text{Kern}}$  überein

$$\nu = Z^2 R_{\text{Kern}} c \left( \frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right). \quad (8.46)$$

Dies deckt sich mit den experimentellen Resultaten. Insbesondere wurden für  $\text{He}^+$  diverse Serien von Spektrallinien gefunden die durch (8.46) beschrieben werden. Wie bereits erwähnt, können solche Bohrschen Atommodelle auch andere Phänomene erklären, z.B. wenn in einem Halbleiter ein einzelnes Elektron mit einem positiv geladenen Kern einen gebundenen Zustand bildet und damit ein sogenanntes *Exziton* formt.

## 8.5 Erweiterung des Bohrschen Atommodells

Betrachtet man die optischen Spektren von Atomen mit einer höheren Auflösung, so zeigt sich, dass einzelne Linien eine Substruktur aus mehreren Linien aufweisen, die sogenannte *Feinstruktur*. Aufgrund der Beobachtung solcher Feinstrukturen beim Wasserstoffatom und beim  $\text{He}^+$ -Ion postulierte Sommerfeld um 1915 eine Erweiterung des Bohrschen Atommodells.

Im Bohrschen Atommodell haben wir angenommen, dass sich die Elektronen auf Kreisbahnen um den Kern bewegen. Aus der Betrachtung der mechanischen Gesetze folgerte Sommerfeld, dass neben den Kreisbahnen auch Ellipsenbahnen möglich sind. Zur Beschreibung dieser Bahnen ist neben der Hauptquantenzahl  $n$  eine zweite Quantenzahl notwendig. Die Hauptquantenzahl bestimmt weiterhin die Gesamtenergie  $E_n$  nach der Formel

$$E_n = -\frac{RhcZ^2}{n^2}. \quad (8.47)$$

Zugleich bestimmt sie auch die grosse Hauptachse  $a_n$  der Ellipse. Zur Festlegung der kleinen Hauptachse  $b_{n,k}$  ist nun die neue Quantenzahl  $k$  verantwortlich: Der Betrag des Bahndrehimpulses muss ein Vielfaches von  $\hbar$  sein

$$|\vec{L}| = k \cdot \hbar \text{ mit } k \leq n, k \in \mathbb{N}. \quad (8.48)$$

Der Vergleich mit (8.29) zeigt, dass wenn  $k = n$  ist, die Ellipsenbahn zu einem Kreis wird. Zusammenfassend können wir sagen, dass zu jeder Hauptquantenzahl  $n$  (und damit zur Energie  $E_n$ ) eine grosse Hauptachse  $a_n$  gehört, jedoch verschiedene kleine Hauptachsen  $b_{n,k}$ , welche durch die zweite Quantenzahl  $k$  festgelegt werden.

Wir wissen nun, dass zu jeder Energie  $E_n$  zwar verschiedene Bahnen gehören, jedoch ist die Zahl der beobachtbaren Linien im Spektrum gleich geblieben, d.h. das bisherige Modell liefert noch keine Erklärung für die anfangs erwähnte Feinstruktur in atomaren Spektren. Sommerfeld postulierte 1916 daher eine weitere Erweiterung: Die Berücksichtigung der bisher vernachlässigten Relativitätstheorie. Dadurch wird die Masse  $m$  zu einer Grösse die von der Geschwindigkeit abhängt. Ein qualitatives Verständnis liefert die Anwendung des 2. Keplerschen Gesetzes auf Atome: Zieht man eine Verbindungsline zwischen Kern und Elektron so überstreicht diese in gleichen Zeiten gleich grosse Flächen. Folglich bewegen sich die Elektronen auf ihren Ellipsenbahnen näher am Kern schneller und sind daher auch schwerer. Dies führt zu einer Änderung der Bahnform und der Energie: Das Elektron führt eine Art Rosettenbewegung durch und

für die Energie  $E_n$  ergibt sich nach Sommerfeld

$$E_{n,k} = -Rhc \frac{Z^2}{n^2} \left( 1 + \frac{\alpha^2 Z^2}{n^2} \left( \frac{n}{k} - \frac{3}{4} \right) + \text{höhere Ordnungen} \right). \quad (8.49)$$

Dabei bezeichnet  $\alpha$  die *Feinstrukturkonstante*, welche gegeben ist durch

$$\alpha = \frac{e^2}{2\epsilon_0 hc} = \frac{1}{137}. \quad (8.50)$$

Die Größenordnung dieser relativistischen Korrektur ist  $\alpha^2 = 10^{-5}$  und daher eher klein.

Mit dem Bohrschen Atommodell inkl. den Erweiterungen durch Sommerfeld ist es möglich das Spektrum des Wasserstoffatoms zu beschreiben. Bei der Betrachtung von anderen Atomen kommen jedoch schnell die Grenzen dieses Modells zum Vorschein, auf die wir nun im nächsten Abschnitt eingehen.

## 8.6 Grenzen des Bohr-Sommerfeld-Modells

Das Bohr-Sommerfeld-Modell beschreibt einige grundlegende Eigenschaften des Wasserstoffatoms in guter Näherung. Das Modell erlaubt es aber nicht korrekte Vorhersagen für Atome mit mehreren Elektronen zu treffen.

Selbst beim Wasserstoffatom macht das Modell nur Aussagen über die Frequenz der emittierten oder absorbierten Strahlung. Angaben über relative Intensitäten der von verschiedenen Übergängen emittierten Strahlung können kaum gemacht werden. Bohr versuchte diese Schwachpunkte durch das Korrespondenzprinzip auszumerzen. Wie in Abschnitt 8.3 werden dazu Größen wie Frequenz oder auch Strahlungsintensität klassisch berechnet und durch Grenzbe trachtungen in die Quantentheorie übertragen.

Ebenfalls ist die Beschreibung der Eigenschaften des Wasserstoffs in elektrischen oder magnetischen Feldern in diesem Modell nur begrenzt möglich. Abhilfe schafft nur eine Betrachtung eines Modells, das ausschliesslich auf der Quantenmechanik basiert (siehe Kapitel 9).

## 8.7 Rydberg-Atome

In diesem Abschnitt betrachten wir Atome bei denen sich ein Elektron in einem Zustand mit einer sehr grossen Hauptquantenzahl  $n > 20$  befindet. Solche Atome werden *Rydberg-Atome* genannt und sind ein wichtiger Bestandteil der Grundlagenforschung über die Wechselwirkung einzelner Photonen mit einzelnen Atomen. Rydberg-Atome besitzen folgende Eigenschaften:

- Das Elektron mit der grossen Hauptquantenzahl bewegt sich auf einer Bahn mit sehr grossem Radius  $r_n \sim n^2 a_0$ . In Experimenten wurden bereits Rydberg-Atome mit einem Durchmesser von bis zu  $0.1 \mu\text{m}$  erzeugt. Dadurch sind Rydberg-Atome im Vergleich zu einem Atom im Grundzustand bis  $10^5$  mal grösser.

- Dieses Elektron auf Bahnen mit grossen Radien befindet sich weit ausserhalb des Atomrumpfs und der anderen Elektronen. Es bewegt sich also im Feld des Kerns, welcher durch alle anderen Elektronen abgeschirmt wird und deshalb effektiv die Ladung  $e$  besitzt. Rydberg-Atome verhalten sich also wie Wasserstoffatome mit hoher Hauptquantenzahl  $n$  und können durch das Bohr-Sommerfeld-Modell annähernd gut beschrieben werden.
- Rydberg-Atome zeichnen sich durch hohe Dipolmomente  $p \sim n^2 e a_0$  aus und zeigen daher eine sehr starke Wechselwirkung mit Licht.
- Ändert das äusserste Elektron seine Bahn und emittiert Licht, so liegen die Übergangsfrequenzen im fernen Infrarot- oder Mikrowellenbereich. Zum Beispiel ergibt sich für ein Elektron mit Hauptquantenzahl  $n = 100$  beim wechseln der Bahn (Verringerung der Hauptquantenzahl  $n$  um 1) nach (8.19) eine Übergangsfrequenz  $\nu$  von

$$\nu \sim \frac{2Rc}{n^3} = 6.6 \text{ GHz.} \quad (8.51)$$

- Rydberg-Atome weisen lange Lebensdauern von bis zu einer Sekunde auf. Diese langen Lebensdauern sind auch durch die niedrigen Übergangsfrequenzen der Rydberg-Atome begründet und der daraus resultierenden geringeren spontanen Emissionsrate. Im Vergleich dazu leben niedrigere Anregungszustände von Atomen etwa  $10^{-8}$  s.
- Rydberg-Atome können leicht ionisiert werden, da die Bindungsenergie  $E_n \propto 1/n^2$  bei grossen  $n$  sehr klein wird.

In der Realität kann man Rydberg-Atome mit Hauptquantenzahlen  $n$  bis zu 350 beobachten. Mit Hilfe von Rydberg-Atome konnte man Grössen wie Energieniveaus oder Lebensdauern für Quantenzahlen experimentell bestimmen, die bis dahin nur theoretisch zugänglich waren.

## 8.8 Das Franck-Hertz-Experiment

Bisher haben wir in spektroskopischen Experimenten beobachtet, dass die Bindungsenergie von Elektronen in Atomen quantisiert ist. Wir betrachten nun ein Elektronenstoss-Versuch, mit welchem James Franck und Gustav Hertz 1914 (unabhängig von optischer Spektroskopie) die Existenz von diskreten Energieniveaus im Atom nachwiesen<sup>2</sup>.

### 8.8.1 Aufbau und Messung

Beim Franck-Hertz-Experiment (siehe Abb. 8.7) werden in einer mit Quecksilberdampf (von kleinem Druck) gefüllten Röhre Elektronen von der Glühkathode K emittiert und im elektrischen Feld zwischen Kathode K und Gitter G beschleunigt. Weiter aussen befindet sich die Auffängerelektrode A, die gegen das Gitter eine negative Spannung von 0.5 V hat.

---

<sup>2</sup>Für dieses Experiment und den damit erlangten Resultaten wurde Franck und Hertz 1925 der Nobelpreis in Physik verliehen.

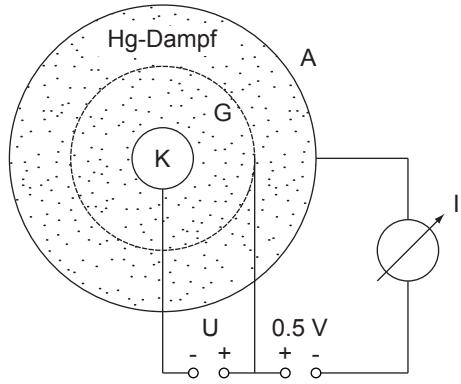


Abb. 8.7: Aufbau des Franck-Hertz-Experiments: In einer mit Quecksilberdampf gefüllten Röhre werden Elektronen von der Glühkathode K emittiert und im elektrischen Feld zwischen Kathode K und Gitter G beschleunigt. Die Auffängerelektrode A hat gegen das Gitter eine negative Spannung von 0.5 V.

Gemessen wird nun der Strom  $I$  im Auffängerkreis als Funktion der Beschleunigungsspannung  $U$ . Aus dem Messergebnis (siehe Abb. 8.8) wird ersichtlich, dass der Auffängerstrom Maxima durchläuft, die von mehr oder weniger scharfen Einbrüchen gefolgt sind. Die Maxima sind gleichmäßig verteilt mit einem Abstand von jeweils 4.86 V.

### 8.8.2 Interpretation

Die Interpretation für das erhaltene Messresultat ist folgende: Die beschleunigten Elektronen stoßen mit den Quecksilberatomen zusammen. Wenn die kinetische Energie  $mv^2/2$  des Elektrons 4.86 eV übersteigt, werden inelastische Stöße möglich. Dabei handelt es sich aber um besondere inelastische Stöße: Der Energieverlust des Elektrons beträgt jedes Mal ziemlich genau 4.86 eV. Da das Massenverhältnis der Stoßpartner sehr klein ist (Elektronenmasse  $m$  / Masse Quecksilberatom  $M = 2.6 \cdot 10^{-6}$ ), wird nach dem Impulserhaltungssatz nur ein sehr kleiner Bruchteil (Größenordnung  $10^{-6}$ ) der kinetischen Energie des Elektrons in Form von kinetischer Energie auf das Quecksilberatom übertragen. Beinahe der gesamte Energieverlust des Stosselektrons wird in der Elektronenhülle des Quecksilberatoms gespeichert. Die kinetische Energie des Elektrons

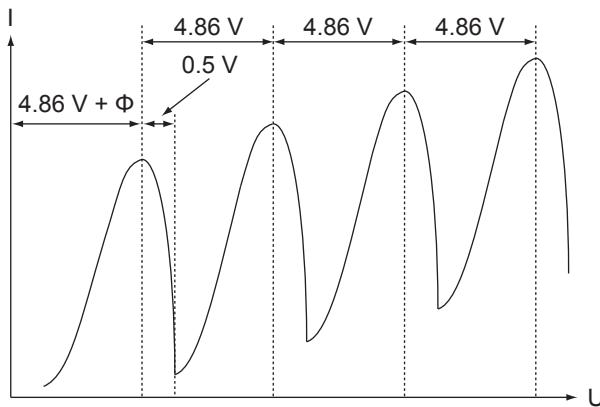


Abb. 8.8: Messkurve des Franck-Hertz-Experiments: Auffängerstrom  $I$  als Funktion der Beschleunigungsspannung  $U$ .

nach dem inelastischen Stoss ist deshalb annähernd gegeben durch

$$\frac{1}{2}mv_1^2 = \frac{1}{2}mv_0^2 - 4.86 \text{ eV}, \quad (8.52)$$

wobei  $v_0$  ( $v_1$ ) die Geschwindigkeit vor (nach) dem Stoss ist. Dabei haben wir die Approximation  $m/M \rightarrow 0$  vorgenommen, was nach den oben aufgeführten Betrachtungen gerechtfertigt ist. Ausserdem wird die thermische Geschwindigkeit der Quecksilberatome und die Geschwindigkeitsverteilung der aus der Kathode austretenden Elektronen vernachlässigt.

Wir gehen noch etwas genauer auf die charakteristische Form der Messkurve ein. Der erste Abfall des Auffängerstroms wird bei der Beschleunigungsspannung  $U = 4.86 \text{ V} + \phi$  beginnen, wobei  $W = e\phi$  die Austrittsarbeit der Elektronen aus der Kathode ist. Das Elektron wird in diesem Fall gerade noch einen inelastischen Stoss machen können und danach still stehen. Wenn die kinetische Energie des Elektrons nach dem Stoss mehr als 0.5 V beträgt, so vermag es noch gegen die Gegenspannung von 0.5 V anzulaufen und trägt zum Auffängerstrom bei. Folglich wird bis zu einer Beschleunigungsspannung von  $U = 4.86 \text{ V} + \phi + 0.5 \text{ V}$  der Auffängerstrom sinken und beim Überschreiten dieser Spannung wieder ansteigen. Bei weiterer Steigerung der Beschleunigungsspannung vermag das Elektron noch einen zweiten, dritten, vierten ... inelastischen Zusammenstoss auszuführen. Da es jedes Mal die Energie von 4.86 eV verliert folgen die Maxima bzw. Abfälle der  $I(U)$ -Kurve in Abständen von 4.86 V aufeinander.

Wir schliessen aus diesen Beobachtungen, dass die Elektronenhülle eines Quecksilberatoms Energie nur in diskreten Quanten von 4.86 eV aufnehmen kann. Dies ist ein weiterer unabhängiger Hinweis auf das Vorhandensein von diskreten Energieniveaus in Atomen. In diesem Experiment wird das Quecksilberatom aus dem Grundzustand in einen angeregten Zustand gehoben, dessen Energie um 4.86 eV höher liegt. Tatsächlich findet man auch eine entsprechende Linie im optischen Spektrum des Quecksilberatoms bei  $E = 4.86 \text{ eV}$  bzw.  $\lambda = 2536 \text{ Å}$ .

Es bleibt jetzt noch die Frage zu klären, was mit dieser Energie geschieht, die in der Elektronenhülle des gestossenen Quecksilberatoms gespeichert ist. Es zeigt sich, dass die Quecksilberatome nicht lange in diesem angeregten Zustand bleiben, sondern innerhalb einer Zeit von ungefähr  $10^{-8} \text{ s}$  unter Emission eines Photons der Energie  $h\nu = 4.86 \text{ eV}$  in den Grundzustand zurückfallen. Die Wellenlänge des emittierten Lichts ist gegeben durch  $\lambda = 2536 \text{ Å}$ . Diese Strahlung kann im Franck-Hertz-Experiment ebenfalls direkt beobachtet werden.

Bei einer verfeinerten Messanordnung erhält man mehrere Maxima und Minima in der  $I(U)$ -Messkurve. Es zeigt sich also auch im Stossexperiment die Tatsache, dass das Quecksilberatom viele angeregte Zustände, d.h. viele diskrete Energieniveaus besitzt. Es kann auch vorkommen, dass ein Atom durch einen ersten Elektronenstoss in ein langlebiges, ein sogenanntes *metastabiles* Energieniveau gehoben wird. Bevor es dann in den Grundzustand zurückfällt, kann es durch einen zweiten Stoss in ein noch höhere Energieniveau gehoben werden.

## 8.9 Einstein-Koeffizienten

Die Absorption und Emission von elektromagnetischer Strahlung durch Atome werden durch die sogenannten Einstein-Koeffizienten beschrieben. Im thermischen Gleichgewicht erlauben sie eine alternative Herleitung des Planckschen Strahlungsgesetzes (5.22), das wir bereits in Kapitel 5 kennengelernt haben.

Wir betrachten  $N$  Atome im thermischen Gleichgewicht mit einem elektromagnetischen Strahlungsfeld der spektralen Energiedichte  $u(\nu)$  bei einer Temperatur  $T$ . Des Weiteren betrachten wir Atome mit diskreten Energieniveaus, wie wir sie in diesem Kapitel kennen gelernt haben. Betrachten wir nun vereinfachend nur zwei dieser Energieniveaus  $E_i$  und  $E_j$ , so gibt es nach Einstein drei verschiedene physikalische Prozesse, die für einen Übergang zwischen diesen Niveaus verantwortlich sind (siehe Abb. 8.9):

1. Durch **Absorption** eines Photons der Energie  $h\nu_{ij} = E_j - E_i$  aus dem elektromagnetischen Feld wird das Atom vom tieferen Energieniveau  $E_i$  ins höhere Energieniveau  $E_j$  angehoben.
2. Es ist möglich, dass ein Atom im Energieniveau  $E_j$  nach einer gewissen Zeit (mittlere Lebensdauer des Energieniveaus) spontan unter Emission eines Photons der Energie  $h\nu_{ij} = E_j - E_i$  ins tiefer liegende Energieniveau  $E_i$  fällt. Dementsprechend wird dieser Vorgang **spontane Emission** genannt.
3. Bei der **stimulierten Emission** wird der Übergang des Atoms von  $E_j$  nach  $E_i$  durch ein Photon der Energie  $h\nu_{ij} = E_j - E_i$  aus dem elektromagnetischen Feld eingeleitet oder wie es der Name sagt stimuliert. Dabei wird ein weiteres Photon der Energie  $h\nu_{ij} = E_j - E_i$  ausgesendet. Es sei hier bemerkt, dass die gestimulierte Emission in Lasern zur Erzeugung von kohärentem Licht eingesetzt wird.

Wir nehmen nun an, dass sich  $N_i$  Atome im Zustand  $E_i$  und  $N_j$  Atome im Zustand  $E_j$  befinden, wobei gilt  $N = N_i + N_j$ . Wir betrachten die Übergänge von  $E_i$  nach  $E_j$  und  $E_j$  nach  $E_i$  getrennt:

1. Die Anzahl  $dN_{ij}$  der Atome, die durch Wechselwirkung mit dem elektromagnetischen Feld der spektralen Energiedichte  $u(\nu)$  in einem Zeitintervall  $dt$  durch Absorption eines Photons von  $E_i$  nach  $E_j$  übergehen, ist gegeben

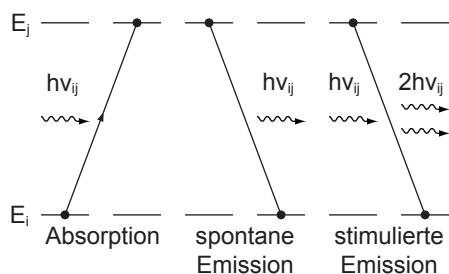


Abb. 8.9: Absorption, spontane und gestimulierte Emission illustriert in einem Energiediagramm eines Atoms mit den Energieniveaus  $E_i$  und  $E_j$ .

durch

$$dN_{ij} = N_i B_{ij} u(\nu_{ij}) dt, \quad (8.53)$$

wobei  $B_{ij}$  der *Einsteinsche B-Koeffizient* ist und für die Wahrscheinlichkeit steht, dass ein Atom ein Photon der Frequenz  $\nu_{ij}$  absorbiert.

2. Die Anzahl  $dN_{ji}$  der Atome, die durch Wechselwirkung mit dem elektromagnetischen Feld der spektralen Energiedichte  $u(\nu)$  im Zeitintervall  $dt$  durch spontane oder stimulierte Emission eines Photons von  $E_j$  nach  $E_i$  übergehen, ist gegeben durch

$$dN_{ji} = N_j (A_{ji} + B_{ji} u(\nu_{ij})) dt. \quad (8.54)$$

Dabei ist  $A_{ji}$  der *Einsteinsche A-Koeffizient* und steht für die Wahrscheinlichkeit, dass ein Atom spontan ein Photon der Frequenz  $\nu_{ij}$  emittiert.  $B_{ji}$  ist ein weiterer *Einsteinscher B-Koeffizient* und steht für die Wahrscheinlichkeit, dass ein Atom durch Wechselwirkung mit einem Photon der Frequenz  $\nu_{ij}$  zur Emission eines weiteren Photons der Frequenz  $\nu_{ij}$  stimuliert wird.

Aus (8.53) und (8.54) ergeben sich die Differentialgleichungen für den zeitlichen Verlauf der Anzahl Atome  $N_i$  und  $N_j$  in den Zuständen  $E_i$  und  $E_j$ . Die Änderung  $dN_i$  pro Zeitintervall  $dt$  der Anzahl Atome im Zustand  $E_i$  ergibt sich aus der Differenz zwischen der Anzahl Atome  $dN_{ji}$ , die im Zeitintervall  $dt$  von  $E_j$  nach  $E_i$  übergehen und der Anzahl Atome  $dN_{ij}$ , die im Zeitintervall  $dt$  von  $E_i$  nach  $E_j$  übergehen

$$dN_i = dN_{ji} - dN_{ij}. \quad (8.55)$$

Analog ergibt sich die Änderung  $dN_j$  pro Zeitintervall  $dt$  der Anzahl Atome im Zustand  $E_j$  aus der Differenz zwischen der Anzahl Atome  $dN_{ij}$ , die im Zeitintervall  $dt$  von  $E_i$  nach  $E_j$  übergehen und der Anzahl Atome  $dN_{ji}$ , die im Zeitintervall  $dt$  von  $E_j$  nach  $E_i$  übergehen

$$dN_j = dN_{ij} - dN_{ji}. \quad (8.56)$$

Einsetzen von (8.53) und (8.54) liefert die folgenden Differentialgleichungen

$$\frac{dN_i}{dt} = N_j (A_{ji} + B_{ji} u(\nu_{ij})) - N_i B_{ij} u(\nu_{ij}), \quad (8.57)$$

$$\frac{dN_j}{dt} = N_i B_{ij} u(\nu_{ij}) - N_j (A_{ji} + B_{ji} u(\nu_{ij})). \quad (8.58)$$

Im thermischen Gleichgewicht streben die Anzahl Atome  $N_i$  und  $N_j$  in den Zuständen  $E_i$  und  $E_j$  gegen einen konstanten Wert (siehe Abb. 8.10), d.h. die Ableitungen  $dN_i/dt$  und  $dN_j/dt$  verschwinden. Daraus folgt

$$N_j (A_{ji} + B_{ji} u(\nu_{ij})) = N_i B_{ij} u(\nu_{ij}). \quad (8.59)$$

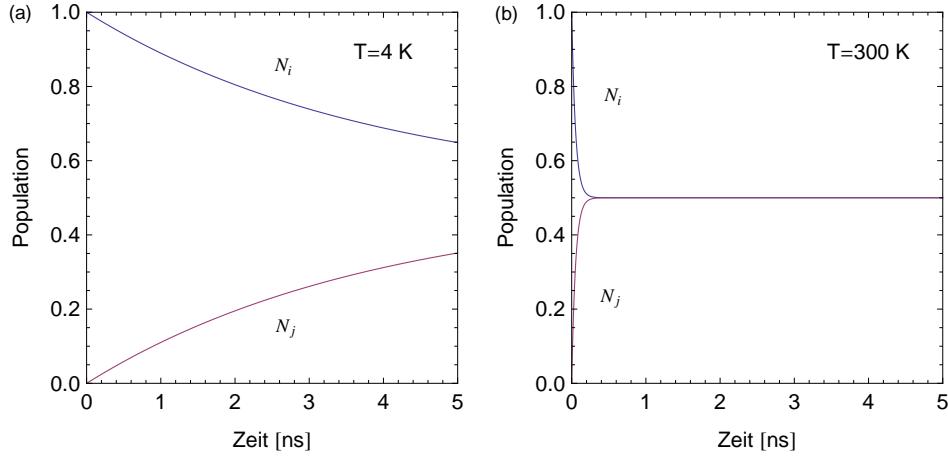


Abb. 8.10: Die Anzahl Atome  $N_i$  und  $N_j$  in den Zuständen  $E_i$  und  $E_j$  als Funktion der Zeit für die Temperaturen (a)  $T = 4 \text{ K}$  und (b)  $T = 300 \text{ K}$ . Als Anfangszustände haben wir jeweils  $N_i = 1$  und  $N_j = 0$  gewählt.

Diese Gleichung ist gleichbedeutend mit der Aussage, dass im thermischen Gleichgewicht die Anzahl Übergänge von  $E_i$  nach  $E_j$  im Zeitintervall  $dt$  identisch mit den Anzahl Übergängen im Zeitintervall  $dt$  von  $E_j$  nach  $E_i$  ist, d.h. es gilt

$$dN_{ij} = dN_{ji}. \quad (8.60)$$

Aus (8.59) ergibt sich für die spektrale Energiedichte  $u(\nu_{ij})$  der folgende Ausdruck

$$\begin{aligned} u(\nu_{ij}) &= \frac{N_j A_{ji}}{N_i B_{ij} - N_j B_{ji}} \\ &= \frac{A_{ji}}{B_{ji}} \frac{1}{\frac{N_i}{N_j} \frac{B_{ij}}{B_{ji}} - 1}. \end{aligned} \quad (8.61)$$

Wir nehmen an, dass die Anzahl der Atome  $N_i$  und  $N_j$  in den Zuständen  $E_i$  und  $E_j$  im thermischen Gleichgewicht durch die klassische Maxwell-Boltzmann-Verteilung gegeben ist

$$N_i = C e^{-E_i/(k_B T)}, \quad (8.62)$$

$$N_j = C e^{-E_j/(k_B T)}, \quad (8.63)$$

wobei  $C$  eine Konstante ist. Damit folgt für das Verhältnis der Zahl der Atome  $N_i$  im Zustand  $E_i$  zur Zahl der Atome  $N_j$  im Zustand  $E_j$

$$\frac{N_i}{N_j} = e^{(E_j - E_i)/(k_B T)} = e^{h\nu_{ij}/(k_B T)}. \quad (8.64)$$

Einsetzen in (8.61) ergibt

$$u(\nu_{ij}) = \frac{A_{ji}}{B_{ji}} \frac{1}{\frac{B_{ij}}{B_{ji}} e^{h\nu_{ij}/(k_B T)} - 1}. \quad (8.65)$$

Für  $T \rightarrow \infty$  muss gelten  $u(\nu) \rightarrow \infty$ . Daraus folgt, dass die beiden B-Koeffizienten identisch sein müssen

$$B_{ij} = B_{ji}. \quad (8.66)$$

D.h. die Wahrscheinlichkeiten für Absorption und stimulierte Emission sind gleich. Damit ergibt sich für die spektrale Energiedichte  $u(\nu_{ij})$

$$u(\nu_{ij}) = \frac{A_{ji}}{B_{ji}} \frac{1}{e^{h\nu_{ij}/(k_B T)} - 1}. \quad (8.67)$$

Für sehr kleine Frequenzen, d.h.  $h\nu_{ij} \ll k_B T$  gilt das Rayleigh-Jeans-Gesetz

$$u(\nu_{ij}) = \frac{8\pi\nu_{ij}^2 k_B T}{c^3}. \quad (8.68)$$

Entwickeln wir nun (8.67) für kleine Frequenzen ( $h\nu_{ij} \ll k_B T$ ) dann erhalten wir

$$u(\nu_{ij}) = \frac{A_{ji}}{B_{ji}} \frac{k_B T}{h\nu_{ij}}. \quad (8.69)$$

Der Vergleich mit dem Rayleigh-Jeans-Gesetz (8.68) liefert für das Verhältnis der Einstein-Koeffizienten

$$\frac{A_{ji}}{B_{ji}} = \frac{8\pi h\nu_{ij}^3}{c^3}. \quad (8.70)$$

Mit anderen Worten die Wahrscheinlichkeiten für spontane Emission und Absorption sind proportional zueinander. Einsetzen in (8.67) liefert nun das folgende Resultat

$$u(\nu_{ij}) = \frac{8\pi h\nu_{ij}^3}{c^3} \frac{1}{e^{h\nu_{ij}/(k_B T)} - 1}. \quad (8.71)$$

Dies ist das Plancksche Strahlungsgesetz (5.22), das wir bereits in Kapitel 5 kennengelernt haben, hergeleitet aus den Prozessen der Absorption und Emission von elektromagnetischer Strahlung in einem Atom der Übergangsfrequenz  $\nu_{ij}$ .

## 8.10 Zusammenfassung

- Betrachtet man Emissions- oder Absorptionsspektren von Atomen, so beobachtet man diskrete Linienspektren, was darauf hindeutet, dass Elektronen in einem Atom mit bestimmten diskreten Energiewerten an den Atomkern gebunden sind. Neben Linienspektren kommen in der Natur auch kontinuierliche Spektren (Festkörper oder Gase) oder Bandenspektren (molekulare Gase) vor.

Diese Beobachtung kann mit Methoden der klassischen Physik nicht erklärt werden. Klassische Theorien würden beliebige Elektronenenergien

und somit kontinuierliche Spektren vorhersagen, zudem versagen sie bei der Erklärung der Stabilität von Atomen.

Als erster Ansatzpunkt zur Erklärung der Spektren von Atomen gilt das Ritzsche Kombinationsprinzip, das besagt, dass die Frequenz  $\nu$  jeder Spektrallinie eines Atoms als Differenz zwischen zwei sogenannten Spektraltermen  $T_i$  und  $T_j$  darstellen lässt und dass jede Atomsorte einen für sie charakteristischen Satz von Spektraltermen  $T_j$  besitzt.

- Das Wasserstoffspektrum besteht aus einer Vielzahl von Serien, wie z.B. die Balmer-Serie im sichtbaren Bereich. Die Gesamtheit aller Serien wird durch die Rydberg-Formel beschrieben

$$\nu_{\text{if}} = R_H c \left( \frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right), \quad (8.72)$$

wobei die ganzen Zahlen  $n_i$  und  $n_f$ , die sogenannten Hauptquantenzahlen, den Anfangszustand bzw. den Endzustand bezeichnen und  $R_H = 1.09678 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$  die Rydberg-Konstante ist.

- Das erste einfache Modell zur Beschreibung des Spektrums des Wasserstoffatoms ist das Bohrsche Atommodell. Einerseits ging Bohr vom Rutherford'schen Atommodell aus, indem er annahm, dass sich im Wasserstoffatom das negativ geladene Elektron auf einer Kreisbahn um den positiv geladenen Kern bewegt. Andererseits formulierte er ausgehend von den experimentellen Erkenntnissen über atomare Spektren drei Postulate. Daraus erhielt er folgende Resultate:

1. Rydberkonstante

$$R = \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^3 c} = 1.09737 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}. \quad (8.73)$$

2. Bahnradius

$$r_n = \frac{e^2 n^2}{8\pi\epsilon_0 R hc} = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi me^2} \cdot n^2 \text{ mit } n \in \mathbb{N}, \quad (8.74)$$

wobei der kleinste Bahnradius  $r_1 = 5.3 \cdot 10^{-11} \text{ m}$  Bohrscher Radius genannt wird und üblicherweise mit  $a_0$  bezeichnet wird.

3. Bahndrehimpuls

$$|\vec{L}| = n \cdot \hbar \text{ mit } n \in \mathbb{N}. \quad (8.75)$$

- Die Resultate des Bohrschen Atommodells lassen sich auf wasserstoffähnliche Systeme wie Ionen mit einem Elektron, das sich um einen Kern mit Kernladungszahl  $Z$  bewegt, erweitern. Berücksichtigt man zudem noch die Bewegung des Kerns, so ergibt sich zur Beschreibung der Spektren von wasserstoffähnlichen Systemen folgende allgemeine Formel

$$\nu = Z^2 R_{\text{Kern}} c \left( \frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right) \text{ mit } R_{\text{Kern}} = \frac{R}{1 + m/M}, \quad (8.76)$$

wobei  $M$  die Kernmasse bezeichnet.

- Aufgrund von beobachteten Feinstrukturen im Wasserstoffspektrum, postulierte Sommerfeld eine Erweiterung des Bohrschen Atommodells. Unter Berücksichtigung, dass für Elektronen neben Kreisbahnen auch Ellipsenbahnen möglich sind sowie der Relativitätstheorie, erhielt er für die Energiewerte  $E_n$  der Elektronen

$$E_{n,k} = -Rhc \frac{Z^2}{n^2} \left( 1 + \frac{\alpha^2 Z^2}{n^2} \left( \frac{n}{k} - \frac{3}{4} \right) + \text{höhere Ordnungen} \right). \quad (8.77)$$

Dabei ist  $k$  eine zweite Quantenzahl und  $\alpha = e^2/(2\epsilon_0 hc) = 1/137$  die *Feinstrukturkonstante*.

- Das Bohr-Sommerfeld-Modell beschreibt einige grundlegende Eigenschaften des Wasserstoffatoms in guter Näherung. Es weist aber seine Grenzen auf, wie z.B. dass mit dem Modell keine korrekten Vorhersagen für Atome mit mehreren Elektronen möglich sind. Eine genaue Beschreibung ist nur in einem rein quantenmechanischen Modell möglich.
- Atome, welche sich annähernd durch das Bohr-Sommerfeld-Modell beschreiben lassen, sind Rydberg-Atome. Das sind Atome, bei denen sich ein Elektron in einem Zustand mit einer sehr grossen Hauptquantenzahl  $n > 20$  befindet und die ein wichtiger Bestandteil der Grundlagenforschung sind.
- Unabhängig von optischer Spektroskopie wurde die Existenz von diskreten Energieniveaus im Atom durch das Franck-Hertz-Experiment nachgewiesen: Im Experiment treffen beschleunigte Elektronen auf Quecksilberatome und es zeigt sich, dass diese Atome nur Energie in diskreten Quanten aufnehmen können.
- Betrachtet man zwei Energieniveaus  $E_i$  und  $E_j$  eines Atoms, so gibt es nach Einstein die drei physikalischen Prozesse Absorption, spontane und stimuliertes Emission, die für einen Übergang zwischen diesen Niveaus verantwortlich sind. Diese Prozesse werden durch sogenannte Einstein-Koeffizienten beschrieben. Im thermischen Gleichgewicht erlauben sie eine alternative Herleitung des Planckschen Strahlungsgesetzes.

## Kapitel 9

# Grundlagen der Quantenmechanik

In den vorangegangenen Kapiteln haben wir uns mit physikalischen Situationen und experimentellen Ergebnissen auseinandergesetzt, bei denen die klassische Physik nicht mehr ausreicht, um die beobachteten Phänomene befriedigend zu erklären. Diese Problematik motivierte die Einführung der Quantenmechanik. In Kapitel 8 haben wir z.B. erkannt, dass das Bohrsche Atommodell grundlegende Eigenschaften der Spektren von Atomen mit einem Elektron mit Hilfe semi-klassischer Annahmen, die auf der Beschreibung der Eigenschaften von Teilchen durch Materiewellen beruhen, erklären kann. Um ein detailliertes physikalisches Verständnis von Atomen in elektromagnetischen Feldern oder Atomen mit mehreren Elektronen zu erlangen, erkannte man am Anfang des letzten Jahrhunderts schnell, dass eine vollständig neue Theorie, die heute als Quantenmechanik bekannt ist, benötigt werden würde.

Historisch gesehen wurden die Grundlagen der Quantenmechanik in den Jahren 1925 und 1926 mit Hilfe wichtiger Beiträge bekannter Physiker wie Erwin Schrödinger<sup>1</sup>, Werner Heisenberg, Max Born, Paul Dirac und anderer entwickelt. Das grundlegende Ziel war eine Theorie zu entwickeln, die die Welleneigenschaften von Teilchen korrekt beschreibt. Schon bis in die 1930er Jahre, kurz nach ihrer Entwicklung, konnten eine grosse Anzahl von Beobachtungen und Experimenten in der Physik und auch der Chemie durch diese neue Theorie erklärt werden.

In diesem Kapitel beschäftigen wir uns nun mit den wichtigen Aspekten des Formalismus der Quantenmechanik. Die Theorie basiert auf einigen wenigen grundlegenden Postulaten, mit deren Hilfe alle Beobachtungen von quantenmechanischen Phänomenen in der Natur korrekt beschrieben werden können. Bis heute hat noch kein Experiment den Vorhersagen der Quantenmechanik widersprochen.

Hier führen wir in die Grundlagen der Quantenmechanik basierend auf der Wellenmechanik von de Broglie ein (siehe Kapitel 6). Wir werden uns dabei zunächst auf die quantenmechanischen Eigenschaften der Dynamik einzelner Teilchen (Massenpunkte) in einer Dimension, beschrieben durch die Ortskoordi-

---

<sup>1</sup>Schrödinger war Professor der Universität Zürich von 1921 - 1927.

nate  $x$  und den Impuls  $p$ , beschränken. Dabei soll jedoch darauf hingewiesen werden, dass die Postulate und hergeleiteten Sätze auch für drei Dimensionen gelten.

## 9.1 Das erste Postulat: Wellenfunktionen

Zur Formulierung des ersten Postulats der Quantenmechanik benötigen wir die folgende Definition:

**Definition 9.1** Eine Funktion  $f(x, t)$  heisst **quadratisch integrabel**, falls gilt

$$\int_{-\infty}^{\infty} |f(x, t)|^2 dx = \int_{-\infty}^{\infty} f^*(x, t)f(x, t)dx < \infty, \quad (9.1)$$

wobei  $f^*(x, t)$  die komplex konjugierte Funktion von  $f(x, t)$  bezeichnet. Der Raum aller quadratisch integrablen Funktionen wird mit  $L^2$  bezeichnet.

**Postulat 1** Zu einem Teilchen (Massepunkt) gehört eine eindeutige, quadratisch integrable, im Allgemeinen komplexe Wellenfunktion  $\psi(x, t)$ . Sie beschreibt den Zustand des Teilchens. Dabei gibt  $\psi^*(x, t)\psi(x, t)dx$  die Wahrscheinlichkeit an das Teilchen zur Zeit  $t$  zwischen  $x$  und  $x + dx$  anzutreffen. Die Grösse  $\psi^*(x, t)\psi(x, t)$  wird daher als **Wahrscheinlichkeitsdichte** bezeichnet.

Wir diskutieren zunächst einige wichtige Aspekte dieses Postulats. Da die Wellenfunktion quadratisch integrabel ist, kann sie normiert werden. Dazu ziehen wir die Bedingung heran, dass die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen zur Zeit  $t$  irgendwo auf der x-Achse anzutreffen 100% ist. Daher lautet die **Normierungsbedingung**

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x, t)\psi(x, t)dx = 1. \quad (9.2)$$

Weiter gilt nach dem Postulat 1, dass der Zustand des Teilchens durch die Wellenfunktion  $\psi(x, t)$  bestimmt ist. Somit sind alle Informationen über die quantenmechanischen Eigenschaften eines Teilchens in  $\psi(x, t)$  enthalten. Experimentell erfassbare Grössen werden in der Quantenmechanik durch Erwartungswerte charakterisiert. Nach der Wahrscheinlichkeitsrechnung gilt folgende Definition.

**Definition 9.2** Der **Erwartungswert** einer Funktion  $f(x, t)$ , die eine gegebene physikalische Messgrösse beschreibt, ist für einen bestimmten Zeitpunkt  $t$  gegeben durch

$$\langle f(x, t) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x, t)f(x, t)\psi(x, t)dx \quad (9.3)$$

$$= \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} f(x, t)}_{\text{Funktionswert}} \underbrace{\psi^*(x, t)\psi(x, t)dx}_{\substack{\text{Wahrscheinlichkeit für das} \\ \text{Auftreten des Funktionswerts}}} \quad (9.4)$$

Dabei ist zu beachten, dass die instruktive Umformung in der zweiten Zeile nur dann gilt, wenn die Funktion  $f(x, t)$  reelle oder komplexe Werte annimmt. Handelt es sich bei der Funktion um einen sogenannten Operator, so ist (9.3) in der gegebenen Form explizit zu verwenden, wie wir in Abschnitt 9.3 einsehen werden. Beispiele für Funktionen  $f(x, t)$  sind die Ortskoordinate  $x(t)$  des Teilchens oder seine potentielle Energie  $V(x, t)$ .

### 9.1.1 Beispiel: Teilchen im Potentialtopf

Zur Veranschaulichung des ersten Postulats betrachten wir ein Teilchen in einem eindimensionalen Potentialtopf (siehe Abb. 9.1). D.h. die Bewegung des Teilchens entlang der x-Richtung ist durch harte Wände an den Positionen  $x = 0$  und  $x = L$  eingeschränkt. Damit sind die Gebiete  $x < 0$  und  $x > L$  für das Teilchen nicht erreichbar. Diese Tatsache wird durch das folgende Potential  $V(x)$  beschrieben

$$V(x) = \begin{cases} 0, & 0 \leq x \leq L, \\ \infty, & \text{sonst.} \end{cases} \quad (9.5)$$

Wir betrachten das Teilchen nun als Materiewelle. Im Bereich  $0 \leq x \leq L$  kann sich das Teilchen frei bewegen. Daher setzen wir für die Wellenfunktion  $\psi(x, t)$ , die den Zustand des Teilchens in diesem Bereich beschreibt, die Wellenfunktion für ein freies Teilchen an. Nach (6.17) gilt

$$\psi(x, t) = A e^{i(px - Et)/\hbar}. \quad (9.6)$$

Klassisch gesehen besteht für ein freies Teilchen zwischen der Energie  $E$  und dem Impuls  $p$  die folgende Beziehung

$$E = \frac{p^2}{2m} \rightarrow p = \pm \sqrt{2mE}. \quad (9.7)$$

D.h. bei konstanter Energie  $E$  kann der Impuls  $p$  in einer Dimension zwei mögliche Werte annehmen, die einer Bewegung des Teilchens entlang der positiven oder negativen Koordinatenachse entspricht. Wir erweitern daher unseren Ansatz zu einer Superposition von einer nach rechts und einer nach links laufenden Materiewelle

$$\psi(x, t) = (A e^{ipx/\hbar} + B e^{-ipx/\hbar}) e^{-iEt/\hbar}. \quad (9.8)$$

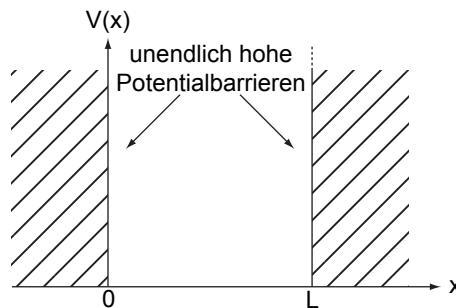


Abb. 9.1: Das Potential  $V(x)$  in Abhängigkeit von  $x$  für ein Teilchen im Potentialtopf. Unendlich hohe Potentialbarrieren beschränken das Teilchen auf den Bereich  $0 < x < L$ .

Nun berücksichtigen wir, dass die freie Bewegung des Teilchens auf den Bereich  $0 \leq x \leq L$  beschränkt ist. D.h. die betrachtete Wellenfunktion muss folgenden Randbedingungen genügen

$$\psi(0, t) = \psi(L, t) = 0. \quad (9.9)$$

Aus  $\psi(0, t) = 0$  folgt  $A + B = 0$ . Damit erhalten wir

$$\psi(x, t) = A \left( e^{ipx/\hbar} - e^{-ipx/\hbar} \right) e^{-iEt/\hbar} = 2iA \sin(px/\hbar) e^{-iEt/\hbar}. \quad (9.10)$$

Aus  $\psi(L, t) = 0$  folgt  $\sin(pL/\hbar) = 0$  und damit  $pL/\hbar = n\pi$  mit  $n \in \mathbb{N}$ . Woraus wir die Bedingung erhalten, dass der Impuls  $p$  und damit die Energie  $E$  des Teilchens im Potentialtopf nur diskrete Werte  $E_n$  annehmen kann

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\pi}{L} \right)^2 n^2 \text{ mit } n \in \mathbb{N}. \quad (9.11)$$

Hier erkennen wir, dass die Beschreibung eines Teilchens in einem Potentialtopf als Materiewelle auf natürliche Art und Weise zu einer diskreten Abfolge von möglichen Energiewerten des Teilchens, also zu einer Quantisierung, führt.

Die Wellenfunktion  $\psi_n(x, t)$  zur Energie  $E_n$  nimmt damit die folgende Form an

$$\psi_n(x, t) = \begin{cases} 2iA \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right) e^{-iE_nt/\hbar}, & 0 \leq x \leq L, \\ 0, & \text{sonst.} \end{cases} \quad (9.12)$$

Zur Bestimmung der Konstanten  $A$  ziehen wir nun die Normierungsbedingung (9.2) heran. Wir erhalten

$$\begin{aligned} 1 &= \int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^*(x, t) \psi_n(x, t) dx \\ &= 4A^2 \int_0^L \sin^2\left(\frac{n\pi}{L}x\right) dx \\ &= 4A^2 \left( \frac{x}{2} - \frac{\sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right)}{4n\pi/L} \right) \Big|_0^L \\ &= 2A^2 L. \end{aligned} \quad (9.13)$$

Daraus ergibt sich  $A = \sqrt{1/(2L)}$  und somit für die Wellenfunktion  $\psi_n(x, t)$  zur Energie  $E_n$  für das Teilchen im Potentialtopf das folgende Resultat (siehe Abb. 9.2)

$$\psi_n(x, t) = \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{L}} i \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right) e^{-iE_nt/\hbar}, & 0 \leq x \leq L, \\ 0, & \text{sonst.} \end{cases} \quad (9.14)$$

Ein Potentialtopf, wie wir ihn hier besprochen haben, ist ein gutes Modell für die Energieniveaus von Elektronen in sogenannten *Quantenpunkten (quantum dots)*. Die Elektronen in Quantenpunkten sind in ihrer Beweglichkeit in allen drei Raumrichtungen eingeschränkt. Realisiert werden Quantenpunkte in sogenannten Nanostrukturen, welche grösstenteils aus verschiedenen Halbleitermaterialien aufgebaut sind.

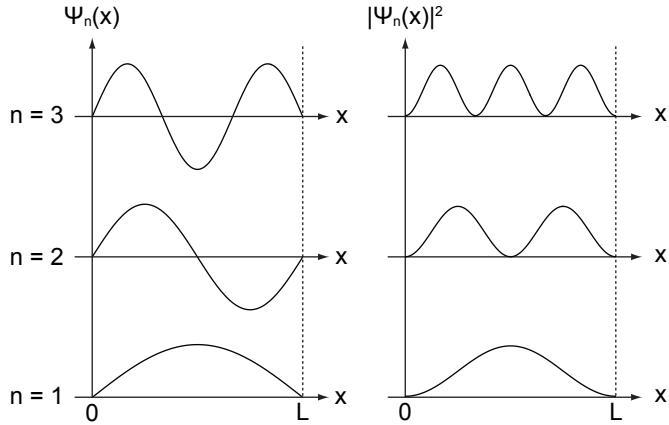


Abb. 9.2: Die Wellenfunktionen  $\psi_n(x, t)$  und die entsprechenden Wahrscheinlichkeitsdichten  $|\psi_n(x, t)|^2$  für die Zustände  $n = 1, 2, 3$  für ein Teilchen im Potentialtopf.

### 9.1.2 Darstellung der Wellenfunktion im Impulsraum

Bisher haben wir die Wellenfunktion als eine Funktion der Ortsvariablen  $x$  betrachtet. Wir haben also die sogenannte *Ortsraumdarstellung* gewählt. Anstelle der Ortskoordinate  $x$  kann jedoch auch der entsprechende Impuls  $p$  als Variable eingeführt werden. Man postuliert dann eine weitere, ebenfalls eindeutige, quadratisch integrierbare, im Allgemeinen komplexe Wellenfunktion  $\phi(p, t)$ , die den Zustand des Teilchens im folgenden Sinn beschreibt:  $\phi^*(p, t)\phi(p, t)dp$  ist die Wahrscheinlichkeit, dass das Teilchen zur Zeit  $t$  einen Impuls zwischen  $p$  und  $p + dp$  besitzt.

Auch für diese Wellenfunktion gilt eine **Normierungsbedingung**

$$\int_{-\infty}^{\infty} \phi^*(p, t)\phi(p, t)dp = 1. \quad (9.15)$$

Wir können auch hier für eine Funktion  $g(p, t)$ , die sich aufs Teilchen bezieht, den entsprechenden Erwartungswert definieren.

**Definition 9.3** Der **Erwartungswert** einer Funktion  $g(p, t)$  ist für einen bestimmten Zeitpunkt  $t$  gegeben durch

$$\langle g(p, t) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \phi^*(p, t)g(p, t)\phi(p, t)dp \quad (9.16)$$

$$= \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} \underbrace{g(p, t)}_{\text{Funktionswert}} \underbrace{\phi^*(p, t)\phi(p, t)dp}_{\substack{\text{Wahrscheinlichkeit für das} \\ \text{Auftreten des Funktionswerts}}} \quad (9.17)$$

Hier gelten die selben Einschränkungen wie wir sie bereits für die Wellenfunktionen im Ortsraum diskutiert haben. Beispiele für die Funktion  $g(p, t)$  sind der Impuls  $p(t)$  des Teilchens oder seine kinetische Energie  $E_{\text{kin}} = p^2/(2m)$ .

Nun untersuchen wir, welcher Zusammenhang zwischen der Wellenfunktion  $\psi(x, t)$  im Ortsraum und der Wellenfunktion  $\phi(p, t)$  im Impulsraum besteht. Wir betrachten dazu ein Teilchen mit konstanter Gesamtenergie  $E = \hbar\omega$ , z.B. ein

Teilchen, das sich mit konstanter kinetischer Energie in einem konstanten Potential  $V(x)$  bewegt. Der Zustand wird durch ein entsprechendes Wellenpaket  $\psi(x, t)$  beschrieben (siehe Abschnitt 6.4)

$$\psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} A(k) e^{i(kx - \omega t)} dk = \frac{e^{-i\omega t}}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} A(k) e^{ikx} dk. \quad (9.18)$$

Dabei ist  $A(k)$  durch die entsprechende Fourier-Transformierte gegeben

$$A(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \psi(x, t) e^{-ikx} dx. \quad (9.19)$$

Mit der de Broglie-Beziehung  $p = \hbar k$  folgt damit, dass auch die Wellenfunktionen im Orts- bzw. Impulsraum  $\psi(x, t)$  und  $\phi(p, t)$  durch eine Fourier-Transformation miteinander verbunden sind. Es gilt

$$\psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} \phi(p, t) e^{ipx/\hbar} dp, \quad (9.20)$$

$$\phi(p, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} \psi(x, t) e^{-ipx/\hbar} dx. \quad (9.21)$$

## 9.2 Die Heisenbergsche Unschärferelation

In der klassischen Mechanik sind die Eigenschaften eines Teilchens, wie zum Beispiel sein Ort  $x$  und sein Impuls  $p$ , *gleichzeitig* beliebig genau bestimmt. Diese Eigenschaften lassen sich im Prinzip mit beliebiger, nur durch die Messapparatur begrenzter, Genauigkeit in einer Messung bestimmen.

Im Gegensatz dazu ist eine charakteristische Eigenschaft der Quantenmechanik, dass der Ort  $x$  und der Impuls  $p$  eines Teilchens nicht *gleichzeitig* beliebig genau bestimmt sind. Versucht man zum Beispiel  $x$  und  $p$  gleichzeitig zu messen, so gilt, dass das Produkt der Standardabweichungen der Messresultate für Ort und Impuls immer grösser ist als eine Konstante, die durch die Quantenmechanik bestimmt ist. Diese Eigenschaft der Quantenmechanik wird als Heisenbergsche Unschärferelation bezeichnet.

Diese Unschärferelation gilt nicht nur für Ort und Impuls eines Teilchens sondern auch für andere Grössen, wie z.B. Energie und Zeit oder die Komponenten des Bahndrehimpulses in drei Dimensionen, wie wir später kennen lernen werden.

Bevor wir uns der Einbettung der Unschärferelation in die Wellenmechanik zuwenden, betrachten wir als Illustration die Beugung einer Materiewelle am Spalt.

### 9.2.1 Beispiel: Beugung einer Materiewelle am Spalt

Im betrachteten Versuch (siehe Abb. 9.3) bewegt sich ein Teilchenstrom von links auf einen Spalt der Breite  $\Delta x$  zu. Der Spalt sei bei  $z = 0$  positioniert.

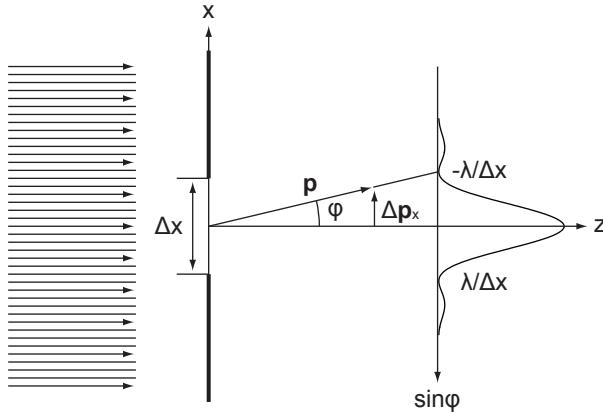


Abb. 9.3: Die Beugung einer Materiewelle am Spalt. Auf die einzelnen Bestandteile und Beschriftungen der Versuchsanordnung wird im Text eingegangen.

Vor dem Spalt, d.h. für  $z < 0$ , kennt man die  $x$ -Koordinate des Teilchens nicht, dafür ist die Impulskomponente  $p_x$  genau bekannt. Trifft nun dieser Teilchenstrahl auf den Spalt, so erfolgt eine Selektion der Teilchen. Die  $x$ -Koordinate ist dann bis auf die Unschärfe  $\Delta x$  bekannt. Jedoch gibt es durch die Beugung am Spalt Teilchen, die unter einem nicht verschwindenden Winkel  $\varphi$  auslaufen. Die Wahrscheinlichkeitsverteilung ergibt sich aus der Beugung der Materiewelle (de Broglie-Welle). Die meisten Teilchen treffen in den Winkelbereich

$$-\frac{\lambda}{\Delta x} < \sin \varphi < \frac{\lambda}{\Delta x}. \quad (9.22)$$

Damit kann die in Abb. 9.3 eingezeichnete Grösse  $\Delta p_x$  als Unschärfe der Impulskomponente  $p_x$  aufgefasst werden. Es gilt dabei der folgende Zusammenhang

$$\frac{\Delta p_x}{p} = \frac{\lambda}{\Delta x}. \quad (9.23)$$

Mit der de Broglie-Beziehung  $\lambda = h/p$  erhalten wir

$$\Delta p_x \Delta x = h. \quad (9.24)$$

Berücksichtigt man die Tatsache, dass einige Teilchen auch in die Nebenmaxima fallen, so wird aus der Gleichung eine Ungleichung

$$\Delta p_x \Delta x \geq h. \quad (9.25)$$

Diese Ungleichung besagt, dass die Ortskoordinate  $x$  und die Impulskomponente  $p_x$  gleichzeitig nicht beliebig genau bestimmbar sind.

In diesem Abschnitt haben wir den Begriff der Unschärfe anhand eines Beispiels eingeführt. Nun wenden wir uns der formalen Berechnung der Unschärferelation eines Teilchens im Rahmen der Wellenmechanik zu.

### 9.2.2 Definition Unschärfe

**Definition 9.4** Entsprechend den Gesetzen der Wahrscheinlichkeitsrechnung ist die **Unschärfe**  $\Delta f$  einer Grösse  $f$  bestimmt durch die Standardabweichung, die

durch die Wurzel des Erwartungswerts der Quadrate der Abweichungen vom Erwartungswert gegeben ist

$$\Delta f = \sqrt{\langle (f - \langle f \rangle)^2 \rangle} = \sqrt{\langle f^2 \rangle - \langle f \rangle^2}. \quad (9.26)$$

Wir wenden diese Definition 9.4 auf ein Teilchen an, dessen Zustand durch eine reelle Wellenfunktion  $\psi(x)$  beschrieben ist (für genaue Ausführungen der folgenden Berechnungen verweisen wir auf Anhang A).  $\psi(x, t)$  ist so beschaffen, dass die Wahrscheinlichkeitsdichte  $|\psi(x, t)|^2$  des Teilchens einer Gauss-Verteilung entspricht

$$|\psi(x, t)|^2 = \frac{1}{a\sqrt{2\pi}} e^{-x^2/(2a^2)} \quad (9.27)$$

und somit ein Wellenpaket der charakteristischen Breite  $a$  formt. Diese Funktion ist normiert, d.h. es gilt

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x, t)|^2 dx = 1. \quad (9.28)$$

Für den Erwartungswert  $\langle x \rangle$  der Ortskoordinate erhalten wir

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi(x, t)^* x \psi(x, t) dx = \int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x, t)|^2 x dx = 0, \quad (9.29)$$

d.h.  $\psi(x, t)$  beschreibt ein Teilchen, das sich im Mittel bei  $x = 0$  aufhält. Damit ergibt sich für die Unschärfe  $\Delta x$  der Ortskoordinate

$$\begin{aligned} \Delta x &= \sqrt{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2} \\ &= \sqrt{\langle x^2 \rangle} = \sqrt{\int_{-\infty}^{\infty} \psi(x, t)^* x^2 \psi(x, t) dx} \\ &= \sqrt{\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x, t)|^2 x^2 dx} \\ &= a. \end{aligned} \quad (9.30)$$

$\Delta x$  entspricht also gerade der Breite der Gauss-Verteilung.

Um die Eigenschaften der Impulsverteilung des Teilchens zu bestimmen, berechnen wir die Wellenfunktion  $\phi(p, t)$  in der Impulsraumdarstellung. Mit Hilfe der Fourier-Transformation (9.20) erhalten wir

$$\begin{aligned} \phi(p, t) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} \psi(x, t) e^{-ipx/\hbar} dx \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \frac{1}{\sqrt{a\sqrt{2\pi}}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2/(4a^2)} e^{-ipx/\hbar} dx, \end{aligned} \quad (9.31)$$

Die Ausführung der Integration liefert

$$\phi(p, t) = \left( \frac{2a}{\hbar\sqrt{2\pi}} \right)^{1/2} e^{-a^2 p^2 / \hbar^2}. \quad (9.32)$$

Damit ergibt sich für die Wahrscheinlichkeitsdichte  $|\phi(p, t)|^2$  im Impulsraum

$$|\phi(p, t)|^2 = \frac{2a}{\hbar\sqrt{2\pi}} e^{-2a^2 p^2/\hbar^2}. \quad (9.33)$$

Der Erwartungswert  $\langle p \rangle$  nimmt den Wert

$$\langle p \rangle = 0 \quad (9.34)$$

an, d.h. das Teilchen hat einen verschwindenden mittleren Impuls. Gleichzeitig ergibt sich eine Impulsunschärfe  $\Delta p$  von

$$\Delta p = \sqrt{\langle p^2 \rangle} = \frac{\hbar}{2a}. \quad (9.35)$$

Mit (9.30) erhalten wir daraus für die Unschärferelation eines Gaußschen Wellenpakets

$$\Delta x \Delta p = \frac{1}{2} \hbar. \quad (9.36)$$

Das Gaußsche Wellenpaket erfüllt somit gerade die minimale Unschärferelation (siehe Abschnitt 9.2.3).

### 9.2.3 Formulierung nach Heisenberg

Nachdem wir zwei Beispiele zur Unschärferelation betrachtet haben, kommen wir zur Formulierung der Unschärferelation nach Heisenberg, wie sie 1927 aufgestellt wurde. Wir schreiben sie hier für die Ortskoordinate  $x$  und die Impuskomponente  $p_x$

$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{1}{2} \hbar. \quad (9.37)$$

Für die allgemeine Formulierung und die Herleitung sei auf Anhang B oder weiterführende Literatur [11] verwiesen.

Wir erwähnen hier noch eine weitere Form der Heisenbergschen Unschärferelation, die sogenannte *Energie-Zeit-Unschärferelation*. Es gilt

$$\Delta E \Delta t \geq \frac{1}{2} \hbar. \quad (9.38)$$

Die Formulierung (9.38) sagt aus, dass die Energie  $E$  eines Systems, welches für die Zeitspanne  $\Delta t$  existiert, z.B. ein Atom dessen Lebensdauer im angeregten Zustand durch  $\Delta t$  gegeben ist, nur auf  $\Delta E$  genau bestimmt ist. Diese Relation legt zum Beispiel die Breite von spektralen Linien eines atomaren Übergangs im Verhältnis zur Lebensdauer des angeregten Zustands des Atoms fest.

## 9.3 Operatoren

Operatoren spielen in der Quantenmechanik eine entscheidende Rolle. Denn jede physikalische Grösse  $f$  wird durch einen entsprechenden Operator  $\hat{f}$  dargestellt. Die Bedeutung von Operatoren im Rahmen der Quantenmechanik, besprechen wir in diesem Abschnitt.

### 9.3.1 Erwartungswerte von Ortskoordinate und Impuls

#### Der Erwartungswert des Impulses in der Ortsraumdarstellung

Wir beginnen mit einer Diskussion der Frage, wie sich der Erwartungswert des Impulses in der Ortsraumdarstellung berechnen lässt.

Wenn wir den Zustand des Teilchens durch die Wellenfunktion  $\phi(p, t)$  im Impulsraum beschreiben, so lässt sich der Erwartungswert des Impulses  $\langle p \rangle$  einfach als Mittelwert von  $p$  zur Wellenfunktion  $\phi(p, t)$  berechnen

$$\langle p \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \phi^*(p, t) p \phi(p, t) dp. \quad (9.39)$$

Wenn der Zustand des Teilchens aber durch die Wellenfunktion  $\psi(x, t)$  im Ortsraum beschrieben wird, so muss folgender Erwartungswert

$$\langle p \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x, t) p \psi(x, t) dx, \quad (9.40)$$

berechnet werden.

Hier stellt sich nun die Frage in welchem Zusammenhang der Impuls  $p$  des Teilchens mit der Wellenfunktion  $\psi(x, t)$  steht. Zur Lösung des Problems gehen wir von der Impulsraumdarstellung aus und gehen dann durch die Fourier-Transformation auf die Ortsraumdarstellung über. In einem ersten Schritt setzen wir für  $\phi(p, t)$  in (9.39) die Fourier-Transformierte ein

$$\langle p \rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} \phi^*(p, t) p \int_{-\infty}^{\infty} \psi(x, t) e^{-ipx/\hbar} dx dp. \quad (9.41)$$

Wir schreiben das Integral über  $x$  mittels partieller Integration um

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi(x, t) e^{-ipx/\hbar} dx = \underbrace{-\psi(x, t) \frac{\hbar}{ip} e^{-ipx/\hbar} \Big|_{-\infty}^{\infty}}_{=0} + \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial x} \frac{\hbar}{ip} e^{-ipx/\hbar} dx. \quad (9.42)$$

Der erste Summand verschwindet, da  $\psi(x, t)$  quadratisch integrierbar (normierbar) ist und somit insbesondere im Unendlichen gegen null strebt. Einsetzen

in (9.41) und Umformen liefert

$$\begin{aligned}
 \langle p \rangle &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \phi^*(p, t) \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial x} e^{-ipx/\hbar} dx dp \\
 &= \int_{-\infty}^{\infty} \underbrace{\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} \phi^*(p, t) e^{-ipx/\hbar} dp}_{=\psi^*(x, t)} \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial x} dx \\
 &= \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x, t) \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \psi(x, t) dx. \tag{9.43}
 \end{aligned}$$

Wir kommen somit zu folgendem Schluss:

In der Ortsraumdarstellung, in der der Zustand eines Teilchens durch die Wellenfunktion  $\psi(x, t)$  beschrieben ist, wird der Erwartungswert des Impulses  $p$  berechnet, indem man in (9.40) den Impuls  $p$  durch den Impulsoperator

$$\hat{p} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \tag{9.44}$$

ersetzt.

### Der Erwartungswert der Ortskoordinate in der Impulsraumdarstellung

Analog können wir nun auch den Erwartungswert der Ortskoordinate  $x$  in der Impulsraumdarstellung berechnen. Wir gehen hier entsprechend von der Ortsraumdarstellung aus und wechseln mittels Fourier-Transformation in die Impulsraumdarstellung

$$\begin{aligned}
 \langle x \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x, t) x \psi(x, t) dx \\
 &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x, t) x \int_{-\infty}^{\infty} \phi(p, t) e^{ipx/\hbar} dp dx. \tag{9.45}
 \end{aligned}$$

Partielle Integration für das Integral über  $p$  liefert

$$\int_{-\infty}^{\infty} \phi(p, t) e^{ipx/\hbar} dp = \underbrace{\phi(p, t) \frac{\hbar}{ix} e^{ipx/\hbar} \Big|_{-\infty}^{\infty}}_{=0} - \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial \phi(p, t)}{\partial p} \frac{\hbar}{ix} e^{ipx/\hbar} dp. \tag{9.46}$$

Der erste Summand verschwindet, da auch  $\phi(p, t)$  quadratisch integrierbar (normierbar) ist und somit insbesondere im Unendlichen gegen null strebt. Einsetzen in (9.45) und Umformen liefert

$$\begin{aligned}
 \langle x \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} \underbrace{\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x, t) e^{ipx/\hbar} dx}_{=\phi^*(p, t)} \left( -\frac{\hbar}{i} \right) \frac{\partial \phi(p, t)}{\partial p} dp \\
 &= \int_{-\infty}^{\infty} \phi^*(p, t) i\hbar \frac{\partial}{\partial p} \phi(p, t) dp. \tag{9.47}
 \end{aligned}$$

Wir fassen zusammen:

In der Impulsraumdarstellung, in der der Zustand eines Teilchens durch die Wellenfunktion  $\phi(p, t)$  beschrieben ist, wird der Erwartungswert der Ortskoordinate  $x$  berechnet, indem man die Ortskoordinate  $x$  in

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \phi^*(p, t) x \phi(p, t) dp \quad (9.48)$$

durch den Ortsoperator

$$\hat{x} = i\hbar \frac{\partial}{\partial p} \quad (9.49)$$

ersetzt.

In der Ortsraumdarstellung ist der Ortsoperator  $\hat{x}$  trivialerweise der Faktor  $x$  und in der Impulsraumdarstellung ist der Impulsoperator  $\hat{p}$  trivialerweise der Faktor  $p$ . In Tab. 9.1 sind die Berechnungen für die Erwartungswerte für die Ortskoordinate  $x$  und den Impuls  $p$  für die Orts- und Impulsraumdarstellung zusammengefasst. Es ist zu bemerken, dass die Operatoren jeweils auf die nachfolgende Funktion wirken und daher die Reihenfolge der Faktoren von entscheidender Bedeutung ist.

### Der Erwartungswert von Potenzen der Ortskoordinate und des Impulses

Entsprechend zu den vorangegangenen Berechnungen in diesem Abschnitt können auch die Erwartungswerte von Potenzen der Ortskoordinate  $x$  und des Impulses  $p$  berechnet werden. Es ergibt sich für den Erwartungswert von Potenzen von  $p$  in der Ortsraumdarstellung

$$\langle p^n \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x, t) \left( \frac{\hbar}{i} \right)^n \frac{\partial^n}{\partial x^n} \psi(x, t) dx \quad (9.50)$$

und entsprechend für den Erwartungswert von Potenzen von  $x$  in der Impulsraumdarstellung

$$\langle x^n \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \phi^*(p, t) (i\hbar)^n \frac{\partial^n}{\partial p^n} \phi(p, t) dp. \quad (9.51)$$

Ortsraumdarstellung	Impulsraumdarstellung
$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x, t) x \psi(x, t) dx$	$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \phi^*(p, t) i\hbar \frac{\partial}{\partial p} \phi(p, t) dp$
$\langle p \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x, t) \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \psi(x, t) dx$	$\langle p \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \phi^*(p, t) p \phi(p, t) dp$

Tab. 9.1: Berechnungen der Erwartungswerte für die Ortskoordinate  $x$  und den Impuls  $p$  in Orts- und Impulsraumdarstellung.

### 9.3.2 Weitere wichtige Operatoren in Ortsraumdarstellung

Bei der Betrachtung von weiteren Beispielen von Operatoren beschränken wir uns auf die Ortsraumdarstellung.

#### Der Ortsoperator in 3D

Wie wir im letzten Abschnitt gesehen haben, ist der Ortsoperator  $\hat{x}$  in Ortsraumdarstellung gleich dem Faktor  $x$ . Entsprechend gilt in drei Dimensionen für den Ortsoperator  $\hat{\vec{r}}$  die folgende einfache Darstellung

$$\hat{\vec{r}} = \begin{pmatrix} \hat{x} \\ \hat{y} \\ \hat{z} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}. \quad (9.52)$$

#### Der Impulsoperator in 3D

Beschreiben wir die Bewegung eines Teilchens im dreidimensionalen Raum in kartesischen Koordinaten, dann ist jeder Impulskomponente ein Operator zugeordnet. Nach (9.44) gilt für die Operatoren  $\hat{p}_x$ ,  $\hat{p}_y$  und  $\hat{p}_z$  der Impulskomponenten

$$\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}, \quad (9.53)$$

$$\hat{p}_y = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y}, \quad (9.54)$$

$$\hat{p}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z}. \quad (9.55)$$

Dem Impulsvektor  $\vec{p} = (p_x, p_y, p_z)$  ist also ein Impulsoperator  $\hat{\vec{p}} = (\hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{p}_z)$  zugeordnet. Wenn man ihn auf eine Wellenfunktion anwendet, so resultiert ein Vektor.

Die Erwartungswerte der Impulskomponenten  $p_x$ ,  $p_y$  und  $p_z$  lassen sich berechnen durch

$$\langle p_x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x, y, z, t) \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \psi(x, y, z, t) dx dy dz, \quad (9.56)$$

$$\langle p_y \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x, y, z, t) \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y} \psi(x, y, z, t) dx dy dz, \quad (9.57)$$

$$\langle p_z \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x, y, z, t) \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z} \psi(x, y, z, t) dx dy dz. \quad (9.58)$$

#### Der Hamilton-Operator

Aus der klassischen Mechanik ist die Hamilton-Funktion  $H$  bekannt. Sie entspricht der Gesamtenergie  $E$  eines Systems ausgedrückt als Funktion der verallgemeinerten Koordinaten  $q_k$  und der dazu kanonisch konjugierten Impulse  $p_k$ . Der *Hamilton-Operator*  $\hat{H}$  ist die zugehörige quantenmechanische Grösse.

Wir betrachten als Beispiel die Bewegung eines Teilchens der Masse  $m$  mit den kartesischen Koordinaten  $x$ ,  $y$  und  $z$  im Potential  $V(x, y, z, t)$ . Die konjugierten Impulse sind demzufolge die kartesischen Impulskomponenten  $p_x$ ,  $p_y$  und

$p_z$ . Wir beschränken uns hier auf eine nichtrelativistische Betrachtung. Klassisch gelten die folgenden Beziehungen

$$p_x = m\dot{x}, \quad (9.59)$$

$$p_y = m\dot{y}, \quad (9.60)$$

$$p_z = m\dot{z}. \quad (9.61)$$

Damit lässt sich die kinetische Energie  $E_{\text{kin}}$  schreiben als

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2}m(\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2) = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2). \quad (9.62)$$

Die entsprechende Hamilton-Funktion  $H$  lautet somit

$$H = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + V(x, y, z, t). \quad (9.63)$$

Den entsprechenden Hamilton-Operator  $\hat{H}$  in Ortsraumdarstellung erhalten wir, indem wir die Impulskomponenten  $p_x$ ,  $p_y$  und  $p_z$  durch die entsprechenden Impulsoperatoren  $\hat{p}_x$ ,  $\hat{p}_y$  und  $\hat{p}_z$  in Ortsraumdarstellung ersetzen. Mit (9.53), (9.54) und (9.55) ergibt sich somit für den Hamilton-Operator  $\hat{H}$

$$\hat{H} = \frac{1}{2m}\left(\frac{\hbar}{i}\right)^2 \underbrace{\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)}_{=\Delta} + V(x, y, z, t), \quad (9.64)$$

wobei  $\Delta$  den *Laplace-Operator* bezeichnet. Die potentielle Energie  $V(x, y, z, t)$  ist kein Differentialoperator, da sie die Impulskomponenten nicht enthält. Sie wirkt als Faktor.

Der Erwartungswert der Hamilton-Funktion  $H$  ist gegeben durch

$$\begin{aligned} \langle H \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x, y, z, t) \hat{H} \psi(x, y, z, t) dx dy dz \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x, y, z, t) \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(x, y, z, t)\right) \psi(x, y, z, t) dx dy dz. \end{aligned} \quad (9.65)$$

### Der Bahndrehimpulsoperator

Der (klassische) Bahndrehimpulsvektor  $\vec{L}$  eines Teilchens bzgl. des Ursprungs ist definiert als

$$\vec{L} = \begin{pmatrix} L_x \\ L_y \\ L_z \end{pmatrix} = \vec{r} \times \vec{p} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} p_x \\ p_y \\ p_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} yp_z - zp_y \\ zp_x - xp_z \\ xp_y - yp_x \end{pmatrix}, \quad (9.66)$$

wobei  $\vec{r}$  den Ortsvektor und  $\vec{p}$  den Impulsvektor bezeichnen. Zum Bahndrehimpulsoperator gelangen wir nun, indem wir für jede Impulskomponente den

entsprechenden Operator einsetzen. Die Ortskoordinaten bleiben als Faktoren stehen, da wir in der Ortsraumdarstellung rechnen. Es gilt

$$\hat{\vec{L}} = \begin{pmatrix} \hat{L}_x \\ \hat{L}_y \\ \hat{L}_z \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{i} \begin{pmatrix} y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \\ z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \\ x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \end{pmatrix}. \quad (9.67)$$

Beim Wasserstoffatom bewegt sich das Elektron im Zentralpotential des Kerns (siehe Kapitel 11). Es zeigt sich, dass diese Bewegung eines Teilchens im Zentralpotential einfacheitshalber in Kugelkoordinaten behandelt wird. Aus diesem Grund geben wir hier den Bahndrehimpulsoperator zusätzlich auch in Kugelkoordinaten an. Man erhält für den Bahndrehimpulsoperator  $\hat{\vec{L}}$  in Kugelkoordinaten

$$\hat{\vec{L}} = \begin{pmatrix} \hat{L}_x \\ \hat{L}_y \\ \hat{L}_z \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{i} \begin{pmatrix} -\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \vartheta} - \frac{\cos \vartheta \cos \varphi}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \\ \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \vartheta} - \frac{\cos \vartheta \sin \varphi}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \\ \frac{\partial}{\partial \varphi} \end{pmatrix}. \quad (9.68)$$

Wir beweisen die Richtigkeit dieses Ausdrucks indem wir auf die kartesischen Koordinaten zurückrechnen. Die Umrechnung zwischen kartesischen Koordinaten und Kugelkoordinaten lautet (siehe Abb. 9.4)

$$x = r \sin \vartheta \cos \varphi, \quad (9.69)$$

$$y = r \sin \vartheta \sin \varphi, \quad (9.70)$$

$$z = r \cos \vartheta. \quad (9.71)$$

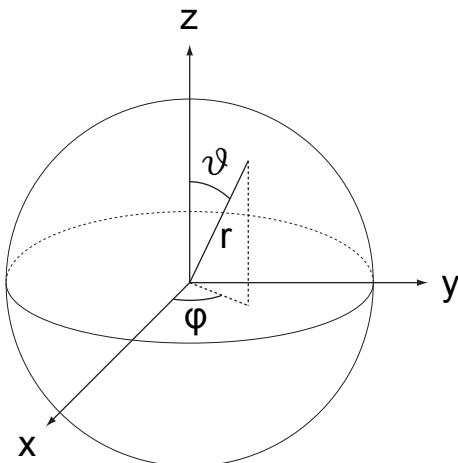


Abb. 9.4: Illustration des Zusammenhangs zwischen den kartesischen Koordinaten  $x, y, z$  und den Kugelkoordinaten  $r, \varphi, \vartheta$ .

i) Für die Anwendung von  $\hat{L}_x$  auf  $\psi = \psi(x, y, z, t)$  erhalten wir

$$\begin{aligned}
\hat{L}_x \psi &= \frac{\hbar}{i} \left( -\sin \varphi \frac{\partial \psi}{\partial \vartheta} - \frac{\cos \vartheta \cos \varphi}{\sin \vartheta} \frac{\partial \psi}{\partial \varphi} \right) \\
&= \frac{\hbar}{i} \left( -\sin \varphi \left( \frac{\partial \psi}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial \vartheta} + \frac{\partial \psi}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial \vartheta} + \frac{\partial \psi}{\partial z} \frac{\partial z}{\partial \vartheta} \right) \right. \\
&\quad \left. - \frac{\cos \vartheta \cos \varphi}{\sin \vartheta} \left( \frac{\partial \psi}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial \varphi} + \frac{\partial \psi}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial \varphi} + \frac{\partial \psi}{\partial z} \frac{\partial z}{\partial \varphi} \right) \right) \\
&= \frac{\hbar}{i} \left( -\sin \varphi \left( \frac{\partial \psi}{\partial x} r \cos \vartheta \cos \varphi + \frac{\partial \psi}{\partial y} r \cos \vartheta \sin \varphi - \frac{\partial \psi}{\partial z} r \sin \vartheta \right) \right. \\
&\quad \left. - \frac{\cos \vartheta \cos \varphi}{\sin \vartheta} \left( -\frac{\partial \psi}{\partial x} r \sin \vartheta \sin \varphi + \frac{\partial \psi}{\partial y} r \sin \vartheta \cos \varphi + 0 \right) \right) \\
&= \frac{\hbar}{i} \left( -\frac{\partial \psi}{\partial y} \underbrace{(r \cos \vartheta \sin^2 \varphi + r \cos \vartheta \cos^2 \varphi)}_{=z} + \frac{\partial \psi}{\partial z} \underbrace{r \sin \vartheta \sin \varphi}_{=y} \right) \\
&= \frac{\hbar}{i} \left( y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \psi. \tag{9.72}
\end{aligned}$$

ii) Für die y-Komponente des Bahndrehimpulsoperators  $\hat{L}_y$  gilt

$$\begin{aligned}
\hat{L}_y \psi &= \frac{\hbar}{i} \left( \cos \varphi \frac{\partial \psi}{\partial \vartheta} - \frac{\cos \vartheta \sin \varphi}{\sin \vartheta} \frac{\partial \psi}{\partial \varphi} \right) \\
&= \frac{\hbar}{i} \left( \cos \varphi \left( \frac{\partial \psi}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial \vartheta} + \frac{\partial \psi}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial \vartheta} + \frac{\partial \psi}{\partial z} \frac{\partial z}{\partial \vartheta} \right) \right. \\
&\quad \left. - \frac{\cos \vartheta \sin \varphi}{\sin \vartheta} \left( \frac{\partial \psi}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial \varphi} + \frac{\partial \psi}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial \varphi} + \frac{\partial \psi}{\partial z} \frac{\partial z}{\partial \varphi} \right) \right) \\
&= \frac{\hbar}{i} \left( \cos \varphi \left( \frac{\partial \psi}{\partial x} r \cos \vartheta \cos \varphi + \frac{\partial \psi}{\partial y} r \cos \vartheta \sin \varphi - \frac{\partial \psi}{\partial z} r \sin \vartheta \right) \right. \\
&\quad \left. - \frac{\cos \vartheta \sin \varphi}{\sin \vartheta} \left( -\frac{\partial \psi}{\partial x} r \sin \vartheta \sin \varphi + \frac{\partial \psi}{\partial y} r \sin \vartheta \cos \varphi + 0 \right) \right) \\
&= \frac{\hbar}{i} \left( \frac{\partial \psi}{\partial x} \underbrace{(r \cos \vartheta \cos^2 \varphi + r \cos \vartheta \sin^2 \varphi)}_{=z} - \frac{\partial \psi}{\partial z} \underbrace{r \sin \vartheta \cos \varphi}_{=x} \right) \\
&= \frac{\hbar}{i} \left( z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \psi. \tag{9.73}
\end{aligned}$$

iii) Für die z-Komponente des Bahndrehimpulsoperators  $\hat{L}_z$  gilt

$$\begin{aligned}
 \hat{L}_z\psi &= \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi} \psi \\
 &= \frac{\hbar}{i} \left( \frac{\partial \psi}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial \varphi} + \frac{\partial \psi}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial \varphi} + \frac{\partial \psi}{\partial z} \frac{\partial z}{\partial \varphi} \right) \\
 &= \frac{\hbar}{i} \left( -\frac{\partial \psi}{\partial x} \underbrace{r \sin \vartheta \sin \varphi}_{=y} + \frac{\partial \psi}{\partial y} \underbrace{r \sin \vartheta \cos \varphi}_{=x} \right) \\
 &= \frac{\hbar}{i} \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi.
 \end{aligned} \tag{9.74}$$

Diese Ausdrücke stimmen mit (9.67) überein, womit die Richtigkeit von (9.68) bewiesen ist.

### Bemerkung

Das Plancksche Wirkungsquantum  $\hbar$  hat die Dimension des Bahndrehimpulses. In der Quantenmechanik wird deshalb der Bahndrehimpuls oft in Einheiten von  $\hbar$  angegeben, sodass in den Formeln für den Bahndrehimpuls der Faktor  $\hbar$  entfällt.

### 9.3.3 Eigenschaften von Operatoren in der Quantenmechanik

Wir haben bisher an diversen Beispielen erörtert, wie eine physikalische Grösse  $f$  in der Quantenmechanik durch einen entsprechenden Operator  $\hat{f}$  dargestellt wird. In Tab. 9.2 sind die kennengelernten Operatoren in der Ortsraumdarstellung nochmals zusammengefasst. Wir definieren nun zum Abschluss dieses Abschnitts allgemein was man unter einem Operator in der Quantenmechanik versteht und gehen auf seine Eigenschaften ein.

Physikalische Grösse	klassisch	Operator
Ortsvektor	$\vec{r} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$	$\hat{\vec{r}} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$
Impulsvektor	$\vec{p} = \begin{pmatrix} p_x \\ p_y \\ p_z \end{pmatrix}$	$\hat{\vec{p}} = \frac{\hbar}{i} \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x} \\ \frac{\partial}{\partial y} \\ \frac{\partial}{\partial z} \end{pmatrix}$
Hamilton-Funktion	$H = E = \frac{p^2}{2m} + V(x, y, z)$	$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(x, y, z)$
Bahndrehimpulsvektor	$\vec{L} = \begin{pmatrix} yp_z - zp_y \\ zp_x - xp_z \\ xp_y - yp_x \end{pmatrix}$	$\hat{\vec{L}} = \frac{\hbar}{i} \begin{pmatrix} y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \\ z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \\ x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \end{pmatrix}$

Tab. 9.2: Quantenmechanische Operatoren in der Ortsraumdarstellung zu verschiedenen physikalischen Grössen.

**Definition 9.5** Ein *quantenmechanischer Operator*  $\hat{F}$  ist definiert durch die Bedingung, dass für eine Funktion  $\psi(x, t) \in L^2$  gilt

$$\hat{F}\psi = \varphi(x, t) \in L^2. \quad (9.75)$$

Dabei bezeichnet  $L^2$  den Raum der quadratisch integrierbaren Funktionen (siehe Definition 9.1).

Quantenmechanische Operatoren besitzen folgende Eigenschaften:

### 1. Linearität

Eine erste Eigenschaft quantenmechanischer Operatoren ist die Linearität:

**Definition 9.6** Sei  $\hat{F}$  ein Operator, so heisst  $\hat{F}$  *linear* falls gilt

$$\hat{F}(\psi_1(x, t) + \psi_2(x, t)) = \hat{F}\psi_1(x, t) + \hat{F}\psi_2(x, t), \quad (9.76)$$

$$\hat{F}(c\psi(x, t)) = c\hat{F}\psi(x, t) \text{ mit } c \in \mathbb{C}. \quad (9.77)$$

### 2. Distributivgesetz

Quantenmechanische Operatoren erfüllen zudem das Distributivgesetz.

**Definition 9.7** Seien  $\hat{F}$  und  $\hat{G}$  zwei Operatoren, so lautet das *Distributivgesetz*

$$(\hat{F} + \hat{G})\psi(x, t) = \hat{F}\psi(x, t) + \hat{G}\psi(x, t). \quad (9.78)$$

### 3. Assoziativgesetz

Quantenmechanische Operatoren erfüllen ebenfalls das Assoziativgesetz.

**Definition 9.8** Seien  $\hat{F}$  und  $\hat{G}$  zwei Operatoren, so lautet das *Assoziativgesetz*

$$(\hat{F}\hat{G})\psi(x, t) = \hat{F}(\hat{G}\psi(x, t)). \quad (9.79)$$

### 4. Kommutativgesetz

Quantenmechanische Operatoren kommutieren im Allgemeinen **nicht**. Bevor wir die Definition des Kommutativgesetzes angeben, führen wir den Begriff des Kommutators ein.

**Definition 9.9** Seien  $\hat{F}$  und  $\hat{G}$  zwei Operatoren, so ist der *Kommutator*  $[\hat{F}, \hat{G}]$  definiert als

$$[\hat{F}, \hat{G}] = \hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F}. \quad (9.80)$$

Mit Hilfe dieser Definition 9.9 formulieren wir das Kommutativgesetz.

**Definition 9.10** Zwei Operatoren  $\hat{F}$  und  $\hat{G}$  kommutieren falls der entsprechende Kommutator verschwindet, d.h.

$$[\hat{F}, \hat{G}] = 0. \quad (9.81)$$

Ist der Kommutator ungleich null, so kommutieren die beiden Operatoren nicht.

Wir betrachten dazu einige Beispiele. Als erstes betrachten wir die zu den Funktionen  $x p_x$  und  $p_x x$  gehörenden Operatoren  $\hat{x} \hat{p}_x$  und  $\hat{p}_x \hat{x}$  in der Ortsraumdarstellung. Anwendung auf  $\psi = \psi(x, y, z, t)$  ergibt

$$\hat{x} \hat{p}_x \psi = x \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial x}, \quad (9.82)$$

$$\hat{p}_x \hat{x} \psi = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} (x \psi) = \frac{\hbar}{i} \left( \psi + x \frac{\partial \psi}{\partial x} \right). \quad (9.83)$$

Damit folgt

$$(\hat{x} \hat{p}_x - \hat{p}_x \hat{x}) \psi = i\hbar \psi. \quad (9.84)$$

Diese Gleichung gilt unabhängig von der Wellenfunktion  $\psi$ , auf welche die Operatoren wirken. D.h. für den Kommutator der beiden Operatoren  $\hat{x}$  und  $\hat{p}_x$  gilt

$$[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar. \quad (9.85)$$

In diesem Beispiel verschwindet der Kommutator nicht, d.h. die beiden Operatoren  $\hat{x}$  und  $\hat{p}_x$  kommutieren nicht. Es sei bemerkt, dass die Operatorgleichung (9.85) ganz allgemein für kanonisch konjugierte Variablen gilt.

Im Gegensatz gibt es auch Operatoren, deren Kommutator verschwindet. Zum Beispiel gilt für die Anwendung der Operatoren  $\hat{x}$  und  $\hat{p}_y$  auf die Wellenfunktion  $\psi = \psi(x, y, z, t)$  in der Ortsraumdarstellung

$$[\hat{x}, \hat{p}_y] \psi = (\hat{x} \hat{p}_y - \hat{p}_y \hat{x}) \psi = x \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial y} - \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y} (x \psi) = 0. \quad (9.86)$$

Das Nichtverschwinden eines Kommutators hat (wie wir in Abschnitt 9.5.4 präzisieren und beweisen werden) folgende Bedeutung: Die Erwartungswerte nicht kommutierender Operatoren können nicht gleichzeitig mit beliebiger Genauigkeit bestimmt werden.

Diese Eigenschaft ist, wie wir auch im Zusammenhang mit der Heisenbergschen Unschärferelation (siehe Abschnitt 9.2) gesehen haben, ein wichtiger Aspekt der Quantenmechanik. In der klassischen Physik beobachten wir dieses Phänomen nie: Klassische Messgrößen kommutieren immer und sind dementsprechend gleichzeitig beliebig genau bestimbar. Es fällt jedoch auf, dass der Kommutator der Operatoren  $\hat{x}$  und  $\hat{p}_x$  für  $\hbar \rightarrow 0$  verschwindet. In diesem Grenzfall können dann  $x$  und  $p_x$  beliebig genau bestimmt werden. In diesem Grenzfall strebt auch die de Broglie-Wellenlänge

$\lambda = h/p$  gegen null, so dass keine Beugungerscheinungen mehr auftreten. Insbesondere verschwindet auch die rechte Seite der Heisenbergschen Unschärferelation (9.37). Aus diesen Gründen kann die klassische Mechanik als Grenzfall der Quantenmechanik für  $\hbar \rightarrow 0$  betrachtet werden.

Am Beispiel der verschiedenen Komponenten des Bahndrehimpulses zeigt sich, dass nicht nur Operatoren, die kanonisch konjugierten Variablen entsprechen, nicht kommutieren. Für die Anwendung des Kommutators der Operatoren  $\hat{L}_x$  und  $\hat{L}_y$  auf die Wellenfunktion  $\psi = \psi(x, y, z, t)$  erhält man

$$\begin{aligned} [\hat{L}_x, \hat{L}_y]\psi &= \frac{\hbar^2}{i^2} \left( \left( y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \left( z \frac{\partial\psi}{\partial x} - x \frac{\partial\psi}{\partial z} \right) \right. \\ &\quad \left. - \left( z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \left( y \frac{\partial\psi}{\partial z} - z \frac{\partial\psi}{\partial y} \right) \right) \\ &= \frac{\hbar^2}{i^2} \left( \left( yz \frac{\partial^2\psi}{\partial z \partial x} + y \frac{\partial\psi}{\partial y} - xy \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} + xy \frac{\partial^2\psi}{\partial y \partial z} \right) \right. \\ &\quad \left. - \left( zy \frac{\partial^2\psi}{\partial x \partial z} - z^2 \frac{\partial^2\psi}{\partial x \partial y} - xy \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} + xz \frac{\partial^2\psi}{\partial z \partial y} + x \frac{\partial\psi}{\partial y} \right) \right) \\ &= \frac{\hbar^2}{i^2} \left( y \frac{\partial\psi}{\partial x} - x \frac{\partial\psi}{\partial y} \right) \\ &= i\hbar \hat{L}_z \psi. \end{aligned} \tag{9.87}$$

Analog ergibt sich

$$[\hat{L}_y, \hat{L}_z] = i\hbar \hat{L}_x, \tag{9.88}$$

$$[\hat{L}_z, \hat{L}_x] = i\hbar \hat{L}_y. \tag{9.89}$$

Dies bedeutet, dass es nicht möglich ist, dass zwei verschiedene Komponenten des Bahndrehimpulses gleichzeitig beliebig genau bestimmt werden können.

## 5. Reelle Erwartungswerte

Operatoren in der Quantenmechanik haben reelle Erwartungswerte, da physikalisch messbare Größen, sogenannte *Observable*<sup>2</sup>, reell sind. Beispiele für Observable sind Ortskoordinaten, Impuls, Bahndrehimpuls, Energie oder allgemein reelle Funktionen von Orts- und Impulskoordinaten.

Ein Operator  $\hat{F}$ , der einer Observablen  $F(x, p)$  entspricht, muss demzufolge folgende Bedingung erfüllen

$$\langle F(x, p) \rangle = \langle F(x, p) \rangle^*, \tag{9.90}$$

d.h. der Erwartungswert muss gleich seinem konjugiert Komplexen sein. Für den Operator  $\hat{F}$  gilt daher

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x, t) \hat{F} \psi(x, t) dx = \int_{-\infty}^{\infty} \psi(x, t) \hat{F}^* \psi^*(x, t) dx. \tag{9.91}$$

---

<sup>2</sup>In anderen Worten: Der Begriff Observable ist ein anderer Ausdruck für eine physikalische Messgröße.

Operatoren, die diese Bedingung erfüllen, werden nach Charles Hermite *hermitesche oder selbstadjungierte Operatoren* genannt. Es ergibt sich also folgende Schlussfolgerung:

Jeder Observablen  $F$  entspricht ein hermitescher Operator  $\hat{F}$ .

Als Beispiel betrachten wir den Impulsoperator  $\hat{p}_x$  zur Observablen  $p_x$  und zeigen, dass  $\hat{p}_x$  hermitesch ist. Es gilt

$$\begin{aligned} \langle p_x \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x, t) \hat{p}_x \psi(x, t) dx \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x, t) \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial x} dx \\ &\stackrel{\text{PI}}{=} \underbrace{\frac{\hbar}{i} \psi^*(x, t) \psi(x, t) \Big|_{-\infty}^{\infty}}_{=0} - \int_{-\infty}^{\infty} \psi \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi^*(x, t)}{\partial x} dx \\ &= \langle p_x \rangle^*, \end{aligned} \quad (9.92)$$

womit gezeigt ist, dass der Impulsoperator  $\hat{p}_x$  hermitesch ist. PI steht für partielle Integration.

## 6. Erzeugung eines hermiteschen Operators

Es stellt sich heraus, dass Operatoren zu Observablen nicht automatisch hermitesch sind. Als Beispiel betrachten wir dazu die Funktionen  $F_1 = xp_x$  und  $F_2 = p_x x$ . Sie sind als Produkt aus Ortskoordinate und Impuls physikalisch deutbare Funktionen und demzufolge Observablen. Die Berechnung der Erwartungswerte  $\langle xp_x \rangle$  und  $\langle p_x x \rangle$  zeigt jedoch, dass weder der Operator  $\hat{F}_1 = \hat{x} \hat{p}_x$  noch der Operator  $\hat{F}_2 = \hat{p}_x \hat{x}$  hermitesch ist. Zudem erhält man für  $F_1$  und  $F_2$  unterschiedliche Erwartungswerte.

Es ist jedoch möglich, diese Operatoren zu „hermitesieren“. In unserem Beispiel ist die Hermitesierung relativ einfach: Der zu  $\hat{F}_1$  und  $\hat{F}_2$  gehörende hermitesche Operator lautet

$$\hat{F} = \frac{1}{2} (\hat{x} \hat{p}_x + \hat{p}_x \hat{x}). \quad (9.93)$$

Im Allgemeinen kann diese Aufgabe der Hermitesierung jedoch relativ kompliziert sein.

## 9.4 Das zweite Postulat: Die Schrödinger-Gleichung

Ist die Wellenfunktion  $\psi(x, y, z, t)$  eines Teilchens bekannt, so ist der Zustand des Teilchens vollständig charakterisiert. Insbesondere ist es möglich die Erwartungswerte beliebiger Observablen auszurechnen und somit das Verhalten des Teilchens in einem Experiment vorauszusagen. Es stellt sich nun die Frage: Wie bestimmt man die Wellenfunktion  $\psi(x, y, z, t)$  eines Teilchens?

Die Antwort auf diese Frage lieferte Schrödinger im Jahr 1926:

**Postulat 2** Die Wellenfunktion  $\psi(x, y, z, t)$  ist eine Lösung der Differentialgleichung

$$\hat{H}\psi(x, y, z, t) = i\hbar \frac{\partial\psi(x, y, z, t)}{\partial t}. \quad (9.94)$$

Diese Gleichung wird nach Schrödinger die **zeitabhängige Schrödinger-Gleichung** genannt.

Die Dynamik eines quantenmechanischen Systems wird durch die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung bestimmt. Die Schrödinger-Gleichung ist ein weiteres Postulat der Quantenmechanik und kann nicht hergeleitet oder bewiesen werden.

Für ein Teilchen der Masse  $m$ , das sich mit nichtrelativistischer Geschwindigkeit in einem Potential  $V(x, y, z, t)$  bewegt, nimmt die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung mit (9.64) folgende Form an

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta\psi(x, y, z, t) + V(x, y, z, t)\psi(x, y, z, t) = i\hbar \frac{\partial\psi(x, y, z, t)}{\partial t}. \quad (9.95)$$

In der Quantenmechanik tritt die Schrödinger-Gleichung an die Stelle der Newtonschen Bewegungsgleichung der klassischen Mechanik. Wir verdeutlichen diesen Zusammenhang hier an einem Beispiel.

Ein Teilchen der Masse  $m$  bewege sich entlang der x-Achse in einem Potential  $V(x)$ . Die Newtonsche Bewegungsgleichung kann geschrieben werden in der Form

$$\frac{d}{dt}p = F = -\frac{\partial V}{\partial x}. \quad (9.96)$$

Die Quantenmechanik erlaubt nur statistische Aussagen in Form von berechneten Erwartungswerten. Demzufolge würde die entsprechende Gleichung in der Quantenmechanik folgende Gestalt annehmen

$$\frac{d}{dt} \langle p \rangle = \left\langle -\frac{\partial V}{\partial x} \right\rangle. \quad (9.97)$$

*Herleitung:*

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle p \rangle &= \frac{d}{dt} \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x, t) \hat{p} \psi(x, t) dx \\ &= \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dt} \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x, t) \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial x} dx \\ &= \frac{\hbar}{i} \int_{-\infty}^{\infty} \left( \frac{\partial \psi^*(x, t)}{\partial t} \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial x} + \psi^*(x, t) \frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial x} \right) dx \end{aligned} \quad (9.98)$$

Die Schrödinger-Gleichung und das konjugiert Komplexe der Schrödinger-Gleichung für unser Beispiel lauten

$$i\hbar \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x, t)}{\partial x^2} + V(x)\psi(x, t), \quad (9.99)$$

$$-i\hbar \frac{\partial \psi^*(x, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi^*(x, t)}{\partial x^2} + V(x)\psi^*(x, t). \quad (9.100)$$

Einsetzen in (9.98) liefert

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt} \langle p \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi^*(x, t)}{\partial x^2} + V(x) \psi^*(x, t) \right) \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial x} dx \\
&\quad + \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x, t) \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x, t)}{\partial x^2} - V(x) \psi(x, t) \right) dx \\
&\stackrel{\text{PI}}{=} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial \psi^*(x, t)}{\partial x} \frac{\partial^2 \psi(x, t)}{\partial x^2} dx + \int_{-\infty}^{\infty} V(x) \psi^*(x, t) \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial x} dx \\
&\quad - \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial \psi^*(x, t)}{\partial x} \frac{\partial^2 \psi(x, t)}{\partial x^2} dx - \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x, t) \frac{\partial}{\partial x} (V(x) \psi(x, t)) dx \\
&= \int_{-\infty}^{\infty} V(x) \psi^*(x, t) \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial x} dx - \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x, t) V(x) \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial x} dx \\
&\quad - \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x, t) \frac{\partial V(x)}{\partial x} \psi(x, t) dx \\
&= \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x, t) \left( -\frac{\partial V(x)}{\partial x} \right) \psi(x, t) dx \\
&= \left\langle -\frac{\partial V}{\partial x} \right\rangle. \tag{9.101}
\end{aligned}$$

### Stationäre Lösungen

Wir betrachten ein Teilchen der Masse  $m$ , das sich mit nichtrelativistischer Geschwindigkeit in einem Potential  $V(x, y, z, t)$  bewegt.

**Definition 9.11** Ein Zustand, der dadurch gekennzeichnet ist, dass die Wahrscheinlichkeit  $\psi^*(x, t)\psi(x, t)dx$  das Teilchen zwischen  $x$  und  $x+dx$  anzutreffen nicht von der Zeit  $t$  abhängt, heißt **stationärer Zustand**.

Ein Beispiel dafür ist die bereits mehrfach erwähnte ebene, harmonische Materiewelle

$$\psi(x, t) = A e^{i(px-Et)/\hbar}. \tag{9.102}$$

Allgemein hat ein stationärer Zustand die Form

$$\psi(x, t) = u(x) e^{-iEt/\hbar}. \tag{9.103}$$

In drei Dimensionen gilt

$$\psi(x, y, z, t) = u(x, y, z) e^{-iEt/\hbar}. \tag{9.104}$$

$E$  ist die totale Energie des Teilchens, welche bei nichtrelativistischer Behandlung die Summe aus kinetischer und potentieller Energie ist

$$E = E_{\text{kin}} + V(x, y, z, t) = \frac{p^2}{2m} + V(x, y, z, t). \tag{9.105}$$

Wir setzen nun den Ansatz (9.104) in die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung (9.94) ein, um herauszufinden, unter welchen Bedingungen sie eine Lösung ist

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta(u(x,y,z)e^{-iEt/\hbar}) + V(x,y,z,t)u(x,y,z)e^{-iEt/\hbar} \\ = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}(u(x,y,z)e^{-iEt/\hbar}). \end{aligned} \quad (9.106)$$

$u(x,y,z)$  ist eine Funktion der Ortskoordinaten allein, sodass

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta u(x,y,z) + V(x,y,z,t)u(x,y,z)\right)e^{-iEt/\hbar} = u(x,y,z)i\hbar\frac{\partial}{\partial t}e^{-iEt/\hbar}. \quad (9.107)$$

Wenn sich das Teilchen in einem zeitunabhängigen Potential  $V(x,y,z)$  bewegt und somit die Gesamtenergie  $E$  konstant ist ( $\partial E/\partial t = 0$ ) gilt

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta u(x,y,z) + V(x,y,z)u(x,y,z) = Eu(x,y,z). \quad (9.108)$$

Diese Gleichung bestimmt die zeitunabhängige Funktion  $u(x,y,z)$ .

Ein Teilchen ist also in einem stationären Zustand, wenn seine Bewegung in einem zeitlich konstanten Potential  $V(x,y,z)$  stattfindet. Für die Funktion  $u(x,y,z)$  gilt dann die *zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung*

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta u(x,y,z) + V(x,y,z)u(x,y,z) = Eu(x,y,z). \quad (9.109)$$

#### 9.4.1 Eigenschaften der Lösungen

Lösungen der Schrödinger-Gleichung in einer Dimension besitzen folgende Eigenschaften (gelten auch in drei Dimensionen):

##### 1. Normierbarkeit

Bei physikalischen Problemen müssen die Lösungen  $\psi(x,t)$  normierbar sein

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x,t)\psi(x,t)dx < \infty. \quad (9.110)$$

Da die Schrödinger-Gleichung linear und homogen ist, darf man eine Lösung mit einem Normierungsfaktor multiplizieren. In Übereinstimmung mit (9.2) wählen wir den Normierungsfaktor jeweils so, dass

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x,t)\psi(x,t)dx = 1. \quad (9.111)$$

Im Fall stationärer Zustände ist  $\psi(x,t) = u(x)e^{-iEt/\hbar}$ , so dass

$$\int_{-\infty}^{\infty} u^*(x)u(x)dx = 1. \quad (9.112)$$

## 2. Verhalten im Unendlichen

Aus der Normierungsbedingung folgt, dass  $\psi(x, t)$  und  $u(x)$  mit  $x \rightarrow \pm\infty$  genügend rasch gegen null streben müssen. Dasselbe gilt auch für die Ableitungen nach  $x$ .

## 3. Stetigkeit und Eindeutigkeit

$\psi(x, t)$  und  $\partial\psi(x, t)/\partial x$  müssen für alle  $x$  stetig, eindeutig und endlich sein. Dasselbe gilt auch für  $u(x)$  und  $\partial u(x)/\partial x$ .

Diese Eigenschaften garantieren zum Beispiel, dass die Aufenthaltswrscheinlichkeit und der Impuls eines Teilchens kontinuierlich mit den Koordinaten variieren.

## 4. Superpositionsprinzip

Da die Schrödinger-Gleichung linear und homogen ist, ist eine beliebige Linearkombination von Lösungen ebenfalls eine Lösung. D.h. sind zum Beispiel  $\psi_1$  und  $\psi_2$  Lösungen der Schrödinger-Gleichung, so ist  $\psi = a\psi_1 + b\psi_2$  ebenfalls eine Lösung.

### Ausnahmefälle

Es kommt vor, dass idealisierte Beispiele und Grenzfälle einige dieser Eigenschaften nicht erfüllen. Wir geben hier zwei bekannte Beispiele an:

- Die ebene harmonische Materiewelle  $\psi(x, t) = Ae^{i(px - Et)/\hbar}$  erfüllt die Normierungsbedingung und das geforderte Verhalten im Unendlichen nicht. Dies entspricht dem Grenzfall, bei dem Teilchen vollständig im Raum delokalisiert sind, ihre Position also völlig unbestimmt ist.
- Lösungen für physikalisch unrealistische Randbedingungen wie z.B. für das Teilchen im Potentialtopf mit unendlich hohen Wänden (siehe Abschnitt 9.1.1) erfüllen die Stetigkeitsbedingungen nicht. In jeder physikalisch realistischen Situation, z.B. wenn ein Elektron durch endlich grosse elektrische Felder in einem Quantenpunkt lokalisiert ist, hat ein Potentialtopf eine endliche Höhe.

### 9.4.2 Beispiele von Lösungen der Schrödinger-Gleichung

Wir berechnen nun Lösungen der Schrödinger-Gleichung für einige grundlegende physikalische Probleme.

#### Bewegung im zeitlich und räumlich konstanten Potential

Wir betrachten ein nichtrelativistisches Teilchen, das sich längs der x-Achse bewegen kann und dessen potentielle Energie  $V_0$  räumlich und zeitlich konstant ist. Nach der klassischen Mechanik bewegt sich das Teilchen dann mit einem beliebigen, konstanten Impuls von links nach rechts oder von rechts nach links oder es bleibt irgendwo in Ruhe. Wir wollen nun herausfinden wie ein solches Problem quantenmechanisch gelöst wird.

Da das Potential  $V_0$  zeitunabhängig ist, kommt die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung (9.109) zur Anwendung

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} u(x) + V_0 u(x) = E u(x). \quad (9.113)$$

Wir wählen den folgenden Ansatz

$$u(x) = e^{ikx}. \quad (9.114)$$

Einsetzen in (9.113) liefert

$$\frac{\hbar^2}{2m} k^2 + V_0 = E. \quad (9.115)$$

Daraus ergibt sich

$$k_{1,2} = \pm \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (E - V_0)}. \quad (9.116)$$

Somit nimmt die Funktion  $u(x)$  folgende Form an

$$u(x) = A e^{ikx} + B e^{-ikx} \text{ mit } k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (E - V_0)}. \quad (9.117)$$

Die vollständige Wellenfunktion  $\psi(x, t)$  lautet

$$\psi(x, t) = u(x) e^{-iEt/\hbar} = \left( A e^{ikx} + B e^{-ikx} \right) e^{-iEt/\hbar}. \quad (9.118)$$

Mit  $E = \hbar\omega$  und  $k = \sqrt{2m(E - V_0)}/\hbar$  ist  $\psi(x, t)$  die Superposition einer links- mit einer rechtslaufenden harmonischen Welle

$$\psi(x, t) = A e^{i(kx - \omega t)} + B e^{i(-kx - \omega t)}. \quad (9.119)$$

Nach de Broglie gilt  $k = p/\hbar = mv/\hbar$  und mit  $E_{\text{kin}} = mv^2/2$  gilt  $k = \sqrt{2mE_{\text{kin}}}/\hbar$ . Der Vergleich mit (9.116) führt auf  $E_{\text{kin}} = E - V_0$ , was bestätigt, dass  $E$  der Gesamtenergie des Teilchens entspricht. Für die Wellenfunktion  $\psi(x, t)$  eines Teilchens mit konstantem längs der positiven x-Achse gerichteten Impuls  $p$  gilt dementsprechend

$$\psi(x, t) = A e^{i(px - Et)/\hbar}. \quad (9.120)$$

Die Wahrscheinlichkeitsdichte  $\psi^*(x, t)\psi(x, t)$  nimmt dabei den konstanten Wert  $A^2$  an. Demzufolge ist diese Wellenfunktion nicht normierbar. In diesem Fall kann die Konstante  $A$  so gewählt werden, dass sie die konstante Dichte der Teilchen entlang der  $x$ -Koordinate angibt.

### Teilchen im Potentialtopf

Wir lösen nun das in Abschnitt 9.1.1 besprochene physikalische Problem eines Teilchens in einem Potentialtopf mit der Schrödinger-Gleichung. D.h. wir betrachten ein Teilchen der Masse  $m$ , das sich längs der x-Achse bewegt, jedoch zwischen den Koordinaten 0 und  $L$  lokalisiert ist. Das Potential  $V(x)$  hat dementsprechend die Form (siehe Abb. 9.1)

$$V(x) = \begin{cases} 0, & 0 \leq x \leq L, \\ \infty, & \text{sonst.} \end{cases} \quad (9.121)$$

Da das Potential zeitunabhängig ist, gilt die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} u(x) + V(x)u(x) = Eu(x). \quad (9.122)$$

Für  $x < 0$  und  $x > L$  ist wegen  $V(x) = \infty$   $u(x) = 0$ . Für  $0 \leq x \leq L$  nimmt die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung folgende Form an

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} u(x) = Eu(x). \quad (9.123)$$

Wir wählen wieder den Ansatz

$$u(x) = e^{ikx}. \quad (9.124)$$

Einsetzen in 9.123 liefert

$$\frac{\hbar^2}{2m} k^2 = E. \quad (9.125)$$

Daraus ergibt sich

$$k_{1,2} = \pm \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}. \quad (9.126)$$

Somit nimmt die Funktion  $u(x)$  folgende Form an

$$u(x) = A e^{ikx} + B e^{-ikx} \text{ mit } k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}, \quad (9.127)$$

wobei  $A$  und  $B$  die Amplituden der rechts bzw. links laufenden Wellen beschreiben. Die Berücksichtigung der Randbedingungen führt analog zu den Ausführungen in Abschnitt 9.1.1 auf die folgende Lösung<sup>3</sup>

$$\psi_n(x, t) = u_n(x) e^{-iE_n t/\hbar} = \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right) e^{-iE_n t/\hbar}, & 0 \leq x \leq L, \\ 0, & \text{sonst,} \end{cases} \quad (9.128)$$

---

<sup>3</sup>Der Faktor  $i$  ist ein nichtrelevanter Phasenfaktor und wurde deshalb gegenüber der Formulierung (9.14) vernachlässigt.

wobei die (diskreten) Energiewerte  $E_n$  gegeben sind durch

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\pi}{L} \right)^2 n^2 \text{ mit } n \in \mathbb{N}. \quad (9.129)$$

Die Wellenfunktionen (9.128) erfüllen nicht alle Bedingungen, die man an eine Lösung der Schrödinger-Gleichung stellt, denn die Ableitung der Wellenfunktion nach  $x$  bei  $x = 0$  und  $x = L$  ist unstetig. Dies ist eine Folge davon, dass das betrachtete Potential zu unphysikalischen Randbedingungen führt. Wie wir im nächsten Abschnitt sehen werden, tritt diese Schwierigkeit beim Potentialtopf mit endlicher Tiefe  $V_0$  nicht auf. Trotzdem sind die Wellenfunktionen (9.128) durchaus sinnvoll, wenn man sie als Grenzfall  $V_0 \rightarrow \infty$  betrachtet.

### Teilchen im endlichen Potentialtopf

Wir kommen nun vom Spezialfall  $V_0 = \infty$  zum allgemeinen Fall  $V_0 \neq \infty$ . Wir betrachten ein Teilchen mit Masse  $m$ , das sich in einem zeitlich konstanten Potential

$$V(x) = \begin{cases} 0, & |x| < a, \\ V_0, & |x| \geq a, \end{cases} \quad (9.130)$$

welches die Gestalt eines symmetrischen Topfes der Tiefe  $V_0$  hat (siehe Abb. 9.5), bewegt. Die Gesamtenergie des Teilchens sei  $E$ .

Wir betrachten zuerst die *klassischen* Erwartungen und unterscheiden dabei die Fälle  $E < V_0$  und  $E > V_0$ :

1.  $E < V_0$ : Da die kinetische Energie positiv sein muss, kann sich das Teilchen nur innerhalb des Topfes aufhalten. Es bewegt sich zwischen den Umkehrpunkten  $\pm a$  hin und her.
2.  $E > V_0$ : Das Teilchen kann den Topf durchqueren und sich auch ausserhalb desselben aufhalten.

Wir kommen nun zur **quantenmechanischen** Behandlung für den Fall dass  $E < V_0$ , d.h. wenn das Teilchen im Potentialtopf lokalisiert ist. Wir unterteilen die x-Achse in drei Bereiche I, II und III (siehe Abb. 9.5) für die wir die zeitunabhängige (Potential ist zeitunabhängig) Schrödinger-Gleichung separat lösen.

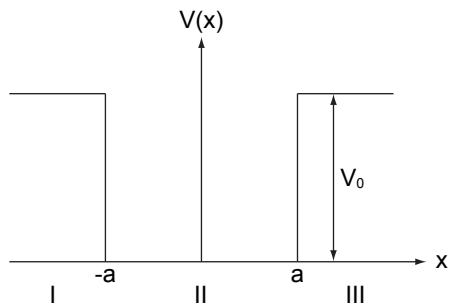


Abb. 9.5: Das Potential  $V(x)$  in Abhängigkeit von  $x$  für ein Teilchen im endlichen Potentialtopf. Die x-Achse wird für die Berechnungen in drei Teilgebiete I, II und III unterteilt.

- In der Region I nimmt das Potential den Wert  $V_0$  an und daher lautet die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} u_I(x) + V_0 u_I(x) = E u_I(x). \quad (9.131)$$

Die Lösung dieser Gleichung ist

$$u_I(x) = A_1 e^{k'x} + A'_1 e^{-k'x} \text{ mit } k' = \sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}}. \quad (9.132)$$

Da die Lösung für  $x \rightarrow -\infty$  endlich sein muss gilt  $A'_1 = 0$  und wir erhalten

$$u_I(x) = A_1 e^{k'x} \text{ mit } k' = \sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}}. \quad (9.133)$$

- In der Region II verschwindet das Potential und daher lautet die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} u_{II}(x) = E u_{II}(x). \quad (9.134)$$

Die Lösung dieser Gleichung ist

$$u_{II}(x) = A_2 e^{ikx} + A'_2 e^{-ikx} \text{ mit } k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}. \quad (9.135)$$

- Analog zu Region I ergibt sich für die Region III die Lösung

$$u_{III}(x) = A'_3 e^{-k'x} \text{ mit } k' = \sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}}. \quad (9.136)$$

Aus den Stetigkeitsbedingungen für die Wellenfunktion und deren Ableitung nach  $x$  an den Stellen  $x = \pm a$  ergeben sich die folgenden Gleichungen zur Bestimmung der Amplituden und Energiewerte

$$u_I(-a) = u_{II}(-a) \rightarrow A_1 e^{-k'a} = A_2 e^{-ika} + A'_2 e^{ika}, \quad (9.137)$$

$$\frac{\partial u_I(-a)}{\partial x} = \frac{\partial u_{II}(-a)}{\partial x} \rightarrow k' A_1 e^{-k'a} = ik A_2 e^{-ika} - ik A'_2 e^{ika}, \quad (9.138)$$

$$u_{II}(a) = u_{III}(a) \rightarrow A_2 e^{ika} + A'_2 e^{-ika} = A'_3 e^{-k'a}, \quad (9.139)$$

$$\frac{\partial u_{II}(a)}{\partial x} = \frac{\partial u_{III}(a)}{\partial x} \rightarrow ik A_2 e^{ika} - ik A'_2 e^{-ika} = -k' A'_3 e^{-k'a}. \quad (9.140)$$

In Matrixschreibweise lautet dieses Gleichungssystem

$$\begin{pmatrix} e^{-k'a} & 0 & -e^{-ika} & -e^{ika} \\ k' e^{-k'a} & 0 & -i k e^{-ika} & i k e^{ika} \\ 0 & e^{-k'a} & -e^{ika} & -e^{-ika} \\ 0 & k' e^{-k'a} & i k e^{ika} & -i k e^{-ika} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_1 \\ A'_3 \\ A_2 \\ A'_2 \end{pmatrix} = 0. \quad (9.141)$$

Elementare Zeilenumformungen für lineare Gleichungssysteme liefern

$$\underbrace{\begin{pmatrix} e^{-k'a} & 0 & -e^{-ika} & -e^{ika} \\ 0 & e^{-k'a} & -e^{ika} & -e^{-ika} \\ 0 & 0 & (k' - ik) e^{-ika} & (k' + ik) e^{ika} \\ 0 & 0 & (k' + ik) e^{ika} & (k' - ik) e^{-ika} \end{pmatrix}}_{=M} \begin{pmatrix} A_1 \\ A'_3 \\ A_2 \\ A'_2 \end{pmatrix} = 0. \quad (9.142)$$

Nichttriviale Lösungen ergeben sich für  $\det(M) = 0$ . Daraus ergibt sich

$$\frac{(k' - ik)^2}{(k' + ik)^2} = e^{4ika}. \quad (9.143)$$

Wir unterscheiden hier **zwei Fälle**

$$\frac{k' - ik}{k' + ik} = e^{2ika}, \quad (9.144)$$

$$\frac{k' - ik}{k' + ik} = -e^{2ika}, \quad (9.145)$$

die symmetrischen ( $u(x) = u(-x)$ ) und antisymmetrischen ( $u(x) = -u(-x)$ ) Wellenfunktionen entsprechen. Wir berechnen separat die Amplituden der Wellenfunktionen in den drei Regionen und die sich daraus ergebenden möglichen Energiewerte.

### 1. Antisymmetrischer Fall

Wir setzen  $A'_2 \equiv C$  und bestimmen mit (9.142) schrittweise die weiteren Amplituden. Für  $A_2$  erhalten wir mit (9.144)

$$A_2 = -C \frac{k' + ik}{k' - ik} e^{2ika} = -C. \quad (9.146)$$

Wir erhalten also für den ersten Fall für den Bereich II antisymmetrische Wellenfunktionen. Daher nennen wir diesen Fall *antisymmetrisch*. Für  $A'_3$  und  $A_1$  ergibt sich

$$A'_3 = \frac{A_2 e^{ika} + A'_2 e^{-ika}}{e^{-k'a}} = -C \frac{e^{ika} - e^{-ika}}{e^{-k'a}} = -2iC \sin(ka) e^{k'a}, \quad (9.147)$$

$$A_1 = -A'_3 = 2iC \sin(ka) e^{k'a}. \quad (9.148)$$

Die Wellenfunktionen für die drei Bereiche I, II und III nehmen dementsprechend die folgende Form an

$$u_I(x) = 2iC \sin(ka) e^{k'(a+x)}, \quad (9.149)$$

$$u_{II}(x) = -Ce^{ikx} + Ce^{-ikx} = -2iC \sin(kx), \quad (9.150)$$

$$u_{III}(x) = -2iC \sin(ka) e^{k'(a-x)}. \quad (9.151)$$

Die verbleibende Unbekannte  $C$  erhalten wir aus der Normierungsbedingung. Es gilt

$$\begin{aligned} 1 &= \int_{-\infty}^{-a} |u_I(x)|^2 dx + \int_{-a}^a |u_{II}(x)|^2 dx + \int_a^{\infty} |u_{III}(x)|^2 dx \\ &= \int_{-\infty}^{-a} 4C^2 \sin^2(ka) e^{2k'(a+x)} dx + \int_{-a}^a 4C^2 \sin^2(kx) dx \\ &\quad + \int_a^{\infty} 4C^2 \sin^2(ka) e^{2k'(a-x)} dx \\ &= \frac{4C^2 \sin^2(ka)}{2k'} + \frac{4C^2}{k} (ka - \sin(ka) \cos(ka)) + \frac{4C^2 \sin^2(ka)}{2k'} \\ &= 4C^2 \left( \frac{\sin^2(ka)}{k'} + \frac{ka - \sin(ka) \cos(ka)}{k} \right). \end{aligned} \quad (9.152)$$

Daraus ergibt sich für die Konstante  $C$

$$C = \frac{1}{2} \left( \frac{\sin^2(ka)}{k'} + \frac{ka - \sin(ka) \cos(ka)}{k} \right)^{-1/2}. \quad (9.153)$$

Damit ist die Wellenfunktion für das Teilchen im endlichen Potentialtopf im antisymmetrischen Fall bestimmt.

Es bleibt noch die Frage zu klären, welche Energiewerte für das Teilchen erlaubt sind. Wir formen dazu die Gleichung (9.144) um, sodass wir eine transzendente Gleichung erhalten, die wir graphisch lösen können. In einem ersten Schritt ersetzen wir  $k$  und  $k'$  in (9.144) durch die Ausdrücke in (9.133) und (9.135). Wir erhalten somit

$$\begin{aligned} e^{2i\sqrt{2mE}a/\hbar} &= \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)} - i\sqrt{2mE}}{\sqrt{2m(V_0 - E)} + i\sqrt{2mE}} \\ &= \frac{(\sqrt{2m(V_0 - E)} - i\sqrt{2mE})^2}{2mV_0} \\ &= 1 - \frac{2E}{V_0} - i\frac{\sqrt{4E(V_0 - E)}}{V_0}. \end{aligned} \quad (9.154)$$

Wir schreiben nun auch die linke Seite der Gleichung als Summe von Real- und Imaginärteil

$$\cos(2\sqrt{2mE}a/\hbar) + i \sin(2\sqrt{2mE}a/\hbar) = 1 - \frac{2E}{V_0} - i\frac{\sqrt{4E(V_0 - E)}}{V_0}. \quad (9.155)$$

Gleichsetzen der Real- bzw. Imaginärteile ergibt folgendes Gleichungssystem

$$\cos(2\sqrt{2mE}a/\hbar) = 1 - \frac{2E}{V_0}, \quad (9.156)$$

$$\sin(2\sqrt{2mE}a/\hbar) = -\frac{\sqrt{4E(V_0 - E)}}{V_0}. \quad (9.157)$$

Wir benützen die Additionstheoreme  $\cos(2x) = 1 - 2\sin^2 x$  und  $\sin(2x) = 2\sin x \cos x$  und erhalten

$$2\sin^2(\sqrt{2mE}a/\hbar) = \frac{2E}{V_0}, \quad (9.158)$$

$$2\sin(\sqrt{2mE}a/\hbar)\cos(\sqrt{2mE}a/\hbar) = -\frac{\sqrt{4E(V_0 - E)}}{V_0}. \quad (9.159)$$

Division von (9.159) durch (9.158) ergibt

$$-\cot(\sqrt{2mE}a/\hbar) = \frac{\sqrt{E(V_0 - E)}}{E}. \quad (9.160)$$

Wir führen nun die Konstante  $\xi \equiv \sqrt{2mV_0}a/\hbar$  ein. Damit ergibt sich das folgende Resultat (siehe Gl. (9.135))

$$-\cot(ka) = \frac{\sqrt{\xi^2 - (ka)^2}}{ka} \text{ mit } k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}. \quad (9.161)$$

Dies ist die zu Beginn erwähnte transzendenten Gleichung, die wir nun graphisch lösen. Dazu setzen wir  $z \equiv ka$  und tragen die Funktionen  $f_1^a(z) = -\cot z$  und  $f_2^a(z) = \sqrt{\xi^2 - z^2}/z$  auf (siehe Abb. 9.6). Die erlaubten Werte von  $z$  ergeben sich aus den Schnittpunkten dieser beiden Kurven. Die Anzahl antisymmetrischer Lösungen  $n_a$  hängt von  $\xi$  ab. Dabei gilt folgende Gesetzmässigkeit: Wenn

$$\frac{\pi}{2}(2n_a - 1) < \xi < \frac{\pi}{2}(2n_a + 1), \quad (9.162)$$

dann besitzt (9.161) genau  $n_a$  Lösungen. Insbesondere wird daraus ersichtlich, dass antisymmetrische Lösungen nur dann existieren, wenn  $\xi > \pi/2$ , d.h. wenn gilt

$$\frac{2mV_0a^2}{\hbar^2} > \frac{\pi^2}{4}. \quad (9.163)$$

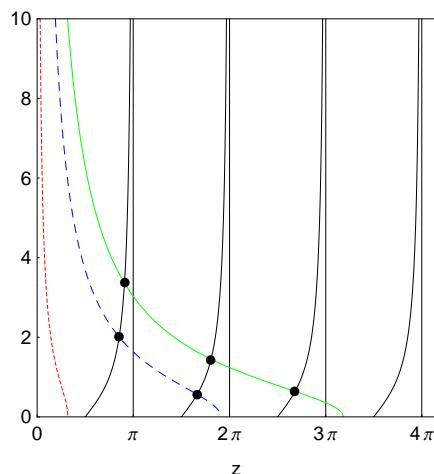


Abb. 9.6: Graphische Lösung der transzendenten Gleichung (9.161) für verschiedene Werte von  $\xi$ . Die Funktion  $f_1^a(z)$  entspricht der schwarzen durchgezogenen Linie, die Funktion  $f_2^a(z)$  ist durch die rot gepunktete ( $\xi_1$ ), blau gestrichelte ( $\xi_2$ ) und grün durchgezogene Linie ( $\xi_3$ ) dargestellt, wobei  $\xi_1 < \xi_2 < \xi_3$ .

Das Potential  $V_0$  muss also einen minimalen Wert aufweisen. Die  $z$  entsprechenden Energiewerte  $E$  ergeben sich aus (siehe Gl. (9.135))

$$E = \frac{k^2 \hbar^2}{2m} = \frac{z^2 \hbar^2}{2ma^2}. \quad (9.164)$$

## 2. Symmetrischer Fall

Da der symmetrische Fall analog zum antisymmetrischen Fall gelöst wird, werden wir uns im Wesentlichen auf die Angabe der Resultate beschränken. Wir setzen wiederum  $A'_2 \equiv C$  und bestimmen mit (9.142) schrittweise die weiteren Amplituden. Für  $A_2$  erhalten wir mit (9.145)

$$A_2 = C. \quad (9.165)$$

Wir erhalten also für den Bereich II symmetrische Wellenfunktionen. Da-her nennen wir diesen Fall *symmetrisch*. Für  $A'_3$  und  $A_1$  ergibt sich

$$A'_3 = 2C \cos(ka) e^{k' a}, \quad (9.166)$$

$$A_1 = -2C \cos(ka) e^{k' a}. \quad (9.167)$$

Die Wellenfunktionen für die drei Bereiche I, II und III nehmen dementsprechend die folgende Form an

$$u_I(x) = -2C \cos(ka) e^{k' a} e^{k'(a+x)}, \quad (9.168)$$

$$u_{II}(x) = 2C \cos(kx), \quad (9.169)$$

$$u_{III}(x) = 2C \cos(ka) e^{k'(a-x)}. \quad (9.170)$$

Die verbleibende Unbekannte  $C$  erhalten wir aus der Normierungsbedingung. Analog zu den Berechnungen beim antisymmetrischen Fall ergibt sich für die Konstante  $C$

$$C = \frac{1}{2} \left( \frac{\cos^2(ka)}{k'} + \frac{ka + \sin(ka) \cos(ka)}{k} \right)^{-1/2}. \quad (9.171)$$

Damit ist die Wellenfunktion für das Teilchen im endlichen Potentialtopf auch im symmetrischen Fall bestimmt. Ebenfalls ergibt sich auf analoge Weise eine transzendente Gleichung zur Bestimmung der Energiewerte

$$\tan(ka) = \frac{\sqrt{\xi^2 - (ka)^2}}{ka} \text{ mit } \xi \equiv \sqrt{2mV_0a/\hbar} \text{ und } k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}. \quad (9.172)$$

Für die graphische Lösung setzen wir wiederum  $z \equiv ka$  und tragen die Funktionen  $f_1^s(z) = \tan z$  und  $f_2^s(z) = \sqrt{\xi^2 - z^2}/z$  auf (siehe Abb. 9.7).

Die erlaubten Werte von  $z$  ergeben sich aus den Schnittpunkten dieser beiden Kurven. Die Anzahl symmetrischer Lösungen  $n_s$  ist gegeben durch

$$n_s = \left\lceil \frac{\xi}{\pi} \right\rceil, \quad (9.173)$$

wobei  $\lceil \dots \rceil$  auf die nächsthöhere ganze Zahl runden. Somit existiert für  $\xi > 0$  im Gegensatz zum antisymmetrischen Fall auf jeden Fall mindestens eine Lösung. Die  $z$  entsprechenden Energiewerte  $E$  ergeben sich wiederum aus (9.164).

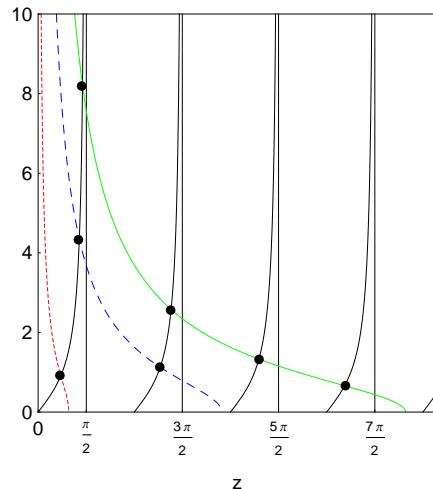


Abb. 9.7: Graphische Lösung der transzendenten Gleichung (9.172) für verschiedene Werte von  $\xi$ . Die Funktion  $f_1^s(z)$  entspricht der schwarzen durchgezogenen Linie, die Funktion  $f_2^s(z)$  ist durch die rot gepunktete ( $\xi_1$ ), blau gestrichelte ( $\xi_2$ ) und grün durchgezogene Linie ( $\xi_3$ ) dargestellt, wobei  $\xi_1 < \xi_2 < \xi_3$ .

Zum Abschluss formulieren wir einige **Schlussfolgerungen** und zusammenfassende Bemerkungen:

- Fassen wir die beiden Fälle zusammen, so ergeben sich für ein festes Potential  $V_0$  und damit für ein festes  $\xi$

$$\left\lfloor \frac{2\xi}{\pi} \right\rfloor + 1 \quad (9.174)$$

diskrete Zustände, die das Teilchen besetzen kann. [...] runden auf die nächstkleinere ganze Zahl ab. Zum Beispiel ergeben sich für ein Potential mit  $\xi = 5$ : 4 Zustände, 2 antisymmetrische und 2 symmetrische.

- Die symmetrischen und antisymmetrischen Zustände wechseln einander mit wachsender Energie und Knotenzahl<sup>4</sup> ab. Die Knotenzahl im symmetrischen Grundzustand ist null und steigt bei jedem höheren Zustand um eins. Sie bietet daher eine Möglichkeit, die Zustände zu nummerieren.
- In Abb. 9.8 ist eine numerische Lösung der Schrödinger-Gleichung für die Wellenfunktionen für die Knotenzahlen  $k$  von 0 bis 4 dargestellt.
- Im Vergleich zu den zu Beginn aufgeführten klassischen Betrachtungen ergibt sich folgender wichtiger Unterschied: Auch bei  $E < V_0$  besteht eine nichtverschwindende Wahrscheinlichkeit das Teilchen ausserhalb des Topfes (in den Gebieten I und III) anzutreffen.

### Der Tunneleffekt

Wir betrachten ein Teilchen mit kinetischer Energie  $E$ , welches auf eine Potentialbarriere der Höhe  $V_0 > E$  und der Breite  $L$  trifft (siehe Abb. 9.9). Nach den Regeln der klassischen Physik kann das Teilchen die Barriere nicht überwinden.

<sup>4</sup>Die Knotenzahl entspricht der Anzahl Nullstellen der Wellenfunktion

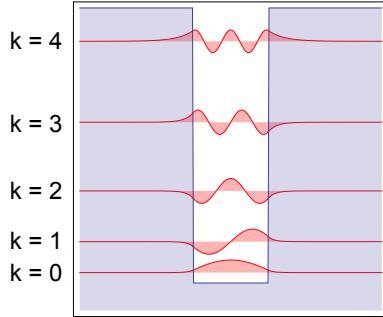


Abb. 9.8: Numerische Lösung der Schrödinger-Gleichung für die Wellenfunktionen für die Knotenzahlen  $k$  von 0 bis 4.

Quantenmechanisch kann ein Teilchen jedoch eine Potentialbarriere durchdringen und sich auf der anderen Seite der Barriere weiter fortbewegen. Auf diesen quantenmechanischen Effekt, den sogenannten *Tunneleffekt*, gehen wir in diesem Abschnitt genauer ein.

Der Tunneleffekt wurde in zahlreichen Experimenten verifiziert, z.B. beim radioaktiven Zerfall oder in elektronischen Tunneldioden. Der Tunneleffekt wird z.B. im Rastertunnelmikroskop (siehe Abschnitt 7.2.3), welches zur Abbildung der Oberfläche verwendet werden kann, auch technisch angewandt. Dessen Funktionsweise beruht darauf, dass es für Elektronen möglich ist die Potentialbarriere zwischen der abtastenden Spitze und der zu untersuchenden Oberfläche einer Probe zu überwinden.

Das Ziel der folgenden Rechnung ist es, die sogenannte *Transmissionswahrscheinlichkeit*, auch *Transmissionskoeffizient* genannt, eines Teilchens durch eine Potentialbarriere zu bestimmen. Die Definition lautet folgendermassen:

**Definition 9.12** Die *Transmissionswahrscheinlichkeit*  $T$  ist definiert als der transmittierte Teilchenfluss  $S_{\text{trans}}$  geteilt durch den einfallenden Teilchenfluss  $S_{\text{ein}}$  und ist damit ein Mass für die Stärke des Tunneleffekts

$$T = \frac{S_{\text{trans}}}{S_{\text{ein}}}. \quad (9.175)$$

Der Teilchenfluss  $S$  ist dabei gegeben durch

$$S = |u(x)|^2 v, \quad (9.176)$$

d.h. als Produkt von Wahrscheinlichkeitsdichte  $|u(x)|^2$  und Teilchengeschwindigkeit  $v$ .

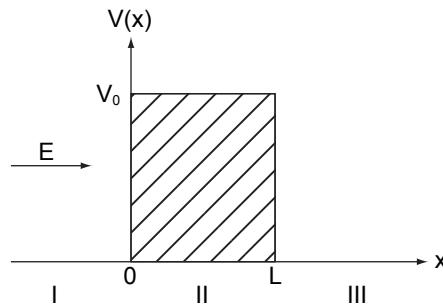


Abb. 9.9: Ein Teilchen mit kinetischer Energie  $E$  trifft auf eine Potentialbarriere der Höhe  $V_0 > E$  und der Breite  $L$ .

Wir beginnen unsere Berechnung, indem wir die x-Achse in drei Bereiche I, II und III unterteilen (siehe Abb. 9.9), für die wir die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung (Potential ist zeitunabhängig) separat lösen

$$\text{I: } -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} u_I(x) = E u_I(x), \quad (9.177)$$

$$\text{II: } -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} u_{\text{II}}(x) + V_0 u_{\text{II}}(x) = E u_{\text{II}}(x), \quad (9.178)$$

$$\text{III: } -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} u_{\text{III}}(x) = E u_{\text{III}}(x). \quad (9.179)$$

Die Lösung für die drei Bereiche lassen sich analog zu den vorangegangenen Beispielen mit Hilfe eines Exponentialansatzes bestimmen. Wir verzichten daher auf eine Herleitung und geben direkt die Lösungen für die Wellenfunktionen  $u_I$ ,  $u_{\text{II}}$  und  $u_{\text{III}}$  in den drei Bereichen an

$$\text{I: } u_I(x) = \underbrace{A e^{i k_I x}}_{\substack{\text{einfallende} \\ \text{Welle}}} + \underbrace{B e^{-i k_I x}}_{\substack{\text{reflektierte} \\ \text{Welle}}} \quad \text{mit } k_I = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}, \quad (9.180)$$

$$\text{II: } u_{\text{II}}(x) = \underbrace{C e^{k_{\text{II}} x} + D e^{-k_{\text{II}} x}}_{\substack{\text{zerfallende Wellenfunktion} \\ \text{in der Barriere}}} \quad \text{mit } k_{\text{II}} = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar}, \quad (9.181)$$

$$\text{III: } u_{\text{III}}(x) = \underbrace{F e^{i k_{\text{III}} x}}_{\substack{\text{rechtslaufende} \\ \text{Welle}}} + \underbrace{G e^{-i k_{\text{III}} x}}_{\substack{\text{linkslaufende} \\ \text{Welle}}} \quad \text{mit } k_{\text{III}} = k_I = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}. \quad (9.182)$$

Es ist zu bemerken, dass im Bereich III aufgrund der betrachteten Situation (Teilchen kommt von links) nur eine rechtslaufende Welle existieren kann und daher  $G = 0$  ist. Die anderen Koeffizienten  $A, B, C, D$  und  $F$  ergeben sich aus den Stetigkeitsbedingungen bei  $x = 0$  und  $x = L$  für die Wellenfunktion und deren Ableitung nach  $x$ . Bevor wir die Koeffizienten  $A, B, C, D$  und  $F$  aus diesen Stetigkeitsbedingungen berechnen, gehen wir zurück zu unserem ursprünglichen Ziel, der Bestimmung der Transmissionswahrscheinlichkeit  $T$ . Mit (9.180) und (9.182) ergibt sich nach Definition 9.12 der folgende Ausdruck

$$T = \frac{S_{\text{trans}}}{S_{\text{ein}}} = \frac{|u_{\text{III}}(x)|^2 v_{\text{III}}}{|u_{\text{I,ein}}(x)|^2 v_{\text{I}}} = \frac{FF^*}{AA^*}, \quad (9.183)$$

wobei  $u_{\text{I,ein}}(x)$  den einfallenden Anteil der Wellenfunktion  $u_I(x)$  bezeichnet. Außerdem haben wir im letzten Schritt verwendet, dass  $v_{\text{I}} = v_{\text{III}}$ , da sich das Teilchen in beiden Regionen I und III im potentialfreien Raum bewegt und beim Tunnelprozess keine kinetische Energie verliert. Demzufolge genügt es das Verhältnis  $A/F$  aus den Stetigkeitsbedingungen zu bestimmen. Diese sind gegeben

durch

$$u_I(0) = u_{II}(0) \rightarrow A + B = C + D, \quad (9.184)$$

$$u_{II}(L) = u_{III}(L) \rightarrow Ce^{k_{II}L} + De^{-k_{II}L} = Fe^{ik_I L}, \quad (9.185)$$

$$\frac{\partial u_I}{\partial x}(0) = \frac{\partial u_{II}}{\partial x}(0) \rightarrow Aik_I - Bik_I = Ck_{II} - Dk_{II}, \quad (9.186)$$

$$\frac{\partial u_{II}}{\partial x}(L) = \frac{\partial u_{III}}{\partial x}(L) \rightarrow Ck_{II}e^{k_{II}L} - Dk_{II}e^{-k_{II}L} = Fik_Ie^{ik_I L}. \quad (9.187)$$

In Matrixschreibweise lautet dieses Gleichungssystem

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 & -1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & e^{k_{II}L} & e^{-k_{II}L} & -e^{ik_I L} \\ ik_I & -ik_I & -k_{II} & k_{II} & 0 \\ 0 & 0 & k_{II}e^{k_{II}L} & -k_{II}e^{-k_{II}L} & -ik_Ie^{ik_I L} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A \\ B \\ C \\ D \\ F \end{pmatrix} = 0. \quad (9.188)$$

Elementare Zeilenumformungen für lineare Gleichungssysteme liefern

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 & -1 & -1 & 0 \\ 0 & -2ik_I & -k_{II} + ik_I & k_{II} + ik_I & 0 \\ 0 & 0 & e^{k_{II}L} & e^{-k_{II}L} & -e^{ik_I L} \\ 0 & 0 & 0 & -2k_{II}e^{-k_{II}L} & (-ik_I + k_{II})e^{ik_I L} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A \\ B \\ C \\ D \\ F \end{pmatrix} = 0. \quad (9.189)$$

Wir drücken nun mit (9.189) Schritt für Schritt die Koeffizienten  $A$ ,  $B$ ,  $C$  und  $D$  durch den Koeffizient  $F$  aus, um dann schliesslich zum Verhältnis  $A/F$  zu gelangen. Für den Koeffizient  $D$  ergibt sich

$$D = \left( -\frac{ik_I}{2k_{II}} + \frac{1}{2} \right) e^{(ik_I+k_{II})L} F. \quad (9.190)$$

Damit erhalten wir für den Koeffizient  $C$

$$\begin{aligned} C &= -e^{-2k_{II}L} D + e^{(ik_I-k_{II})L} F \\ &= \left( \frac{ik_I}{2k_{II}} + \frac{1}{2} \right) e^{(ik_I-k_{II})L} F. \end{aligned} \quad (9.191)$$

Für den Koeffizient  $B$  resultiert

$$\begin{aligned} B &= \left( -\frac{k_{II}}{2ik_I} + \frac{1}{2} \right) C + \left( \frac{k_{II}}{2ik_I} + \frac{1}{2} \right) D \\ &= \left( \left( -\frac{k_{II}}{4ik_I} + \frac{ik_I}{4k_{II}} \right) e^{(ik_I-k_{II})L} + \left( \frac{k_{II}}{4ik_I} - \frac{ik_I}{4k_{II}} \right) e^{(ik_I+k_{II})L} \right) F. \end{aligned} \quad (9.192)$$

Schlussendlich erhalten wir daraus für das Verhältnis  $A/F$

$$\begin{aligned} \frac{A}{F} &= -\frac{B}{F} + \frac{C}{F} + \frac{D}{F} \\ &= \left( \frac{k_{II}}{4ik_I} - \frac{ik_I}{4k_{II}} \right) e^{(ik_I-k_{II})L} + \left( -\frac{k_{II}}{4ik_I} + \frac{ik_I}{4k_{II}} \right) e^{(ik_I+k_{II})L} \\ &\quad + \left( \frac{ik_I}{2k_{II}} + \frac{1}{2} \right) e^{(ik_I-k_{II})L} + \left( -\frac{ik_I}{2k_{II}} + \frac{1}{2} \right) e^{(ik_I+k_{II})L} \\ &= \left( \frac{1}{2} - \frac{i}{4} \left( \frac{k_{II}}{k_I} - \frac{k_I}{k_{II}} \right) \right) e^{(ik_I-k_{II})L} + \left( \frac{1}{2} + \frac{i}{4} \left( \frac{k_{II}}{k_I} - \frac{k_I}{k_{II}} \right) \right) e^{(ik_I+k_{II})L}. \end{aligned} \quad (9.193)$$

Wir vereinfachen diesen Ausdruck, indem wir folgende zwei Annahmen tätigen:

1. Die Teilchenenergie  $E$  sei klein gegenüber der Höhe der Potentialbarriere  $V_0$ , d.h.  $E \ll V_0$ . Damit ergibt sich:  $k_{II} \gg k_I$  und daraus

$$\frac{k_{II}}{k_I} - \frac{k_I}{k_{II}} \sim \frac{k_{II}}{k_I}. \quad (9.194)$$

2. Für die Barrierefreie  $L$  sei  $k_{II}L \gg 1$ , d.h. wir betrachten breite Barrieren. Daraus folgt

$$e^{k_{II}L} \gg e^{-k_{II}L}. \quad (9.195)$$

Mit diesen beiden Annahmen (9.194) und (9.195) vereinfacht sich der Ausdruck (9.193) für das Verhältnis  $A/F$  folgendermassen

$$\frac{A}{F} = \left( \frac{1}{2} + \frac{ik_{II}}{4k_I} \right) e^{(ik_I+k_{II})L}. \quad (9.196)$$

Einsetzen in (9.183) liefert für die Transmissionswahrscheinlichkeit

$$\begin{aligned} T &= \frac{FF^*}{AA^*} \\ &\sim \left( \frac{1}{2} + \frac{ik_{II}}{4k_I} \right)^{-1} e^{-(ik_I+k_{II})L} \left( \frac{1}{2} - \frac{ik_{II}}{4k_I} \right)^{-1} e^{(-ik_I+k_{II})L} \\ &= \frac{16}{4 + (k_{II}/k_I)^2} e^{-2k_{II}L}. \end{aligned} \quad (9.197)$$

Mit den Ausdrücken  $k_I = \sqrt{2mE}/\hbar$  und  $k_{II} = \sqrt{2m(V_0-E)}/\hbar$  ergibt sich das folgende Schlussresultat

$$T = \frac{16}{3 + V_0/E} e^{-2\sqrt{2m(V_0-E)L}/\hbar}. \quad (9.198)$$

D.h. die Transmissionswahrscheinlichkeit zeigt eine starke exponentielle Abhängigkeit von Teilchenenergie  $E$  und der Breite der Barriere  $L$ .

Um nun eine Vorstellung über die Stärke des Tunneleffekts zu erhalten, betrachten wir das folgende Beispiel: Ein Elektron mit kinetischer Energie  $E = 1$

eV bewegt sich auf eine Potentialbarriere der Höhe  $V_0 = 10$  eV und Breite  $L = 0.5$  nm zu. Wie gross ist die Transmissionswahrscheinlichkeit  $T$ , d.h. die Wahrscheinlichkeit, dass das Elektron die Barriere überwinden kann? Einsetzen der Werte in (9.198) liefert das folgende Ergebnis

$$T = \frac{16}{3 + V_0/E} e^{-2\sqrt{2m(V_0-E)L/\hbar}} = 2.6 \cdot 10^{-7}. \quad (9.199)$$

Das bedeutet, dass selbst für leichte Teilchen und niedrige Barrieren die Transmissionswahrscheinlichkeit  $T$  sehr klein ist. Dennoch ist der Tunneleffekt experimentell beobachtbar und findet, wie bereits zu Beginn des Abschnitts erwähnt, zum Beispiel beim Rastertunnelmikroskop<sup>5</sup> (siehe Abschnitt 7.2.3) seine Anwendung.

Zum Abschluss dieses Abschnitts geben wir das Resultat einer Mathematica Berechnung für die Wellenfunktion (Realteil) und die entsprechende Wahrscheinlichkeitsdichte für die Zahlenwerte  $E = 9$  eV,  $V_0 = 10$  eV und  $L = 0.5$  nm wider (siehe Abb. 9.10). Aus dieser graphischen Darstellung wird ersichtlich, dass die Wellenfunktion vor und nach der Potentialbarriere oszilliert und innerhalb der Barriere exponentiell abfällt. Die Wahrscheinlichkeitsdichte oszilliert ebenfalls vor der Potentialbarriere, da sich dort eine stehende Welle aus einfallender und reflektierter Materiewelle ausbildet. Innerhalb der Barriere fällt die Wahrscheinlichkeitsdichte exponentiell ab und hat nach der Barriere einen konstanten Wert, da sich das Teilchen dort als ebene Welle nur nach rechts ausbreitet.

### Bewegung eines Wellenpakets durch einen Potentialtopf / Potentialbarriere

Wie bereits zuvor diskutiert ergibt sich ein Wellenpaket als Superposition von vielen harmonischen Wellen mit verschiedenen Frequenzen  $\omega$  und Wellenzahlen  $k$  (siehe Abschnitt 6.4). Die verschiedenen Frequenzen  $\omega$  entsprechen verschiedenen Energien  $\hbar\omega$ .

Wir betrachten hier die Bewegung eines Gaußschen Wellenpakets durch einen Potentialtopf der Tiefe  $V_0$  und durch eine Potentialbarriere der Höhe  $V_0$  hindurch. Dieses Problem lässt sich durch Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung (9.94) bearbeiten. Die Berechnung eines solchen Problems lässt sich nur schwierig von Hand bewältigen. Wir geben hier das Resultat einer Computerberechnung wieder, welche von Abraham Goldberg und seinen Mitarbeitern im Jahr 1967 [12] durchgeführt wurde. Diese zeigen, dass sich das Wellenpaket am Potentialtopf und an der Barriere, für den Fall dass die Teilchenenergie sehr viel grösser ist als die Topftiefe oder die Barrierenhöhe ( $\langle E \rangle \gg V_0$ ), im Wesentlichen wie ein klassisches Teilchen verhält. Das Teilchen überwindet die durch die Barriere oder den Topf dargestellte Störung mit hoher Wahrscheinlichkeit und wird nur mit einer niedrigen Wahrscheinlichkeit reflektiert. Für  $\langle E \rangle \ll V_0$  wird das Teilchen sowohl vom Topf als auch von der Barriere reflektiert. Für die Barriere entspricht dies angenähert ebenfalls den klassischen

---

<sup>5</sup>Für das Design des ersten Rastertunnelmikroskops erhielten Gerd Binnig und Heinrich Rohrer 1986 den Nobelpreis.

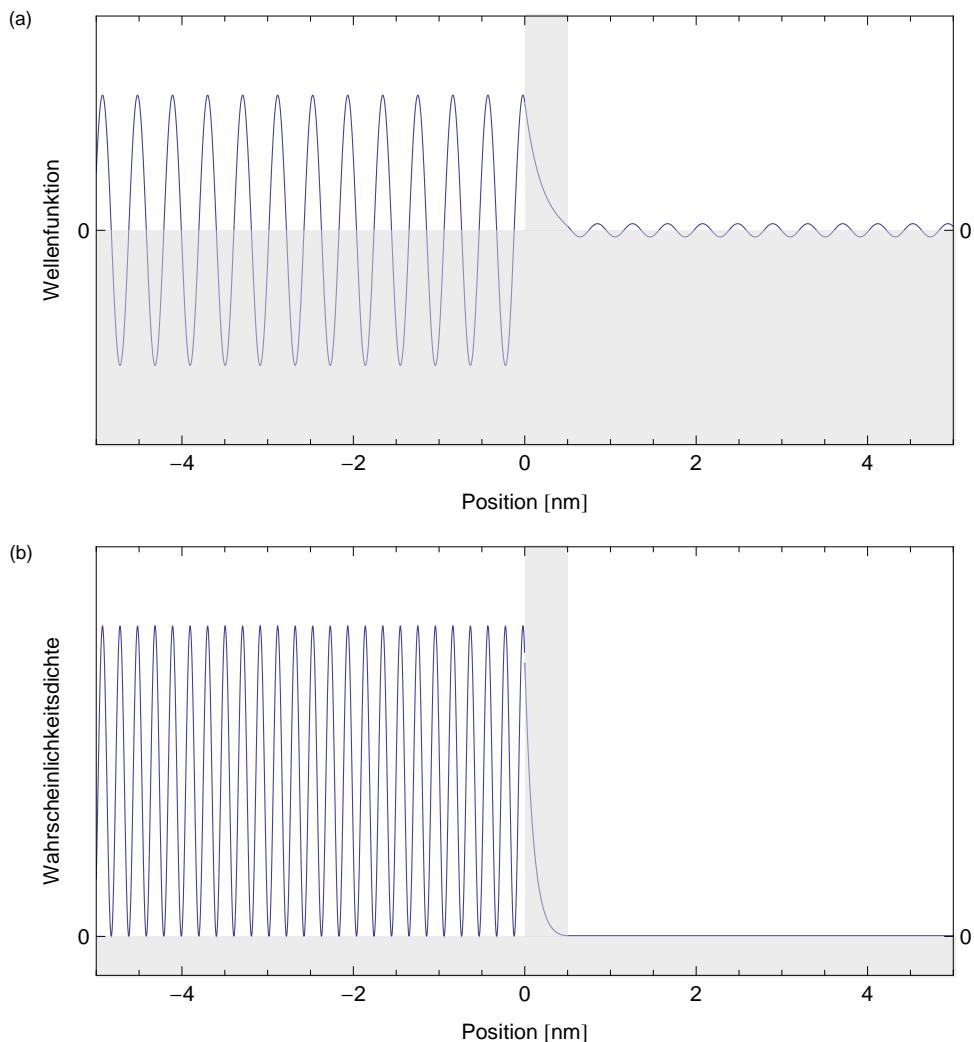


Abb. 9.10: Mathematica Berechnung der (a) Wellenfunktion  $Re[u(x)]$  und (b) Wahrscheinlichkeitsdichte  $|u(x)|^2$  für ein Elektron, das sich mit einer kinetischen Energie  $E = 9$  eV auf eine Potentialbarriere der Höhe  $V_0 = 10$  eV und Breite  $L = 0.5$  nm zubewegt und diese „tunnelt“.

Vorstellungen. Drastische Abweichung vom klassischen Verhalten kommen jedoch zum Vorschein, wenn die Teilchenenergie von ähnlicher Grösse ist wie die Barrierenhöhe oder die Topftiefe (siehe Abb. 9.11). Vergleiche dazu die Ausführungen zum Tunneleffekt im vorangegangenen Abschnitt.

## 9.5 Eigenwerte und Eigenfunktionen von Operatoren

### 9.5.1 Scharfe und unscharfe Werte von Observablen

Wir illustrieren zunächst die Bedeutung von scharfen bzw. unscharfen Observablen anhand von einigen Beispielen und geben anschliessend die genaue mathe-

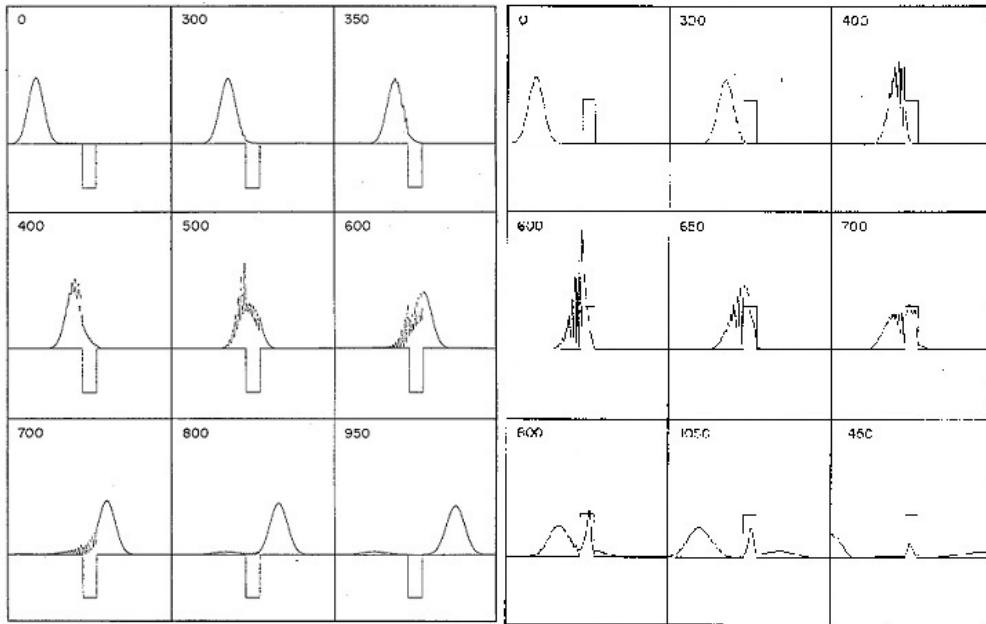


Abb. 9.11: Computerberechnungen für die Bewegung eines Gaußschen Wellenpakets durch einen Potentialtopf (links) und durch eine Potentialbarriere (rechts) für den Fall  $\langle E \rangle = V_0$ . [12]

matische Definition. Bei den Beispielen beziehen wir uns auf die Heisenbergsche Unschärferelation (siehe Abschnitt 9.2).

### Stationäre Zustände

Bei der Bewegung eines Teilchens (Massepunkt) in einem zeitunabhängigen Potential bleibt die Gesamtenergie  $E$  konstant. Zur Messung der Energie steht damit eine beliebig lange Zeitspanne  $\Delta t$  zur Verfügung. Da  $\Delta E \Delta t \sim h$ , also endlich ist, kann die Unschärfe  $\Delta E$  einer Messung der Energie beliebig klein werden. Man sagt in diesem Fall: Die Energie hat den *scharfen* Wert  $E$ .

Zum Beispiel haben wir beim Teilchen im Potentialtopf gesehen (siehe Abschnitte 9.1.1 und 9.4.2), dass die Energie verschiedene scharfe und diskrete Werte  $E_n$  annehmen kann, welche durch die Quantenzahl  $n$  charakterisiert sind.

Bei genauerer Betrachtung findet man jedoch, dass die Schärfe der Differenz zweier Energien eines quantenmechanischen Systems immer durch die Lebensdauer der mit dem Übergang verknüpften Zustände begrenzt ist. Diese Zustände können, wie wir bereits kennengelernt haben, im Prozess der spontanen Emission, hervorgerufen durch die Wechselwirkung mit den Vakuumfluktuationen des elektromagnetischen Feldes, auf einer durch die Einstein-Koeffizienten bestimmten Zeitskala zerfallen.

### Teilchen im räumlich und zeitlich konstanten Potential

Nach Abschnitt 9.4.2 ist die Lösung der Schrödinger-Gleichung für ein Teilchen im räumlich und zeitlich konstanten Potential eine ebene, harmonische Welle

$$\psi(x, t) = Ae^{i(px-Et)/\hbar}. \quad (9.200)$$

Da der Zustand stationär ist, ist die Energie scharf. Im Gegensatz zum Teilchen im Potentialtopf sind die Werte, die sie annehmen kann, jedoch beliebig und nicht diskret.

Die Wahrscheinlichkeitsdichte  $\psi^*(x, t)\psi(x, t)$  ist räumlich (und zeitlich) konstant. D.h. der genaue Aufenthaltsort des Teilchens ist unbestimmt oder mit anderen Worten, die Unschärfe  $\Delta x$  des Ortes ist unendlich. Da  $\Delta p\Delta x \sim \hbar$  endlich ist, verschwindet die Unschärfe  $\Delta p$  des Impulses  $p$ . D.h. neben der Energie  $E$  nimmt auch der Impuls  $p$  einen scharfen Wert an. Auch beim Impuls sind die Werte beliebig und nicht diskret.

### Unscharfe Werte

Im Gegensatz zu diesen Beispielen haben wir bei der Beugung am Spalt (siehe Abschnitt 9.2.1) und beim Gaußschen Wellenpaket (siehe Abschnitt 9.2.2) gesehen, dass sowohl der Ort  $x$  als auch der Impuls  $p$  unscharfe Werte annehmen. Dabei sind die Unschärften  $\Delta x$  und  $\Delta p$  von Ort und Impuls durch die Heisenbergsche Unschärferelation miteinander verknüpft.

### Definition: Der scharfe Wert einer Observablen

Diesen Beispielen folgend geben wir nun eine mathematische Definition an, unter welchen Bedingungen der Erwartungswert  $\langle F \rangle$  einer Observablen  $F$  scharf bestimmt ist.

**Definition 9.13** Für ein Teilchen im Zustand  $\psi(x, t)$  ist der Erwartungswert  $\langle F \rangle$  einer Observablen  $F$  **scharf** bestimmt, wenn bei wiederholter Messung an identisch gleich präparierten Teilchen immer der selbe Wert  $F_0$  resultiert. Mathematisch bedeutet das, dass die Unschärfe  $\Delta F$  verschwinden muss

$$(\Delta F)_\psi = \sqrt{\langle (F - \langle F \rangle)^2 \rangle_\psi} = 0. \quad (9.201)$$

Der Index  $\psi$  soll daran erinnern, dass diese Beziehung für ein Teilchen im Zustand  $\psi(x, t)$  gilt, denn es hängt vom Zustand ab, ob der Erwartungswert einer Observable einen scharfen Wert annimmt oder nicht.

Wir werden nun zeigen, dass sich mit Hilfe des Operatorformalismus eine einfache Bedingung angeben lässt, die erfüllt sein muss, damit der Erwartungswert  $\langle F \rangle_\psi$  einer Observable  $F$  im Zustand  $\psi(x, t)$  einen scharfen Wert besitzt. Wir betrachten diese Observable als Funktion  $F(x, p)$  oder allgemeiner als Funktion  $F(q_k, p_k)$  der verallgemeinerten Koordinaten  $q_k$  und der dazu kanonisch konjugierten Impulse  $p_k$ . Wir betrachten hier stationäre (zeitunabhängige) Zustände und interpretieren die Bildung der Erwartungswerte als Mittelung vieler Messungen an identischen, gleich präparierten Teilchen.

**Satz 9.1** Sei der Zustand jedes betrachteten Teilchens beschrieben durch die Wellenfunktion  $\psi(x, t)$  im Ortsraum, dann gilt: Der Erwartungswert  $\langle F(x, p) \rangle_\psi$  einer Observable  $F(x, p)$  nimmt genau dann den scharfen Wert  $F_0$  an, wenn die Wellenfunktion  $\psi(x, t)$  die folgende Gleichung erfüllt

$$\hat{F}\psi(x, t) = F_0\psi(x, t). \quad (9.202)$$

Die Gleichung (9.202) wird als **Eigenwertgleichung** bezeichnet. Sie besagt, dass sich die Wellenfunktion  $\psi(x, t)$  bis auf den Faktor  $F_0$  reproduziert, wenn man den Operator  $\hat{F}$  auf sie anwendet. Eine Wellenfunktion  $\psi(x, t)$ , die (9.202) erfüllt, ist eine **Eigenfunktion** des Operators  $\hat{F}$ . Der scharfe Wert  $F_0$ , den der Erwartungswert  $\langle F(x, p) \rangle_\psi$  annimmt, wird **Eigenwert** des Operators  $\hat{F}$  genannt.

In der Impulsraumdarstellung gilt ein entsprechender Satz für die Wellenfunktion  $\phi(p, t)$ . Es ist zu beachten, dass der Operator  $\hat{F}$  in dieser Darstellung eine andere Form besitzt als in der Ortsraumdarstellung.

*Beweis des Satzes:*

Nach Definition 9.13 für den scharfen Wert des Erwartungswerts  $\langle F(x, p) \rangle_\psi$  einer Observable  $F(x, p)$  ist folgende Äquivalenz zu zeigen

$$\hat{F}\psi(x, t) = F_0\psi(x, t) \Leftrightarrow (\Delta F)_\psi = 0, \quad (9.203)$$

wobei  $F_0 = \langle F(x, p) \rangle_\psi$ . Wir betrachten die beiden Richtungen einzeln.

„ $\Rightarrow$ “

Mit Hilfe der Eigenwertgleichung (9.202) folgt für den Erwartungswert

$$\begin{aligned} \langle F(x, p) \rangle_\psi &= \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x, t) \hat{F}\psi(x, t) dx &= \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x, t) F_0\psi(x, t) dx \\ &= F_0 \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x, t) \psi(x, t) dx}_{=1} &= F_0. \end{aligned} \quad (9.204)$$

Für den Erwartungswert  $\langle F^2(x, p) \rangle_\psi$  von  $F^2(x, p)$  ergibt sich

$$\begin{aligned} \langle F^2(x, p) \rangle_\psi &= \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x, t) \hat{F}^2\psi(x, t) dx &= \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x, t) \hat{F}(\hat{F}\psi(x, t)) dx \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x, t) \hat{F}F_0\psi(x, t) dx &= F_0 \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x, t) \hat{F}\psi(x, t) dx \\ &= F_0 \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x, t) F_0\psi(x, t) dx &= F_0^2 \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x, t) \psi(x, t) dx}_{=1} \\ &= F_0^2. \end{aligned} \quad (9.205)$$

Somit erhalten wir für die Unschärfe  $(\Delta F)_\psi$  von  $F(x, p)$

$$\begin{aligned} (\Delta F)_\psi &= \sqrt{\langle (F(x, p) - \langle F(x, p) \rangle_\psi)^2 \rangle_\psi} \\ &= \sqrt{\langle F^2(x, p) \rangle_\psi - \langle F(x, p) \rangle_\psi^2} \\ &= \sqrt{F_0^2 - F_0^2} = 0. \end{aligned} \quad (9.206)$$

„ $\Leftarrow$ “

Aus  $(\Delta F)_\psi = 0$  folgt mit der Eigenschaft, dass in der Quantenmechanik die Operatoren hermitesch sind

$$\begin{aligned} 0 &= \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x, t) \left( \hat{F} - \langle F(x, p) \rangle_\psi \right)^2 \psi(x, t) dx \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x, t) \left( \hat{F} - \langle F(x, p) \rangle_\psi \right) \left( \hat{F} - \langle F(x, p) \rangle_\psi \right) \psi(x, t) dx \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \left( \left( \hat{F} - \langle F(x, p) \rangle_\psi \right) \psi(x, t) \right)^* \left( \hat{F} - \langle F(x, p) \rangle_\psi \right) \psi(x, t) dx \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \left| \left( \hat{F} - \langle F(x, p) \rangle_\psi \right) \psi(x, t) \right|^2 dx. \end{aligned} \quad (9.207)$$

Dieses Integral verschwindet nur dann, wenn gilt

$$\left( \hat{F} - \langle F(x, p) \rangle_\psi \right) \psi(x, t) = 0, \quad (9.208)$$

d.h. wenn folgende Gleichung erfüllt ist

$$\hat{F}\psi(x, t) = F_0\psi(x, t) \text{ mit } F_0 = \langle F(x, p) \rangle_\psi. \quad (9.209)$$

□

Wir fassen diesen Abschnitt zusammen:

Genau dann wenn bei wiederholter Messung der Observablen  $F(x, p)$  an identischen, im selben Zustand  $\psi(x, t)$  präparierten Teilchen, immer der selbe Wert  $F_0$  gemessen wird, ist  $\psi(x, t)$  eine Eigenfunktion des Operators  $\hat{F}$  zum Eigenwert  $F_0$ . Man sagt dann, das Teilchen befindet sich in einem Eigenzustand des Operators  $\hat{F}$  der zum Eigenwert  $F_0$  gehört.

### 9.5.2 Eigenfunktionen und Eigenwerte von ausgewählten Operatoren

Wir betrachten hier verschiedene Operatoren, die wir in Abschnitt 9.3.2 kennengelernt haben und bestimmen ihre Eigenfunktionen und Eigenwerte.

### Eigenfunktionen und Eigenwerte des Hamilton-Operators

Wir betrachten ein Teilchen, das sich in einem zeitunabhängigen Potential  $V(x, y, z)$  bewegt. Seine Gesamtenergie  $E$  ist dann konstant und damit scharf messbar, wenn sich das Teilchen in einem Eigenzustand des Operators befindet. Nach Abschnitt 9.5.1 ist somit  $E$  ein Eigenwert des Hamilton-Operators  $\hat{H}$ . Die Eigenwertgleichung lautet

$$\hat{H}\psi(x, y, z, t) = E\psi(x, y, z, t). \quad (9.210)$$

Andererseits gilt die Schrödinger-Gleichung

$$\hat{H}\psi(x, y, z, t) = i\hbar \frac{\partial \psi(x, y, z, t)}{\partial t}. \quad (9.211)$$

Aus (9.210) und (9.211) folgt die Gleichung

$$E\psi(x, y, z, t) = i\hbar \frac{\partial \psi(x, y, z, t)}{\partial t} \quad (9.212)$$

mit der allgemeinen Lösung

$$\psi(x, y, z, t) = u(x, y, z)e^{-iEt/\hbar}. \quad (9.213)$$

Andererseits kann die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung (9.109) als Eigenwertgleichung aufgefasst werden, indem wir schreiben

$$\underbrace{\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(x, y, z) \right)}_{=\hat{H}} u(x, y, z) = Eu(x, y, z). \quad (9.214)$$

Wir halten fest

- Die Eigenfunktionen des Hamilton-Operators (9.213) stellen stationäre Zustände dar.
- Die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung (9.109) kann als Eigenwertgleichung aufgefasst werden.
- Insbesondere sind die Wellenfunktionen  $u(x, y, z)$  Eigenfunktionen des Hamilton-Operators.

Das Teilchen im Potentialtopf (siehe Abschnitte 9.1.1 und 9.4.2) ist ein instruktives Beispiel für das Auftreten diskreter Energiewerte  $E_n$ . Zu jedem Eigenwert  $E_n$  des Hamilton-Operators gehört eine Eigenfunktion  $\psi_n(x, t)$  bzw.  $u_n(x)$ .

### Eigenfunktionen und Eigenwerte des Impulsoperators

Wir betrachten einfacheitshalber ein eindimensionales System. Die Eigenwertgleichung lautet

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial x} = p_0 \psi(x, t) \quad (9.215)$$

mit der allgemeinen Lösung

$$\psi(x, t) = f(t) e^{ip_0 x / \hbar}, \quad (9.216)$$

wobei  $f(t)$  als Amplitude aufzufassen ist. Diese Funktion ist räumlich periodisch und stellt ein Teilchen dar, das einen scharf bestimmten Impuls  $p_0$  hat, dessen Position aber völlig unbestimmt ist. Damit ist die Unschärfe des Ortes unendlich gross. Dies ist im Einklang mit der Heisenbergschen Unschärferelation (9.37).

### Eigenfunktionen und Eigenwerte des Ortsoperators

Wir beschränken uns wiederum auf eine Dimension und betrachten zusätzlich ein zeitunabhängiges Problem. Die Eigenwertgleichung nimmt dann folgende Form an

$$\hat{x} u(x) = x_0 u(x). \quad (9.217)$$

Der Ortsoperator in der Ortsraumdarstellung entspricht dem Faktor  $x$ . Demzufolge können wir schreiben

$$(x - x_0) u(x) = 0. \quad (9.218)$$

Nach dieser Gleichung muss  $u(x)$  verschwinden für alle  $x \neq x_0$ . Bei  $x = x_0$  ist  $u(x)$  unendlich und zwar so, dass

$$\int_{-\infty}^{\infty} u^*(x) u(x) dx = 1. \quad (9.219)$$

D.h.  $u(x)$  entspricht einer sogenannten *Diracschen Deltafunktion*

$$u(x) = \delta(x - x_0). \quad (9.220)$$

Eine solche Deltafunktion kann man angenähert als beliebig schmales Gaussches Wellenpaket beschreiben

$$u(x) = \lim_{a \rightarrow 0} \frac{1}{\sqrt{a\sqrt{2\pi}}} e^{-(x-x_0)^2/(4a^2)}. \quad (9.221)$$

### Eigenfunktionen und Eigenwerte des Operators $\hat{L}_z$

Der Zustand eines Teilchens im dreidimensionalen Raum sei in Kugelkoordinaten ausgedrückt  $\psi(r, \vartheta, \varphi, t) = u(r, \vartheta, \varphi) e^{iEt/\hbar}$ . Wir betrachten hier wiederum ein zeitunabhängiges Problem. Somit lautet die Eigenwertgleichung für den Operator  $\hat{L}_z$

$$\hat{L}_z u(r, \vartheta, \varphi) = L_z u(r, \vartheta, \varphi). \quad (9.222)$$

Mit (9.68) ergibt sich

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi} u(r, \vartheta, \varphi) = L_{z0} u(r, \vartheta, \varphi). \quad (9.223)$$

Die allgemeine Lösung dieser Gleichung ist

$$u(r, \vartheta, \varphi) = f(r, \vartheta) e^{iL_{z0}\varphi/\hbar}. \quad (9.224)$$

Das erste Postulat (siehe Abschnitt 9.1) verlangt, dass die Wellenfunktion eindeutig sein muss. Daraus ergibt sich für die Wellenfunktion  $u(r, \vartheta, \varphi)$  folgende notwendige Bedingung

$$u(r, \vartheta, \varphi) = u(r, \vartheta, \varphi + 2\pi). \quad (9.225)$$

D.h. es muss gelten

$$e^{iL_{z0}\varphi/\hbar} = e^{iL_{z0}(\varphi+2\pi)/\hbar}. \quad (9.226)$$

Diese Gleichung ist erfüllt, wenn

$$\frac{L_{z0}2\pi}{\hbar} = 2\pi m_l \text{ mit } m_l \in \mathbb{Z}. \quad (9.227)$$

Damit ergibt sich

Die Eigenwerte  $L_{z0}$  des Operators  $\hat{L}_z$  sind ganzzahlige Vielfache von  $\hbar$

$$L_{z0} = m_l \hbar \text{ mit } m_l \in \mathbb{Z}. \quad (9.228)$$

Zu jedem Eigenwert (zu jeder Quantenzahl)  $m_l \hbar$  gehört eine Eigenfunktion  $u_{m_l}(r, \vartheta, \varphi)$

$$u_{m_l}(r, \vartheta, \varphi) = f_{m_l}(r, \vartheta) e^{im_l\varphi}. \quad (9.229)$$

Aus diesen Betrachtungen ergibt sich, dass die z-Komponente des Bahndrehimpulses - wenn sie einen scharfen Wert besitzt - nur die diskreten Werte  $m_l \hbar$  annehmen kann. Dies gilt nur für eine ausgezeichnete Richtung des Raumes, in diesem Fall die z-Richtung. Entlang der beiden dazu orthogonalen Raumrichtungen, x und y, ist der Bahndrehimpuls unscharf. Diese Tatsache werden wir in einem späteren Kapitel noch genauer diskutieren.

### 9.5.3 Das dritte Postulat: Die quantenmechanische Messung

Das dritte Postulat der Quantenmechanik lautet:

**Postulat 3** Das Ergebnis einer einzelnen Messung einer Observablen  $F$  ist ein Eigenwert des zugehörigen Operators  $\hat{F}$ . Erhält man bei einer Messung den Eigenwert  $F_0$ , so geht die Wellenfunktion in die entsprechende Eigenfunktion  $\psi(x, t)$  über. D.h. befindet sich das System vor der Messung einer Observablen  $F$  nicht in einem Eigenzustand des entsprechenden Operators  $\hat{F}$ , so ändert die Messung den Zustand des System, sodass sich das System nach der Messung in einem Eigenzustand des Operators  $\hat{F}$  befindet. Hingegen bleibt der Zustand des Systems unverändert, wenn dieser bereits vor der Messung der Observablen  $F$  einem Eigenzustand des entsprechenden Operators  $\hat{F}$  entspricht.

Wir illustrieren Postulat 3 am Beispiel des Bahndrehimpulses aus dem vorangegangenen Abschnitt. Wir betrachten die Messung der Komponente des Bahndrehimpulses eines Teilchens längs einer vorgegebenen Achse. Eine solche ausgezeichnete Achse kann zum Beispiel durch die Richtung eines angelegten homogenen Magnetfeldes vorgegeben sein, eine Situation die wir im Kontext des Zeeman-Effekts noch genauer diskutieren werden. Es ist in der Quantenmechanik üblich, diese Achse, längs der die Komponente des Bahndrehimpulses gemessen wird, als z-Achse zu bezeichnen.

Als Ergebnis einer solchen Messung der z-Komponente des Bahndrehimpulses  $L_z$  ergeben sich nach Postulat 3 und Abschnitt 9.5.2 nur die diskreten Werte  $m_l\hbar$ , d.h. die Eigenwerte des entsprechenden Operators  $\hat{L}_z$ . Führt man diese Messung nun an gleich präparierten Teilchen durch und misst jedes Mal den selben Wert (Eigenwert)  $m_l\hbar$ , dann war der Zustand der Teilchen vor der Messung ein Eigenzustand von  $\hat{L}_z$  und der Zustand der Teilchen wird durch die Messung nicht verändert. Misst man hingegen an gleich präparierten Teilchen verschiedene Werte (Eigenwerte)  $m_l\hbar$ , dann war der Zustand der Teilchen vor der Messung kein Eigenzustand von  $\hat{L}_z$ . Nach der Messung befinden sich in diesem Fall die Teilchen in verschiedenen Eigenzuständen von  $\hat{L}_z$  zu den entsprechenden Eigenwerten (Messresultaten)  $m_l\hbar$ .

#### 9.5.4 Simultane Eigenfunktionen zweier Operatoren

Nach Satz 9.1 nimmt der Erwartungswert  $\langle F(x, p) \rangle_\psi$  einer Observable  $F(x, p)$  den scharfen Wert  $F_0$  an, wenn der Zustand des Teilchens  $\psi(x, t)$  die Eigenwertgleichung

$$\hat{F}\psi(x, t) = F_0\psi(x, t) \quad (9.230)$$

erfüllt. Es stellt sich nun die Frage, ob Zustände  $\psi(x, t)$  existieren, für die die Erwartungswerte von zwei Observablen gleichzeitig scharf sind. Diese Frage ist mit „ja“ zu beantworten, wie das folgende Beispiel zeigt.

Die Wellenfunktion

$$\psi(x, t) = A e^{i(px - Et)/\hbar} \quad (9.231)$$

stellt ein Teilchen dar, das sich im zeitlich und räumlich konstanten Potential längs der x-Achse bewegt. Nach Abschnitt 9.5.1 sind die Energie  $E$  und auch

der Impuls  $p$  gleichzeitig scharf. Dies lässt sich nochmals verdeutlichen, indem wir die Wellenfunktion  $\psi(x, t)$  als Produkt schreiben

$$\psi(x, t) = A e^{ipx/\hbar} e^{-iEt/\hbar}. \quad (9.232)$$

Daraus wird ersichtlich, dass es sich um eine simultane Eigenfunktion der Operatoren  $\hat{p}_x$  und  $\hat{H}$  handelt. Denn eine Eigenfunktion von  $\hat{p}_x$  hat nach (9.216) die allgemeine Form

$$\psi(x, t) = f(t) e^{ipx/\hbar} \quad (9.233)$$

und eine Eigenfunktion von  $\hat{H}$  hat nach (9.213) die allgemeine Form

$$\psi(x, t) = u(x) e^{-iEt/\hbar}. \quad (9.234)$$

Das Ziel ist es nun ein allgemeines Kriterium zu formulieren, welches angibt, ob zwei Observable gleichzeitig scharf messbar sind. Im Zusammenhang mit der Erklärung der Bedeutung des Kommutators (siehe Abschnitt 9.3.3) haben wir diese Frage schon einmal gestreift, indem wir gesagt haben, dass die Erwartungswerte nicht kommutierender Operatoren gleichzeitig nicht mit beliebiger Genauigkeit bestimmt werden können. Wie angekündigt wollen wir nun diese Aussage präziser formulieren und beweisen. Es gilt der folgende Satz:

**Satz 9.2** *Die Erwartungswerte von zwei Observablen  $F$  und  $G$  eines Teilchens im Zustand  $\psi(x, t)$  sind dann und nur dann gleichzeitig scharf, wenn die Anwendung des Kommutators der entsprechenden Operatoren  $\hat{F}$  und  $\hat{G}$  auf die Wellenfunktion  $\psi(x, t)$  null ergibt*

$$[\hat{F}, \hat{G}] \psi(x, t) = 0. \quad (9.235)$$

*Beweis:*

Wir betrachten die beiden Richtungen einzeln.

„ $\Rightarrow$ “

Wenn  $F$  und  $G$  gleichzeitig scharf sind, dann gelten nach Satz 9.1 die Eigenwertgleichungen

$$\hat{F}\psi(x, t) = F_0\psi(x, t), \quad (9.236)$$

$$\hat{G}\psi(x, t) = G_0\psi(x, t). \quad (9.237)$$

Damit ergibt sich

$$\begin{aligned} [\hat{F}, \hat{G}]\psi(x, t) &= \hat{F}\hat{G}\psi(x, t) - \hat{G}\hat{F}\psi(x, t) \\ &= \hat{F}(\hat{G}\psi(x, t)) - \hat{G}(\hat{F}\psi(x, t)) \\ &= \hat{F}(G_0\psi(x, t)) - \hat{G}(F_0\psi(x, t)) \\ &= G_0\hat{F}\psi(x, t) - F_0\hat{G}\psi(x, t) \\ &= G_0F_0\psi(x, t) - F_0G_0\psi(x, t) = 0. \end{aligned} \quad (9.238)$$

„ $\Leftarrow$ “

Zu zeigen ist, dass wenn die Anwendung des Kommutators  $[\hat{F}, \hat{G}]$  auf die Wellenfunktion  $\psi(x, t)$  null ergibt,  $\psi(x, t)$  eine Eigenfunktion von  $\hat{F}$  und  $\hat{G}$  ist.<sup>6</sup>

Es sei (ohne Beschränkung der Allgemeinheit)  $\psi(x, t)$  eine Eigenfunktion von  $\hat{F}$ , dann gilt

$$\hat{F}\psi(x, t) = F_0\psi(x, t). \quad (9.239)$$

Da  $[\hat{F}, \hat{G}]\psi(x, t) = 0$  gilt

$$\hat{F}\hat{G}\psi(x, t) = \hat{G}\hat{F}\psi(x, t). \quad (9.240)$$

Mit (9.239) erhalten wir

$$\hat{F}(\hat{G}\psi(x, t)) = F_0(\hat{G}\psi(x, t)). \quad (9.241)$$

Da  $\psi(x, t)$  die einzige Eigenfunktion von  $\hat{F}$  zum Eigenwert  $F_0$  ist, muss  $\hat{G}\psi(x, t)$  proportional zu  $\psi(x, t)$  sein. Wir bezeichnen die Proportionalitätskonstante mit  $G_0$  und erhalten

$$\hat{G}\psi(x, t) = G_0\psi(x, t), \quad (9.242)$$

d.h.  $\psi(x, t)$  ist gleichzeitig auch eine Eigenfunktion von  $\hat{G}$ . Für den Beweis des entarteten Falls verweisen wir auf weiterführende Literatur [11].

□

### Beispiele zur Anwendung des Satzes

- Nach Abschnitt 9.3.3 kommutieren  $\hat{x}$  und  $\hat{p}_x$  für jede beliebige Wellenfunktion  $\psi$  nicht. Demzufolge gibt es nach Satz 9.2 keinen Zustand, bei dem  $x$  und  $p_x$  gleichzeitig scharf sind. Dies ist in Übereinstimmung mit der Unschärferelation (9.37).
- Die Operatoren der Bahndrehimpulskomponenten kommutieren nicht (siehe Abschnitt 9.3.3). Demzufolge gibt es nach Satz 9.2 auch für diese Observablen keinen Zustand, bei dem sie gleichzeitig scharf sind.
- Weitere Beispiele für gleichzeitig scharfe Observable werden wir bei der Lösung der Schrödinger-Gleichung des Wasserstoffatoms (siehe Kapitel 11) kennenlernen. In diesem Fall sind dann sogar drei Observablen scharf: Die Energie  $E$ , das Quadrat des Bahndrehimpulsvektors  $\vec{L}^2$  und die z-Komponente  $L_z$  des Bahndrehimpulses. Entsprechend gilt nach Satz 9.2

$$[\hat{H}, \hat{\vec{L}}^2] = [\hat{H}, \hat{L}_z] = [\hat{\vec{L}}^2, \hat{L}_z] = 0. \quad (9.243)$$

---

<sup>6</sup>Wir beschränken uns dabei auf den nicht-entarteten Fall, d.h. wenn zu einem Eigenwert ein eindimensionaler Eigenraum gehört.

### 9.5.5 Orthogonalität der Eigenfunktionen

Die allgemeine mathematische Definition für die Orthogonalität zweier Funktionen lautet:

**Definition 9.14** Zwei Funktionen  $f(x)$  und  $g(x)$  nennt man im Variablenbereich  $a \leq x \leq b$  **orthogonal**, wenn gilt

$$\int_a^b f^*(x)g(x)dx = 0. \quad (9.244)$$

Zum Beispiel sind die Funktionen  $\cos(mx)$  und  $\cos(nx)$  bei ganzzahligen  $m$  und  $n$  im Variablenbereich  $-\pi \leq x \leq \pi$  orthogonal für  $m \neq n$ , denn es gilt

$$\int_{-\pi}^{\pi} \cos(mx) \cos(nx) dx = \begin{cases} 0, & m \neq n, \\ \pi, & m = n. \end{cases} \quad (9.245)$$

Die gleiche Orthogonalitätsbedingung erfüllen auch die Funktionen  $\sin(mx)$  und  $\sin(nx)$ . Es sind genau diese Orthogonalitätseigenschaften, die die Fourier-Entwicklung ermöglichen.

Für die Wellenfunktionen  $\psi(x, t)$  gilt der folgende Satz:

**Satz 9.3** Es seien  $\psi_m(x, t)$  und  $\psi_n(x, t)$  Eigenfunktionen des hermiteschen Operators  $\hat{F}$ , die zu verschiedenen Eigenwerten  $F_m$  und  $F_n$  gehören. Dann sind  $\psi_m(x, t)$  und  $\psi_n(x, t)$  orthogonal in ihrem räumlichen Existenzgebiet, d.h.

$$\int \psi_m^*(x, t)\psi_n(x, t)dx = 0 \text{ für } m \neq n. \quad (9.246)$$

Beweis:

i) Hermitesche Operatoren  $\hat{F}$  erfüllen die Bedingung (9.91)

$$\int \psi^*(x, t)\hat{F}\psi(x, t)dx = \int \psi(x, t)\hat{F}^*\psi^*(x, t)dx \quad (9.247)$$

Wir beweisen nun in einem ersten Schritt, dass dann auch gilt

$$\int \psi_m^*(x, t)\hat{F}\psi_n(x, t)dx = \int \psi_n(x, t)\hat{F}^*\psi_m^*(x, t)dx. \quad (9.248)$$

Es sei  $\psi(x, t) = \psi_m(x, t) + \beta\psi_n(x, t)$ , wobei  $\beta \in \mathbb{C}$  beliebig. Für diese Wellenfunktion gilt nach (9.247)

$$\begin{aligned} & \int (\psi_m(x, t) + \beta\psi_n(x, t))^*\hat{F}(\psi_m(x, t) + \beta\psi_n(x, t))dx \\ &= \int (\psi_m(x, t) + \beta\psi_n(x, t))\hat{F}^*(\psi_m(x, t) + \beta\psi_n(x, t))^*dx. \end{aligned} \quad (9.249)$$

Ausmultiplizieren liefert

$$\begin{aligned} & \int \psi_m^*(x, t) \hat{F} \psi_m(x, t) dx + \beta \int \psi_m^*(x, t) \hat{F} \psi_n(x, t) dx \\ & + \beta^* \int \psi_n^*(x, t) \hat{F} \psi_m(x, t) dx + \beta^* \beta \int \psi_n^*(x, t) \hat{F} \psi_n(x, t) dx \\ & = \int \psi_m(x, t) \hat{F}^* \psi_m^*(x, t) dx + \beta^* \int \psi_m(x, t) \hat{F}^* \psi_n^*(x, t) dx \\ & + \beta \int \psi_n(x, t) \hat{F}^* \psi_m^*(x, t) dx + \beta \beta^* \int \psi_n(x, t) \hat{F}^* \psi_n^*(x, t) dx. \end{aligned} \quad (9.250)$$

Indem wir wiederum die Bedingung (9.247) für hermitesche Operatoren ausnützen, lassen sich einige Terme weglassen und wir erhalten

$$\begin{aligned} & \underbrace{\beta \left( \int \psi_m^*(x, t) \hat{F} \psi_n(x, t) dx - \int \psi_n(x, t) \hat{F}^* \psi_m^*(x, t) dx \right)}_{\equiv \alpha} \\ & = \beta^* \underbrace{\left( \int \psi_m(x, t) \hat{F}^* \psi_n^*(x, t) dx - \int \psi_n^*(x, t) \hat{F} \psi_m(x, t) dx \right)}_{\equiv \gamma}. \end{aligned} \quad (9.251)$$

Mit den Bezeichnungen  $\alpha$  und  $\gamma$  können wir (9.251) schreiben

$$\beta \alpha = \beta^* \gamma. \quad (9.252)$$

Für  $\beta \in \mathbb{C}$  dürfen wir einen beliebigen Wert annehmen. Wir wählen einmal  $\beta = 1$  und einmal  $\beta = i$  und erhalten damit die Gleichungen  $\alpha = \gamma$  und  $\alpha = -\gamma$  mit der Lösung  $\alpha = 0$  und  $\gamma = 0$ , d.h.

$$\int \psi_m^*(x, t) \hat{F} \psi_n(x, t) dx - \int \psi_n(x, t) \hat{F}^* \psi_m^*(x, t) dx = 0, \quad (9.253)$$

$$\int \psi_m(x, t) \hat{F}^* \psi_n^*(x, t) dx - \int \psi_n^*(x, t) \hat{F} \psi_m(x, t) dx = 0. \quad (9.254)$$

Jede dieser Gleichungen ist äquivalent zu (9.248), womit die Richtigkeit von (9.248) bewiesen ist.

- ii) Betrachte nun zwei Eigenfunktionen  $\psi_m(x, t)$  und  $\psi_n(x, t)$  von  $\hat{F}$ , die zu den (reellen) Eigenwerten  $F_m$  und  $F_n$  gehören. Die entsprechenden Eigenwertgleichungen lauten dann

$$\hat{F} \psi_m(x, t) = F_m \psi_m(x, t), \quad (9.255)$$

$$\hat{F} \psi_n(x, t) = F_n \psi_n(x, t). \quad (9.256)$$

Einsetzen in (9.248) liefert

$$\begin{aligned} & F_n \int \psi_m^*(x, t) \psi_n(x, t) dx - F_m \int \psi_n(x, t) \psi_m^*(x, t) dx \\ & = (F_n - F_m) \int \psi_m^*(x, t) \psi_n(x, t) dx = 0, \end{aligned} \quad (9.257)$$

d.h. für  $F_m \neq F_n$  gilt

$$\int \psi_m^*(x, t)\psi_n(x, t)dx = 0. \quad (9.258)$$

□

Wir illustrieren Satz 9.3 an zwei bekannten Beispielen:

### 1. Teilchen im Potentialtopf

Die Orthogonalität der Eigenfunktionen des Hamilton-Operators für ein Teilchen im (unendlichen) Potentialtopf ist für  $x < 0$  und  $x > L$  offensichtlich. Wir zeigen nun, dass die Orthogonalitätsbedingung auch für  $0 \leq x \leq L$  erfüllt ist. Nach Abschnitt 9.4.2 nehmen die Eigenfunktionen folgende Form an

$$\psi_n(x, t) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) e^{-iE_n t/\hbar}. \quad (9.259)$$

Damit ergibt sich

$$\begin{aligned} \int_0^L \psi_m^*(x, t)\psi_n(x, t)dx &= \frac{2}{L} \int_0^L \sin\left(\frac{m\pi x}{L}\right) \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) dx \\ &= \frac{2}{L} \int_0^L \frac{e^{im\pi x/L} - e^{-im\pi x/L}}{2i} \frac{e^{in\pi x/L} - e^{-in\pi x/L}}{2i} dx \\ &= -\frac{2}{L} \int_0^L e^{i(m+n)\pi x/L} + e^{-i(m+n)\pi x/L} \\ &\quad - e^{i(m-n)\pi x/L} - e^{-i(m-n)\pi x/L} dx \end{aligned} \quad (9.260)$$

Das Integral über die ersten beiden Summanden verschwindet. Für das Integral über die letzten beiden Summanden müssen wir eine Fallunterscheidung machen. Wir erhalten

$$\begin{aligned} \int_0^L \psi_m^*(x, t)\psi_n(x, t)dx &= \frac{2}{L} \int_0^L e^{i(m-n)\pi x/L} + e^{-i(m-n)\pi x/L} dx \\ &= \begin{cases} 0, & m \neq n, \\ 1, & m = n. \end{cases} \end{aligned} \quad (9.261)$$

### 2. Die Eigenfunktionen des Bahndrehimpulsoperators (z-Komponente)

Nach Abschnitt 9.5.2 haben die Eigenfunktionen des Bahndrehimpulsoperators  $\hat{L}_z$  folgende Form

$$u_{m_l}(r, \vartheta, \varphi) = f_{m_l}(r, \vartheta)e^{im_l\varphi} \text{ mit } m_l \in \mathbb{Z}, \quad (9.262)$$

wobei zu jedem  $m_l$  ein Eigenwert  $L_{z0} = m_l\hbar$  gehört. Dies ist eine Produktwellenfunktion, bei der die Variable  $\varphi$  von den Variablen  $r$  und  $\vartheta$

separiert ist. Sowohl das System der Funktionen  $e^{im_l\varphi}$ , als auch das System der Funktionen  $f_{m_l}(r, \vartheta)$  muss Orthogonalitätseigenschaften haben. Näheres folgt im Kapitel 11 über das Wasserstoffatom. Die Funktionen  $f_{m_l}(r, \vartheta)$  hängen vom betrachteten System ab. Für das System der Funktionen  $e^{im_l\varphi}$  lässt sich die Orthogonalitätseigenschaft leicht überprüfen

$$\begin{aligned} \int_0^{2\pi} (e^{im_l\varphi})^* e^{im'_l\varphi} d\varphi &= \int_0^{2\pi} e^{i(m'_l - m_l)\varphi} d\varphi \\ &= \begin{cases} 0, & m_l \neq m'_l, \\ 2\pi, & m_l = m'_l. \end{cases} \end{aligned} \quad (9.263)$$

### Entartung

Häufig gehören zu einem Eigenwert  $F_m$  eines Operators  $\hat{F}$  mehrere verschiedene Eigenfunktionen. In diesem Fall spricht man von *Entartung*.

Zum Beispiel sind die Eigenfunktionen  $\psi_{n_1, n_2, n_3}(x, y, z, t)$  des Hamilton-Operators eines in einem Würfel eingespererten Teilchens entartet

$$\psi_{n_1, n_2, n_3}(x, y, z, t) = \sqrt{\frac{8}{L^3}} \sin\left(\frac{n_1\pi x}{L}\right) \sin\left(\frac{n_2\pi y}{L}\right) \sin\left(\frac{n_3\pi z}{L}\right) e^{-iE_{n_1, n_2, n_3}t/\hbar} \quad (9.264)$$

mit den Eigenwerten

$$E_{n_1, n_2, n_3} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{L}\right)^2 (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2). \quad (9.265)$$

Entartet sind dabei sicher alle Energieniveaus bei denen mindestens zwei der Quantenzahlen  $n_1$ ,  $n_2$  und  $n_3$  nicht verschieden sind. Aus dem Beweis des Satzes 9.3 geht hervor, dass zwei verschiedene Eigenfunktionen, die zum selben Eigenwert gehören nicht notwendigerweise orthogonal sind. Deshalb ist Satz 9.3 im Fall der Entartung mit Vorsicht anzuwenden. Wir werden auf diese Thematik der Entartung im nächsten Abschnitt nochmals genauer eingehen.

### 9.5.6 Linearkombinationen von Eigenfunktionen

#### Linearkombinationen zum selben Eigenwert

Für Eigenfunktionen zum selben Eigenwert, d.h. im Fall der Entartung, gilt der folgende Satz:

**Satz 9.4** Eine Linearkombination von Eigenfunktionen des Operators  $\hat{F}$  zum selben Eigenwert  $F_0$  ist wieder eine Eigenfunktion des Operators  $\hat{F}$  zum selben Eigenwert  $F_0$ .

*Beweis:*

Seien  $\psi_i(x, t)$ ,  $i = 1, 2, \dots, n$ , Eigenfunktionen des Operators  $\hat{F}$  zum selben Eigenwert  $F_0$ , dann gilt

$$\hat{F}\psi_i(x, t) = F_0\psi_i(x, t), \quad i = 1, 2, \dots, n. \quad (9.266)$$

Für eine Linearkombination dieser Eigenfunktionen  $\psi(x, t) = \sum_{i=1}^n c_i \psi_i(x, t)$ ,  $c_i \in \mathbb{C}$  erhalten wir

$$\begin{aligned}\hat{F}\psi(x, t) &= \hat{F} \sum_{i=1}^n c_i \psi_i(x, t) = \sum_{i=1}^n c_i \hat{F}\psi_i(x, t) \\ &= \sum_{i=1}^n c_i F_0 \psi_i(x, t) = F_0 \sum_{i=1}^n c_i \psi_i(x, t) \\ &= F_0\psi(x, t).\end{aligned}\tag{9.267}$$

□

Im letzten Abschnitt haben wir gesehen, dass Eigenfunktionen zum selben Eigenwert nicht notwendigerweise orthogonal sind. Im Allgemeinen ist es jedoch sehr hilfreich mit orthogonalen Eigenfunktionen rechnen zu können. Nach Satz 9.4 ist es nun möglich aus Eigenfunktionen  $\psi_i(x, t)$ ,  $i = 1, 2, \dots, n$ , zum selben Eigenwert  $F_0$  eines Operators  $\hat{F}$  neue Eigenfunktionen  $\Psi_i(x, t)$ ,  $i = 1, 2, \dots, n$ , zum selben Eigenwert  $F_0$  zu bilden, welche orthogonal sind. Eine Methode, die es ermöglicht aus ursprünglich nicht orthogonalen (normierten) Eigenfunktionen  $\psi_i(x, t)$ ,  $i = 1, 2, \dots, n$ , orthogonale (normierte) Eigenfunktionen  $\Psi_i(x, t)$ ,  $i = 1, 2, \dots, n$ , zu gewinnen, ist das sogenannte *Gram-Schmidt'sche Orthogonalisierungsverfahren*. Die neuen orthogonalen (normierten) Eigenfunktionen  $\Psi_i(x, t)$ ,  $i = 1, 2, \dots, n$ , ergeben sich dabei folgendermassen (für einen Beweis verweisen wir auf Anhang C)

$$\Psi_1(x, t) = \psi_1(x, t),\tag{9.268}$$

$$\begin{aligned}\Psi'_2(x, t) &= \psi_2(x, t) - \Psi_1(x, t) \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_1^*(x, t) \psi_2(x, t) dx, \\ \Psi_2(x, t) &= \frac{\Psi'_2(x, t)}{\sqrt{\int_{-\infty}^{\infty} \Psi_2'^*(x, t) \Psi_2'(x, t) dx}},\end{aligned}\tag{9.269}$$

$$\begin{aligned}\vdots \\ \Psi'_n(x, t) &= \psi_n(x, t) - \sum_{i=1}^{n-1} \Psi_i(x, t) \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_i^*(x, t) \psi_n(x, t) dx, \\ \Psi_n(x, t) &= \frac{\Psi'_n(x, t)}{\sqrt{\int_{-\infty}^{\infty} \Psi_n'^*(x, t) \Psi_n'(x, t) dx}}.\end{aligned}\tag{9.270}$$

### Linearkombinationen zu unterschiedlichen Eigenwerten

Nachdem wir nun Linearkombinationen von Eigenfunktionen, die zum selben Eigenwert gehören, betrachtet haben, kommen wir nun zu Linearkombinationen von Eigenfunktionen zu unterschiedlichen Eigenwerten. Genauer gesagt, gehen wir der Frage nach, welche physikalische Bedeutung ein Zustand hat, der eine Linearkombination von Eigenfunktionen des Operators  $\hat{F}$  zu verschiedenen Eigenwerten ist.

Wir starten als Beispiel mit den Eigenfunktionen des Hamilton-Operators für ein Teilchen im Potentialtopf. Nach Abschnitt 9.4.2 lauten die Eigenfunktionen

$$\psi_n(x, t) = u_n(x)e^{-iE_nt/\hbar} \text{ für } 0 \leq x \leq L, \quad (9.271)$$

wobei

$$u_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right), \quad (9.272)$$

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{L}\right)^2 n^2. \quad (9.273)$$

Wir bilden nun eine Linearkombination der Wellenfunktionen  $\psi_n(x, t)$

$$\begin{aligned} \psi(x, t) &= c_1\psi_1(x, t) + c_2\psi_2(x, t) + \dots + c_n\psi_n(x, t) \\ &= c_1u_1(x)e^{-iE_1t/\hbar} + c_2u_2(x)e^{-iE_2t/\hbar} + \dots + c_nu_n(x)e^{-iE_nt/\hbar}. \end{aligned} \quad (9.274)$$

Jeder Summand von (9.274) ist eine Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung (9.94). Dementsprechend ist nach dem Superpositionsprinzip (siehe Abschnitt 9.4.1) auch die Linearkombination  $\psi(x, t)$  eine Lösung und stellt damit einen Zustand dar, in dem sich das System befinden kann. Jedoch ist dieser Zustand nicht stationär, denn  $\psi^*(x, t)\psi(x, t)$  ist zeitabhängig, da sich die Eigenwerte  $E_n$  nach Voraussetzung unterscheiden.

Wir kommen zu einer allgemeinen Betrachtung. Es sei  $F$  eine beliebige Observable und die Funktionen  $\psi_1(x, t), \psi_2(x, t), \dots, \psi_n(x, t)$  orthogonale Eigenfunktionen des entsprechenden Operators  $\hat{F}$ , die zu den Eigenwerten  $F_1, F_2, \dots, F_n$  gehören, sodass die Eigenwertgleichungen  $\hat{F}\psi_i(x, t) = F\psi_i(x, t)$ ,  $i = 1, 2, \dots, n$ , gelten. Wir betrachten eine beliebige Linearkombination der Eigenfunktionen

$$\psi(x, t) = c_1\psi_1(x, t) + c_2\psi_2(x, t) + \dots + c_n\psi_n(x, t) \quad (9.275)$$

und bestimmen den Erwartungswert der Observablen  $F$ , wenn sich das Teilchen im Zustand  $\psi(x, t)$  befindet. Es ergibt sich

$$\begin{aligned} \langle F \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x, t)\hat{F}\psi(x, t)dx \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} (c_1^*\psi_1^*(x, t) + c_2^*\psi_2^*(x, t) + \dots + c_n^*\psi_n^*(x, t)) \\ &\quad \hat{F}(c_1\psi_1(x, t) + c_2\psi_2(x, t) + \dots + c_n\psi_n(x, t)) dx \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} (c_1^*\psi_1^*(x, t) + c_2^*\psi_2^*(x, t) + \dots + c_n^*\psi_n^*(x, t)) \\ &\quad (c_1\hat{F}\psi_1(x, t) + c_2\hat{F}\psi_2(x, t) + \dots + c_n\hat{F}\psi_n(x, t)) dx \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} (c_1^*\psi_1^*(x, t) + c_2^*\psi_2^*(x, t) + \dots + c_n^*\psi_n^*(x, t)) \\ &\quad (c_1F_1\psi_1(x, t) + c_2F_2\psi_2(x, t) + \dots + c_nF_n\psi_n(x, t)) dx \\ &= c_1^*c_1F_1 + c_2^*c_2F_2 + \dots + c_n^*c_nF_n, \end{aligned} \quad (9.276)$$

wobei wir im letzten Schritt die Normierung und die Orthogonalität der Eigenfunktionen  $\psi_i(x, t)$ ,  $i = 1, 2, \dots, n$ , benutzt haben. Dieser Ausdruck führt zur folgenden Interpretation (siehe Postulat 3):

Wenn sich ein Teilchen im Zustand  $\psi(x, t) = c_1\psi_1(x, t) + c_2\psi_2(x, t) + \dots + c_n\psi_n(x, t)$  befindet, der eine Linearkombination der orthogonalen Eigenfunktionen  $\psi_i(x, t)$  des Operators  $\hat{F}$  mit den Eigenwerten  $F_i$  ist, dann ist die Wahrscheinlichkeit  $w_i$ , dass eine Messung der Observablen  $F$  den Wert  $F_i$  liefert, gegeben durch  $w_i = c_i^*c_i$ .

Diese Interpretation gilt auch bei Entartung, vorausgesetzt, dass die zu einem entarteten Eigenwert gehörenden Eigenfunktionen orthogonal sind. Die Konstruktion solcher orthogonaler Eigenfunktionen haben wir zu Beginn des Abschnitts skizziert (Gram-Schmidtsches Orthogonalisierungsverfahren).

### 9.5.7 Entwicklung nach Eigenfunktionen

Die Fourier-Reihe ist die Entwicklung einer periodischen Funktion nach einem speziellen orthogonalen Funktionensystem. Das analoge gilt für die Eigenfunktionen eines hermiteschen Operators:

**Satz 9.5** *Die Eigenfunktionen  $\psi_i(x, t)$  eines hermiteschen Operators  $\hat{F}$  bilden auch ein orthogonales Funktionensystem. Erfüllt dieses System die Vollständigkeitsrelation*

$$\sum_i \psi_i^*(x', t)\psi_i(x, t) = \delta(x - x'), \quad (9.277)$$

*so lässt sich jeder Zustand  $\psi(x, t)$ , in welchem sich das betrachtete quantenmechanische System befinden kann, als Linearkombination dieser Eigenfunktionen  $\psi_i(x, t)$  schreiben. Man spricht dann von einer Entwicklung der Wellenfunktion  $\psi(x, t)$  nach den Eigenfunktionen  $\psi_i(x, t)$  des Operators  $\hat{F}$ .*

*Beweis:*

Es seien  $\psi_i(x, t)$  Eigenfunktionen des Operators  $\hat{F}$ , welche die Vollständigkeitsrelation (9.277) erfüllen, dann gilt für einen beliebigen Zustand  $\psi(x, t)$  des betrachteten quantenmechanischen Systems

$$\begin{aligned} \psi(x, t) &= \int_{-\infty}^{\infty} \delta(x - x')\psi(x', t)dx' \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \sum_i \psi_i^*(x', t)\psi_i(x, t)\psi(x', t)dx' \\ &= \sum_i \int_{-\infty}^{\infty} \psi_i^*(x', t)\psi(x', t)dx'\psi_i(x, t) \\ &= \sum_i c_i\psi_i(x, t) \text{ mit } c_i = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_i^*(x, t)\psi(x, t)dx. \end{aligned} \quad (9.278)$$

□

Als Illustration von Satz 9.5 ist im Anhang D die Entwicklung einer Dreiecksfunktion nach den Eigenfunktionen des Hamiltonoperators des Teilchens im Potentialtopf ausgeführt.

Zusammen mit der Interpretation aus dem letzten Abschnitt 9.5.6, lässt sich nun Postulat 3 folgendermassen präzisieren:

Das Ergebnis einer einzelnen Messung einer Observablen  $F$  ist ein Eigenwert des zugehörigen Operators  $\hat{F}$ . Erhält man bei einer Messung den Eigenwert  $F_0$ , so geht die Wellenfunktion in die entsprechende Eigenfunktion  $\psi(x, t)$  über. D.h. befindet sich das System vor der Messung einer Observablen  $F$  nicht in einem Eigenzustand des entsprechenden Operators  $\hat{F}$ , so ändert die Messung den Zustand des System, sodass sich das System nach der Messung in einem Eigenzustand des Operators  $\hat{F}$  befindet. Die Wahrscheinlichkeit  $w_i$ , welches Messresultat resultiert und damit welcher Eigenzustand das System nach der Messung einnimmt, ist bestimmt durch den Betrag der Koeffizienten  $c_i$  der Entwicklung des Zustands vor der Messung nach den Eigenfunktionen des Operators  $\hat{F}$ . Hingegen bleibt der Zustand des Systems unverändert, wenn dieser bereits vor der Messung der Observablen  $F$  einem Eigenzustand des entsprechenden Operators  $\hat{F}$  entspricht.

## 9.6 Verallgemeinerung auf Systeme mit vielen Freiheitsgraden

Der Formalismus, der hier am Beispiel der Bewegung eines einzelnen Teilchens (Massenpunkt) entwickelt wurde, gilt auch für Systeme mit beliebig vielen Freiheitsgraden. An die Stelle von  $x$  und  $p_x$  können auch die kanonisch konjugierten Variablen  $q_k$  und  $p_k$  treten. Ausser Ort und Impuls eines Teilchens können Paare von konjugierten Variablen auch andere physikalische Grössen beschreiben, wie zum Beispiel elektrische Ladung und magnetischer Fluss oder Teilchenzahl und Phase. Der Formalismus der Quantenmechanik gilt also sehr allgemein im Konfigurationsraum eines physikalischen Systems.

## 9.7 Zusammenfassung

- Die Grundlagen der Quantenmechanik wurde in den Jahren 1925 und 1926 entwickelt. Die Theorie basiert auf einigen wenigen grundlegenden Postulaten, mit deren Hilfe alle Beobachtungen von quantenmechanischen Phänomenen in der Natur korrekt beschrieben werden können. Bis heute hat noch kein Experiment den Vorhersagen der Quantenmechanik widersprochen.
- Das **erste Postulat** der Quantenmechanik lautet: Zu einem Teilchen (Massenpunkt) gehört eine eindeutige, quadratisch integrierbare, im Allgemeinen komplexe Wellenfunktion  $\psi(x, t)$ . Sie beschreibt den Zustand des Teilchens. Dabei gibt  $\psi^*(x, t)\psi(x, t)dx$  die Wahrscheinlichkeit an das Teilchen

zur Zeit  $t$  zwischen  $x$  und  $x + dx$  anzutreffen. Die Grösse  $\psi^*(x, t)\psi(x, t)$  wird daher als Wahrscheinlichkeitsdichte bezeichnet.

- Die Wellenfunktion erfüllt die Bedingung  $\int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x, t)\psi(x, t)dx = 1$ .
- Experimentell erfassbare Größen werden in der Quantenmechanik durch Erwartungswerte charakterisiert. Der Erwartungswert einer Funktion  $f(x, t)$ , die eine physikalische Messgrösse beschreibt, ist für einen bestimmten Zeitpunkt  $t$  gegeben durch  $\langle f(x, t) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x, t)f(x, t)\psi(x, t)dx$ .
- Anstelle der Ortskoordinate  $x$  kann auch der entsprechende Impuls  $p$  als Variable für die Wellenfunktion eingeführt werden und somit von der Ortsraumdarstellung in die Impulsraumdarstellung übergehen.
- Im Gegensatz zur klassischen Mechanik sind in der Quantenmechanik der Ort  $x$  und der Impuls  $p$  eines Teilchens nicht gleichzeitig beliebig genau bestimmt. Dieses Eigenschaft der Quantenmechanik wird als Heisenbergsche Unschärferelation bezeichnet und lautet mathematisch ausgedrückt  $\Delta x \Delta p_x \geq \frac{1}{2}\hbar$ , wobei allgemein die Unschärfe  $\Delta f$  einer Grösse  $f$  bestimmt ist durch die Standardabweichung, die durch die Wurzel des Erwartungswerts der Quadrate der Abweichungen vom Erwartungswert gegeben ist  

$$\Delta f = \sqrt{\langle (f - \langle f \rangle)^2 \rangle}.$$
- In der Quantenmechanik wird jede physikalische Grösse (Observable) durch einen entsprechenden Operator dargestellt. Ein quantenmechanischer Operator  $\hat{F}$  ist dabei definiert durch die Bedingung, dass für eine Funktion  $\psi(x, t) \in L^2$  gilt  $\hat{F}\psi = \varphi(x, t) \in L^2$ . Dabei bezeichnet  $L^2$  den Raum der quadratisch integrierbaren Funktionen. Zudem sind quantenmechanische Operatoren linear, erfüllen das Distributiv- und Assoziativgesetz, erfüllen im Allgemeinen das Kommutativgesetz nicht und besitzen reelle Erwartungswerte.
- Ist die Wellenfunktion  $\psi(x, y, z, t)$  eines Teilchens bekannt, so ist der Zustand des Teilchens vollständig charakterisiert. Insbesondere ist es möglich die Erwartungswerte beliebiger Observablen auszurechnen und somit das Verhalten des Teilchens in einem Experiment vorauszusagen. Wie nun aber die Wellenfunktion  $\psi(x, y, z, t)$  bestimmt wird, beantwortet das **zweite Postulat** der Quantenmechanik: Die Wellenfunktion  $\psi(x, y, z, t)$  ist eine Lösung der Differentialgleichung

$$\hat{H}\psi(x, y, z, t) = i\hbar \frac{\partial \psi(x, y, z, t)}{\partial t}. \quad (9.279)$$

Diese Gleichung wird nach Schrödinger die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung genannt.

- Ein Zustand, der dadurch gekennzeichnet ist, dass die Wahrscheinlichkeit  $\psi^*(x, t)\psi(x, t)dx$  das Teilchen zwischen  $x$  und  $x+dx$  anzutreffen nicht von der Zeit  $t$  abhängt, heisst stationärer Zustand und hat im Allgemeinen

die Form  $\psi(x, t) = u(x)e^{-iEt/\hbar}$ . Für die Funktion  $u(x, y, z)$  gilt dann die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta u(x, y, z) + V(x, y, z)u(x, y, z) = Eu(x, y, z). \quad (9.280)$$

- Die Lösungen der Schrödinger-Gleichung erfüllen im Allgemeinen folgende Eigenschaften:  $\psi(x, t)$  und  $u(x)$  sind normierbar, streben mit  $x \rightarrow \pm\infty$  genügend rasch gegen null (dasselbe gilt auch für die Ableitungen nach  $x$ ) und sind für alle  $x$  stetig, eindeutig und endlich (dasselbe gilt auch für die Ableitungen nach  $x$ ). Zudem gilt das Superpositionsprinzip, d.h. eine beliebige Linearkombination von Lösungen ist ebenfalls eine Lösung.
- Für ein Teilchen im Zustand  $\psi(x, t)$  ist der Erwartungswert  $\langle F \rangle$  einer Observablen  $F$  scharf bestimmt, wenn bei wiederholter Messung an identisch gleich präparierten Teilchen immer der selbe Wert  $F_0$  resultiert. Mathematisch bedeutet das, dass die Unschärfe  $\Delta F$  verschwinden muss  $(\Delta F)_\psi = \sqrt{\langle (F - \langle F \rangle)^2 \rangle_\psi} = 0$ . Der Index  $\psi$  soll daran erinnern, dass diese Beziehung für ein Teilchen im Zustand  $\psi(x, t)$  gilt, denn es hängt vom Zustand ab, ob der Erwartungswert einer Observable einen scharfen Wert annimmt oder nicht.

Mit Hilfe des Operatorformalismus lässt sich eine einfache Bedingung angeben, wann der Erwartungswert  $\langle F \rangle_\psi$  einer Observable  $F$  im Zustand  $\psi(x, t)$  einen scharfen Wert besitzt: Sei der Zustand jedes betrachteten Teilchens beschrieben durch die Wellenfunktion  $\psi(x, t)$  im Ortsraum, dann gilt: Der Erwartungswert  $\langle F(x, p) \rangle_\psi$  einer Observable  $F(x, p)$  nimmt genau dann den scharfen Wert  $F_0$  an, wenn die Wellenfunktion  $\psi(x, t)$  die Gleichung  $\hat{F}\psi(x, t) = F_0\psi(x, t)$  erfüllt. Diese Gleichung wird als Eigenwertgleichung bezeichnet. Sie besagt, dass sich die Wellenfunktion  $\psi(x, t)$  bis auf den Faktor  $F_0$  reproduziert, wenn man den Operator  $\hat{F}$  auf sie anwendet. Eine Wellenfunktion  $\psi(x, t)$ , die diese Gleichung erfüllt, ist eine Eigenfunktion des Operators  $\hat{F}$ . Der scharfe Wert  $F_0$ , den der Erwartungswert  $\langle F(x, p) \rangle_\psi$  annimmt, wird Eigenwert des Operators  $\hat{F}$  genannt.

- Das **dritte Postulat** der Quantenmechanik lautet: Das Ergebnis einer einzelnen Messung einer Observablen  $F$  ist ein Eigenwert des zugehörigen Operators  $\hat{F}$ . Erhält man bei einer Messung den Eigenwert  $F_0$ , so geht die Wellenfunktion in die entsprechende Eigenfunktion  $\psi(x, t)$  über. D.h. befindet sich das System vor der Messung einer Observablen  $F$  nicht in einem Eigenzustand des entsprechenden Operators  $\hat{F}$ , so ändert die Messung den Zustand des Systems, sodass sich das System nach der Messung in einem Eigenzustand des Operators  $\hat{F}$  befindet. Hingegen bleibt der Zustand des Systems unverändert, wenn dieser bereits vor der Messung der Observablen  $F$  einem Eigenzustand des entsprechenden Operators  $\hat{F}$  entspricht.
- Die Frage, ob Zustände  $\psi(x, t)$  existieren, für die die Erwartungswerte von zwei Observablen gleichzeitig scharf sind, beantwortet folgender Satz:

Die Erwartungswerte von zwei Observablen  $F$  und  $G$  eines Teilchens im Zustand  $\psi(x, t)$  sind dann und nur dann gleichzeitig scharf, wenn die Anwendung des Kommutators der entsprechenden Operatoren  $\hat{F}$  und  $\hat{G}$  auf die Wellenfunktion  $\psi(x, t)$  null ergibt, d.h.  $[\hat{F}, \hat{G}]\psi(x, t) = 0$ .

- Zwei Funktionen  $f(x)$  und  $g(x)$  nennt man im Variablenbereich  $a \leq x \leq b$  orthogonal, wenn gilt  $\int_a^b f^*(x)g(x)dx = 0$ . Für die Wellenfunktionen  $\psi(x, t)$  gilt der folgende Satz: Es seien  $\psi_m(x, t)$  und  $\psi_n(x, t)$  Eigenfunktionen des hermitischen Operators  $\hat{F}$ , die zu verschiedenen Eigenwerten  $F_m$  und  $F_n$  gehören. Dann sind  $\psi_m(x, t)$  und  $\psi_n(x, t)$  orthogonal in ihrem räumlichen Existenzgebiet, d.h.  $\int \psi_m^*(x, t)\psi_n(x, t)dx = 0$  für  $m \neq n$ .
- Häufig gehören zu einem Eigenwert  $F_m$  eines Operators  $\hat{F}$  mehrere verschiedene Eigenfunktionen. In diesem Fall spricht man von Entartung. In diesem Fall gilt der folgende Satz: Eine Linearkombination von Eigenfunktionen des Operators  $\hat{F}$  zum selben Eigenwert  $F_0$  ist wieder eine Eigenfunktion des Operators  $\hat{F}$  zum selben Eigenwert  $F_0$ .
- Eigenfunktionen zum selben Eigenwert sind nicht notwendigerweise orthogonal. Im Allgemeinen ist es jedoch sehr hilfreich mit orthogonalen Eigenfunktionen rechnen zu können. Nach dem eben aufgeführten Satz ist es nun möglich aus Eigenfunktionen  $\psi_i(x, t)$ ,  $i = 1, 2, \dots, n$ , zum selben Eigenwert  $F_0$  eines Operators  $\hat{F}$  neue Eigenfunktionen  $\Psi_i(x, t)$ ,  $i = 1, 2, \dots, n$ , zum selben Eigenwert  $F_0$  zu bilden, welche orthogonal sind. Eine Methode, die dies ermöglicht ist das Gram-Schmidtsche Orthogonalisierungsverfahren.
- Auch ein Zustand, der eine Linearkombination von Eigenfunktionen des Operators  $\hat{F}$  zu verschiedenen Eigenwerten ist, hat eine physikalische Bedeutung, denn es gilt: Wenn sich ein Teilchen im Zustand  $\psi(x, t) = c_1\psi_1(x, t) + c_2\psi_2(x, t) + \dots + c_n\psi_n(x, t)$  befindet, der eine Linearkombination der orthogonalen Eigenfunktionen  $\psi_i(x, t)$  des Operators  $\hat{F}$  mit den Eigenwerten  $F_i$  ist, dann ist die Wahrscheinlichkeit  $w_i$ , dass eine Messung der Observablen  $F$  den Wert  $F_i$  liefert, gegeben durch  $w_i = c_i^*c_i$ .
- Es ist möglich Wellenfunktionen nach Eigenfunktionen zu entwickeln, denn es gilt der folgende Satz: Die Eigenfunktionen  $\psi_i(x, t)$  eines hermitischen Operators  $\hat{F}$  bilden auch ein orthogonales Funktionensystem. Erfüllt dieses System die Vollständigkeitsrelation  $\sum_i \psi_i^*(x', t)\psi_i(x, t) = \delta(x - x')$ , so lässt sich jeder Zustand  $\psi(x, t)$ , in welchem sich das betrachtete quantenmechanische System befinden kann, als Linearkombination dieser Eigenfunktionen  $\psi_i(x, t)$  schreiben. Man spricht dann von einer Entwicklung der Wellenfunktion  $\psi(x, t)$  nach den Eigenfunktionen  $\psi_i(x, t)$  des Operators  $\hat{F}$ .
- Mit diesem Satz lässt sich das dritte Postulat der Quantenmechanik präzisieren: Das Ergebnis einer einzelnen Messung einer Observablen  $F$  ist ein Eigenwert des zugehörigen Operators  $\hat{F}$ . Erhält man bei einer Messung den Eigenwert  $F_0$ , so geht die Wellenfunktion in die entsprechende Eigenfunktion  $\psi(x, t)$  über. D.h. befindet sich das System vor der Messung einer

Observablen  $F$  nicht in einem Eigenzustand des entsprechenden Operators  $\hat{F}$ , so ändert die Messung den Zustand des System, sodass sich das System nach der Messung in einem Eigenzustand des Operators  $\hat{F}$  befindet. Die Wahrscheinlichkeit  $w_i$ , welches Messresultat resultiert und damit welcher Eigenzustand das System nach der Messung einnimmt, ist bestimmt durch den Betrag der Koeffizienten  $c_i$  der Entwicklung des Zustands vor der Messung nach den Eigenfunktionen des Operators  $\hat{F}$ . Hingegen bleibt der Zustand des Systems unverändert, wenn dieser bereits vor der Messung der Observablen  $F$  einem Eigenzustand des entsprechenden Operators  $\hat{F}$  entspricht.

- Der Formalismus, der hier am Beispiel der Bewegung eines einzelnen Teilchens (Massenpunkt) entwickelt wurde, gilt auch für Systeme mit beliebig vielen Freiheitsgraden.

# Kapitel 10

## Der quantenmechanische harmonische Oszillator

In diesem Kapitel befassen wir uns mit den quantenmechanischen Eigenschaften eines der grundlegenden Modelle der Physik, dem *harmonischen Oszillator*. Ein harmonischer Oszillator ist ein physikalisches System in dem eine charakteristische Grösse, wie z.B. die Koordinate eines Teilchens, eine sinusförmige Zeitabhängigkeit zeigt, d.h. eine harmonische Schwingung ausführt. Diese Oszillationen werden durch eine in dieser charakteristischen Grösse linearen Rückstellkraft im Zusammenspiel mit der Trägheit des Systems verursacht. In der Natur gibt es sehr viele physikalische Systeme, die in guter Näherung als ein solches lineares Schwingungssystem betrachtet werden können: Mechanische Oszillatoren, z.B. das Federpendel, elektrische Oszillatoren, z.B. der LC-Schwingkreis, die Schwingungen zweiatomiger Moleküle oder Gitterschwingungen in einem Festkörper, um nur einige zu nennen.

Hier beginnen wir mit der klassischen Bewegungsgleichung eines harmonischen Oszillators, die wir für das Beispiel des Federpendels formulieren. Es folgt dann die quantenmechanische Behandlung des harmonischen Oszillators, bei der wir die zugehörige Schrödinger-Gleichung lösen. Zum Abschluss des Kapitels vergleichen wir den klassischen mit dem quantenmechanischen Oszillator.

### 10.1 Klassische Bewegungsgleichung

Wir betrachten ein Federpendel (siehe Abb. 10.1), d.h. ein Teilchen der Masse  $m$ , welches an einer Feder mit Federkonstante  $k$  befestigt ist und Oszillationen um die Ruhelage  $x = 0$  ausführt. Diese Schwingung um die Ruhelage kommt aufgrund der durch die Feder bewirkten linearen Kraft zustande. Diese Kraft

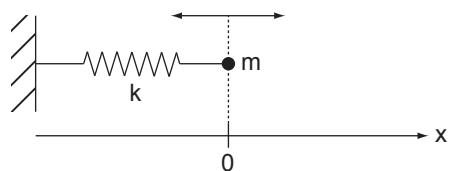


Abb. 10.1: Federpendel: Ein Teilchen der Masse  $m$  ist an einer Feder mit Federkonstante  $k$  befestigt und führt Oszillationen um die Ruhelage  $x = 0$  aus.

wird *Rückstellkraft* genannt, da sie in jedem Punkt auf der x-Achse in Richtung Ruhelage zeigt und somit bei einer Auslenkung das Teilchen wieder in Richtung der Ruhelage zwingt. Für ein Federpendel ist diese Rückstellkraft  $F_k$  durch das sogenannte *Hooke'sche Gesetz* gegeben

$$F_k = -kx. \quad (10.1)$$

Sie ist wie bereits erwähnt linear in der Auslenkung  $x$  aus der Ruhelage. Die klassische Bewegungsgleichung lautet demzufolge

$$m \frac{\partial^2 x}{\partial t^2} + kx = 0. \quad (10.2)$$

Die Lösung dieser Differentialgleichung ist eine harmonische Schwingung bei der Kreisfrequenz  $\omega = \sqrt{k/m}$

$$x(t) = A \sin(\omega t + \phi) \quad (10.3)$$

mit Amplitude  $A$  und der Phase  $\phi$ , die von den Anfangsbedingungen abhängen. Die Lösung verdeutlicht noch einmal, dass bei einem harmonischen Oszillatator die Frequenz  $\nu = \omega/2\pi$  unabhängig von der Amplitude  $A$  ist.

Diese grundlegenden Eigenschaften, die wir am Beispiel des Federpendels kennengelernt haben, liegen allen Systemen, welche durch ein Oszillatormodell beschrieben werden können, zugrunde. Jedes solche System führt eine Oszillation um eine Ruhelage, bewirkt durch eine lineare Rückstellkraft, aus, wobei die Oszillationsfrequenz für genügend kleine Auslenkungen unabhängig von der Amplitude ist.

Wie zu Beginn erwähnt, lassen sich zahlreiche physikalische Systeme angenähert als harmonische Oszillatoren beschreiben. Jedoch sind in realen Systemen die Rückstellkräfte häufig bei grösseren Auslenkungen nicht linear. Diese Nichtlinearität führt zu anharmonischen Oszillationen, bei denen das System Schwingungen bei einer Reihe von Frequenzen ausführt. In anderen Worten ein idealer harmonischer Oszillatator, bei dem die Rückstellkraft für beliebig grosse Auslenkungen linear in der Auslenkung aus der Ruhelage ist, existiert nicht. Dennoch kann die Rückstellkraft auch für solche Systeme für genügend kleine Auslenkungen aus der Ruhelage linearisiert werden. Mathematisch bedeutet diese Linearisierung, dass die Rückstellkraft  $F(x)$  um die Ruhelage  $x_0$  bis zum linearen Term (Taylor-)entwickelt wird

$$\begin{aligned} F(x) &= F(x_0) + \left. \frac{\partial F}{\partial x} \right|_{x=x_0} (x - x_0) + \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 F}{\partial x^2} \right|_{x=x_0} (x - x_0)^2 + \dots \\ &\sim \left. \frac{\partial F}{\partial x} \right|_{x=x_0} (x - x_0), \end{aligned} \quad (10.4)$$

wobei wir verwendet haben, dass in der Ruhelage  $x_0$  keine Kraft auf das Teilchen wirkt, d.h.  $F(x_0) = 0$ . Wenn alle anderen Terme in dieser Entwicklung ausreichend klein sind, so lässt sich das System in guter Näherung als harmonischer Oszillatator beschreiben.

## 10.2 Quantenmechanische Lösung

### 10.2.1 Formulierung der Schrödinger-Gleichung

Die Schrödinger-Gleichung lautet

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x, t) + V(x, t) \psi(x, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t). \quad (10.5)$$

Das Potential  $V(x, t)$  (siehe Abb. 10.2) ergibt sich dabei aus der Integration über die Rückstellkraft  $F_k = -kx$

$$V(x, t) = - \int_0^x F(x') dx' = \int_0^x kx' dx' = \frac{1}{2} kx^2 = \frac{1}{2} m\omega^2 x^2. \quad (10.6)$$

Wir sehen, dass das Potential zeitunabhängig ist und betrachten deshalb die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} u(x) + \frac{m\omega^2 x^2}{2} u(x) = Eu(x) \text{ mit } \omega = \sqrt{\frac{k}{m}}. \quad (10.7)$$

Diese Differentialgleichung lässt sich z.B. mit Hilfe eines Potenzreihenansatzes lösen (siehe Anhang E).

Hier betrachten wir jedoch eine häufig verwendete Lösungsmethode, bei der zunächst sogenannte Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren eingeführt werden. Dazu schreiben wir die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung um, indem wir die beiden Operatoren

$$\hat{b} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \frac{x}{x_0} + x_0 \frac{\partial}{\partial x} \right), \quad (10.8)$$

$$\hat{b}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \frac{x}{x_0} - x_0 \frac{\partial}{\partial x} \right) \quad (10.9)$$

einführen, wobei  $x_0 = \sqrt{\hbar/\omega m}$  die Oszillatoramplitude normiert.

Bevor wir die Schrödinger-Gleichung umschreiben, gehen wir zuerst auf einige wichtige Eigenschaften der Operatoren  $\hat{b}$  und  $\hat{b}^\dagger$  ein:

- a) Die beiden Operatoren  $\hat{b}$  und  $\hat{b}^\dagger$  sind nicht hermitesch. Jedoch ist  $\hat{b}^\dagger$  der adjungierte Operator zu  $\hat{b}$ :

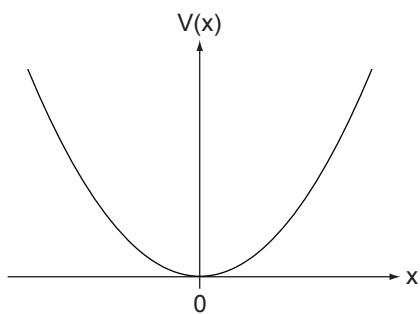


Abb. 10.2: Harmonisches Potential  $V(x) = \omega^2 x^2 / 2$  als Funktion von  $x$ .

**Definition 10.1**  $\hat{F}^\dagger$  heisst zu  $\hat{F}$  **adjungierter Operator**, wenn für beliebige Wellenfunktionen  $\psi(x, t)$  und  $\varphi(x, t)$  gilt

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x, t) \hat{F} \varphi(x, t) dx = \int_{-\infty}^{\infty} (\hat{F}^\dagger \psi(x, t))^* \varphi(x, t) dx. \quad (10.10)$$

Dass die Relation (10.10) für die Operatoren  $\hat{b}$  und  $\hat{b}^\dagger$  erfüllt ist, zeigt folgende Rechnung

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x, t) \hat{b} \varphi(x, t) dx &= \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x, t) \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \frac{x}{x_0} + x_0 \frac{\partial}{\partial x} \right) \varphi(x, t) dx \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x, t) \frac{x}{x_0} \varphi(x, t) dx + \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x, t) x_0 \frac{\partial}{\partial x} \varphi(x, t) dx \right). \end{aligned} \quad (10.11)$$

Partielle Integration für den zweiten Summanden liefert

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x, t) x_0 \frac{\partial}{\partial x} \varphi(x, t) dx &= \underbrace{\psi^*(x, t) x_0 \varphi(x, t)|_{-\infty}^{\infty}}_{=0} \\ &\quad - \int_{-\infty}^{\infty} x_0 \frac{\partial}{\partial x} \psi^*(x, t) \varphi(x, t) dx \end{aligned} \quad (10.12)$$

Einsetzen in (10.11) ergibt

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x, t) \hat{b} \varphi(x, t) dx &= \int_{-\infty}^{\infty} \left( \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \frac{x}{x_0} - x_0 \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi(x, t) \right)^* \varphi(x, t) dx \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} (\hat{b}^\dagger \psi(x, t))^* \varphi(x, t) dx. \end{aligned} \quad (10.13)$$

b) Die Operatoren  $\hat{b}$  und  $\hat{b}^\dagger$  erfüllen die folgenden Kommutatorrelationen

$$\begin{aligned} [\hat{b}^\dagger, \hat{b}] \psi(x, t) &= \hat{b}^\dagger \hat{b} \psi(x, t) - \hat{b} \hat{b}^\dagger \psi(x, t) \\ &= \frac{1}{2} \left( \frac{x}{x_0} - x_0 \frac{\partial}{\partial x} \right) \left( \frac{x}{x_0} \psi(x, t) + x_0 \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial x} \right) \\ &\quad - \frac{1}{2} \left( \frac{x}{x_0} + x_0 \frac{\partial}{\partial x} \right) \left( \frac{x}{x_0} \psi(x, t) - x_0 \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial x} \right) \\ &= \frac{1}{2} \left( \frac{x^2}{x_0^2} \psi(x, t) + x \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial x} - \psi(x, t) \right. \\ &\quad \left. - x \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial x} - x_0^2 \frac{\partial^2 \psi(x, t)}{\partial^2 x} \right) \\ &\quad - \frac{1}{2} \left( \frac{x^2}{x_0^2} \psi(x, t) - x \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial x} + \psi(x, t) \right. \\ &\quad \left. + x \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial x} - x_0^2 \frac{\partial^2 \psi(x, t)}{\partial^2 x} \right) \\ &= -\psi(x, t). \end{aligned} \quad (10.14)$$

D.h. es gilt  $[\hat{b}^\dagger, \hat{b}] = -1$ . Analog folgen

$$[\hat{b}, \hat{b}^\dagger] = 1, \quad (10.15)$$

$$[\hat{b}, \hat{b}] = 0, \quad (10.16)$$

$$[\hat{b}^\dagger, \hat{b}^\dagger] = 0. \quad (10.17)$$

Wir kommen nun zurück zu unserem ursprünglichen Ziel, der Formulierung der Schrödinger-Gleichung (10.7) mit Hilfe der Operatoren  $\hat{b}$  und  $\hat{b}^\dagger$ . Wir berechnen dazu den Ausdruck  $\hbar\omega\hat{b}^\dagger\hat{b}u(x)$ . Es ergibt sich mit  $x_0 = \sqrt{\hbar/\omega m}$  (siehe Berechnung (10.14))

$$\begin{aligned} \hbar\omega\hat{b}^\dagger\hat{b}u(x) &= \frac{\hbar\omega}{2} \left( \frac{x^2}{x_0^2} u(x) - u(x) - x_0^2 \frac{\partial^2 u(x)}{\partial x^2} \right) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 u(x)}{\partial x^2} + \frac{m\omega^2 x^2}{2} u(x) - \frac{\hbar\omega}{2} u(x). \end{aligned} \quad (10.18)$$

Damit hat die Schrödinger-Gleichung des harmonischen Oszillators ausgedrückt in den Operatoren  $\hat{b}$  und  $\hat{b}^\dagger$  die folgende Form

$$\hbar\omega (\hat{b}^\dagger\hat{b} + 1/2) u(x) = Eu(x). \quad (10.19)$$

Wir gehen noch einen Schritt weiter und schreiben

$$\underbrace{\hat{b}^\dagger\hat{b}}_{\equiv\hat{n}} u(x) = \underbrace{\left( \frac{E}{\hbar\omega} - \frac{1}{2} \right)}_{\equiv n} u(x). \quad (10.20)$$

D.h. die Eigenfunktionen  $u(x)$  des Hamilton-Operators sind Eigenfunktionen des Operators  $\hat{n} = \hat{b}^\dagger\hat{b}$  zum Eigenwert  $n = E/(\hbar\omega) - 1/2$ . Später werden wir erkennen, dass der Erwartungswert des Operators  $\hat{n}$  der Anzahl  $n$  der Quanten  $\hbar\omega$  des harmonischen Oszillators entspricht.

Unser nächstes Ziel ist nun die Bestimmung der Eigenfunktionen  $u_n(x)$  und der entsprechenden Eigenwerte  $n$  des Operators  $\hat{n}$ . Die Eigenfunktionen  $u_n(x)$  sind identisch mit denen des Hamilton-Operators und die entsprechenden Energieeigenwerte  $E_n$  ergeben sich dann zu

$$E_n = \hbar\omega \left( n + \frac{1}{2} \right). \quad (10.21)$$

Dabei haben wir die Quantenzahl  $n$  für die Eigenfunktionen  $u_n(x)$  und die Energieeigenwerte  $E_n$  eingeführt.

### 10.2.2 Berechnung des Grundzustands

Wir bestimmen den Grundzustand des Operators  $\hat{n}$ , d.h. die Eigenfunktion  $u_n(x)$  zum niedrigst möglichen Eigenwert  $n$ . Dazu müssen wir als erstes den

niedrigst möglichen Eigenwert bestimmen. Da der Operator  $\hat{b}^\dagger$  der adjungierte Operator von  $\hat{b}$  ist, gilt

$$\begin{aligned} n &= n \int_{-\infty}^{\infty} u_n^*(x) u_n(x) dx = \int_{-\infty}^{\infty} u_n^*(x) n u_n(x) dx \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} u_n^*(x) \hat{n} u_n(x) dx = \int_{-\infty}^{\infty} u_n^*(x) \hat{b}^\dagger \hat{b} u_n(x) dx \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} (\hat{b} u_n(x))^* \hat{b} u_n(x) dx = \int_{-\infty}^{\infty} |\hat{b} u_n(x)|^2 dx \\ &\geq 0. \end{aligned} \tag{10.22}$$

Demzufolge ist der niedrigstmögliche Eigenwert  $n = 0$ . Nach (10.22) muss dann für die entsprechende Eigenfunktion  $u_0(x)$  gelten  $\hat{b} u_0(x) = 0$ , d.h. wir erhalten folgende Differentialgleichung zur Bestimmung des Grundzustands  $u_0(x)$

$$\left( \frac{x}{x_0^2} + \frac{\partial}{\partial x} \right) u_0(x) = 0. \tag{10.23}$$

Wir wählen den Ansatz  $u_0(x) = e^{sx^2}$  und erhalten für die Bestimmung der Konstanten  $s$  die Gleichung  $1/x_0^2 + 2s = 0$  mit der Lösung  $s = -1/2x_0^2$ . Damit ergibt sich

$$u_0(x) = C e^{-1/2(x/x_0)^2}. \tag{10.24}$$

Die Konstante  $C$  ergibt sich aus der Normierungsbedingung

$$1 = \int_{-\infty}^{\infty} u_0^*(x) u_0(x) dx = C^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(x/x_0)^2} dx = C^2 \sqrt{\pi} x_0 \tag{10.25}$$

zu  $C = (\sqrt{\pi} x_0)^{-1/2}$ . Damit erhalten wir für den Grundzustand  $u_0(x)$  den folgenden Ausdruck (siehe Abb. 10.3)

$$u_0(x) = (\sqrt{\pi} x_0)^{-1/2} e^{-1/2(x/x_0)^2}. \tag{10.26}$$

### 10.2.3 Berechnung der restlichen Eigenzustände

Zur Bestimmung der weiteren Eigenfunktionen  $u_n(x)$  zeigen wir zwei kleine Sätze.

**Satz 10.1** Ist  $u_n(x)$  Eigenfunktion von  $\hat{n}$  zum Eigenwert  $n$ , so ist  $\hat{b} u_n(x)$  eine Eigenfunktion von  $\hat{n}$  zum Eigenwert  $n - 1$ , d.h. der Operator  $\hat{b}$  erniedrigt den Eigenwert  $n$  um 1. Daher wird  $\hat{b}$  **Vernichtungsoperator** genannt. Für die normierte Eigenfunktion  $u_{n-1}(x)$  gilt

$$u_{n-1}(x) = \frac{1}{\sqrt{n}} \hat{b} u_n(x), \quad n \geq 1. \tag{10.27}$$

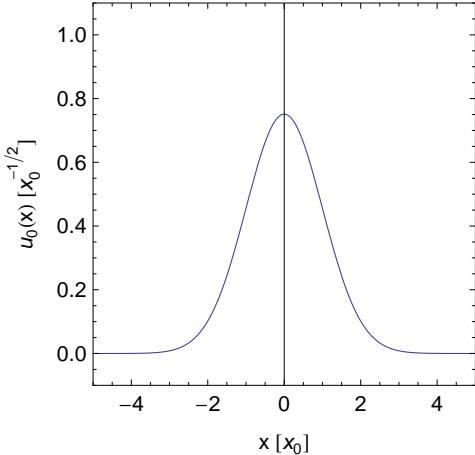


Abb. 10.3: Der Grundzustand des harmonischen Oszillators  $u_0(x)$  als Funktion von  $x$ .

*Beweis:*

Wir wenden den Operator  $\hat{b}$  auf die Eigenwertgleichung (10.20) an

$$\hat{b}\hat{n}u_n(x) = \hat{b}nu_n(x). \quad (10.28)$$

Mit  $\hat{n} = \hat{b}^\dagger \hat{b}$  und (10.15) erhalten wir

$$\hat{n}\hat{b}u_n(x) = (n-1)\hat{b}u_n(x). \quad (10.29)$$

Mit

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} (\hat{b}u_n(x))^* (\hat{b}u_n(x)) dx &= \int_{-\infty}^{\infty} u_n(x)^* \hat{b}^\dagger \hat{b} u_n(x) dx \\ &= n \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} u_n(x)^* u_n(x) dx}_{=1} \\ &= n \end{aligned} \quad (10.30)$$

folgt für die normierte Eigenfunktion  $u_{n-1}(x)$

$$u_{n-1}(x) = \frac{1}{\sqrt{n}} \hat{b}u_n(x), \quad n \geq 1. \quad (10.31)$$

□

Der entsprechende Satz für den Operator  $\hat{b}^\dagger$  lautet:

**Satz 10.2** Ist  $u_n(x)$  Eigenfunktion von  $\hat{n}$  zum Eigenwert  $n$ , so ist  $\hat{b}^\dagger u_n(x)$  eine Eigenfunktion von  $\hat{n}$  zum Eigenwert  $n+1$ , d.h. der Operator  $\hat{b}^\dagger$  erhöht den Eigenwert  $n$  um 1. Daher wird  $\hat{b}^\dagger$  **Erzeugungsoperator** genannt. Für die normierte Eigenfunktion  $u_{n+1}(x)$  gilt

$$u_{n+1}(x) = \frac{1}{\sqrt{n+1}} \hat{b}^\dagger u_n(x), \quad n \geq 0. \quad (10.32)$$

*Beweis:*

Wir wenden den Operator  $\hat{b}^\dagger$  auf die Eigenwertgleichung (10.20) an

$$\hat{b}^\dagger \hat{n} u_n(x) = \hat{b}^\dagger n u_n(x). \quad (10.33)$$

Mit  $\hat{n} = \hat{b}^\dagger \hat{b}$  und (10.14) erhalten wir

$$\hat{n} \hat{b}^\dagger u_n(x) = (n+1) \hat{b}^\dagger u_n(x). \quad (10.34)$$

Mit

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} (\hat{b}^\dagger u_n(x))^* (\hat{b}^\dagger u_n(x)) dx &= \int_{-\infty}^{\infty} u_n(x)^* \hat{b} \hat{b}^\dagger u_n(x) dx \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} u_n(x)^* (\hat{b}^\dagger \hat{b} + 1) u_n(x) dx \end{aligned} \quad (10.35)$$

$$\begin{aligned} &= (n+1) \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} u_n(x)^* u_n(x) dx}_{=1} \\ &= n+1 \end{aligned} \quad (10.36)$$

folgt für die normierte Eigenfunktion  $u_{n+1}(x)$

$$u_{n+1}(x) = \frac{1}{\sqrt{n+1}} \hat{b}^\dagger u_n(x), \quad n \geq 0. \quad (10.37)$$

□

Nach Satz 10.2 ergeben sich nun die Eigenfunktionen  $u_n(x)$  zu den Eigenwerten  $n = 1, 2, 3, \dots$  durch Anwendung von  $\hat{b}^\dagger$  auf  $u_0(x)$

$$u_n(x) = \frac{1}{\sqrt{n}} \hat{b}^\dagger u_{n-1}(x) = \frac{1}{\sqrt{n!}} (\hat{b}^\dagger)^n u_0(x), \quad n \in \mathbb{N}. \quad (10.38)$$

Wir zeigen nun, dass wir damit alle Eigenfunktionen gefunden haben, d.h. wir beweisen den folgenden Satz:

**Satz 10.3** Mit  $u_n(x) = \frac{1}{\sqrt{n!}} (\hat{b}^\dagger)^n u_0(x)$ ,  $n \in \mathbb{N}_0$ , haben wir alle Eigenfunktionen des Operators  $\hat{n}$  gefunden.

*Widerspruchsbeweis:*

Wir nehmen an, dass ein Eigenwert  $n = m + \alpha$  mit  $0 < \alpha < 1$  und  $m \in \mathbb{N}$  existiert und zeigen, dass diese Annahme auf einen Widerspruch führt. Die Eigenwertgleichung lautet

$$\hat{n} u_n(x) = (m + \alpha) u_n(x). \quad (10.39)$$

Mit (10.27) folgt

$$\hat{n} (\hat{b}^m u_n(x)) = \alpha (\hat{b}^m u_n(x)), \quad (10.40)$$

$$\hat{n} (\hat{b}^{m+1} u_n(x)) = \underbrace{(\alpha - 1)}_{<0} (\hat{b}^{m+1} u_n(x)). \quad (10.41)$$

Dies steht im Widerspruch zur Positivität der Eigenwerte von  $\hat{n}$ .

□

### 10.2.4 Zusammenfassung der Lösung - Hermite-Polynome

Fassen wir die Abschnitte 10.2.2 und 10.2.3 zusammen:

Die Eigenfunktionen  $u_n(x)$  des Hamilton-Operators des harmonischen Oszillators lauten (siehe Abb. 10.4)

$$u_n(x) = (n! \sqrt{\pi} x_0)^{-1/2} (\hat{b}^\dagger)^n e^{-1/2(x/x_0)^2}, \quad n \in \mathbb{N}_0. \quad (10.42)$$

mit den Energiedichten (siehe Tab. 10.1)

$$E_n = \hbar\omega \left( n + \frac{1}{2} \right). \quad (10.43)$$

Insbesondere sind die Eigenfunktionen  $u_n(x)$  reell und je grösser die Anzahl der Nullstellen der Eigenfunktionen ist, umso höher liegt der entsprechende Energiedichte. Diese Regel gilt allgemein bei eindimensionalen Problemen.

Die Eigenfunktionen  $u_n(x)$  lassen sich durch die sogenannten *Hermite-Polynome*  $H_n(x)$  ausdrücken (siehe Anhang I.1). Es gilt

$$u_n(x) = (2^n n! \sqrt{\pi} x_0)^{-1/2} H_n(x/x_0) e^{-(x/x_0)^2/2}, \quad n \in \mathbb{N}_0, \quad (10.44)$$

wobei die Hermite-Polynome  $H_n(x)$  gegeben sind durch (siehe Tab. 10.1)

$$H_n(x) = (-1)^n e^{x^2} \frac{\partial^n}{\partial x^n} e^{-x^2}. \quad (10.45)$$

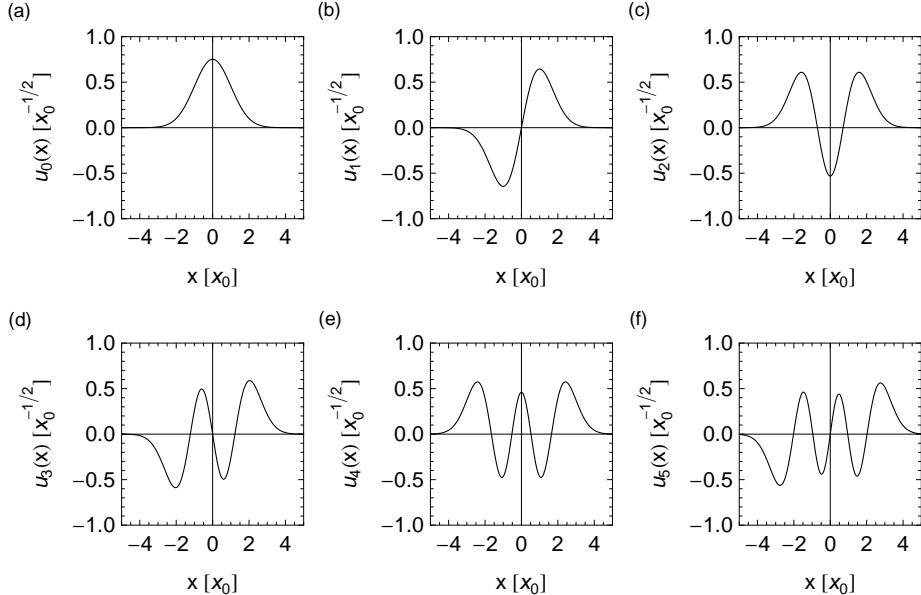


Abb. 10.4: Die Eigenfunktionen  $u_n(x)$  des harmonischen Oszillators für die Quantenzahlen (a)  $n = 0$ , (b)  $n = 1$ , (c)  $n = 2$ , (d)  $n = 3$ , (e)  $n = 4$  und (f)  $n = 5$  als Funktion der Ortskoordinate  $x$ .

$n$	$H_n(x)$	$E_n$
0	1	$\frac{1}{2}\hbar\omega$
1	$2x$	$\frac{3}{2}\hbar\omega$
2	$4x^2 - 2$	$\frac{5}{2}\hbar\omega$
3	$8x^3 - 12x$	$\frac{7}{2}\hbar\omega$
4	$16x^4 - 48x^2 + 12$	$\frac{9}{2}\hbar\omega$
5	$32x^5 - 160x^3 + 120x$	$\frac{11}{2}\hbar\omega$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
$n$	$(-1)^n e^{x^2} \frac{\partial^n}{\partial x^n} e^{-x^2}$	$\hbar\omega \left(n + \frac{1}{2}\right)$

Tab. 10.1: Übersicht über die Hermite-Polynome  $H_n(x)$  und die entsprechenden Energieeigenwerten  $E_n$  des harmonischen Oszillators.

### 10.2.5 Die Nullpunktsenergie

Die niedrigste Energie des harmonischen Oszillators ist klassisch  $E = 0$ , quantenmechanisch  $E = \hbar\omega/2$ , d.h. im Gegensatz zur klassischen Mechanik erhalten wir in der Quantenmechanik eine endliche Grundzustandsenergie, auch *Nullpunktsenergie* genannt. In diesem Abschnitt gehen wir nun genauer auf diese Nullpunktsenergie ein.

Wir bestimmen als erstes die Orts- und Impulsunschärfe  $\Delta x$  und  $\Delta p$ . Für den Erwartungswert  $\langle x \rangle$  des Ortes erhalten wir

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} u_n^*(x) x u_n(x) dx \propto \int_{-\infty}^{\infty} u_n^*(x) (\hat{b} + \hat{b}^\dagger) u_n(x) dx = 0. \quad (10.46)$$

Demzufolge ergibt sich für die Ortsunschärfe  $\Delta x$

$$\begin{aligned} \Delta x &= \sqrt{\langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle} = \sqrt{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2} = \sqrt{\langle x^2 \rangle} \\ &= \sqrt{\int_{-\infty}^{\infty} u_n^*(x) x^2 u_n(x) dx} \\ &= \sqrt{\frac{x_0^2}{2} \int_{-\infty}^{\infty} u_n^*(x) (\hat{b}^2 + \hat{b}\hat{b}^\dagger + \hat{b}^\dagger\hat{b} + \hat{b}^{\dagger 2}) u_n(x) dx} \\ &= \sqrt{\frac{x_0^2}{2} (0 + (n+1) + n + 0)} = x_0 \sqrt{n + \frac{1}{2}}. \end{aligned} \quad (10.47)$$

Analog erhalten wir für den Erwartungswert des Impulses  $\langle p \rangle$  und die Impulsunschärfe  $\Delta p$

$$\langle p \rangle = 0 \quad (10.48)$$

$$\Delta p = \frac{\hbar}{x_0} \sqrt{n + \frac{1}{2}}. \quad (10.49)$$

Damit erhalten wir im Grundzustand für die Orts- und Impulsunschärfe

$$\Delta x = \frac{x_0}{\sqrt{2}} \quad (10.50)$$

$$\Delta p = \frac{\hbar}{\sqrt{2}x_0}. \quad (10.51)$$

Somit ist das Teilchen im Grundzustand nicht bei  $x = 0$  lokalisiert, sondern ist über einen endlichen Bereich „verschmiert“, verbunden mit einem endlichen Impuls. Diesen Sachverhalt wird *Nullpunktsschwankung* genannt.

Wir leiten zusätzlich eine Ungleichung für die Nullpunktssenergie ausgehend von der Unschärferelation

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2} \quad (10.52)$$

her. Die Wellenfunktion werden wir dazu nicht explizit berechnen. Aus Symmetriegründen gilt für den Grundzustand  $\langle x \rangle = \langle p \rangle = 0$  und somit

$$\langle x^2 \rangle \langle p^2 \rangle \geq \frac{\hbar^2}{4}. \quad (10.53)$$

Damit erhalten wir für die Energie die folgende Ungleichung

$$E = \langle H \rangle = \frac{\langle p^2 \rangle}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 \langle x^2 \rangle \geq \frac{\langle p^2 \rangle}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 \frac{\hbar^2}{4} \frac{1}{\langle p^2 \rangle}. \quad (10.54)$$

Wir bestimmen das Minimum der rechten Seite der Ungleichung indem wir die Ableitung nach  $\langle p^2 \rangle$  null setzen

$$\frac{1}{2m} - \frac{1}{2}m\omega^2 \frac{\hbar^2}{4} \frac{1}{(\langle p^2 \rangle_{\min})^2} = 0. \quad (10.55)$$

Auflösen nach  $\langle p^2 \rangle_{\min}$  ergibt

$$\langle p^2 \rangle_{\min} = \frac{m\hbar\omega}{2}. \quad (10.56)$$

Damit lautet die Ungleichung für die Energie

$$E \geq \frac{\hbar\omega}{2}. \quad (10.57)$$

Somit wird klar, dass die Nullpunktssenergie der kleinste Energiewert ist, der mit der Unschärferelation vereinbar ist.

### 10.2.6 Kohärente Zustände

Für die stationären Lösungen  $u_n(x)$  gilt nach (10.46)  $\langle x \rangle = 0$ , d.h. in diesen stationären Zuständen führt der harmonische Oszillator einzeln keine Oszillation aus. Sie haben daher insbesondere nichts mit der klassischen Oszillationsbewegung gemeinsam. Das Ziel ist es nun Lösungen der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung zu bestimmen, die eine periodische Oszillation darstellen, d.h. Zustände in denen der Erwartungswert des Ortes nicht verschwindet, sondern bzgl. der

Zeitabhängigkeit mit der klassischen Oszillationsbewegung übereinstimmt. Wir gehen dazu von den Eigenzuständen  $u_\alpha(x)$  des Vernichtungsoperators  $\hat{b}$  aus

$$\hat{b}u_\alpha(x) = \alpha u_\alpha(x) \text{ mit } \alpha \in \mathbb{C}. \quad (10.58)$$

Wir entwickeln diese Zustände  $u_\alpha(x)$  nach den stationären Zuständen  $u_n(x)$ . Nach Abschnitt 9.5.7 erhalten wir

$$u_\alpha(x) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n u_n(x), \quad (10.59)$$

wobei für die Entwicklungskoeffizienten  $c_n$  mit (9.278), (10.38), (10.58) und der Eigenschaft, dass  $\hat{b}$  der adjungierte Operator von  $\hat{b}^\dagger$  ist, gilt

$$\begin{aligned} c_n &= \int_{-\infty}^{\infty} u_n(x) u_\alpha(x) dx \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{n!}} (\hat{b}^\dagger)^n u_0(x) u_\alpha(x) dx \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{n!}} u_0(x) \hat{b}^n u_\alpha(x) dx \\ &= \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} u_0(x) u_\alpha(x) dx}_{\equiv C}. \end{aligned} \quad (10.60)$$

Damit folgt

$$u_\alpha(x) = C \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} u_n(x). \quad (10.61)$$

Die Konstante  $C$  ergibt sich aus der Normierungsbedingung

$$\begin{aligned} 1 &= \int_{-\infty}^{\infty} u_\alpha^*(x) u_\alpha(x) dx \\ &= C^2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{|\alpha|^{2n}}{n!} \\ &= C^2 e^{|\alpha|^2}. \end{aligned} \quad (10.62)$$

Damit erhalten wir

$$C = e^{-|\alpha|^2/2}. \quad (10.63)$$

Einsetzen in (10.61) liefert für die Zustände  $u_\alpha(x)$  die folgende Entwicklung

$$u_\alpha(x) = e^{-|\alpha|^2/2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} u_n(x). \quad (10.64)$$

Die Zustände  $\psi_\alpha(x, t)$  erhalten wir durch die Zeitentwicklung der stationären Zustände  $u_n(x)$

$$\psi_\alpha(x, t) = e^{-|\alpha|^2/2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} u_n(x) e^{-iE_n t/\hbar}. \quad (10.65)$$

Mit  $E_n = \hbar\omega(n + 1/2)$  ergibt sich

$$\psi_\alpha(x, t) = e^{-|\alpha|^2/2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(\alpha e^{-i\omega t})^n}{\sqrt{n!}} u_n(x) e^{-i\omega t/2}. \quad (10.66)$$

Die Zustände  $\psi_\alpha(x, t)$  werden *kohärente Zustände*<sup>1</sup> genannt und sind Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung. Für den Erwartungswert  $\langle x \rangle$  ergibt sich mit  $\alpha \equiv |\alpha| e^{i\delta}$

$$\begin{aligned} \langle x \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} u_\alpha^*(x, t) x u_\alpha(x, t) dx \\ &= \frac{x_0}{\sqrt{2}} \int_{-\infty}^{\infty} \psi_\alpha^*(x, t) (\hat{b} + \hat{b}^\dagger) \psi_\alpha(x, t) dx \\ &= \frac{x_0}{\sqrt{2}} (\alpha e^{-i\omega t} + \alpha^* e^{i\omega t}) \\ &= \frac{x_0}{\sqrt{2}} |\alpha| (e^{-i(\omega t - \delta)} + e^{i(\omega t - \delta)}) \\ &= \sqrt{2} x_0 |\alpha| \cos(\omega t - \delta). \end{aligned} \quad (10.67)$$

D.h. der Erwartungswert des Ortes führt eine periodische Oszillation aus. Wir haben also mit diesen kohärenten Zuständen, Zustände des harmonischen Oszillators gefunden, in denen der Erwartungswert des Ortes die selbe Zeitabhängigkeit wie die klassische Schwingung zeigt.

### 10.3 Vergleich zwischen klassischem und quantenmechanischem harmonischen Oszillator

Zum Abschluss dieses Kapitels vergleichen wir den quantenmechanischen mit dem klassischen harmonischen Oszillator. Die klassische Bewegung ist beschrieben durch

$$x(t) = q_0 \sin(\omega t), \quad (10.68)$$

$$E = \frac{1}{2} m \omega^2 q_0^2, \quad (10.69)$$

wobei  $q_0$  die Amplitude der Schwingung bezeichnet. Die klassische Aufenthaltswahrscheinlichkeit  $W_{\text{kl}}(x)dx$  das Teilchen im Intervall  $[x, x+dx]$  anzutreffen, ist gegeben durch

$$W_{\text{kl}}(x)dx = \frac{dt}{T/2}, \quad (10.70)$$

wobei  $dt$  die Aufenthaltsdauer in  $dx$  und  $T = 2\pi/\omega$  die Periode ist. Mit (10.68) erhalten wir für  $dx$  den Ausdruck

$$dx = q_0 \omega \cos(\omega t) dt = q_0 \omega \sqrt{1 - (x/q_0)^2} dt. \quad (10.71)$$

---

<sup>1</sup>Der Name kommt aus der Optik, da die Zustände  $\psi_\alpha(x, t)$  eine wichtige Rolle für die Darstellung von kohärenten Lichtwellen spielen.

Einsetzen in (10.70) ergibt

$$W_{\text{kl}}(x) = \frac{1}{\pi q_0 \sqrt{1 - (x/q_0)^2}}. \quad (10.72)$$

Abb. 10.5 zeigt die quantenmechanische Aufenthaltswahrscheinlichkeit  $|u_n(x)|^2$  für die Quantenzahlen  $n = 5$  und  $n = 20$  zusammen mit der entsprechenden klassischen Aufenthaltswahrscheinlichkeit  $W_{\text{kl}}(x)$ : Die klassische Aufenthaltswahrscheinlichkeit  $W_{\text{kl}}(x)$  nimmt gegen die Umkehrpunkte  $x = \pm q_0$  monoton zu (da sie umgekehrt proportional zur Geschwindigkeit ist). Die quantenmechanische Aufenthaltswahrscheinlichkeit  $|u_n(x)|^2$  oszilliert, wobei die Höhe der Maxima gegen die klassische Umkehrpunkte zunimmt. Quantenmechanisch existiert zusätzlich eine endliche Wahrscheinlichkeit das Teilchen bei Amplituden grösser als den klassischen Umkehrpunkten  $x = \pm q_0$  anzutreffen. Für sehr hohe Quantenzahlen  $n$  nähert sich die quantenmechanische der klassischen Aufenthaltswahrscheinlichkeit an. Die Oszillationen werden immer schwächer und die Wahrscheinlichkeit das Teilchen bei Amplituden grösser als den klassischen Umkehrpunkten  $x = \pm q_0$  anzutreffen sinkt.

## 10.4 Zusammenfassung

- In der Natur gibt es sehr viele physikalische Systeme, die in guter Näherung durch das Modell des harmonischen Oszillators beschrieben werden können. Jedes solche System führt eine Oszillation um eine Ruhelage, bewirkt durch eine lineare Rückstellkraft, aus, wobei die Oszillatorkreuzfrequenz für genügend kleine Auslenkungen unabhängig von der Amplitude ist.

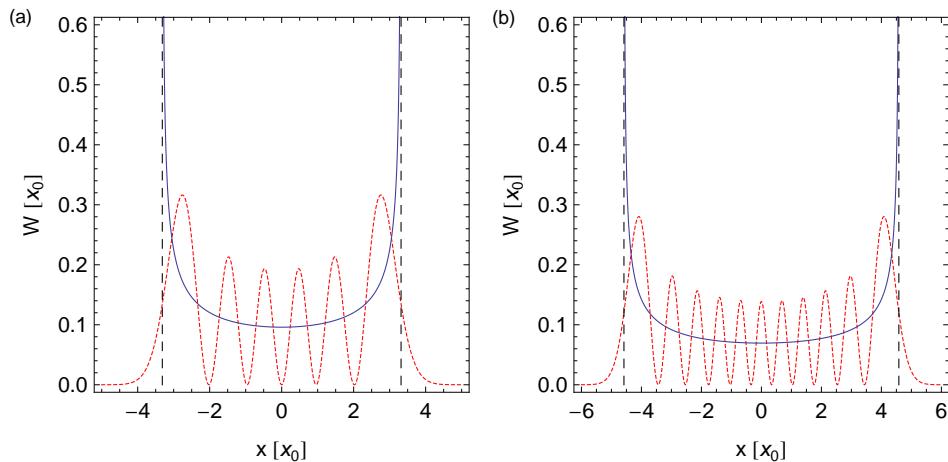


Abb. 10.5: Die quantenmechanische Aufenthaltswahrscheinlichkeit  $|u_n(x)|^2$  (rot gepunktete Linie) und die klassische Aufenthaltswahrscheinlichkeit  $W_{\text{kl}}(x)$  (blaue durchgezogene Linie) als Funktion der Ortskoordinate  $x$  für die Quantenzahlen (a)  $n = 5$  und (b)  $n = 20$ . Die schwarz gestrichelten Linien markieren die klassischen Umkehrpunkte bei  $x = \pm q_0$ .

- Ein typisches Beispiel ist das Federpendel, bei dem ein Teilchen der Masse  $m$  an einer Feder mit Federkonstante  $k$  befestigt ist und Oszillationen um die Ruhelage  $x = 0$  ausführt. Die klassische Bewegungsgleichung eines solchen Teilchens lautet  $m\partial^2x/\partial t^2 + kx = 0$  mit der Lösung  $x(t) = A \sin(\omega t + \phi)$ , wobei  $\omega = \sqrt{k/m}$  die Kreisfrequenz,  $A$  die Amplitude und  $\phi$  die Phase bezeichnen.
- Die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung für den harmonischen Oszillator lautet

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} u(x) + \frac{m\omega^2 x^2}{2} u(x) = Eu(x) \text{ mit } \omega = \sqrt{\frac{k}{m}}. \quad (10.73)$$

Daraus folgen die Eigenzustände

$$u_n(x) = (2^n n! \sqrt{\pi} x_0)^{-1/2} H_n(x/x_0) e^{-(x/x_0)^2/2}, \quad n \in \mathbb{N}_0, \quad (10.74)$$

wobei  $x_0 = \sqrt{\hbar/\omega m}$  und die Energieeigenwerte

$$E_n = \hbar\omega \left( n + \frac{1}{2} \right). \quad (10.75)$$

- Die niedrigste Energie des harmonischen Oszillators ist klassisch  $E = 0$ , quantenmechanisch  $E = \hbar\omega/2$ , d.h. im Gegensatz zur klassischen Mechanik erhalten wir in der Quantenmechanik eine endliche Grundzustandsenergie, auch *Nullpunktsenergie* genannt. Grund dafür sind sogenannte Nullpunktsschwankungen, d.h. das Teilchen ist im Grundzustand nicht bei  $x = 0$  lokalisiert, sondern über einen endlichen Bereich „verschmiert“, verbunden mit einem endlichen Impuls. Zudem ist die Nullpunktsenergie der kleinste Energiewert, der mit der Unschärferelation vereinbar ist.
- Für die stationären Lösungen  $u_n(x)$  gilt  $\langle x \rangle = 0$ , d.h. in diesen stationären Zuständen führt der harmonische Oszillator einzeln keine Oszillation aus. Sie haben daher insbesondere nichts mit der klassischen Oszillationsbewegung gemeinsam. Es lassen sich jedoch sogenannte kohärente Zustände  $\psi_\alpha(x, t)$  finden, in denen Erwartungswert des Orts eine periodische Oszillation ausführt und somit die selbe Zeitabhängigkeit wie die klassische Schwingung zeigt.
- Der Unterschied zwischen klassischem und quantenmechanischem Oszillator kommt am besten aus dem Vergleich der entsprechenden Aufenthaltswahrscheinlichkeiten hervor: Die klassische Aufenthaltswahrscheinlichkeit nimmt gegen die Umkehrpunkte monoton zu. Die quantenmechanische Aufenthaltswahrscheinlichkeit oszilliert, wobei die Höhe der Maxima gegen die klassische Umkehrpunkte zunimmt. Quantenmechanisch existiert zusätzlich eine endliche Wahrscheinlichkeit das Teilchen bei Amplituden grösser als den klassischen Umkehrpunkten anzutreffen. Für sehr hohe Quantenzahlen  $n$  nähert sich die quantenmechanische der klassischen Aufenthaltswahrscheinlichkeit an.



# Kapitel 11

## Das Wasserstoffatom

Das Verständnis des einfachsten Atoms, d.h. des Wasserstoffatoms, ist eine der Grundlagen zum Verständnis aller Atome. Die theoretische Behandlung des Wasserstoffatoms ist zudem eine der schönsten Illustrationen zur Anwendung der Quantenmechanik. Insbesondere können viele Begriffe, die dabei erarbeitet werden, auf andere Systeme übertragen werden.

Wie wir in Kapitel 8 gesehen haben, liefert das (semiklassische) Bohrsche Atommodell bereits eine gute Beschreibung der grundlegenden Eigenschaften des Spektrums des Wasserstoffatoms. In diesem Modell werden die Energieniveaus durch die Hauptquantenzahl  $n$  charakterisiert und die Frequenzen der Spektrallinien sind durch die Rydberg-Formel gegeben. Das Modell stösst jedoch bei der Beschreibung von Atomen mit mehreren Elektronen an seine Grenzen (siehe Abschnitt 8.6). Auch die Beschreibung des Wasserstoffspektrums ist nur begrenzt möglich, was bei einer detaillierten Betrachtung des Spektrums klar wird. Es treten viele nach dem Bohrschen Atommodell nicht erwartete Spektrallinien auf.

In diesem Kapitel kommen wir nun zu einer rein quantenmechanischen Behandlung des Wasserstoffatoms ausgehend von der Schrödinger-Gleichung. Wir werden sehen, dass im Vergleich zum Bohrschen Atommodell zusätzliche Quantenzahlen notwendig sind, um die Energieniveaus und die Spektrallinien zu beschreiben. Wie in Abschnitt 8.5 angedeutet, wird dabei der Bahndrehimpuls des Elektrons eine Rolle spielen. Ebenfalls einen Einfluss auf das Spektrum wird der Spin<sup>1</sup> des Elektrons und des Protons haben. Zusätzlich können von aussen angelegte elektrische und magnetische Felder, sowie die sogenannten Vakuumfluktuationen<sup>2</sup> die Energieniveaus und Spektrallinien beeinflussen.

Wir beginnen mit der Auflistung der Annahmen, die wir für unser Modell treffen werden und dem Aufstellen der Schrödinger-Gleichung. Anschliessend folgt das Lösen der Schrödinger-Gleichung und somit die Bestimmung der Wellenfunktionen und der Energieniveaus des Wasserstoffatoms.

---

<sup>1</sup>Unter dem Spin versteht man den Eigendrehimpuls eines Teilchens. Der Spin ist eine relativistische quantenmechanische Eigenschaft und besitzt keine klassische Vergleichsgröße.

<sup>2</sup>Für genauere Ausführungen wird auf weiterführende Literatur (z.B. zum Thema Quantenfeldtheorie) verwiesen.

## 11.1 Die Schrödinger-Gleichung

Das Wasserstoffatom besteht aus einem Kern (Proton) mit der Masse  $M$  und der Ladung  $+e$  und aus einem Elektron der Masse  $m$  und der Ladung  $-e$  (siehe Abb. 11.1). Für unser Modell zur Beschreibung des Wasserstoffatoms treffen wir die folgenden Annahmen:

1. Das Elektron wird als nicht-relativistisches Teilchen betrachtet.
2. Der Spin des Elektrons und das damit verbundene magnetische Moment wird vernachlässigt.
3. Der Spin des Protons und das damit verbundene magnetische Moment wird vernachlässigt.
4. Vakuumfluktuationen werden nicht berücksichtigt.
5. Die Wechselwirkung zwischen Elektron und Proton ist durch die Coulomb-Wechselwirkung gegeben, d.h. die potentielle Energie entspricht dem Coulomb-Potential  $V_C(r)$  und nimmt daher die folgende Form an

$$V_C(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad \text{mit } r = |\vec{r}| = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}. \quad (11.1)$$

Es ist jedoch zu bemerken, dass dieser Ausdruck nur dann für alle Abstände  $r$  gilt, wenn Kern und Elektron als Punktladungen betrachtet werden können. Wenn aber zum Beispiel der Kern einen endlichen Radius  $r_0$  besitzt, dann ist die  $1/r$ -Abhängigkeit als Näherung zu betrachten, die nur dann angewendet werden darf, wenn die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons innerhalb  $r_0$  vernachlässigbar ist. Beim Wasserstoffatom ist die  $1/r$ -Näherung für alle Zustände des Elektrons gerechtfertigt.

6. Die Masse  $M$  des Protons ist viel grösser als die Masse  $m$  des Elektrons. Aus diesem Grund vernachlässigen wir die Bewegung des Protons, d.h. das Proton ist in Ruhe. Soll die Kernbewegung berücksichtigt werden, so kann analog zu Abschnitt 8.4.2 die Elektronenmasse  $m$  durch die reduzierte Masse  $\mu = Mm/(m + M)$  und zusätzlich die Koordinaten des Elektrons  $x, y$  und  $z$  durch Relativkoordinaten  $x_r = x - X$ ,  $y_r = y - Y$  und  $z_r = z - Z$

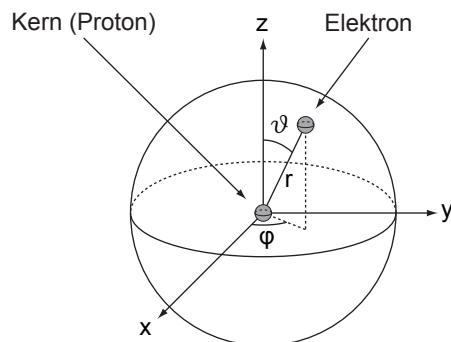


Abb. 11.1: Skizze eines Wasserstoffatoms: Ein Elektron umkreist den Kern (Proton). Dabei haben wir die Kugelkoordinaten  $(r, \vartheta, \varphi)$  eingeführt.

ersetzt werden. Dabei bezeichnen  $X$ ,  $Y$  und  $Z$  die Koordinaten des Protons und das Atom wird im Schwerpunktssystem betrachtet.

Da das Problem kugelsymmetrisch ist, führen wir Kugelkoordinaten ein (siehe Abb. 11.1). Es gilt

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}, \quad (11.2)$$

$$\vartheta = \arccos\left(\frac{z}{r}\right), \quad (11.3)$$

$$\varphi = \arctan\left(\frac{y}{x}\right). \quad (11.4)$$

Die potentielle Energie  $V_C(r)$  hängt nicht explizit von der Zeit ab. Daher ist die Gesamtenergie  $E$  eine Konstante und es existieren stationäre Zustände der Form

$$\psi(r, \vartheta, \varphi, t) = u(r, \vartheta, \varphi)e^{-iEt/\hbar}, \quad (11.5)$$

wobei  $u(r, \vartheta, \varphi)$  die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta u(r, \vartheta, \varphi) + V_C(r)u(r, \vartheta, \varphi) = Eu(r, \vartheta, \varphi) \quad (11.6)$$

erfüllt. Der Laplace-Operator  $\Delta$  nimmt dabei in Kugelkoordinaten die folgende Form an (siehe Anhang F)

$$\Delta = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}. \quad (11.7)$$

Einsetzen von (11.1) und (11.7) in (11.6) ergibt für die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung in Kugelkoordinaten

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m} & \left( \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) u(r, \vartheta, \varphi) \\ & - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} u(r, \vartheta, \varphi) = Eu(r, \vartheta, \varphi). \end{aligned} \quad (11.8)$$

Bevor wir im nächsten Abschnitt die Schrödinger-Gleichung lösen, führen wir den Bahndrehimpulsoperator  $\hat{\vec{L}}$  ein. Nach (9.68) lautet der Bahndrehimpulsoperator  $\hat{\vec{L}}$  in Kugelkoordinaten

$$\hat{\vec{L}} = \begin{pmatrix} \hat{L}_x \\ \hat{L}_y \\ \hat{L}_z \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{i} \begin{pmatrix} -\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \vartheta} - \frac{\cos \vartheta \cos \varphi}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \\ \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \vartheta} - \frac{\cos \vartheta \sin \varphi}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \\ \frac{\partial}{\partial \varphi} \end{pmatrix}. \quad (11.9)$$

Für das Quadrat des Bahndrehimpulsoperators  $\hat{L}^2$  ergibt sich damit (Ausführung der Rechnung siehe Anhang G)

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2 = -\hbar^2 \left( \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right). \quad (11.10)$$

Damit können wir die Schrödinger-Gleichung (11.8) in der folgenden Form schreiben

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2mr^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{2mr^2} \hat{L}^2 \right) u(r, \vartheta, \varphi) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} u(r, \vartheta, \varphi) = Eu(r, \vartheta, \varphi). \quad (11.11)$$

Für die Bahndrehimpulskomponenten  $\hat{L}_x$ ,  $\hat{L}_y$  und  $\hat{L}_z$ , für das Quadrat des Bahndrehimpulsoperators  $\hat{L}^2$ , sowie den Hamilton-Operator  $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V_C$  des Wasserstoffatoms gelten dabei die folgenden Kommutatorrelationen (siehe Abschnitt 9.3.3 und Anhang H)

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar \hat{L}_z, \quad (11.12)$$

$$[\hat{L}_y, \hat{L}_z] = i\hbar \hat{L}_x, \quad (11.13)$$

$$[\hat{L}_z, \hat{L}_x] = i\hbar \hat{L}_y, \quad (11.14)$$

$$[\hat{L}^2, \hat{L}_x] = [\hat{L}^2, \hat{L}_y] = [\hat{L}^2, \hat{L}_z] = 0, \quad (11.15)$$

$$[\hat{H}, \hat{L}^2] = [\hat{H}, \hat{L}_z] = 0. \quad (11.16)$$

Das bedeutet für das Wasserstoffatom, dass Funktionen existieren, die gleichzeitig Eigenfunktionen der Operatoren  $\hat{H}$ ,  $\hat{L}^2$  und  $\hat{L}_z$  sind. D.h. die entsprechenden Observablen  $E$ ,  $\vec{L}^2$  und  $L_z$  sind gleichzeitig scharf bestimmt (siehe Abschnitt 9.5.4).

## 11.2 Lösung der Schrödinger-Gleichung durch Separation der Variablen

Als erstes multiplizieren wir die Schrödinger-Gleichung (11.8) mit  $(-\frac{2m}{\hbar^2}r^2 \sin^2 \vartheta)$  und erhalten

$$\begin{aligned} & \left( \sin^2 \vartheta \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) u(r, \vartheta, \varphi) \\ & + \frac{2mr^2 \sin^2 \vartheta}{\hbar^2} \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + E \right) u(r, \vartheta, \varphi) = 0. \end{aligned} \quad (11.17)$$

Wir wählen für die Funktion  $u(r, \vartheta, \varphi)$  den folgenden Produktansatz

$$u(r, \vartheta, \varphi) = R(r)\Theta(\vartheta)\Phi(\varphi). \quad (11.18)$$

Es sei bemerkt, dass ein solcher Ansatz allgemein für alle kugelsymmetrischen Potentiale  $V(r)$  geeignet ist. Einsetzen des Ansatzes in (11.17) und Division durch  $u(r, \vartheta, \varphi)$  liefert

$$\begin{aligned} & \underbrace{\frac{1}{R(r)} \sin^2 \vartheta \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial R(r)}{\partial r} \right)}_{R(r) - \text{abhängig}} + \underbrace{\frac{1}{\Theta(\vartheta)} \sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \sin \vartheta \frac{\partial \Theta(\vartheta)}{\partial \vartheta} \right)}_{\Theta(\vartheta) - \text{abhängig}} \\ & + \underbrace{\frac{1}{\Phi(\varphi)} \frac{\partial^2 \Phi(\varphi)}{\partial \varphi^2}}_{\Phi(\varphi) - \text{abhängig}} + \underbrace{\frac{2mr^2 \sin^2 \vartheta}{\hbar^2} \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + E \right)}_{r - \text{abhängig}} = 0. \end{aligned} \quad (11.19)$$

Somit hängen die einzelnen Terme der Schrödinger-Gleichung nur von einer der Funktionen  $R(r)$ ,  $\Theta(\vartheta)$  oder  $\Phi(\varphi)$  oder der Koordinate  $r$  ab. D.h. wir konnten durch unseren Produktansatz (11.18) die Schrödinger-Gleichung separieren. Wir ordnen nun die Gleichung (11.19) um, so dass der Term mit  $\Phi(\varphi)$  auf der rechten Seite steht und sich alle anderen Terme auf der linken Seite befinden. Es ergibt sich

$$\underbrace{\frac{\sin^2 \vartheta}{R(r)} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial R(r)}{\partial r} \right) + \frac{\sin \vartheta}{\Theta(\vartheta)} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \sin \vartheta \frac{\partial \Theta(\vartheta)}{\partial \vartheta} \right) + \frac{2mr^2 \sin^2 \vartheta}{\hbar^2} \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + E \right)}_{\equiv m_l^2} = -\underbrace{\frac{1}{\Phi(\varphi)} \frac{\partial^2 \Phi(\varphi)}{\partial \varphi^2}}_{\equiv m_l^2}. \quad (11.20)$$

Diese Gleichung kann nur dann gelten, wenn die linke und rechte Seite gleichzeitig identisch derselben Konstante sind. Wir wählen die Konstante  $m_l^2$ . Auf die physikalische Bedeutung der Konstanten  $m_l$  werden wir im Folgenden eingehen. Somit lautet die Differentialgleichung zur Bestimmung von  $\Phi(\varphi)$

$$-\frac{1}{\Phi(\varphi)} \frac{\partial^2 \Phi(\varphi)}{\partial \varphi^2} = m_l^2. \quad (11.21)$$

Die normierte Lösung ergibt sich zu

$$\Phi_{m_l}(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im_l \varphi}, \quad (11.22)$$

wobei wir den Index  $m_l$  eingeführt haben. Der Vergleich mit Abschnitt 9.5.2 zeigt, dass  $\Phi_{m_l}(\varphi)$  und daher auch  $u(r, \vartheta, \varphi) = R(r)\Theta(\vartheta)\Phi_{m_l}(\varphi)$  Eigenfunktionen der z-Komponente des Bahndrehimpulsoperators  $\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}$  sind. Die Eigenwertgleichung lautet

$$\hat{L}_z \Phi_{m_l}(\varphi) = \hbar m_l \Phi_{m_l}(\varphi), \text{ bzw.} \quad (11.23)$$

$$\hat{L}_z u(r, \vartheta, \varphi) = \hbar m_l u(r, \vartheta, \varphi), \quad (11.24)$$

wobei aufgrund der Eindeutigkeit der Wellenfunktion  $m_l \in \mathbb{Z}$ . Demzufolge charakterisiert die Konstante  $m_l$  die Eigenwerte von  $\hat{L}_z$  und bestimmt damit die Werte, die der Erwartungswert der Observablen  $L_z$  annehmen kann.  $m_l$  wird *magnetische Quantenzahl* genannt.

Als nächstes betrachten wir die linke Seite der Gleichung (11.20). Umordnen und Division durch  $(\sin^2 \vartheta)$  liefert

$$\begin{aligned} & \underbrace{\frac{1}{R(r)} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial R(r)}{\partial r} \right) + \frac{2mr^2}{\hbar^2} \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + E \right)}_{\equiv l(l+1)} \\ &= -\underbrace{\frac{1}{\Theta(\vartheta)} \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \sin \vartheta \frac{\partial \Theta(\vartheta)}{\partial \vartheta} \right)}_{\equiv l(l+1)} + \frac{m_l^2}{\sin^2 \vartheta}. \end{aligned} \quad (11.25)$$

Wie zuvor kann diese Gleichung nur dann gelten, wenn die linke und rechte Seite gleichzeitig identisch derselben Konstanten sind. Wir wählen die Konstante  $l(l+1)$ . Auf die physikalische Bedeutung dieser neuen Konstanten  $l$  werden wir in Abschnitt 11.2.2 eingehen. Somit ergeben sich für die Funktionen  $R(r)$  und  $\Theta(\vartheta)$  die folgenden Differentialgleichungen

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial R(r)}{\partial r} \right) + \frac{2m}{\hbar^2} \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + E - \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} \right) R(r) = 0. \quad (11.26)$$

$$\frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \sin \vartheta \frac{\partial \Theta(\vartheta)}{\partial \vartheta} \right) + \left( l(l+1) - \frac{m_l^2}{\sin^2 \vartheta} \right) \Theta(\vartheta) = 0. \quad (11.27)$$

Aus dieser Darstellung wird insbesondere klar, dass nur die Radialkomponente  $R(r)$  von  $u(r, \vartheta, \varphi)$  explizit vom Potential abhängt. Wir bestimmen nun die Lösungen der Differentialgleichungen für die Funktionen  $\Theta(\vartheta)$  und  $R(r)$  einzeln.

### 11.2.1 Lösung für die Polarkomponente

Zur Bestimmung der Lösung für die Polarkomponente  $\Theta(\vartheta)$  der Wellenfunktion  $u(r, \vartheta, \varphi)$  differenzieren wir die Differentialgleichung (11.27) aus und erhalten

$$\frac{\partial^2 \Theta(\vartheta)}{\partial \vartheta^2} + \frac{\cos \vartheta}{\sin \vartheta} \frac{\partial \Theta(\vartheta)}{\partial \vartheta} + \left( l(l+1) - \frac{m_l^2}{\sin^2 \vartheta} \right) \Theta(\vartheta) = 0. \quad (11.28)$$

Wir betrachten nun  $\Theta$  als Funktion der neuen Variablen  $x = \cos \vartheta$ . Die entsprechende Differentialgleichung für  $\Theta(x)$  ergibt sich dann zu

$$(1-x^2) \frac{\partial^2 \Theta(x)}{\partial x^2} - 2x \frac{\partial \Theta(x)}{\partial x} + \left( l(l+1) - \frac{m_l^2}{1-x^2} \right) \Theta(x) = 0. \quad (11.29)$$

Lösungen dieser Differentialgleichung sind die *zugeordneten Legendre-Polynome*  $P_l^{m_l}(x)$  (siehe Anhang I.3)

$$P_l^{m_l}(x) = (1-x^2)^{|m_l|/2} \frac{\partial^{|m_l|}}{\partial x^{|m_l|}} P_l(x), \quad (11.30)$$

wobei für die Quantenzahlen  $l$  und  $m_l$  gilt<sup>3</sup>

$$l \in \mathbb{N}_0, \quad (11.31)$$

$$m_l \in \mathbb{Z}, \quad (11.32)$$

$$|m_l| \leq l \quad (11.33)$$

und  $P_l(x)$  die *Legendre-Polynome* sind (siehe Anhang I.2), welche sich als Lösung von (11.29) für  $m_l = 0$  ergeben. Es gilt

$$P_l(x) = \frac{1}{2^l l!} \frac{\partial^l}{\partial x^l} (x^2 - 1)^l. \quad (11.34)$$

---

<sup>3</sup>Nur in diesem Fall existieren für alle  $x \in [-1, 1]$  nicht-singuläre Lösungen der Differentialgleichung (11.29).

Die zugeordnete Legendre-Polynome  $P_l^{m_l}(x)$  sind reell und erfüllen die folgende Orthogonalitätsbedingung (siehe Gl. (I.33))

$$\int_{-1}^1 P_l^{m_l}(x) P_k^{n_k}(x) dx = \frac{2}{2l+1} \frac{(l+|m_l|)!}{(l-|m_l|)!} \delta_{lk} \delta_{m_l n_k}. \quad (11.35)$$

Somit lautet die normierte Lösung für die Polarkomponente  $\Theta_{l,m_l}(\vartheta)$  der Wellenfunktion  $u(r, \vartheta, \varphi)$  (siehe Tab. 11.1)

$$\begin{aligned} \Theta_{l,m_l}(\vartheta) &= \left( \frac{2l+1}{2} \frac{(l-|m_l|)!}{(l+|m_l|)!} \right)^{1/2} P_l^{m_l}(\cos \vartheta) \\ &= \left( \frac{2l+1}{2} \frac{(l-|m_l|)!}{(l+|m_l|)!} \right)^{1/2} (1 - \cos^2 \vartheta)^{|m_l|/2} \frac{\partial^{|m_l|}}{\partial \cos \vartheta^{|m_l|}} P_l(\cos \vartheta), \end{aligned} \quad (11.36)$$

wobei wir die Indizes  $l$  und  $m_l$  eingeführt haben und die Legendre-Polynome  $P_l(\cos \vartheta)$  gegeben sind durch

$$P_l(\cos \vartheta) = \frac{1}{2^l l!} \frac{\partial^l}{\partial \cos \vartheta^l} (\cos^2 \vartheta - 1)^l. \quad (11.37)$$

$l$	$m_l$	$P_l(\cos \vartheta)$	$P_l^{m_l}(\cos \vartheta)$	$\Theta_{l,m_l}(\vartheta)$
0	0	1	1	$\frac{1}{\sqrt{2}} P_0^0(\cos \vartheta)$
1	0	$\cos \vartheta$	$\cos \vartheta$	$\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} P_1^0(\cos \vartheta)$
	$\pm 1$		$\sin \vartheta$	$\frac{\sqrt{3}}{2} P_1^{\pm 1}(\cos \vartheta)$
2	0	$\frac{1}{2}(3 \cos^2 \vartheta - 1)$	$\frac{1}{2}(3 \cos^2 \vartheta - 1)$	$\frac{\sqrt{5}}{\sqrt{2}} P_2^0(\cos \vartheta)$
	$\pm 1$		$3 \cos \vartheta \sin \vartheta$	$\frac{\sqrt{5}}{2\sqrt{3}} P_2^{\pm 1}(\cos \vartheta)$
	$\pm 2$		$3 \sin^2 \vartheta$	$\frac{\sqrt{5}}{4\sqrt{3}} P_2^{\pm 2}(\cos \vartheta)$
3	0	$\frac{1}{2}(5 \cos^3 \vartheta - 3 \cos \vartheta)$	$\frac{1}{2}(5 \cos^3 \vartheta - 3 \cos \vartheta)$	$\frac{\sqrt{7}}{\sqrt{2}} P_3^0(\cos \vartheta)$
	$\pm 1$		$\frac{3}{2} \sin \vartheta (5 \cos^2 \vartheta - 1)$	$\frac{\sqrt{7}}{2\sqrt{6}} P_3^{\pm 1}(\cos \vartheta)$
	$\pm 2$		$15 \cos \vartheta \sin^2 \vartheta$	$\frac{\sqrt{7}}{4\sqrt{15}} P_3^{\pm 2}(\cos \vartheta)$
	$\pm 3$		$15 \sin^3 \vartheta$	$\frac{\sqrt{7}}{12\sqrt{10}} P_3^{\pm 3}(\cos \vartheta)$

Tab. 11.1: Legendre-Polynome  $P_l(\cos \vartheta)$ , zugeordnete Legendre-Polynome  $P_l^{m_l}(\cos \vartheta)$  und Lösungen für die Polarkomponente  $\Theta_{l,m_l}(\vartheta)$  für die Quantenzahlen  $l = 0, 1, 2, 3$ .

### 11.2.2 Gesamtlösung des winkelabhängigen Anteils der Wellenfunktion

Mit (11.22) und (11.36) haben wir die Lösungen für  $\Phi_{ml}(\varphi)$  und  $\Theta_{l,m_l}(\vartheta)$  gefunden. Die Gesamtlösung des winkelabhängigen Anteils der Wellenfunktion

$u(r, \vartheta, \varphi)$  entspricht dem Produkt dieser Funktionen. Es ergeben sich damit die sogenannten *Kugelfunktionen*  $Y_{l,m_l}(\vartheta, \varphi)$  (siehe Tab. 11.2, Abb. 11.2, Abb. 11.3 und I.6)

$$\begin{aligned} Y_{l,m_l}(\vartheta, \varphi) &= \Theta_{l,m_l}(\vartheta) \Phi_{m_l}(\varphi) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \left( \frac{2l+1}{2} \frac{(l-|m_l|)!}{(l+|m_l|)!} \right)^{1/2} P_l^{m_l}(\cos \vartheta) e^{im_l \varphi}. \end{aligned} \quad (11.38)$$

Es sei an dieser Stelle bemerkt, dass die Funktionen  $\Theta_{l,m_l}(\vartheta)$  und  $\Phi_{m_l}(\varphi)$  und damit auch die Kugelfunktionen  $Y_{l,m_l}(\vartheta, \varphi)$  für beliebige kugelsymmetrische Potentiale  $V(r)$  gelten, da das Potential nur explizit in der Differentialgleichung für die Bestimmung der radialen Funktion  $R(r)$  erscheint.

Zur Ermittlung der physikalischen Bedeutung der Quantenzahl  $l$  gehen wir zurück zur Formulierung (11.11) der Schrödinger-Gleichung und multiplizieren sie mit  $(-2mr^2\hbar^2)$

$$\frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{2mr^2}{\hbar^2} \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + E \right) u(r, \vartheta, \varphi) = \frac{1}{\hbar^2} \hat{L}^2 u(r, \vartheta, \varphi). \quad (11.39)$$

Einsetzen des Ansatzes  $u(r, \vartheta, \varphi) = R(r)\Theta_{l,m_l}(\vartheta)\Phi_{m_l}(\varphi) = R(r)Y_{l,m_l}(\vartheta, \varphi)$  und Division durch  $u(r, \vartheta, \varphi)$  ergibt

$$\underbrace{\frac{1}{R(r)} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial R(r)}{\partial r} \right) + \frac{2mr^2}{\hbar^2} \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + E \right)}_{=l(l+1)} = \frac{1}{Y_{l,m_l}(\vartheta, \varphi)} \frac{1}{\hbar^2} \hat{L}^2 Y_{l,m_l}(\vartheta, \varphi), \quad (11.40)$$

$l$	$m_l$	$Y_{l,m_l}(\vartheta, \varphi)$
0	0	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$
1	0	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \cos \vartheta$
	$\pm 1$	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2\pi}} \sin \vartheta e^{\pm i\varphi}$
2	0	$\frac{\sqrt{5}}{4\sqrt{\pi}} (3 \cos^2 \vartheta - 1)$
	$\pm 1$	$\frac{\sqrt{15}}{2\sqrt{2\pi}} \cos \vartheta \sin \vartheta e^{\pm i\varphi}$
	$\pm 2$	$\frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{2\pi}} \sin^2 \vartheta e^{\pm 2i\varphi}$
3	0	$\frac{\sqrt{7}}{4\sqrt{\pi}} (5 \cos^3 \vartheta - 3 \cos \vartheta)$
	$\pm 1$	$\frac{\sqrt{21}}{8\sqrt{\pi}} (5 \cos^2 \vartheta - 1) e^{\pm i\varphi}$
	$\pm 2$	$\frac{\sqrt{105}}{4\sqrt{2\pi}} \cos \vartheta \sin \vartheta e^{\pm 2i\varphi}$
	$\pm 3$	$\frac{\sqrt{35}}{8\sqrt{\pi}} \sin^3 \vartheta e^{\pm 3i\varphi}$

Tab. 11.2: Kugelfunktionen  $Y_{l,m_l}(\vartheta, \varphi)$  für die Quantenzahlen  $l = 0, 1, 2, 3$ .

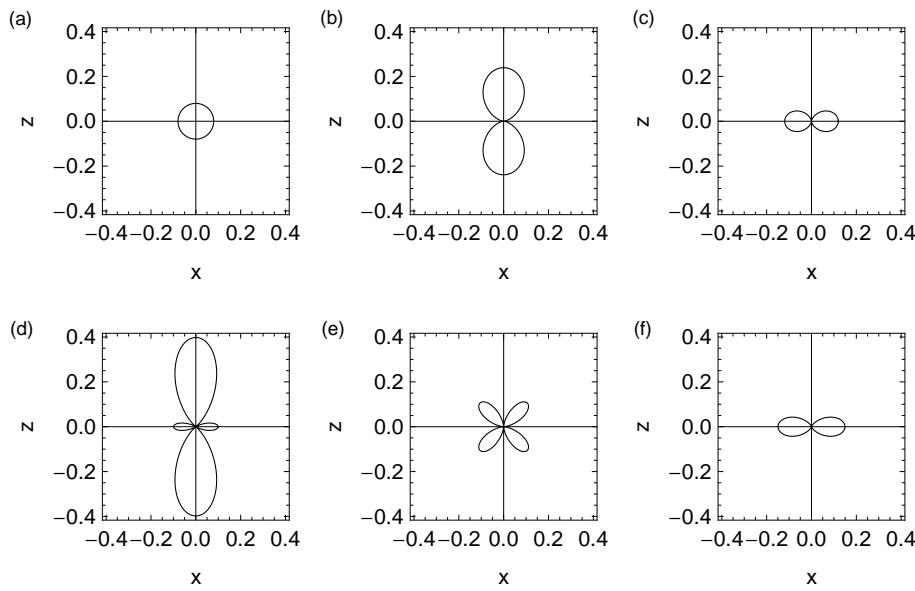


Abb. 11.2: Polardiagramme: Für jeden Wert des Winkels  $\vartheta$  ( $\varphi$  wird 0 gesetzt) wird das entsprechende Betragsquadrat der Kugelfunktionen  $|Y_{l,m_l}(\vartheta, 0)|^2$  für die Quantenzahlen (a)  $l = 0, m_l = 0$ , (b)  $l = 1, m_l = 0$ , (c)  $l = 1, m_l = \pm 1$ , (d)  $l = 2, m_l = 0$ , (e)  $l = 2, m_l = \pm 1$  und (f)  $l = 2, m_l = \pm 2$  aufgetragen.

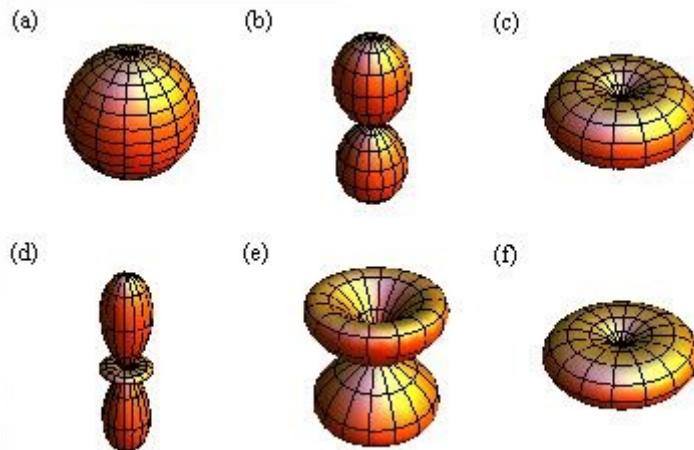


Abb. 11.3: 3D-Plots: Für jede Werte der Winkel  $\vartheta$  und  $\varphi$  wird das entsprechende Betragsquadrat der Kugelfunktionen  $|Y_{l,m_l}(\vartheta, \varphi)|^2$  für die Quantenzahlen (a)  $l = 0, m_l = 0$ , (b)  $l = 1, m_l = 0$ , (c)  $l = 1, m_l = \pm 1$ , (d)  $l = 2, m_l = 0$ , (e)  $l = 2, m_l = \pm 1$  und (f)  $l = 2, m_l = \pm 2$  aufgetragen.

wobei der Vergleich mit (11.25) die linke Seite als  $l(l + 1)$  identifiziert. Damit

ergibt sich das folgende Resultat

$$\hat{\vec{L}}^2 Y_{l,m_l}(\vartheta, \varphi) = \hbar^2 l(l+1) Y_{l,m_l}(\vartheta, \varphi), \text{ bzw.} \quad (11.41)$$

$$\hat{\vec{L}}^2 u(r, \vartheta, \varphi) = \hbar^2 l(l+1) u(r, \vartheta, \varphi). \quad (11.42)$$

D.h. die Kugelfunktionen  $Y_{l,m_l}(\vartheta, \varphi)$  und damit die Wellenfunktionen  $u(r, \vartheta, \varphi)$  sind Eigenfunktionen des Quadrats des Bahndrehimpulsoperators  $\hat{\vec{L}}^2$  zum Eigenwert  $\hbar^2 l(l+1)$ . Demzufolge charakterisiert die Quantenzahl  $l$  die Eigenwerte von  $\hat{\vec{L}}^2$  und bestimmt damit die Werte, die der Erwartungswert der Observablen  $\vec{L}^2$  annehmen kann.  $l$  wird *Bahndrehimpulsquantenzahl* genannt. Zusammenfassend können wir für den Bahndrehimpuls eines Teilchen im kugelsymmetrischen Potential feststellen:

- Der Erwartungswert des Quadrats des Bahndrehimpulses  $\langle \vec{L}^2 \rangle$  eines Teilchens, das sich in einem kugelsymmetrischen Potential bewegt, kann nur die diskreten Eigenwerte  $\hbar^2 l(l+1)$  mit  $l \in \mathbb{N}$  annehmen. Die entsprechende Eigenwertgleichung lautet

$$\hat{\vec{L}}^2 u(r, \vartheta, \varphi) = \hbar^2 l(l+1) u(r, \vartheta, \varphi). \quad (11.43)$$

- Der Erwartungswert der z-Komponente des Bahndrehimpulses  $\langle L_z \rangle$  eines Teilchens, das sich in einem kugelsymmetrischen Potential bewegt, kann nur die diskreten Eigenwerte  $\hbar m_l$  mit  $m_l \in \mathbb{Z}$  und  $|m_l| \leq l$  annehmen. Die entsprechende Eigenwertgleichung lautet

$$\hat{L}_z u(r, \vartheta, \varphi) = \hbar m_l u(r, \vartheta, \varphi), \quad (11.44)$$

- Die Wellenfunktionen  $u(r, \vartheta, \varphi)$  sind gleichzeitig Eigenfunktionen der drei Operatoren  $\hat{H}$ ,  $\hat{\vec{L}}^2$  und  $\hat{L}_z$ .

### Richtungsquantisierung des Bahndrehimpulses

Nach den vorangegangenen Ausführungen sind durch die Bahndrehimpulsquantenzahl  $l$  und die magnetische Quantenzahl  $m_l$  die Erwartungswerte der Observablen  $\vec{L}^2$  und  $L_z$  bestimmt. Befindet sich das System in einem Eigenzustand, dann gilt

$$\langle \vec{L}^2 \rangle = \hbar^2 l(l+1), \quad (11.45)$$

$$\langle L_z \rangle = \hbar m_l. \quad (11.46)$$

Die erste Gleichung bestimmt den Betrag des Bahndrehimpulsvektors  $|\vec{L}|$ . Es gilt

$$|\vec{L}| = \sqrt{\langle \vec{L}^2 \rangle} = \hbar \sqrt{l(l+1)}. \quad (11.47)$$

Abb. 11.4, in der die möglichen Bahndrehimpulsvektoren für die Bahndrehimpulsquantenzahlen  $l = 1$  und  $l = 2$  gezeichnet sind, bestätigt die Bedingung  $|m_l| \leq l$ . Insbesondere kann der Vektor  $\vec{L}$  aufgrund der Bedingungen (11.47) und (11.46) nie entlang der z-Achse zeigen. Dies ist im Einklang damit, dass nur eine einzige Komponente, die z-Komponente<sup>4</sup>, des Bahndrehimpulses scharf sein kann. Entlang der beiden dazu orthogonalen Raumrichtungen, x und y, ist der Bahndrehimpuls unscharf. In anderen Worten ausgedrückt, bedeutet das, dass wenn  $|\vec{L}|$  und  $L_z$  festgelegt sind, dann sind  $L_x$  und  $L_y$  unbestimmt.

Wir illustrieren diesen Sachverhalt graphisch (siehe Abb. 11.5): Der Vektor  $\vec{L}$  kommt auf einer Kugel zu liegen, deren Radius durch die Bahndrehimpulsquantenzahl  $l$  festgelegt ist (Radius =  $\hbar\sqrt{l(l+1)}$ ). Die magnetische Quantenzahl  $m_l$  bestimmt die z-Komponente des Bahndrehimpulses zu  $L_z = \hbar m_l$  und beschränkt dadurch den Aufenthaltsort des Vektors  $\vec{L}$  auf eine Kegelfläche innerhalb dieser Kugel. Jedoch weiss man nicht, wo innerhalb der Kegelfläche der Vektor  $\vec{L}$  zu liegen kommt.

### 11.2.3 Lösung für die radiale Funktion

Zur Bestimmung der radialen Funktion  $R(r)$  gehen wir von der Differentialgleichung (11.26) aus, d.h. der Gleichung

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial R(r)}{\partial r} \right) + \frac{2m}{\hbar^2} \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + E - \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} \right) R(r) = 0. \quad (11.48)$$

In dieser Gleichung tritt der Energiewert  $E$ , sowie der Elektron-Kern-Abstand  $r$  auf. Deshalb werden die Lösungen Auskunft über die Energie des Atoms und dessen Grösse geben. Wir gehen dabei von gebundenen Zuständen, d.h.  $E < 0$ , aus.

Wir beginnen mit der Bestimmung der Funktion  $R(r)$  indem wir in der Gleichung (11.48)  $R(r) = P(r)/r$  setzen. Damit ergibt sich für die Funktion  $P(r)$  die Differentialgleichung

$$\frac{\partial^2 P(r)}{\partial r^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + E - \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} \right) P(r) = 0. \quad (11.49)$$

Als nächstes betrachten wir die beiden Grenzfälle  $r \rightarrow 0$  und  $r \rightarrow \infty$ :

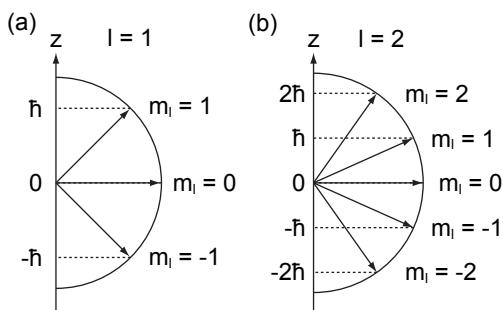


Abb. 11.4: Richtungsquantisierung des Bahndrehimpulses: Für die Bahndrehimpulsquantenzahlen (a)  $l = 1$  und (b)  $l = 2$  sind jeweils die möglichen Bahndrehimpulsvektoren im Bezug zur z-Achse eingezeichnet.

<sup>4</sup>Es ist in der Quantenmechanik üblich, diese Achse, längs der die Komponente des Bahndrehimpulses bestimmt ist bzw. gemessen wird, als z-Achse zu bezeichnen (siehe Abschnitt 9.5.3).

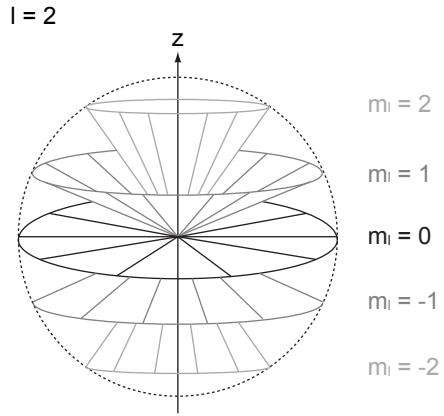


Abb. 11.5: Richtungsquantisierung des Bahndrehimpulses illustriert für die Bahndrehimpulsquantenzahl  $l = 2$ . Durch die magnetische Quantenzahl  $m_l$  wird eine der 5 möglichen Kegelflächen ( $m_l = 0, \pm 1, \pm 2$ ) festgelegt, in der der Bahndrehimpulsvektor  $\vec{L}$  zu liegen kommt.

a) Für  $r \rightarrow 0$  reduziert sich die Differentialgleichung (11.49) auf die Form

$$\frac{\partial^2 P(r)}{\partial r^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} P(r) = 0 \quad (11.50)$$

mit der allgemeinen Lösung

$$P(r) = Ar^{l+1} + Br^{-l}. \quad (11.51)$$

Aus der Randbedingung  $P(0) = 0$  folgt  $B = 0$  und damit  $P(r) = Ar^{l+1}$  für  $r \rightarrow 0$ .

b) Für  $r \rightarrow \infty$  reduziert sich die Differentialgleichung (11.49) auf die Form

$$\frac{\partial^2 P(r)}{\partial r^2} + \frac{2mE}{\hbar^2} P(r) = 0 \quad (11.52)$$

mit der allgemeinen Lösung

$$P(r) = Ce^{-kr} + De^{kr} \text{ mit } k = \sqrt{2m(-E)}/\hbar. \quad (11.53)$$

Da die Funktion  $P(r)$  normierbar sein muss, ist  $D = 0$  und folglich  $P(r) = Ce^{-kr}$  für  $r \rightarrow \infty$ .

Wir setzen unsere Rechnung fort indem wir die Variable  $r$  in (11.49) durch  $r = x/k$  ersetzen. Gleichzeitig führen wir die Konstante  $x_0 = -e^2k/(4\pi\epsilon_0 E)$  ein. Es ergibt sich

$$\left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{l(l+1)}{x^2} + \frac{x_0}{x} - 1 \right) P(x) = 0. \quad (11.54)$$

Wir wählen nun für  $P(x)$  unter Berücksichtigung des Verhaltens für  $r \rightarrow 0$  und  $r \rightarrow \infty$  den folgenden Ansatz

$$P(x) = x^{l+1} e^{-x} Q(x). \quad (11.55)$$

Einsetzen in (11.54) ergibt

$$x \frac{\partial^2 Q(x)}{\partial x^2} + 2(l+1-x) \frac{\partial Q(x)}{\partial x} + (x_0 - 2(l+1))Q(x) = 0. \quad (11.56)$$

Für  $Q(x)$  wählen wir einen Potenzreihenansatz

$$Q(x) = \sum_{s=0}^{\infty} A_s x^s. \quad (11.57)$$

Damit erhalten wir aus (11.56)

$$\sum_{s=0}^{\infty} A_s [s(s-1)x^{s-1} + 2(l+1)sx^{s-1} - 2sx^s + (x_0 - 2(l+1))x^s] = 0. \quad (11.58)$$

Damit die Summe verschwindet, müssen die Koeffizienten jeder Potenz verschwinden. Daher erhalten wir die folgende Bedingung

$$[(s+1)s + 2(l+1)(s+1)] A_{s+1} + [-2s + x_0 - 2(l+1)] A_s = 0. \quad (11.59)$$

Damit ergibt sich zwischen den Koeffizienten die folgende Rekursionsrelation

$$A_{s+1} = \frac{2(s+l+1) - x_0}{(s+1)(s+2l+2)} A_s. \quad (11.60)$$

Für hohe Potenzen, d.h. für  $s \rightarrow \infty$  ergibt sich somit das folgende Verhalten

$$\frac{A_{s+1}}{A_s} = \frac{2}{s}. \quad (11.61)$$

Wir vergleichen dieses Verhalten der Potenzreihe  $Q(x)$  mit der Reihe

$$e^{2x} = \sum_{s=0}^{\infty} \frac{1}{s!} (2x)^s. \quad (11.62)$$

In diesem Fall ergibt sich für nachfolgende Koeffizienten das folgende Grenzverhalten

$$\frac{2^{s+1}/(s+1)!}{2^s/s!} = \frac{2}{s+1} \rightarrow \frac{2}{s} \quad (s \rightarrow \infty). \quad (11.63)$$

D.h. die Reihe  $Q(x)$  würde wie  $e^{2x} = e^{2kr}$  divergieren für  $r \rightarrow \infty$ , wenn sie nicht abbricht. Demzufolge würde  $P(x)$  wie  $e^x = e^{kr}$  divergieren für  $r \rightarrow \infty$  und  $R(r)$  wäre nicht normierbar und daher physikalisch nicht sinnvoll. Demzufolge muss die Reihe abbrechen. Nennen wir die höchste in der Reihe auftretende Potenz  $N$ , so ergibt sich die Abbruchbedingung  $A_{N+1} = A_{N+2} = \dots = 0$  und damit

$$x_0 = 2(N+l+1) \text{ mit } N \in \mathbb{N}_0. \quad (11.64)$$

Die Zahl  $N$  wird *radiale Quantenzahl* genannt. Mit  $x_0 = -\frac{e^2 k}{4\pi\epsilon_0 E}$  und  $k = \sqrt{2m(-E)/\hbar}$  ergeben sich damit die folgenden diskreten Energiewerte

$$E = -\frac{me^4}{32\pi^2\epsilon_0^2\hbar^2} \frac{1}{(N+l+1)^2}. \quad (11.65)$$

Mit der Rydberg-Energie  $E_R = me^4/(32\pi^2\epsilon_0^2\hbar^2) = 13.6 \text{ eV}$  und der *Hauptquantenzahl*  $n = N+l+1$  ergibt sich daraus für die Energiewerte  $E_n$  des Wasserstoffatoms (siehe Tab. 11.3)

$$E_n = -E_R \frac{1}{n^2} \text{ mit } n \in \mathbb{N}. \quad (11.66)$$

Dieses Ergebnis ist identisch zu dem des Bohrschen Atommodells. Damit hängen die Energiewerte  $E_n$  nur von der Hauptquantenzahl  $n$  ab. Bei festem  $n$  kann die Bahndrehimpulsquantenzahl  $l$  die Werte 0, 1, 2, ...,  $n - 1$  annehmen. Da zu jedem  $l$  für die magnetische Quantenzahl  $m_l$   $2l + 1$  verschiedene Werte möglich sind, ergibt sich damit der folgende Grad der Entartung des Energiewerts  $E_n$

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = 2 \frac{n(n-1)}{2} + n = n^2, \quad (11.67)$$

d.h. es existieren jeweils  $n^2$  verschiedene Eigenfunktionen des Wasserstoffatoms, charakterisiert durch die Quantenzahlen  $n, l$  und  $m_l$ , mit derselben Energie  $E_n$ .

Die zu den Energiewerten  $E_n$  zugehörigen Funktionen  $Q(x)$  und damit die Funktionen  $P(x)$  und daraus schlussendlich die radiale Funktion  $R(r)$  könnten mit Hilfe der Rekursionsrelation (11.60) bestimmt werden. Wir wählen hier jedoch einen anderen Weg: Wir schreiben die Gleichung (11.56) in eine Form, welche mit einer aus der Mathematik bekannten Differentialgleichung übereinstimmt und übernehmen die entsprechenden Lösungen. Die bekannte Gleichung

$n$	$l$	$m_l$	$E_n$	Entartung
1	0 ( <i>s</i> )	0	$E_1$	1-fach
2	0 ( <i>s</i> )	0	$E_2$	4-fach
	1 ( <i>p</i> )	-1, 0, 1		
3	0 ( <i>s</i> )	0	$E_3$	9-fach
	1 ( <i>p</i> )	-1, 0, 1		
	2 ( <i>d</i> )	-2, -1, 0, 1, 2		
4	0 ( <i>s</i> )	0	$E_4$	16-fach
	1 ( <i>p</i> )	-1, 0, 1		
	2 ( <i>d</i> )	-2, -1, 0, 1, 2		
	3 ( <i>f</i> )	-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3		
$n$	$0, 1, 2, \dots, n - 1$	$-l, \dots, -1, 0, 1, \dots, l$	$E_n$	$n^2$ -fach

Tab. 11.3: Übersicht über die Energiewerte  $E_n$  und den entsprechenden Quantenzahlen  $n, l$  und  $m_l$  des Wasserstoffatoms. Dabei haben wir die Werte, die die Bahndrehimpulsquantenzahl  $l$  annehmen kann, wie in der Literatur üblich, mit Buchstaben bezeichnet. Die Herkunft dieser Bezeichnungen ist historisch bedingt. Sie ergeben sich aus der Spektroskopie: *s* ( $l = 0$ ) steht für *sharp*, *p* ( $l = 1$ ) für *principal*, *d* ( $l = 2$ ) für *diffuse* und *f* ( $l = 3$ ) für *fundamental*. Anschliessend werden die Bezeichnungen alphabetisch fortgesetzt: *g* für  $l = 5$ , *h* für  $l = 6$ , usw..

ergibt sich aus (11.56) durch die Substitution  $y = 2x$ , der Definition  $x_0 = 2n$  und der Multiplikation mit  $1/2$  zu

$$y \frac{\partial^2 Q(y)}{\partial y^2} + ((2l+1)+1-y) \frac{\partial Q(y)}{\partial y} + ((n+l)-(2l+1))Q(y) = 0. \quad (11.68)$$

Diese Gleichung entspricht mit  $s = 2l+1$  und  $r = n+l$  der Differentialgleichung der zugeordneten Laguerre-Polynomen  $L_r^s(y)$  (siehe Anhang I.5)

$$y \frac{\partial^2 L_r^s(y)}{\partial y^2} + (s+1-y) \frac{\partial L_r^s(y)}{\partial y} + (r-s)L_r^s(y) = 0. \quad (11.69)$$

D.h. es gilt

$$Q(y) = A L_{n+l}^{2l+1}(y), \quad (11.70)$$

wobei  $A$  eine Normierungskonstante darstellt. Wir bestimmen nun ausgehend von (11.70) schrittweise die normierte radiale Funktion  $R(r)$ :

1. Mit  $y = 2x$  ergibt sich aus (11.70) für  $Q(x)$

$$Q(x) = A L_{n+l}^{2l+1}(2x). \quad (11.71)$$

2. Einsetzen in (11.55) liefert für  $P(x)$

$$P(x) = x^{l+1} e^{-x} Q(x) = A x^{l+1} e^{-x} L_{n+l}^{2l+1}(2x). \quad (11.72)$$

3. Mit  $x = kr$  erhalten wir für  $P(r)$  den Ausdruck

$$P(r) = A(kr)^{l+1} e^{-kr} L_{n+l}^{2l+1}(2kr). \quad (11.73)$$

4. Somit ergibt sich für die radiale Funktion  $R(r)$

$$R(r) = \frac{P(r)}{r} = A \frac{(kr)^{l+1}}{r} e^{-kr} L_{n+l}^{2l+1}(2kr). \quad (11.74)$$

5. Der letzte Schritt beinhaltet die Bestimmung der Konstanten  $A$  und damit die Normierung der radialen Wellenfunktion  $R(r)$ . Wir setzen dazu die Wahrscheinlichkeit, dass das Wasserstoffatom und damit die Bahn des Elektrons einen Radius zwischen 0 und  $\infty$  besitzt gleich 1

$$\begin{aligned} 1 &= \int_0^\infty R(r)^2 r^2 dr \\ &= A^2 \int_0^\infty (kr)^{2l+2} e^{-2kr} \left( L_{n+l}^{2l+1}(2kr) \right)^2 dr \\ &\stackrel{(x=kr)}{=} \frac{A^2}{k} \int_0^\infty (x)^{2l+2} e^{-2x} \left( L_{n+l}^{2l+1}(2x) \right)^2 dx \\ &\stackrel{(y=2x)}{=} \frac{A^2}{2k} \left( \frac{1}{2} \right)^{2l+2} \int_0^\infty y^{(2l+1)+1} e^{-y} \left( L_{n+l}^{2l+1}(y) \right)^2 dy \end{aligned} \quad (11.75)$$

Auf diese radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeit werden wir anschliessend bei der Auflistung der Eigenschaften der radialen Funktionen genauer eingehen. Die zugeordneten Laguerre-Polynome  $L_r^s(y)$  erfüllen die Normierungsbedingung (siehe Gl. (I.60))

$$\int_0^\infty y^{s+1} e^{-y} (L_r^s(y))^2 dy = \frac{(2r-s+1)(r!)^3}{(r-s)!}, \quad (11.76)$$

womit folgt

$$1 = \frac{A^2}{2k} \left(\frac{1}{2}\right)^{2l+2} \frac{2n((n+l)!)^3}{(n-l-1)!}. \quad (11.77)$$

Daraus ergibt sich für die Konstante  $A$

$$A = - \left( \frac{2k2^{2l+2}(n-l-1)!}{2n((n+l)!)^3} \right)^{1/2}. \quad (11.78)$$

Einsetzen in (11.74) liefert für die radiale Funktion  $R_{n,l}(r)$

$$R_{n,l}(r) = - \left( \frac{(n-l-1)!(2k)^3}{2n((n+l)!)^3} \right)^{1/2} (2kr)^l e^{-kr} L_{n+l}^{2l+1}(2kr), \quad (11.79)$$

wobei wir die Quantenzahlen  $n$  und  $l$  als Indizes eingeführt haben. Für  $k$  erhalten wir mit (11.66)

$$k = \frac{\sqrt{2m(-E_n)}}{\hbar} = \frac{me^2}{4\pi\epsilon_0\hbar^2 n} = \frac{1}{a_0 n} \quad (11.80)$$

mit

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2} \quad (11.81)$$

dem *Bohrschen Radius*. Einsetzen in (11.79) liefert als Schlussresultat für die radiale Funktion  $R_{n,l}(r)$  (siehe Tab. 11.4 und Abb. 11.6)

$$R_{n,l}(r) = - \left( \frac{(n-l-1)!}{2n((n+l)!)^3} \right)^{1/2} \left( \frac{2}{na_0} \right)^{3/2} \left( \frac{2r}{na_0} \right)^l e^{-r/na_0} L_{n+l}^{2l+1}(2r/na_0). \quad (11.82)$$

### Eigenschaften der radialen Funktionen

Die radialen Funktionen  $R_{n,l}(r)$  haben die folgenden Eigenschaften:

- Der Faktor  $e^{-kr}$  bewirkt, dass die Funktionen  $R_{n,l}(r)$  bei  $r \rightarrow \infty$  verschwinden.

$n$	$l$	$R_{n,l}(r)$
1	0	$R_{1,0}(r) = 2 \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} e^{-r/a_0}$
2	0	$R_{2,0}(r) = \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-r/2a_0}$
	1	$R_{2,1}(r) = \frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0}$
3	0	$R_{3,0}(r) = \frac{2}{81\sqrt{3}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \left(27 - \frac{18r}{a_0} + \frac{2r^2}{a_0^2}\right) e^{-r/3a_0}$
	1	$R_{3,1}(r) = \frac{2\sqrt{2}}{81\sqrt{3}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \frac{r}{a_0} \left(6 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-r/3a_0}$
	2	$R_{3,2}(r) = \frac{2\sqrt{2}}{81\sqrt{15}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \left(\frac{r}{a_0}\right)^2 e^{-r/3a_0}$

Tab. 11.4: Übersicht über die radialen Funktionen  $R_{n,l}(r)$  für die Quantenzahlen  $n = 1, 2, 3$ .

- Alle Funktionen  $R_{n,l}(r)$  für  $l \geq 1$  besitzen am Ursprung ( $r = 0$ ) eine Nullstelle.
- Die Funktionen  $R_{n,l}(r)$  besitzen  $N = n - l - 1$  Nullstellen, die Knotenpunkten in der Aufenthaltswahrscheinlichkeit entsprechen.
- Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit  $|u_{n,l,m_l}(r, \vartheta, \varphi)|^2 dV$  das Elektron im Volumenelement  $dV$  am Ort  $(r, \vartheta, \varphi)$  anzutreffen ist gegeben durch

$$|u_{n,l,m_l}(r, \vartheta, \varphi)|^2 dV = |R_{n,l}(r)|^2 |Y_{l,m_l}(\vartheta, \varphi)|^2 d\varphi \sin \vartheta d\vartheta r^2 dr. \quad (11.83)$$

Die radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeit ergibt sich durch Integration über  $\vartheta$  und  $\varphi$ . Sie ist die Wahrscheinlichkeit, das Elektron im Intervall  $dr$  in einem Abstand  $r$  vom Ursprung (Kern) zu finden. Da die Funktionen  $Y_{l,m_l}(\vartheta, \varphi)$  normiert sind, ist sie gegeben durch  $|R_{n,l}(r)|^2 r^2 dr$ .

- Die radialen Funktionen  $R_{n,l}(r)$  gelten nur für Potentiale  $V(r) \propto -1/r$ . Die Funktionen  $Y_{l,m_l}(\vartheta, \varphi)$  gelten hingegen für beliebige kugelsymmetrische Potentiale  $V(r)$ .
- Für Einelektronenatome mit Kernladung  $Ze$  ergeben sich die Energiewerte  $E_n$  zu

$$E_n = -E_R \frac{Z^2}{n^2}. \quad (11.84)$$

#### 11.2.4 Porträts einiger Eigenfunktionen des Wasserstoffatoms

Wir gehen nun kurz auf die Eigenschaften der s-, p- und d-Funktionen ein (siehe Tab. 11.5).

##### a) Die s-Funktionen

Die s-Funktionen sind definiert durch die Bedingung  $l = 0$  und damit auch  $m_l = 0$ . Die entsprechende Kugelfunktion  $Y_{0,0}(\vartheta, \varphi)$  ist konstant und

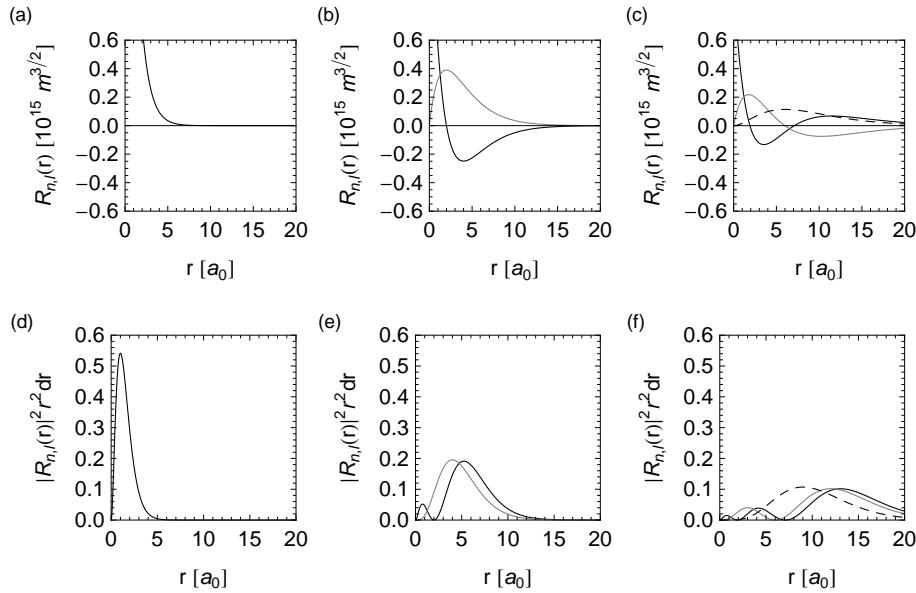


Abb. 11.6: Die radialen Funktionen  $R_{n,l}(r)$  für die Quantenzahlen (a)  $n = 1, l = 0$ , (b)  $n = 2, l = 0$  (schwarz) und  $n = 2, l = \pm 1$  (grau), (c)  $n = 3, l = 0$  (schwarz) und  $n = 3, l = \pm 1$  (grau) und  $n = 3, l = \pm 2$  (schwarz gestrichelt), sowie die entsprechenden radialen Aufenthaltswahrscheinlichkeiten  $|R_{n,l}(r)|^2 r^2 dr$  für die Quantenzahlen (d)  $n = 1, l = 0$ , (e)  $n = 2, l = 0$  (schwarz) und  $n = 2, l = \pm 1$  (grau), (f)  $n = 3, l = 0$  (schwarz) und  $n = 3, l = \pm 1$  (grau) und  $n = 3, l = \pm 2$  (schwarz gestrichelt).

dementsprechend sind die s-Funktionen kugelsymmetrisch. Weitere Eigenschaften der s-Funktionen sind zudem, dass der Betrag des Bahndrehimpulses verschwindet, sie als einzige am Ort des Kerns nicht verschwinden und dass zu jedem Wert von  $n$  nur eine einzige s-Funktion gehört.

### b) Die p-Funktionen

Die p-Funktionen sind definiert durch die Bedingung  $l = 1$ . Dann muss  $n \geq 2$  sein oder in anderen Worten, es existieren keine 1p-Funktionen (Eigenfunktionen mit  $l = 1$  für  $n = 1$ ). Die magnetische Quantenzahl kann entsprechend die drei Werte  $m_l = 0, \pm 1$  annehmen, d.h. zu jedem Wert von  $n$  gehören drei p-Funktionen.

### c) Die d-Funktionen

Die d-Funktionen sind definiert durch die Bedingung  $l=2$ . Dann muss  $n \geq 3$  sein oder in anderen Worten, es existieren keine 1d und 2d-Funktionen (Eigenfunktionen mit  $l = 2$  für  $n = 1$  und  $n = 2$ ). Die magnetische Quantenzahl kann entsprechend die fünf Werte  $m_l = 0, \pm 1, \pm 2$  annehmen, d.h. zu jedem Wert von  $n$  gehören fünf d-Funktionen.

$n$	$l$	$m_l$	$u_{n,l,m_l}(r, \vartheta, \varphi)$
1	0	0	$\frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} e^{-r/a_0}$
2	0	0	$\frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-r/2a_0}$
1	0		$\frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0} \cos \vartheta$
	$\pm 1$		$\frac{1}{8\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0} \sin \vartheta e^{\pm i\varphi}$
3	0	0	$\frac{1}{81\sqrt{3\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \left(27 - \frac{18r}{a_0} + \frac{2r^2}{a_0^2}\right) e^{-r/3a_0}$
1	0		$\frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \frac{r}{a_0} \left(6 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-r/3a_0} \cos \vartheta$
	$\pm 1$		$\frac{1}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \frac{r}{a_0} \left(6 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-r/3a_0} \sin \vartheta e^{\pm i\varphi}$
2	0		$\frac{1}{81\sqrt{6\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \left(\frac{r}{a_0}\right)^2 e^{-r/3a_0} (3 \cos^2 \vartheta - 1)$
	$\pm 1$		$\frac{1}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \left(\frac{r}{a_0}\right)^2 e^{-r/3a_0} \cos \vartheta \sin \vartheta e^{\pm i\varphi}$
	$\pm 2$		$\frac{1}{162\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \left(\frac{r}{a_0}\right)^2 e^{-r/3a_0} \sin^2 \vartheta e^{\pm 2i\varphi}$

Tab. 11.5: Die Eigenfunktionen  $u_{n,l,m_l}(r, \vartheta, \varphi)$  des Wasserstoffatoms für die Hauptquantenzahlen  $n = 1, 2, 3$ .

### 11.3 Zusammenfassung - Gesamtlösung

- Das Verständnis des Wasserstoffatoms ist eine der Grundlagen zum Verständnis aller Atome und zudem eine der schönsten Illustrationen der Quantenmechanik. Die rein quantenmechanische Betrachtung des Wasserstoffatoms ausgehend von der Schrödinger-Gleichung liefert die Antworten auf die mit dem Bohrschen-Atommodell unerklärten Aspekte.
- Das Wasserstoffatom besteht aus einem Kern (Proton) mit der Masse  $M$  und der Ladung  $+e$  und aus einem Elektron der Masse  $m$  und der Ladung  $-e$ .
- Unserem Modell liegen im Wesentlichen folgende Annahmen zugrunde: Das Elektron wird als nicht-relativistisches Teilchen betrachtet, der Spin des Elektrons und des Protons und das damit verbundene magnetische Moment wird vernachlässigt, Vakuumfluktuationen werden nicht berücksichtigt, die Wechselwirkung zwischen Elektron und Proton ist durch die Coulomb-Wechselwirkung gegeben und das Proton befindet sich aufgrund der viel grösseren Masse im Vergleich zum Elektron in Ruhe.
- Unter diesen Annahmen ergeben sich für das Wasserstoffatom die folgenden Resultate:
  - Die Schrödinger-Gleichung des Wasserstoffatoms ist gegeben durch

$$\hat{H}u_{n,l,m_l}(r, \vartheta, \varphi) = E_n u_{n,l,m_l}(r, \vartheta, \varphi), \quad (11.85)$$

mit dem Hamilton-Operator  $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$ .

- Die Eigenfunktionen  $u_{n,l,m_l}(r, \vartheta, \varphi)$  des Hamilton-Operators  $\hat{H}$  lauten mit (11.38) und (11.82)

$$\begin{aligned} u_{n,l,m_l}(r, \vartheta, \varphi) &= R_{n,l}(r)Y_{l,m_l}(\vartheta, \varphi) \\ &= R_{n,l}(r)\Theta_{l,m_l}(\vartheta)\Phi_{m_l}(\varphi) \\ &= -\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \left( \frac{(n-l-1)!}{2n((n+l)!)^3} \right)^{1/2} \left( \frac{2}{na_0} \right)^{3/2} \left( \frac{2r}{na_0} \right)^l e^{-r/na_0} \\ &\quad L_{n+l}^{2l+1}(2r/na_0)P_l^{m_l}(\cos \vartheta)e^{im_l\varphi}. \end{aligned} \quad (11.86)$$

Dabei ist zu bemerken, dass die radialen Funktionen  $R_{n,l}(r)$  nur für Potentiale  $V(r) \propto -1/r$  gelten. Die Funktionen  $Y_{l,m_l}(\vartheta, \varphi)$  gelten hingegen für beliebige kugelsymmetrische Potentiale  $V(r)$ .

- Mit (11.5) ergeben sich die Wellenfunktionen  $\psi_{n,l,m_l}(r, \vartheta, \varphi, t)$  zu

$$\psi_{n,l,m_l}(r, \vartheta, \varphi, t) = u_{n,l,m_l}(r, \vartheta, \varphi)e^{-iE_n t/\hbar}. \quad (11.87)$$

- Die Energiewerte  $E_n$  des Wasserstoffs sind gegeben durch

$$E_n = -E_R \frac{1}{n^2}, \quad (11.88)$$

wobei  $E_R = \frac{me^4}{32\pi^2\epsilon_0^2\hbar^2} = 13.6$  eV die Rydberg-Energie bezeichnet.

- Die Eigenfunktionen  $u_{n,l,m_l}(r, \vartheta, \varphi)$  werden durch die Hauptquantenzahl  $n$ , die Bahndrehimpulsquantenzahl  $l$  und die magnetische Quantenzahl  $m_l$  beschrieben. Die Energiewerte  $E_n$  werden durch die Hauptquantenzahl  $n$  charakterisiert. Dabei gilt

$$n = 1, 2, 3, \dots, \quad (11.89)$$

$$l = 0, 1, 2, \dots, n-1, \quad (11.90)$$

$$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l. \quad (11.91)$$

- Zu einem bestimmten Energiewert  $E_n$  gehören jeweils  $n^2$  Eigenfunktionen, d.h. die Energiewerte  $E_n$  sind  $n^2$ -fach entartet.

- Die Eigenfunktionen  $u_{n,l,m_l}(r, \vartheta, \varphi)$  des Hamilton-Operators  $\hat{H}$  bilden ein Orthogonalsystem

$$\begin{aligned} \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} u_{n,l,m_l}^*(r, \vartheta, \varphi) u_{n',l',m'_l}(r, \vartheta, \varphi) d\varphi \sin \vartheta d\vartheta r^2 dr \\ = \delta_{n,n'} \delta_{l,l'} \delta_{m_l, m'_l} \\ = \begin{cases} 1, & n = n', l = l', m_l = m'_l, \\ 0, & \text{sonst.} \end{cases} \end{aligned} \quad (11.92)$$

- Die Eigenfunktionen  $u_{n,l,m_l}(r, \vartheta, \varphi)$  des Hamilton-Operators  $\hat{H}$  sind gleichzeitig Eigenfunktionen der Operatoren  $\hat{\vec{L}}^2$  und  $\hat{L}_z$ . Die entsprechenden Eigenwertgleichungen lauten

$$\hat{\vec{L}}^2 u_{n,l,m_l}(r, \vartheta, \varphi) = \hbar^2 l(l+1) u_{n,l,m_l}(r, \vartheta, \varphi), \quad (11.93)$$

$$\hat{L}_z u_{n,l,m_l}(r, \vartheta, \varphi) = \hbar m_l u_{n,l,m_l}(r, \vartheta, \varphi). \quad (11.94)$$

Dementsprechend nehmen die Erwartungswerte des Quadrats des Bahndrehimpulses  $\langle \vec{L}^2 \rangle$  und der z-Komponente des Bahndrehimpulses  $\langle L_z \rangle$  eines Teilchen, das sich in einem kugelsymmetrischen Potential  $V(r)$  bewegt, nur die diskreten Werte  $\hbar^2 l(l+1)$  bzw.  $\hbar m_l$  an. Damit ist der Betrag  $|\vec{L}|$  und die z-Komponente  $L_z$  des Bahndrehimpulses durch die Quantenzahlen  $l$  und  $m_l$  bestimmt. Die x- und y-Komponente sind unbestimmbar.

- Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit  $|u_{n,l,m_l}(r, \vartheta, \varphi)|^2 dV$  das Elektron im Volumenelement  $dV$  am Ort  $(r, \vartheta, \varphi)$  anzutreffen ist gegeben durch

$$|u_{n,l,m_l}(r, \vartheta, \varphi)|^2 dV = |R_{n,l}(r)|^2 |Y_{l,m_l}(\vartheta, \varphi)|^2 d\varphi \sin \vartheta d\vartheta r^2 dr. \quad (11.95)$$

- Die radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeit das Elektron im Intervall  $dr$  in einem Abstand  $r$  vom Ursprung (Kern) zu finden, ist gegeben durch  $|R_{n,l}(r)|^2 r^2 dr$ .



# Kapitel 12

## Der Zeeman-Effekt

In diesem Kapitel befassen wir uns mit dem Einfluss eines externen Magnetfelds auf das Spektrum eines Atoms. Wir werden sehen, dass infolge dieser Beeinflusung die Entartung der Energieniveaus teilweise aufgehoben wird und als Folge davon die einzelnen Spektrallinien in mehrere Linien aufgespaltet werden. Dieser Effekt wird nach seinem Entdecker Pieter Zeeman *Zeeman-Effekt* genannt. 1902 erhielt er für diese Entdeckung gemeinsam mit Hendrik Antoon Lorentz den Nobelpreis in Physik.

Wir beginnen mit ein paar historischen Bemerkungen zur Entdeckung des Zeeman-Effekts. Anschliessend beschränken wir uns auf das Wasserstoffatom und betrachten ein semiklassisches Modell zur Beschreibung des Effekts, gefolgt von einer quantenmechanischen Behandlung. Am Ende des Kapitels steht die Zusammenfassung der Resultate und die Betrachtung des Zeeman-Effekts für das Spektrum des Wasserstoffatoms.

### 12.1 Historische Bemerkungen

Im Jahr 1862, also 25 Jahre vor der Entdeckung des Elektrons, untersuchte Michael Faraday in einem Experiment<sup>1</sup> die folgende Frage: Welchen Einfluss hat ein äusseres Magnetfeld auf das Linienspektrum, das von Gasflammen, die durch Alkali- und andere Salze gefärbt werden, emittiert wird? Das Auflösungsvermögen seines einfachen Prismenspektroskops genügte jedoch nicht, um einen Effekt zu finden.

Erst 1896 wurde das Experiment von Faraday von Zeeman wieder aufgegriffen. Mit seiner Messapparatur konnte er eine Verbreiterung der Spektrallinien nachweisen, die er folgendermassen deutete: Durch das äussere Magnetfeld kommt es zur Aufspaltung der einzelnen Linien in mehrere. Er war zudem in der Lage die Grössenordnung dieser Aufspaltung anzugeben.

Im selben Jahr<sup>2</sup> gab Lorentz eine Interpretation der Zeeman Aufspaltung. Er

---

<sup>1</sup>Es sei bemerkt, dass das Faradays letztes Experiment war, welches er durchführte. Er litt zum Ende seines Lebens infolge schlechter Durchblutung des Gehirn an schwerem Gedächtnisschwund. Er starb daran 1867.

<sup>2</sup>Es ist zu bemerken, dass im Jahr 1896 das Elektron noch nicht als Bestandteil des Atoms erkannt wurde und die Entdeckung des Wirkungsquantums  $h$  durch Planck noch nicht stattgefunden hat.

nahm an, dass in Atomen Teilchen der Ladung  $q$  und der Masse  $m_0$  sich auf einer Kreisbahn mit einem bestimmten Radius  $r_0$  bewegen. Die Zentripetalbeschleunigung  $a_Z = r_0\omega^2$  soll durch eine Zentripetalkraft  $\vec{F}_Z$  (unbekannten Ursprungs) erzeugt werden. Befindet sich nun dieses Atom in einem homogenen Magnetfeld  $\vec{B}$ , welches senkrecht zur Bahnrichtung der Ladung  $q$  gerichtet ist, so wirkt auf diese die Lorentz-Kraft  $\vec{F}_L$  in radialer Richtung nach aussen oder nach innen abhängig vom Umlaufsinn des Teilchens. Damit dieses auf seiner Bahn bleibt, muss im ersten Fall die Winkelgeschwindigkeit  $\omega$  verkleinert, im zweiten Fall vergrössert werden. Der Betrag der Lorentz-Kraft  $\vec{F}_L$  ist dabei gegeben durch

$$F_L = |q(\vec{v} \times \vec{B})| = qvB = qr\omega B. \quad (12.1)$$

Es sei nun  $\omega$  die Winkelgeschwindigkeit ohne Magnetfeld und  $\omega + \delta\omega$  die Winkelgeschwindigkeit mit Magnetfeld. Die durch das Magnetfeld bewirkte Änderung  $\delta\omega$  der Winkelgeschwindigkeit ergibt sich durch Gleichsetzen des Betrags  $|\vec{F}_L|$  der Lorentz-Kraft mit der Änderung der Zentripetalkraft  $\delta F_Z$ , wobei  $\delta F_Z$  in erster Näherung gegeben ist durch

$$\delta F_Z \sim \frac{\partial F_Z}{\partial \omega} \delta\omega = 2m_0r\omega\delta\omega. \quad (12.2)$$

Gleichsetzen mit (12.1) liefert

$$2m_0r\omega\delta\omega \sim qr\omega B, \quad (12.3)$$

woraus wir für die durch das Magnetfeld bewirkte Änderung  $\delta\omega$  der Winkelgeschwindigkeit das folgende Resultat erhalten

$$\delta\omega \sim \frac{qB}{2m_0}. \quad (12.4)$$

Wie wir in den folgenden Abschnitten sehen werden, stimmt dieses Resultat mit dem semiklassischen Modell (siehe Abschnitt 12.2) und auch der rein quantenmechanischen Herleitung (siehe Abschnitt 12.3) überein.

Diese Interpretation des Zeeman-Effekts von Lorentz steht im engen Zusammenhang mit der Entdeckung, dass das Elektron ein Bestandteil des Atoms ist: Joseph John Thomson bestimmte 1897 aus der Ablenkung eines Elektronenstrahls im elektrischen und magnetischen Feld das Verhältnis von Ladung zu Masse. Er verglich sein Ergebnis mit dem Verhältnis  $q/m_0$ , das sich mit Hilfe der Interpretation von Lorentz aus der experimentellen Abschätzung der Zeeman-Aufspaltung  $\delta\omega$  ergab und fand innerhalb der damals recht grossen Fehlerschranken Übereinstimmung. Seit jener Zeit weiss man, dass das Elektron ein Bestandteil des Atoms ist.

## 12.2 Semiklassisches Modell

Wie in der Einleitung des Kapitels erwähnt, beschränken wir uns im Folgenden auf die Behandlung des Wasserstoffatoms. Wir beginnen mit einer semiklassischen Behandlung. Dabei gehen wir vom Bohrschen Atommodell (siehe

Kapitel 8) aus, indem wir annehmen, dass sich im Wasserstoffatom das negativ geladene Elektron auf einer Kreisbahn um den positiv geladenen Kern bewegt (siehe Abb. 12.1). Durch dieses kreisende Elektron wird ein Kreisstrom  $I$  erzeugt, welcher ein magnetisches Moment  $\vec{\mu}$  antiparallel zur Flächennormalen  $\vec{n}$  hervorruft

$$\vec{\mu} = IA\vec{n}, \quad (12.5)$$

wobei  $A$  die von der Kreisbahn eingeschlossene Fläche bezeichnet. Der Strom  $I$  lässt sich durch die Elektronenladung  $-e$  und die Umlauffrequenz  $\nu$  ausdrücken und die Fläche  $A$  durch den Bahnradius  $r$ . Es ergibt sich

$$\vec{\mu} = IA\vec{n} = -e\nu\pi r^2\vec{n}. \quad (12.6)$$

Wir vergleichen diesen Ausdruck für das magnetische Moment  $\vec{\mu}$  mit dem Bahndrehimpuls  $\vec{L}$  des Elektrons

$$\vec{L} = mvr\vec{n} = 2\pi m\nu r^2\vec{n} \quad (12.7)$$

und erhalten

$$\vec{\mu} = -\frac{e}{2m}\vec{L}. \quad (12.8)$$

Das Verhältnis von magnetischem Moment  $\vec{\mu}$  zu Bahndrehimpuls  $\vec{L}$  wird *gyromagnetisches Verhältnis* genannt und mit  $\gamma$  bezeichnet

$$\gamma = \frac{\mu}{L} = \frac{e}{2m}. \quad (12.9)$$

Das nächste Ziel ist die potentielle Energie  $V$  des Elektrons in einem homogenen externen Magnetfeld  $\vec{B}$  zu bestimmen. Sie ist gegeben durch

$$V = -\vec{\mu}\vec{B} = -\mu B \cos \vartheta, \quad (12.10)$$

wobei  $\vartheta$  den Winkel zwischen magnetischem Moment  $\vec{\mu}$  und Magnetfeld  $\vec{B}$  bezeichnet. Demzufolge erreicht die potentielle Energie  $V$  ihr Minimum für  $\vartheta = 0$ , d.h. wenn  $\vec{\mu}$  parallel zu  $\vec{B}$  ausgerichtet ist und ihr Maximum für  $\vartheta = \pi$ , d.h. wenn

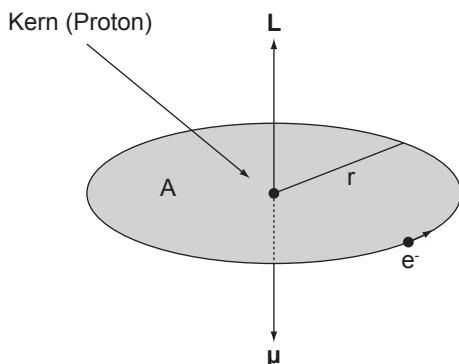


Abb. 12.1: Semiklassisches Modell des Zeeman-Effekts. Skizze eines Wasserstoffatoms: Ein Elektron umkreist den Kern auf einer Kreisbahn und ruft ein magnetisches Moment  $\vec{\mu}$  hervor.

$\vec{\mu}$  antiparallel zu  $\vec{B}$  ausgerichtet ist. Mit (12.8) erhalten wir für die potentielle Energie  $V$  des Elektrons mit Bahndrehimpuls  $\vec{L}$

$$V = \frac{e}{2m} LB \cos \vartheta. \quad (12.11)$$

Quantenmechanisch (siehe Abschnitt 11.2) ist die z-Komponente  $L_z$  des Bahndrehimpulses  $\vec{L}$  gegeben durch

$$L_z = L \cos \vartheta = m_l \hbar, \quad (12.12)$$

wobei die magnetische Quantenzahl  $m_l$  nur die diskreten Werte  $0, \pm 1, \pm 2, \dots$  annehmen kann. Somit ergibt sich für die potentielle Energie  $V_{m_l}^{\text{semi}}$  des magnetischen Moments des Elektrons im Wasserstoffatom

$$V_{m_l}^{\text{semi}} = m_l \frac{e\hbar}{2m} B = m_l \mu_B B, \quad (12.13)$$

wobei  $\mu_B = e\hbar/(2m) = 5.79 \cdot 10^{-5}$  eV/T das *Bohr-Magneton* bezeichnet, wir den Index  $m_l$  eingeführt haben und der obere Index semi andeuten soll, dass unsere Herleitung semiklassisch erfolgte.  $V_{m_l}^{\text{semi}}$  wird Zeeman-Energie genannt. Damit ergibt sich für die Energiewerte  $E_{n,m_l}^{\text{semi}}$  des Wasserstoffatoms (siehe Abschnitt 11.2.3) im homogenen externen Magnetfeld  $\vec{B}$  die folgende Korrektur

$$E_{n,m_l}^{\text{semi}} = E_n + V_{m_l}^{\text{semi}} = -\frac{E_R}{n^2} + m_l \mu_B B = -\frac{E_R}{n^2} + m_l \hbar \omega_L, \quad (12.14)$$

wobei  $\omega_L = eB/(2m)$  die *Larmor-Frequenz* bezeichnet und wir für die Energiewerte den zusätzlichen Index  $m_l$  eingeführt haben. Das bedeutet, dass durch ein homogenes externes Magnetfeld  $\vec{B}$  die durch die magnetische Quantenzahl  $m_l$  bewirkte  $(2l+1)$ -fache Entartung der Energiewerte  $E_n$  aufgehoben wird (siehe Abb. 12.2). Die  $s$ -Niveaus ( $l=0, m_l=0$ ) werden durch das Magnetfeld nicht beeinflusst. Die  $p$ -Niveaus ( $l=1, m_l=0, \pm 1$ ) werden in drei und die  $d$ -Niveaus ( $l=2, m_l=0, \pm 1, \pm 2$ ) in fünf Niveaus mit Abstand  $\Delta = \mu_B B$  aufgespaltet.

### 12.3 Quantenmechanische Betrachtung

Wir starten mit der allgemeinen Hamilton-Funktion  $H$  für ein Teilchen der Ladung  $q$  und der Masse  $m$  im Magnetfeld  $\vec{B}$  (für eine Motivation verweisen wir

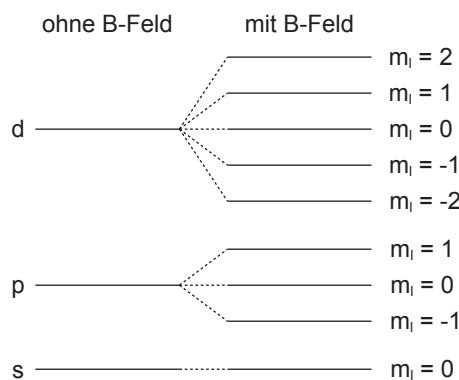


Abb. 12.2: Zeeman-Effekt: Aufspaltung der  $s$ -,  $p$ -,  $d$ -Energieniveaus des Wasserstoffatoms im homogenen externen Magnetfeld (Hinweis: Abbildung ist nicht massstabsgerecht).

auf Anhang J)

$$H = \frac{1}{2m} \left( \vec{p} - q\vec{A} \right)^2 \text{ mit } \vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A}, \quad (12.15)$$

wobei  $\vec{A}$  das sogenannte *Vektorpotential* bezeichnet. Mit  $\hat{\vec{p}} = (\hbar/i)\vec{\nabla}$  erhalten wir für den entsprechenden Hamilton-Operator  $\hat{H}$  den folgenden Ausdruck

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} \left( \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - q\vec{A} \right)^2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{\hbar q}{2mi} \left( \vec{\nabla} \vec{A} + \vec{A} \vec{\nabla} \right) + \frac{q^2}{2m} \vec{A}^2. \quad (12.16)$$

Wir verwenden nun (für die Fortsetzung des Buchs) die sogenannte Coulomb-Eichung<sup>3</sup>  $\vec{\nabla} \vec{A} = 0$  und erhalten

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + \frac{i\hbar q}{m} \vec{A} \vec{\nabla} + \frac{q^2}{2m} \vec{A}^2. \quad (12.17)$$

Wir kommen nun zum Spezialfall eines Elektrons (Ladung  $q = -e$ ) im homogenen Magnetfeld  $\vec{B}$ . Ohne Beschränkung der Allgemeinheit wählen wir  $\vec{B}$  entlang der z-Achse, d.h.  $\vec{B} = (0, 0, B)$ . Das entsprechende Vektorpotential  $\vec{A}$  können wir schreiben als

$$\vec{A} = -\frac{1}{2} (\vec{r} \times \vec{B}) = -\frac{1}{2} \left( \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ B \end{pmatrix} \right) = -\frac{1}{2} \begin{pmatrix} yB \\ -xB \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (12.18)$$

da

$$\vec{\nabla} \times \vec{A} = -\frac{1}{2} \left( \vec{\nabla} \times \begin{pmatrix} yB \\ -xB \\ 0 \end{pmatrix} \right) = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ B \end{pmatrix} = \vec{B}. \quad (12.19)$$

Einsetzen von (12.18) in (12.17) liefert für den Hamilton-Operator  $\hat{H}$  eines Elektrons im homogenen Magnetfeld

$$\begin{aligned} \hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + \frac{i\hbar e}{2m} \begin{pmatrix} yB \\ -xB \\ 0 \end{pmatrix} \vec{\nabla} + \frac{e^2}{8m} \begin{pmatrix} yB \\ -xB \\ 0 \end{pmatrix}^2 \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + \frac{eB}{2m} \frac{\hbar}{i} \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) + \frac{e^2 B^2}{8m} (x^2 + y^2) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + \underbrace{\frac{eB}{2m} \hat{L}_z}_{(1)} + \underbrace{\frac{e^2 B^2}{8m} (x^2 + y^2)}_{(2)}, \end{aligned} \quad (12.20)$$

wobei wir im letzten Schritt benutzt haben, dass  $\hat{L}_z = (x\partial/\partial y - y\partial/\partial x)$ .

---

<sup>3</sup>Die Coulomb-Eichung ist eine mögliche Eichtransformation. Allgemein resultiert aus einer solchen Transformation des Hamilton-Operators und damit der Schrödinger-Gleichung ein zusätzlicher orts- und zeitabhängiger Phasenfaktor der Wellenfunktion. Das Betragsquadrat der Wellenfunktion, d.h. die physikalisch bedeutungsvolle Wahrscheinlichkeitsdichte, bleibt jedoch unverändert.

Wir vergleichen die Größenordnungen der Terme (1) und (2) des Hamilton-Operators  $\hat{H}$  von Elektronen in Atomen. Wir benützen dazu, dass  $B = |\vec{B}| \sim 1$  T,  $\langle \hat{L}_z \rangle \sim \hbar \sim 10^{-34}$  Js,  $e \sim 10^{-19}$  C,  $m \sim 10^{-31}$  kg,  $x, y \sim 10^{-9}$  m und erhalten

$$\left| \frac{eB}{2m} \langle \hat{L}_z \rangle \right| \sim 10^3 \left| \frac{e^2 B^2}{8m} (x^2 + y^2) \right|. \quad (12.21)$$

Demzufolge können wir Term (2) gegenüber Term (1) für ein Elektron in Atomen unter dem Einfluss eines homogenen externen Magnetfelds vernachlässigen. Damit lautet der Hamilton-Operator  $\hat{H}$  für das Wasserstoffatom im homogenen externen Magnetfeld

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \frac{eB}{2m} \hat{L}_z \text{ mit } H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}. \quad (12.22)$$

Nach Abschnitt 11.3 sind die Wellenfunktionen  $u_{n,l,m_l}(r, \vartheta, \varphi)$  sowohl Eigenfunktionen des Hamilton-Operators  $\hat{H}_0$  mit den Eigenwerten  $E_n = -E_R/n^2$  als auch des Operators  $\hat{L}_z$  mit den Eigenwerten  $\hbar m_l$ . Deshalb gilt

$$\begin{aligned} \hat{H} u_{n,l,m_l}(r, \vartheta, \varphi) &= \left( \hat{H}_0 + \frac{eB}{2m} \hat{L}_z \right) u_{n,l,m_l}(r, \vartheta, \varphi) \\ &= \left( -\frac{E_R}{n^2} + \frac{eB}{2m} \hbar m_l \right) u_{n,l,m_l}(r, \vartheta, \varphi) \\ &= \underbrace{\left( -\frac{E_R}{n^2} + \hbar \omega_L m_l \right)}_{=E_{n,m_l}} u_{n,l,m_l}(r, \vartheta, \varphi). \end{aligned} \quad (12.23)$$

Folglich sind die Energiewerte  $E_{n,m_l}$  des Wasserstoffatoms im homogenen externen Magnetfeld gegeben durch

$$E_{n,m_l} = -\frac{E_R}{n^2} + \hbar \omega_L m_l. \quad (12.24)$$

Dieses Resultat stimmt mit dem semiklassischen Resultat (12.14) überein.

## 12.4 Das Spektrum des Wasserstoffatoms im Magnetfeld (Auswahlregeln)

Wir betrachten nun den Effekt eines homogenen externen Magnetfelds auf das Spektrum des Wasserstoffatoms. Die semiklassische Behandlung (siehe Abschnitt 12.2) und die quantenmechanische Behandlung (siehe Abschnitt 12.3) haben gezeigt, dass die Existenz eines homogenen externen Magnetfelds die Aufspaltung der Energieniveaus des Wasserstoffatoms zur Folge hat. Diese Aufspaltung der Energieniveaus führt zu zusätzlichen Übergängen und damit zu zusätzlichen Spektrallinien im Spektrum des Wasserstoffatoms. Jedoch ist die Anzahl

der Übergänge durch die sogenannten *Auswahlregeln* (siehe Abschnitt 15.3) beschränkt. Diese geben Auskunft, ob ein Übergang zwischen zwei Energieniveaus unter Emission oder Absorption eines Photons möglich ist oder nicht. Beim Wasserstoffatom lauten die Auswahlregeln:

Der Übergang zwischen zwei Energieniveaus  $E_{n,l,m_l}$  und  $E_{n',l',m'_l}$  des Wasserstoffatoms unter Emission oder Absorption eines Photons ist möglich, falls die Unterschiede der entsprechenden Quantenzahlen  $\Delta n = n - n'$ ,  $\Delta l = l - l'$  und  $\Delta m_l = m_l - m'_l$  die folgenden Bedingungen erfüllen

$$\Delta n \text{ beliebig}, \quad (12.25)$$

$$\Delta l = \pm 1, \quad (12.26)$$

$$\Delta m_l = 0, \pm 1. \quad (12.27)$$

Da der Abstand  $\Delta = \mu_B B$  benachbarter Zeeman-Energieniveaus von den Quantenzahlen  $n$  und  $l$  unabhängig ist, spalten sich die Frequenzen der erlaubten Übergänge durch den Einfluss eines homogenen externen Magnetfelds in drei Frequenzen auf (siehe Abb. 12.3). Diese drei Frequenzen werden *Lorentzsches Triplet* genannt. Ist die Frequenz der Spektrallinie ohne Magnetfeld  $\omega$ , dann sind die Frequenzen im Lorentzschen Triplet gegeben durch

$$\omega - \omega_L, \omega, \omega + \omega_L \text{ mit } \omega_L = \frac{eB}{2m}, \quad (12.28)$$

wie Lorentz schon auf rein klassischem Weg herausfand (siehe Abschnitt 12.1).

Wenn das Lorentzsche Triplet auftritt, dann spricht man vom *normalen Zeeman-Effekt*. Die Gründe für diese Bezeichnung sind rein historisch. Es sei

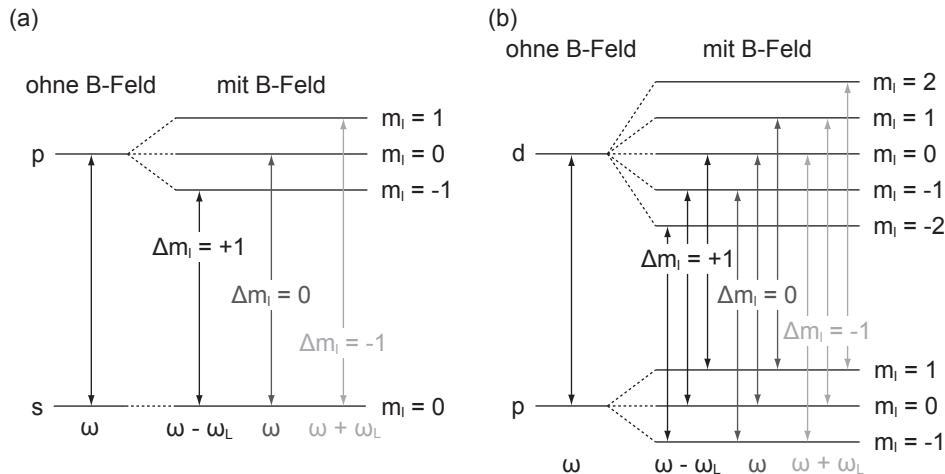


Abb. 12.3: Zeeman-Effekt: Illustration der Auswahlregeln im Energiediagramm für das Wasserstoffatom für die Übergänge zwischen (a)  $p$ - und  $s$ -Niveaus und (b)  $d$ - und  $p$ -Niveaus (Hinweis: Abbildung ist nicht massstabsgerecht).

an dieser Stelle bemerkt, dass der normale Zeeman-Effekt nur ein Spezialfall des sogenannten *anomalen Zeeman-Effekts* ist, bei dem der Spin des Elektrons (siehe Kapitel 13) mitberücksichtigt wird. Beim Wasserstoffatom ist deshalb in der Realität die Aufspaltung komplizierter und nicht alleine durch den Bahndrehimpuls erklärbar.

## 12.5 Zusammenfassung

- Unter dem Einfluss eines externen Magnetfelds wird die Entartung der Energieniveaus eines Atoms teilweise aufgehoben. Als Folge davon werden die Spektrallinien im Spektrum eines Atoms in mehrere Linien aufgespalten. Dieser Effekt wird nach seinem Entdecker Zeeman-Effekt genannt.
- Die erste Interpretation des Zeeman-Effekts lieferte Lorentz im Jahr 1896, für die er zusammen mit Zeeman 1902 den Nobelpreis in Physik erhielt. Sein Resultat steht im engen Zusammenhang mit der Entdeckung, dass das Elektron ein Bestandteil des Atoms ist.
- Das semiklassische Modell, beruhend auf dem Bohrschen Atommodell, sowie die rein quantenmechanische Betrachtung ergeben für die Energiewerte  $E_{n,m_l}$  des Wasserstoffatoms im homogenen externen Magnetfeld

$$E_{n,m_l} = -\frac{E_R}{n^2} + \hbar\omega_L m_l, \quad (12.29)$$

wobei  $\omega_L = eB/(2m)$  die Larmor-Frequenz bezeichnet. Das bedeutet, dass durch ein homogenes externes Magnetfeld  $\vec{B}$  die durch die magnetische Quantenzahl  $m_l$  bewirkte  $(2l+1)$ -fache Entartung der Energiewerte  $E_n$  aufgehoben wird.

- Die Aufspaltung der Energieniveaus des Wasserstoffatoms im homogenen externen Magnetfeld führt zu zusätzlichen Übergängen und damit zu zusätzlichen Spektrallinien im Spektrum des Wasserstoffatoms. Die Anzahl der Übergänge wird jedoch durch die sogenannten Auswahlregeln beschränkt. Für das Wasserstoffatom lauten diese:  $\Delta n$  beliebig,  $\Delta l = \pm 1$ ,  $\Delta m_l = 0, \pm 1$ . Der Abstand  $\Delta E = \mu_B B$  benachbarter Zeeman-Energieniveaus ist von den Quantenzahlen  $n$  und  $l$  unabhängig, weshalb sich die Frequenzen der erlaubten Übergänge durch den Einfluss eines homogenen externen Magnetfelds in drei Frequenzen aufspalten. Diese drei Frequenzen werden Lorentzsches Triplet genannt.
- Der in diesem Kapitel behandelte Zeeman-Effekt wird normaler Zeeman-Effekt genannt und ist ein Spezialfall des anomalen Zeeman-Effekts, bei dem der Spin des Elektrons mitberücksichtigt wird.

## Kapitel 13

# Der Spin des Elektrons

Wie in Abschnitt 12.4 angedeutet, ist in der Realität die Aufspaltung der Spektrallinien im homogenen externen Magnetfeld nicht alleine durch den normalen Zeeman-Effekt erklärbar. Es sind Aufspaltungen in vier, sechs oder mehr Linien beobachtbar, deren Abstand nicht durch den normalen Zeeman-Effekt erklärt werden können. Im Weiteren kann bereits ohne Anlegen eines externen Magnetfelds eine Aufspaltung diverser Spektrallinien in Doppellinien beobachtet werden. Auf diese sogenannte *Feinstruktur* und dessen Erklärung gehen wir in diesem und in den folgenden Kapiteln näher ein.

Wir befassen uns als erstes mit ein paar Experimenten, die auf das Auftreten einer Feinstruktur in atomaren Spektren hinweisen und die zur *Hypothese des Elektronspins* geführt haben. Anschliessend betrachten wir die Einbindung dieser neuen Grösse in den bisher kennengelernten Formalismus der Quantenmechanik und einer möglichen mathematischen Formulierung für den Elektronspin mittels den sogenannten *Pauli-Matrizen*.

In Kapitel 14 widmen wir uns dann der Wechselwirkung zwischen dem Elektron спин und dem Bahndrehimpuls des Elektrons, d.h. der sogenannten *Spin-Bahn-Kopplung* und damit der Erklärung der im Experiment beobachteten Feinstruktur. Im Weiteren befassen wir uns mit dem Einfluss eines externen Magnetfelds auf das Spektrum eines Atoms unter Einbezug des Elektronspins, d.h. dem sogenannten *anomalen Zeeman-Effekt*.

### 13.1 Experimentelle Beobachtungen

Eine experimentelle Beobachtung, die auf das Auftreten einer Feinstruktur in atomaren Spektren hinweist, ist zum Beispiel die ohne externen Felder beobachtete Aufspaltung der ersten Linie der Balmer-Serie ( $n = 3 \rightarrow n = 2$ ) des Wasserstoffatoms bei der Wellenlänge  $\lambda = 656.3$  nm in eine Doppellinie mit Wellenlängenabstand  $\Delta\lambda = 0.14$  nm.

Diese Aufspaltung wird auch bei der gelben Linie der Natrium-Dampflampe beobachtet. Diese Linie entspricht dem Übergang  $3p \rightarrow 3s$  und ist in der Spektroskopie unter dem Namen Natrium-*D*-Linie bekannt. Das Experiment zeigt, dass sie aus zwei Linien besteht,  $D_1$  mit  $\lambda = 589.6$  nm und  $D_2$  mit  $\lambda = 589.0$  nm. Die Untersuchung der weiteren Übergänge  $np \rightarrow 3s$  zeigt auch lauter Dop-

pellinien, deren Abstand mit steigender Hauptquantenzahl  $n$  systematisch abnimmt. Aus dieser Systematik kann man schliessen, dass es die  $p$ -Niveaus sind, die aufgespalten sind und nicht das  $3s$ -Niveau. Ganz allgemein findet man bei wasserstoffähnlichen Atomen, dass alle Niveaus, die Zuständen mit  $l \neq 0$  entsprechen in zwei Niveaus aufgespalten sind.

Die beim Wasserstoffatom und der Natrium-Dampflampe beobachtete Aufspaltung einzelner Spektrallinien in Doppellinien ist ein Anzeichen dafür, dass die drei Quantenzahlen  $n$ ,  $l$  und  $m_l$ , die den drei Freiheitsgraden eines Massenpunkts entsprechen, nicht zur Beschreibung des Zustands eines Elektrons genügen. Es muss eine vierte Quantenzahl, die wir  $m_s$  nennen, eingeführt werden. Die Doppellinien deuten an, dass diese neue Quantenzahl  $m_s$  zwei Werte annehmen kann.

An dieser Stelle gerät man in Versuchung zu vermuten, dass die neue Quantenzahl damit zusammenhängen könnte, dass man das Elektron bisher als Massenpunkt und nicht als einen Körper endlicher Ausdehnung aufgefasst hat. Jedoch würde dies zu drei weiteren Freiheitsgraden und damit drei zusätzlichen Quantenzahlen führen. Die Begründung der neuen Quantenzahl lieferten Samuel Abraham Goudsmit und George Eugene Uhlenbeck in einer von ihnen 1925 formulierten Hypothese:

#### Hypothese des Elektronspins

Das Elektron verhält sich als ob es einen Eigendrehimpuls hätte, dessen z-Komponente zwei diskrete Werte (charakterisiert durch die Quantenzahl  $m_s$ ) annehmen kann. Dieser Eigendrehimpuls wird *Spin* genannt und mit  $\vec{S}$  bezeichnet.

Bevor wir uns der Einbindung dieser neuen Größen in den Formalismus der Quantenmechanik zuwenden, befassen wir uns mit einem Experiment, das einen weiteren Hinweis auf die Existenz des Elektronspins liefert.

#### 13.1.1 Das Stern-Gerlach-Experiment

Otto Stern und Walther Gerlach führten im Jahr 1922 Experimente mit Atomstrahlen durch. Bei ihrem Experiment (siehe Abb. 13.1) erzeugten sie in einer hochvakuierten Apparatur einen Silber-Atomstrahl, indem sie aus einem kleinen Ofen durch ein Blendensystem hindurch Silber-Dampf austreten ließen. Dieser Atomstrahl wurde durch ein stark inhomogenes Magnetfeld (mit

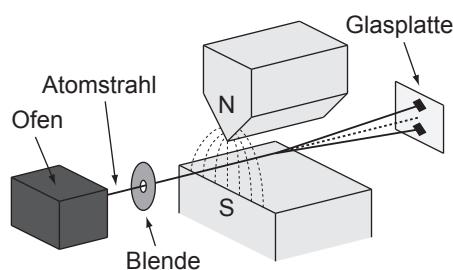


Abb. 13.1: Stern-Gerlach-Experiment: Ein aus einem Ofen durch ein Blendensystem austretender Silber-Atomstrahl wird durch ein starkes inhomogenes Magnetfeld geschickt und auf einer Glasplatte aufgefangen.

$B_z \gg B_x, B_y$ ) hindurchgeschickt und dann auf einer Glasplatte aufgefangen. Dabei wirkt auf ein Atom die folgende Kraft

$$\vec{F} = -\vec{\nabla}(-\vec{\mu}\vec{B}) \sim \mu_z \frac{\partial B_z}{\partial z} \vec{e}_z. \quad (13.1)$$

Bei ausgeschaltetem Magnetfeld läuft der Strahl, wie zu erwarten ist, geradäus und es entsteht ein Silberfleck auf der Glasplatte, welcher der Blendengeometrie entspricht. Bei eingeschaltetem Magnetfeld würde man nach den bisherigen Erläuterungen zum Zeeman-Effekt (siehe Kapitel 12) eine Aufspaltung in eine ungerade Anzahl (genauer  $2l + 1$ ) von Strahlen und damit Flecken auf der Glasplatte erwarten. Die von Stern und Gerlach in ihrem Experiment verwendeten Silberatome bestehen aus mehreren gefüllten Elektronenschalen und einem Elektron, welches sich im  $5s$ -Zustand ( $l = 0$ ) befindet. Der Gesamtdrehimpuls der Elektronen, der „gefüllten“ Schalen, verschwindet. Demzufolge können diese in unseren Betrachtungen vernachlässigt werden und wir können uns alleine auf das äusserste Elektron konzentrieren. Für dieses gilt  $l = 0$  ( $5s$ -Zustand) und demzufolge würde man keine Aufspaltung erwarten. Wäre das äusserste Elektron angeregt und befindet sich in einem  $5p$ -Zustand ( $l = 1$ ), dann würde man als Folge des Zeeman-Effekts eine Aufspaltung in drei Strahlen (Flecken) erwarten.

Das Experiment zeigt jedoch eine Aufspaltung in zwei Strahlen (Flecken). Folglich muss das Elektron einen inneren Bahndrehimpuls (Spin) besitzen, dessen z-Komponente zwei diskrete Werte annehmen kann.

## 13.2 Einbindung in den Formalismus der Quantenmechanik

Bevor wir uns mit der Einbindung des Elektronspins in den Formalismus der Quantenmechanik befassen, versuchen wir eine klassische Motivation zu geben. Die Idee ist, den Spin (Eigendrehimpuls) und das entsprechende magnetische Moment durch die Rotation des Elektrons um eine feste Achse zu erklären. Schätzt man jedoch die Grösse des Elektrons mit  $r_e < 10^{-16}$  m ab, so müsste die Rotationsfrequenz, die benötigt wird, um den beobachteten Bahndrehimpuls und das magnetische Moment zu erklären, so hoch sein, dass die Rotationsgeschwindigkeit am Äquator des Elektrons die Lichtgeschwindigkeit überschreiten würde. Folglich scheitert eine klassische Motivation und wir halten fest:

Es existiert keine klassische Erklärung für das Phänomen des Elektronspins.

Wir kommen zur quantenmechanischen Behandlung. Obwohl kein klassisches Pendant existiert, entsprechen die Eigenschaften des Elektronspins  $\vec{S}$  den Eigenschaften des Bahndrehimpulses  $\vec{L}$  des Elektrons. Die Einbindung in den Formalismus der Quantenmechanik ergibt sich daher im Wesentlichen aus der Analogie zum Bahndrehimpuls  $\vec{L}$ . Jedoch wird sich zeigen, dass die Analogie auch ihre Grenzen hat.

### 1. Der Spinoperator und die Spinwellenfunktion

Der Bahndrehimpulsoperator  $\hat{L}$  ist allgemein als Differentialoperator darstellbar (siehe Abschnitt 9.3.2)

$$\hat{L} = \frac{\hbar}{i} \begin{pmatrix} y\partial/\partial z - z\partial/\partial y \\ z\partial/\partial x - x\partial/\partial z \\ x\partial/\partial y - y\partial/\partial x \end{pmatrix}. \quad (13.2)$$

und wirkt auf die Wellenfunktion  $\psi(x, y, z, t)$ .

Im Gegensatz dazu lässt sich der Spinoperator  $\hat{S}$  nicht durch einen Differentialoperator darstellen. Dem inneren Freiheitsgrad des Elektrons entspricht nicht eine Raumkoordinate, sondern eine klassisch nicht deutbare *Spinvariable*  $\sigma$ . Jedoch gilt die Analogie insofern, dass wie zu den Ortskoordinaten  $x, y, z$  die Ortswellenfunktion  $\psi(x, y, z, t)$  gehört, der Spinvariablen  $\sigma$  eine *Spinwellenfunktion*  $\chi(\sigma)$  entspricht. Der Spinoperator  $\hat{S}$  wirkt auf diese Spinfunktion.

### 2. Kommutationsregeln

Die Heisenbergsche Unschärferelation steckt in den Kommutationsregeln. Diese sind sozusagen eine physikalische Charakterisierung der Operatoren. Entsprechend der Analogie zwischen Spin und Bahndrehimpuls ergeben sich daher für den Spinoperator  $\hat{S}$  die selben Kommutationsregeln wie für den Bahndrehimpulsoperator  $\hat{L}$  (siehe Abschnitt 9.3.3). Es gilt

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar \hat{L}_z \quad \rightarrow \quad [\hat{S}_x, \hat{S}_y] = i\hbar \hat{S}_z, \quad (13.3)$$

$$[\hat{L}_y, \hat{L}_z] = i\hbar \hat{L}_x \quad \rightarrow \quad [\hat{S}_y, \hat{S}_z] = i\hbar \hat{S}_x, \quad (13.4)$$

$$[\hat{L}_z, \hat{L}_x] = i\hbar \hat{L}_y \quad \rightarrow \quad [\hat{S}_z, \hat{S}_x] = i\hbar \hat{S}_y. \quad (13.5)$$

### 3. Eigenwertgleichungen und Eigenfunktionen

Für den Bahndrehimpulsoperator  $\hat{L}$  gelten die folgenden Eigenwertgleichungen (siehe Abschnitt 11.2.2)

$$\hat{L}_z \psi_{n,l,m_l}(r, \vartheta, \varphi, t) = \hbar m_l \psi_{n,l,m_l}(r, \vartheta, \varphi, t), \quad (13.6)$$

$$\hat{L}^2 \psi_{n,l,m_l}(r, \vartheta, \varphi, t) = \hbar^2 l(l+1) \psi_{n,l,m_l}(r, \vartheta, \varphi, t), \quad (13.7)$$

wobei wir die Eigenfunktionen  $\psi_{n,l,m_l}(r, \vartheta, \varphi, t)$  in Abhängigkeit von Kugelkoordinaten  $r, \varphi$  und  $\vartheta$  ausgedrückt haben. Für die beiden Quantenzahlen  $l$  und  $m_l$  gilt dabei

$$l = 0, 1, 2, \dots, (n-1), \quad (13.8)$$

$$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l. \quad (13.9)$$

Dementsprechend gibt es für ein festes  $l$  ( $2l+1$ ) Eigenfunktionen von  $\hat{L}_z$ . Weiter gilt, dass die Quantenzahlen  $n, l$  und  $m_l$  verändert werden können, zum Beispiel durch die Einstrahlung von Photonen und dass sich die

Aufenthaltswahrscheinlichkeit  $|\psi(r, \vartheta, \varphi, t)|^2 dV$  sich für grosse Quantenzahlen der klassischen Aufenthaltswahrscheinlichkeit nähert, d.h. es gilt das *Korrespondenzprinzip*.

Analog gelten für den Spinoperator  $\hat{\vec{S}}$  die folgenden Eigenwertgleichungen

$$\hat{S}_z \chi_{m_s}(\sigma) = \hbar m_s \chi_{m_s}(\sigma), \quad (13.10)$$

$$\hat{S}^2 \chi_{m_s}(\sigma) = \hbar^2 s(s+1) \chi_{m_s}(\sigma), \quad (13.11)$$

wobei die Quantenzahl  $m_s$  ( $2s + 1$ ) Werte annehmen kann. Nach der von Goudsmit und Uhlenbeck formulierten Hypothese des Elektronspins muss also gelten  $(2s + 1) = 2$  und demzufolge  $s = 1/2$  als einziger möglicher Wert für  $s$  und  $m_s = \pm 1/2$ . Wir halten fest:

Der Spin des Elektrons wird durch die Quantenzahlen  $s = 1/2$  und  $m_s = \pm 1/2$  charakterisiert. Wir sagen, das Elektron besitzt den Spin 1/2. Entsprechend gelten die folgenden Eigenwertgleichungen

$$\hat{S}_z \chi_{\pm 1/2}(\sigma) = \pm \frac{1}{2} \hbar \chi_{\pm 1/2}(\sigma), \quad (13.12)$$

$$\hat{S}^2 \chi_{\pm 1/2}(\sigma) = \frac{3}{4} \hbar^2 \chi_{\pm 1/2}(\sigma). \quad (13.13)$$

Der Zustand  $\chi_{+1/2}(\sigma)$  wird als „*spin up*“ und der Zustand  $\chi_{-1/2}(\sigma)$  als „*spin down*“ bezeichnet.

Im Gegensatz zu den Quantenzahlen  $n$ ,  $l$  und  $m_l$ , ist also  $s$  unveränderlich<sup>1</sup>. Weiter ist der Übergang zu hohen Quantenzahlen nicht möglich, der Spin hat kein klassisches Analogon.

#### 4. Das magnetische Moment

Obwohl der Spin klassisch nicht erfasst werden kann, ist es manchmal ganz nützlich, wenn man sich unter dem Elektron ein rotierendes geladenes Kugelchen vorstellt. Aufgrund dieser Vorstellung erwartet man zum Beispiel ein dem Spin entsprechendes magnetisches Moment  $\vec{\mu}^{(s)}$ . Jedoch zeigt sich hier, dass die Analogie zum Bahndrehimpuls  $\vec{L}$  ihre Grenzen hat. Denn es gilt für die z-Komponente des magnetischen Moments  $\mu_z$  (siehe Abschnitt 12.2) bzw.  $\mu_z^{(s)}$  hervorgerufen durch den Bahndrehimpuls  $\vec{L}$  bzw. Spin  $\vec{S}$  des Elektrons

$$\mu_z = -\mu_B m_l, \quad m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l, \quad (13.14)$$

$$\mu_z^{(s)} = -g_0 \mu_B m_s, \quad m_s = \pm 1/2, \quad (13.15)$$

wobei  $g_0 = 2.00231923$  *gyromagnetischer Faktor* genannt wird. Damit ist das gyromagnetische Verhältnis  $\gamma$ , d.h. das Verhältnis zwischen magnetischem Moment und Bahndrehimpuls bzw. Spin, beim Spin des Elektrons mehr als doppelt so gross wie beim Bahndrehimpuls<sup>2</sup>.

<sup>1</sup>Aus diesem Grund verzichten wir auch auf den Index  $s$  bei den Eigenfunktionen  $\chi_{m_s}(\sigma)$ .

<sup>2</sup>Es gilt:  $\gamma_{\text{Spin}} = g_0 \mu_B / \hbar$  und  $\gamma_{\text{Bahndrehimpuls}} = \mu_B / \hbar$ .

### 5. Die Zeeman-Aufspaltung

Nach Abschnitt 12.3 gilt für das Elektron des Wasserstoffatoms unter Vernachlässigung des Spins im Zustand  $\psi_{n,l,m_l}(r, \vartheta, \varphi)$ : Die Energieniveaus  $E_n = -E_R/n^2$  charakterisiert durch die Quantenzahl  $n$  spalten sich im homogenen externen Magnetfeld  $\vec{B}$  in  $(2l + 1)$  Niveaus  $E_{n,m_l} = -E_R/n^2 + \mu_B B m_l$  charakterisiert durch die Quantenzahlen  $n$  und  $m_l$  mit Abstand  $\Delta = \mu_B B$  auf. Der entsprechende Hamilton-Operator  $\hat{H}$  ist gegeben durch

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \frac{eB}{2m} \hat{L}_z \text{ mit } \hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}. \quad (13.16)$$

Entsprechend gilt für ein freies Elektron der festen Energie  $E$  mit Spin  $\sigma$  im Zustand  $\chi_{m_s}(\sigma)$ : Das Energieniveau  $E$  spaltet sich in zwei Niveaus  $E_{m_s=+1/2} = E + g_0 \mu_B B / 2$  und  $E_{m_s=-1/2} = E - g_0 \mu_B B / 2$  auf charakterisiert durch die Quantenzahl  $m_s$  mit dem folgenden Abstand

$$\Delta^{(s)} = g_0 \mu_B B. \quad (13.17)$$

Der entsprechende Hamilton-Operator  $\hat{H}$  ist gegeben durch

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + g_0 \frac{eB}{2m} \hat{S}_z \text{ mit } \hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta. \quad (13.18)$$

#### Bemerkung

Es sei bemerkt, dass das Elektron nicht das einzige Elementarteilchen ist, das einen Spin aufweist. Das Proton und das Neutron besitzen ebenfalls den Spin  $1/2$ . Die entsprechenden magnetischen Momente  $\mu_p$  und  $\mu_n$  sind unterschiedlich, jedoch beide von der Größenordnung des Kernmagnetons

$$\mu_K = \frac{e\hbar}{2m_p}, \quad (13.19)$$

wobei  $m_p$  die Masse des Protons bezeichnet. Das Kernmagneton  $\mu_K$  ist 1836 mal kleiner als das Bohr-Magneton  $\mu_B$ . Interessant ist dabei vor allem auch die Tatsache, dass das Neutron, obwohl es keine Ladung besitzt ein magnetisches Moment aufweist.

Neben den Elementarteilchen besitzen auch einige Atomkerne einen Spin. Es existieren Kerne mit ganzzahligem ( $1, 2, 3, \dots$ ) und Kerne mit halbzahligem ( $1/2, 3/2, 5/2, \dots$ ) Spin. Alle Atomkerne mit Spin besitzen ein entsprechendes magnetisches Moment, das von der Größenordnung von  $\mu_K$  ist. Dabei hängt das Verhältnis zwischen Spin und magnetischem Moment jeweils von der Kernsorte ab.

### 13.3 Die Pauli-Matrizen

Als nächstes lernen wir eine elegante mathematische Darstellung für den Elektron спин  $\vec{S}$  kennen. Der Spin ist eine physikalische Observable und deshalb ist

der entsprechende Operator  $\hat{S}_z$  hermitesch. Nach Satz 9.5 lässt sich demnach jede beliebige Spinfunktion  $\chi(\sigma)$  als Linearkombination der beiden orthogonalen (siehe Satz 9.3) und normierten Eigenfunktionen  $\chi_{+1/2}(\sigma)$  und  $\chi_{-1/2}(\sigma)$  schreiben

$$\chi(\sigma) = \alpha_+ \chi_{+1/2}(\sigma) + \alpha_- \chi_{-1/2}(\sigma), \quad (13.20)$$

wobei  $\alpha_+, \alpha_- \in \mathbb{C}$  und aufgrund der Normierung

$$|\alpha_+|^2 + |\alpha_-|^2 = 1. \quad (13.21)$$

In anderen Worten: Die Eigenfunktionen  $\chi_{+1/2}(\sigma)$  und  $\chi_{-1/2}(\sigma)$  bilden die Basis des zweidimensionalen Raums der Spinfunktionen  $\chi(\sigma)$  und wir können sie als zweidimensionale Spaltenvektoren schreiben

$$\chi_{+1/2}(\sigma) = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \text{ und } \chi_{-1/2}(\sigma) = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (13.22)$$

Entsprechend lautet nach (13.20) die allgemeine Spinfunktion  $\chi(\sigma)$  in dieser Darstellung

$$\chi(\sigma) = \begin{pmatrix} \alpha_+ \\ \alpha_- \end{pmatrix}. \quad (13.23)$$

In dieser Darstellung entsprechen die Operatoren  $\hat{S}_x$ ,  $\hat{S}_y$  und  $\hat{S}_z$  Matrizen. Es gilt

$$\hat{S}_x = \frac{\hbar}{2} \sigma_x, \quad \hat{S}_y = \frac{\hbar}{2} \sigma_y, \quad \hat{S}_z = \frac{\hbar}{2} \sigma_z, \quad (13.24)$$

wobei  $\sigma_x$ ,  $\sigma_y$  und  $\sigma_z$  den sogenannten *Pauli-Matrizen* entsprechen und gegeben sind durch (für eine Herleitung der Pauli-Matrizen verweisen wir auf Anhang K)

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (13.25)$$

Es sei an dieser Stelle bemerkt, dass wenn wir nicht die z-Achse ausgezeichnet hätten, sondern die x- oder y-Achse, dann wäre nicht  $\hat{S}_z$ , sondern entsprechend  $\hat{S}_x$  oder  $\hat{S}_y$  diagonal. Der Spinoperator  $\hat{S}$  lautet entsprechend

$$\hat{S} = \begin{pmatrix} \hat{S}_x \\ \hat{S}_y \\ \hat{S}_z \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \sigma_z \end{pmatrix} \quad (13.26)$$

und das Quadrat  $\hat{S}^2$  des Spinoperators

$$\hat{S}^2 = \frac{\hbar^2}{4} (\sigma_x^2 + \sigma_y^2 + \sigma_z^2) = \frac{3\hbar^2}{4} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (13.27)$$

### 13.3.1 Leiteroperatoren

Oft werden zusätzlich die sogenannten *Leiteroperatoren*  $\hat{S}_+$  und  $\hat{S}_-$  eingeführt, die, wie wir sehen werden, einen Zustandswechsel bewirken.

**Definition 13.1** Die *Leiteroperatoren*  $\hat{S}_+$  und  $\hat{S}_-$  sind definiert als

$$\hat{S}_+ = \hat{S}_x + i\hat{S}_y, \quad (13.28)$$

$$\hat{S}_- = \hat{S}_x - i\hat{S}_y. \quad (13.29)$$

In Matrixschreibweise ergeben sich mit (13.24) folgende Darstellungen

$$\hat{S}_+ = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (13.30)$$

$$\hat{S}_- = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}. \quad (13.31)$$

Die Anwendung der Leiteroperatoren auf die beiden Zustände  $(1, 0)$  und  $(0, 1)$  ergibt somit

$$\hat{S}_+ \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = 0, \quad (13.32)$$

$$\hat{S}_+ \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \hbar \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (13.33)$$

$$\hat{S}_- \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \hbar \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad (13.34)$$

$$\hat{S}_- \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = 0. \quad (13.35)$$

Wir sehen, wie zu Beginn angedeutet, dass die Leiteroperatoren  $\hat{S}_+$  und  $\hat{S}_-$  einen Zustandswechsel bewirken. Genauer ausgedrückt, erhöht der Operator  $\hat{S}_+$  die dem Zustand entsprechende Quantenzahl  $m_s$  um 1 und der Operator  $\hat{S}_-$  erniedrigt sie um 1. Entsprechend wird in Analogie zum quantenmechanischen harmonischen Oszillator (siehe Kapitel 10)  $\hat{S}_+$  *Erzeugungsoperator* und  $\hat{S}_-$  *Ver-nichtungsoperator* genannt.

### 13.4 Zusammenfassung

- Verschiedene experimentelle Beobachtungen wie die Aufspaltung der ersten Linie der Balmer-Serie des Wasserstoffatoms oder der gelben Linie der Natrium-Dampflampe in eine Doppellinie weisen auf das Auftreten einer Feinstruktur in atomaren Spektren hin. Diese Resultate führten zur Hypothese des Elektronspins: Das Elektron verhält sich als ob es einen Eigendrehimpuls hätte, dessen z-Komponente zwei diskrete Werte (charakterisiert durch die Quantenzahl  $m_s$ ) annehmen kann. Dieser Eigendrehimpuls wird Spin genannt und mit  $\vec{S}$  bezeichnet.

- Die Hypothese des Elektronspins wird durch das Stern-Gerlach-Experiment bestätigt, bei dem ein Silber-Atomstrahl ein starkes inhomogenes Magnetfeld passiert und dadurch - gegen die bisherigen Vermutungen - in zwei Strahlen aufgespaltet wird.
- Es zeigt sich, dass für das Phänomen des Elektronspins keine klassische Erklärung existiert. Dennoch entsprechen die Eigenschaften des Elektronspins im Wesentlichen denjenigen des Bahndrehimpulses des Elektrons. Tab. 13.1 zeigt eine Gegenüberstellung der wichtigsten Eigenschaften des Elektronspins und des Bahndrehimpulses.

	Bahndrehimpuls $\vec{L}$	Spin $\vec{S}$
Operator	$\hat{\vec{L}}$	$\hat{\vec{S}}$
Wellenfunktion	$\psi(x, y, z, t)$	$\chi(\sigma)$
Kommutationsregeln	$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar\hat{L}_z$ $[\hat{L}_y, \hat{L}_z] = i\hbar\hat{L}_x$ $[\hat{L}_z, \hat{L}_x] = i\hbar\hat{L}_y$	$[\hat{S}_x, \hat{S}_y] = i\hbar\hat{S}_z$ $[\hat{S}_y, \hat{S}_z] = i\hbar\hat{S}_x$ $[\hat{S}_z, \hat{S}_x] = i\hbar\hat{S}_y$
Eigenfunktionen	$\psi_{n,l,m_l}(x, y, z, t)$	$\chi_{m_s}(\sigma)$
Eigenwerte	$\hat{L}_z: \hbar m_l$ $\hat{L}^2: \hbar^2 l(l+1)$	$\hat{S}_z: \hbar m_s$ $\hat{S}^2: 3/4\hbar^2$
Quantenzahlen	$n \in \mathbb{N}$ $l = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$ $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$	$s = 1/2$ $m_s = \pm 1/2$
magnetisches Moment	$\mu_z = -\mu_B m_l$	$\mu_z^{(s)} = -g_0 \mu_B m_s$
Zeeman-Aufspaltung	$\Delta = \mu_B B$	$\Delta^{(s)} = g_0 \mu_B B$

Tab. 13.1: Gegenüberstellung der wichtigsten Eigenschaften des Bahndrehimpulses  $\vec{L}$  und des Elektronspins  $\vec{S}$ , wobei  $\sigma$  eine klassisch nicht deutbare Spinvariable,  $\mu_B = e\hbar/(2m)$  das Bohr-Magneton und  $g_0 = 2.00231923$  der gyromagnetischer Faktor ist.

- Neben dem Elektron besitzen auch das Proton und das Neutron den Spin  $1/2$ . Ebenfalls einen Spin weisen Atomkerne auf.
- Eine elegante mathematische Darstellung für den Elektronspin sind die sogenannten Pauli-Matrizen. Dieser Darstellung zugrunde liegt die Tatsache, dass jede beliebige Spinfunktion als Linearkombination der beiden orthogonalen und normierten Eigenfunktionen  $\chi_{+1/2}(\sigma)$  und  $\chi_{-1/2}(\sigma)$  geschrieben werden kann. Der Raum der Spinfunktionen ist demzufolge zweidimensional mit den Eigenfunktionen  $\chi_{+1/2}(\sigma)$  und  $\chi_{-1/2}(\sigma)$  als Basis. Eine beliebige Spinfunktion kann deshalb als zweidimensionaler Spaltenvektor geschrieben werden und die Operatoren  $\hat{S}_x, \hat{S}_y, \hat{S}_z, \hat{S}$  und  $\hat{S}^2$  als Matrizen.



## Kapitel 14

# Die Spin-Bahn-Kopplung

Wie in Kapitel 13 angedeutet, befassen wir uns in diesem Kapitel mit der Wechselwirkung zwischen dem Elektronenspin und dem Bahndrehimpuls des Elektrons. Diese Wechselwirkung wird *Spin-Bahn-Kopplung* genannt und liefert die Erklärung der im Experiment beobachteten *Feinstruktur*. D.h. sie erklärt z.B. die Aufspaltung der ersten Linie der Balmer-Serie ( $n = 3 \rightarrow n = 2$ ) des Wasserstoffatoms oder die Aufspaltung der Natrium-D-Linie in zwei Linien.

Wir beginnen mit einer klassischen Beschreibung und geben eine Abschätzung der Größenordnung der Spin-Bahn-Kopplung an. Anschliessend erfolgt ein kurzer Abriss der quantenmechanischen Behandlung und zum Abschluss des Kapitels befassen wir uns mit dem Einfluss eines externen Magnetfelds auf das Energiediagramm eines Atoms unter Einbezug des Elektronenspins, d.h. dem so-genannten *anomalen Zeeman-Effekt*.

### 14.1 Semiklassisches Modell

Wir zeigen in einem semiklassischen Modell wie man die Aufspaltung der Energieniveaus mit Bahndrehimpulsquantenzahl  $l \neq 0$  bei Einelektronenatomen und damit insbesondere beim Wasserstoffatom, mit der Hilfe der Hypothese des Elektronenspins erklären kann. Dazu betrachten wir eine Momentaufnahme eines Atoms mit einem Elektron, das den Kern der Ladung  $+Ze$  umkreist einerseits aus der Sicht eines Beobachters im Ruhesystem des Kerns (siehe Abb. 14.1(a)) und andererseits aus der Sicht eines Beobachters im Ruhesystem des Elektrons (siehe Abb. 14.1(b)). In diesem rotierenden Bezugssystem des Elektrons erzeugt die Bahnbewegung des positiv geladenen Kerns ein Magnetfeld  $\vec{B}$ . Dieses wechseltwirkt mit dem magnetischen Moment  $\mu_z^{(s)}$  des Elektronenspins und daher erhält das Elektron die zusätzliche potentielle Energie  $V_{m_s}^{\text{semi}}$ , welche nach Abschnitt 13.2 gegeben ist durch

$$V_{m_s}^{\text{semi}} = -\mu_z^s B = g_0 \mu_B m_s B. \quad (14.1)$$

D.h. jeder elektronische Zustand in einem Einelektronensystem mit nichtverschwindendem Bahndrehimpuls spaltet aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung in zwei Zustände mit unterschiedlicher Energie auf. Auf die Begründung und die

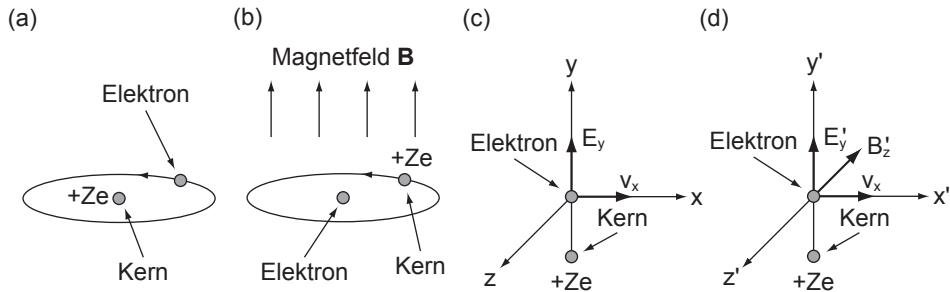


Abb. 14.1: Illustration der Spin-Bahn-Kopplung bei wasserstoffähnlichen Atomen mit Kernladung  $Ze$ : Aus der Sicht eines Beobachters (a), (c) im Ruhesystem des Kerns und (b), (d) im Ruhesystem des Elektrons.

Bestimmung des Magnetfelds, welches ein Beobachter im Ruhesystem des Elektrons wahrnimmt und die daraus resultierende Aufspaltung der Energieniveaus gehen wir nun etwas genauer ein.

Im Ruhesystem  $xyz$  des Kerns (siehe Abb. 14.1(c)) befindet sich das Elektron im betrachteten Augenblick im Ursprung. Einfachheitshalber nehmen wir an, dass die Geschwindigkeit des Elektrons in diesem Moment entlang der  $x$ -Achse gerichtet sei. Ein in diesem System  $xyz$  ruhender Beobachter sagt dann, dass der Kern ein elektrisches Feld erzeugt, das im Ursprung parallel zur  $y$ -Achse gerichtet ist und den Betrag  $E_y = Ze/(4\pi\epsilon_0 r^2)$  hat, wobei  $r$  der Abstand zwischen Kern und Elektron ist. In dieser Betrachtung vernachlässigen wir das (kleine) magnetische Moment des Kerns und deshalb nimmt der Beobachter im Ruhesystem des Kerns kein Magnetfeld wahr.

Wir wechseln nun zu einem Beobachter im Ruhesystem  $x'y'z'$  des Elektrons (siehe Abb. 14.1(d)) und fragen uns, welche elektromagnetischen Felder dieser wahrnimmt. Die Anwendung der Transformationsformeln der speziellen Relativitätstheorie ergeben für die Komponenten des Magnetfelds  $B'_x$ ,  $B'_y$  und  $B'_z$ , welches der Beobachter im Ruhesystem  $x'y'z'$  des Elektrons feststellt

$$B'_x = B_x = 0, \quad (14.2)$$

$$B'_y = \frac{1}{\sqrt{1 - v^2/c^2}} \left( B_y + \frac{1}{c^2} v E_z \right) = 0, \quad (14.3)$$

$$B'_z = \frac{1}{\sqrt{1 - v^2/c^2}} \left( B_z - \frac{1}{c^2} v E_y \right) \sim -\frac{1}{c^2} v E_y, \quad (14.4)$$

wobei  $v = v_x$  und wir im letzten Schritt die Näherung  $v^2/c^2 \ll 1$  getroffen haben. Der Beobachter im Ruhesystem  $x'y'z'$  des Elektrons stellt also ein Feld  $\vec{B}'$  fest, das senkrecht steht auf  $\vec{v} = (v_x, 0, 0)$  und  $\vec{E} = (0, E_y, 0)$ . Allgemein können wir dies durch ein Vektorprodukt ausdrücken. Es gilt

$$\vec{B}' = \frac{1}{c^2} (\vec{E} \times \vec{v}) = \frac{1}{mc^2} (\vec{E} \times \vec{p}), \quad (14.5)$$

wobei wir die Geschwindigkeit  $\vec{v}$  durch den Impuls  $\vec{p}$  ausgedrückt haben. Das elektrische Feld  $\vec{E}'$  im System  $x'y'z'$  ist in der Näherung  $v^2/c^2 \ll 1$  identisch

mit dem elektrischen Feld  $\vec{E}$  im System xyz, denn es gilt

$$E'_x = B_x = 0, \quad (14.6)$$

$$E'_y = \frac{1}{\sqrt{1 - v^2/c^2}} (E_y - vB_z) \sim E_y, \quad (14.7)$$

$$E'_z = \frac{1}{\sqrt{1 - v^2/c^2}} (E_z + vB_y) = 0. \quad (14.8)$$

Das Magnetfeld  $\vec{B}'$ , welches das Elektron aufgrund seiner Relativbewegung zum Kern wahrnimmt, hat zur Folge, dass das Elektron in den beiden Spinzuständen, die durch die Quantenzahl  $m_s = \pm 1/2$  charakterisiert sind, verschiedene Energie hat. Die Aufspaltung  $\Delta^{(s)}$  ist nach (13.17) gegeben durch

$$\Delta^{(s)} = g_0 \mu_B |\vec{B}'|. \quad (14.9)$$

Mit (14.5),  $\vec{E} = Ze\vec{r}/(4\pi\epsilon_0 r^3)$  und  $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$  erhalten wir

$$\begin{aligned} \Delta^{(s)} &= g_0 \mu_B \frac{1}{mc^2} |\vec{E} \times \vec{p}| \\ &= g_0 \mu_B \frac{1}{mc^2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze}{r^2} \left| \frac{\vec{r}}{r} \times \vec{p} \right| \\ &= g_0 \mu_B \frac{1}{mc^2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze}{r^3} |\vec{L}|. \end{aligned} \quad (14.10)$$

Dieser Ausdruck ist nicht ganz korrekt, da wir angenommen haben, dass sich das Elektron geradlinig bewege. Da das Elektron aufgrund des Spins einen kleinen Kreisel darstellt, spielt es eine Rolle, ob es geradeaus läuft oder den Atomkern umkreist, wie von Llewellyn Thomas um 1926 gezeigt wurde. Die Berücksichtigung dieser sogenannten *Thomas-Präzession* reduziert die Aufspaltung  $\Delta^{(s)}$  um einen Faktor zwei<sup>1</sup>. Demzufolge lautet die korrekte Formel<sup>2</sup>

$$\Delta_{\text{SB}}^{\text{semi}} = \frac{g_0}{2} \mu_B \frac{1}{mc^2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze}{r^3} |\vec{L}|. \quad (14.11)$$

Die Energiedifferenz  $\Delta_{\text{SB}}^{\text{semi}}$  wird *Spin-Bahn-Aufspaltung* genannt, weshalb wir den Index SB hinzugefügt haben. Den oberen Index s haben wir durch den oberen Index semi ersetzt, der andeuten soll, dass unsere Herleitung semiklassisch erfolgte. Diese Spin-Bahn-Aufspaltung erklärt insbesondere die Aufspaltung der Spektrallinien beim Wasserstoffatom und die Aufspaltung der Natrium-D-Linie.

### 14.1.1 Größenordnung der Spin-Bahn-Kopplung

Ausgehend von der Formel (14.5) für die Spin-Bahn-Aufspaltung  $\Delta_{\text{SB}}^{\text{semi}}$  schätzen wir die Größenordnung der Spin-Bahn-Kopplung auf der Grundlage des Bohrschen Atommodells (siehe Kapitel 8) für ein Einelektronenatom ab. D.h. wir nehmen an, dass das Elektron den Kern (Ladung  $Ze$ ) auf einer Kreisbahn mit Radius  $r = a_0 n^2$  (8.27) umkreist und einen Bahndrehimpuls  $|\vec{L}| = \hbar \sqrt{l(l+1)}$  (11.47)

<sup>1</sup>Die Herleitung der Thomas-Präzession erfordert eine aufwendige relativistische Berechnung. Wir verweisen dazu auf weiterführende Literatur [2].

<sup>2</sup>Zur Zeit der Entdeckung des Elektronspins herrschte anfänglich eine grosse Konfusion, da der Faktor  $g_0$  sehr nahe bei zwei liegt und sich in guter Näherung gegen den Thomas-Faktor wegkürzen lässt.

besitzt. Damit ergibt sich für die Spin-Bahn-Aufspaltung  $\Delta_{\text{SB}}^{\text{semi}}$  die folgende Abschätzung

$$\Delta_{\text{SB}}^{\text{semi}} = \frac{g_0}{2} \mu_B \frac{1}{mc^2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze}{a_0^3 n^6} \hbar \sqrt{l(l+1)}. \quad (14.12)$$

Einsetzen von  $\mu_B = e\hbar/2m$  und  $a_0 = 4\pi\epsilon_0\hbar^2/(me^2)$  ergibt

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{SB}}^{\text{semi}} &= \frac{\sqrt{l(l+1)}}{n^6} \frac{g_0}{2} Z \underbrace{\frac{me^4}{32\pi^2\epsilon_0^2\hbar^2}}_{=E_R} \underbrace{\left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c}\right)^2}_{=\alpha^2} \\ &= \frac{\sqrt{l(l+1)}}{n^6} \frac{g_0 Z E_R \alpha^2}{2} \\ &\sim \frac{\sqrt{l(l+1)}}{n^6} \frac{ZE_R}{137^2} \\ &= \frac{\sqrt{l(l+1)}}{n^6} \cdot Z \cdot 7.24 \cdot 10^{-4} \text{ eV}, \end{aligned} \quad (14.13)$$

wobei wir verwendet haben, dass  $g_0 \sim 2$ , die *Feinstrukturkonstante*  $\alpha \sim 1/137$  (siehe Gl. (8.50)) und die Rydberg-Energie  $E_R = 13.6 \text{ eV}$  (siehe Abschnitt 11.2.3). Da man die Spin-Bahn-Aufspaltung Feinstruktur nennt, ergibt sich in diesem Zusammenhang die Begründung des Namens Feinstrukturkonstante für  $\alpha$ .

### Bemerkungen

- Das einfache semiklassische Modell sagt voraus, dass die Spin-Bahn-Aufspaltung  $\Delta_{\text{SB}}^{\text{semi}}$  für Einelektronenatome mit steigender Kernladungszahl  $Z$  zunimmt, was im Experiment bestätigt wird. Insbesondere wird dieser Effekt auch bei den Alkali-Atomen (siehe Abschnitt 16.4.1) beobachtet.
- Ebenfalls erwartet man, dass die Spin-Bahn-Aufspaltung  $\Delta_{\text{SB}}^{\text{semi}}$  verschwindet, wenn die Bahndrehimpulsquantenzahl  $l$  und somit der Betrag des Bahndrehimpulses gleich null ist. Tatsächlich trifft dies zu, die Spin-Bahn-Kopplung  $\Delta_{\text{SB}}^{\text{semi}}$  verschwindet für  $s$ -Zustände. Dies kommt auch im Erwartungswert  $\langle r \rangle$  für den Bahnradius zum Ausdruck, der für  $s$ -Zustände verschwindet. Es sei an dieser Stelle bemerkt, dass das Verschwinden der z-Komponente des Bahndrehimpulses ( $m_l = 0$ ) keine ausreichende, sondern nur eine notwendige Bedingung für das Verschwinden der Spin-Bahn-Aufspaltung  $\Delta_{\text{SB}}^{\text{semi}}$  darstellt.
- Zum Beispiel beträgt die Spin-Bahn-Aufspaltung des Wasserstoffatoms ( $Z = 1$ ) für den  $2p$ -Zustand  $\Delta_{\text{SB}}^{\text{semi}} = 1.60 \cdot 10^{-5} \text{ eV}$ .

## 14.2 Quantenmechanische Beschreibung

Die bisherigen Betrachtungen beruhen im Wesentlichen auf dem Bohrschen Atommodell. Jedoch ist dieses Modell und daher auch die Ausführungen in Abschnitt 14.1 zur Spin-Bahn-Kopplung nur begrenzt gültig (siehe Abschnitt 8.6).

Abhilfe schafft nur die rein quantenmechanische Beschreibung, auf die wir nun in diesem Abschnitt eingehen werden. Wir beschränken uns dabei auf die Behandlung des Wasserstoffatoms (Einelektronenatom mit Kernladungszahl  $Z = 1$ ).

### 14.2.1 Der Hamilton-Operator der Spin-Bahn-Kopplung

Zur Bestimmung des Hamilton-Operators  $\hat{H}_{\text{SB}}$  der Spin-Bahn-Kopplung des Wasserstoffatoms stellen wir als erstes die entsprechende Hamilton-Funktion  $H_{\text{SB}}$  auf. Sie ist gegeben durch die Energie des magnetischen Moments (in Analogie zu Gl. (12.8))

$$\vec{\mu} = -g_0 \frac{e}{2m} \vec{S} \quad (14.14)$$

des Elektronspins  $\vec{S}$  im Magnetfeld (siehe Gl. (14.5))

$$\vec{B} = \frac{1}{c^2} (\vec{E} \times \vec{v}), \quad (14.15)$$

welches das Elektron in seinem Ruhesystem wahrnimmt. Damit ergibt sich mit  $\vec{v} = \vec{p}/m$ ,  $\vec{E} = e\vec{r}/(4\pi\epsilon_0 r^3)$  und  $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$  für die Hamilton-Funktion  $H_{\text{SB}}$  den folgenden Ausdruck

$$\begin{aligned} H_{\text{SB}} &= -\vec{\mu} \cdot \vec{B} \\ &= g_0 \frac{e}{2m} \vec{S} \frac{1}{c^2} (\vec{E} \times \vec{v}) \\ &= g_0 \frac{e}{2m} \vec{S} \frac{1}{mc^2} (\vec{E} \times \vec{p}) \\ &= g_0 \frac{e}{2m} \vec{S} \frac{1}{mc^2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e}{r^3} (\vec{r} \times \vec{p}) \\ &= g_0 \frac{e^2}{8\pi m^2 c^2 \epsilon_0 r^3} \vec{S} \cdot \vec{L} \\ &= g_0 \frac{e^2 \mu_0}{8\pi m^2 r^3} \vec{S} \cdot \vec{L}, \end{aligned} \quad (14.16)$$

wobei  $\mu_0 = 1/(\epsilon_0 c^2) = 4\pi \cdot 10^{-7}$  Vs/(Am) die *magnetische Feldkonstante* ist. Analog zu Abschnitt 14.1 reduziert die Berücksichtigung der Thomas-Präzession diesen Ausdruck um zwei und wir erhalten für den Hamilton-Operator  $\hat{H}_{\text{SB}}$  der Spin-Bahn-Kopplung

$$\hat{H}_{\text{SB}} = \frac{g_0}{2} \frac{e^2 \mu_0}{8\pi m^2 r^3} \hat{\vec{S}} \cdot \hat{\vec{L}}. \quad (14.17)$$

Damit ergibt sich für den Hamilton-Operator  $\hat{H}$  des Wasserstoffatoms unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{\text{SB}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{g_0}{2} \frac{e^2 \mu_0}{8\pi m^2 r^3} \hat{\vec{S}} \cdot \hat{\vec{L}}, \quad (14.18)$$

wobei wir den Hamilton-Operator ohne Spin-Bahn-Kopplung mit  $\hat{H}_0$  bezeichnen haben.

### 14.2.2 Verknüpfung der Spinvariablen mit der Ortswellenfunktion

Ein Elektron mit Spin wird durch die Ortsvariablen  $x$ ,  $y$  und  $z$ , sowie die klassisch nicht deutbare, abstrakte Spinvariable  $\sigma$  beschrieben (siehe Kapitel 13). Diese kann nur zwei verschiedene Werte annehmen, die wir mit „ $\uparrow$ “ und „ $\downarrow$ “ bezeichnen. Diese Eigenschaft widerspiegelt sich auch in den Eigenwerten des Operators  $\hat{S}_z$ , welche gegeben sind durch  $+\hbar/2$  und  $-\hbar/2$ .

Wie zu den Ortsvariablen  $x$ ,  $y$  und  $z$  die Ortswellenfunktion  $\psi(x, y, z, t)$  gehört, ist der Spinvariablen  $\sigma$  die abstrakte Spinwellenfunktion  $\chi(\sigma)$  zugeordnet. Es stellt sich nun die Frage, wie diese beiden bisher unabhängig voneinander betrachteten Systeme (Ort und Spin) kombiniert werden können. Oder in anderen Worten: Das Ziel ist, dass wir den Zustand eines Elektrons, welches durch die Variablen  $x$ ,  $y$ ,  $z$  und  $\sigma$  beschrieben wird, durch eine Gesamtwellenfunktion  $\psi(x, y, z, \sigma, t)$  charakterisieren können, die die Spinvariable  $\sigma$  enthält und folgendermassen zu deuten ist:

$\psi^*(x, y, z, \sigma, t)\psi(x, y, z, \sigma, t)dxdydz$  ist die Wahrscheinlichkeit, dass man ein Elektron zur Zeit  $t$  im Volumenelement  $dxdydz$  am Ort  $(x, y, z)$  mit dem Wert  $\sigma$  der Spinvariablen antrifft. Entsprechend ist die Wahrscheinlichkeit, dass man das Elektron zur Zeit  $t$  im besagten Volumenelement antrifft entweder mit dem Wert „ $\uparrow$ “ oder „ $\downarrow$ “ der Spinvariablen gegeben durch

$$\psi^*(x, y, z, \uparrow, t)\psi(x, y, z, \uparrow, t)dxdydz + \psi^*(x, y, z, \downarrow, t)\psi(x, y, z, \downarrow, t)dxdydz. \quad (14.19)$$

Dieser Ausdruck erfüllt die Normierungsbedingung, d.h. das Integral über den gesamten Ortsraum ergibt 1.

Im Zusammenhang mit der Verknüpfung der Spinvariablen  $\sigma$  mit der Ortswellenfunktion  $\psi(x, y, z, t)$  ergeben sich wie zum Teil schon angedeutet die folgenden Fragen:

1. Darf die Spinvariable  $\sigma$  als von den Ortskoordinaten  $x$ ,  $y$ ,  $z$  unabhängige Variable betrachtet werden?
2. Wie hängen die Ortswellenfunktion  $\psi(x, y, z, t)$  und die Spinwellenfunktion  $\chi(\sigma)$  mit der Wellenfunktion  $\psi(x, y, z, \sigma, t)$  zusammen?
3. Wie berechnet man Erwartungswerte, Eigenwerte und Eigenfunktionen von Operatoren für das Gesamtsystem Ort und Spin?

Wir werden hier auf diese Fragen eingehen. Wie in Kapitel 11 wechseln wir dazu von den kartesischen Ortskoordinaten  $x$ ,  $y$  und  $z$  zu den Kugelkoordinaten  $r$ ,  $\vartheta$  und  $\varphi$ , d.h. das Elektron des Wasserstoffatoms wird durch die Ortskoordinaten  $r$ ,  $\vartheta$  und  $\varphi$  und die Spinvariable  $\sigma$  charakterisiert.

### Vernachlässigung der Spin-Bahn-Kopplung

Wir vernachlässigen in einem ersten Schritt die Spin-Bahn-Kopplung und werden sie erst in den nächsten Abschnitten wieder in unsere Betrachtungen einbinden. Damit ist die Frage 1 beantwortet, da in diesem Fall die Spinvariable  $\sigma$  von den Ortsvariablen  $r$ ,  $\vartheta$  und  $\varphi$  unabhängig ist. Wir kommen nun zu den Fragen 2 und 3.

### Die Gesamtwellenfunktion des Wasserstoffatoms

Wie erwähnt ist unser Ziel, die Wellenfunktion  $\psi_{n,l,m_l,m_s}(r, \vartheta, \varphi, \sigma, t)$  als Funktion der Ortswellenfunktion  $\psi_{n,l,m_l}(r, \vartheta, \varphi, t)$  und der Spinwellenfunktion  $\chi_{m_s}(\sigma)$  des Wasserstoffatoms auszudrücken. Die Frage, die sich nun stellt, ist nach welchen Kriterien wir dabei vorgehen müssen. Dabei wird sich die Tatsache, dass bei vernachlässigter Spin-Bahn-Kopplung die beiden Spinoperatoren  $\hat{S}^2$  und  $\hat{S}_z$  einzeln mit den Ortsoperatoren  $\hat{H}$ ,  $\hat{L}^2$  und  $\hat{L}_z$  kommutieren, als entscheidend erweisen.

Zur Festlegung eines Kriteriums betrachten wir das Ort- und Spinsystem nochmals einzeln und untersuchen, durch was ein Zustand im jeweiligen System eindeutig bestimmt ist. Im Ortssystem gibt es verschiedene Möglichkeiten einen Zustand eindeutig festzulegen:

1. Angabe der Ortswellenfunktion  $\psi_{n,l,m_l}(r, \vartheta, \varphi, t)$ .
2. Angabe der Quantenzahlen  $n$ ,  $l$  und  $m_l$ .
3. Angabe der Werte der Observablen Energie  $E_n$ , Quadrat des Bahndrehimpulsvektors  $\hat{L}^2$  und z-Komponente des Bahndrehimpulsvektors  $L_z$ , d.h. Angabe der Eigenwerte zur gemeinsamen Eigenfunktion  $\psi_{n,l,m_l}(r, \vartheta, \varphi, t)$  der kommutierenden Operatoren  $\hat{H}$ ,  $\hat{L}^2$  und  $\hat{L}_z$ . In anderen Worten, ein Zustand wird durch die Angabe der Eigenwerte der drei kommutierenden Operatoren  $\hat{H}$ ,  $\hat{L}^2$  und  $\hat{L}_z$  vollständig beschrieben. Man sagt dann: Die drei Operatoren  $\hat{H}$ ,  $\hat{L}^2$  und  $\hat{L}_z$  bilden einen *vollständigen Satz kommutierender Operatoren*.

Analog ergeben sich für das Spinsystem die folgenden Möglichkeiten einen Zustand eindeutig festzulegen:

1. Angabe der Spinwellenfunktion  $\chi_{m_s}(\sigma)$ .
2. Angabe der Quantenzahlen  $s$  und  $m_s$ .
3. Angabe der Werte der Observablen Quadrat des Spinvektors  $\hat{S}^2$  und z-Komponente des Spinvektors  $S_z$ , d.h. Angabe der Eigenwerte zur gemeinsamen Eigenfunktion  $\chi_{m_s}(\sigma)$  der kommutierenden Operatoren  $\hat{S}^2$  und  $\hat{S}_z$ . In anderen Worten, ein Zustand wird durch die Angabe der Eigenwerte der zwei kommutierenden Operatoren  $\hat{S}^2$  und  $\hat{S}_z$  vollständig beschrieben. Man sagt dann: Die zwei Operatoren  $\hat{S}^2$  und  $\hat{S}_z$  bilden einen *vollständigen Satz kommutierender Operatoren*.

Daraus wird ersichtlich, dass die den Zustand beschreibende Wellenfunktion Eigenfunktion eines vollständigen Satzes kommutierender Operatoren ist. Wir haben nun also ein Kriterium gefunden, mit dem wir die Gesamtwellenfunktion  $\psi_{n,l,m_l,m_s}(r, \vartheta, \varphi, \sigma, t)$  in Verbindung mit der Ortswellenfunktion  $\psi_{n,l,m_l}(r, \vartheta, \varphi, t)$  und der Spinwellenfunktion  $\chi_{m_s}(\sigma)$  bringen können.

Der naheliegendste Ansatz für einen vollständigen Satz kommutierender Operatoren für das Gesamtsystem (Ort und Spin) ist, den vollständigen Satz der kommutierenden Operatoren des Ortssystems  $\hat{H}$ ,  $\hat{\vec{L}}^2$  und  $\hat{L}_z$  mit dem des Spinsystems  $\hat{\vec{S}}^2$  und  $\hat{S}_z$  zusammenzufügen. Tatsächlich ist dies bei vernachlässigter Spin-Bahn-Kopplung der richtige Ansatz, da in diesem Fall das Ort- und Spinsystem zwei unabhängige Systeme darstellen und daher die Spinoperatoren  $\hat{\vec{S}}^2$  und  $\hat{S}_z$  einzeln mit den Ortsoperatoren  $\hat{H}$ ,  $\hat{\vec{L}}^2$  und  $\hat{L}_z$  kommutieren. Folglich ist die Gesamtwellenfunktion  $\psi_{n,l,m_l,m_s}(r, \vartheta, \varphi, \sigma, t)$  so durch die Ortswellenfunktion  $\psi_{n,l,m_l}(r, \vartheta, \varphi, t)$  und Spinwellenfunktion  $\chi_{m_s}(\sigma)$  auszudrücken, dass diese gleichzeitig Eigenfunktion der Operatoren  $\hat{H}$ ,  $\hat{\vec{L}}^2$ ,  $\hat{L}_z$ ,  $\hat{\vec{S}}^2$  und  $\hat{S}_z$  ist.

Aufgrund der Unabhängigkeit von Ort- und Spinsystem ist nun auch dieser letzte Schritt einfach. Wir werden zeigen, dass sich die Gesamtwellenfunktion  $\psi_{n,l,m_l,m_s}(r, \vartheta, \varphi, \sigma, t)$  als Produkt von Ortswellenfunktion  $\psi_{n,l,m_l}(r, \vartheta, \varphi, t)$  und Spinwellenfunktion  $\chi_{m_s}(\sigma)$  schreiben lässt, d.h. dass

$$\begin{aligned}\psi_{n,l,m_l,m_s}(r, \vartheta, \varphi, \sigma, t) &= \psi_{n,l,m_l}(r, \vartheta, \varphi, t)\chi_{m_s}(\sigma) \\ &= u_{n,l,m_l}(r, \vartheta, \varphi)\chi_{m_s}(\sigma)e^{-iE_nt/\hbar}.\end{aligned}\quad (14.20)$$

Wir überprüfen die Richtigkeit dieser Darstellung, indem wir die Operatoren  $\hat{H}$ ,  $\hat{\vec{L}}^2$ ,  $\hat{L}_z$ ,  $\hat{\vec{S}}^2$  und  $\hat{S}_z$  auf die durch (14.20) definierte Funktion  $\psi_{n,l,m_l,m_s}(r, \vartheta, \varphi, \sigma, t)$  anwenden:

a) *Hamilton-Operator*

Aufgrund der vernachlässigten Spin-Bahn-Kopplung ist der Hamilton-Operator  $\hat{H}$  nach (11.6) gegeben durch

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (14.21)$$

und hängt folglich nicht von der Spinvariable  $\sigma$ , sondern nur von den Ortsvariablen  $r$ ,  $\vartheta$  und  $\varphi$  ab. Daher wirkt  $\hat{H}$  nur auf den ortsabhängigen Teil  $u_{n,l,m_l}(r, \vartheta, \varphi)$  der Wellenfunktion  $\psi_{n,l,m_l,m_s}(r, \vartheta, \varphi, \sigma, t)$ , d.h. wir erhalten mit (11.85)

$$\begin{aligned}\hat{H}\psi_{n,l,m_l,m_s}(r, \vartheta, \varphi, \sigma, t) &= (\hat{H}u_{n,l,m_l}(r, \vartheta, \varphi))\chi_{m_s}(\sigma)e^{-iE_nt/\hbar} \\ &= (E_n u_{n,l,m_l}(r, \vartheta, \varphi))\chi_{m_s}(\sigma)e^{-iE_nt/\hbar} \\ &= E_n \psi_{n,l,m_l,m_s}(r, \vartheta, \varphi, \sigma, t).\end{aligned}\quad (14.22)$$

b) *Quadrat des Bahndrehimpulsoperators*

Analog erhalten wir mit (11.93)

$$\begin{aligned}\hat{\vec{L}}^2\psi_{n,l,m_l,m_s}(r,\vartheta,\varphi,\sigma,t) &= (\hat{\vec{L}}^2u_{n,l,m_l}(r,\vartheta,\varphi))\chi_{m_s}(\sigma)e^{-iE_nt/\hbar} \\ &= (\hbar^2l(l+1)u_{n,l,m_l}(r,\vartheta,\varphi))\chi_{m_s}(\sigma)e^{-iE_nt/\hbar} \\ &= \hbar^2l(l+1)\psi_{n,l,m_l,m_s}(r,\vartheta,\varphi,\sigma,t).\end{aligned}\quad (14.23)$$

c) *z-Komponente des Bahndrehimpulsoperators*

Analog erhalten wir mit (11.94)

$$\begin{aligned}\hat{L}_z\psi_{n,l,m_l,m_s}(r,\vartheta,\varphi,\sigma,t) &= (\hat{L}_zu_{n,l,m_l}(r,\vartheta,\varphi))\chi_{m_s}(\sigma)e^{-iE_nt/\hbar} \\ &= \hbar m_l u_{n,l,m_l}(r,\vartheta,\varphi))\chi_{m_s}(\sigma)e^{-iE_nt/\hbar} \\ &= \hbar m_l \psi_{n,l,m_l,m_s}(r,\vartheta,\varphi,\sigma,t).\end{aligned}\quad (14.24)$$

d) *Quadrat des Spinoperators*

Analog erhalten wir mit (13.11)

$$\begin{aligned}\hat{\vec{S}}^2\psi_{n,l,m_l,m_s}(r,\vartheta,\varphi,\sigma,t) &= (\hat{\vec{S}}^2\chi_{m_s}(\sigma))u_{n,l,m_l}(r,\vartheta,\varphi)e^{-iE_nt/\hbar} \\ &= (\hbar^2s(s+1)\chi_{m_s}(\sigma))u_{n,l,m_l}(r,\vartheta,\varphi)e^{-iE_nt/\hbar} \\ &= \hbar^2s(s+1)\psi_{n,l,m_l,m_s}(r,\vartheta,\varphi,\sigma,t).\end{aligned}\quad (14.25)$$

e) *z-Komponente des Spinoperators*

Analog erhalten wir mit (13.10)

$$\begin{aligned}\hat{S}_z\psi_{n,l,m_l,m_s}(r,\vartheta,\varphi,\sigma,t) &= (\hat{S}_z\chi_{m_s}(\sigma))u_{n,l,m_l}(r,\vartheta,\varphi)e^{-iE_nt/\hbar} \\ &= (\hbar m_s\chi_{m_s}(\sigma))u_{n,l,m_l}(r,\vartheta,\varphi)e^{-iE_nt/\hbar} \\ &= \hbar m_s\psi_{n,l,m_l,m_s}(r,\vartheta,\varphi,\sigma,t).\end{aligned}\quad (14.26)$$

Somit ist die Richtigkeit der Darstellung (14.20) der Gesamtwellenfunktion  $\psi_{n,l,m_l,m_s}(r,\vartheta,\varphi,\sigma,t)$  gezeigt: Die Gesamtwellenfunktion  $\psi_{n,l,m_l,m_s}(r,\vartheta,\varphi,\sigma,t)$  ist das Produkt aus Ortswellenfunktion  $\psi_{n,l,m_l}(r,\vartheta,\varphi,t)$  und Spinwellenfunktion  $\chi_{m_s}(\sigma)$ . Dies ist die Antwort auf die Frage 2. Diese Begründung der Gesamtwellenfunktion zeigt zudem, dass Erwartungswerte, Eigenwerte und Eigenfunktionen von Operatoren für das Gesamtsystem Ort und Spin sich aufgrund der Tatsache berechnen lassen, dass Spinoperatoren nur auf die Spinwellenfunktion  $\chi_{m_s}(\sigma)$  wirken und die Ortsoperatoren nur auf die Ortswellenfunktion  $\psi_{n,l,m_l}(r,\vartheta,\varphi,t)$ .

### 14.2.3 Der Gesamtdrehimpuls eines Einelektronensystems

Es wird sich im Hinblick auf die quantenmechanische Behandlung der Spin-Bahn-Kopplung (siehe Abschnitt 14.2.4) und die Betrachtung von Mehrelektronenatomen (siehe Kapitel 16) als hilfreich erweisen, den Gesamtdrehimpuls  $\vec{J}$  einzuführen:

**Definition 14.1** Der **Gesamtdrehimpuls**  $\vec{J}$  eines Einelektronensystems ist definiert als Summe von Bahndrehimpuls  $\vec{L}$  und Spin  $\vec{S}$

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}. \quad (14.27)$$

Der entsprechende **Gesamtdrehimpulsoperator**  $\hat{\vec{J}}$  ergibt sich analog zu

$$\hat{\vec{J}} = \hat{\vec{L}} + \hat{\vec{S}}. \quad (14.28)$$

Die im letzten Abschnitt 14.2.2 kennengelernten Produktwellenfunktionen  $\psi_{n,l,m_l,m_s}(r, \vartheta, \varphi, \sigma, t) = \psi_{n,l,m_l}(r, \vartheta, \varphi, t)\chi_{m_s}(\sigma)$  sind zwar auch Eigenfunktionen der z-Komponente des Gesamtdrehimpulsoperators  $\hat{J}_z = \hat{L}_z + \hat{S}_z$  zum Eigenwert  $\hbar(m_l + m_s)$ , jedoch nicht vom Quadrat des Gesamtdrehimpulsoperators  $\hat{\vec{J}}^2$ , da

$$[\hat{\vec{J}}^2, \hat{L}_z] \neq 0 \text{ und } [\hat{\vec{J}}^2, \hat{S}_z] \neq 0. \quad (14.29)$$

Jedoch ist es für die zu Beginn erwähnten Fragestellungen von Vorteil mit Zuständen zu rechnen, die auch Eigenfunktion von  $\hat{\vec{J}}^2$  sind. Wir wechseln daher vom bisherigen vollständigen Satz kommutierender Operatoren  $\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{L}_z, \hat{S}^2$  und  $\hat{S}_z$  zum neuen ebenfalls vollständigen Satz kommutierender Operatoren  $\hat{H}, \hat{\vec{J}}^2, \hat{\vec{L}}^2, \hat{\vec{S}}^2$  und  $\hat{J}_z$  und suchen die entsprechenden Eigenfunktionen  $\Psi_{n,l,j,m_j}(r, \vartheta, \varphi, \sigma, t)$  mit den Eigenwerten  $E_n, \hbar^2 j(j+1), \hbar^2 l(l+1), \hbar^2 s(s+1)$  und  $\hbar m_j$ . D.h. unsere Aufgaben sind:

1. Bestimmung der Werte, die die neue Quantenzahl  $j$  annehmen kann. Dadurch sind dann auch die Werte von  $m_j = m_l + m_s$  bestimmt

$$m_j = -j, -j+1, \dots, j-1, j. \quad (14.30)$$

2. Ausdrücken der neuen Eigenfunktionen  $\Psi_{n,l,j,m_j}(r, \vartheta, \varphi, \sigma, t)$  durch die Produktwellenfunktionen  $\psi_{n,l,m_l,m_s}(r, \vartheta, \varphi, \sigma, t)$ .

Wir verzichten hier auf eine ausführliche Herleitung und geben direkt die Lösung für das Wasserstoffatom an<sup>3</sup>:

1. Die Quantenzahl  $j$  kann die Werte  $l \pm s$  annehmen, d.h.  $j = l \pm 1/2$ , wobei  $j \geq 0$ .

---

<sup>3</sup>Für eine ausführliche Herleitung verweisen wir auf weiterführende Literatur [11].

2. Die Eigenfunktionen  $\Psi_{n,l,j,m_j}$  sind gegeben durch

$$\begin{aligned}\Psi_{n,l,j=l+1/2,m_j} &= \sqrt{\frac{l+m_j+1/2}{2l+1}}\psi_{n,l,m_l=m_j-1/2,m_s=1/2} \\ &\quad + \sqrt{\frac{l-m_j+1/2}{2l+1}}\psi_{n,l,m_l=m_j+1/2,m_s=-1/2},\end{aligned}\quad (14.31)$$

$$\begin{aligned}\Psi_{n,l,j=l-1/2,m_j} &= -\sqrt{\frac{l-m_j+1/2}{2l+1}}\psi_{n,l,m_l=m_j-1/2,m_s=1/2} \\ &\quad + \sqrt{\frac{l+m_j+1/2}{2l+1}}\psi_{n,l,m_l=m_j+1/2,m_s=-1/2},\end{aligned}\quad (14.32)$$

dabei haben wir für eine bessere Übersichtlichkeit auf das Aufführen der unabhängigen Variablen  $r, \vartheta, \varphi, \sigma$  und  $t$  verzichtet.

Wir betrachten als Beispiel den  $1p$ -Zustand, d.h.  $l = 1$  und  $s = 1/2$ . Die Quantenzahl  $j$  kann dann die beiden Werte  $j = l + s = 3/2$  und  $j = l - s = 1/2$  annehmen. Die entsprechenden Eigenfunktionen  $\Psi_{n,l,j,m_j}$  sind in Tab. 14.1 dargestellt und Abb. 14.2 zeigt die graphische Darstellung der entsprechenden Gesamtdrehimpulsvektoren im Bezug zur  $z$ -Achse.

$j$	$m_j$	$\Psi_{n,l,j,m_j}$
$3/2$	$-3/2$	$\Psi_{n,1,3/2,-3/2} = \psi_{n,1,1,1/2}$
	$-1/2$	$\Psi_{n,1,3/2,-1/2} = \sqrt{2/3}\psi_{n,1,0,1/2} + \sqrt{1/3}\psi_{n,1,1,-1/2}$
	$1/2$	$\Psi_{n,1,3/2,1/2} = \sqrt{1/3}\psi_{n,1,-1,1/2} + \sqrt{2/3}\psi_{n,1,0,-1/2}$
	$3/2$	$\Psi_{n,1,3/2,3/2} = \psi_{n,1,-1,-1/2}$
$1/2$	$-1/2$	$\Psi_{n,1,1/2,1/2} = -\sqrt{1/3}\psi_{n,1,0,1/2} + \sqrt{2/3}\psi_{n,1,1,-1/2}$
	$1/2$	$\Psi_{n,1,1/2,-1/2} = -\sqrt{2/3}\psi_{n,1,-1,1/2} + \sqrt{1/3}\psi_{n,1,0,-1/2}$

Tab. 14.1: Die Eigenfunktionen  $\Psi_{n,l,j,m_j}$  des vollständigen Satzes von kommutierenden Operatoren  $\hat{H}$ ,  $\hat{J}^2$ ,  $\hat{L}^2$ ,  $\hat{S}^2$  und  $\hat{J}_z$  zu den entsprechenden Quantenzahlen  $j$  und  $m_j$  für den  $1p$ -Zustand.

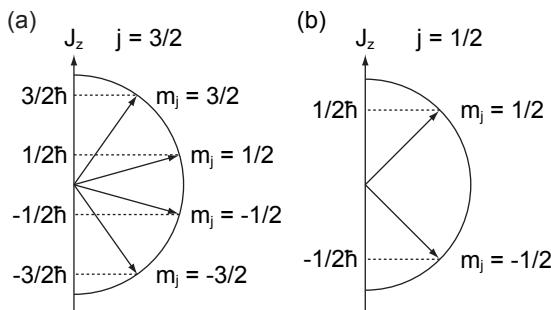


Abb. 14.2: Richtungsquantisierung des Gesamtdrehimpulses für den  $1p$ -Zustand: Für die Quantenzahlen (a)  $j = 3/2$  und (b)  $j = 1/2$  sind jeweils die möglichen Gesamtdrehimpulsvektoren im Bezug zur  $z$ -Achse eingezeichnet.

#### 14.2.4 Semiklassisches Modell der Spin-Bahn-Kopplung

Bevor wir auf die rein quantenmechanische Behandlung eingehen werden, befas- sen wir uns mit einem weiteren semiklassischen Modell der Spin-Bahn-Kopplung.

Als erstes drücken wir den Hamilton-Operator  $\hat{H}_{\text{SB}}$ , welcher die Spin-Bahn-Kopplung beschreibt, durch den Gesamtdrehimpulsoperator  $\hat{\vec{J}}$  aus und zeigen, dass die Wellenfunktionen  $\Psi_{n,l,j,m_j}$  Eigenfunktionen von  $\hat{H}_{\text{SB}}$  sind. Da die Operatoren  $\hat{\vec{S}}$  und  $\hat{\vec{L}}$  kommutieren, gilt

$$\hat{\vec{J}}^2 = (\hat{\vec{L}} + \hat{\vec{S}})^2 = \hat{\vec{L}}^2 + \hat{\vec{S}}^2 + 2\hat{\vec{S}} \cdot \hat{\vec{L}} \quad (14.33)$$

und damit

$$\hat{\vec{S}} \cdot \hat{\vec{L}} = \frac{1}{2}(\hat{\vec{J}}^2 - \hat{\vec{L}}^2 - \hat{\vec{S}}^2). \quad (14.34)$$

Einsetzen in (14.17) liefert

$$\hat{H}_{\text{SB}} = \frac{g_0}{2} \frac{e^2 \mu_0}{8\pi m^2 r^3} \frac{1}{2}(\hat{\vec{J}}^2 - \hat{\vec{L}}^2 - \hat{\vec{S}}^2) \quad (14.35)$$

und damit

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{SB}} \Psi_{n,l,j,m_j} &= \frac{g_0}{2} \frac{e^2 \mu_0}{8\pi m^2 r^3} \frac{1}{2}(\hat{\vec{J}}^2 - \hat{\vec{L}}^2 - \hat{\vec{S}}^2) \Psi_{n,l,j,m_j} \\ &= \frac{g_0}{2} \frac{e^2 \mu_0}{8\pi m^2 r^3} \frac{\hbar^2}{2}(j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)) \Psi_{n,l,j,m_j} \\ &= \frac{g_0}{2} \frac{e^2 \mu_0}{8\pi m^2 r^3} \frac{\hbar^2}{2}(j(j+1) - l(l+1) - 3/4) \Psi_{n,l,j,m_j}. \end{aligned} \quad (14.36)$$

Damit sind die Eigenfunktionen  $\Psi_{n,l,j,m_j}$  Eigenfunktionen des Hamilton-Operators  $\hat{H}_{\text{SB}}$  mit den Eigenwerten

$$E_{\text{SB}}^{\text{semi}} = \frac{a_{\text{SB}}}{2}(j(j+1) - l(l+1) - 3/4), \quad (14.37)$$

wobei die *Spin-Bahn-Kopplungskonstante*  $a_{\text{SB}}$  gegeben ist durch

$$a_{\text{SB}} = \frac{g_0}{2} \frac{e^2 \mu_0 \hbar^2}{8\pi m^2 r^3}. \quad (14.38)$$

Indem wir den klassischen Bahnradius  $r$  stehengelassen und in die Spin-Bahn-Kopplungskonstante  $a_{\text{SB}}$  integriert haben, sind wir an dieser Stelle von der rein quantenmechanischen Behandlung abgekommen und zu einer semiklassischen Betrachtung übergegangen.

Die Wellenfunktionen  $\Psi_{n,l,j,m_j}$  sind Eigenfunktionen des Hamilton-Operators  $H_0$  zum Eigenwert  $E_n = -E_R/n^2$ . Mit (14.37) ergibt sich somit für die Eigenwerte des Gesamt-Hamilton-Operators  $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{\text{SB}}$  und damit für die Energiewerte  $E_{n,l,j}^{\text{semi}}$  des Wasserstoffatoms unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung

$$E_{n,l,j}^{\text{semi}} = E_n + E_{\text{SB}}^{\text{semi}} = -\frac{E_R}{n^2} + \frac{a_{\text{SB}}}{2}(j(j+1) - l(l+1) - 3/4), \quad (14.39)$$

wobei wir für die Energiewerte neu die Indizes  $l$  und  $j$  eingeführt haben. Wir werden als nächstes diese semiklassische Betrachtung fortsetzen und die daraus abgeleiteten Konsequenzen für das Energiediagramm des Wasserstoffatoms betrachten.

### Das Energiediagramm des Wasserstoffatoms

Die Energiewerte  $E_{n,l,j}^{\text{semi}}$  des Wasserstoffatoms hängen neu zusätzlich von den Quantenzahlen  $l$  und  $j$  ab. Für feste Quantenzahlen  $n$  und  $l$  ergibt sich mit Ausnahme für die  $s$ -Zustände ( $l = 0$ ) damit eine Aufspaltung in zwei Energiewerte  $E_{n,l,j=l+1/2}^{\text{semi}}$  und  $E_{n,l,j=l-1/2}^{\text{semi}}$ . Die Energiedifferenz  $\Delta_l^{\text{semi}}$  dieser beiden Zustände ist gegeben durch

$$\Delta_l^{\text{semi}} = E_{n,l,j=l+1/2}^{\text{semi}} - E_{n,l,j=l-1/2}^{\text{semi}} = a_{\text{SB}} \left( l + \frac{1}{2} \right). \quad (14.40)$$

Wir führen nun eine neue in der Literatur übliche Symbolik für die Benennung der Zustände ein:

Ein Zustand mit Hauptquantenzahl  $n$ , Bahndrehimpulsquantenzahl  $l$ , Spinquantenzahl  $s$  und Gesamtdrehimpulsquantenzahl  $j$  erhält folgende Bezeichnung

$$n^{2s+1}l_j, \quad (14.41)$$

wobei für  $l$  jeweils der entsprechende Buchstabe  $s$  ( $l = 0$ ),  $p$  ( $l = 1$ ), ... einzusetzen ist.

In Tab. 14.2 sind die Zustände  $n^{2s+1}l_j$  und die entsprechenden Energiewerte  $E_{n,l,j}^{\text{semi}}$  des Wasserstoffatoms ( $s = 1/2$ ) für die Hauptquantenzahlen  $n = 1, 2$  und  $3$  zusammengestellt. Das entsprechende Energiediagramm (siehe Abb. 14.3) lässt die Spin-Bahn-Kopplung-Aufspaltung für Zustände mit Bahndrehimpulsquantenzahl  $l > 0$  erkennen.

$n$	$l$	$j$	$n^{2s+1}l_j$	$E_{n,l,j}^{\text{semi}}$
1	0	$1/2$	$1^2s_{1/2}$	$-E_R$
2	0	$1/2$	$2^2s_{1/2}$	$-E_R/4$
	1	$1/2$	$2^2p_{1/2}$	$-E_R/4 - a_{\text{SB}}$
	3/2	$2^2p_{3/2}$	$-E_R/4 + a_{\text{SB}}/2$	
3	0	$1/2$	$3^2s_{1/2}$	$-E_R/9$
	1	$1/2$	$3^2p_{1/2}$	$-E_R/9 - a_{\text{SB}}$
	3/2	$3^2p_{3/2}$	$-E_R/9 + a_{\text{SB}}/2$	
	2	$3/2$	$3^2d_{3/2}$	$-E_R/9 - 3a_{\text{SB}}/2$
	5/2	$3^2d_{5/2}$	$-E_R/9 + a_{\text{SB}}$	

Tab. 14.2: Die Zustände  $n^{2s+1}l_j$  und die entsprechenden Energiewerten  $E_{n,l,j}^{\text{semi}}$  des Wasserstoffatoms unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung für die Hauptquantenzahlen  $n = 1, 2$  und  $3$ .

#### 14.2.5 Rein quantenmechanische Betrachtung der Spin-Bahn-Kopplung

Da wir die wesentlichen Merkmale der Spin-Bahn-Kopplung und deren Auswirkungen auf das Energiediagramm des Wasserstoffatoms bereits mit unserem

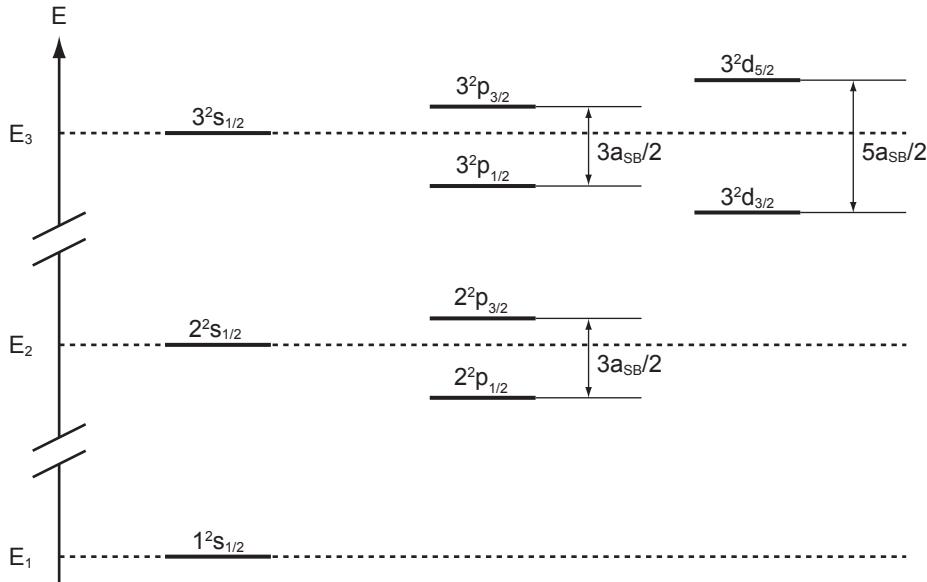


Abb. 14.3: Energiediagramm des Wasserstoffatoms unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung für die Hauptquantenzahlen  $n = 1, 2$  und  $3$ . Die gestrichelten Linien geben die Energieterme  $E_n = -E_R/n^2$  bei vernachlässigter Spin-Bahn-Kopplung an.

semiklassischen Modell beschreiben konnten, werden wir nur einen kurzen Überblick über die wesentlichen Schritte und Resultate der quantenmechanischen Berechnung geben und für genauere Ausführungen auf weiterführende Literatur [11] verweisen.

Die rein quantenmechanische Behandlung erfolgt innerhalb der Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie indem man vom Hamilton-Operator  $\hat{H}_0$  ausgeht und den Hamilton-Operator  $\hat{H}_{\text{SB}}$  der Spin-Bahn-Kopplung als Störung einführt. Die Energieverschiebung  $\Delta E_{\text{SB}}^{(1)}$  in 1. Ordnung ist dabei durch den Erwartungswert  $\langle H_{\text{SB}} \rangle_{\Psi_{n,l,j,m_j}}$  gegeben<sup>4</sup>. Mit (14.17) und  $g_0 \sim 2$  erhalten wir

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{SB}}^{(1)} &= \langle H_{\text{SB}} \rangle_{\Psi_{n,l,j,m_j}} \\ &= \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \Psi_{n,l,j,m_j}^* \hat{H}_{\text{SB}} \Psi_{n,l,j,m_j} d\varphi \sin \vartheta d\vartheta r^2 dr \\ &= \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \Psi_{n,l,j,m_j}^* \left( \frac{e^2 \mu_0}{8\pi m^2 r^3} \vec{S} \cdot \vec{L} \right) \Psi_{n,l,j,m_j} d\varphi \sin \vartheta d\vartheta r^2 dr \\ &= \frac{e^2 \mu_0 \hbar^2}{16\pi m^2} (j(j+1) - l(l+1) - 3/4) \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{\Psi_{n,l,j,m_j}}. \end{aligned} \quad (14.42)$$

Wir verzichten auf die Berechnung des Erwartungswerts  $\langle 1/r^3 \rangle_{\Psi_{n,l,j,m_j}}$  und ge-

<sup>4</sup>Die Berechnung des Erwartungswerts muss für Eigenfunktionen des ungestörten Hamilton-Operators erfolgen.

ben hier nur das Resultat wider. Es ergibt sich

$$\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{\Psi_{n,l,j,m_j}} = \frac{m^3 c^3 \alpha^3}{\hbar^3 n^3 l(l+1/2)(l+1)}. \quad (14.43)$$

Einsetzen in (14.42) liefert

$$\Delta E_{\text{SB}}^{(1)} = \frac{mc^2 \alpha^4}{4n^3 l(l+1/2)(l+1)} (j(j+1) - l(l+1) - 3/4). \quad (14.44)$$

Es sei bemerkt, dass dieser Ausdruck für  $l = 0$  divergiert und daher nur für  $l > 0$  gilt. Für  $l = 0$  verschwindet  $\Delta E_{\text{SB}}^{(1)}$ . Damit ergeben sich unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung die folgenden Energiewerte  $E_{n,l,j}^{(1)}$  für das Wasserstoffatom

$$\begin{aligned} E_{n,l,j}^{(1)} &= E_n + \Delta E_{\text{SB}}^{(1)} \\ &= -\frac{E_{\text{R}}}{n^2} + \frac{mc^2 \alpha^4}{4n^3 l(l+1/2)(l+1)} (j(j+1) - l(l+1) - 3/4), \quad l \neq 0. \end{aligned} \quad (14.45)$$

#### 14.2.6 Die Feinstrukturaufspaltung des Wasserstoffatoms

Wir haben bisher davon gesprochen, dass die Spin-Bahn-Kopplung für die Feinstruktur verantwortlich ist. Um genau zu sein, ist dies nicht ganz korrekt, da neben der Energiekorrektur  $\Delta E_{\text{SB}}^{(1)}$ , bewirkt durch die Spin-Bahn-Kopplung, noch zwei weitere Korrekturterme existieren. Alle drei Korrekturen werden unter dem Namen *relativistische Korrekturen* zusammengefasst und bewirken die Feinstrukturaufspaltung. Wir geben als nächstes eine kurze Auflistung der beiden zusätzlichen Korrekturterme an und gehen dann auf die Gesamtlösung für die relativistisch korrigierten Energiewerte des Wasserstoffatoms ein.

##### 1. Relativistische Korrektur

Bisher haben wir das Elektron als nicht-relativistisches Teilchen betrachtet. Entwickelt man jedoch den relativistischen Ausdruck für die Energie  $E$  für kleine Werte von  $\vec{p}^2$  ergibt sich

$$E = \sqrt{\vec{p}^2 c^2 + m^2 c^4} = mc^2 + \frac{\vec{p}^2}{2m} - \frac{1}{8} \frac{(\vec{p}^2)^2}{m^3 c^2} + \dots . \quad (14.46)$$

Terme höherer Ordnung können vernachlässigt werden, wenn  $E_{\text{kin}} \ll mc^2$ , d.h.  $v/c \ll 1$ , was beim Wasserstoffatom für kleine Werte der magnetischen Quantenzahl  $m_l$  gegeben ist. Damit ergibt sich zum Hamilton-Operator  $\hat{H}_0$  als Störung der relativistische Hamilton-Operator

$$\hat{H}_{\text{R}} = -\frac{1}{8} \frac{(\hat{\vec{p}}^2)^2}{m^3 c^2}. \quad (14.47)$$

Die entsprechende Energiewertkorrektur 1. Ordnung ist gegeben durch

$$\Delta E_{\text{R}}^{(1)} = \langle H_{\text{R}} \rangle_{\psi_{n,l,m_l,m_s}} = -\frac{mc^2\alpha^4}{2n^3} \left( \frac{1}{l+1/2} - \frac{3}{4n} \right). \quad (14.48)$$

## 2. Darwin-Term

Das Elektron des Wasserstoffatoms ist nicht genau lokalisiert sondern schwankt bzgl. seiner Position im Bereich von  $\hbar/(mc)$ . Diese „Zitterbewegung“ wird durch den zusätzlichen Hamilton-Operator  $\hat{H}_{\text{D}}$  berücksichtigt, welcher gegeben ist durch

$$\hat{H}_{\text{D}} = \frac{\pi\hbar^2\epsilon_0^2}{2m^2c^3} \delta^{(3)}(\hat{\vec{r}}), \quad (14.49)$$

wobei  $\delta^{(3)}(\hat{\vec{r}})$  den Diracschen Deltaoperator in drei Dimensionen bezeichnet. Damit ergibt sich in 1. Ordnung der folgende Korrekturterm

$$\Delta E_{\text{D}}^{(1)} = \frac{mc^2\alpha^4}{2n^3} \delta_{l,0}. \quad (14.50)$$

D.h. der Darwin-Term liefert nur einen Beitrag für  $l = 0$ .

Die drei Korrekturen  $\Delta E_{\text{SB}}^{(1)}$ ,  $\Delta E_{\text{R}}^{(1)}$  und  $\Delta E_{\text{D}}^{(1)}$  führen zusammen zu folgendem Ausdruck für die Energiewerte  $E_{n,j}^{(1)}$  des Wasserstoffatoms unter Berücksichtigung relativistischer Korrekturen

$$\begin{aligned} E_{n,j}^{(1)} &= E_n + \Delta E_{\text{SB}}^{(1)} + \Delta E_{\text{R}}^{(1)} + \Delta E_{\text{D}}^{(1)} \\ &= -\frac{E_{\text{R}}}{n^2} + \frac{mc^2\alpha^4}{4n^3l(l+1/2)(l+1)} (j(j+1) - l(l+1) - 3/4) \\ &\quad - \frac{mc^2\alpha^4}{2n^3} \left( \frac{1}{l+1/2} - \frac{3}{4n} \right) + \frac{mc^2\alpha^4}{2n^3} \delta_{l,0} \\ &= -\frac{E_{\text{R}}}{n^2} + \frac{mc^2\alpha^4}{2n^3} \left( \frac{j(j+1) - l(l+1) - 3/4}{2l(l+1/2)(l+1)} - \frac{1}{l+1/2} + \frac{3}{4n} + \delta_{l,0} \right) \\ &= -\frac{E_{\text{R}}}{n^2} + \frac{mc^2\alpha^4}{2n^3} \left( \frac{3}{4n} - \frac{1}{j+1/2} \right) \\ &= -\frac{E_{\text{R}}}{n^2} \left( 1 + \frac{\alpha^2}{n} \left( \frac{1}{j+1/2} - \frac{3}{4n} \right) \right). \end{aligned} \quad (14.51)$$

D.h. die Energiewerte  $E_{n,j}^{(1)}$  des Wasserstoffatoms hängen nur von den Quantenzahlen  $n$  und  $j$ , aber nicht von der Bahndrehimpulsquantenzahl  $l$  ab<sup>5</sup>. Die Berücksichtigung aller drei relativistischen Korrekturen liefert also eine Korrektur gegenüber dem Ausdruck (14.45) für die Energiewerte  $E_{n,l,j}^{(1)}$  des Wasserstoffatoms unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung. Die korrigierten Energiewerte  $E_{n,j}^{(1)}$  zu den Zuständen  $n^{2s+1}l_j$  des Wasserstoffatoms für die Hauptquantenzahlen  $n = 1, 2$  und  $3$  sind in Tab. 14.3 zusammengestellt. Das entsprechende Energiediagramm (siehe Abb. 14.4) gibt die Feinstrukturaufspaltung beim Wasserstoffatom wieder.

$n$	$l$	$j$	$n^{2s+1}l_j$	$E_{n,j}^{(1)}$
1	0	$1/2$	$1^2s_{1/2}$	$-E_R(1 + \alpha^2/4)$
2	0	$1/2$	$2^2s_{1/2}$	$-E_R/4(1 + 5\alpha^2/16)$
	1	$1/2$	$2^2p_{1/2}$	$-E_R/4(1 + 5\alpha^2/16)$
	3/2	$2^2p_{3/2}$	$-E_R/4(1 + \alpha^2/16)$	
3	0	$1/2$	$3^2s_{1/2}$	$-E_R/9(1 + \alpha^2/4)$
	1	$1/2$	$3^2p_{1/2}$	$-E_R/9(1 + \alpha^2/4)$
	3/2	$3^2p_{3/2}$	$-E_R/9(1 + \alpha^2/12)$	
	2	$3/2$	$3^2d_{3/2}$	$-E_R/9(1 + \alpha^2/12)$
	5/2	$3^2d_{5/2}$	$-E_R/9(1 + \alpha^2/36)$	

Tab. 14.3: Die Zustände  $n^{2s+1}l_j$  und die entsprechenden Energiewerten  $E_{n,j}^{(1)}$  des Wasserstoffatoms unter Berücksichtigung der drei relativistischen Korrekturen Spin-Bahn-Kopplung, Relativistische Korrektur und Darwin-Term für die Hauptquantenzahlen  $n = 1, 2$  und  $3$ .

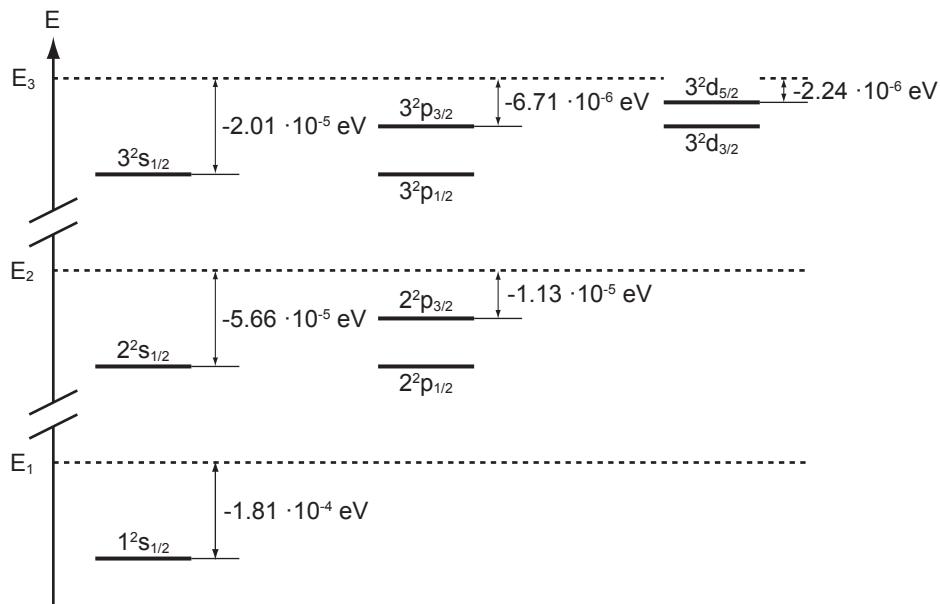


Abb. 14.4: Energiediagramm des Wasserstoffatoms unter Berücksichtigung der drei relativistischen Korrekturen Spin-Bahn-Kopplung, Relativistische Korrektur und Darwin-Term für die Hauptquantenzahlen  $n = 1, 2$  und  $3$ . Die gestrichelten Linien geben die Energieterme  $E_n = -E_R/n^2$  an.

<sup>5</sup>Diese Aussage gilt nur für das Wasserstoffatom bzw. für Einelektronenatome und nicht für Mehrelektronenatome. Dort haben Zustände mit verschiedenen Werten für  $l$  aber gleichem  $n$  und  $j$  unterschiedliche Energien.

Neben diesen relativistischen Korrekturen, welche für die Feinstrukturaufspaltung des Wasserstoffatoms verantwortlich sind, ergeben sich noch weitere Korrekturen, wenn man noch zusätzlich den Kern-Spin berücksichtigt. Diese Korrekturen bestimmen die sogenannte *Hyperfeinstruktur*.

### 14.3 Der anomale Zeeman-Effekt

In Kapitel 12 haben wir den sogenannten *normalen Zeeman-Effekt* besprochen, d.h. den Effekt eines homogenen externen Magnetfelds auf die Energieniveaus und damit das Spektrum des Wasserstoffatoms unter Vernachlässigung des Elektronspins. Wir berücksichtigen nun den Elektronspin, d.h. wir betrachten den Effekt eines homogenen externen Magnetfelds  $\vec{B}$  auf die Energieniveaus  $E_{n,j}$  (siehe Gl. (14.51)) des Wasserstoffatoms.

Der Gesamt-Hamilton-Operator  $\hat{H}$  setzt sich nun aus  $\hat{H}_0$  den drei relativistischen Korrekturen  $\hat{H}_{\text{SB}}$ ,  $\hat{H}_{\text{R}}$  und  $\hat{H}_{\text{D}}$ , sowie dem Zeeman-Term  $\hat{H}_{\text{Z}}$  zusammen. Mit  $\mu_{\text{B}} = e\hbar/(2m)$ , (13.16) und (13.18) ist  $\hat{H}_{\text{Z}}$  gegeben durch

$$\begin{aligned}\hat{H}_{\text{Z}} &= \frac{eB}{2m}(\hat{L}_z + g_0\hat{S}_z) \sim \frac{eB}{2m}(\hat{L}_z + 2\hat{S}_z) \\ &= \frac{eB}{2m}(\hat{J}_z + \hat{S}_z),\end{aligned}\quad (14.52)$$

wobei wir angenommen haben, dass  $g_0 \sim 2$ . Wir beschränken uns hier auf den Fall kleiner Magnetfelder, d.h.  $B < 10$  T. In diesem Fall können wir den Zeeman-Term  $\hat{H}_{\text{Z}}$  als Störung gegenüber dem Hamilton-Operator  $\hat{H}_0 + \hat{H}_{\text{SB}} + \hat{H}_{\text{R}} + \hat{H}_{\text{D}}$  betrachten und die durch das homogene externe Magnetfeld  $\vec{B}$  bewirkte Energieverschiebung  $\Delta E_{\text{Z}}^{(1)}$  mittels Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie berechnen. Dann ist  $\Delta E_{\text{Z}}^{(1)}$  gegeben durch den Erwartungswert  $\langle \hat{H}_{\text{Z}} \rangle_{\Psi_{n,l,j,m_j}}$  des Zeeman-Terms<sup>6</sup> und wir erhalten mit (14.52)

$$\begin{aligned}\Delta E_{\text{Z}}^{(1)} &= \langle \hat{H}_{\text{Z}} \rangle_{\Psi_{n,l,j,m_j}} \\ &= \frac{eB}{2m} \langle \hat{J}_z + \hat{S}_z \rangle_{\Psi_{n,l,j,m_j}} \\ &= \frac{eB}{2m} \left( \hbar m_j + \langle \hat{S}_z \rangle_{\Psi_{n,l,j,m_j}} \right).\end{aligned}\quad (14.53)$$

Wir verzichten hier auf die Berechnung des Erwartungswerts  $\langle \hat{S}_z \rangle_{\Psi_{n,l,j,m_j}}$  und geben direkt das Resultat für  $s = 1/2$  an

$$\begin{aligned}\langle \hat{S}_z \rangle_{\Psi_{n,l,j,m_j}} &= \hbar m_j \frac{j(j+1) - l(l+1) + s(s+1)}{2j(j+1)} \\ &= \hbar m_j \frac{j(j+1) - l(l+1) + 3/4}{2j(j+1)}.\end{aligned}\quad (14.54)$$

---

<sup>6</sup>Die Zustände  $\Psi_{n,l,j,m_j}$  sind Eigenzustände des ungestörten Hamilton-Operators  $\hat{H}_0 + \hat{H}_{\text{SB}} + \hat{H}_{\text{R}} + \hat{H}_{\text{D}}$  und eignen sich daher für die Berechnung des Erwartungswerts.

Für genaue Ausführungen verweisen wir auf weiterführende Literatur [11]. Einsetzen in (14.53) liefert

$$\begin{aligned}\Delta E_Z^{(1)} &= \frac{eB}{2m} \hbar m_j \left( 1 + \frac{j(j+1) - l(l+1) + 3/4}{2j(j+1)} \right) \\ &= \mu_B B m_j g_j,\end{aligned}\quad (14.55)$$

wobei der *Landé-Faktor*  $g_j$  gegeben ist durch

$$g_j = 1 + \frac{j(j+1) - l(l+1) + 3/4}{2j(j+1)}. \quad (14.56)$$

Wir fassen zusammen:

Für die Energiewerte  $E_{n,l,j,m_j}^{(1)}$  des Wasserstoffatoms unter Berücksichtigung relativistischer Korrekturen im homogenen externen Magnetfeld  $\vec{B}$  ergibt sich das folgende Schlussresultat

$$\begin{aligned}E_{n,l,j,m_j}^{(1)} &= E_n + \Delta E_{\text{SB}}^{(1)} + \Delta E_{\text{R}}^{(1)} + \Delta E_{\text{D}}^{(1)} + \Delta E_{\text{Z}}^{(1)} \\ &= -\frac{E_{\text{R}}}{n^2} - \frac{E_{\text{R}}\alpha^2}{n^3} \left( \frac{1}{j+1/2} - \frac{3}{4n} \right) + \mu_B B m_j g_j,\end{aligned}\quad (14.57)$$

wobei der *Landé-Faktor*  $g_j$  gegeben ist durch

$$g_j = 1 + \frac{j(j+1) - l(l+1) + 3/4}{2j(j+1)}. \quad (14.58)$$

Abb. 14.5 zeigt die durch den anomalen Zeeman-Effekt bewirkte Aufspaltung der Zustände  $2^2s_{1/2}$ ,  $2^2p_{1/2}$  und  $2^2p_{3/2}$  des Wasserstoffatoms.

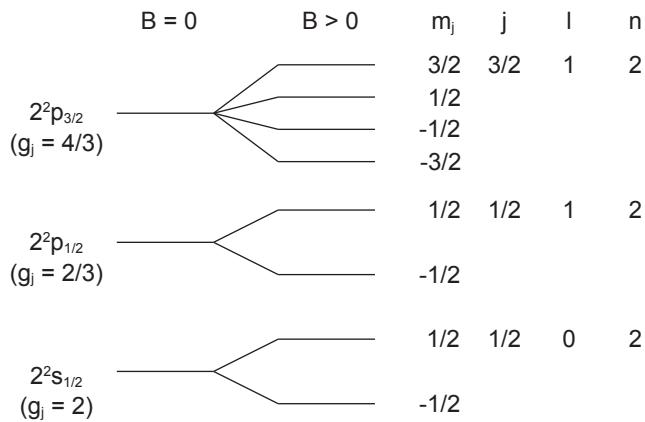


Abb. 14.5: Aufspaltung der Zustände  $2^2s_{1/2}$ ,  $2^2p_{1/2}$  und  $2^2p_{3/2}$  des Wasserstoffatoms aufgrund des anomalen Zeeman-Effekts.

## 14.4 Zusammenfassung

- Die Wechselwirkung zwischen dem Elektronenspin und dem Bahndrehimpuls des Elektrons wird Spin-Bahn-Kopplung genannt und liefert die Erklärung der im Experiment beobachteten Feinstruktur, wie z.B. die Aufspaltung der ersten Linie der Balmer-Serie des Wasserstoffatoms in eine Doppellinie.
- Das einfache semiklassische Modell, das im Wesentlichen auf dem Bohrschen Atommodell beruht, liefert für die Spin-Bahn-Aufspaltung  $\Delta_{\text{SB}}^{\text{semi}}$  den Ausdruck

$$\Delta_{\text{SB}}^{\text{semi}} = \frac{\sqrt{l(l+1)} g_0 Z E_R \alpha^2}{n^6} \frac{1}{2}. \quad (14.59)$$

Das Modell zeigt damit in Übereinstimmung mit dem Experiment, dass die Spin-Bahn-Aufspaltung mit steigender Kernladungszahl  $Z$  zunimmt und für den Wert null für die Bahndrehimpulsquantenzahl  $l$  verschwindet. Zudem liefert es die Größenordnung für die Spin-Bahn-Aufspaltung. Für den  $2p$ -Zustand des Wasserstoffatoms erhalten wir zum Beispiel einen Wert von der Größenordnung  $\Delta_{\text{SB}}^{\text{semi}} \sim 1.60 \cdot 10^{-5}$  eV.

- Der quantenmechanischen Beschreibung des Wasserstoffatoms unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung liegt der folgende Hamilton-Operator zugrunde

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{\text{SB}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{g_0}{2} \frac{e^2 \mu_0}{8\pi m^2 r^3} \vec{S} \cdot \hat{\vec{L}}. \quad (14.60)$$

- Unter Berücksichtigung des Elektronenspins ist es von Vorteil die Ortswellenfunktion  $\psi(x, y, z, t)$  und die Spinwellenfunktion  $\chi(\sigma)$  zu einer Gesamtwellenfunktion  $\psi(x, y, z, \sigma, t)$  zu kombinieren. Unter Vernachlässigung der Spin-Bahn-Kopplung können Ort- und Spinsystem voneinander unabhängig betrachtet werden und die Gesamtwellenfunktion  $\psi_{n,l,m_l,m_s}(r, \vartheta, \varphi, \sigma, t)$  des Wasserstoffatoms lässt sich dann als Produkt von Ortswellenfunktion  $\psi_{n,l,m_l}(r, \vartheta, \varphi, t)$  und Spinwellenfunktion  $\chi_{m_s}(\sigma)$  schreiben.
- Im Hinblick auf die quantenmechanische Behandlung der Spin-Bahn-Kopplung und die Betrachtung von Mehrelektronenatomen ist es hilfreich einen Gesamtdrehimpuls  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$  einzuführen. Die Produktwellenfunktionen  $\psi_{n,l,m_l,m_s}(r, \vartheta, \varphi, \sigma, t)$  sind zwar auch Eigenfunktionen der z-Komponente des Gesamtdrehimpulsoperators  $\hat{J}_z$ , jedoch nicht vom Quadrat des Gesamtdrehimpulsoperators  $\hat{J}^2$ . Daher wechselt man vom bisherigen vollständigen Satz kommutierender Operatoren  $\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{L}_z, \hat{S}^2$  und  $\hat{S}_z$  zum neuen ebenfalls vollständigen Satz kommutierender Operatoren  $\hat{H}, \hat{J}^2, \hat{L}^2, \hat{S}^2$  und  $\hat{J}_z$ . Die entsprechenden Eigenfunktionen  $\Psi_{n,l,j,m_j}(r, \vartheta, \varphi, \sigma, t)$  mit den Eigenwerten  $E_n, \hbar^2 j(j+1), \hbar^2 l(l+1), \hbar^2 s(s+1)$  und  $\hbar m_j$  lassen sich als Linearkombination der Produktwellenfunktionen  $\psi_{n,l,m_l,m_s}(r, \vartheta, \varphi, \sigma, t)$  schreiben. Die neuen Quantenzahlen  $j$  und  $m_j$  können dabei die Werte  $j = l \pm 1/2$ , wobei  $j \geq 0$  bzw.  $m_j = -j, -j+1, \dots, j-1, j$  annehmen.

- Mit diesen Grundlagen ergibt sich nach der Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie (1. Ordnung) für die Energiewerte  $E_{n,l,j}^{(1)}$  des Wasserstoffatoms unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung

$$\begin{aligned} E_{n,l,j}^{(1)} &= E_n + \Delta E_{\text{SB}}^{(1)} \\ &= -\frac{E_{\text{R}}}{n^2} + \frac{mc^2\alpha^4}{4n^3l(l+1/2)(l+1)}(j(j+1) - l(l+1) - 3/4), \quad l \neq 0. \end{aligned} \quad (14.61)$$

D.h. für feste Quantenzahlen  $n$  und  $l$  ergibt sich mit Ausnahme für die  $s$ -Zustände ( $l = 0$ ) eine Aufspaltung in zwei Energiewerte.

- In der Literatur wird für einen Zustand mit Hauptquantenzahl  $n$ , Bahndrehimpulsquantenzahl  $l$ , Spinkvantenzahl  $s$  und Gesamtdrehimpulsquantenzahl  $j$  die Bezeichnung  $n^{2s+1}l_j$  verwendet.
- Um genau zu sein, existieren neben der Energiekorrektur  $\Delta E_{\text{SB}}^{(1)}$ , bewirkt durch die Spin-Bahn-Kopplung, noch zwei weitere Korrekturterme: Der relativistische Korrekturterm und der Darwin-Term. Alle drei Korrekturen werden unter dem Namen relativistische Korrekturen zusammengefasst und bewirken die Feinstrukturaufspaltung. Für die Energiewerte  $E_{n,j}^{(1)}$  des Wasserstoffatoms unter Berücksichtigung relativistischer Korrekturen ergibt sich nach der Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie (1. Ordnung)

$$\begin{aligned} E_{n,j}^{(1)} &= E_n + \Delta E_{\text{SB}}^{(1)} + \Delta E_{\text{R}}^{(1)} + \Delta E_{\text{D}}^{(1)} \\ &= -\frac{E_{\text{R}}}{n^2} \left( 1 + \frac{\alpha^2}{n} \left( \frac{1}{j+1/2} - \frac{3}{4n} \right) \right). \end{aligned} \quad (14.62)$$

D.h. die Energiewerte  $E_{n,j}^{(1)}$  des Wasserstoffatoms hängen nur von den Quantenzahlen  $n$  und  $j$ , aber nicht von der Bahndrehimpulsquantenzahl  $l$  ab. Diese Aussage gilt nur für das Wasserstoffatom bzw. für Einelektronenatome und nicht für Mehrelektronenatome. Dort haben Zustände mit verschiedenen Werten für  $l$  aber gleichem  $n$  und  $j$  unterschiedliche Energien.

- Für die Energiewerte  $E_{n,l,j,m_j}^{(1)}$  des Wasserstoffatoms unter Berücksichtigung relativistischer Korrekturen im homogenen externen Magnetfeld  $\vec{B}$  ergibt sich nach der Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie (1. Ordnung)

$$\begin{aligned} E_{n,l,j,m_j}^{(1)} &= E_n + \Delta E_{\text{SB}}^{(1)} + \Delta E_{\text{R}}^{(1)} + \Delta E_{\text{D}}^{(1)} + \Delta E_{\text{Z}}^{(1)} \\ &= -\frac{E_{\text{R}}}{n^2} - \frac{E_{\text{R}}\alpha^2}{n^3} \left( \frac{1}{j+1/2} - \frac{3}{4n} \right) + \mu_{\text{B}}Bm_jg_j, \end{aligned} \quad (14.63)$$

wobei der Landé-Faktor  $g_j$  gegeben ist durch

$$g_j = 1 + \frac{j(j+1) - l(l+1) + 3/4}{2j(j+1)}. \quad (14.64)$$

Das bedeutet, dass durch ein homogenes externes Magnetfeld  $\vec{B}$  die durch die Quantenzahl  $m_j$  bewirkte Entartung der Energiewerte  $E_{n,j}^{(1)}$  aufgehoben wird. Dieser Effekt wird anomaler Zeeman-Effekt genannt.

## Kapitel 15

# Eigenschaften elektronischer (Dipol-) Übergänge

In quantenmechanischen Systemen wird das Auftreten von Übergängen zwischen einzelnen Energieniveaus durch sogenannte *Auswahlregeln* bestimmt. Diese geben Auskunft, ob ein Übergang zwischen zwei Energieniveaus unter Emission oder Absorption eines Photons möglich ist oder nicht. Dieses grundlegende Phänomen haben wir bereits im Zusammenhang mit dem Auftreten von bestimmten Spektrallinien im Wasserstoffatom in Abschnitt 12.4 angesprochen. In diesem Kapitel untersuchen wir nun allgemein unter welchen Umständen ein quantenmechanisches System von einem stationären Zustand in einen anderen übergeht und leiten daraus die Auswahlregeln für die harmonische Oszillation einer Ladung und für das Wasserstoffatom her.

Nach Abschnitt 9.4 existieren stationäre Zustände nur dann, wenn das Potential  $V$  eines Systems nicht explizit von der Zeit abhängt. Befindet sich ein solches System in einem stationären Zustand  $\psi_n = u_n e^{-iE_n t/\hbar}$  verweilt es in diesem Zustand  $\psi_n$ , solange es nicht gestört wird. In der Realität ist die Lebensdauer in einem stationären Zustand jedoch in jedem Fall durch die Wechselwirkung des Systems mit den Vakuumfluktuationen des elektromagnetischen Feldes, die zu spontaner Emission führen, begrenzt. Des Weiteren könnte das System durch eine externe elektromagnetische Welle (Strahlungsfeld) gestört werden, eine Wechselwirkung die, wie wir bereits kennengelernt haben, zu Absorption oder stimulierter Emission führt. Diese Wechselwirkung kann man derart betrachten, dass dem zeitlich konstanten Potential  $V$ , welches die Energieniveaus des Quantensystems bestimmt, ein zeitlich oszillierendes Störpotential überlagert wird. Auf die Wechselwirkung des quantenmechanischen Systems mit elektromagnetischer Strahlung werden wir hier eingehen. Dabei beschreiben wir das Strahlungsfeld durch eine klassische elektromagnetische Welle. Diese Betrachtung nennt man daher auch *semiklassisch*. Strenggenommen müsste jedoch auch das Strahlungsfeld quantisiert werden, wie wir es beim harmonischen Oszillator kennengelernt haben, ein Aspekt, der im Rahmen der Quantenoptik diskutiert wird.

Auch wenn die semiklassische Betrachtung einige experimentelle Beobachtungen, wie die spontane Emission, nicht erklären kann, liefert sie trotzdem eine

gute und einfache Vorstellung für einen Übergang zwischen zwei stationären Zuständen eines Systems. Wir werden sie daher weiterverfolgen und für eine rein quantenmechanische Behandlung auf weiterführende Literatur (siehe z.B. [11]) verweisen.

## 15.1 Oszillierende Ladungsverteilungen

Nach den Regeln der klassischen Elektrodynamik strahlt eine oszillierende Ladungsverteilung elektromagnetische Wellen ab. Dieses Konzept soll nun auf eine quantenmechanisch beschriebene Ladungsverteilung angewendet werden. Wir betrachten dazu ein Teilchen (Elektron) der Ladung  $q$ , dessen Zustand durch die Wellenfunktion  $\psi(x, y, z, t)$  beschrieben wird. Die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen (Elektron) zur Zeit  $t$  im Volumenelement  $dV$  um den Punkt  $x, y, z$  anzutreffen ist  $|\psi(x, y, z, t)|^2 dV$ . Daraus resultiert eine Ladungsdichteverteilung  $\rho(x, y, z, t)$ , die gegeben ist durch

$$\rho(x, y, z, t) = q|\psi(x, y, z, t)|^2. \quad (15.1)$$

Die Integration über den gesamten Raum ergibt entsprechend die Ladung  $q$

$$\int \rho(x, y, z, t) dV = \int q|\psi(x, y, z, t)|^2 dV = q \underbrace{\int |\psi(x, y, z, t)|^2 dV}_{=1} = q. \quad (15.2)$$

Nehmen wir nun an, das System befindet sich in einem stationären Zustand  $\psi_S(x, y, z, t)$ . Folglich hängt dann die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte  $|\psi_S(x, y, z, t)|^2$  und damit die Ladungsdichte  $\rho(x, y, z, t) = q|\psi_S(x, y, z, t)|^2$  nicht von der Zeit  $t$  ab. Nach der klassischen Elektrodynamik würde ein solches System demzufolge keine elektromagnetische Strahlung aussenden.

Wie in der Einleitung des Kapitels erwähnt, nehmen wir jedoch an, dass sich das betrachtete System zusätzlich in einem Strahlungsfeld befindet, das durch eine klassische elektromagnetische Welle beschrieben wird. Zum Potential  $V$ , das nicht explizit von der Zeit abhängt, kommt dann ein Störpotential hinzu, das explizit von der Zeit abhängt. Es ist dann die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung zu betrachten, deren Lösungen in diesem Fall keine stationären Lösungen mehr sind. Bevor wir diese Berechnung in unserem semiklassischen Modell durchführen, zeigen wir an den Beispielen eines quantenmechanischen harmonischen Oszillators und des Wasserstoffatoms, dass nichtstationäre Zustände existieren, welche oszillierenden Ladungsverteilungen entsprechen. Ein System, das sich in einem solchen Zustand befindet, sendet dann elektromagnetische Strahlung aus.

### 15.1.1 Der quantenmechanische harmonische Oszillator

Wir betrachten ein Teilchen der Masse  $m$  und der Ladung  $q$ , welches eine harmonische Schwingung in einer Dimension ausführt und somit durch das Modell des quantenmechanischen Oszillators beschrieben werden kann. Die stationären Zustände  $\psi_n(x, t)$  eines solchen Teilchens sind gegeben durch

$$\psi_n(x, t) = u_n(x)e^{-iE_nt/\hbar}, \quad (15.3)$$

mit  $u_n(x)$  wie in (10.44).

Das Teilchen befindet sich nun in einem nichtstationären Zustand  $\psi(x, t)$ , der durch eine Linearkombination des Grundzustands  $\psi_0(x, t)$  und des ersten angeregten Zustands  $\psi_1(x, t)$  beschrieben werden kann

$$\begin{aligned}\psi(x, t) &= c_0\psi_0(x, t) + c_1\psi_1(x, t) = c_0u_0(x)e^{-iE_0t/\hbar} + c_1u_1(x)e^{-iE_1t/\hbar} \\ &= e^{-iE_0t/\hbar} \left( c_0u_0(x) + c_1u_1(x)e^{-i(E_1-E_0)t/\hbar} \right),\end{aligned}\quad (15.4)$$

wobei  $c_0, c_1 \in \mathbb{R}$  angenommen wird, damit das Skizzieren der Funktionen einfacher fällt<sup>1</sup>. Wir könnten zum Beispiel explizit den einfachen Superpositionszustand mit  $c_0 = c_1 = 1/\sqrt{2}$  betrachten. Aus der Darstellung in der zweiten Zeile in (15.4) ist ersichtlich, dass wir die Linearkombination  $\psi(x, t)$  als Produkt eines (physikalisch) unbedeutenden Gesamtphasenfaktors, der sich im Absolutquadrat der Wellenfunktion nicht bemerkbar macht, mit einer Summe auffassen können. Diese Summe besteht aus einem zeitlich konstanten Term und einem mit der Frequenz  $\omega = (E_1 - E_0)/\hbar$  oszillierenden Term. Wir betrachten nun diese Wellenfunktion  $\psi(x, t)$  sowie die entsprechende Ladungsverteilung  $\rho(x, t) = q|\psi(x, t)|^2$  für drei unterschiedliche Zeitpunkte, zum Zeitpunkt  $t = 0$ , sowie nach einer halben ( $t = t'$ ) und nach einer ganzen Periode ( $t = t''$ ) dieser Oszillation:

- a) Für  $t = 0$  sind die Wellenfunktion  $\psi(x, 0)$  und die entsprechende Ladungsverteilung  $\rho(x, 0) = q|\psi(x, 0)|^2$  gegeben durch (siehe Abb. 15.1 (a) und (d))

$$\psi(x, 0) = c_0u_0(x) + c_1u_1(x), \quad (15.5)$$

$$\rho(x, 0) = q|c_0u_0(x) + c_1u_1(x)|^2. \quad (15.6)$$

- b) Für  $t' = \pi\hbar/(E_1 - E_0)$  sind die Wellenfunktion  $\psi(x, t')$  und die entsprechende Ladungsverteilung  $\rho(x, t') = q|\psi(x, t')|^2$  gegeben durch (siehe Abb. 15.1 (b) und (e))

$$\begin{aligned}\psi(x, t') &= c_0u_0(x)e^{-iE_0\pi/(E_1 - E_0)} + c_1u_1(x)e^{-iE_1\pi/(E_1 - E_0)} \\ &= e^{-iE_0\pi/(E_1 - E_0)}(c_0u_0(x) - c_1u_1(x)),\end{aligned}\quad (15.7)$$

$$\rho(x, t') = q|c_0u_0(x) - c_1u_1(x)|^2. \quad (15.8)$$

- c) Für  $t'' = 2\pi\hbar/(E_1 - E_0)$  sind die Wellenfunktion  $\psi(x, t'')$  und die entsprechende Ladungsverteilung  $\rho(x, t'') = q|\psi(x, t'')|^2$  gegeben durch (siehe Abb. 15.1 (c) und (f))

$$\begin{aligned}\psi(x, t'') &= c_0u_0(x)e^{-2iE_0\pi/(E_1 - E_0)} + c_1u_1(x)e^{-2iE_1\pi/(E_1 - E_0)} \\ &= e^{-2iE_0\pi/(E_1 - E_0)}(c_0u_0(x) + c_1u_1(x)),\end{aligned}\quad (15.9)$$

$$\rho(x, t'') = q|c_0u_0(x) + c_1u_1(x)|^2. \quad (15.10)$$

---

<sup>1</sup>Im Allgemeinen sind die Koeffizienten  $c_0$  und  $c_1$  komplex, was zu einer zusätzlichen Phasenverschiebung führt.

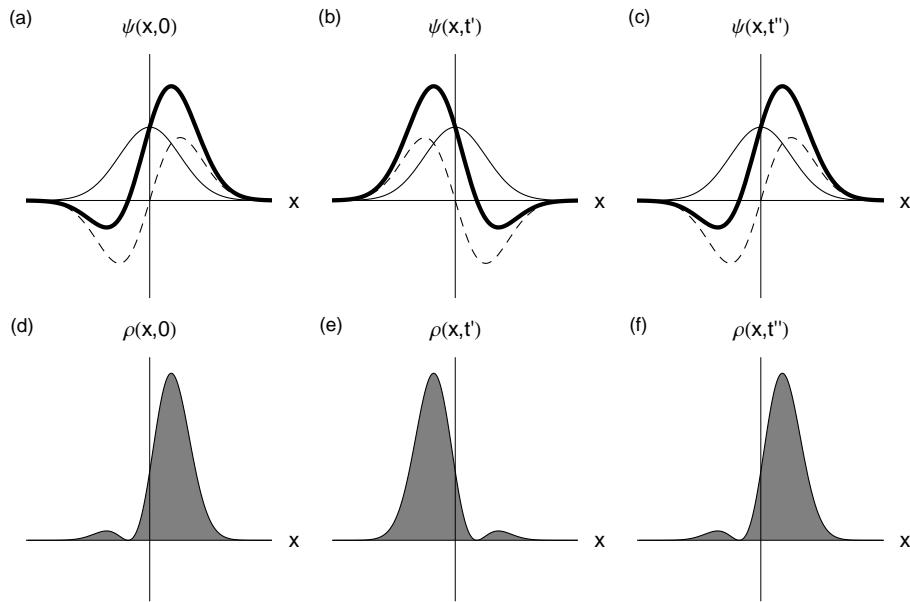


Abb. 15.1: Wellenfunktion  $\psi(x, t)$  und entsprechende Ladungsverteilungen  $\rho(x, t)$  für die drei Zeitpunkte (a), (d)  $t = 0$ , (b), (e)  $t' = \pi\hbar/(E_1 - E_0)$  und (c), (f)  $t'' = 2\pi\hbar/(E_1 - E_0)$  für  $c_0 = c_1 = 1/\sqrt{2}$ .

Aus den Abb. 15.1 (d) - (f) wird ersichtlich, dass sich der Ladungsschwerpunkt von rechts ( $t = 0$ ) nach links ( $t' = \pi\hbar/(E_1 - E_0)$ ) und wieder zurück nach rechts ( $t'' = 2\pi\hbar/(E_1 - E_0)$ ) bewegt. D.h. im betrachteten nichtstationären Zustand pendelt der Ladungsschwerpunkt hin und her mit der Schwingungsperiode  $T = t''$ . Die Kreisfrequenz der Schwingung beträgt  $\omega = 2\pi/T = (E_1 - E_0)/\hbar$ . Wir untersuchen nun diesen Sachverhalt für zwei unterschiedliche Anfangszustände etwas genauer.

Als erstes nehmen wir an, dass der Oszillator ursprünglich im Zustand  $n = 1$  ist. Man kann sich dann vorstellen, dass er unter Emission eines Photons der Energie  $\hbar\omega = E_1 - E_0$  in den Grundzustand  $n = 0$  übergeht. Dieses Photon kommt zum ursprünglichen Strahlungsfeld hinzu. Das Emissionsphänomen kann entweder durch die Vakuumfluktuationen hervorgerufen worden sein, in diesem Fall spricht man von spontaner Emission, oder durch ein bereits existierendes Strahlungsfeld induziert worden sein, wobei man von *stimulierter Emission* spricht.

Nun betrachten wir den zweiten Fall, in dem der Oszillator ursprünglich im Zustand  $n = 0$  ist. Er wird dann dem externen Strahlungsfeld ein Photon der Energie  $\hbar\omega = E_1 - E_0$  entziehen und dabei in den Zustand  $n = 1$  übergehen. In diesem Fall sprechen wir von *Absorption* elektromagnetischer Strahlung.

Diese Betrachtung impliziert, dass die Koeffizienten  $c_0$  und  $c_1$  in der Entwicklung (15.4) des nichtstationären Zustands  $\psi(x, t)$  nach den beiden ersten Eigenfunktionen des Hamilton-Operators von der Zeit abhängen. Zum Beispiel befindet sich im Fall der Absorption der Oszillator ursprünglich im Zustand  $n = 0$ , d.h. vor dem Eintreffen der Störung ist  $|c_0|^2 = 1$  und  $|c_1|^2 = 0$ . Wird

dann ein Strahlungsfeld der Frequenz  $\omega = (E_1 - E_0)/\hbar$  hinzugeschaltet, dann nimmt die Wahrscheinlichkeit  $|c_1|^2$ , den Oszillator im Zustand  $n = 1$  anzutreffen, von null ausgehend zu und umgekehrt die Wahrscheinlichkeit  $|c_0|^2$ , den Oszillator im Zustand  $n = 0$  anzutreffen, von eins ausgehend ab.

Es sei bemerkt, dass wir aufgrund unserer Wahl des Zustands  $\psi(x, t)$  durch (15.4) den harmonischen Oszillator auf die niedrigsten zwei Zustände (Grundzustand und erster angeregter Zustand) beschränkt haben, d.h. wir haben ein sogenanntes *Zwei-Niveau-System* betrachtet. Im Allgemeinen wird der harmonische Oszillator im Strahlungsfeld jedoch durch einen nichtstationären Zustand  $\psi(x, t)$  beschrieben, der als Linearkombination aller Eigenfunktionen  $\psi_n(x, t) = u_n(x)e^{-iE_nt/\hbar}$  des ungestörten Hamilton-Operators geschrieben werden kann

$$\psi(x, t) = c_0\psi_0(x, t) + c_1\psi_1(x, t) + \dots + c_n\psi_n(x, t) + \dots . \quad (15.11)$$

In diesem Fall muss unser einfaches Modell entsprechend erweitert werden. Zum Beispiel treten in einem angeregten Zustand ( $n > 0$ ) Absorption oder stimulierte Emission gleichberechtigt auf.

### 15.1.2 Das Wasserstoffatom

Als Beispiel für einen nichtstationären Zustand  $\psi(r, \vartheta, \varphi, t)$  für das Wasserstoffatom betrachten wir eine Linearkombination des  $1s$ -Zustands und des  $2p$ -Zustands. D.h. es gilt

$$\psi(r, \vartheta, \varphi, t) = c_1\psi_{1,0,0}(r, \vartheta, \varphi, t) + c_2\psi_{2,1,0}(r, \vartheta, \varphi, t). \quad (15.12)$$

Analog zum quantenmechanischen harmonischen Oszillator kann man auch hier zeigen, dass diese Linearkombination einem oszillierenden Ladungsschwerpunkt entspricht. Die Schwingung erfolgt entlang der z-Achse mit der Frequenz  $\omega = (E_2 - E_1)/\hbar$ . Folglich ist es möglich, dass das Elektron des Wasserstoffatoms durch Absorption oder (stimulierte) Emission eines Photons der Frequenz  $\omega = (E_2 - E_1)/\hbar$  den Zustand wechselt. Die Frequenz  $\omega$  entspricht dabei dem Energieunterschied  $(E_2 - E_1)$  der beiden beteiligten Zustände geteilt durch das Plancksche Wirkungsquantum  $\hbar$ .

## 15.2 Semiklassische Berechnung der Absorption und der stimulierten Emission

Im letzten Abschnitt haben wir an den beiden Beispielen quantenmechanischer harmonischer Oszillator und Wasserstoffatom gesehen, dass ein quantenmechanisches System (Teilchen, Elektron) in einem externen Strahlungsfeld seinen Zustand aufgrund von stimulierter Emission oder Absorption wechseln kann. Das Ziel ist es nun die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung für ein Teilchen (Elektron) im Strahlungsfeld zu lösen und dadurch diese beiden Vorgänge stimuliert Emission und Absorption zu beschreiben.

Für unsere semiklassische Berechnung treffen wir die folgenden Annahmen:

- a) Das externe Strahlungsfeld wird durch eine ebene elektromagnetische Welle beschrieben mit Ausbreitungsrichtung entlang der z-Achse und  $\vec{E} \parallel \mathbf{x}$ -Achse und  $\vec{B} \parallel \mathbf{y}$ -Achse.
- b) Der Einfluss des Magnetfelds  $\vec{B}$  der elektromagnetischen Welle auf die Bewegung des Teilchens (Elektrons) werde gegenüber dem Einfluss des elektrischen Felds  $\vec{E}$  der elektromagnetischen Welle vernachlässigt. Diese Annahme ist gerechtfertigt, wenn  $v/c \ll 1$ , was beim Wasserstoffatom für kleine Werte der magnetischen Quantenzahl  $m_l$  gegeben ist.
- c) Im Gebiet, in dem sich das Teilchen (Elektron) aufhält, betrachten wir das elektrische Feld  $\vec{E}$  der elektromagnetischen Welle als homogen. Dies ist erfüllt, wenn die Wellenlänge der Strahlung gross ist im Vergleich zum Atomdurchmesser ( $\sim 1 \text{ \AA}$ ), was für sichtbares Licht ( $\lambda \sim 500 \text{ nm}$ ) sehr gut erfüllt ist.
- d) Aufgrund des elektrischen Feldes  $\vec{E}$  der elektromagnetischen Welle wirkt auf das Teilchen der Ladung  $q$  eine äussere Kraft  $F_x(t)$  entlang der x-Achse, die gegeben ist durch

$$F_x(t) = qE_0 \cos(\omega t), \quad (15.13)$$

wobei  $E_0$  die Amplitude des elektrischen Felds  $\vec{E}$  der elektromagnetischen Welle und  $\omega$  deren Frequenz ist. Dieser Störkraft lässt sich mit Hilfe der Beziehung  $F_x(t) = -\partial V'(x, t)/\partial x$  ein Störpotential  $V'(x, t)$  zuordnen. Es gilt

$$V'(x, t) = -qE_0 x \cos(\omega t). \quad (15.14)$$

Wir nehmen nun an, dass das Störpotential  $V'(x, t)$  so beschaffen ist, dass das Teilchen (Elektron) vom stationären Zustand  $\psi_\alpha(x, y, z, t)$  in den stationären Zustand  $\psi_\beta(x, y, z, t)$  übergeht, wobei

$$\psi_\alpha(x, y, z, t) = u_\alpha(x, y, z) e^{-iE_\alpha t/\hbar}, \quad (15.15)$$

$$\psi_\beta(x, y, z, t) = u_\beta(x, y, z) e^{-iE_\beta t/\hbar}. \quad (15.16)$$

Hier sind  $\alpha$  bzw.  $\beta$  die Quantenzahlen, die den Zustand beschreiben. Nach Abschnitt 15.1 erwarten wir, dass dies erfüllt ist, wenn  $\hbar\omega = |E_\beta - E_\alpha|$ . Ebenfalls nach Abschnitt 15.1 wählen wir als Ansatz für den nichtstationären Zustand  $\psi(x, y, z, t)$ , in welchen das Teilchen (Elektron) durch die Störung, bewirkt durch das Strahlungsfeld, übergeht

$$\psi(x, y, z, t) = c_\alpha \psi_\alpha(x, y, z, t) + c_\beta \psi_\beta(x, y, z, t), \quad (15.17)$$

wobei, wenn wir uns auf zwei mögliche Zustände beschränken (Zwei-Niveau-Näherung), die folgende Normierungsbedingung gilt

$$|c_\alpha|^2 + |c_\beta|^2 = 1. \quad (15.18)$$

Es sei bemerkt, dass bei einer Messung das Teilchen (Elektron) mit der Wahrscheinlichkeit  $|c_\alpha|^2$  im Zustand  $\psi_\alpha(x, y, z, t)$  oder mit der Wahrscheinlichkeit  $|c_\beta|^2$  im Zustand  $\psi_\beta(x, y, z, t)$ , gefunden wird, wobei sich die Mittelwerte von  $|c_\alpha|^2$  und  $|c_\beta|^2$  in der Zeit ändern (siehe Abschnitt 15.1). Folglich befindet sich das System zu keinem Zeitpunkt in einem Zustand, der „zwischen“ den beiden stationären Zuständen  $\psi_\alpha(x, y, z, t)$  und  $\psi_\beta(x, y, z, t)$  liegt.

Wir berechnen nun ausgehend von diesen Annahmen die zeitliche Änderung des Koeffizienten  $c_\beta$  und damit die zeitliche Änderung der Wahrscheinlichkeit  $|c_\beta|^2$  das Teilchen (Elektron) im Zustand  $\psi_\beta(x, y, z, t)$  anzutreffen. Mit Hilfe von (15.18) ergibt sich daraus dann die zeitliche Änderung der Wahrscheinlichkeit  $|c_\alpha|^2$  das Teilchen (Elektron) im Zustand  $\psi_\alpha(x, y, z, t)$  anzutreffen.

Für das ungestörte Teilchen (Elektron) ist der Hamilton-Operator  $\hat{H}$  gegeben durch

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(x, y, z). \quad (15.19)$$

Die entsprechende zeitabhängige Schrödinger-Gleichung lautet

$$\hat{H}\psi(x, y, z, t) = i\hbar \frac{\partial\psi(x, y, z, t)}{\partial t} \quad (15.20)$$

und wird durch die beiden stationären Zustände  $\psi_\alpha(x, y, z, t)$  und  $\psi_\beta(x, y, z, t)$  gelöst. Ebenfalls ist die Linearkombination  $\psi(x, y, z, t)$ , gegeben durch (15.17), Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung, da diese linear und homogen ist.

Wir fügen nun das zeitabhängige Störpotential  $V'(x, t)$  hinzu. Die neue zeitabhängige Schrödinger-Gleichung lautet dann

$$(\hat{H} + V'(x, t))\psi(x, y, z, t) = i\hbar \frac{\partial\psi(x, y, z, t)}{\partial t}. \quad (15.21)$$

Die stationären Zustände  $\psi_\alpha(x, y, z, t)$  und  $\psi_\beta(x, y, z, t)$  sind dann aufgrund der Zeitabhängigkeit des Potentials keine Lösungen der neuen zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung. Hingegen ist die Linearkombination  $\psi(x, y, z, t)$ , gegeben durch (15.17), eine Näherungslösung, wenn die Koeffizienten  $c_\alpha$  und  $c_\beta$  eine geeignete Zeitabhängigkeit haben. Wir ändern daher unseren Ansatz (15.17) insofern, dass wir den beiden Koeffizienten  $c_\alpha$  und  $c_\beta$  eine Zeitabhängigkeit hinzufügen, d.h. es gilt

$$\psi(x, y, z, t) = c_\alpha(t)\psi_\alpha(x, y, z, t) + c_\beta(t)\psi_\beta(x, y, z, t). \quad (15.22)$$

Wie bereits erwähnt, nehmen wir zusätzlich an, dass sich das Teilchen vor dem Einschalten der Störung im Zustand  $\psi_\alpha(x, y, z, t)$  befindet, d.h. wir betrachten die Anfangsbedingung

$$c_\alpha(t = 0) = 1, \quad (15.23)$$

$$c_\beta(t = 0) = 0. \quad (15.24)$$

Zur Berechnung der Zeitabhängigkeit von  $c_\beta$  gehen wir nun von der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung (15.21) aus und setzen unseren neuen Ansatz (15.22) für die Wellenfunktion  $\psi(x, y, z, t)$  ein. Es ergibt sich

$$\begin{aligned} & c_\alpha(t)\hat{H}\psi_\alpha(x, y, z, t) + c_\beta(t)\hat{H}\psi_\beta(x, y, z, t) \\ & \quad + c_\alpha(t)V'(x, t)\psi_\alpha(x, y, z, t) + c_\beta(t)V'(x, t)\psi_\beta(x, y, z, t) \\ & = i\hbar \left( c_\alpha(t)\frac{\partial\psi_\alpha(x, y, z, t)}{\partial t} + c_\beta(t)\frac{\partial\psi_\beta(x, y, z, t)}{\partial t} \right) \\ & \quad + i\hbar \left( \frac{\partial c_\alpha(t)}{\partial t}\psi_\alpha(x, y, z, t) + \frac{\partial c_\beta(t)}{\partial t}\psi_\beta(x, y, z, t) \right). \end{aligned} \quad (15.25)$$

Da  $\psi_\alpha(x, y, z, t)$  und  $\psi_\beta(x, y, z, t)$  Lösungen der ungestörten zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung (15.20) sind, kürzen sich einige Terme gegenseitig weg und wir erhalten

$$\begin{aligned} & c_\alpha(t)V'(x, t)\psi_\alpha(x, y, z, t) + c_\beta(t)V'(x, t)\psi_\beta(x, y, z, t) \\ & = i\hbar \left( \frac{\partial c_\alpha(t)}{\partial t}\psi_\alpha(x, y, z, t) + \frac{\partial c_\beta(t)}{\partial t}\psi_\beta(x, y, z, t) \right). \end{aligned} \quad (15.26)$$

Wir multiplizieren nun die Gleichung von links mit  $\psi_\beta^*(x, y, z, t)$  und integrieren über den gesamten Raum. Es ergibt sich

$$\begin{aligned} & c_\alpha(t) \int \psi_\beta^*(x, y, z, t)V'(x, t)\psi_\alpha(x, y, z, t)dV \\ & \quad + c_\beta(t) \int \psi_\beta^*(x, y, z, t)V'(x, t)\psi_\beta(x, y, z, t)dV \\ & = i\hbar \left( \frac{\partial c_\alpha(t)}{\partial t} \underbrace{\int \psi_\beta^*(x, y, z, t)\psi_\alpha(x, y, z, t)dV}_{=0} \right. \\ & \quad \left. + \frac{\partial c_\beta(t)}{\partial t} \underbrace{\int \psi_\beta^*(x, y, z, t)\psi_\beta(x, y, z, t)dV}_{=1} \right). \end{aligned} \quad (15.27)$$

Somit ergibt sich für die zeitliche Änderung des Koeffizienten  $c_\beta(t)$  das folgende Resultat

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_\beta(t)}{\partial t} &= \frac{1}{i\hbar} \left( c_\alpha(t) \int \psi_\beta^*(x, y, z, t)V'(x, t)\psi_\alpha(x, y, z, t)dV \right. \\ & \quad \left. + c_\beta(t) \int \psi_\beta^*(x, y, z, t)V'(x, t)\psi_\beta(x, y, z, t)dV \right). \end{aligned} \quad (15.28)$$

### 15.2.1 Lösung für schwache, streng monochromatische Strahlung

Wir berechnen nun die Lösung dieses Ausdrucks für schwache, streng monochromatische Strahlung, d.h. wir betrachten ein Teilchen (Elektron) der Ladung  $q$  im Strahlungsfeld, das die folgenden Annahmen erfüllt:

1. Das Strahlungsfeld wird durch eine elektromagnetische Welle mit einer genau definierten Frequenz beschrieben.
2. Das durch das Strahlungsfeld bewirkte Störpotential  $V'(x, t)$  ist so klein, dass die Änderung von  $|c_\alpha|^2$  und damit auch von  $|c_\beta|^2$  in der Zeit  $1/\omega$  sehr klein gegenüber 1 ist. Diese Bedingung ist im Allgemeinen sehr gut erfüllt, denn die intra-atomare<sup>2</sup> elektrische Feldstärke ist von der Grössenordnung  $e/a_0^2$  und damit viel grösser als die elektrische Feldstärke in einer Lichtwelle, die man unter gewöhnlichen Bedingungen antrifft.
3. Die Störung ist so schwach, dass selbst nach sehr vielen Oszillationsperioden  $T = 2\pi/\omega$  immer noch  $c_\alpha \sim 1$  und  $c_\beta \ll 1$  (vgl. mit den Anfangsbedingungen (15.23) und (15.23)).

Damit vereinfacht sich (15.28) zu

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_\beta(t)}{\partial t} &\sim \frac{1}{i\hbar} \int \psi_\beta^*(x, y, z, t) V'(x, t) \psi_\alpha(x, y, z, t) dV \\ &= \frac{1}{i\hbar} e^{i(E_\beta - E_\alpha)t/\hbar} \underbrace{\int u_\beta^*(x, y, z) V'(x, t) u_\alpha(x, y, z) dV}_{\equiv x_{\beta\alpha}}. \end{aligned} \quad (15.29)$$

Mit  $V'(x, t) = -qE_0 x \cos(\omega t)$  (siehe Gl. (15.14)) erhalten wir

$$\frac{\partial c_\beta(t)}{\partial t} \sim -\frac{1}{i\hbar} e^{i(E_\beta - E_\alpha)t/\hbar} q E_0 \cos(\omega t) \underbrace{\int u_\beta^*(x, y, z) x u_\alpha(x, y, z) dV}_{\equiv x_{\beta\alpha}}, \quad (15.30)$$

wobei  $x_{\beta\alpha}$  Matrixelement des Übergangs  $\alpha \rightarrow \beta$  für längs der x-Achse polarisierter elektromagnetischer Strahlung genannt wird. Dabei gilt die Regel:

Wenn das Matrixelement  $x_{\beta\alpha}$  endlich ist, dann ist der Übergang erlaubt und wenn es verschwindet, dann ist er verboten.

Im Fall eines nichtverschwindenden Matrixelementes entspricht der Zustand  $\psi(x, y, z, t) = c_\alpha(t)\psi_\alpha(x, y, z, t) + c_\beta(t)\psi_\beta(x, y, z, t)$  einem oszillierenden Ladungsschwerpunkt und im Fall eines verschwindenden Matrixelementes steht der Ladungsschwerpunkt still. Die Bezeichnung Matrixelement röhrt daher, dass man die möglichen Übergänge in einem System mit mehreren stationären Zuständen in der Form einer (hermitischen) Matrix übersichtlich darstellen kann. Wir betrachten nun die Eigenschaften der Matrixelemente  $x_{\beta\alpha}$  etwas genauer.

### Interpretation der Matrixelemente

Wir betrachten als erstes die Diagonalelemente  $x_{\beta\beta}$  multipliziert mit der Ladung  $q$  und erhalten

$$qx_{\beta\beta} = q \int \psi_\beta^*(x, y, z, t) x \psi_\beta(x, y, z, t) dV = q \langle x \rangle_{\psi_\beta}. \quad (15.31)$$

<sup>2</sup>Intra-atomar bedeutet innerhalb des Atoms.

D.h. der Ausdruck  $qx_{\beta\beta}$  entspricht dem Erwartungswert der x-Komponente des elektrischen Dipolmoments des Teilchens (Elektrons) im Zustand  $\psi_\beta(x, y, z, t)$ . Zum Beispiel verschwindet dieser Erwartungswert für die stationären Zustände des Wasserstoffatoms, was bedeutet, dass das Wasserstoffatom kein permanentes Dipolmoment besitzt.

Wir kommen zu den nichtdiagonalen Elementen und betrachten dazu den Zustand

$$\psi(x, y, z, t) = 1/\sqrt{2}\psi_\alpha(x, y, z, t) + 1/\sqrt{2}\psi_\beta(x, y, z, t) \quad (15.32)$$

Der Erwartungswert  $\langle qx \rangle_\psi$  für das elektrische Dipolmoment beträgt für diesen Zustand

$$\begin{aligned} \langle qx \rangle_\psi &= q \int \psi^*(x, y, z, t)x\psi(x, y, z, t)dV \\ &= \frac{1}{2}q \int \psi_\alpha^*(x, y, z, t)x\psi_\alpha(x, y, z, t)dV \\ &\quad + \frac{1}{2}q \left( \int \psi_\beta^*(x, y, z, t)x\psi_\alpha(x, y, z, t)dV \right. \\ &\quad \left. + \int \psi_\alpha^*(x, y, z, t)x\psi_\beta(x, y, z, t)dV \right) \\ &\quad + \frac{1}{2}q \int \psi_\beta^*(x, y, z, t)x\psi_\beta(x, y, z, t)dV. \end{aligned} \quad (15.33)$$

Das erste und das letzte Integral verschwinden sowohl für das Wasserstoffatom als auch für den quantenmechanischen harmonischen Oszillator. Das Integral in der Mitte ist reell, denn es stellt den Realteil von

$$q \int \psi_\beta^*(x, y, z, t)x\psi_\alpha(x, y, z, t)dV \quad (15.34)$$

dar. Es ergibt sich somit mit  $\omega_{\beta\alpha} = (E_\beta - E_\alpha)/\hbar$  und  $x_{\beta\alpha} = |x_{\beta\alpha}|e^{i\delta}$

$$\begin{aligned} \langle qx \rangle_\psi &= \frac{1}{2}q \left( e^{i(E_\beta - E_\alpha)t/\hbar} \underbrace{\int u_\beta^*(x, y, z)xu_\alpha(x, y, z)dV}_{=x_{\beta\alpha}} \right. \\ &\quad \left. + e^{-i(E_\beta - E_\alpha)t/\hbar} \underbrace{\int u_\alpha^*(x, y, z)xu_\beta(x, y, z)dV}_{=x_{\beta\alpha}^*} \right) \\ &= \frac{1}{2}q|x_{\beta\alpha}| \left( e^{i(E_\beta - E_\alpha)t/\hbar + \delta} + e^{-(i(E_\beta - E_\alpha)t/\hbar + \delta)} \right) \\ &= q|x_{\beta\alpha}| \cos(\omega_{\beta\alpha}t + \delta). \end{aligned} \quad (15.35)$$

D.h. bei gleichen Entwicklungskoeffizienten  $c_\alpha = c_\beta = 1/\sqrt{2}$  ist  $q|x_{\beta\alpha}|$  die Amplitude der Schwingung des Erwartungswerts des elektrischen Dipolmoments.

Beim Wasserstoffatom werden die nichtdiagonalen Matrixelemente also von der Größenordnung des Bohrschen Radius  $a_0$  sein, sofern sie nicht verschwinden (was aus Symmetriegründen vorkommen kann).

An dieser Stelle sei noch folgende Bemerkung gemacht: Eine notwendige, aber nicht hinreichende Bedingung, dass  $x_{\beta\alpha}$  nicht verschwindet und somit der Übergang  $\alpha \rightarrow \beta$  erlaubt ist, ist, dass  $u_\alpha(x, y, z)$  und  $u_\beta(x, y, z)$  verschiedene Parität<sup>3</sup> haben müssen, denn wenn  $u_\alpha(x, y, z)$  und  $u_\beta(x, y, z)$  gleiche Parität haben, ist  $u_\beta(x, y, z)^*xu_\alpha(x, y, z)$  eine ungerade Funktion und  $x_{\beta\alpha}$  verschwindet. Zum Beispiel haben die Wellenfunktionen  $\psi_{3,0,0}(r, \vartheta, \varphi)$  und  $\psi_{3,2,0}(r, \vartheta, \varphi)$  des Wasserstoffatoms beide gerade Parität<sup>4</sup>. Folglich verschwindet das entsprechende Matrixelement  $x_{(3,2,0)(3,0,0)}$  und der Übergang  $(3, 2, 0) \rightarrow (3, 0, 0)$  ist verboten.

### Zeitabhängigkeit der Besetzungswahrscheinlichkeit des Zwei-Niveau Systems

Unser Ziel ist es nun ausgehend von (15.30) die Wahrscheinlichkeit  $|c_\beta(t)|^2$ , das Teilchen (Elektron) zur Zeit  $t$  im Zustand  $\psi_\beta(x, y, z, t)$  anzutreffen, zu berechnen. Mit  $\omega_{\beta\alpha} = (E_\beta - E_\alpha)/\hbar$  können wir (15.30) in der folgenden Form schreiben

$$\begin{aligned}\frac{\partial c_\beta(t)}{\partial t} &\sim -\frac{E_0 q x_{\beta\alpha}}{i\hbar} e^{i\omega_{\beta\alpha} t} \cos(\omega t) \\ &= -\frac{E_0 q x_{\beta\alpha}}{i\hbar} e^{i\omega_{\beta\alpha} t} \frac{e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}}{2} \\ &= -\frac{E_0 q x_{\beta\alpha}}{2i\hbar} \left( e^{i(\omega_{\beta\alpha} + \omega)t} + e^{i(\omega_{\beta\alpha} - \omega)t} \right).\end{aligned}\quad (15.36)$$

Integration über die Zeit liefert

$$\begin{aligned}c_\beta(t) &= \int_0^t \frac{\partial c_\beta(t')}{\partial t'} dt' \\ &\sim -\frac{E_0 q x_{\beta\alpha}}{2i\hbar} \int_0^t \left( e^{i(\omega_{\beta\alpha} + \omega)t} + e^{i(\omega_{\beta\alpha} - \omega)t} \right) dt' \\ &= \frac{E_0 q x_{\beta\alpha}}{2\hbar} \left( \frac{e^{i(\omega_{\beta\alpha} + \omega)t} - 1}{\omega_{\beta\alpha} + \omega} + \frac{e^{i(\omega_{\beta\alpha} - \omega)t} - 1}{\omega_{\beta\alpha} - \omega} \right).\end{aligned}\quad (15.37)$$

Wir treffen nun die Annahme, dass die Frequenz  $\omega$  der eingestrahlten Welle (Strahlungsfeld) sehr nahe bei  $\omega_{\beta\alpha}$  liegt und unterscheiden die beiden Fälle Absorption und (stimulierte) Emission (siehe Abb. 15.2):

#### a) Absorption

Im Fall der Absorption der einfallenden Strahlung liegt der Energiewert des Ausgangszustands  $\psi_\alpha(x, y, z, t)$  unter demjenigen des Endzustands

---

<sup>3</sup>Zwei Funktionen besitzen unterschiedliche Parität, wenn sie unterschiedliches Transformationsverhalten bzgl.  $\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$  zeigen. Falls  $\psi(\vec{r}) = \psi(-\vec{r})$  hat  $\psi(\vec{r})$  gerade Parität und falls  $\psi(\vec{r}) = -\psi(-\vec{r})$  hat  $\psi(\vec{r})$  ungerade Parität.

<sup>4</sup>Die Paritätstransformation  $\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$  lautet in Kugelkoordinaten  $(r, \vartheta, \varphi) \rightarrow (r, \pi - \vartheta, \pi + \vartheta)$ .

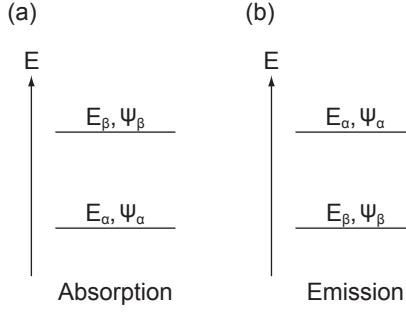


Abb. 15.2: Energiediagramm für (a) die Absorption und (b) die stimulierte Emission eines Zwei-Niveau-System mit den Zuständen  $\psi_\alpha(x, t)$  und  $\psi_\beta(x, t)$ .

$\psi_\beta(x, y, z, t)$ , d.h. es gilt  $\omega_{\beta\alpha} = (E_\beta - E_\alpha)/\hbar > 0$  und damit

$$|\omega_{\beta\alpha} + \omega| \gg |\omega_{\beta\alpha} - \omega| \equiv |\Delta\omega|. \quad (15.38)$$

Folglich können wir den ersten Summanden in (15.37) vernachlässigen und wir erhalten

$$c_\beta(t) \sim \frac{E_0 q x_{\beta\alpha}}{2\hbar} \frac{e^{i\Delta\omega t} - 1}{\Delta\omega}. \quad (15.39)$$

Für die Wahrscheinlichkeit  $|c_\beta(t)|^2$  ergibt sich somit

$$\begin{aligned} |c_\beta(t)|^2 &\sim \frac{E_0^2 q^2 |x_{\beta\alpha}|^2}{4\hbar^2} \left| \frac{e^{i\Delta\omega t} - 1}{\Delta\omega} \right|^2 \\ &= \frac{E_0^2 q^2 |x_{\beta\alpha}|^2}{4\hbar^2} \left( \frac{e^{i\Delta\omega t} - 1}{\Delta\omega} \frac{e^{-i\Delta\omega t} - 1}{\Delta\omega} \right) \\ &= \frac{E_0^2 q^2 |x_{\beta\alpha}|^2}{4\hbar^2} \frac{2 - e^{i\Delta\omega t} - e^{-i\Delta\omega t}}{\Delta\omega^2} \\ &= \frac{E_0^2 q^2 |x_{\beta\alpha}|^2}{4\hbar^2} \frac{2 - 2 \cos(\Delta\omega t)}{\Delta\omega^2} \\ &= \frac{E_0^2 q^2 |x_{\beta\alpha}|^2}{\hbar^2} \frac{\sin^2(\Delta\omega t/2)}{\Delta\omega^2}. \end{aligned} \quad (15.40)$$

### b) (Stimulierte) Emission

Im Fall der (stimulierten) Emission liegt der Energiewert des Ausgangszustands  $\psi_\alpha(x, y, z, t)$  über demjenigen des Endzustands  $\psi_\beta(x, y, z, t)$ , d.h. es gilt  $\omega_{\beta\alpha} = (E_\beta - E_\alpha)/\hbar < 0$  und damit

$$|\omega_{\beta\alpha} - \omega| \gg |\omega_{\beta\alpha} + \omega| \equiv |\Delta\omega|. \quad (15.41)$$

Folglich können wir den zweiten Summand in (15.37) vernachlässigen und wir erhalten

$$c_\beta(t) \sim -\frac{E_0 q x_{\beta\alpha}}{2\hbar} \frac{e^{i\Delta\omega t} - 1}{\Delta\omega}, \quad (15.42)$$

was mit dem Ausdruck (15.39) für die Absorption übereinstimmt. Für die Wahrscheinlichkeit  $|c_\beta(t)|^2$  ergibt sich somit analog zu (15.40)

$$|c_\beta(t)|^2 \sim \frac{E_0^2 q^2 |x_{\beta\alpha}|^2}{\hbar^2} \frac{\sin^2(\Delta\omega t/2)}{\Delta\omega^2}. \quad (15.43)$$

Es resultieren somit für die Absorption und die (stimulierte) Emission dieselbe Formel für die Wahrscheinlichkeit  $|c_\beta(t)|^2$ , d.h. Absorption und stimuliertes Emission sind gleich wahrscheinlich.

Wir diskutieren nun diesen Ausdruck für  $|c_\beta(t)|^2$  indem wir die Funktion  $g(\Delta\omega, t) = \sin^2(\Delta\omega t/2)/\Delta\omega^2$  als Funktion von  $\Delta\omega$  für festes  $t$  betrachten (siehe Abb. 15.3). Da wir monochromatische Strahlung betrachten, müssen wir annehmen, dass die Störung schon vor unendlich langer Zeit begann, denn eine Kosinusschwingung endlicher Zeitspanne hätte ein Spektrum endlicher Breite. Wenn wir nun also die Dauer der Störung gegen unendlich streben lassen, müssen wir gleichzeitig die Störamplitude gegen null streben lassen, damit die unseren Berechnungen zugrunde liegenden Annahmen nicht verletzt werden. Dadurch wird  $g(\Delta\omega, t)$  zusammengeschoben und ist nur noch bei  $\Delta\omega = 0$  von null verschieden. Die Wahrscheinlichkeit  $|c_\beta(t)|^2$  ist also nur dann von null verschieden, wenn  $|\omega_{\beta\alpha}| = \omega$ , d.h. wenn

$$\hbar\omega = |E_\beta - E_\alpha|. \quad (15.44)$$

Diese Bedingung wird *Bohrsche Frequenzbedingung* oder einfach Resonanzbedingung genannt.

### 15.2.2 Lösung für schwache, nicht-monochromatische Strahlung

Bisher haben wir angenommen, dass das Strahlungsfeld durch eine monochromatische elektromagnetische Welle beschrieben wird. Wir betrachten nun in diesem Abschnitt den Fall, in dem das Strahlungsfeld durch eine elektromagnetische Welle mit kontinuierlichem Spektrum beschrieben wird. Nach Gl. (15.40) ist der Beitrag  $d|c_\beta(t)|^2$  des Frequenzbereichs zwischen  $\omega$  und  $\omega + d\omega$  zu  $|c_\beta(t)|^2$  gegeben durch

$$d|c_\beta(t)|^2 \sim \frac{E_0(\omega)^2 q^2 |x_{\beta\alpha}|^2}{\hbar^2} \frac{\sin^2(\Delta\omega t/2)}{\Delta\omega^2} d\omega, \quad (15.45)$$

wobei die Amplitude  $E_0(\omega)$  neu von der Kreisfrequenz  $\omega$  abhängt. Die Gesamtwahrscheinlichkeit  $|c_\beta(t)|^2$  ergibt sich durch Integration über  $\omega$ . Dazu darf nach den Ausführungen am Ende des Abschnitts 15.2.1 das Amplitudenquadrat  $E_0^2(\omega)$  durch den festen Wert  $E_0^2(\omega_{\beta\alpha})$  ersetzt werden, wenn man annimmt, dass

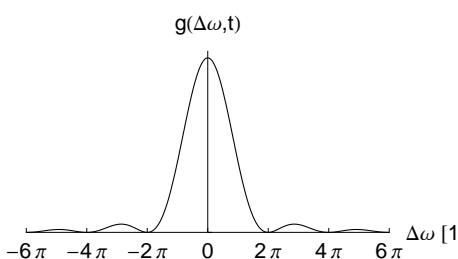


Abb. 15.3: Die Funktion  $g(\Delta\omega, t)$  als Funktion von  $\Delta\omega$  bei festem  $t$ .

die nichtmonochromatische Störung längere Zeit dauert. Es ergibt sich damit

$$\begin{aligned}
 |c_\beta(t)|^2 &= \int d|c_\beta(t)|^2 \\
 &\sim \frac{E_0(\omega_{\beta\alpha})^2 q^2 |x_{\beta\alpha}|^2}{\hbar^2} \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin^2(\Delta\omega t/2)}{\Delta\omega^2} d\Delta\omega}_{=\pi t/2} \\
 &= \frac{\pi E_0(\omega_{\beta\alpha})^2 q^2 |x_{\beta\alpha}|^2}{2\hbar^2} t.
 \end{aligned} \tag{15.46}$$

Die Wahrscheinlichkeit  $|c_\beta(t)|^2$  das Teilchen (Elektron) im Zustand  $\psi_\beta(x, y, z, t)$  anzutreffen ist also folglich proportional zur Zeit  $t$  und wir erhalten für die Übergangswahrscheinlichkeit  $W_{\alpha \rightarrow \beta}$  pro Zeiteinheit

$$W_{\alpha \rightarrow \beta} = \frac{|c_\beta(t)|^2}{t} = \frac{\pi E_0(\omega_{\beta\alpha})^2 q^2 |x_{\beta\alpha}|^2}{2\hbar^2}. \tag{15.47}$$

Es ist zu beachten, dass dieses einfache Resultat aufgrund der sehr vereinfachten Annahmen, die unserem Modell zugrunde liegen, zustande gekommen ist. In der Realität beobachtet man mit der Zeit oszillierende Wahrscheinlichkeiten  $|c_\alpha(t)|^2 \propto \cos^2(\Gamma t)$  und  $|c_\beta(t)|^2 \propto \sin^2(\Gamma t)$ , d.h. es tritt abwechselnd stimuliertes Emission und Absorption auf und die Besetzung der beiden Zustände  $\alpha$  und  $\beta$  wechselt hin und her.  $\Gamma$  bezeichnet dabei die Frequenz dieser Oszillation.

### 15.3 Auswahlregeln

Wie wir in Abschnitt 15.2.1 gesehen haben, ist der Übergang (elektrischer Dipolübergang) zwischen zwei Energieniveaus unter Emission oder Absorption eines Photons möglich, wenn das entsprechende Matrixelement nicht verschwindet, ansonsten ist er verboten. Eine allgemeine notwendige Bedingung für das Nichtverschwinden eines Matrixelements haben wir bereits in diesem Zusammenhang kennengelernt: Anfangs- und Endzustand müssen unterschiedliche Parität haben.

In diesem Abschnitt leiten wir nun die Auswahlregeln für den quantenmechanischen harmonischen Oszillator und das Wasserstoffatom her, d.h. die Bedingungen für das Nichtverschwinden der Matrixelemente.

#### 15.3.1 Auswahlregeln für den quantenmechanischen harmonischen Oszillator

Nach Abschnitt 10.2.4 ist der quantenmechanische harmonische Oszillator durch die Eigenfunktionen  $\psi_n(x, t)$  und die Energieniveawerte  $E_n$  charakterisiert, die gegeben sind durch

$$\psi_n(x, t) = u_n(x) e^{-iE_n t/\hbar}, \tag{15.48}$$

$$E_n = \hbar\omega \left( n + \frac{1}{2} \right), \tag{15.49}$$

wobei

$$u_n(x) = (2^n n! \sqrt{\pi} x_0 e^{-(x/x_0)^2/2} H_n(x/x_0)). \quad (15.50)$$

Aus Gl. (15.49) ist ersichtlich, dass der Abstand benachbarter Energieniveaus unabhängig von der Quantenzahl  $n$  ist und  $\hbar\omega$  beträgt. Ebenfalls ist ersichtlich, dass die Eigenfunktionen gerade Parität haben, wenn  $n$  gerade ist und ungerade Parität, wenn  $n$  ungerade ist. Nach der bisher notwendigen „Paritätsregel“ für das Nichtverschwinden eines Matrixelements wären also folglich die Frequenzen  $\omega, 3\omega, 5\omega, \dots$  für die emittierte bzw. absorbierte Strahlung zugelassen. Jedoch sollte sich bei sehr hohen Quantenzahlen  $n$  der quantenmechanische harmonische Oszillator wie ein klassischer harmonischer Oszillator verhalten und von diesem weiss man, dass er nur Strahlung der Frequenz  $\omega$  emittieren bzw. absorbieren kann. Aus diesem Grund ist zu vermuten, dass nur die Matrixelemente benachbarter Zustände nicht verschwinden. Die entsprechende Auswahlregel wäre dann  $\Delta n = \pm 1$ .

Wir überprüfen diese Vermutung, in dem wir das Matrixelement  $x_{n_2 n_1}$  für zwei beliebige Zustände  $u_{n_1}(x)$  und  $u_{n_2}(x)$  berechnen. Es gilt

$$x_{n_2 n_1} = \int_{-\infty}^{\infty} u_{n_2}^*(x) x u_{n_1}(x) dx. \quad (15.51)$$

Einsetzen von (15.50) ergibt

$$x_{n_2 n_1} = (2^{n_2+n_1} n_2! n_1! \pi x_0)^{-1/2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(x/x_0)^2} H_{n_2}(x/x_0) x H_{n_1}(x/x_0) dx. \quad (15.52)$$

Mit der Substitution  $y = x/x_0$  erhalten wir

$$x_{n_2 n_1} = (2^{n_2+n_1} n_2! n_1! \pi)^{-1/2} x_0 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-y^2} H_{n_2}(y) y H_{n_1}(y) dy. \quad (15.53)$$

Nach der Rekursionsformel (I.3) gilt

$$y H_{n_1}(y) = n_1 H_{n_1-1}(y) + \frac{1}{2} H_{n_1+1}(y). \quad (15.54)$$

Einsetzen in (15.53) ergibt

$$\begin{aligned} x_{n_2 n_1} &= (2^{n_2+n_1} n_2! n_1! \pi)^{-1/2} x_0 \left( n_1 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-y^2} H_{n_2}(y) H_{n_1-1}(y) dy \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-y^2} H_{n_2}(y) H_{n_1+1}(y) dy \right). \end{aligned} \quad (15.55)$$

Mit Hilfe der Orthogonalitätsrelation (I.7) wird klar, dass das Matrixelement  $x_{n_2 n_1}$  nur dann nicht verschwindet, wenn  $n_2 = n_1 - 1$  oder  $n_2 = n_1 + 1$  ist. Damit gilt:

Die Auswahlregel für elektrische Dipolübergänge zwischen den Energieniveaus beim quantenmechanischen harmonischen Oszillator lautet

$$\Delta n = \pm 1. \quad (15.56)$$

Wir berechnen nun das Matrixelement  $x_{n_2 n_1}$  für den Übergang  $n_1 = n+1 \rightarrow n_2 = n$ . Einsetzen in (15.55) liefert

$$\begin{aligned} x_{n,n+1} &= (2^{2n+1} n! (n+1)! \pi)^{-1/2} x_0 \left( (n+1) \int_{-\infty}^{\infty} e^{-y^2} H_n(y) H_{n+1}(y) dy \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-y^2} H_n(y) H_{n+2}(y) dy \right). \end{aligned} \quad (15.57)$$

Mit Hilfe der Orthogonalitätsrelation (I.7) lässt sich dieser Ausdruck berechnen. Insbesondere verschwindet der zweite Summand und wir erhalten

$$x_{n,n+1} = (2^{2n+1} n! (n+1)! \pi)^{-1/2} x_0 (n+1) \sqrt{\pi} 2^n n! = x_0 \sqrt{\frac{n+1}{2}}, \quad (15.58)$$

wobei  $x_0 = \sqrt{\hbar/(\omega m)}$ . Für den inversen Übergang  $n_1 = n \rightarrow n_2 = n+1$  ergibt sich der gleiche Ausdruck. Demzufolge zeigt das Matrixelement  $x_{n,n+1}$  des quantenmechanischen harmonischen Oszillators bzgl. der Quantenzahl  $n$  eine Wurzelabhängigkeit.

### 15.3.2 Auswahlregeln für Dipolübergänge im Wasserstoffatom

In den bisherigen Betrachtungen wurde angenommen, dass das elektrische Feld längs der x-Achse oszilliert. Im Beispiel des eindimensionalen quantenmechanischen harmonischen Oszillators haben wir deshalb die Oszillationsachse der Masse  $m$  mit der x-Achse gleichgesetzt und das entsprechende Matrixelement  $x_{\beta\alpha}$  bestimmt. Beim Wasserstoffatom handelt es sich nun um ein dreidimensionales System. Die Richtung des elektrischen Feldes wählen wir nicht mehr entlang der x-Achse, sondern wir unterscheiden allgemein die beiden Fälle linear polarisierte und zirkular polarisierte Strahlung. Im weiteren ist neu die Oszillation des Ladungsschwerpunkts längs der x-, y- und z-Achse zu betrachten. Entsprechend ist das zu betrachtende Matrixelement ein Vektor, dessen Komponenten gegeben sind durch

$$x_{\beta\alpha} = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} u_{\beta}^*(x, y, z) x u_{\alpha}(x, y, z) dV, \quad (15.59)$$

$$y_{\beta\alpha} = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} u_{\beta}^*(x, y, z) y u_{\alpha}(x, y, z) dV, \quad (15.60)$$

$$z_{\beta\alpha} = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} u_{\beta}^*(x, y, z) z u_{\alpha}(x, y, z) dV. \quad (15.61)$$

Wir vernachlässigen hier einfacheitshalber den Spin des Elektrons und können daher den Anfangszustand  $u_{\alpha}(x, y, z)$  des Wasserstoffatoms durch die drei Quan-

tenzahlen  $n$ ,  $l$  und  $m_l$  und den Endzustand  $u_\beta(x, y, z)$  durch die drei Quantenzahlen  $n'$ ,  $l'$  und  $m'_l$  charakterisieren. Entsprechend diesen drei Freiheitsgraden werden die Auswahlregeln aus drei Bedingungen bestehen.

Wir verwenden nun die Eigenfunktionen  $u_{n,l,m_l}(r, \vartheta, \varphi)$ , welche nach Gl. (11.86) gegeben sind durch

$$u_{n,l,m_l}(r, \vartheta, \varphi) = R_{n,l}(r)\Theta_{l,m_l}(\vartheta)\Phi_{m_l}(\varphi) \quad (15.62)$$

und berechnen entsprechend die Matrixelemente  $x_{\beta\alpha}$ ,  $y_{\beta\alpha}$  und  $z_{\beta\alpha}$  in Kugelkoordinaten. Mit den Transformationsregeln  $x = r \sin \vartheta \cos \varphi$ ,  $y = r \sin \vartheta \sin \varphi$  und  $z = r \cos \vartheta$  und dem Volumenelement  $dV = r^2 dr \sin \vartheta d\vartheta d\varphi$  erhalten wir

$$\begin{aligned} x_{\beta\alpha} &= \int_0^\infty R_{n',l'}(r)R_{n,l}(r)r^3 dr \int_0^\pi \Theta_{l',m'_l}(\vartheta)\Theta_{l,m_l}(\vartheta) \sin^2 \vartheta d\vartheta \\ &\quad \int_0^{2\pi} \Phi_{m'_l}^*(\varphi)\Phi_{m_l}(\varphi) \cos \varphi d\varphi, \end{aligned} \quad (15.63)$$

$$\begin{aligned} y_{\beta\alpha} &= \int_0^\infty R_{n',l'}(r)R_{n,l}(r)r^3 dr \int_0^\pi \Theta_{l',m'_l}(\vartheta)\Theta_{l,m_l}(\vartheta) \sin^2 \vartheta d\vartheta \\ &\quad \int_0^{2\pi} \Phi_{m'_l}^*(\varphi)\Phi_{m_l}(\varphi) \sin \varphi d\varphi, \end{aligned} \quad (15.64)$$

$$\begin{aligned} z_{\beta\alpha} &= \int_0^\infty R_{n',l'}(r)R_{n,l}(r)r^3 dr \int_0^\pi \Theta_{l',m'_l}(\vartheta)\Theta_{l,m_l}(\vartheta) \cos \vartheta \sin \vartheta d\vartheta \\ &\quad \int_0^{2\pi} \Phi_{m'_l}^*(\varphi)\Phi_{m_l}(\varphi)d\varphi. \end{aligned} \quad (15.65)$$

Wie bereits erwähnt unterscheiden wir nun die beiden Fälle linear und zirkular polarisierte Strahlung.

### Linear polarisierte Strahlung

Beim freien<sup>5</sup> Wasserstoffatom ist eine einzige Achse ausgezeichnet, die z-Achse. Sie ist durch das Experiment bestimmt, das man an den Atomen durchführt. Im Fall linear polarisierter Strahlung oszilliert das elektrische Feld entlang einer festen Achse und aufgrund den Voraussetzungen, die unserer Näherung zugrunde liegen, können wir es im Volumen, in dem sich das Elektron mit grosser Wahrscheinlichkeit aufhält, als homogen betrachten. Demzufolge ist bzgl. des elektrischen Feldes nur dessen Schwingungsachse ausgezeichnet. Aus diesem Grund ist die z-Achse parallel zum elektrischen Feld zu wählen. Folglich oszilliert der Ladungsschwerpunkt entlang der z-Achse, d.h. es ist nur die Komponente  $z_{\beta\alpha}$  des Matrixelements zu betrachten. Damit  $z_{\beta\alpha}$  nicht verschwindet, müssen alle drei Faktoren in (15.65) ungleich null sein. Wir betrachten diese nun einzeln:

- a) *Der erste Faktor (Radial-Abhängigkeit)*

Der erste Faktor enthält keine Auswahlregel.

---

<sup>5</sup>Unter einem freien Atom verstehen wir ein Atom, das nicht in ein Molekül oder in einen Kristall eingebaut ist.

b) *Der dritte Faktor (Azimutwinkel-Abhängigkeit)*

Nach (11.22) ist die Funktion  $\Phi_{m_l}(\varphi)$  gegeben durch

$$\Phi_{m_l}(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im_l \varphi}. \quad (15.66)$$

Somit ergibt sich für den dritten Faktor

$$\begin{aligned} \int_0^{2\pi} \Phi_{m'_l}^*(\varphi) \Phi_{m_l}(\varphi) d\varphi &= \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{i(-m'_l + m_l)\varphi} d\varphi \\ &= \begin{cases} 0, & m'_l \neq m_l, \\ 1, & m'_l = m_l. \end{cases} \end{aligned} \quad (15.67)$$

Demzufolge erhalten wir folgende notwendige Bedingung für einen elektrischen Dipolübergang bei linear polarisierter Strahlung

$$\Delta m_l = 0. \quad (15.68)$$

c) *Der zweite Faktor für  $m'_l = m_l$  (Polarwinkel-Abhängigkeit)*

Nach (11.36) ist die Funktion  $\Theta_{l,m_l}(\vartheta)$  gegeben durch

$$\Theta_{l,m_l}(\vartheta) = \underbrace{\frac{2l+1}{2} \left( \frac{(l-|m_l|)!}{(l+|m_l|)!} \right)^{1/2}}_{\equiv N_{l,m_l}} P_l^{m_l}(\cos \vartheta), \quad (15.69)$$

wobei wir den Vorfaktor mit  $N_{l,m_l}$  bezeichnen. Somit ergibt sich für den zweiten Faktor

$$\begin{aligned} \int_0^\pi \Theta_{l',m'_l}(\vartheta) \Theta_{l,m_l}(\vartheta) \cos \vartheta \sin \vartheta d\vartheta \\ = N_{l',m_l} N_{l,m_l} \int_0^\pi P_{l'}^{m_l}(\cos \vartheta) P_l^{m_l}(\cos \vartheta) \cos \vartheta \sin \vartheta d\vartheta \\ = N_{l',m_l} N_{l,m_l} \int_{-1}^1 P_{l'}^{m_l}(x) x P_l^{m_l}(x) dx, \end{aligned} \quad (15.70)$$

wobei wir im letzten Schritt die Substitution  $x = \cos \vartheta$  vorgenommen haben. Wir verwenden nun eine für die zugeordneten Legendre-Polynome  $P_l^{m_l}(x)$  geltende Rekursionsformel, welche gegeben ist durch

$$x P_l^{m_l}(x) = \frac{l+m_l}{2l+1} P_{l-1}^{m_l}(x) - \frac{l+1-m_l}{2l+1} P_{l+1}^{m_l}(x). \quad (15.71)$$

Einsetzen in (15.70) ergibt

$$\begin{aligned} \int_0^\pi \Theta_{l',m'_l}(\vartheta) \Theta_{l,m_l}(\vartheta) \cos \vartheta \sin \vartheta d\vartheta \\ = N_{l',m_l} N_{l,m_l} \left( \frac{l+m_l}{2l+1} \int_{-1}^1 P_{l'}^{m_l}(x) P_{l-1}^{m_l}(x) dx \right. \\ \left. - \frac{l+1-m_l}{2l+1} \int_{-1}^1 P_{l'}^{m_l}(x) P_{l+1}^{m_l}(x) dx \right). \end{aligned} \quad (15.72)$$

Mit Hilfe der Orthogonalitätsbedingung (11.35) für die zugeordneten Legendre-Polynome wird klar, dass dieser Ausdruck nur dann nicht verschwindet, wenn  $l' = l - 1$  oder  $l' = l + 1$ . Demzufolge erhalten wir folgende weitere notwendige Bedingung für einen elektrischen Dipolübergang bei linear polarisierter Strahlung

$$\Delta l = \pm 1. \quad (15.73)$$

Wir fassen zusammen:

Bei linear polarisierter einfallender Strahlung lauten die Auswahlregeln für einen elektrischen Dipolübergang beim Wasserstoffatom

$$\Delta m_l = 0, \quad (15.74)$$

$$\Delta l = \pm 1, \quad (15.75)$$

$$\Delta n \text{ beliebig}. \quad (15.76)$$

Es sei an dieser Stelle bemerkt, dass die Auswahlregeln  $\Delta m_l = 0$  und  $\Delta l = \pm 1$  für jedes kugelsymmetrische Potential gelten, da sie aus den Funktionen  $\Phi_{m_l}(\varphi)$  und  $\Theta_{l,m_l}(\vartheta)$  folgen.

### Zirkular polarisierte Strahlung

Betrachtet man eine Momentaufnahme der elektrischen Feldvektoren  $\vec{E}$  für zirkular polarisierte Wellen, so liegen diese auf einer Schraubenlinie (Helix). Bei einer rechtszirkularen Welle liegen die Spitzen der Vektoren auf einer Rechtsschraube und bei einer linkszirkularen Welle auf einer Linksschraube. Die ausgezeichnete Achse bei zirkularer Strahlung ist demzufolge parallel zur Ausbreitungsrichtung. Aus diesem Grund ist die z-Achse parallel zur Ausbreitungsrichtung zu wählen. Die Vektoren  $\vec{E}$  sind parallel zur xy-Ebene. In einer gegebenen Ebene  $z = \text{konstant}$  wird dann ein rotierender Vektor  $\vec{E}$  von konstantem Betrag  $E_0$  festgestellt. Blickt man der Welle entgegen, dann dreht sich  $\vec{E}$  bei der rechtszirkularen Welle im Uhrzeigersinn und bei der linkszirkularen Welle im Gegenuhzeigersinn (siehe Abb. 15.4).

Wir betrachten nun das Wasserstoffatom bei  $z = 0$  und setzen für die harmonisch oszillierenden Komponenten  $E_x$  und  $E_y$  des elektrischen Feldes  $\vec{E}$

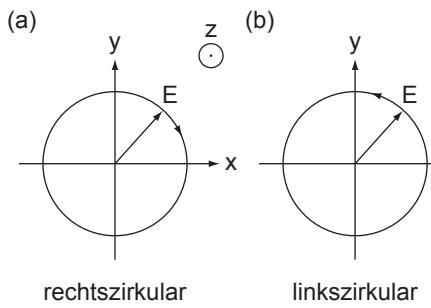


Abb. 15.4: Querschnitt einer (a) rechtszirkular und (b) linkszirkular polarisierten Welle für eine Welle mit Ausbreitungsrichtung entlang der positiven z-Achse: Der elektrische Feldvektor  $\vec{E}$  dreht sich im Uhrzeiger- bzw. Gegenuhzeigersinn.

für eine links- bzw. rechtszirkulare Welle, welche sich entlang der positiven z-Achse bewegt

$$E_x^\circlearrowleft = E_0 \cos(\omega t), E_y^\circlearrowleft = E_0 \sin(\omega t) \text{ bzw.} \quad (15.77)$$

$$E_x^\circlearrowright = E_0 \cos(\omega t), E_y^\circlearrowright = -E_0 \sin(\omega t). \quad (15.78)$$

Aus Symmetriegründen muss die Drehung von  $\vec{E}$  das Atom in einen nichtstationären Zustand bringen, bei dem der Erwartungswert des elektrischen Dipolmoments in der xy-Ebene liegt und bei konstantem Betrag rotiert. Wir nehmen nun an, dass die Bohrsche Frequenzbedingung (15.44) erfüllt sei. Dann gilt nach (15.35) bei gleichen Koeffizienten in der Linearkombination von Anfangs- und Endzustand für die linkszirkulare Welle

$$\langle qx \rangle = q|x_{\beta\alpha}| \cos(\omega_{\beta\alpha}t + \delta), \quad (15.79)$$

$$\langle qy \rangle = q|y_{\beta\alpha}| \sin(\omega_{\beta\alpha}t + \delta) = q|y_{\beta\alpha}| \cos(\omega_{\beta\alpha}t + \delta - \pi/2). \quad (15.80)$$

Der Phasenwinkel  $\delta$  soll dabei andeuten, dass die Drehung des Erwartungswerts des Dipolmoments nicht notwendigerweise in Phase ist mit der Drehung von  $\vec{E}$ . Aus Symmetriegründen müssen die Amplituden von  $\langle qx \rangle$  und  $\langle qy \rangle$  gleich sein und  $\langle qx \rangle$  und  $\langle qy \rangle$  sich als Realteil derselben komplexen Zahl darstellen lassen

$$\langle qx \rangle \text{ ist der Realteil von } qx_{\beta\alpha} e^{i(\omega_{\beta\alpha}t+\delta)}, \quad (15.81)$$

$$\langle qy \rangle \text{ ist der Realteil von } qy_{\beta\alpha} e^{i(\omega_{\beta\alpha}t+\delta)} e^{-i\pi/2} \quad (15.82)$$

und demzufolge ergibt sich für die linkszirkulare Welle die Bedingung  $x_{\beta\alpha} = -iy_{\beta\alpha}$ . Für die rechtszirkulare Welle erhält man analog die Bedingung  $x_{\beta\alpha} = iy_{\beta\alpha}$ . Eine notwendige Bedingung, dass nun  $x_{\beta\alpha}$  und  $y_{\beta\alpha}$  nicht verschwinden, ergibt sich aus (15.63) und (15.64). Die Integrale über  $r$  und  $\vartheta$  stimmen überein und wir können schreiben

$$x_{\beta\alpha} = C \int_0^{2\pi} \Phi_{m'_l}^*(\varphi) \Phi_{m_l}(\varphi) \cos \varphi d\varphi, \quad (15.83)$$

$$y_{\beta\alpha} = C \int_0^{2\pi} \Phi_{m'_l}^*(\varphi) \Phi_{m_l}(\varphi) \sin \varphi d\varphi \quad (15.84)$$

mit

$$C = \int_0^\infty R_{n',l'}(r) R_{n,l}(r) r^3 dr \int_0^\pi \Theta_{l',m'_l}(\vartheta) \Theta_{l,m_l}(\vartheta) \sin^2 \vartheta d\vartheta. \quad (15.85)$$

Einsetzen von (15.66) ergibt

$$\begin{aligned} x_{\beta\alpha} &= \frac{C}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{i(-m'_l+m_l)\varphi} \frac{e^{i\varphi} + e^{-i\varphi}}{2} d\varphi \\ &= \frac{C}{4\pi} \int_0^{2\pi} \left( e^{i(-m'_l+m_l+1)\varphi} + e^{i(-m'_l+m_l-1)\varphi} \right) d\varphi, \end{aligned} \quad (15.86)$$

$$\begin{aligned} y_{\beta\alpha} &= \frac{C}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{i(-m'_l+m_l)\varphi} \frac{e^{i\varphi} - e^{-i\varphi}}{2i} d\varphi \\ &= \frac{C}{4\pi i} \int_0^{2\pi} \left( e^{i(-m'_l+m_l+1)\varphi} - e^{i(-m'_l+m_l-1)\varphi} \right) d\varphi. \end{aligned} \quad (15.87)$$

Demzufolge existieren nur zwei Fälle, für die  $x_{\beta\alpha}$  und  $y_{\beta\alpha}$  nicht verschwinden

$$-m'_l + m_l + 1 = 0 \Rightarrow \Delta m_l = +1, \quad (15.88)$$

$$-m'_l + m_l - 1 = 0 \Rightarrow \Delta m_l = -1. \quad (15.89)$$

$\Delta m_l = +1$  entspricht  $x_{\beta\alpha} = iy_{\beta\alpha}$ , d.h. einer rechtszirkularen Welle, die sich längs der z-Achse fortpflanzt und  $\Delta m_l = -1$  entspricht  $x_{\beta\alpha} = -iy_{\beta\alpha}$ , d.h. einer linkszirkularen Welle, die sich längs der z-Achse fortpflanzt.

Analog zum linear polarisierten Fall ergeben sich die weiteren Auswahlregeln zu  $\Delta l = \pm 1$  und  $\Delta n$  beliebig.

Wir fassen zusammen:

Bei zirkular polarisierter einfallender Strahlung lauten die Auswahlregeln für einen elektrischen Dipolübergang beim Wasserstoffatom

$$\Delta m_l = \pm 1, \quad (15.90)$$

$$\Delta l = \pm 1, \quad (15.91)$$

$$\Delta n \text{ beliebig}. \quad (15.92)$$

## 15.4 Zusammenfassung

- In quantenmechanischen Systemen wird das Auftreten von Übergängen zwischen einzelnen Energieniveaus durch sogenannte Auswahlregeln bestimmt. Diese geben Auskunft, ob ein Übergang zwischen zwei Energieniveaus unter (spontaner oder stimulierter) Emission oder Absorption eines Photons möglich ist oder nicht. Spontane Emission röhrt von der Wechselwirkung des Systems mit den Vakuumfluktuationen des elektromagnetischen Feldes, stimulierte Emission und Absorption von der Wechselwirkung des Systems mit einer externen elektromagnetischen Welle (Strahlungsfeld).
- Nach den Regeln der klassischen Elektrodynamik strahlt eine oszillierende Ladungsverteilung elektromagnetische Strahlung ab. Ein System, das sich in einem stationären Zustand  $\psi_S(x, y, z, t)$  befindet und daher eine von der Zeit unabhängige Ladungsdichte  $\rho(x, y, z, t) = q|\psi_S(x, y, z, t)|^2$  besitzt, würde daher keine elektromagnetische Strahlung aussenden. Jedoch existieren sowohl beim quantenmechanischen harmonischen Oszillator als auch beim Wasserstoffatom nichtstationäre Zustände, welche oszillierenden Ladungsverteilungen entsprechen und Aussendung von elektromagnetischer Strahlung zur Folge haben.
- Ein quantenmechanisches System kann in einem externen Strahlungsfeld seinen Zustand aufgrund stimulierter Emission oder Absorption wechseln. Diese beiden Vorgänge lassen sich durch ein einfaches semiklassisches Modell beschreiben: Ein Teilchen der Ladung  $q$ , beschrieben durch

den Hamilton-Operator  $\hat{H} = -\hbar^2/2m\Delta + V(x, y, z)$ , kann die beiden stationären Zustände  $\psi_\alpha(x, y, z, t) = u_\alpha(x, y, z)e^{-iE_\alpha t/\hbar}$  und  $\psi_\beta(x, y, z, t) = u_\beta(x, y, z)e^{-iE_\beta t/\hbar}$  einnehmen (Zwei-Niveau-Näherung) und befindet sich in einem externen Strahlungsfeld, beschrieben durch eine klassische ebene längs der x-Achse polarisierte elektromagnetische Welle. Der Einfluss des Magnetfelds wird dabei vernachlässigt und das elektrische Feld als homogen betrachtet. Diese Wechselwirkung mit dem Strahlungsfeld kann derart betrachtet werden, dass dem zeitlich konstanten Potential  $V$ , welches die Energieniveaus des Quantensystems bestimmt, ein zeitlich oszillierendes Störpotential  $V'(x, t) = -qE_0x \cos(\omega t)$  überlagert wird. Durch die Störung geht das Teilchen in den Zustand  $\psi(x, y, z, t) = c_\alpha\psi_\alpha(x, y, z, t) + c_\beta\psi_\beta(x, y, z, t)$  über, wobei  $|c_\alpha|^2 + |c_\beta|^2 = 1$ .

- Für schwache, streng monochromatische Strahlung ergibt sich mit Hilfe der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung für die Wahrscheinlichkeit  $|c_\beta(t)|^2$  das Resultat  $|c_\beta(t)|^2 \sim E_0^2 q^2 |x_{\beta\alpha}|^2 / \hbar^2 \sin^2(\Delta\omega t/2) / \Delta\omega^2$ , wobei  $x_{\beta\alpha} = \int u_\beta^*(x, y, z) x u_\alpha(x, y, z) dV$  Matrixelement des Übergangs  $\alpha \rightarrow \beta$  für längs der x-Achse polarisierter elektromagnetischer Strahlung genannt wird. Dabei gilt die Regel: Wenn das Matrixelement  $x_{\beta\alpha}$  endlich ist, dann ist der Übergang erlaubt und wenn es verschwindet, dann ist er verboten. Eine genauere Analyse liefert für Existenz des Übergangs die zusätzliche Bedingung (Bohrsche Frequenzbedingung)  $\hbar\omega = |E_\beta - E_\alpha|$ , d.h. die Frequenz des Strahlungsfelds  $\omega$  multipliziert mit dem Planckschen Wirkungsquantum muss der Energiedifferenz der beiden beteiligten Energieniveaus entsprechen. Dieses Resultat gilt sowohl für die Absorption als auch die (stimulierte) Emission, was bedeutet, dass diese beiden Vorgänge mit gleicher Wahrscheinlichkeit auftreten.
- Für schwache, nicht-monochromatische Strahlung ergibt sich eine zur Zeit proportionale Wahrscheinlichkeit  $|c_\beta(t)|^2 \sim \pi E_0 (\omega_{\beta\alpha})^2 q^2 |x_{\beta\alpha}|^2 / (2\hbar^2) t$ . Es ist jedoch zu beachten, dass dieses einfache Resultat aufgrund der sehr vereinfachten Annahmen, die unserem Modell zugrunde liegen, zustande gekommen ist. In der Realität beobachtet man mit der Zeit oszillierende Wahrscheinlichkeiten  $|c_\alpha(t)|^2 \propto \cos^2(\Gamma t)$  und  $|c_\beta(t)|^2 \propto \sin^2(\Gamma t)$ , d.h. es tritt abwechselnd stimulierte Emission und Absorption auf und die Besetzung der beiden Zustände  $\alpha$  und  $\beta$  wechselt hin und her.  $\Gamma$  bezeichnet dabei die Frequenz dieser Oszillation.
- Die Auswahlregeln werden durch die Bedingung, dass die entsprechenden Matrixelemente nicht verschwinden dürfen, festgelegt. Für den quantenmechanischen harmonischen Oszillator ergibt sich die Bedingung  $\Delta n = \pm 1$ , d.h. es sind nur Übergänge zwischen benachbarten Zuständen zulässig. Beim Wasserstoffatom ist für die Bestimmung der Auswahlregeln zwischen linear polarisierter und zirkular polarisierter Strahlung zu unterscheiden. Für linear polarisierte Strahlung ergeben sich die Bedingungen  $\Delta m_l = 0$ ,  $\Delta l = \pm 1$  und  $\Delta n$  beliebig und für zirkular polarisierte Strahlung  $\Delta m_l = \pm 1$ ,  $\Delta l = \pm 1$  und  $\Delta n$  beliebig.

# Kapitel 16

## Mehrelektronenatome

Bisher haben wir uns vorwiegend mit der quantenmechanischen Beschreibung des einfachsten Atoms, des Wasserstoffatoms, beschäftigt und teilweise diese Betrachtungen auf andere Systeme, in denen ein einzelnes Elektron um einen positiven Kern kreist, erweitert. In diesem Kapitel widmen wir uns nun Atomen mit mehreren Elektronen. Eine exakte Lösung der Schrödinger-Gleichung ist zwar für das Heliumatom (zwei Elektronen) unter gewissen Annahmen möglich, jedoch für Atome mit mehr als zwei Elektronen aussichtslos. Es existieren aber diverse Näherungslösungen bzw. daraus abgeleitete angenäherte Modelle für Mehrelektronenatome. Wir beschäftigen uns hier mit einem der einfachsten Modelle, dem *Schalenmodell*, welches sich direkt aus der Verallgemeinerung der Resultate des Wasserstoffatoms ergibt.

Als erstes befassen wir uns mit der Wellenfunktion von Mehrelektronenatomen. In diesem Zusammenhang formulieren wir das vierte Postulat der Quantenmechanik und gehen auf die sogenannte *Austauschsymmetrie* ein. Anschließend folgt das Pauli-Prinzip und die Klassifizierung von Teilchen (Elementarteilchen, Atome, Moleküle, ...) in Fermionen und Bosonen. Ausgehend von diesen Gesetzen befassen wir uns dann mit dem Aufbau von Mehrelektronenatomen. Wir betrachten die Besetzung der elektronischen Zustände, die Berechnung von Gesamtbahndrehimpuls, Gesamtspin und Gesamtdrehimpuls, sowie die Bestimmung des Grundzustands aufgrund der sogenannten *Hundschen Regeln*.

### 16.1 Die Wellenfunktion von Mehrelektronenatomen

#### 16.1.1 Das vierte Postulat der Quantenmechanik

Für die Wellenfunktion  $\psi$  von nichtwechselwirkenden Teilchen, beispielsweise für ein Mehrelektronenatom, gilt das folgende Postulat:

**Postulat 4** Die Wellenfunktion  $\psi(1, 2, 3, \dots, n)$  eines Systems aus  $n$  nichtunterscheidbaren, nicht-wechselwirkenden Teilchen wird durch ein (Tensor-)Produkt der Wellenfunktionen  $\psi(i)$  der einzelnen Teilchen beschrieben

$$\psi(1, 2, \dots, n) = \psi(1)\psi(2)\psi(3) \cdot \dots \cdot \psi(n). \quad (16.1)$$

### 16.1.2 Die Austauschsymmetrie

Die sogenannte Austauschsymmetrie präzisiert die Eigenschaften der Mehrteilchenwellenfunktion (16.1) bzgl. der Vertauschung von Teilchen bzw. ihrer Indizes.

#### Illustration der Austauschsymmetrie an einem Zweielektronensystem ohne Spin

Wir betrachten zwei Elektronen (ohne Spin) am Ort  $\vec{r}_1 = (x_1, y_1, z_1)$  und  $\vec{r}_2 = (x_2, y_2, z_2)$ , die sich im Coulomb-Feld eines Atomkerns der Ladung  $+Ze$  bewegen (siehe Abb. 16.1). Der Kern wird als fest betrachtet und befindet sich im Ursprung des Koordinatensystems. Die potentielle Energie der Elektronen setzt sich zusammen aus der potentiellen Energie  $V_1(\vec{r}_1)$  und  $V_2(\vec{r}_2)$  im Coulomb-Feld des Atomkerns

$$V_1(\vec{r}_1) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} \text{ mit } r_1 = |\vec{r}_1|, \quad (16.2)$$

$$V_2(\vec{r}_2) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} \text{ mit } r_2 = |\vec{r}_2| \quad (16.3)$$

und der potentiellen Energie  $V_{12}(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)$  der Coulomb-Wechselwirkung zwischen den beiden Elektronen

$$V_{12}(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \text{ mit } r_{12} = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|. \quad (16.4)$$

Die kinetische Energie  $E_{\text{kin}}^{(1)}$  und  $E_{\text{kin}}^{(2)}$  der beiden Elektronen ist gegeben durch

$$E_{\text{kin}}^{(1)} = \frac{1}{2m} (p_{x_1}^2 + p_{y_1}^2 + p_{z_1}^2), \quad (16.5)$$

$$E_{\text{kin}}^{(2)} = \frac{1}{2m} (p_{x_2}^2 + p_{y_2}^2 + p_{z_2}^2). \quad (16.6)$$

Demzufolge lautet die Hamilton-Funktion  $H$  für das Zweielektronensystem

$$\begin{aligned} H &= E_{\text{kin}}^{(1)} + E_{\text{kin}}^{(2)} + V_1(\vec{r}_1) + V_2(\vec{r}_2) + V_{12}(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \\ &= \frac{1}{2m} (p_{x_1}^2 + p_{y_1}^2 + p_{z_1}^2) + \frac{1}{2m} (p_{x_2}^2 + p_{y_2}^2 + p_{z_2}^2) \\ &\quad - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}. \end{aligned} \quad (16.7)$$

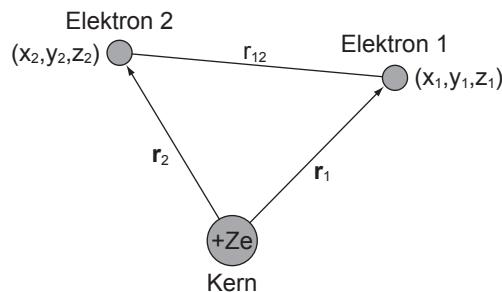


Abb. 16.1: Zwei Elektronen am Ort  $\vec{r}_1 = (x_1, y_1, z_1)$  und  $\vec{r}_2 = (x_2, y_2, z_2)$  im Coulomb-Feld eines sich im Ursprung des Koordinatensystems befindenden Atomkerns der Ladung  $+Ze$ .

Der entsprechende Hamilton-Operator  $\hat{H}$  ist gegeben durch

$$\begin{aligned}\hat{H} = & -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2} \right) - \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_2^2} \right) \\ & - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}.\end{aligned}\quad (16.8)$$

Dieser Hamilton-Operator  $\hat{H}$  wirkt auf die Wellenfunktion  $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t)$ , welche den Zustand des Zweiteilchensystems beschreibt, wobei  $|\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t)|^2$  die Wahrscheinlichkeit ist, das Elektron 1 zur Zeit  $t$  im Volumenelement  $dV_1 = dx_1 dy_1 dz_1$  am Ort  $\vec{r}_1$  und gleichzeitig das Elektron 2 im Volumenelement  $dV_2 = dx_2 dy_2 dz_2$  am Ort  $\vec{r}_2$  anzutreffen. Da die potentielle Energie  $V_1(\vec{r}_1) + V_2(\vec{r}_2) + V_{12}(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)$  die Zeit  $t$  nicht explizit enthält, existieren stationäre Zustände, d.h. es gilt

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t) = u(\vec{r}_1, \vec{r}_2) e^{-iEt/\hbar}, \quad (16.9)$$

wobei  $u(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  Lösung der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung

$$\begin{aligned}-\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2} \right) u(\vec{r}_1, \vec{r}_2) - \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_2^2} \right) u(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \\ + \left( -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right) u(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = Eu(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\end{aligned}\quad (16.10)$$

ist. Das Lösen dieser Gleichung ist erheblich erschwert durch den Wechselwirkungsterm  $V_{12}(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)$ . Aus diesem Grund ist auch das Postulat 4 nicht anwendbar, da die beiden Elektronen nicht unabhängig voneinander sind. Wir werden hier diese Wechselwirkung vernachlässigen. In dieser Näherung ist dann der Hamilton-Operator als Summe zweier unabhängiger Hamilton-Operatoren darstellbar. Jedes Elektron hat dann seine eigene Schrödinger-Gleichung mit den Lösungen  $u_a(\vec{r}_1)$  bzw.  $u_b(\vec{r}_2)$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2} \right) u_a(\vec{r}_1) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} u_a(\vec{r}_2) = E_a u_a(\vec{r}_1), \quad (16.11)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_2^2} \right) u_b(\vec{r}_2) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} u_b(\vec{r}_1) = E_b u_b(\vec{r}_2). \quad (16.12)$$

Die Gesamtwellenfunktion  $u(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  lässt sich dann in Übereinstimmung mit Postulat 4 als Produkt der beiden Funktionen  $u_a(\vec{r}_1)$  und  $u_b(\vec{r}_2)$  schreiben und gehört zum Energiewert  $E = E_a + E_b$ .  $u_a(\vec{r}_1)$  und  $u_b(\vec{r}_2)$  sind dabei gegeben durch die Eigenfunktionen  $u_{n,l,m_l}(r, \vartheta, \varphi)$  des Wasserstoffatoms.

Jedoch folgt aus der Unschärferelation, dass man die Bewegung eines Elektrons nicht genau verfolgen kann. Als Konsequenz ergibt sich daraus, dass man die beiden Elektronen im betrachteten Atom nicht auseinanderhalten bzw. unterscheiden kann. Das hat zur Folge, dass sich bei der Vertauschung der beiden Elektronen, repräsentiert durch die Vertauschung der beiden Indizes 1 und 2, die Wahrscheinlichkeitsdichte  $|u(\vec{r}_1, \vec{r}_2)|^2$  nicht ändern darf. Dies ist die Forderung der *Austauschsymmetrie*.

Die Produktwellenfunktion  $u_a(\vec{r}_1)u_b(\vec{r}_2)$  erfüllt diese Forderung nicht, denn  $u_a(\vec{r}_2)u_b(\vec{r}_1)$  ist nicht die selbe Funktion wie  $u_a(\vec{r}_1)u_b(\vec{r}_2)$ , es sei denn die Quantenzahlen  $n_a, l_a, m_{la}$  stimmen paarweise mit den Quantenzahlen  $n_b, l_b, m_{lb}$  überein. Andererseits ist in der Näherung  $V_{12}(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) = 0$  die Produktwellenfunktion  $u_a(\vec{r}_2)u_b(\vec{r}_1)$  mit vertauschten Indizes 1 und 2 auch eine Eigenfunktion des Hamilton-Operators  $\hat{H}$  zum selben Eigenwert  $E = E_a + E_b$ . Diese Tatsache können wir zur Konstruktion von Eigenfunktion ausnützen, welche die Austauschsymmetrie erfüllen und den Zustand des Zweielektronensystems beschreiben, indem wir Linearkombinationen von  $u_a(\vec{r}_1)u_b(\vec{r}_2)$  und  $u_a(\vec{r}_2)u_b(\vec{r}_1)$  bilden. Diese sind nach Satz 9.4 wiederum Eigenfunktionen von  $\hat{H}$  zum selben Eigenwert  $E = E_a + E_b$ . Es ergeben sich dann die beiden folgenden normierten Linearkombinationen der Produktwellenfunktionen  $u_a(\vec{r}_1)u_b(\vec{r}_2)$  und  $u_a(\vec{r}_2)u_b(\vec{r}_1)$ , welche der Forderung der Austauschsymmetrie genügen

$$u_S(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (u_a(\vec{r}_1)u_b(\vec{r}_2) + u_a(\vec{r}_2)u_b(\vec{r}_1)), \quad (16.13)$$

$$u_A(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (u_a(\vec{r}_1)u_b(\vec{r}_2) - u_a(\vec{r}_2)u_b(\vec{r}_1)), \quad (16.14)$$

wobei die *symmetrische* Linearkombination  $u_S(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  bei der Vertauschung der beiden Indizes 1 und 2 unverändert bleibt und die *antisymmetrische* Linearkombination  $u_A(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  nur das Vorzeichen wechselt. Demzufolge bleiben  $|\psi_S(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t)|^2 = |u_S(\vec{r}_1, \vec{r}_2)|^2$  und  $|\psi_A(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t)|^2 = |u_A(\vec{r}_1, \vec{r}_2)|^2$  bei der Vertauschung der Indizes 1 und 2 unverändert und die Forderung der Austauschsymmetrie ist gewährleistet.

Wir weisen an dieser Stelle darauf hin, dass in der Realität aufgrund des Pauli-Prinzips (siehe Abschnitt 16.2) für Elektronen nicht beide Möglichkeiten (16.13) und (16.14), d.h. symmetrische und antisymmetrische Wellenfunktion, zugelassen sind, sondern Elektronen eine antisymmetrische Wellenfunktion haben müssen.

### Allgemeine Formulierung der Austauschsymmetrie

Die Forderung der Austauschsymmetrie muss auch im Fall von zwei wechselwirkender Elektronen erfüllt sein, denn diese lassen sich genau so wenig unterscheiden wie unabhängige Elektronen. Allerdings kann man dann nicht mehr mit den im vorangegangen Abschnitt benützten Produktwellenfunktionen operieren. Ebenfalls sind auch noch die Spinkoordinaten  $\sigma_1$  und  $\sigma_2$  in die Wellenfunktion einzubeziehen. Die Gesamtwellenfunktion inkl. Spin muss dann entweder symmetrisch oder antisymmetrisch sein, wenn die Forderung der Austauschsymmetrie erfüllt sein soll bzw. ist, wie erwähnt, für Elektronen (mit Spin) nach dem Pauli-Prinzip (siehe Abschnitt 16.2) nur eine antisymmetrische Gesamtwellenfunktion zugelassen.

Zum Abschluss dieses Abschnitts formulieren wir die Forderung der Austauschsymmetrie allgemein:

Die Wellenfunktion  $\psi(1, 2, \dots, n)$  eines Systems aus  $n$  (wechselwirkenden) Teilchen (Elektronen) erfüllt die *Austauschsymmetrie*, wenn beim beliebigen Tausch zweier Teilchen (Elektronen) die Wahrscheinlichkeitsdichte  $|\psi(1, 2, \dots, n)|^2$  unverändert bleibt.

Es sei bemerkt, dass diese Forderung der Austauschsymmetrie auch in diesem allgemeinen Fall durch die Konstruktion von symmetrischen (bleiben unverändert bei der Vertauschung zweier Teilchen) und antisymmetrischen (ändern das Vorzeichen bei der Vertauschung zweier Teilchen) Wellenfunktionen erfüllt werden kann. Wir weisen zudem darauf hin, dass die Existenz von symmetrischen und antisymmetrischen Wellenfunktionen sich in der Klassifizierung der Teilchen in Fermionen und Bosonen widerspiegelt (siehe Abschnitt 16.3).

## 16.2 Das Pauli-Prinzip

Wolfgang Pauli formulierte 1925 das berühmte *Pauli-Prinzip*, auch *Paulisches Ausschlussprinzip* genannt. Es lautet folgendermassen:

Ein System von Elektronen wird durch eine antisymmetrische Wellenfunktion beschrieben.

Diese allgemeine und abstrakte Formulierung wird anschaulicher, wenn man sie auf das in Abschnitt 16.1.2 betrachtete Beispiel von zwei Elektronen anwendet, deren Wechselwirkung vernachlässigt wird. Nach dem Pauli-Prinzip wird dieses System durch die antisymmetrische Wellenfunktion  $u_A(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  beschrieben, welche nach (16.14) gegeben ist durch

$$u_A(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (u_a(\vec{r}_1)u_b(\vec{r}_2) - u_a(\vec{r}_2)u_b(\vec{r}_1)). \quad (16.15)$$

Diese Funktion verschwindet, wenn  $u_a(\vec{r})$  und  $u_b(\vec{r})$  die selbe Funktion darstellen, d.h. wenn die vier Quantenzahlen  $n_a, l_a, m_{l_a}$  und  $m_{s_a}$  des einen Elektrons mit den entsprechenden vier Quantenzahlen  $n_b, l_b, m_{l_b}$  und  $m_{s_b}$  des anderen Elektrons übereinstimmen. Dies bedeutet, dass ein solcher Zustand des Zweielektronensystems nicht vorkommt.

Diese Beobachtung lässt sich auf ein System bestehend aus beliebig vielen Elektronen verallgemeinern. Daraus ergibt sich folgende alternative Formulierung des Pauli-Prinzips:

Die Elektronenzustände eines Atoms können mit Elektronen nur so besetzt werden, dass nie zwei oder mehr Elektronen in allen Quantenzahlen übereinstimmen.

Das Pauli-Prinzip in dieser Formulierung werden wir uns bei der Betrachtung des Atomaufbaus von Mehrelektronenatomen (siehe Abschnitt 16.4) zunutze machen.

### 16.3 Fermionen und Bosonen

Aufgrund von experimentellen Ergebnissen lassen sich im Allgemeinen Teilchen in zwei Sorten unterteilen, *Fermionen* und *Bosonen*, die folgendermassen definiert sind:

**Definition 16.1** *Wir unterscheiden die beiden folgenden Teilchentypen:*

- a) *Teilchen mit halbzahligem Spin ( $s = 1/2, 3/2, 5/2, \dots$ ) wie zum Beispiel Elektronen, Protonen und Neutronen werden **Fermionen** genannt und werden durch eine antisymmetrische Wellenfunktion beschrieben. Fermionen erfüllen das Pauli-Prinzip.*
- b) *Teilchen mit ganzzahligem Spin ( $s = 0, 1, 2, \dots$ ) wie zum Beispiel Photonen,  $\alpha$ -Teilchen und Helium-Atome werden **Bosonen** genannt und werden durch eine symmetrische Wellenfunktion beschrieben. Bosonen unterliegen nicht dem Pauli-Prinzip.*

Neben den Elementarteilchen<sup>1</sup> (Elektronen, Protonen und Neutronen) mit Spin  $s = 1/2$  existieren viele Atomkerne mit halbzahligem Spin zwischen  $s = 1/2$  und  $s = 9/2$ . Die Quantenzahl  $m_s$  kann dann jeweils alle halbzahligen Werte zwischen  $-s$  und  $+s$  annehmen. Ebenfalls gibt es auch einige Atomkerne mit ganzzahligem Spin zwischen  $s = 0$  und  $s = 6$ . Entsprechend kann in diesem Fall die Quantenzahl  $m_s$  alle ganzzahligen Werte zwischen  $-s$  und  $+s$  annehmen.

### 16.4 Der Aufbau von Mehrelektronenatomen

Wir kommen nun zu einer qualitativen Betrachtung des Aufbaus von Mehrelektronenatomen anhand des *Schalenmodells*. Wie in der Einleitung erwähnt, ergibt sich dieses einfachste Modell direkt aus den Resultaten der Berechnungen zum Wasserstoffatom.

Die Zustände der Elektronen werden ausgehend vom Wasserstoffatommodell durch die vier Quantenzahlen  $n, l, m_l$  und  $m_s$  beschrieben, für die gilt

$$n = 1, 2, 3, \dots, \quad (16.16)$$

$$l = 0, 1, 2, \dots, n - 1, \quad (16.17)$$

$$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l, \quad (16.18)$$

$$m_s = \pm 1/2. \quad (16.19)$$

Alle Zustände, die zu einer festen Hauptquantenzahl  $n$  gehören, bilden dabei eine *Schale*, alle Zustände, die zu einer festen Bahndrehimpulsquantenzahl  $l$  gehören, bilden eine *Unterschale*. In einer Unterschale hat es demzufolge Platz für  $(2s+1)(2l+1) = 2(2l+1)$  Elektronen und in einer Schale für  $\sum_{l=0}^{n-1} 2(2l+1) = 2n^2$  Elektronen.

---

<sup>1</sup>Aus heutiger Sicht gelten die Teilchen, welche im Standardmodell der Teilchenphysik aufgeführt sind als Elementarteilchen. Im Rahmen dieses Buchs, sind jedoch die Elektronen, Protonen und Neutronen die kleinsten Bestandteile der Atome und aus diesem Grund fassen wir diese drei Teilchen unter dem Namen Elementarteilchen zusammen.

Wir kommen nun zur Besetzung der Elektronenzustände und damit der Schalen und Unterschalen von Atomen durch Elektronen. Diese erfolgt nach zwei Prinzipien:

1. Pauli-Prinzip (siehe Abschnitt 16.2): Die Elektronenzustände eines Atoms können mit Elektronen nur so besetzt werden, dass nie zwei oder mehr Elektronen in allen Quantenzahlen übereinstimmen.
2. Ein Atom nimmt einen stabilen Zustand ein, wenn seine Gesamtenergie minimal ist.

Für die Angabe der Besetzung der Elektronenzustände und damit zur Charakterisierung des Elektronenzustands eines Atoms verwendet man die folgende Notation: Man gibt die Hauptquantenzahl  $n$  gefolgt von der Bahndrehimpulsquantenzahl  $l$ , bezeichnet durch den zugehörigen Buchstaben, in Klammern an und hochgestellt die Anzahl Elektronen, welche sich in dieser Unterschale befinden. Zum Beispiel gilt für das Natriumatom die Elektronenkonfiguration  $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^1$ , d.h. es befinden sich jeweils zwei Elektronen in der  $1s$ - und  $2s$ -Unterschale, sechs Elektronen in der  $2p$ -Unterschale und ein Elektron in der  $3s$ -Unterschale.

#### 16.4.1 Das Periodensystem der Elemente

Wir betrachten nun ausgehend vom Wasserstoffatom die Atome des Periodensystems (siehe Abb. 7.3), indem wir die Elektronenzustände schrittweise nach den oben genannten Regeln mit Elektronen besetzen.

Bis zu Argon mit der Ordnungszahl 18 (Ende Periode<sup>2</sup> III) werden die Zustände der Reihe nach besetzt, d.h. das Füllen der Unterschalen erfolgt in der Reihenfolge  $1s$ ,  $2s$ ,  $2p$ ,  $3s$  und  $3p$  (siehe Tab. 16.1).

Anschliessend erfolgt eine erste Ausnahme. Da die  $4s$ -Unterschale energetisch tiefer liegt als die  $3d$ -Unterschale, werden die nächsten beiden Elektronen in der  $4s$ -Unterschale untergebracht (Kalium und Calcium). Es folgt dann mit kleinen Ausnahmen die Besetzung der  $3d$ -Unterschale mit zehn weiteren Elektronen (Scandium bis Zink). Damit sind alle Zustände mit  $n = 3$  besetzt und die nächsten sechs Elektronen finden in der  $4p$ -Unterschale Platz (Gallium bis Krypton). Somit ist die IV. Periode abgeschlossen.

Die V. Periode wird analog zur IV. Periode mit Elektronen gefüllt: Zwei Elektronen finden in der  $5s$ -Unterschale (Rubidium und Strontium) Platz, mit kleinen Ausnahmen zehn Elektronen in der  $4d$ -Unterschale (Yttrium bis Cadmium) und sechs Elektronen in der  $5p$ -Unterschale (Indium bis Xenon).

Zum Start der VI. Periode werden zwei Elektronen in der  $6s$ -Unterschale platziert (Cäsium und Barium). Dann folgen mit kleinen Ausnahmen vierzehn Elektronen in der  $4f$ -Unterschale (Lanthan bis Ytterbium) und zehn Elektronen in der  $5d$ -Unterschale (Lutetium bis Quecksilber) und zum Abschluss der VI. Periode sechs Elektronen in der  $6p$ -Unterschale (Thallium bis Radon).

---

<sup>2</sup>Die Reihen des Periodensystems werden Perioden und die Spalten Gruppen und Nebengruppen genannt (siehe Abschnitt 7.3).

Ordnungszahl ( $Z$ )	Symbol	Bezeichnung	Elektronenkonfiguration
1	H	Wasserstoff	$(1s)^1$
2	He	Helium	$(1s)^2$
3	Li	Lithium	$(1s)^2(2s)^1$
4	Be	Beryllium	$(1s)^2(2s)^2$
5	B	Bor	$(1s)^2(2s)^2(2p)^1$
6	C	Kohlenstoff	$(1s)^2(2s)^2(2p)^2$
7	N	Stickstoff	$(1s)^2(2s)^2(2p)^3$
8	O	Sauerstoff	$(1s)^2(2s)^2(2p)^4$
9	F	Fluor	$(1s)^2(2s)^2(2p)^5$
10	Ne	Neon	$(1s)^2(2s)^2(2p)^6$
11	Na	Natrium	$(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^1$
12	Mg	Magnesium	$(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2$
13	Al	Aluminium	$(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^1$
14	Si	Silicium	$(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^2$
15	P	Phosphor	$(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^3$
16	S	Schwefel	$(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^4$
17	Cl	Chlor	$(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^5$
18	Ar	Argon	$(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6$

Tab. 16.1: Die Elektronenkonfigurationen der Atome mit Ordnungszahlen 1 - 18 des Periodensystems.

Die Besetzung der Elektronenzustände in der VII. und damit letzten Periode erfolgt nach dem selben Muster wie bei der VI. Periode. Die  $7s$ -Unterschale wird mit zwei Elektronen gefüllt (Francium und Radium), die  $5f$ -Unterschale mit vierzehn (Actinium bis Lawrencium), die  $6d$ -Unterschale mit zehn (Rutherfordium bis Copernicium) und die  $7p$ -Unterschale mit sechs (Ununtrium bis Ununoctium).

Für einige Gruppen von Atomen existieren in der Literatur spezielle Namen, die wir hier kurz auflisten:

- Die Atome, bei denen die  $d$ - oder  $f$ -Unterschalen besetzt werden, werden *Übergangselemente* genannt.
- Die Atome, bei denen die  $d$ -Unterschalen besetzt werden, heissen *Übergangsmetalle*. Die Atome der  $3d$ -Unterschale (Scandium bis Zink) erhalten den Namen *Eisengruppe*, die Atome der  $4d$ -Unterschale (Yttrium bis Cadmium) *Palladiumgruppe* und die Atome der  $5d$ -Unterschale (Lutetium bis Quecksilber) *Platingruppe*.
- Die Atome Lanthan bis Ytterbium der  $4f$ -Unterschale nennt man *Lanthanoide* oder *seltene Erden* und die Atome Actinium bis Lawrencium der  $5f$ -Unterschale *Actinoide*.

Allgemein bestimmen die äussersten Elektronen die chemischen Eigenschaften eines Atoms. Aus diesem Grund haben Atome, welche in der selben Gruppe

des Periodensystems positioniert sind, ähnliche chemische Eigenschaften. Auf die Eigenschaften der Atome der ersten und letzten Gruppe gehen wir hier beispielhaft ein.

### Die Alkali-Atome

Die Alkali-Atome Lithium bis Francium befinden sich in der ersten Gruppe des Periodensystems und besitzen ein Elektron in der äussersten Schale. Auf das äusserste Elektron wirkt aufgrund der Abschirmung der anderen Elektronen eine reduzierte und relativ geringe Kernladung. Deshalb kann das äusserste Elektron relativ leicht vom Atom getrennt werden. Aus diesem Grund können Alkali-Atome angenähert durch das Wasserstoffatommodell beschrieben werden (siehe Abb. 16.2). Dies zeigt sich auch in Experimenten, die Eigenschaften von Alkali-Atomen sind denen von Wasserstoff sehr ähnlich. Z.B. sind die Atome in dieser Gruppe chemisch sehr reaktiv. Dennoch unterscheiden sich die Alkali-Atome vom Wasserstoffatom in einem wesentlichen Punkt, Wasserstoff ist weder fest noch zeigt er Eigenschaften von Metallen. Dies ist auch der Grund, weshalb Wasserstoff, obwohl es im Periodensystem auch in der ersten Gruppe aufgeführt wird, nicht zu den Alkali-Atomen gezählt wird.

### Die Edelgase

Zu den Edelgasen gehören die sieben Atome der achten und letzten Gruppe des Periodensystems, d.h. Helium, Neon, Argon, Krypton, Xenon, Radon und Ununoctium. Sie zeichnen sich alle durch abgeschlossene Unterschalen aus, d.h. alle möglichen Zustände in der jeweiligen Unterschale sind mit Elektronen voll besetzt. Zum Beispiel haben in der  $s$ -Unterschale zwei, in der  $p$ -Unterschale sechs, in der  $d$ -Unterschale zehn und in der  $f$ -Unterschale vierzehn Elektronen Platz. Die Elektronen in einer solchen abgeschlossenen Unterschale sind stark an den Atomkern gebunden, da die Kernladung nur schwach von den Elektronen in niedrigeren Schalen abgeschirmt wird. Aus diesem Grund sind Edelgase im Vergleich zu anderen Atomen chemisch inaktiv. Eine weitere Eigenschaft von abgeschlossenen Unterschalen ist, dass ihr Gesamtbahndrehimpuls  $\vec{L}$ , ihr Gesamtspin  $\vec{S}$  und ihr Gesamtdrehimpuls  $\vec{J}$  verschwinden (siehe Abschnitt 16.4.2).

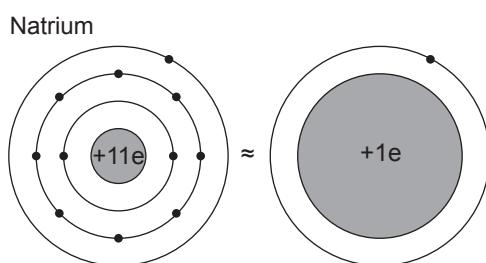


Abb. 16.2: Illustration der Ähnlichkeit der Alkali-Atome zum Wasserstoffatom am Beispiel von Natrium ( $Z = 11$ ).

### 16.4.2 Gesamtbahndrehimpuls, Gesamtspin und Gesamtdrehimpuls für Mehrelektronenatome

Bei der Bestimmung des Gesamtbahndrehimpulses, des Gesamtspins und des Gesamtdrehimpulses für ein Mehrelektronenatom unterscheiden wir die beiden Fälle *Russell-Saunders-Kopplung* und *jj-Kopplung*. Im ersten Fall ist die Coulomb-Wechselwirkung viel grösser als die Spin-Bahn-Kopplung und im zweiten Fall ist die Coulomb-Wechselwirkung viel kleiner als die Summe aller Spin-Bahn-Kopplungen der einzelnen Elektronen. Wir gehen nun genauer auf die beiden Fälle ein:

a) *Russell-Saunders-Kopplung*

Bei Mehrelektronenatomen mit nicht zu hoher Kernladungszahl  $Z$ , d.h. bei leichten Atomen, ist die Coulomb-Wechselwirkung viel grösser als die Spin-Bahn-Kopplung. In diesem Fall koppeln die Bahndrehimpulse  $\vec{L}_i$  der einzelnen Elektronen zu einem Gesamtbahndrehimpuls  $\vec{L}$  im folgenden Sinn

$$\vec{L} = \sum_{i=1}^N \vec{L}_i, \quad (16.20)$$

wobei  $N$  die Anzahl der Elektronen bezeichnet. Analog koppeln die Spins  $\vec{S}_i$  der einzelnen Elektronen zu einem Gesamtspin  $\vec{S}$ , d.h. es gilt

$$\vec{S} = \sum_{i=1}^N \vec{S}_i. \quad (16.21)$$

Wie beim Wasserstoffatom wechselwirken aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung der resultierende Gesamtbahndrehimpuls  $\vec{L}$  mit dem Gesamtspin  $\vec{S}$  und bestimmen so den Gesamtdrehimpuls  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ . Der Betrag der Drehimpulse  $\vec{L}$ ,  $\vec{S}$  und  $\vec{J}$  ist dabei auf die gleiche Art und Weise wie beim Wasserstoffatom quantisiert. Sie sind bestimmt durch die Quantenzahlen  $L$ ,  $S$  und  $J$ <sup>3</sup> auf folgende Art

$$|\vec{L}| = \sqrt{L(L+1)}\hbar, \quad (16.22)$$

$$|\vec{S}| = \sqrt{S(S+1)}\hbar, \quad (16.23)$$

$$|\vec{J}| = \sqrt{J(J+1)}\hbar, \quad (16.24)$$

wobei die Quantenzahlen  $L$ ,  $S$  und  $J$  die folgenden Werte annehmen können

$$L = \left| \sum_{i=1}^N a_i l_i \right|, \left| \sum_{i=1}^N a_i l_i \right| + 1, \dots, \sum_{i=1}^N l_i - 1, \sum_{i=1}^N l_i, \quad (16.25)$$

$$S = \left| \sum_{i=1}^N a_i s_i \right|, \left| \sum_{i=1}^N a_i s_i \right| + 1, \dots, \sum_{i=1}^N s_i - 1, \sum_{i=1}^N s_i, \quad (16.26)$$

$$J = |L - S|, |L - S| + 1, \dots, L + S - 1, L + S, \quad (16.27)$$

---

<sup>3</sup>Für die Quantenzahlen von Mehrelektronenatomen verwendet man Grossbuchstaben.

wobei  $l_i$  und  $s_i$  die Bahndrehimpulsquantenzahlen bzw. Spinquantenzahlen der einzelnen Elektronen bezeichnen und die  $a_i \in \{-1, 1\}$  so gewählt sind, dass  $\left| \sum_{i=1}^N a_i l_i \right|$  bzw.  $\left| \sum_{i=1}^N a_i s_i \right|$  minimal werden. Zum Beispiel bedeutet dies im Fall  $N = 2$

$$L = |l_1 - l_2|, |l_1 - l_2| + 1, \dots, l_1 + l_2 - 1, l_1 + l_2, \quad (16.28)$$

$$S = |s_1 - s_2|, |s_1 - s_2| + 1, \dots, s_1 + s_2 - 1, s_1 + s_2, \quad (16.29)$$

$$J = |L - S|, |L - S| + 1, \dots, L + S - 1, L + S. \quad (16.30)$$

### b) $jj$ -Kopplung

Bei Mehrelektronenatomen mit hoher Kernladungszahl  $Z$ , d.h. bei schweren Atomen, ist die Coulomb-Wechselwirkung viel kleiner als die Spin-Bahn-Kopplung der einzelnen Elektronen. Es ist dann nicht mehr möglich einen Gesamtbahndrehimpuls  $\vec{L}$  und einen Gesamtspin  $\vec{S}$  zu definieren, sondern die Bahndrehimpulse  $\vec{l}_i$  und Spins  $\vec{s}_i$  der einzelnen Elektronen koppeln einzeln zu einem Gesamtdrehimpuls  $\vec{J}_i$  der einzelnen Elektronen und diese wiederum zu einem Gesamtdrehimpuls  $\vec{J}$  gemäss

$$\vec{J} = \sum_{i=1}^N \vec{J}_i. \quad (16.31)$$

Es sei an dieser Stelle bemerkt, dass in der Realität bei den meisten Atomen eine Mischform zwischen Russell-Saunders- und  $jj$ -Kopplung vorliegt. Zur Veranschaulichung besprechen wir nun die Russell-Saunders-Kopplung für ein Atom mit zwei Elektronen.

### Beispiel: Atom mit zwei Elektronen

Wir betrachten ein Atom mit zwei Elektronen, welche durch die Bahndrehimpulsquantenzahlen  $l_1 = 1$  und  $l_2 = 2$ , sowie die Spinquantenzahlen  $s_1 = s_2 = 1/2$  beschrieben werden. Die Gesamtbahndrehimpulsquantenzahl  $L$  kann in diesem Fall die folgenden drei Werte annehmen

$$L = |l_1 - l_2|, \dots, l_1 + l_2 = 1, 2, 3 \quad (16.32)$$

und die Gesamtspinquantenzahl  $S$  die beiden Werte

$$S = |s_1 - s_2|, \dots, s_1 + s_2 = 0, 1. \quad (16.33)$$

Damit ergeben sich für die Gesamtdrehimpulsquantenzahl  $J$  fünf Möglichkeiten

$$J = |L - S|, \dots, L + S = 0, 1, 2, 3, 4. \quad (16.34)$$

### Spektroskopische Notation

Für die Zustände von Mehrelektronenatomen verwendet man im Vergleich zum Wasserstoffatom eine geringfügig angepasste Notation. In Anlehnung an (14.41) gilt für Mehrelektronenatome:

Ein Zustand eines Mehrelektronenatoms mit Gesamtbahndrehimpulsquantenzahl  $L$ , Gesamtspinquantenzahl  $S$  und Gesamtdrehimpulsquantenzahl  $J$  erhält folgende Bezeichnung

$$^{2S+1}L_J, \quad (16.35)$$

wobei für  $L$  jeweils der entsprechende Grossbuchstabe  $S$  ( $L = 0$ ),  $P$  ( $L = 1$ ),  $D$  ( $L = 2$ ), ... einzusetzen ist. Bei Atomen mit einem einzigen Elektron in der äussersten Unterschale wird die Hauptquantenzahl  $n$  dieses Elektrons der Bezeichnung vorangestellt.

Es sei bemerkt, dass im Fall  $L > S$  der vor dem Buchstaben hochgestellte Index  $(2S + 1)$  gerade die Multiplizität des Zustands angibt, d.h. die Zahl der Möglichkeiten den Gesamtbahndrehimpuls  $\vec{L}$  und den Gesamtspin  $\vec{S}$  zum Gesamtdrehimpuls  $\vec{J}$  zu kombinieren. Dabei werden die zu den drei Werten  $S = 0, 1/2, 1$  der Gesamtspinquantenzahl zugehörigen Zustände mit Namen versehen:

- Für  $S = 0$  ist die Multiplizität  $2S + 1 = 1$  und es existiert folglich nur ein Zustand mit  $J = L$  den man *Singulett-Zustand* nennt.
- Für  $S = 1/2$  existieren  $2S + 1 = 2$  mögliche Zustände mit  $J = L - 1/2$  und  $J = L + 1/2$ . Diese bilden zusammen ein *Dublett*.
- Für  $S = 1$  gibt es  $2S + 1 = 3$  mögliche Zustände mit  $J = L - 1, J = L$  und  $J = L + 1$ . Diese bilden zusammen ein *Triplet*.

Im Fall  $S < L$  ist die Multiplizität gegeben durch  $2L + 1$ .

Zum Abschluss dieses Abschnitts geben wir als Beispiel die Notation für das Natriumatom an. Nach Tab. 16.1 hat Natrium elf Elektronen mit einer Elektronenkonfiguration  $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^1$ . Die drei Unterschalen  $1s$ ,  $2s$  und  $2p$  sind abgeschlossen und haben daher verschwindende Quantenzahlen  $L$ ,  $S$  und  $J$ . Daher genügt es das äusserste Elektron, welches sich im Zustand  $n = 3$ ,  $l = 0$  und  $s = 1/2$  befindet, zu betrachten. Demzufolge gilt für das Natriumatom  $L = 0$ ,  $S = 1/2$  und  $J = 1/2$  und damit die Bezeichnung  $^3S_{1/2}$ , wobei wir die Hauptquantenzahl  $n = 3$  des Zustands des äussersten Elektrons der Bezeichnung vorangestellt haben.

### 16.4.3 Hundsche Regeln

Wir haben bisher die Elektronenkonfigurationen der einzelnen Atome kennengelernt, welche die Atome in ihrem Grundzustand einnehmen (siehe Abschnitt 16.4.1). Jedoch wissen wir noch nicht welchen Zustand  $^{2S+1}L_J$  das Atom genau einnimmt. Insbesondere die Besetzung von nicht abgeschlossenen Schalen ist noch zu klären.

Eine Antwort liefern die *Hundschen Regeln*, die nach dem Physiker Friedrich Hund benannt sind und auf empirischen Resultaten beruhen. Sie geben an, welche Werte die Quantenzahlen  $L$ ,  $S$  und  $J$  für ein Atom im Grundzustand annehmen. Sie lauten folgendermassen:

### Hundsche Regeln

Im Grundzustand besetzen die Elektronen eines Atoms unter Berücksichtigung des Pauli-Prinzips die Zustände nach den folgenden Regeln:

1. Die Gesamtspinquantenzahl  $S$  nimmt den maximal möglichen Wert an.
2. Unter den Zuständen mit maximaler Gesamtspinquantenzahl  $S$ , liegt derjenige mit maximaler Gesamtbahndrehimpulsquantenzahl  $L$  energetisch am tiefsten.
3. Unter den Zuständen mit maximaler Gesamtspinquantenzahl  $S$  und maximaler Gesamtbahndrehimpulsquantenzahl  $L$  bildet bei weniger als halbgefüllten Schalen der Zustand mit  $J = |L - S|$  (minimales  $J$ ) den Grundzustand, sonst der Zustand mit  $J = L + S$  (maximales  $J$ ).

Es sei bemerkt, dass manchmal auch die in Abschnitt 16.4.1 im Rahmen der Behandlung der Edelgase angesprochene Regel, dass für abgeschlossene Unterschalen  $L = S = J = 0$  ist, als weitere Hundsche Regel aufgeführt wird.

Wir geben hier eine kurze Motivation der beiden ersten Regeln an und verweisen für genauere Ausführungen auf weiterführende Literatur (z.B. [11]). Dazu benützen wir die am Anfang des Abschnitts 16.4 aufgeführte Regel, dass ein Atom dann einen stabilen Zustand einnimmt, wenn seine Gesamtenergie minimal ist:

1. Aus der *ersten Hundschen Regel* folgt, dass die Zustände einer Unterschale (feste Quantenzahlen  $n$  und  $l$ ) zunächst mit ungepaarten Elektronen derselben Spinquantenzahl  $m_s$ , d.h. mit paralleler Spinausrichtung, besetzt werden (maximierte Gesamtspinquantenzahl  $S$ ). Solche Elektronen mit derselben Spinquantenzahl  $m_s$  haben aufgrund des Pauli-Prinzips unterschiedliche Quantenzahlen  $m_l$  und daher einen maximalen räumlichen Abstand. Dies hat eine minimale Coulomb-Wechselwirkung (Abstossung) zwischen den Elektronen zur Folge. Daher liegt der Zustand mit maximaler Gesamtspinquantenzahl  $S$  energetisch am tiefsten und wird von den Elektronen des Atoms im Grundzustand eingenommen.
2. Aus der *zweiten Hundschen Regel* folgt unter Berücksichtigung des Pauli-Prinzips für die Besetzung der Zustände einer Unterschale (feste Quantenzahlen  $n$  und  $l$ ), dass neben der Bevorzugung paralleler Spins, zuerst der Zustand mit maximalem  $m_l$  besetzt wird, anschliessend der Zustand mit  $m_l - 1$ , usw. (maximierte Gesamtbahndrehimpulsquantenzahl  $L$ ). Aufgrund dieser Besetzung sind die Elektronen so weit wie möglich vom Zentrum und dadurch auch voneinander entfernt. Dies hat wiederum eine minimale Coulomb-Wechselwirkung (Abstossung) zwischen den Elektronen zur Folge. Der Effekt ist jedoch geringer als bei den Spins. Daher liegt unter den Zuständen mit maximaler Gesamtspinquantenzahl  $S$  der Zustand mit maximaler Gesamtbahndrehimpulsquantenzahl  $L$  energetisch am tiefsten und wird von den Elektronen des Atoms im Grundzustand eingenommen.

In Tab. 16.2 sind anhand der genauen Elektronenbesetzung für die Atome Bor bis Neon diese beiden Punkte illustriert<sup>4</sup>.

Name	Elektronenkonfiguration	Besetzung der $p$ -Unterschale		
		$m_l = 1$	$m_l = 0$	$m_l = -1$
Bor	$(1s)^2(2s)^2(2p)^1$	↑		
Kohlenstoff	$(1s)^2(2s)^2(2p)^2$	↑	↑	
Stickstoff	$(1s)^2(2s)^2(2p)^3$	↑	↑	↑
Sauerstoff	$(1s)^2(2s)^2(2p)^4$	↑↓	↑	↑
Fluor	$(1s)^2(2s)^2(2p)^5$	↑↓	↑↓	↑
Neon	$(1s)^2(2s)^2(2p)^6$	↑↓	↑↓	↑↓

Tab. 16.2: Die Besetzung der  $p$ -Unterschale am Beispiel der Atome Bor bis Neon nach den Hundschen Regeln 1 und 2. ↑ steht dabei für ein Elektron im „spin-up“-Zustand ( $m_s = 1/2$ ) und ↓ für ein Elektron im „spin-down“-Zustand ( $m_s = -1/2$ ).

## Beispiele

Wir illustrieren die Hundschen Regeln an den Atomen Wasserstoff bis Neon (siehe Tab. 16.3), wobei wir die Elemente Wasserstoff, Helium, Bor, Kohlenstoff und Stickstoff genauer besprechen:

### 1. Das Wasserstoffatom

Beim Wasserstoffatom ist die Situation am einfachsten. Wir haben ein Elektron in der  $1s$ -Unterschale, das entweder den „spin up“- ( $m_s = 1/2$ ) oder den „spin-down“- ( $m_s = -1/2$ ) Zustand einnehmen kann. Damit resultieren die Quantenzahlen  $S = 1/2$ ,  $L = 0$  und  $J = L + S = 1/2$  und der Grundzustand  $1^2S_{1/2}$ .

### 2. Das Heliumatom

Die beiden Elektronen besetzen im Grundzustand die beiden möglichen Zustände in der  $1s$ -Unterschale. Für abgeschlossene Unterschalen verschwinden die drei Quantenzahl  $S$ ,  $L$  und  $J$  und wird erhalten den Grundzustand  $1^1S_0$ .

### 3. Das Boratom

Für die abgeschlossenen Unterschalen  $1s$  und  $2s$  gilt  $S = L = J = 0$  und es genügt das einzelne Elektron in der  $2p$ -Unterschale zu betrachten. Nach den ersten beiden Hundschen Regeln nimmt es den Zustand  $n = 2$ ,  $l = 1$ ,  $m_l = 1$  und  $m_s = \pm 1/2$  ein. Demzufolge gilt  $S = 1/2$  und  $L = 1$  und da die  $2p$ -Unterschale weniger als halb gefüllt ist, ergibt sich nach der dritten Hundschen Regel  $J = |L - S| = 1/2$ . Somit lautet der Grundzustand für das Boratom  $2^2P_{1/2}$ .

<sup>4</sup>Es sei bemerkt, dass die  $p$ -Unterschale umgekehrt auch zuerst mit drei Elektronen mit „spin-down“ und erst anschliessend mit drei Elektronen mit „spin-up“ gefüllt werden kann oder in anderen Worten „spin-up“- und „spin-down“-Zustand sind äquivalent.

Name	$S$	$L$	$J$	$(n) {}^{2S+1}L_J$
Wasserstoff	1/2	0	1/2	${}^1S_{1/2}$
Helium	0	0	0	${}^1S_0$
Lithium	1/2	0	1/2	${}^2S_{1/2}$
Beryllium	0	0	0	${}^1S_0$
Bor	1/2	1	1/2	${}^2P_{1/2}$
Kohlenstoff	1	1	0	${}^3P_0$
Stickstoff	3/2	0	3/2	${}^4S_{3/2}$
Sauerstoff	1	1	2	${}^3P_2$
Fluor	1/2	1	3/2	${}^2P_{3/2}$
Neon	0	0	0	${}^1S_0$

Tab. 16.3: Die drei Quantenzahlen  $S$ ,  $L$  und  $J$  und die spektroskopische Notation  $(n) {}^{2S+1}L_J$  des Grundzustands für die Atome Wasserstoff bis Neon nach den Hundschen Regeln.

#### 4. Das Kohlenstoffatom

Wie beim Boratom haben wir nur die beiden Elektronen in der  $2p$ -Unterschale zu betrachten ( $n_1 = n_2 = 2$  und  $l_1 = l_2 = 1$ ). Nach der ersten Hundschen Regel haben sie parallelen Spin (beide  $m_s = 1/2$  oder beide  $m_s = -1/2$ ) und damit gilt  $S = 1$ . Die zweite Hundsche Regel legt nun die letzte Quantenzahl  $m_l$  fest. Unter Berücksichtigung des Pauli-Prinzips nimmt  $L$  für  $m_{l1} = 1$  und  $m_{l2} = 0$  den maximalen Wert 1 an. Für die letzte Quantenzahl erhalten wir nach der dritten Hundschen Regel  $J = |L - S| = 0$  und somit für das Kohlenstoffatom den Grundzustand  ${}^3P_0$ .

#### 5. Das Stickstoffatom

Wiederum können wir uns auf die drei Elektronen in der  $2p$ -Unterschale konzentrieren ( $n_1 = n_2 = n_3$  und  $l_1 = l_2 = l_3 = 1$ ). Die erste Hundsche Regel verlangt wiederum parallele Spins, womit  $S = 3/2$  ist. Nach dem Pauli-Prinzip müssen sie die Zustände zu  $m_l = -1, 0$  und  $1$  besetzen. Wodurch nur die Möglichkeit  $L = 0$  bleibt. Die Unterschale ist halb gefüllt und daher folgt nach der dritten Hundschen Regel  $J = L + S = 3/2$ . Stickstoff besitzt also den Grundzustand  ${}^4S_{3/2}$ .

## 16.5 Zusammenfassung

- Eine exakte Lösung der Schrödinger-Gleichung, ist zwar für das Heliumatom (zwei Elektronen) unter gewissen Annahmen möglich, jedoch für Atome mit mehr als zwei Elektronen aussichtslos. Es existieren aber diverse Näherungslösungen bzw. daraus abgeleitete angenäherte Modelle für Mehrelektronenatome.
- Die Wellenfunktion von Mehrelektronenatomen ist durch das **vierte Postulat** der Quantenmechanik beschrieben: Die Wellenfunktion  $\psi(1, 2, 3, \dots, n)$

eines Systems aus  $n$  nicht-unterscheidbaren, nicht-wechselwirkenden Teilchen wird durch ein (Tensor-) Produkt der Wellenfunktionen  $\psi(i)$  der einzelnen Teilchen beschrieben

$$\psi(1, 2, \dots, n) = \psi(1)\psi(2)\psi(3) \cdot \dots \cdot \psi(n). \quad (16.36)$$

- Im Weiteren erfüllt die Wellenfunktion von Mehrelektronenatomen die sogenannte Austauschsymmetrie: Die Wellenfunktion  $\psi(1, 2, \dots, n)$  eines Systems aus  $n$  (wechselwirkenden) Teilchen (Elektronen) erfüllt die Austauschsymmetrie, wenn beim beliebigen Tausch zweier Teilchen (Elektronen) die Wahrscheinlichkeitsdichte  $|\psi(1, 2, \dots, n)|^2$  unverändert bleibt. Diese Forderung der Austauschsymmetrie kann durch die Konstruktion von symmetrischen (bleiben unverändert bei der Vertauschung zweier Teilchen) und antisymmetrischen (ändern das Vorzeichen bei der Vertauschung zweier Teilchen) Wellenfunktionen erfüllt werden.
- Elektronen erfüllen das nach Wolfgang Pauli benannte Pauli-Prinzip: Ein System von Elektronen wird durch eine antisymmetrische Wellenfunktion beschrieben bzw. in einer alternativen Formulierung: Die Elektronenzustände eines Atoms können mit Elektronen nur so besetzt werden, dass nie zwei oder mehr Elektronen in allen Quantenzahlen übereinstimmen.
- Im Allgemeinen lassen sich Teilchen in zwei Sorten unterteilen: Fermionen sind Teilchen mit halbzahligem Spin, werden durch eine antisymmetrische Wellenfunktion beschrieben und erfüllen das Pauli-Prinzip. Bosonen sind Teilchen mit ganzzahligem Spin, werden durch eine symmetrische Wellenfunktion beschrieben und unterliegen nicht dem Pauli-Prinzip.
- Eines der einfachsten Modelle zur Beschreibung des Aufbaus von Mehrelektronenatomen ist das Schalenmodell. Die Zustände der Elektronen werden dabei ausgehend vom Wasserstoffatommodell durch die vier Quantenzahlen  $n, l, m_l$  und  $m_s$  beschrieben. Alle Zustände, die zu einer festen Hauptquantenzahl  $n$  gehören, bilden dabei eine Schale, alle Zustände, die zu einer festen Bahndrehimpulsquantenzahl  $l$  gehören, bilden eine Unterschale und die Besetzung der Elektronenzustände und damit der Schalen und Unterschalen von Atomen durch Elektronen erfolgt nach zwei Prinzipien:
  1. Pauli-Prinzip: Die Elektronenzustände eines Atoms können mit Elektronen nur so besetzt werden, dass nie zwei oder mehr Elektronen in allen Quantenzahlen übereinstimmen.
  2. Ein Atom nimmt einen stabilen Zustand ein, wenn seine Gesamtenergie minimal ist.
- Mit Hilfe des Schalenmodells ist es möglich die Elektronenkonfigurationen der Atome zu bestimmen und damit den Aufbau des Periodensystems der Elemente zu erklären.

- Bei der Bestimmung des Gesamtbahndrehimpulses, des Gesamtspins und des Gesamtdrehimpulses für ein Mehrelektronenatom werden die beiden Fälle Russell-Saunders-Kopplung und  $jj$ -Kopplung unterschieden.

Bei der Russell-Saunders-Kopplung (leichte Atome) ist die Coulomb-Wechselwirkung viel grösser als die Spin-Bahn-Kopplung und die Bahndrehimpulse  $\vec{L}_i$  der einzelnen Elektronen koppeln zu einem Gesamtbahndrehimpuls  $\vec{L} = \sum_{i=1}^N \vec{L}_i$ , wobei  $N$  die Anzahl der Elektronen bezeichnet. Analog koppeln die Spins  $\vec{S}_i$  der einzelnen Elektronen zu einem Gesamtspin  $\vec{S} = \sum_{i=1}^N \vec{S}_i$ . Der resultierende Gesamtbahndrehimpuls  $\vec{L}$  wechselwirkt dann mit dem Gesamtspin  $\vec{S}$  und bestimmt so den Gesamtdrehimpuls  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ . Der Betrag der Drehimpulse  $\vec{L}$ ,  $\vec{S}$  und  $\vec{J}$  ist dabei auf die gleiche Art und Weise wie beim Wasserstoffatom quantisiert. Sie sind bestimmt durch die Quantenzahlen  $L$ ,  $S$  und  $J$  gemäss  $|\vec{L}| = \sqrt{L(L+1)}\hbar$ ,  $|\vec{S}| = \sqrt{S(S+1)}\hbar$  und  $|\vec{J}| = \sqrt{J(J+1)}\hbar$ .

Bei der  $jj$ -Kopplung (schwere Atome) ist die Coulomb-Wechselwirkung viel kleiner als die Spin-Bahn-Kopplung der einzelnen Elektronen. Es ist dann nicht mehr möglich einen Gesamtbahndrehimpuls  $\vec{L}$  und einen Gesamtspin  $\vec{S}$  zu definieren, sondern die Bahndrehimpulse  $\vec{L}_i$  und Spins  $\vec{S}_i$  der einzelnen Elektronen koppeln einzeln zu einem Gesamtdrehimpuls  $\vec{J}_i$  der einzelnen Elektronen und diese wiederum zu einem Gesamtdrehimpuls  $\vec{J} = \sum_{i=1}^N \vec{J}_i$ . In der Realität liegt bei den meisten Atomen eine Mischform zwischen Russell-Saunders- und  $jj$ -Kopplung vor.

- In der Literatur wird für einen Zustand eines Mehrelektronenatoms mit Gesamtbahndrehimpulsquantenzahl  $L$ , Gesamtspinquantenzahl  $S$  und Gesamtdrehimpulsquantenzahl  $J$  die Bezeichnung  $^{2S+1}L_J$  verwendet, wobei für  $L$  jeweils der entsprechende Grossbuchstabe einzusetzen ist. Bei Atomen mit einem einzigen Elektron in der äussersten Unterschale wird die Hauptquantenzahl  $n$  dieses Elektrons der Bezeichnung vorangestellt.
- Die Werte für die Quantenzahlen  $L$ ,  $S$  und  $J$  für ein Atom im Grundzustand sind durch die nach Friedrich Hund benannten Hundschen Regeln bestimmt:
  - Die Gesamtspinquantenzahl  $S$  nimmt den maximal möglichen Wert an.
  - Unter den Zuständen mit maximaler Gesamtspinquantenzahl  $S$ , liegt derjenige mit maximaler Gesamtbahndrehimpulsquantenzahl  $L$  energetisch am tiefsten.
  - Unter den Zuständen mit maximaler Gesamtspinquantenzahl  $S$  und maximaler Gesamtbahndrehimpulsquantenzahl  $L$  bildet bei weniger als halbgefüllten Schalen der Zustand mit  $J = |L - S|$  (minimales  $J$ ) den Grundzustand, sonst der Zustand mit  $J = L + S$  (maximales  $J$ ).

Zum Teil wird auch die Regel, dass für abgeschlossene Unterschalen  $L = S = J = 0$  ist, als weitere Hundsche Regel aufgeführt.



# Kapitel 17

## Moleküle

Nur eine kleine Anzahl von Elementen existiert natürlich in Form von einzelnen Atomen. Die meisten Elemente liegen in gebundener Form als einzelne Moleküle in Flüssigkeiten oder in Festkörpern vor. Ein Molekül ist definiert als eine Verbindung von zwei oder mehr Atomen zu einer Einheit. Um genau zu sein ist es die kleinste Einheit einer chemischen Verbindung, die noch deren Eigenschaften aufweist. Der Begriff Molekül selber kommt aus dem Lateinischen und bedeutet kleine Masse. Im Allgemeinen gibt es sehr viele Kombinationsmöglichkeiten von Atomen zu Molekülen. Dieser Tatsache verdanken wir übrigens unseren Reichtum an Stoffen in unserer Welt. Beispiele von einfachsten Molekülen sind das Wasserstoffmolekül  $H_2$ , das Stickstoffmolekül  $N_2$  und das Sauerstoffmolekül  $O_2$ . Da diese Moleküle aus zwei gleichen Atomen zusammengesetzt sind, werden sie als *homonuklear* bezeichnet. Zweiatomige und *heteronukleare* (aus zwei verschiedenen Atomen zusammengesetzte) Moleküle wären zum Beispiel Lithiumfluorid  $LiF$ , Salzsäure  $HCl$  oder Kupferoxid  $CuO$ . In diesem Kapitel beschäftigen wir uns mit der Beschreibung der Bildung und der Eigenschaften von Molekülen.

### 17.1 Bindungen in Molekülen

Im Allgemeinen werden Moleküle dann gebildet, wenn die Gesamtenergie bei ihrer Bildung aus einzelnen Atomen gesenkt wird, d.h. die Summe der Energien der einzelnen, getrennten Atome muss grösser sein als die Gesamtenergie des gebildeten Moleküls. Grundsätzlich gibt es zwei Typen von Bindungen zwischen Molekülen. Einerseits existiert die *kovalente Bindung*, auch homöopolare Bindung genannt, und andererseits die *Ionenbindung*, auch heteropolare Bindung genannt. Es sei bemerkt, dass die Erklärung des Zustandekommens beider Bindungen nur mit Hilfe der Quantenmechanik möglich ist.

#### 17.1.1 Kovalente Bindung

Die kovalente Bindung tritt bei Bindungen zwischen Nichtmetallen auf. Das Zustandekommen der Bindung ist sich so vorzustellen, dass zwischen zwei Atomen, die ein Molekül bilden, eine anziehende Kraft wirkt, die durch Elektronen vermittelt wird, welche sich mit hoher Wahrscheinlichkeit zwischen den beiden

Atomen aufzuhalten. Anders ausgedrückt, die beiden Atome werden durch Elektronen zusammengehalten, welche gleichzeitig an beide Atome gebunden sind bzw. zwischen den beiden Atomen hin und her springen.

Ein Beispiel für ein kovalent gebundenes Molekül ist das einfachste existierende Molekül, das Wasserstoffmolekülion  $H_2^+$ , welches aus zwei Wasserstoffkerne (Protonen) und einem Elektron besteht. Die Bindung lässt sich so vorstellen, dass das Elektron die beiden Protonen zusammenhält, indem es zwischen ihnen hin und her springt. Oder quantenmechanisch ausgedrückt: Zwischen den Wellenfunktionen, die den Aufenthalt des Elektrons beim einen oder anderen Proton beschreiben, kommt es zu einer positiven Interferenz, wodurch die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons zwischen den beiden Protonen erhöht wird und ein bindender Zustand entsteht. Auf das Wasserstoffmolekülion  $H_2^+$  gehen wir in Abschnitt 17.2 noch ausführlicher ein.

Es sei an dieser Stelle bemerkt, dass (kovalente) Bindungen nicht gebildet werden, wenn das Pauli-Prinzip verbietet, dass Elektronen sich in einem gemeinsamen Quantenzustand aufzuhalten oder wenn das Pauli-Prinzip nur erfüllt werden kann, indem Elektronen sich in höher angeregten Zuständen des Atoms befinden.

### 17.1.2 Ionenbindung

Ionenbindungen treten auf, wenn ein Metall und ein Nichtmetall eine Bindung eingehen. Das Zustandekommen der Bindung ist sich so vorzustellen, dass Elektronen des einen Atoms auf das andere Atom übergehen und somit positiv und negativ geladenen Ionen entstehen, zwischen denen eine anziehende Coulomb-Kraft wirkt. Es stellt sich natürlich noch die Frage, wieso Elektronen vom einen Atom zum anderen Atom übergehen. Diese Frage kann nur mit Hilfe der Quantenmechanik beantwortet werden, die besagt, dass es für Elektronen energetisch günstiger sein kann eine nur teilweise gefüllte Schale des einen Atoms zu verlassen und dafür eine Schale des anderen Atoms ganz zu füllen. In anderen Worten: Elektronen streben zu Edelgaskonfigurationen.

Das wahrscheinlich prominenteste Beispiel für eine Ionenbindung ist Kochsalz ( $NaCl$ ). Diese Bindung kommt zustande, indem ein Elektron des  $Na$ -Atoms zum  $Cl$ -Atom übergeht. Zwischen dem positiv geladenen  $Na^+$ -Ion und dem negativ geladenen  $Cl^-$ -Ion herrscht folglich eine elektrische Anziehungskraft und es kommt zur Bildung des  $NaCl$ -Moleküls.

## 17.2 Das Wasserstoffmolekülion

Wie bereits erwähnt, ist das Wasserstoffmolekülion  $H_2^+$  das einfachste existierende Molekül. Aus diesem Grund eignet es sich sehr gut zur Illustration des Zustandekommens eines Moleküls (mittels kovalenter Bindung)<sup>1</sup>.

Das Wasserstoffmolekülion wird als gebundener Zustand bei Gasentladungen in einer Wasserstoffatmosphäre beobachtet. In einer solchen Gasentladung wird

---

<sup>1</sup>Das Wasserstoffmolekülion nimmt unter den Molekülen eine ähnliche Rolle ein wie das Wasserstoffatom unter den Atomen.

dem Wasserstoffmolekül ein Elektron entrissen. Demzufolge besteht ein Wasserstoffmolekülion aus zwei Wasserstoffkernen (Protonen) und einem Elektron (siehe Abb. 17.1).

Wir stellen uns nun die Bildung des Moleküls so vor, dass zuerst die beiden Kerne weit von einander entfernt sind und sich dann langsam näher kommen. In der Startposition, wo die Kerne weit auseinander sind, ist das Elektron entweder um den einen oder den anderen Kern lokalisiert. Die Wellenfunktion des Elektrons entspricht also derjenigen des Wasserstoffgrundzustands  $\psi_a(\vec{r}_a, t) = u_a(\vec{r}_a)e^{-iE_a^0 t/\hbar}$  oder  $\psi_b(\vec{r}_b, t) = u_b(\vec{r}_b)e^{-iE_b^0 t/\hbar}$ , wobei

$$u_a(\vec{r}_a) = R_{1,0}(r_a)Y_{0,0}(\vartheta_a, \varphi_a), \quad (17.1)$$

$$u_b(\vec{r}_b) = R_{1,0}(r_b)Y_{0,0}(\vartheta_b, \varphi_b). \quad (17.2)$$

Zudem lösen die Wellenfunktionen  $u_a(\vec{r}_a)$  und  $u_b(\vec{r}_b)$  die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_a} \right) u_a(\vec{r}_a) = E_a^0 u_a(\vec{r}_a), \text{ bzw.} \quad (17.3)$$

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_b} \right) u_b(\vec{r}_b) = E_b^0 u_b(\vec{r}_b), \quad (17.4)$$

wobei für die Energiewerte  $E_a^0$  und  $E_b^0$  gilt  $E_a^0 = E_b^0 \equiv E^0$ .

Wir bringen nun die Kerne näher zusammen. In diesem Fall spürt das Elektron, das zuvor um eines der beiden Kerne lokalisiert war, die Anziehung beider Kerne. Die Wellenfunktion  $u(\vec{r})$  im gebundenen Zustand erfüllt dementsprechend die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung<sup>2</sup>

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_a} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_b} \right) u(\vec{r}) = Eu(\vec{r}). \quad (17.5)$$

Das Ziel ist es nun die Wellenfunktion  $u(\vec{r})$  und die Energie  $E$  für das Elektron zu bestimmen. Wie in Abschnitt 17.1.1 erwähnt, können wir das Zustandekommen der Bindung beim Wasserstoffmolekülion so vorstellen, dass das Elektron die beiden Protonen zusammenhält, indem es zwischen ihnen hin und her springt.

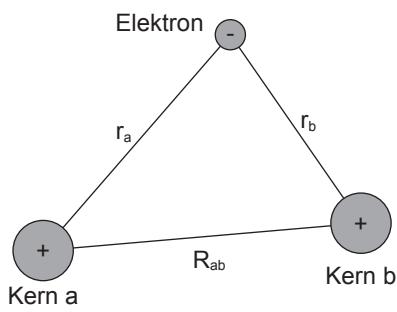


Abb. 17.1: Das Wasserstoffmolekülion besteht aus zwei Wasserstoffkernen (Protonen) a und b und einem Elektron. Der Abstand der beiden Kerne bezeichnen wir mit  $R_{ab}$ , der Abstand des Elektrons zu den beiden Kernen mit  $r_a$  bzw.  $r_b$ .

<sup>2</sup>Die Ortskoordinate  $\vec{r}$  bezieht sich auf ein Koordinatensystem, welches unabhängig von den beiden Kernen positioniert wurde. Für die Ortskoordinaten  $\vec{r}_a$  und  $\vec{r}_b$  ist der Nullpunkt des entsprechenden Koordinatensystems beim Kern a bzw. Kern b gewählt. Die drei Koordinatensysteme lassen sich mittels Translation ineinander überführen.

Aus diesem Grund wählen wir als Ansatz für die Wellenfunktion  $u(\vec{r})$  eine Linearkombination der beiden Wellenfunktionen  $u_a(\vec{r}_a)$  und  $u_b(\vec{r}_b)$ , d.h.

$$u(\vec{r}) = c_1 u_a(\vec{r}_a) + c_2 u_b(\vec{r}_b), \quad (17.6)$$

wobei  $c_1$  und  $c_2$  zwei noch zu bestimmende Koeffizienten sind. Einsetzen in (17.5) liefert

$$\begin{aligned} & \left( \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_a}}_{=\hat{H}_a} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_b} \right) c_1 u_a(\vec{r}_a) \\ & + \left( \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_b}}_{=\hat{H}_b} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_a} \right) c_1 u_b(\vec{r}_b) \\ & = E(c_1 u_a(\vec{r}_a) + c_2 u_b(\vec{r}_b)), \end{aligned} \quad (17.7)$$

wobei wir die beiden Hamiltonoperatoren  $\hat{H}_a$  und  $\hat{H}_b$  eingeführt haben. Wir können nun diese Gleichung mit Hilfe der Schrödinger-Gleichungen (17.3) und (17.4) vereinfachen. Es ergibt sich

$$\left( \underbrace{E^0 - E}_{\equiv \Delta E} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_b} \right) c_1 u_a(\vec{r}_a) + \left( \underbrace{E^0 - E}_{\equiv \Delta E} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_a} \right) c_1 u_b(\vec{r}_b) = 0, \quad (17.8)$$

wobei wir den Energieunterschied zwischen der Grundzustandsenergie  $E^0$  und der Energie des Elektrons im gebundenen Zustand  $E$  mit  $\Delta E$  bezeichnet haben. Wir multiplizieren nun diese Gleichung mit  $u_a^*(\vec{r}_a)$  und integrieren über die Ortskoordinate des Elektrons  $dV$

$$\begin{aligned} & \left( \Delta E \underbrace{\int u_a^*(\vec{r}_a) u_a(\vec{r}_a) dV}_{=1} + \underbrace{\int u_a^*(\vec{r}_a) \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0 r_b} u_a(\vec{r}_a) dV}_{\equiv C} \right) c_1 \\ & + \left( \Delta E \underbrace{\int u_a^*(\vec{r}_a) u_b(\vec{r}_b) dV}_{\equiv S} + \underbrace{\int u_a^*(\vec{r}_a) \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0 r_b} u_b(\vec{r}_b) dV}_{\equiv D} \right) c_2 = 0, \end{aligned} \quad (17.9)$$

wobei wir für die verschiedenen Integrale die Konstanten  $S$ ,  $C$  und  $D$  eingeführt haben. Mit diesen Konstanten lässt sich diese Gleichung in der einfachen Form

$$(\Delta E + C) c_1 + (\Delta E S + D) c_2 = 0 \quad (17.10)$$

schreiben. Analog multiplizieren wir (17.8) mit  $u_b^*(\vec{r}_b)$  und integrieren wiederum

über die Ortskoordinate des Elektrons  $dV$ . Es ergibt sich

$$\begin{aligned} & \left( \Delta E \underbrace{\int u_b^* u_a dV}_{=S} + \underbrace{\int u_b^* \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0 r_b} u_a dV}_{=D} \right) c_1 \\ & + \left( \Delta E \underbrace{\int u_b^* u_b dV}_{=1} + \underbrace{\int u_b^* \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0 r_b} u_b dV}_{=C} \right) c_2 = 0, \end{aligned} \quad (17.11)$$

wobei wir aus Symmetriegründen die Integrale durch die selben Konstanten S, C, und D wie zuvor ersetzen können und somit die Gleichung in der Form

$$(\Delta E S + D) c_1 + (\Delta E + C) c_2 = 0 \quad (17.12)$$

schreiben können. Wir haben nun mit den Gleichungen (17.10) und (17.12) zwei Gleichungen für die beiden Koeffizienten  $c_1$  und  $c_2$  gefunden. Dieses Gleichungssystem lässt sich in Matrixschreibweise darstellen

$$\begin{pmatrix} \Delta E + C & \Delta E S + D \\ \Delta E S + D & \Delta E + C \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = 0. \quad (17.13)$$

Ein Gleichungssystem dieser Art hat nur dann eine nichtriviale Lösung, wenn die Determinante der Matrix verschwindet, d.h. wenn gilt

$$(\Delta E + C)^2 + (\Delta E S + D)^2 = 0 \quad (17.14)$$

und somit

$$(\Delta E + C) = \pm(\Delta E S + D). \quad (17.15)$$

Einsetzen in (17.13) ergibt für die Koeffizienten  $c_1$  und  $c_2$  die Lösungen

$$c_2 = -c_1 \equiv c, \quad (17.16)$$

$$c_2 = c_1 \equiv c. \quad (17.17)$$

Daraus erhalten wir für die Wellenfunktion  $u(\vec{r})$  ein antisymmetrische  $u_A(\vec{r})$  und eine symmetrische  $u_S(\vec{r})$  Lösung<sup>3</sup>

$$u_A(\vec{r}) = c(u_a(\vec{r}_a) - u_b(\vec{r}_b)), \quad (17.18)$$

$$u_S(\vec{r}) = c(u_a(\vec{r}_a) + u_b(\vec{r}_b)). \quad (17.19)$$

Die entsprechenden Energiewerte  $E_A$  und  $E_S$  lauten

$$E_A = E^0 + \frac{C - D}{1 - S}, \quad (17.20)$$

$$E_S = E^0 + \frac{C + D}{1 + S}. \quad (17.21)$$

---

<sup>3</sup>Die Konstante  $c$  ergibt sich aus der Normierung der Wellenfunktion  $u(\vec{r})$ . Wir verzichten jedoch an dieser Stelle auf diese Berechnung.

Nun stellt sich die Frage, ob beide dieser Zustände realisiert werden, nur einer der beiden oder keiner, d.h. kurz gesagt, ob überhaupt eine Bindung zustande kommt. Die Antwort auf diese Frage ergibt sich aus der Berechnung der Bindungsenergie, d.h. aus dem Vergleich der Gesamtenergie bei weit auseinander liegenden Kernen mit der Gesamtenergie bei nahe beieinander liegenden Kernen. Nur wenn die Bindungsenergie bei einem bestimmten Abstand der Kerne negativ ist, kommt es zur Bindung.

Die Gesamtenergie  $E_{\text{vorher}}$  bei weit auseinander liegenden Kernen entspricht der Grundzustandsenergie  $E^0$  des Wasserstoffatoms. Die Gesamtenergie  $E_{\text{nachher}}$  bei nahe beieinander liegenden Kernen ergibt sich aus der Summe der Energie des Elektrons  $E_A$  oder  $E_S$  und der Coulombschen Abstossungsenergie  $E_P$  zwischen den Protonen

$$E_P = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{ab}}. \quad (17.22)$$

Mit (17.20) und (17.21) folgt somit für die Bindungsenergie  $E_B$  des Wasserstoffmoleküls

$$\begin{aligned} E_B &= E_{\text{nachher}} - E_{\text{vorher}} \\ &= E_{A,S} + E_P - E^0 \\ &= E^0 + \frac{C \pm D}{1 \pm S} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{ab}} - E^0 \\ &= \frac{C \pm D}{1 \pm S} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{ab}}. \end{aligned} \quad (17.23)$$

Die Darstellung der Bindungsenergie  $E_B$  in Abhängigkeit des Abstands  $R_{ab}$  zwischen den Kernen (siehe Abb. 17.2) zeigt, dass im antisymmetrischen Zustand die Bindungsenergie stets positiv ist und daher keine Bindung eintritt. Dieser Zustand wird daher antibindender Zustand genannt. Umgekehrt wird für den symmetrischen Zustand die Bindungsenergie in einem bestimmten Abstandsbereich negativ und es kommt somit zur Bindung. Der symmetrische Zustand wird daher bindender Zustand genannt. Nach unserem Modell beträgt die Bindungsenergie  $E_B \sim -1.7$  eV bei einem Abstand  $R_{ab} \sim 1$  Å zwischen den Kernen (siehe Abb. 17.2).

Um uns das Zustandekommen einer Bindung im symmetrischen (bindenden) Zustand bzw. das Nichtzustandekommen einer Bindung im antisymmetrischen (antibindenden) Zustand noch besser vorzustellen, werfen wir einen Blick auf die entsprechenden Wellenfunktionen  $u_A(\vec{r})$  und  $u_S(\vec{r})$ . Im symmetrischen Zustand (siehe Abb. 17.3(a)) ist aufgrund der Überlappung der Wellenfunktionen  $u_a(\vec{r}_a)$  und  $u_b(\vec{r}_b)$  die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für das Elektron zwischen den beiden Kernen erhöht. Folglich hält sich das Elektron häufig zwischen den Kernen auf, wo es die Anziehungskraft beider Kerne spürt. Dadurch wird die potentielle Energie des Gesamtsystems gesenkt, was zur Bindung führt. Im antisymmetrischen Zustand (siehe Abb. 17.3(b)) ist hingegen die Aufenthaltswahrscheinlichkeit zwischen den Kernen klein, in der Mitte sogar null. Das bedeutet, dass sich das Elektron selten bis gar nie zwischen den Kernen aufhält und meistens nur die Anziehungskraft eines Kerns zu spüren bekommt.

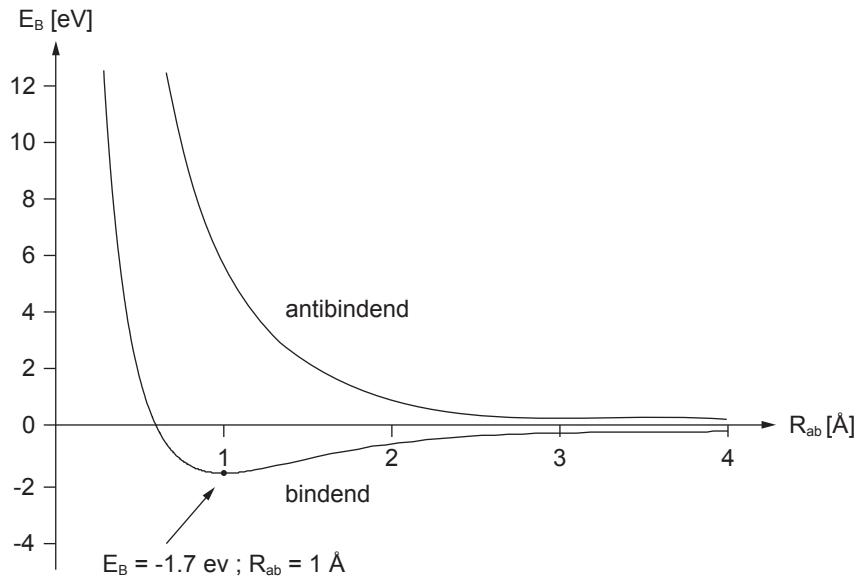


Abb. 17.2: Die Bindungsenergie  $E_B$  des Wasserstoffmolekülions für den antisymmetrischen (antibindenden) und den symmetrischen (bindenden) Zustand in Abhängigkeit des Abstands  $R_{ab}$  zwischen den Kernen.

Zum Abschluss der Betrachtung des Wasserstoffmolekülions vergleichen wir die Werte für die Bindungsenergie  $E_B \sim -1.7 \text{ eV}$  und den Abstand  $R_{ab} \sim 1 \text{ \AA}$  zwischen den Kernen aus unserem Modell mit den experimentell bestimmten Werten  $E_B \sim -2.65 \text{ eV}$  und  $R_{ab} \sim 1.06 \text{ \AA}$ . Es ist zu erkennen, dass die Abweichung der Werte relativ gross ist. Trotzdem haben wir mit unserem Modell eine gute Vorstellung erhalten wie es zur Bindung beim Wasserstoffmolekülion kommt.

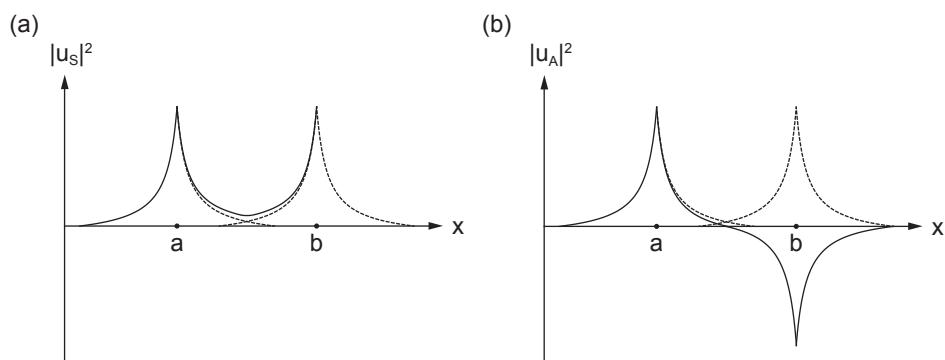


Abb. 17.3: Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons für das Wasserstoffmolekülion für (a) den symmetrischen und (b) den antisymmetrischen Zustand. Einfachheitshalber betrachten wir die Aufenthaltswahrscheinlichkeit jeweils entlang einer Dimension ( $x$ -Achse).

### 17.3 Das Wasserstoffmolekül

Nach dem Wasserstoffmolekülion erweitern wir unsere Betrachtung auf Moleküle mit mehreren Elektronen. Das einfachste solche Molekül ist das Wasserstoffmolekül, welches aus zwei Wasserstoffkernen (Protonen) und zwei Elektronen besteht (siehe Abb. 17.4).

Die Wellenfunktion  $u(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  dieses Zweielektronensystems erfüllt die Schrödinger-Gleichung

$$\hat{H}u(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = Eu(\vec{r}_1, \vec{r}_2), \quad (17.24)$$

wobei der Hamiltonoperator  $\hat{H}$  gegeben ist durch

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_1 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{a1}} - \frac{\hbar^2}{2m}\Delta_2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{b2}} \\ & - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{b1}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{a2}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{ab}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}. \end{aligned} \quad (17.25)$$

Das Ziel ist es nun wie beim Wasserstoffmolekülion die Wellenfunktion  $u(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  und die Energie  $E$  zu bestimmen. Dazu verwenden wir das *Lösungsverfahren von Heitler-London*, welches nach Walter Heitler und Fritz London benannt ist und auf dem sogenannten *Variationsprinzip* beruht.

Multiplikation der Schrödinger-Gleichung (17.24) mit  $u^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  und Integration über die Ortskoordinaten  $\vec{r}_1$  und  $\vec{r}_2$  ergibt für die Energiewerte  $E$  den Ausdruck

$$E = \frac{\int u^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\hat{H}u(\vec{r}_1, \vec{r}_2)d\vec{r}_1d\vec{r}_2}{\int u^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2)u(\vec{r}_1, \vec{r}_2)d\vec{r}_1d\vec{r}_2}. \quad (17.26)$$

Das Variationsprinzip besagt nun, dass wenn anstelle der Lösung der Schrödinger-Gleichung  $u(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  eine andere Funktion eingesetzt wird, man eine angehöerte Lösung für die Energiewerte  $E$  erhält oder genauer gesagt eine obere Grenze.

Da wir nun beim Wasserstoffmolekül im Vergleich zum Wasserstoffmolekülion zwei Elektronen anstelle von einem Elektron vorliegen haben, müssen wir beim Aufstellen eines Ansatzes für die Wellenfunktion  $u(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  das Pauli-Prinzip berücksichtigen, d.h. die Gesamtwellenfunktion inklusive Spins der Elektronen des Wasserstoffmoleküls muss antisymmetrisch sein. Die erste Möglichkeit diese

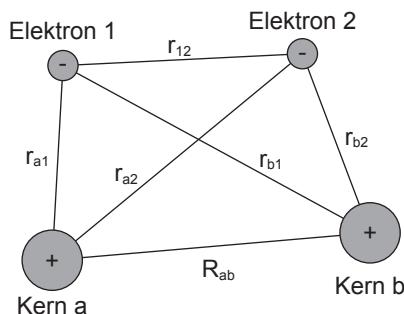


Abb. 17.4: Das Wasserstoffmolekül besteht aus zwei Wasserstoffkernen (Protonen) a und b und zwei Elektronen 1 und 2. Die Abstände zwischen den Elektronen und Protonen sind entsprechend bezeichnet.

Bedingung zu erfüllen, ergibt sich mit einer symmetrischen Ortswellenfunktion und einer antisymmetrischen Spinwellenfunktion

$$u_{SA}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \sigma_1, \sigma_2) = u_S(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\chi_A(\sigma_1, \sigma_2), \quad (17.27)$$

$$(17.28)$$

wobei die symmetrische Ortswellenfunktion  $u_S(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  nach (16.13) gegeben ist durch

$$u_S(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (u_a(\vec{r}_1)u_b(\vec{r}_2) + u_a(\vec{r}_2)u_b(\vec{r}_1)) \quad (17.29)$$

und die antisymmetrische Spinwellenfunktion  $\chi_A(\sigma_1, \sigma_2)$  durch

$$\chi_A(\sigma_1, \sigma_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_a(\uparrow)\chi_b(\downarrow) + \chi_a(\downarrow)\chi_b(\uparrow)). \quad (17.30)$$

Die zweite Möglichkeit eine antisymmetrische Gesamtwellenfunktion zu konstruieren, ergibt sich mit einer antisymmetrischen Ortswellenfunktion und einer symmetrischen Spinwellenfunktion

$$u_{AS}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \sigma_1, \sigma_2) = u_A(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\chi_S(\sigma_1, \sigma_2), \quad (17.31)$$

wobei die antisymmetrische Ortswellenfunktion  $u_A(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  nach (16.14) gegeben ist durch

$$u_A(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (u_a(\vec{r}_1)u_b(\vec{r}_2) - u_a(\vec{r}_2)u_b(\vec{r}_1)) \quad (17.32)$$

und die symmetrische Spinwellenfunktion  $\chi_S(\sigma_1, \sigma_2)$  durch

$$\chi_S(\sigma_1, \sigma_2) = \begin{cases} \chi_a(\uparrow)\chi_b(\uparrow), \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_a(\uparrow)\chi_b(\downarrow) + \chi_a(\downarrow)\chi_b(\uparrow)), \\ \chi_a(\downarrow)\chi_b(\downarrow). \end{cases}. \quad (17.33)$$

Nach Lösungsverfahren von Heitler-London sind nun diese beiden Wellenfunktionen  $u_{SA}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \sigma_1, \sigma_2)$  und  $u_{AS}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \sigma_1, \sigma_2)$  als Ansatz für die Wellenfunktion  $u(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  zu wählen, diese in (17.26) einzusetzen und somit eine im Sinne des Variationsprinzips angenäherte Lösung für die Energiewerte des Wasserstoffmoleküls zu erhalten. Wir verzichten an dieser Stelle auf diese Rechnung und betrachten gleich die Lösung für die Bindungsenergie  $E_B$  für die beiden Fälle (siehe Abb. 17.5). Wie im Fall des Wasserstoffmoleküls führen im Wasserstoffmolekül die Wellenfunktionen mit symmetrischer Ortswellenfunktion zu bindenden Zuständen, wohingegen die Wellenfunktionen mit antisymmetrischer Ortswellenfunktion zu antibindenden Zuständen führen. Nach unserem Modell beträgt die Bindungsenergie  $E_B \sim -3.18$  eV bei einem Abstand  $R_{ab} \sim 0.8$  Å zwischen den Kernen. Wiederum sind die Abweichungen zu den experimentell bestimmten Werten  $E_B \sim -4.75$  eV und  $R_{ab} \sim 0.75$  Å relativ gross. Das bedeutet, dass die Wellenfunktion nach dem Heitler-London-Modell noch relativ ungenau sind und zur Verbesserung des Modells noch weitere Effekte zu berücksichtigen sind.

An dieser Stelle sei noch bemerkt, dass - wie zu erwarten - die Bindungsenergie beim Wasserstoffmolekül stärker als beim Wasserstoffmolekülion ist, da sich zwei Elektronen für die Bindung zwischen den Kernen verantwortlich zeigen.

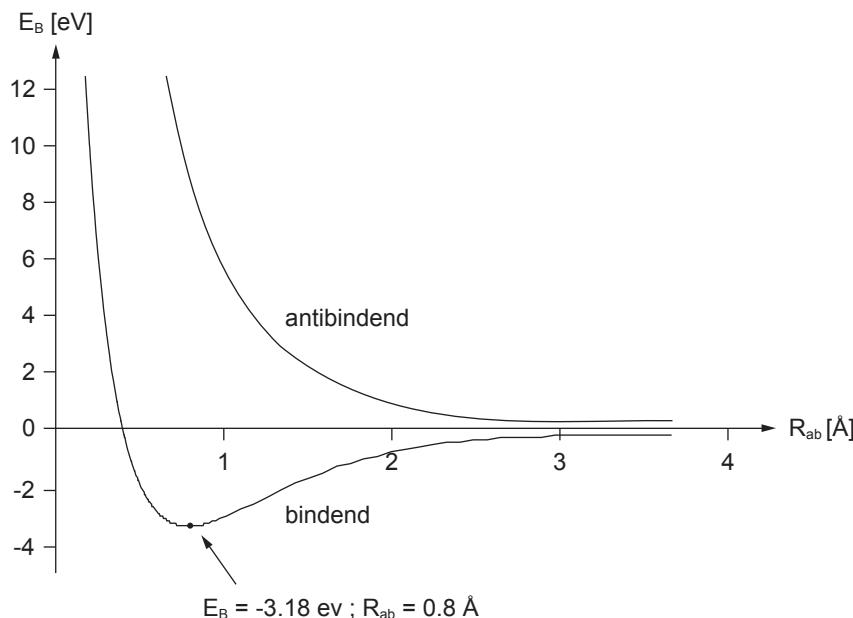


Abb. 17.5: Die Bindungsenergie  $E_B$  des Wasserstoffmoleküls für den antisymmetrischen (antibindenden) und den symmetrischen (bindenden) Zustand in Abhängigkeit des Abstands  $R_{ab}$  zwischen den Kernen.

## 17.4 Komplexe Moleküle - Hybridisierung

Die Beschreibung von komplexeren Molekülen als das Wasserstoffmolekülion oder das Wasserstoffmolekül ist allgemein eine sehr schwierige Aufgabe. Hilfreich ist nur die Tatsache, dass es häufig ausreicht die Wechselwirkung der Elektronen in den äusseren Schalen (Valenzelektronen) der beteiligten Atome zu untersuchen. Der Grund dafür liegt darin, dass Elektronen in den inneren Schalen aufgrund ihrer starken Bindung an den Atomkern nur schwach zu Atom-Atom-Wechselwirkungen beitragen. Zudem bestätigen Röntgen-Spektren diese Feststellung.

Der Grund wieso gewisse Moleküle wie das Wasserstoffmolekül  $H_2$  oder das Wassermolekül  $H_2O$  gebildet werden und andere Moleküle wie das Heliummolekül  $He_2$  nicht, liegt im Wesentlichen beim Pauli-Prinzip. Zum Beispiel hat das Heliumatom im Grundzustand zwei Elektronen im  $1s$ -Zustand mit unterschiedlichem Spin. Wenn es nun mit einem anderen Heliumatom zusammen kommt, wird jedes Heliumatom einen Teil der Zeit zwei Elektronen mit dem selben Spin haben. Nach dem Pauli-Prinzip ist dies jedoch verboten und deshalb existiert das Heliummolekül  $He_2$  nicht.

Wir werfen nun nochmals einen Blick auf das Zustandekommen einer (kovalenten) Bindung zwischen zwei Atomen. Quantenmechanisch gesehen überlappen beim Zusammenkommen von zwei Atomen ihre Wellenfunktionen. Wird durch diesen Überlapp die Wahrscheinlichkeitsdichte der Elektronen zwischen den beteiligten Atomen erhöht, führt dies zu anziehenden Kräften und schliess-

lich zu einer (kovalenten) Bindung. Die dabei involvierten Elektronen können jedoch Wahrscheinlichkeitsdichten aufweisen, die sich von denen bei isolierten Atomen unterscheiden. Folgende s- und p-Zustände sind wichtig bei der Bildung von Bindungen bei Molekülen (siehe Abb. 17.6):

- s-Zustände ( $n = 1, 2, 3, \dots, l = 0, m_l = 0$ ):

$$|\psi_{n,0,0}(\vartheta, \varphi, r, t)|^2 \propto |Y_{0,0}(\vartheta, \varphi)|^2. \quad (17.34)$$

- $p_x$ -Zustände ( $n = 2, 3, 4, \dots, l = 1, m_l = \pm 1$ ):

$$|\psi_{n,1,\pm 1}(\vartheta, \varphi, r, t)|^2 \propto \left| \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_{1,1}(\vartheta, \varphi) + Y_{1,-1}(\vartheta, \varphi)) \right|^2. \quad (17.35)$$

- $p_y$ -Zustände ( $n = 2, 3, 4, \dots, l = 1, m_l = \pm 1$ ):

$$|\psi_{n,1,\pm 1}(\vartheta, \varphi, r, t)|^2 \propto \left| \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_{1,1}(\vartheta, \varphi) - Y_{1,-1}(\vartheta, \varphi)) \right|^2. \quad (17.36)$$

- $p_z$ -Zustände ( $n = 2, 3, 4, \dots, l = 1, m_l = 0$ ):

$$|\psi_{n,1,0}(\vartheta, \varphi, r, t)|^2 \propto |Y_{1,0}(\vartheta, \varphi)|^2. \quad (17.37)$$

Molekülzustände werden gemäss ihrer Gesamtdrehimpulsquantenzahl  $L$  (Gesamtdrehimpuls entlang der Bindungssachse, d.h. z-Achse) mit einem griechischen Buchstaben versehen:

- $L = 0 \rightarrow S \rightarrow \sigma$
- $L = 1 \rightarrow P \rightarrow \pi$
- $L = 2 \rightarrow D \rightarrow \delta$

Beim Wasserstoffmolekül liegt z.B. eine  $ss\sigma$ -Bindung vor. Allgemein bilden  $p_z$  Zustände  $\sigma$ -Bindungen,  $p_x$ - und  $p_y$ -Zustände  $\pi$ -Bindungen. Es können auch Bindungen aus Zuständen, die zu unterschiedlichen Drehimpulsen gehören, gebildet werden. Ein Beispiel ist das Wassermolekül. Die zwei einfach besetzten

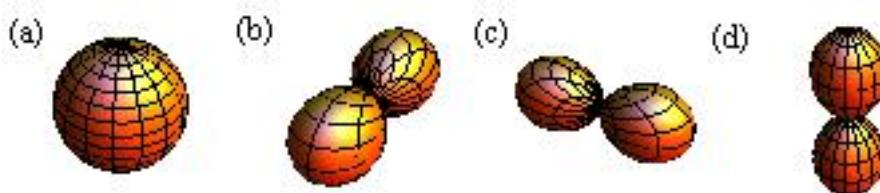


Abb. 17.6: 3D-Plots für (a) die s-Zustände, (b) die  $p_x$ -Zustände, (c) die  $p_y$ -Zustände und (d) die  $p_z$ -Zustände. Gezeichnet werden jeweils Oberflächen innerhalb derer die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für das Elektron 90 % beträgt, d.h.  $|\psi(\vec{r}, t)|^2 d\varphi \sin \theta d\theta r^2 dr = 0.9$ .

$2p$ -Zustände des Sauerstoffatoms kommen mit den  $1s$ -Zuständen der Wasserstoffatome zusammen und bilden jeweils eine  $sp\sigma$ -Bindung. Dabei bewirkt die gegenseitige Abstossung zwischen den Wasserstoffatomen eine Vergrößerung des Winkels zwischen den Bindungsachsen von  $90^\circ$  zu  $104.5^\circ$ .

Diese Erklärung des Zustandekommens einer Bindung beim Wassermolekül kann nicht bei allen Molekülen angewendet werden wie das Beispiel von Methan  $\text{CH}_4$  zeigt. Man würde nämlich erwarten, dass das Kohlenstoffatom mit einer Elektronenkonfiguration  $(1s)^2(2s)^2(2p)^2$  mit zwei Wasserstoffatomen ein  $\text{CH}_2$  Molekül mit zwei  $sp\sigma$ -Bindungen unter einem Bindungswinkel von etwas mehr als  $90^\circ$  bildet. In der Natur kommt aber auch das Methan-Molekül  $\text{CH}_4$  vor, das perfekt symmetrisch ist mit vier exakt gleichen C-H-Bindungen. Es stellt sich jetzt natürlich die Frage, wie ist eine solche Bindung möglich. Die Antwort ist, dass es beim Kohlenstoffatom zur Bildung von Superpositionen aus dem  $2s$ -Zustand und den drei  $2p$ -Zuständen zu vier neuen Zuständen ( $sp^3$ -Zustände) kommt. Dieses Phänomen wird *Hybridisierung* genannt. Solche hybridisierten Zustände treten auf, wenn die Bindungsenergien niedriger sind als die der nicht hybridisierten Zustände. Es sei an dieser Stelle bemerkt, dass beim Kohlenstoffatom noch zwei weitere Möglichkeiten von hybridisierten Zuständen vorkommen:  $sp^2$ -Zustände (ein Elektron bleibt im  $2p$ -Zustand, die übrigen drei besetzen hybridisierte Zustände) und  $sp$ -Zustände (zwei Elektronen bleiben im  $2p$ -Zustand, die übrigen zwei besetzen hybridisierte Zustände).

## 17.5 Molekülspektren

Die Gesamtenergie eines Moleküls hängt von seinem elektronischen Zustand, den Schwingungen der gebundenen Atome gegeneinander und der Rotation des Moleküls als Ganzes ab. Bei diesen drei Energien bewegen sich die Abstände zwischen den diskreten Energielevels auf unterschiedlichen Skalen, was sich auch in Molekülspektren widerspiegelt:

- Der Abstand der Energielevels für die äussersten Elektronen bei Molekülen liegt bei einigen eV, was Spektrallinien im sichtbaren oder UV-Bereich zur Folge hat.
- Schwingungszustände sind getrennt durch einige 0.1 eV. Übergänge zwischen diesen Zuständen führen zu Spektrallinien im infraroten Bereich.
- Noch auf einer kleineren Skala bewegen sich die Abstände der Rotationszustände. Sie liegen im Bereich von einigen meV, was Spektrallinien im Mikrowellen-Bereich hervorruft.

Molekülspektren sind hilfreich zur Analyse der Struktur von Molekülen. Zum Beispiel können Bindungslängen und Bindungswinkel aus den Schwingungs- und Rotationsspektren bestimmt werden

### 17.5.1 Rotationsspektren

Um eine Idee von Rotationsspektren zu erhalten betrachten wir ein zweiatomiges Molekül, welches um den Schwerpunkt rotiert (siehe Abb. 17.7).

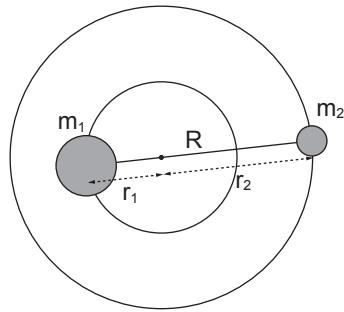


Abb. 17.7: Rotation eines zweiatomigen Moleküls um ihren Schwerpunkt. Die beiden Atome besitzen die Massen  $m_1$  und  $m_2$  und einen Abstand von  $R$ , sowie jeweils einen Abstand von  $r_1$  bzw.  $r_2$  zum Schwerpunkt.

Das Trägheitsmoment dieses Moleküls um eine Achse durch den Schwerpunkt und senkrecht zur Verbindungsgeraden der beiden Atome beträgt

$$I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2 = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} (r_1 + r_2)^2 = m' R^2, \quad (17.38)$$

wobei wir im letzten Schritt die reduzierte Masse

$$m' = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (17.39)$$

eingeführt haben. Folglich entspricht die Rotation eines zweiatomigen Moleküls der Rotation eines einzigen Teilchens der Masse  $m'$  um eine Achse mit Abstand  $R$ . Der Betrag des Drehimpulses  $L$  des Moleküls ist gegeben durch

$$L = I\omega, \quad (17.40)$$

wobei  $\omega$  die Winkelgeschwindigkeit ist. Wie immer ist der Drehimpuls quantisiert, d.h. es gilt

$$L = \sqrt{J(J+1)}\hbar, \quad (17.41)$$

wobei wir die Rotationsquantenzahl  $J \in \mathbb{N}$  eingeführt haben. Damit ergibt sich für die Rotationsenergie

$$E_J = \frac{1}{2} I \omega^2 = \frac{L^2}{2I} = \frac{1}{2I} J(J+1)\hbar^2. \quad (17.42)$$

Die Linien im Spektrum ergeben sich durch Übergänge zwischen den verschiedenen Energieniveaus  $E_J$ . Für die Übergangsfrequenzen  $\nu$  gilt

$$\nu = \frac{E_{J+1} - E_J}{h} = \frac{\hbar}{2\pi I} (J+1). \quad (17.43)$$

Jedoch sind wie bei Atomen die Übergänge, die realisiert werden, durch eine Auswahlregel eingeschränkt

$$\Delta J = \pm 1. \quad (17.44)$$

Zudem zeigen ausschließlich Moleküle mit einem permanenten Dipolmoment Rotationsspektren, da nur solche Moleküle elektromagnetische Strahlung emittieren oder absorbieren können. Moleküle ohne permanentes Dipolmoment können ihren Rotationszustand nur durch Stöße verändern. Beispiele für Moleküle ohne permanentes Dipolmoment sind Methan CH<sub>4</sub> oder Kohlenstoffdioxid CO<sub>2</sub>.

Nach (17.43) ist die Übergangsfrequenz  $\nu$  proportional zur Rotationsquantenzahl  $J$ . Aus diesem Grund sind im Spektrum eines Moleküls äquidistante Spektrallinien zu beobachten.

Aus der Messung eines Rotationsspektrums kann mit (17.43) das Trägheitsmoment  $I$  eines Moleküls bestimmt werden. Sind zudem die Massen  $m_1$  und  $m_2$  der beteiligten Atome bekannt, ergibt sich mit (17.38) die Bindungslänge  $R$  des Moleküls.

### 17.5.2 Schwingungsspektren

Moleküle können zu Schwingungen entlang ihrer Bindungen angeregt werden. Für kleine Amplituden sind die Schwingungen eines Moleküls gut durch einen harmonischen Oszillator beschrieben. Die Schwingungsenergie ist daher nach Kapitel 10 gegeben durch

$$E_\nu = \hbar\omega \left( \nu + \frac{1}{2} \right), \quad (17.45)$$

wobei wir die Schwingungsquantenzahl  $\nu$  eingeführt haben und nur die Übergänge, die die Auswahlregel  $\Delta\nu = \pm 1$  erfüllen, zugelassen sind. In der Realität ist der Abstand der Energieniveaus der Molekülschwingung nicht äquidistant, sondern nimmt für hohe Energien ab. Der Grund dafür liegt darin, dass für hohe Energien die Beschreibung durch den harmonischen Oszillator nicht mehr gerechtfertigt ist.

Mehratomige Moleküle haben verschiedenen Schwingungsmoden. Diese können lokal in nur einem Teil des Moleküls auftreten oder global im ganzen Molekül. Insbesondere auch diese Tatsache erlaubt aufgrund von Untersuchungen von Schwingungsspektren die Bindungsstruktur von Molekülen im Detail zu untersuchen.

### 17.5.3 Fluoreszenz und Phosphoreszenz

Fluoreszenz und Phosphoreszenz sind zwei Phänomene, welche im Zusammenhang mit Rotations- und Schwingungsspektren auftreten.

Zur Erklärung von Fluoreszenz betrachten wir ein Molekül, welches durch Absorption eines Photons angeregt wurde. Der angeregte Zustand kann dann zurück in den Grundzustand übergehen. Dies kann auf zwei unterschiedlichen Arten geschehen. Einerseits durch aussenden eines Photons der selben Frequenz oder andererseits kann das Molekül zuerst Schwingungsenergie in Kollisionen mit anderen Molekülen verlieren und dann ein Photon mit niedriger Frequenz aussenden. Tritt die zweite Variante auf, spricht man Fluoreszenz. Das Prinzip von Fluoreszenz kommt zum Beispiel bei Leuchtstoffröhren oder bei Aufheller in Waschmitteln zur Anwendung.

Phosphoreszenz tritt auf, wenn ein Molekül von einem Singulett-Grundzustand in einen angeregten Singulett-Zustand angeregt wird und anschliessend in Folge von Kollisionen mit anderen Molekülen aus dem Singulett-Zustand in ein Triplett-Zustand übergeht. Der Triplett-Zustand geht nun aufgrund der Auswahlregel  $\Delta S = 0$  für die Spinquantenzahl sehr unwahrscheinlich in den

Grundzustand zurück und das Molekül verweilt in einem sogenannte metastabiles Zustand<sup>4</sup>. Solche Moleküle können daher noch lange nach der Anregung ihre Energie wieder abgeben. Phosphoreszenz wird zum Beispiel bei Schildern oder Leuchtziffern eingesetzt.

## 17.6 (Weiterführende) Literatur

- Vorlesungsfolien Frühlingsemester 2008
- A. Beiser, *Concepts of Modern Physics*, McGraw-Hill, 2003
- H. Haken and H. Wolf, *Atom- und Quantenphysik, Einführung in die experimentellen und theoretischen Grundlagen*, Springer, Berlin Heidelberg New York, 2004.
- H. Haken and H. Wolf, *Molekülphysik und Quantenchemie, Einführung in die experimentellen und theoretischen Grundlagen*, Springer, Berlin Heidelberg New York, 2003.
- F. Schwabl, *Quantenmechanik (QM I), Eine Einführung*, Springer, Berlin Heidelberg New York, 2002.

---

<sup>4</sup>Eine metastabiler Zustand ist ein Zustand mit sehr langer Lebensdauer.



# Kapitel 18

## Rastertunnelmikroskop

Wie in Abschnitt 7.2.3 beschrieben, realisiert das Rastertunnelmikroskop eine Abbildungstechnik, die ein Bild der elektronischen Struktur einer Oberfläche liefert. Bis heute erzielt man damit die grösste Auflösung von Strukturen auf leitenden Oberflächen.

In diesem Kapitel diskutieren wir die wichtigsten grundlegenden Aspekte dieser Technik. Wir besprechen die historische Entwicklung, welche schlussendlich zur Erfindung des Rastertunnelmikroskops geführt hat und beschreiben die Funktionsweise.

### 18.1 Historische Entwicklung

Das Rastertunnelmikroskop steht am Ende einer langen Entwicklung, welche mit der Lichtmikroskopie begann, ihre Fortsetzung in der Elektronenmikroskopie fand und schlussendlich in der Rastertunnelmikroskopie mündete.

Der Anfang der Mikroskopie geht auf die Griechen und Römer zurück und der Verwendung von Brenngläsern. Dann dauerte es aber bis ins 13. Jahrhundert bis die Geschichte der Mikroskopie in Form von ersten Brillen seine Fortsetzung fand. Um 1590 entstand dann mit der Idee mehrere Linsen miteinander zu kombinieren das erste Mikroskop. Die ersten Mikroskope erreichten eine dreibis neunfache Vergrösserung. In den nachfolgenden Jahrhunderten folgten viele Weiterentwicklungen und man erreichte schliesslich die maximal mögliche Auflösung, welche durch die Wellenlänge des verwendeten Lichts festgelegt wird, von etwa 500 nm für sichtbares Licht und etwa 10 nm für Röntgenstrahlung (siehe Abschnitt 7.2.3).

Die Entdeckung, dass Teilchen wie Elektronen Wellencharakter besitzen, welche bei hoher kinetischer Energie eine bedeutend kleinere Wellenlänge (de Broglie Wellenlänge) als Licht aufweisen, führte 1931 durch Ernst Ruska und Max Knoll zur Erfindung des ersten Elektronenmikroskops<sup>1</sup>. Seit dann fanden diverse Weiterentwicklungen des Elektronenmikroskops statt wie das Raster-elektronenmikroskop und das Transmissionselektronenmikroskop. Man erreicht bis heute Auflösungen von 0.1 nm (siehe Abschnitt 7.2.3).

---

<sup>1</sup>Ernst Ruska erhielt für die Erfindung des Elektronenmikroskops 1986 den Nobelpreis in Physik.

Die Geburtsstunde des Rastertunnelmikroskops, das im Vergleich zu Licht- und Elektronenmikroskopen ohne Linsen und Licht- und Elektronenquellen auskommt<sup>2</sup> und sich deshalb grundlegend von den zuvor besprochenen Mikroskopen unterscheidet, beleuchten wir nun ein wenig näher.

Die ursprüngliche Idee von den beiden Erfindern Gerd Binnig und Heinrich Rohrer war nicht ein neues Mikroskop zu erfinden, sondern lokal auf einer Fläche mit einem Durchmesser kleiner als 10 nm Spektroskopie<sup>3</sup> zu betreiben. Dazu fehlte ihnen aber das nötige Werkzeug. Sie stiessen auf ihrer Suche auf die Tunnelspektroskopie [13] [14]. Inspiriert durch diese Arbeiten realisierten Binnig und Rohrer, dass sich diese Methode nicht nur für lokale Spektroskopie eignet, sondern dass durch Abrastern einer Oberfläche<sup>4</sup> sogar das Aufnehmen topographischer Bilder möglich ist. Somit war die Idee für eine neue Art von Mikroskop, dem Rastertunnelmikroskop, geboren.

Den Abrastermechanismus lehnten sie demjenigen des Tastschnittverfahrens [15] [16] an, mit dem Unterschied, dass die Abtastspitze nicht in direktem Kontakt mit der Oberfläche ist wie beim Tastschnittverfahren, sondern ein schmaler Spalt von einigen Angströms zwischen Spitze und Probe aufrechterhalten wird.

Weitere Entwicklungen führten dann 1979 zur Anmeldung des ersten Patents und 1982 zur ersten Veröffentlichung [17]. Dieses beschreibt das erste erfolgreiche Tunnelexperiment. Wenig später folgte die Veröffentlichung der ersten Bilder von Oberflächen (CaIrSn<sub>4</sub> und Gold) aufgenommen durch das Rastertunnelmikroskop (siehe Abb. 18.1). 1986 erhielten Binnig und Rohrer (zusammen mit Ruska) für die Entwicklung des Rastertunnelmikroskops den Nobelpreis in Physik.

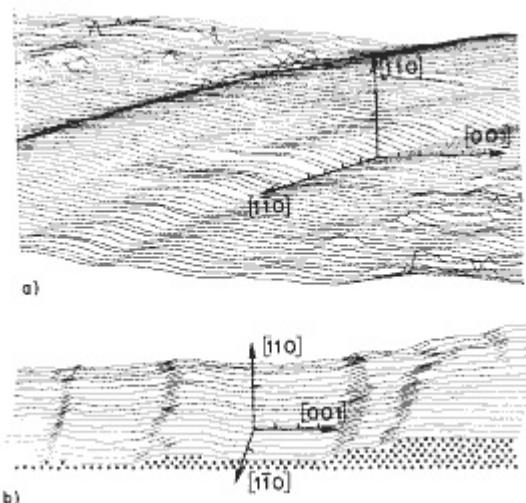


Abb. 18.1: Abbild einer Goldoberfläche Au (110) mittels Rastertunnelmikroskopie: (a) bei Raumtemperatur und (b) bei 300 °C. [18]

<sup>2</sup>Das Rastertunnelmikroskop verwendet zur Analyse einer Probe, die in dieser bereits vorhandenen Elektronen.

<sup>3</sup>Das Ziel war das Wachstum und die elektronischen Eigenschaften von dünnen isolierenden Schichten zu untersuchen.

<sup>4</sup>Unter dem Abrastern einer Oberfläche versteht man das regelmässige langsame abfahren einer Oberfläche mit einem Sensor, in diesem Fall mit einer Spitz.

## 18.2 Funktionsweise

Beim Rastertunnelmikroskop wird die Oberfläche einer elektrisch leitenden Probe mit einer ebenfalls elektrisch leitenden Spalte (z.B. Wolfram) abgerastet (siehe Abb. 18.2). Dabei ist entscheidend, dass die Positionen in x- und y-Richtung (parallel zur Oberfläche) und in z-Richtung (senkrecht zur Oberfläche) sehr genau, d.h. im Bereich weniger Angströms, einstellbar sind. Dies wird durch sogenannte *Piezoelemente*<sup>5</sup> ermöglicht.

Während dem Abrastern berühren sich Oberfläche und Spalte nicht, sondern weisen einen Abstand von einigen wenigen Angströms auf. Wird nun eine Spannung (Tunnelspannung) zwischen Oberfläche und Spalte angelegt, so tunneln Elektronen von der Spalte auf die Probe und umgekehrt (siehe Abschnitt 9.4.2). In anderen Worten die Elektronen überwinden die Potentialbarriere zwischen Oberfläche und Spalte und es fliesst ein Tunnelstrom. Dabei ist die Transmissionswahrscheinlichkeit der Elektronen nach Gl. (9.198) gegeben durch

$$T = \frac{16}{3 + V_0/E} e^{-2\sqrt{2m(V_0-E)L}/\hbar}, \quad (18.1)$$

wobei  $V_0$  die Potentialdifferenz und  $L$  den Abstand zwischen Oberfläche und Spalte bezeichnen. Da die Transmissionswahrscheinlichkeit proportional zu  $e^{-L}$  ist, bewirkt bereits eine kleine Änderung in  $L$  (im Bereich von 0.01 nm) eine messbare Änderung im Tunnelstrom.

Für die Abbildung der elektronischen Struktur einer Oberflächen stehen zwei verschiedene Messarten zu Verfügung. Einerseits wird das Mikroskop in einem Modus mit konstantem Tunnelstrom verwendet. Bei dieser Methode fährt man

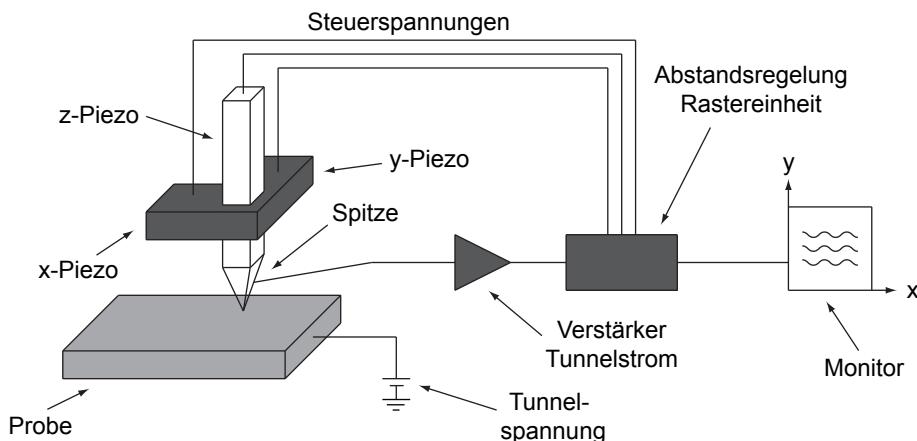


Abb. 18.2: Aufbau eines Rastertunnelmikroskops: Eine Spalte wird mit Hilfe von Piezoelementen, welche über eine Rastereinheit mittels Spannungen angesteuert werden, überhalb der Probe positioniert, ein Verstärker dient zur Verstärkung des Tunnelstroms und ein Monitor gibt das topographische Bild der Probe wieder.

<sup>5</sup>Piezoelemente sind Festkörper, die sich beim Anlegen einer elektrischen Spannung verformen. Die Änderung in den Abmessungen beträgt einige Angström pro Volt.

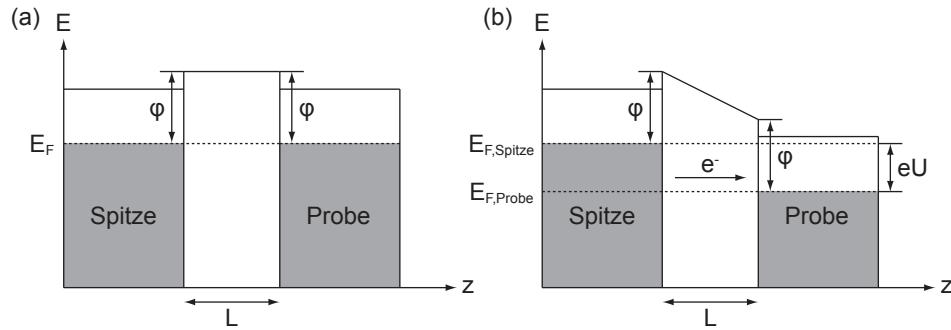


Abb. 18.3: Energiediagramm eines Rastertunnelmikroskops in dem nach dem Bändermodell der Festkörperphysik räumlich getrennt die möglichen Energiebänder, welche durch Elektronen besetzt werden können, von Spitzenelektronen und Proben elektronen dargestellt sind. Die durch Elektronen besetzten Zustände sind grau eingefärbt. (a) Energiediagramm bei  $U = 0$  V. (b) Energiediagramm bei  $U > 0$  V. Dabei ist  $L$  der Abstand zwischen Spitzenelektronen und Proben elektronen,  $E_F$  die Fermi-Energie,  $\varphi$  die Höhe der Potentialbarriere zwischen Spitzenelektronen und Proben elektronen und  $U$  die Tunnelspannung.

durch Anlegen von Spannungen an die Piezoelemente in x- und y-Richtung mit der Spitzenelektrode über die Oberfläche. Dabei wird durch Änderung der Spannung an das Piezoelement in z-Richtung der Abstand zwischen Spitzenelektrode und Oberfläche fortlaufend angepasst, so dass der Tunnelstrom immer einen konstanten Wert annimmt. Der Wert dieser Spannung aufgetragen in Abhängigkeit der Koordinaten x und y ergibt dann ein dreidimensionales Abbild der elektronischen Struktur der Oberfläche.

Die zweite Möglichkeit ist das Mikroskop in einem Modus mit konstanter Höhe zu benutzen. Wie beim Modus konstanter Tunnelstrom fährt man mit der Spitzenelektrode über die Oberfläche. Jedoch wird in diesem Fall nicht der Tunnelstrom sondern die Höhe (z-Koordinate) konstant gehalten und der Tunnelstrom in Abhängigkeit der Koordinaten x und y aufgetragen.

Der Modus konstante Höhe hat den Nachteil, dass die Spitzenelektrode durch Verunreinigungen auf der Oberfläche beschädigt werden könnte oder der Abstand zwischen Spitzenelektrode und Oberfläche so gross wird, dass kein Tunnelstrom mehr gemessen werden kann. Aufgrund dieser Probleme wird daher in den meisten Fällen der Modus konstanter Tunnelstrom verwendet. Bei diesem treten diese Schwierigkeiten nicht auf, jedoch verlangsamt die fortlaufende Anpassung des Abstands zwischen Spitzenelektrode und Oberfläche während einer Messung die Aufnahme eines Rastertunnelmikroskopbilds erheblich.

Unabhängig vom Modus liefert das Rastertunnelmikroskop ein Abbild der elektronischen Struktur einer Oberfläche. Um noch genauer zu spezifizieren was für Informationen ein Rastertunnelmikroskop über eine Oberfläche liefert, machen wir einen Abstecher in die Festkörperphysik. Wir betrachten das Energiediagramm eines Rastertunnelmikroskops vor dem Anlegen einer Tunnelspannung (siehe Abb. 18.3(a)). Unter der vereinfachenden Annahme, dass die Temperatur  $T = 0$  K ist, sind bei der Spitzenelektrode und auch bei der Probe alle Elek-

tronenzustände bis zur Fermi-Energie  $E_F$  besetzt und alle Zustände höherer Energie unbesetzt (siehe Abschnitt 3.3). Zwischen Spitze und Probe existiert eine Potentialbarriere der Höhe  $\varphi$ , welche sich aus den Austrittsarbeiten der Spitze und der Probe, sowie dem zwischen Spitze und Probe liegenden Vakuum ergibt. Klassisch ist es den Elektronen zwar nicht möglich diese Barriere zu überwinden jedoch wie bereits mehrfach erwähnt durch die Barriere zu tunneln. Solange keine Tunnelspannung angelegt ist, tunneln gleich viele Elektronen von der Spitze zur Probe und umgekehrt, d.h. es fliesst effektiv kein Tunnelstrom.

Durch das Anlegen einer positiven Spannung  $U > 0$  V ändert sich die Situation. Die beiden Fermi-Energien von Spitz und Probe verschieben sich um  $eU$  (siehe Abb. 18.3(b)) und es befinden sich besetzte Zustände der Spitz gegenüber unbesetzten Zuständen der Probe. Dadurch wird den tunnelnden Elektronen die Möglichkeit gegeben von besetzten Zuständen in der Spitz in unbesetzte Zustände der Oberfläche der Probe zu tunneln<sup>6</sup>. Entsprechend diesen Ausführungen ist der Tunnelstrom  $I$  gegeben durch

$$I \propto \int_{E_F - eU}^{E_F} \rho_s(E) \rho_p(E + eU) T dE, \quad (18.2)$$

wobei  $\rho_s(E)$  und  $\rho_p(E)$  die Zustandsdichten<sup>7</sup> von Spitz und Probe sind und  $T$

$$T \propto e^{-2\sqrt{2m(\varphi - E - eU/2)L/\hbar}} \quad (18.3)$$

die Transmissionswahrscheinlichkeit der Elektronen durch die Potentialbarriere (siehe Gl. (18.1)).

Dabei haben wir für die Aufstellung dieser Formel die folgenden Annahmen getroffen:

- a) Die Temperatur beträgt  $T = 0$  K,
- b) wir beschränken uns auf eine Dimension,
- c) die Tunnelspannung hat keinen Einfluss auf die Zustandsdichte an den Oberflächen.

Für die weiteren Berechnungen führen wir die Grösse  $\xi \equiv E + eU/2$  ein. Wir erhalten mit dieser Substitution für den Tunnelstrom  $I$  den Ausdruck

$$I \propto \int_{E_F - eU/2}^{E_F + eU/2} \rho_s\left(\xi - \frac{eU}{2}\right) \rho_p\left(\xi + \frac{eU}{2}\right) e^{-2\sqrt{2m(\varphi - \xi)L/\hbar}} d\xi. \quad (18.4)$$

Als nächstes bestimmen wir die Ableitung des Tunnelstroms  $I$  nach der Tunnelspannung  $U$ . Wir verwenden dazu die Formel von Leibniz

$$\frac{d}{dx} \int_{u(x)}^{v(x)} f(t, x) dt = f(v(x), x) \frac{dv(x)}{dx} - f(u(x), x) \frac{du(x)}{dx} + \int_{u(x)}^{v(x)} \frac{df(t, x)}{dx} dt \quad (18.5)$$

---

<sup>6</sup>Bei negativer Spannung  $U < 0$  V ist die Situation umgekehrt und Elektronen erhalten die Möglichkeit von besetzten Zuständen der Oberfläche der Probe in unbesetzte Zustände der Spitz zu tunneln.

<sup>7</sup>Unter einer Zustandsdichte  $\rho(E)$  versteht man die Anzahl Elektronenzustände pro Energieintervall  $dE$  oder mit anderen Worten  $\rho(E)dE$  ist die Anzahl Elektronenzustände im Intervall  $[E, E + dE]$ .

und erhalten

$$\begin{aligned} \frac{dI}{dU} \propto & \frac{e}{2} \rho_s(E_F) \rho_p(E_F + eU) e^{-2\sqrt{2m(\varphi-E_F-eU/2)}L/\hbar} \\ & + \frac{e}{2} \rho_s(E_F - eU) \rho_p(E_F) e^{-2\sqrt{2m(\varphi-E_F+eU/2)}L/\hbar} \\ & + \int_{E_F-eU/2}^{E_F+eU/2} \frac{d}{dU} \left( \rho_s \left( \xi - \frac{eU}{2} \right) \rho_p \left( \xi + \frac{eU}{2} \right) e^{-2\sqrt{2m(\varphi-\xi)}L/\hbar} \right) d\xi. \end{aligned} \quad (18.6)$$

Terme, die eine Ableitung einer Zustandsdichte enthalten sind klein im Vergleich zu den restlichen Termen und können vernachlässigt werden. Damit ergibt sich

$$\begin{aligned} \frac{dI}{dU} \propto & \rho_s(E_F) \rho_p(E_F + eU) e^{-2\sqrt{2m(\varphi-E_F-eU/2)}L/\hbar} \\ & + \rho_s(E_F - eU) \rho_p(E_F) e^{-2\sqrt{2m(\varphi-E_F+eU/2)}L/\hbar}. \end{aligned} \quad (18.7)$$

Wir führen als nächstes eine Fallunterscheidung durch:

- a) Für  $U > 0$  überwiegt der erste Summand in (18.7)

$$\frac{dI}{dU} \propto \rho_s(E_F) \rho_p(E_F + eU) e^{-2\sqrt{2m(\varphi-E_F-eU/2)}L/\hbar}. \quad (18.8)$$

- b) Für  $U < 0$  überwiegt der zweite Summand in (18.7)

$$\frac{dI}{dU} \propto \rho_s(E_F - eU) \rho_p(E_F) e^{-2\sqrt{2m(\varphi-E_F+eU/2)}L/\hbar}. \quad (18.9)$$

Somit kommen wir zu folgendem Schluss:

Normieren wir die Ableitung  $dI/dV$  mit der Tunnelwahrscheinlichkeit, so erhalten wir die Zustandsdichte der Probe, wenn wir eine positive Tunnelspannung anlegen. Legen wir eine negative Spannung an so ergibt sich die Zustandsdichte der Spitze. D.h. ein Rastertunnelmikroskop tastet die Zustandsdichte der Elektronen in der Nähe der Fermi-Energie ab und liefert dadurch bei positiver Tunnelspannung ein Abbild der elektronischen Struktur einer Oberfläche.

Dieses Fazit verdeutlicht noch einmal, dass mit dem Rastertunnelmikroskop nur elektrisch leitende Proben untersucht werden können, da sonst die Zustandsdichte nahe der Fermi-Energie verschwindet.

Zur Untersuchung von elektrisch nichtleitenden Oberflächen kann zum Beispiel das Rasterkraftmikroskop [19] verwendet werden. Dabei wird wie beim Rastertunnelmikroskop eine Oberfläche mit einer Spalte abgerastert, jedoch werden anstelle des Tunnelstroms atomare Kräfte zwischen Spalte und Oberfläche gemessen.

## 18.3 Quellen

### Historische Entwicklung

- [http://www.geo.fu-berlin.de/fb/e-learning/emik/lesen/mk\\_einfuehrung\\_02.html](http://www.geo.fu-berlin.de/fb/e-learning/emik/lesen/mk_einfuehrung_02.html)
- G. Binning, H. Rohrer, Scanning Tunneling microscopy - from birth to adolescence, Nobel lecture (8.12.1986)
- C. Bai, *Scanning Tunneling Microscopy and Its Applications*, Springer, Berlin Heidelberg New York, 2000

### Funktionsweise

- A. Beiser, Concepts of Modern Physics, McGraw-Hill, New York, 2003 (S. 186/187)
- W. Demtröder, Experimentalphysik 3, Springer, Berlin Heidelberg New York, 2009
- C. Bai, *Scanning Tunneling Microscopy and Its Applications*, Springer, Berlin Heidelberg New York, 2000
- [http://lamp.tu-graz.ac.at/~nanoanal/de/sub\\_methoden.php?cms\\_id=M31](http://lamp.tu-graz.ac.at/~nanoanal/de/sub_methoden.php?cms_id=M31)  
(Als Inspiration für Abbildung)
- A. Vaterlaus, Vorlesungsskript Elektronische Eigenschaften der Oberflächen Teil 2, Frühlingssemester 2009

## 18.4 Bilder

1. G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel, Phys. Rev. Letter **50**, 120 (1983).  
→  $7 \times 7$  Rekonstruktion auf Si(111) Oberfläche (siehe Abb. 18.4).
2. D.M. Eigler, and E.K. Schweizer, Nature **344**, 524 (1990).  
→ Positionierung von Xe Atome auf Ni(110) Oberfläche (siehe Abb. 18.5).
3. M.F. Crommie, C.P. Lutz, and D.M. Eigler, Science **262**, 218 (1993).  
→ Ring aus 48 Eisenatome konstruiert auf einer Cu(111) Oberfläche (siehe Abb. 18.6).
4. G. Binnig, and H. Rohrer, Rew. of Mod. Phys. **71**, 324 (1999).  
→ Zusammenfassung: In Touch with Atoms
5. Untersuchungen mit STM an der ETH Zürich  
→ U. Ramsperger, A. Vaterlaus, P. Pfäffli, U. Maier, and D. Pescia, Phys. Rew. B **53**, 8001 (1996).  
→ U. Ramsperger, *Structural and Magnetic Investigations of Ultrathin Microstructures*, Diss ETH Nr. 12092, 1997.  
→ Fe-Keil auf W(110) von 0 Atomlagen (links) bis 2.5 Atomlagen (rechts) (siehe Abb. 18.7).

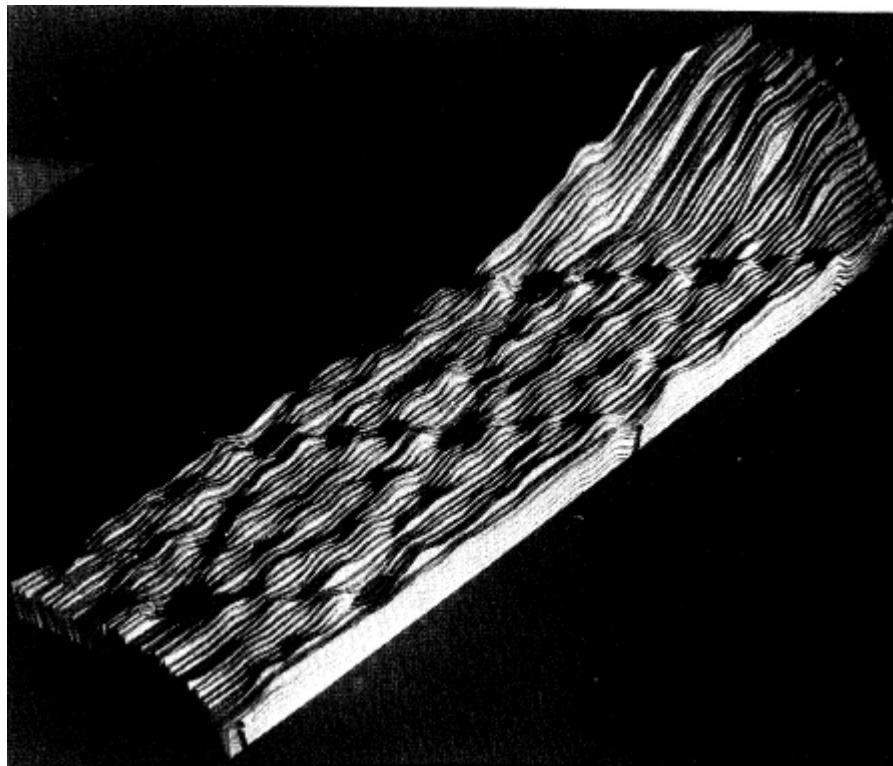


Abb. 18.4:  $7 \times 7$  Rekonstruktion auf Si(111) Oberfläche.

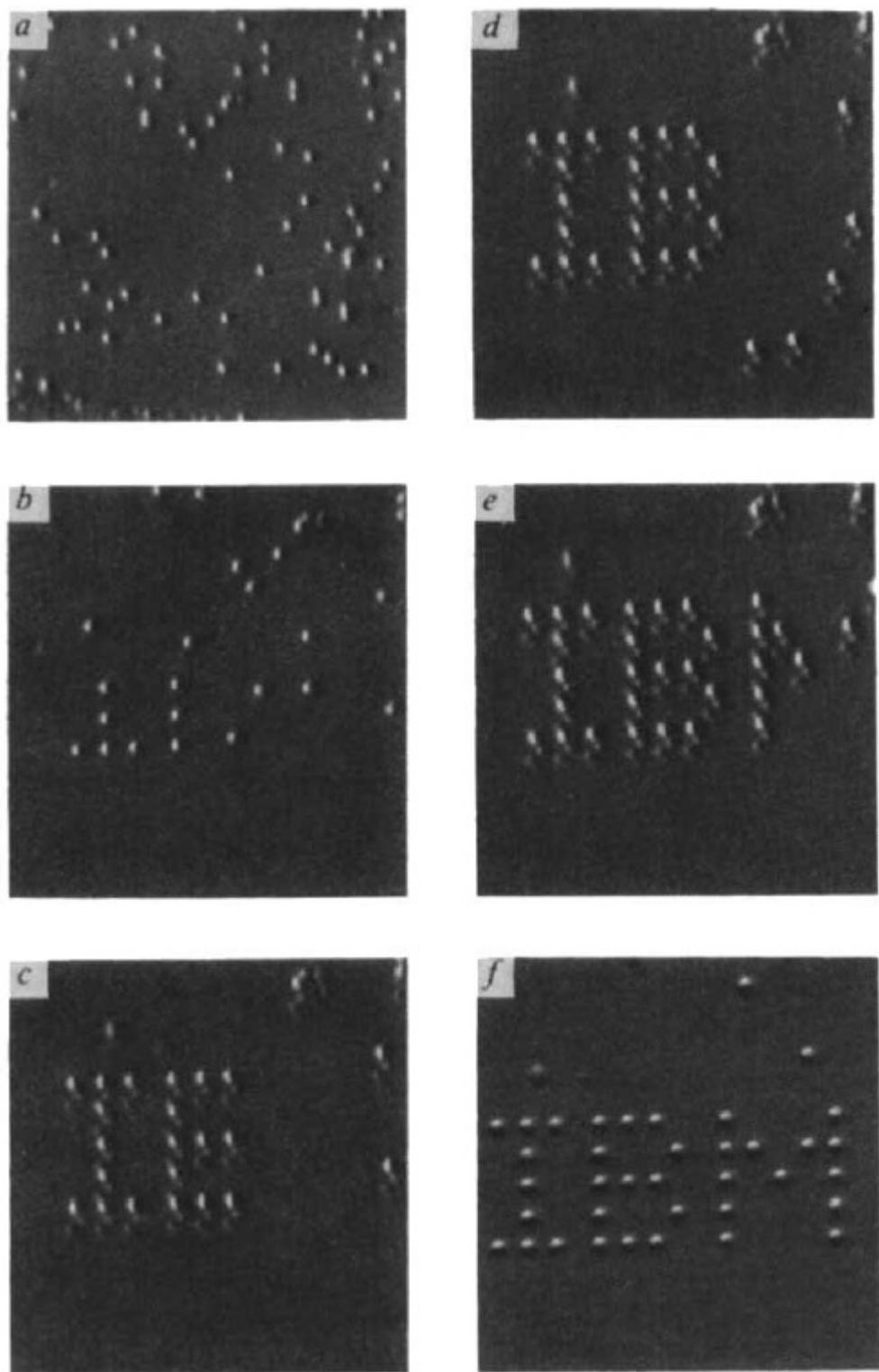


Abb. 18.5: Positionierung von Xe Atome auf Ni(110) Oberfläche.

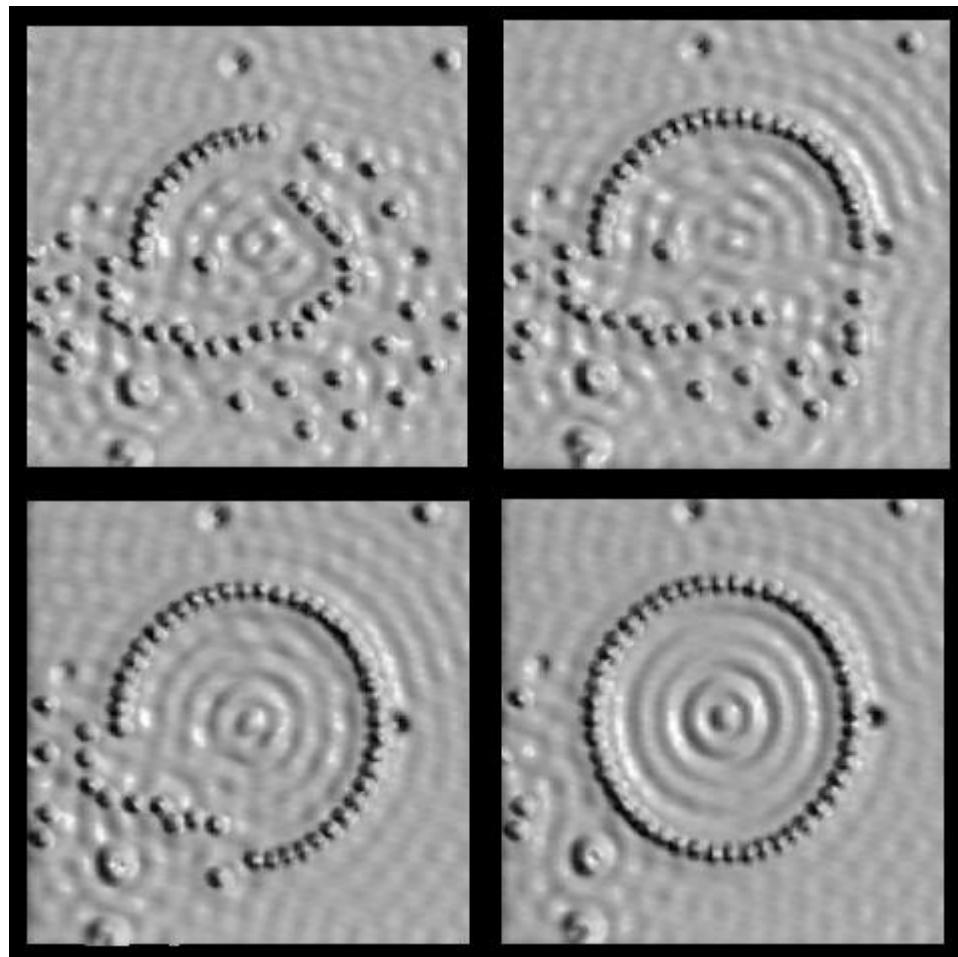


Abb. 18.6: Ring aus 48 Eisenatome konstruiert auf einer Cu(111) Oberfläche.

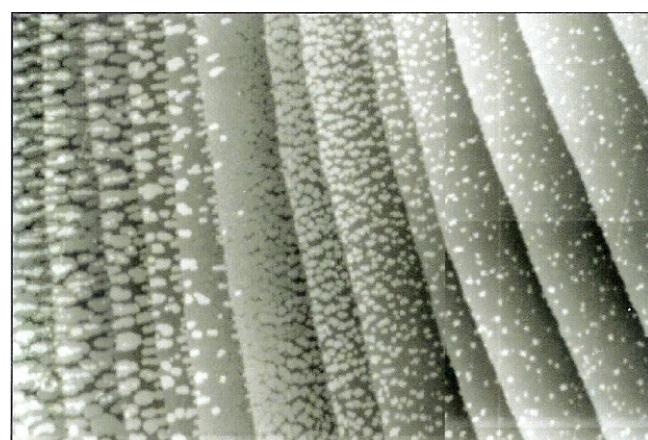


Abb. 18.7: Fe-Keil auf W(110) von 0 Atomlagen (links) bis 2.5 Atomlagen (rechts).

# Kapitel 19

## CCD-Detektor

In Abschnitt 2.3 wurde als Anwendung des Photoeffekts der CCD-(Charged-Coupled-Device)-Detektor erwähnt. Dieser kommt heutzutage in Verbraucherinstrumenten wie Bildsensoren bei digitalen Fotoapparaten, Videokameras, Scannern oder Faxgeräten, bei medizinischen Geräten oder in der Forschung bei der Satellitenüberwachung oder allgemein in der Astronomie zur Anwendung. In diesem Kapitel gehen wir etwas genauer auf diese Technik ein, besprechen den Hintergrund, welcher zur Erfindung des CCD-Detektors geführt hat und beschreiben die Funktionsweise.

### 19.1 Die Erfindung des CCD-Detektors

Willard Boyle und Georg Elwood Smith, die späteren Erfinder des CCD-Detektors, arbeiteten 1969 in den Bell Labs (USA). Boyle war Leiter der Halbleiterabteilung und Smith ein Gruppenleiter unter ihm. In jenen Jahren waren Magnetblasenspeicher<sup>1</sup> ein aktuelles Forschungsthema. Die Idee war damals vielversprechend, doch stellten sich später Magnetblasenspeicher als ineffizient heraus. Nichtsdestotrotz war dazumal Jack Morton (Leiter der gesamten Elektronikabteilung) bemüht die Magnetblasenspeichertechnologie - auch auf Kosten der Halbleiterabteilung - voranzutreiben ausser es wäre möglich ein Halbleiterbauelement zu entwickeln, welches mit den Magnetblasenspeichern vergleichbar ist.

Dieser Forderung nachkommend entwickelten Boyle und Smith am 17. Oktober 1969 innerhalb einer guten Stunde die grundlegenden Strukturen des CCD-Detektors sowie Ideen für spätere Anwendungen. Wenige Wochen später kam es bereits zur erfolgreichen Herstellung des ersten Modells (siehe Abb. 19.1) und es folgten sogleich erste Papers in denen das Konzept [20] und die experimentelle Realisierung [21] des CCD-Detektors beschrieben wurden.

Seit diesem Zeitpunkt sind nun schon über vierzig Jahre vergangen, es wurden eine grosse Anzahl Papers zu diesem Thema veröffentlicht und viele Anwendungen entwickelt. Als Würdigung dieser bahnbrechenden Entwicklung erhielten Boyle und Smith diverse Preise und schliesslich 2009 sogar den Nobelpreis in Physik.

---

<sup>1</sup>Ein Magnetblasenspeicher ist ein Datenspeicher. Auf einem dünnen magnetisierbaren Film befinden sich dabei kleine Blasen, welche jeweils einen Bit Daten speichern können.

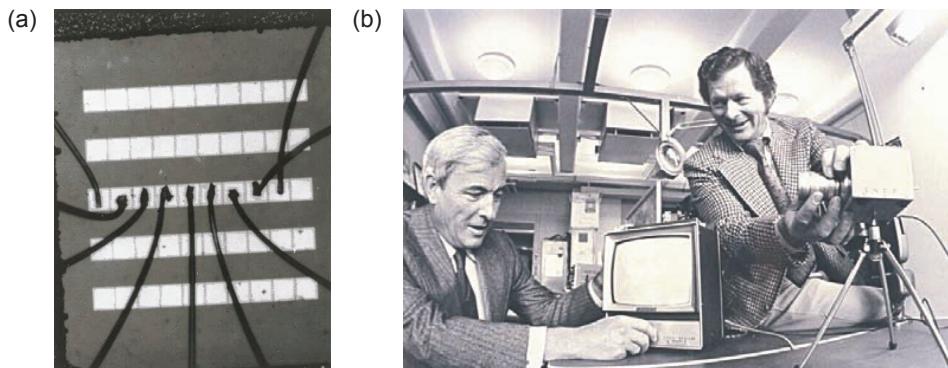


Abb. 19.1: (a) Erster CCD-Detektor von 1969. (b) Boyle und Smith bei ihrer Arbeit. [22]

## 19.2 Funktionsweise

### 19.2.1 Aufbau und Grundprinzip

Ein CCD-Detektor (siehe Abb. 19.2(a)) besteht im Wesentlichen aus einem Halbleiter, meistens Silizium. Darauf befindet sich eine dünne Schicht aus einem isolierenden Material, z.B. Siliziumdioxid ( $\text{SiO}_2$ ). Zum Abschluss sind viele, meistens quadratische, Elektroden<sup>2</sup> in einem regelmässigen Muster auf der Isolatorfläche angeordnet. Auf die Art und Weise der Anordnung werden wir bei der Besprechung der verschiedenen Typen von CCD-Detektoren genauer eingehen (siehe Abschnitt 19.2.2).

Wichtig zu erwähnen ist, dass sowohl die isolierende Schicht als auch die Elektroden optisch transparent sind, d.h. Licht eines grossen Frequenzbereichs kann diese Schichten (praktisch) ungehindert passieren. Legt man nun eine Spannung an eine Elektrode an, so bildet sich unterhalb der isolierenden Schicht an der Oberfläche des Halbleiters eine Art Potentialtopf (siehe Abschnitt 9.4.2), in dem Elektronen eingefangen werden können. Wird nun ein CCD-Detektor mit Licht bestrahlt (siehe Abb. 19.2(b)) werden aufgrund des Photoeffekts Elektronen aus dem Halbleiter gelöst, welche sich im Potentialtopf ansammeln. Die Anzahl Elektronen ist dabei abhängig von der Lichtintensität und der Dauer der

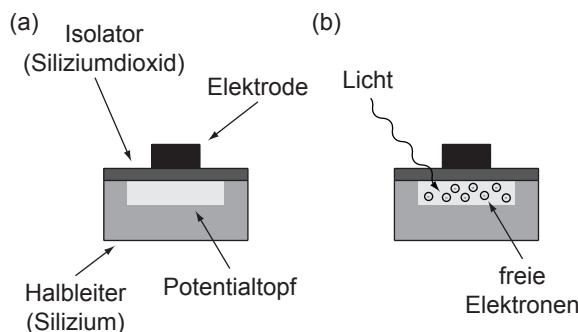


Abb. 19.2: (a) Einzelnes CCD-Detektor-Element aus Halbleiter, Isolator und Elektrode. (b) Bei der Bestrahlung eines CCD-Detektor-Elements mit Licht entstehen freie Elektronen.

<sup>2</sup>Elektroden sind elektrische leitende Materialien, meistens Metalle. Bei CCD-Detektoren sind sie meistens aus polykristallinem Silizium.

Bestrahlung. Wie bereits erwähnt, besteht ein CCD-Detektor aus vielen solchen Potentialöpfen, in denen sich nach einer Bestrahlung durch Licht eine unterschiedliche Anzahl Elektronen und damit eine unterschiedliche Ladungsmenge angesammelt hat.

In einem weiteren Schritt geht es nun darum diese Ladungsmengen, welche sich in den Potentialöpfen angesammelt haben, zu bestimmen. Dazu gibt es verschiedene Möglichkeiten, die wir bei der Besprechung der verschiedenen Typen von CCD-Detektoren genauer beschreiben werden (siehe Abschnitt 19.2.2). Allen diesen Varianten liegt jedoch folgendes Prinzip zugrunde: Die einzelnen Ladungsmengen werden nacheinander zu einem sogenannten Ausleseregister transportiert, dort verstärkt, in eine Spannung umgewandelt, ausgelesen und über eine Diode abfliessen gelassen. Der Ladungstransport wird dabei durch Anlegen von Spannungspulsen an den einzelnen Elektroden bewerkstelligt (siehe Abb. 19.3). Am Schluss erhält man dadurch ein ortsaufgelöstes zweidimensionales Abbild der auftreffenden Lichtintensitäten.

### 19.2.2 Typen

#### Interline-Transfer-CCD

Interline-Transfer-CCDs bestehen aus einem gestreiften Muster (siehe Abb. 19.4 (a)). Dabei wechseln lichtempfindliche Sensorflächen mit lichtundurchlässigen Transfer-Registern ab. Wird nun ein solcher CCD-Detektor mit Licht bestrahlt, füllen sich die Potentialöpfen der Sensorfläche mit Elektronen. Anschliessend werden diese Ladungen parallel in die angrenzenden Transfer-Register verschoben. Aus dem Transfer-Register gelangen dann jeweils die Ladungen der untersten Potentialöpfen ins Ausleseregister, wo sie dann einzeln in Spannungen umgewandelt und ausgelesen werden.

Aufgrund der vielen lichtundurchlässigen Transfer-Register wird ein grosser Teil des auftreffenden Lichts gar nicht registriert. Eine Möglichkeit diesem Nachteil entgegenzuwirken, ist oberhalb des CCD-Detektors zusätzlich Linsen zu montieren, welche das Licht, das auf die lichtundurchlässigen Transfer-Register fällt, auf die lichtempfindliche Sensorflächen umlenken.

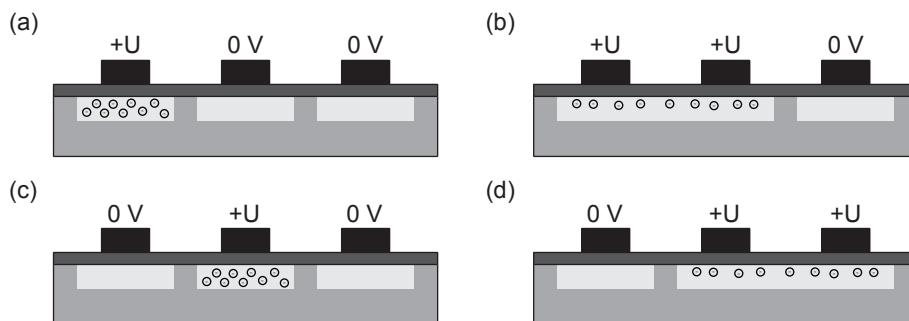


Abb. 19.3: Illustration des Ladungstransports zwischen drei CCD-Elementen durch Anlegen von Spannungspulsen an den Elektroden.

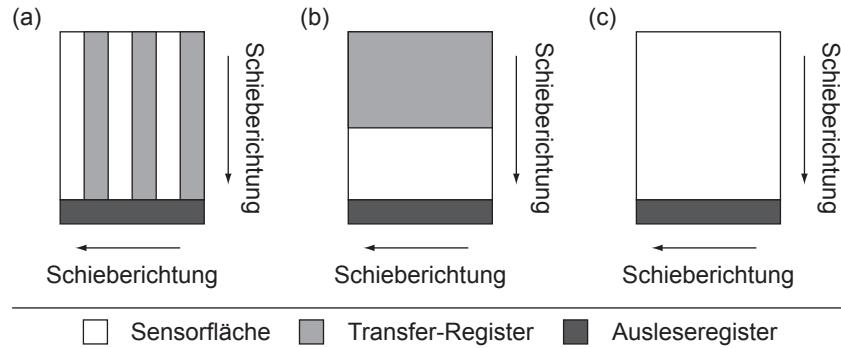


Abb. 19.4: Die drei wichtigsten Typen von CCD-Detektoren: (a) Interline-Transfer-CCD, (b) Frame-Transfer-CCD und (c) Full-Frame-CCD.

### Frame-Transfer-CCD

Wie beim Interline-Transfer-CCD gibt es auch beim Frame-Transfer-CCD lichtempfindliche und lichtundurchlässige Flächen. Diese sind jedoch nicht streifenförmig angeordnet, sondern in zwei grosse Blöcke unterteilt (siehe Abb. 19.4(b)). Ansonsten funktioniert ein Frame-Transfer-CCD jedoch analog zum Interline-Transfer-CCD.

Im Vergleich zum Interline-Transfer-CCD schneidet der Frame-Transfer-CCD in der Lichtausbeute besser ab, ist aber teurer in der Herstellung.

### Full-Frame-CCD

Beim dritten Typ, dem Full-Frame-CCD, ist bis auf das Ausleseregister die gesamte Fläche lichtempfindlich (siehe Abb. 19.4(c)). Dadurch wird die Sensorfläche optimal genutzt und eine sehr hohe Auflösung erreicht.

Jedoch existiert das Problem, dass während dem Auslesen weiter belichtet würde und daher fortlaufend neue Ladungen generiert würden, was die hohe Auflösung gerade wieder zerstören würde. Um dem entgegenzuwirken, wird zusätzlich ein Shutter montiert, der während dem Auslesen die Sensorfläche abdunkelt. Wegen diesem zusätzlichen Shutter eignen sich Full-Frame-CCDs nicht für den Videobereich. Bei dieser Anwendung sind aber auch keine hohen Auflösungen notwendig.

### 19.2.3 Farbe

Bisher haben wir kennengelernt wie ein CCD-Detektor Lichtintensitäten ortsaufgelöst messen kann. Bei digitalen Fotoapparaten, Videokameras, Scannern, etc. ist es jedoch wesentlich neben der Intensität auch die Frequenz und damit die Farbe zu messen.

### Drei-Chip-CCD-Verfahren

Beim Drei-Chip-CCD-Verfahren wird das auftreffende Licht durch zwei dichroitische Prismen<sup>3</sup> in die drei Grundfarben rot, grün und blau aufgespalten und einzeln auf drei unabhängige CCD-Elemente gelenkt.

### Ein-Chip-CCD-Verfahren

Beim Ein-Chip-CCD-Verfahren wird vor der Sensorfläche ein Farbfiltermosaik positioniert. Dadurch dringt zu jedem CCD-Element nur eine der Grundfarben durch. Nach der Aufnahme eines Bildes wird dann durch sogenannte Interpolationsalgorithmen die fehlenden Farbanteile rekonstruiert.

Im Vergleich zum Drei-Chip-CCD-Verfahren ist das Ein-Chip-CCD-Verfahren viel günstiger, es wird jedoch nicht die gleich gute Auflösung erreicht. Es sei aber bemerkt, dass die Auflösung beim Ein-Chip-CCD-Verfahren wesentlich vom verwendeten Interpolationsalgorithmus abhängt. Aufgrund des Preisunterschieds wird das Drei-Chip-CCD-Verfahren praktisch nur in Profikameras verwendet.

### Foveon-X3-Verfahren

Neben diesen beiden hauptsächlich verwendeten Verfahren, sei noch auf ein drittes hingewiesen. Beim Foveon-X3-Verfahren wird die Eigenschaft ausgenutzt, dass Licht mit unterschiedlicher Frequenz unterschiedlich weit in ein Material (in diesem Fall Silizium) eindringt. Durch die Positionierung der CCD-Elemente in unterschiedlicher Tiefe kann somit eine Farbauflösung erreicht werden.

## 19.2.4 Bildstörungen

Bei CCD-Detektoren gibt es verschiedene Ursachen, die die Bildqualität verschlechtern können.

### Thermisches Bildrauschen

Neben dem Loslösen von Elektronen durch die Bestrahlung mit Licht ist es auch möglich, dass Elektronen aufgrund von Temperatureffekten befreit werden und sich in einem der Potentialöpfe ansammeln. Dieses sogenannte thermische Rauschen führt zu Bildstörungen. Um besonders empfindliche Detektoren für niedrige Lichtintensitäten zu realisieren, müssen daher die verwendeten CCD-Detektoren gekühlt werden.

### Blooming

Eine weitere Störung kann ausgelöst werden, wenn ein Bild hohe Helligkeitswerte aufweist. Es sammeln sich dann an diesen Stellen so viele Elektronen in den Potentialöpfen an, dass einzelne von ihnen in benachbarte Töpfe überschwappen. Dadurch kommt es zum Kontrastverlust in der Umgebung von diesen Stellen

---

<sup>3</sup>Ein dichroitisches Prisma spaltet auftreffendes Licht in zwei unterschiedliche Frequenzen (Farben) auf.

mit hohen Helligkeitswerten. Um diese Störung zu vermeiden, gibt es verschiedene Möglichkeiten. Eine davon ist das sogenannte *horizontal Antiblooming* bei dem neben jedem CCD-Element eine Art Auffangbecken konstruiert wird, in das überschüssige Ladungen bei hoher Belichtung abgeführt wird.

### **Smear**

Unter Smear versteht man das Auftreten eines weissen Strichs, welcher senkrecht durch einen hellen Bereich eines Bilds verläuft. Diese Störung tritt vor allem beim Interline- und Frame-Transfer-CCD auf. Beim Interline-Transfer-CCD liegt der Grund darin, dass bei starker Lichtintensität in die senkrechten Transfer-Register Licht eindringen kann. Beim Frame-Transfer-CCD wird während dem Verschieben von der Sensorfläche zum Transfer-Register die Sensorfläche weiterhin beleuchtet. Dies bewirkt den Smear bei diesem Typ von CCD-Detektor.

Dieser Bildstörung entgegenzuwirken ist relativ schwierig und praktisch nur mit einem Shutter möglich, der während dem Ladungstransfer und dem Auslesen den gesamten CCD-Detektor vor weiterer Belichtung schützt.

## 19.3 Quellen

### Die Erfindung des CCD-Detektors

- W.S. Boyle, CCD - An Extension fo Man's Vision, Nobel lecture (8.12.2009)
- G.E. Smith, The Invention and Early History of the CCD, Nobel lecture (8.12.2009)
- <http://m.faz.net/themenarchiv/2.1166/ccd-chip-die-eimerkette-1707759.html>

### Funktionsweise

- [www.ccd-sensor.de](http://www.ccd-sensor.de)
- <http://www.netzmafia.de/skripten/dvs/dvs8.html> (Bilder)
- <http://de.wikipedia.org/wiki/CCD-Sensor>



## Anhang A

# Gauss-Verteilung

Wir führen an dieser Stelle die Berechnungen des Beispiels aus Abschnitt 9.2.2 durch. Dabei wird ein Teilchen betrachtet, dessen Wahrscheinlichkeitsdichte  $|\psi(x, t)|^2$  durch die Gauss-Verteilung (siehe Gl. (9.27)) gegeben ist. Allen folgenden Berechnungen liegt die Berechnung des sogenannten *Gauss-Integrals* zu grunde, welches gegeben ist durch

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-kx^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{k}}, \quad (\text{A.1})$$

wobei  $k \in \mathbb{R}$  eine Konstante ist.

*Beweis:*

Als erstes zeigen wir, dass das Gauss-Integral durch ein Integral über den gesamten zweidimensionalen Raum geschrieben werden kann. Es gilt

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-k(x^2+y^2)} dx dy &= \left( \int_{-\infty}^{\infty} e^{-kx^2} dx \right) \left( \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ky^2} dy \right) \\ &= \left( \int_{-\infty}^{\infty} e^{-kx^2} dx \right) \left( \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ky^2} dy \right) \\ &= \left( \int_{-\infty}^{\infty} e^{-kx^2} dx \right)^2. \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

Demzufolge gilt

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-kx^2} dx = \sqrt{\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-k(x^2+y^2)} dx dy}. \quad (\text{A.3})$$

Dieses Integral lässt sich nun einfach berechnen, indem wir von den kartesischen zu Polarkoordinaten wechseln. Mit den Transformationsregeln  $x = r \cos \varphi$  und

$y = r \sin \varphi$  und dem Flächenelement  $dA = dx dy = r dr d\varphi$  erhalten wir

$$\begin{aligned}
 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-kx^2} dx &= \sqrt{\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-k(x^2+y^2)} dx dy} \\
 &= \sqrt{\int_0^{2\pi} \int_0^{\infty} e^{-kr^2} r dr d\varphi} \\
 &= \sqrt{2\pi \int_0^{\infty} e^{-kr^2} r dr} \\
 &\stackrel{(s=kr^2)}{=} \sqrt{\frac{\pi}{k} \int_0^{\infty} e^{-s} ds} \\
 &= \sqrt{\frac{\pi}{k}}. \tag{A.4}
 \end{aligned}$$

□

Mit (A.1) können wir nun die Berechnungen aus Abschnitt 9.2.2 ausführen. Wir beginnen mit der Normierungsbedingung (9.28)

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x, t)|^2 dx = \frac{1}{a\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2/(2a^2)} dx \stackrel{(A.1)}{=} 1. \tag{A.5}$$

Für den Erwartungswert  $\langle x \rangle$  (9.29) ergibt sich

$$\begin{aligned}
 \langle x \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} \psi(x, t)^* x \psi(x, t) dx = \int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x, t)|^2 x dx \\
 &= \frac{1}{a\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2/(2a^2)} x dx = -\frac{a}{\sqrt{2\pi}} e^{-x^2/(2a^2)} \Big|_{-\infty}^{\infty} \\
 &= 0. \tag{A.6}
 \end{aligned}$$

Für die Unschärfe  $\Delta x$  (9.30) erhalten wir

$$\begin{aligned}
 \Delta x &= \sqrt{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2} = \sqrt{\langle x^2 \rangle} = \sqrt{\int_{-\infty}^{\infty} \psi(x, t)^* x^2 \psi(x, t) dx} \\
 &= \sqrt{\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x, t)|^2 x^2 dx} \\
 &= \sqrt{\frac{1}{a\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} x (xe^{-x^2/(2a^2)}) dx} \\
 &\stackrel{\text{PI}}{=} \frac{1}{a\sqrt{2\pi}} \left( \underbrace{-xa^2 e^{-x^2/(2a^2)} \Big|_{-\infty}^{\infty}}_{=0} + \int_{-\infty}^{\infty} a^2 e^{-x^2/(2a^2)} dx \right) \\
 &\stackrel{(A.1)}{=} a. \tag{A.7}
 \end{aligned}$$

Als nächstes führen wir das Integral zur Bestimmung der Impulswellenfunktion  $\phi(p, t)$  (9.32) aus

$$\begin{aligned}
\phi(p, t) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} \psi(x, t) e^{-ipx/\hbar} dx \\
&= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \frac{1}{\sqrt{a\sqrt{2\pi}}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2/(4a^2)} e^{-ipx/\hbar} dx \\
&= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \frac{1}{\sqrt{a\sqrt{2\pi}}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{x^2}{4a^2} - \frac{ipx}{\hbar}} dx \\
&= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \frac{1}{\sqrt{a\sqrt{2\pi}}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{4a^2} \left( x^2 + \frac{4ipxa^2}{\hbar} \right)} dx \\
&= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \frac{1}{\sqrt{a\sqrt{2\pi}}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{4a^2} \left( x + \frac{2ipa^2}{\hbar} \right)^2 - \frac{p^2 a^2}{\hbar^2}} dx \\
&\stackrel{(y=x+\frac{2ipa^2}{\hbar})}{=} \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \frac{1}{\sqrt{a\sqrt{2\pi}}} e^{-p^2 a^2 / \hbar^2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-y^2 / (4a^2)} dy \\
&\stackrel{(A.1)}{=} \left( \frac{2a}{\hbar\sqrt{2\pi}} \right)^{1/2} e^{-a^2 p^2 / \hbar^2}. \tag{A.8}
\end{aligned}$$

Für die Wahrscheinlichkeitsdichte  $|\phi(p, t)|^2$  im Impulsraum ergibt sich in Übereinstimmung mit (9.33)

$$|\phi(p, t)|^2 = \frac{2a}{\hbar\sqrt{2\pi}} e^{-2a^2 p^2 / \hbar^2}. \tag{A.9}$$

Damit sind wir in der Lage die beiden restlichen Berechnungen durchzuführen, d.h. die Berechnung des Erwartungswerts  $\langle p \rangle$  (9.34) und der Unschärfe  $\Delta p$  (9.35). Es ergibt sich

$$\begin{aligned}
\langle p \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} \phi(p, t)^* p \phi(p, t) dp \\
&= \int_{-\infty}^{\infty} |\phi(p, t)|^2 p dp \\
&= \frac{2a}{\hbar\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-2a^2 p^2 / \hbar^2} p dp \\
&= -\frac{\hbar}{a\sqrt{8\pi}} e^{-2a^2 p^2 / \hbar^2} \Big|_{-\infty}^{\infty} \\
&= 0. \tag{A.10}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\Delta p &= \sqrt{\langle p^2 \rangle} = \sqrt{\int_{-\infty}^{\infty} \phi(p, t)^* p^2 \phi(p, t) dp} \\
&= \sqrt{\int_{-\infty}^{\infty} |\phi(p, t)|^2 p^2 dp} \\
&= \sqrt{\frac{2a}{\hbar\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} p (pe^{-2a^2p^2/\hbar^2}) dp} \\
&\stackrel{\text{PI}}{=} \sqrt{\frac{2a}{\hbar\sqrt{2\pi}} \left( \underbrace{-p \frac{\hbar^2}{4a^2} e^{-2a^2p^2/\hbar^2}}_{=0} \Big|_{-\infty}^{\infty} + \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\hbar^2}{4a^2} e^{-2a^2p^2/\hbar^2} dp \right)} \\
&= \sqrt{\frac{\hbar}{a\sqrt{8\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-2a^2p^2/\hbar^2} dp} \\
&\stackrel{(A.1)}{=} \frac{\hbar}{2a}. \tag{A.11}
\end{aligned}$$

## Anhang B

# Heisenbergsche Unschärferelation

Die allgemeine Heisenbergsche Unschärferelation für zwei beliebige hermitesche Operatoren  $\hat{A}$  und  $\hat{B}$  und einen beliebigen Zustand  $\psi(x, t)$  ist gegeben durch

$$(\Delta A)_\psi (\Delta B)_\psi \geq \frac{1}{2} |\langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle_\psi| \quad (\text{B.1})$$

Wir leiten nun diese allgemeine Formulierung der Heisenbergschen Unschärferelation ausgehend von der sogenannten *Schwarzschen Ungleichung* her und zeigen anschliessend, dass die Unschärferelation (9.37) für Ort und Impuls als Spezialfall aus (B.1) folgt.

### B.1 Schwarzsche Ungleichung

Für zwei beliebige Wellenfunktionen  $\varphi(x, t)$  und  $\psi(x, t)$  gilt

$$\left| \int_{-\infty}^{\infty} \varphi^*(x, t) \psi(x, t) dx \right|^2 \leq \int_{-\infty}^{\infty} |\varphi(x, t)|^2 dx \int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x, t)|^2 dx. \quad (\text{B.2})$$

*Beweis:*

- i) Für  $\varphi(x, t) = 0$  ist die Ungleichung (B.2) erfüllt.
- ii) Für  $\varphi(x, t) \neq 0$  wählen wir den Ansatz

$$\psi(x, t) = w\varphi(x, t) + \xi(x, t) \text{ mit } w \in \mathbb{C}, \quad (\text{B.3})$$

wobei  $\xi(x, t)$  folgende Eigenschaft besitzt

$$\int_{-\infty}^{\infty} \varphi^*(x, t) \xi(x, t) dx = 0. \quad (\text{B.4})$$

Damit ergibt sich

$$\int_{-\infty}^{\infty} \varphi^*(x, t) \psi(x, t) dx = w \int_{-\infty}^{\infty} |\varphi(x, t)|^2 dx + \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} \varphi^*(x, t) \xi(x, t) dx}_{=0}. \quad (\text{B.5})$$

Daraus folgt für die Konstante  $w$  der folgende Ausdruck

$$w = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \varphi^*(x, t) \psi(x, t) dx}{\int_{-\infty}^{\infty} |\varphi(x, t)|^2 dx}. \quad (\text{B.6})$$

Mit (B.3), (B.4) und (B.6) erhalten wir schlussendlich

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x, t)|^2 dx &\stackrel{(\text{B.3})}{=} \int_{-\infty}^{\infty} (z\varphi(x, t) + \xi(x, t))^* (z\varphi(x, t) + \xi(x, t)) dx \\ &\stackrel{(\text{B.4})}{=} z^* z \int_{-\infty}^{\infty} |\varphi(x, t)|^2 dx + \int_{-\infty}^{\infty} |\xi(x, t)|^2 dx \\ &\geq z^* z \int_{-\infty}^{\infty} |\varphi(x, t)|^2 dx \\ &\stackrel{(\text{B.6})}{=} \frac{\left| \int_{-\infty}^{\infty} \varphi^*(x, t) \psi(x, t) dx \right|^2}{\int_{-\infty}^{\infty} |\varphi(x, t)|^2 dx}. \end{aligned} \quad (\text{B.7})$$

□

## B.2 Herleitung der Heisenbergschen Unschärferelation

Wir zeigen nun unter Benützung der Schwarzschen Ungleichung (B.2) die Richtigkeit von (B.1).

Es seien  $\hat{A}$  und  $\hat{B}$  zwei beliebige hermitesche Operatoren und  $\psi(x, t)$  ein beliebiger Zustand. Nach Definition 9.4 ist das Unschärfeprodukt  $(\Delta A)_\psi (\Delta B)_\psi$  gegeben durch

$$\begin{aligned} (\Delta A)_\psi (\Delta B)_\psi &= \left( \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x, t) (\hat{A} - \langle A \rangle_\psi)^2 \psi(x, t) dx \right)^{1/2} \\ &\quad \left( \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x, t) (\hat{B} - \langle B \rangle_\psi)^2 \psi(x, t) dx \right)^{1/2}. \end{aligned} \quad (\text{B.8})$$

Wir führen die beiden hermiteschen Operatoren

$$\hat{X}_1 = \hat{A} - \langle A \rangle_\psi, \quad (\text{B.9})$$

$$\hat{X}_2 = \hat{B} - \langle B \rangle_\psi \quad (\text{B.10})$$

ein, womit das Unschärfeprodukt  $(\Delta A)_\psi(\Delta B)_\psi$  geschrieben werden kann als

$$(\Delta A)_\psi(\Delta B)_\psi = \left( \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x, t) \hat{X}_1^2 \psi(x, t) dx \right)^{1/2} \\ \left( \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x, t) \hat{X}_2^2 \psi(x, t) dx \right)^{1/2}. \quad (\text{B.11})$$

Gleichzeitig gilt aufgrund der Schwarzschen Ungleichung (B.2)

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\hat{X}_1 \psi(x, t)|^2 dx \int_{-\infty}^{\infty} |\hat{X}_2 \psi(x, t)|^2 dx \geq \left| \int_{-\infty}^{\infty} (\hat{X}_1 \psi(x, t))^* \hat{X}_2 \psi(x, t) dx \right|^2. \quad (\text{B.12})$$

Diese Ungleichung können wir auch schreiben in der Form

$$\int_{-\infty}^{\infty} \hat{X}_1^* \psi^*(x, t) \hat{X}_1 \psi(x, t) dx \int_{-\infty}^{\infty} \hat{X}_2^* \psi^*(x, t) \hat{X}_2 \psi(x, t) dx \\ \geq \left| \int_{-\infty}^{\infty} \hat{X}_1^* \psi^*(x, t) \hat{X}_2 \psi(x, t) dx \right|^2. \quad (\text{B.13})$$

Unter Ausnutzung der Hermitezität der Operatoren  $\hat{X}_1$  und  $\hat{X}_2$  ergibt sich

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x, t) \hat{X}_1^2 \psi(x, t) dx \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x, t) \hat{X}_2^2 \psi(x, t) dx \\ \geq \left| \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x, t) \hat{X}_1 \hat{X}_2 \psi(x, t) dx \right|^2. \quad (\text{B.14})$$

Der Vergleich mit (B.11) zeigt, dass die linke Seite dieser Ungleichung dem Quadrat des Unschärfeprodukts  $(\Delta A)_\psi(\Delta B)_\psi$  entspricht. Daher ergibt sich

$$(\Delta A)_\psi(\Delta B)_\psi \geq \left| \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x, t) \hat{X}_1 \hat{X}_2 \psi(x, t) dx \right|. \quad (\text{B.15})$$

Wir führen nun den *Antikommutator*  $\{\hat{X}_1, \hat{X}_2\} = \hat{X}_1 \hat{X}_2 + \hat{X}_2 \hat{X}_1$  ein und schreiben damit das Produkt  $\hat{X}_1 \hat{X}_2$  in der Form

$$\hat{X}_1 \hat{X}_2 = \frac{1}{2} \{\hat{X}_1, \hat{X}_2\} + \frac{1}{2} [\hat{X}_1, \hat{X}_2]. \quad (\text{B.16})$$

Einsetzen in die rechte Seite der Ungleichung (B.15) ergibt

$$\left| \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x, t) \hat{X}_1 \hat{X}_2 \psi(x, t) dx \right| = \frac{1}{2} \left| \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x, t) \{\hat{X}_1, \hat{X}_2\} \psi(x, t) dx \right. \\ \left. + \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x, t) [\hat{X}_1, \hat{X}_2] \psi(x, t) dx \right| \\ = \frac{1}{2} |\langle \{\hat{X}_1, \hat{X}_2\} \rangle_\psi + \langle [\hat{X}_1, \hat{X}_2] \rangle_\psi| \quad (\text{B.17})$$

Einsetzen in (B.15) liefert

$$(\Delta A)_\psi (\Delta B)_\psi \geq \frac{1}{2} |\langle \{\hat{X}_1, \hat{X}_2\} \rangle_\psi + \langle [\hat{X}_1, \hat{X}_2] \rangle_\psi|. \quad (\text{B.18})$$

Der Erwartungswert des Antikommunitators ist reell und derjenige des Kommunitators rein imaginär. Aus diesem Grund können wir schreiben

$$\begin{aligned} (\Delta A)_\psi (\Delta B)_\psi &\geq \frac{1}{2} \left( |\langle \{\hat{X}_1, \hat{X}_2\} \rangle_\psi|^2 + |\langle [\hat{X}_1, \hat{X}_2] \rangle_\psi|^2 \right)^{1/2} \\ &\geq \frac{1}{2} |\langle [\hat{X}_1, \hat{X}_2] \rangle_\psi|. \end{aligned} \quad (\text{B.19})$$

Wir setzen nun als nächstes die Definitionen (B.9) und (B.10) in den Kommunitator  $[\hat{X}_1, \hat{X}_2]$  ein und erhalten

$$[\hat{X}_1, \hat{X}_2] = [\hat{A} - \langle A \rangle_\psi, \hat{B} - \langle B \rangle_\psi] = [\hat{A}, \hat{B}]. \quad (\text{B.20})$$

Einsetzen in (B.19) ergibt nun in Übereinstimmung mit (B.1) das folgende Resultat

$$(\Delta A)_\psi (\Delta B)_\psi \geq \frac{1}{2} |\langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle_\psi|. \quad (\text{B.21})$$

### B.3 Beispiel

Wie zu Beginn erwähnt, zeigen wir zum Abschluss, dass die Formulierung (9.37) als Spezialfall aus (B.1) folgt. Es sei also  $\hat{A} = \hat{x}$  und  $\hat{B} = \hat{p}_x$ . Einsetzen in (B.1) ergibt mit (9.85)

$$\begin{aligned} (\Delta x)_\psi (\Delta p_x)_\psi &\geq \frac{1}{2} |\langle [\hat{x}, \hat{p}_x] \rangle_\psi| \\ &= \frac{1}{2} \left| \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x, t) [\hat{x}, \hat{p}_x] \psi(x, t) dx \right| \\ &\stackrel{(9.85)}{=} \frac{1}{2} \left| \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x, t) i\hbar \psi(x, t) dx \right| \\ &= \frac{\hbar}{2} \underbrace{\left| \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x, t) \psi(x, t) dx \right|}_{=1} \\ &= \frac{\hbar}{2}. \end{aligned} \quad (\text{B.22})$$

D.h. es folgt in Übereinstimmung mit (9.37)

$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2}. \quad (\text{B.23})$$

## Anhang C

# Beweis Gram-Schmidtsches Orthogonalisierungsverfahren

Wir zeigen hier die Richtigkeit des Gram-Schmidtschen Orthogonalisierungsverfahrens aus Abschnitt 9.5.6, welches ermöglicht aus ursprünglich  $n$  nicht orthogonalen (normierten) Eigenfunktionen  $\psi_i(x, t)$ ,  $i = 1, 2, \dots, n$ ,  $n$  orthogonale (normierte) Eigenfunktionen  $\Psi_i(x, t)$ ,  $i = 1, 2, \dots, n$ , zu gewinnen. Zu zeigen ist, dass die  $n$  durch (9.270) definierten neuen (normierten) Eigenfunktionen  $\Psi_i(x, t)$ ,  $i = 1, 2, \dots, n$ , paarweise orthogonal zueinander sind, d.h. wir müssen zeigen, dass

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Psi_i^*(x, t) \Psi_j(x, t) dx = 0 \text{ für } i \neq j \text{ und } i, j \in \{1, 2, \dots, n\}. \quad (\text{C.1})$$

Der Beweis erfolgt nach dem Induktionsverfahren:

- i) *Verankerung:* Für  $n = 1$  ist die Richtigkeit der Aussage klar.
- ii) *Schritt  $n - 1 \mapsto n$ :* Wir nehmen also an, dass die (normierten) Eigenfunktionen  $\Psi_i(x, t)$ ,  $i = 1, 2, \dots, n - 1$  paarweise orthogonal zueinander sind und zeigen, dass dann auch  $\Psi_n(x, t)$  orthogonal zu allen  $\Psi_i(x, t)$ ,  $i = 1, 2, \dots, n - 1$  ist, d.h. dass

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Psi_k^*(x, t) \Psi_n(x, t) dx = 0, \quad (\text{C.2})$$

wobei  $k \in \{1, 2, \dots, n - 1\}$  beliebig. Wir führen diese Rechnung nun aus.

Mit (9.270) ergibt sich

$$\begin{aligned}
 & \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_k^*(x, t) \Psi_n(x, t) dx \\
 &= \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_k^*(x, t) \left( \psi_n(x, t) - \sum_{i=1}^{n-1} \Psi_i(x, t) \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_i^*(x, t) \psi_n(x, t) dy \right) dx \\
 &= \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_k^*(x, t) \psi_n(x, t) dx \\
 &\quad - \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_k^*(x, t) \sum_{i=1}^{n-1} \Psi_i(x, t) \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_i^*(x, t) \psi_n(x, t) dy dx \\
 &= \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_k^*(x, t) \psi_n(x, t) dx \\
 &\quad - \sum_{i=1}^{n-1} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_k^*(x, t) \Psi_i(x, t) dx \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_i^*(x, t) \psi_n(x, t) dy. \tag{C.3}
 \end{aligned}$$

Nach Voraussetzung sind die (normierten) Eigenfunktionen  $\Psi_i(x, t)$ ,  $i = 1, 2, \dots, n-1$  paarweise orthogonal zueinander und demzufolge ist

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Psi_k^*(x, t) \Psi_i(x, t) dx = \begin{cases} 0, & k \neq i, \\ 1, & k = i. \end{cases} \tag{C.4}$$

Damit folgt aus (C.3)

$$\begin{aligned}
 \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_k^*(x, t) \Psi_n(x, t) dx &= \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_k^*(x, t) \psi_n(x, t) dx \\
 &\quad - \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_k^*(x, t) \psi_n(x, t) dy = 0. \tag{C.5}
 \end{aligned}$$

□

## Anhang D

# Entwicklung einer Dreiecksfunktion

Wir betrachten ein Teilchen im Potentialtopf, welches sich zur Zeit  $t = 0$  in einem Zustand  $\psi(x, 0)$  befindet, welcher durch eine (normierte) Dreiecksfunktion beschrieben werden kann (siehe Abb. D.1)

$$\psi(x, 0) = \frac{\sqrt{12}}{L^3} \begin{cases} x, & 0 < x < L/2, \\ (-x + L), & L/2 < x < L, \\ 0, & \text{sonst.} \end{cases} \quad (\text{D.1})$$

Das Ziel ist es nun diesen Zustand entsprechend dem Satz 9.5 nach den Eigenfunktionen des Hamilton-Operators des Teilchens im Potentialtopf zu entwickeln. Diese sind nach (9.128) gegeben durch

$$\psi_n(x, t) = u_n(x) e^{-iE_n t / \hbar}, \quad (\text{D.2})$$

wobei

$$u_n(x) = \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right), & 0 \leq x \leq L, \\ 0, & \text{sonst.} \end{cases} \quad (\text{D.3})$$

Nach Satz 9.5 gilt

$$\psi(x, 0) = \sum_n c_n \psi_n(x, 0) \text{ mit } c_n = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^*(x, 0) \psi(x, 0) dx. \quad (\text{D.4})$$

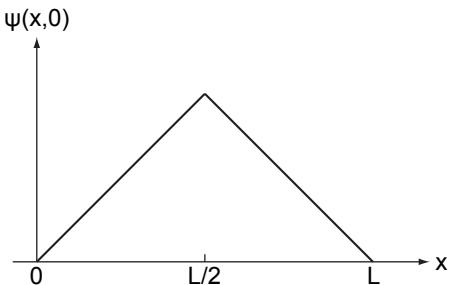


Abb. D.1: Der Zustand eines Teilchens im Potentialtopf wird zur  $t = 0$  durch eine Dreiecksfunktion beschrieben.

Wir berechnen nun für unser Beispiel die Entwicklungskoeffizienten  $c_n$ . Es ergibt sich mit (D.1) und (D.3)

$$\begin{aligned}
c_n &= \int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^*(x, 0)\psi(x, 0)dx \\
&= \int_{-\infty}^{\infty} u_n^*(x)\psi(x, 0)dx \\
&= \int_0^{L/2} \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right) \frac{\sqrt{12}}{L^3} x dx + \int_{L/2}^L \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right) \frac{\sqrt{12}}{L^3} (-x + L) dx \\
&= \frac{\sqrt{24}}{L} \left( \int_0^{L/2} \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right) x dx + \int_{L/2}^L \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right) (-x + L) dx \right) \\
&= \frac{\sqrt{24}}{L} \left( \left( \frac{L^2}{n^2\pi^2} \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right) - \frac{L}{n\pi} x \cos\left(\frac{n\pi}{L}x\right) \right) \Big|_0^{L/2} \right. \\
&\quad \left. + \left( -\frac{L^2}{n^2\pi^2} \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right) + \frac{L}{n\pi} x \cos\left(\frac{n\pi}{L}x\right) - \frac{L^2}{n\pi} \cos\left(\frac{n\pi}{L}x\right) \right) \Big|_{L/2}^L \right) \\
&= \frac{\sqrt{24}}{L} \left( \left( \frac{L^2}{n^2\pi^2} \sin\left(\frac{n\pi}{2}\right) - \frac{L^2}{2n\pi} \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) \right) \right. \\
&\quad \left. + \left( \frac{L^2}{n^2\pi^2} \sin\left(\frac{n\pi}{2}\right) + \frac{L^2}{2n\pi} \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) \right) \right) \\
&= \frac{4\sqrt{6}L}{n^2\pi^2} \sin\left(\frac{n\pi}{2}\right). \tag{D.5}
\end{aligned}$$

Einsetzen in (D.4) ergibt für die Wellenfunktion  $\psi(x, 0)$  zur Zeit  $t = 0$  die folgende Entwicklung

$$\begin{aligned}
\psi(x, 0) &= \sum_n c_n \psi_n(x, 0) = \sum_n c_n u_n(x) \\
&= \sum_n \frac{4\sqrt{6}L}{n^2\pi^2} \sin\left(\frac{n\pi}{2}\right) u_n(x) \\
&= \frac{4\sqrt{6}L}{\pi^2} \left( u_1(x) - \frac{1}{9} u_3(x) + \frac{1}{25} u_5(x) - \dots \right). \tag{D.6}
\end{aligned}$$

Den Zeitverlauf der Wellenfunktion  $\psi(x, t)$  ergibt sich nun aus der bekannten Zeitabhängigkeit der stationären Zustände  $\psi_n(x, t)$  (D.2). Wir erhalten damit die folgende Lösung

$$\begin{aligned}
\psi(x, t) &= \sum_n \frac{4\sqrt{6}L}{n^2\pi^2} \sin\left(\frac{n\pi}{2}\right) u_n(x) e^{-iE_nt/\hbar} \\
&= \frac{4\sqrt{6}L}{\pi^2} \left( u_1(x) e^{-iE_1t/\hbar} - \frac{1}{9} u_3(x) e^{-iE_3t/\hbar} + \frac{1}{25} u_5(x) e^{-iE_5t/\hbar} - \dots \right). \tag{D.7}
\end{aligned}$$

## Anhang E

# Der quantenmechanische harmonische Oszillator - Potenzreihenansatz

In Abschnitt 10.2 haben wir eine algebraische Lösung der Differentialgleichung (10.7)

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} u(x) + \frac{m\omega^2 x^2}{2} u(x) = Eu(x) \quad (\text{E.1})$$

des harmonischen Oszillators kennengelernt. Wir zeigen hier nun eine alternative Lösung, die wie bereits in Abschnitt 10.2 angedeutet, auf einem Potenzreihenansatz aufbaut. Als erstes formen wir die Differentialgleichung um, indem wir ein paar neue Variablen einführen

$$x_0^2 = \frac{\hbar}{m\omega}, \quad (\text{E.2})$$

$$z = \frac{x}{x_0}, \quad (\text{E.3})$$

$$\lambda = \frac{E}{\hbar\omega/2}. \quad (\text{E.4})$$

Damit vereinfacht sich (E.1) zu

$$\left( \frac{\partial^2}{\partial z^2} - z^2 + \lambda \right) u(z) = 0. \quad (\text{E.5})$$

Für sehr grosse  $z$  reduziert sich unsere Differentialgleichung auf die Form

$$\left( \frac{\partial^2}{\partial z^2} - z^2 \right) u(z) = 0. \quad (\text{E.6})$$

Diese Gleichung wird näherungsweise durch die Funktion

$$u(z) = A e^{-z^2/2} \quad (\text{E.7})$$

gelöst. Denn es gilt für grosse  $z$

$$\left( \frac{\partial^2}{\partial z^2} - z^2 \right) \left( A e^{-z^2/2} \right) = ((z^2 - 1) - z^2) e^{-z^2/2} = -e^{-z^2/2} \rightarrow 0 \quad (z \rightarrow \infty). \quad (\text{E.8})$$

Aus diesem Grund wählen wir als Ansatz

$$u(z) = Q(z) e^{-z^2/2}. \quad (\text{E.9})$$

Einsetzen in (E.5) liefert

$$\left( \frac{\partial^2}{\partial z^2} - 2z \frac{\partial}{\partial z} + (\lambda - 1) \right) Q(z) = 0. \quad (\text{E.10})$$

Nun sind wir an der Stelle angelangt, wo der Potenzreihenansatz zum Zuge kommt. Wir setzen

$$Q(z) = \sum_{j=0}^{\infty} a_j z^j. \quad (\text{E.11})$$

Einsetzen in (E.10) ergibt

$$\sum_{j=0}^{\infty} a_j (j(j-1)z^{j-2} - 2jz^j + (\lambda - 1)z^j) = 0. \quad (\text{E.12})$$

Damit die Summe verschwindet, müssen die Koeffizienten jeder Potenz verschwinden. Daher erhalten wir die folgende Bedingung

$$(j+2)(j+1)a_{j+2} - (2j+1-\lambda)a_j = 0. \quad (\text{E.13})$$

Damit ergibt sich zwischen den Koeffizienten die Rekursionsrelation

$$a_{j+2} = \frac{(2j+1-\lambda)}{(j+2)(j+1)} a_j. \quad (\text{E.14})$$

Für grosse  $j$  ergibt sich somit das folgende Grenzverhalten

$$\frac{a_{j+2}}{a_j} = \frac{2}{j}. \quad (\text{E.15})$$

Wir vergleichen dieses Verhalten der Potenzreihe  $Q(z)$  mit der Reihe

$$e^{z^2} = \sum_{j=0}^{\infty} \frac{1}{j!} (z^2)^j = \sum_{j=0}^{\infty} \frac{1}{j!} z^{2j} \stackrel{(k=2j)}{=} \sum_{k=0}^{\infty} \underbrace{\frac{1}{(k/2)!}}_{\equiv a_k} z^k, \quad (\text{E.16})$$

wobei  $\sum'$  nur über jedes zweite Glied summiert. In diesem Fall ergibt sich für nachfolgende Koeffizienten das folgende Grenzverhalten

$$\frac{a_{k+2}}{a_k} = \frac{\frac{k!}{2!}}{\frac{k+2}{2}!} = \frac{1}{k/2 + 1} \rightarrow \frac{2}{k} \quad (k \rightarrow \infty). \quad (\text{E.17})$$

D.h. die Reihe  $Q(z)$  würde wie  $e^{z^2}$  divergieren für  $z \rightarrow \infty$ , wenn sie nicht abbricht. Demzufolge würde  $u(z)$  wie  $e^{z^2}e^{-z^2/2} = e^{z^2/2}$  divergieren für  $z \rightarrow \infty$  und  $u(x)$  wäre nicht normierbar und daher physikalisch nicht sinnvoll. Demzufolge muss die Reihe  $Q(z)$  abbrechen. Nennen wir die höchste in der Reihe auftretende Potenz  $n$ , so ergibt sich die Abbruchbedingung  $a_{n+2} = 0$  und damit aus (E.14)

$$2n + 1 - \lambda = 0. \quad (\text{E.18})$$

Mit (E.4) ergeben sich damit in Übereinstimmung mit (10.43) die folgenden diskreten Energiewerte  $E_n$  für den harmonischen Oszillatator

$$E_n = \hbar\omega \left( n + \frac{1}{2} \right). \quad (\text{E.19})$$

Die zu den Energiewerten  $E_n$  zugehörigen Funktionen  $Q(z)$  und damit die Wellenfunktionen  $u_n(x)$  könnten mit Hilfe der Rekursionsrelation (E.14) bestimmt werden. Setzen wir jedoch die Bedingung (E.18) in (E.5) ein, erhalten wir folgende Differentialgleichung

$$\left( \frac{\partial^2}{\partial z^2} - 2z \frac{\partial}{\partial z} + 2n \right) Q(z) = 0, \quad (\text{E.20})$$

welche mit der Differentialgleichung (I.2) der Hermite-Polynome  $H_n(z)$  übereinstimmt. D.h. es gilt  $Q(z) = H_n(z)$  und wir erhalten mit (E.9) und (E.3) für die Wellenfunktion  $u_n(x)$  des harmonischen Oszillators die folgende Lösung

$$u_n(x) = A Q(x/x_0) e^{(x/x_0)^2/2} = A H_n(x/x_0) e^{-(x/x_0)^2/2}, \quad (\text{E.21})$$

wobei  $A$  eine noch zu bestimmende Normierungskonstante ist. Mit der Orthogonalitätsrelation (I.7) ergibt sich die folgende Bedingung für  $A$

$$\begin{aligned} 1 &= \int_{-\infty}^{\infty} u_n^*(x) u_n(x) dx \\ &= A^2 \int_{-\infty}^{\infty} H_n^2(x/x_0) e^{-(x/x_0)^2} dx \\ &= A^2 x_0 \int_{-\infty}^{\infty} H_n^2(z) e^{-z^2} dz \\ &\stackrel{(\text{I.7})}{=} A^2 x_0 2^n n! \sqrt{\pi}. \end{aligned} \quad (\text{E.22})$$

Daraus ergibt sich für die Normierungskonstante  $A$

$$A = (2^n n! \sqrt{\pi} x_0)^{-1/2}. \quad (\text{E.23})$$

Einsetzen in (E.21) liefert in Übereinstimmung mit (10.44) für die Wellenfunktion  $u_n(x)$  des harmonischen Oszillators das folgende Schlussresultat

$$u_n(x) = (2^n n! \sqrt{\pi} x_0)^{-1/2} H_n(x/x_0) e^{-(x/x_0)^2/2}, \quad n \in \mathbb{N}_0. \quad (\text{E.24})$$



## Anhang F

# Der Laplace-Operator in Kugelkoordinaten

In Abschnitt 11.1 benützten wir den Laplace-Operator  $\Delta = \partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2$  in Kugelkoordinaten, d.h. in der Darstellung (siehe Gl. (11.7))

$$\Delta = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}. \quad (\text{F.1})$$

In diesem Abschnitt nehmen wir nun diese Umrechnung des Laplace-Operators von kartesischen zu Kugelkoordinaten vor. Dazu verwenden wir die folgenden Transformationsregeln

$$x = r \sin \vartheta \cos \varphi, \quad (\text{F.2})$$

$$y = r \sin \vartheta \sin \varphi, \quad (\text{F.3})$$

$$z = r \cos \vartheta, \quad (\text{F.4})$$

bzw. die Umkehrung

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}, \quad (\text{F.5})$$

$$\vartheta = \arccos(z/r), \quad (\text{F.6})$$

$$\varphi = \arctan(y/x). \quad (\text{F.7})$$

Wir gehen nun schrittweise vor, indem wir als erstes die erste Ableitung von  $\psi = \psi(r, \varphi, \vartheta, t)$  nach  $x$ , dann die zweite Ableitung von  $\psi$  nach  $x$  und anschliessend die entsprechenden Ableitungen für  $y$  und  $z$  bestimmen.

a) *Erste Ableitung nach x*

$$\frac{\partial \psi}{\partial x} = \left( \frac{\partial r}{\partial x} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \vartheta}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \frac{\partial \varphi}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \psi. \quad (\text{F.8})$$

Mit

$$\frac{\partial r}{\partial x} = \sin \vartheta \cos \varphi, \quad (\text{F.9})$$

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial x} = \frac{\cos \vartheta \cos \varphi}{r}, \quad (\text{F.10})$$

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x} = -\frac{\sin \varphi}{r \sin \vartheta} \quad (\text{F.11})$$

erhalten wir

$$\frac{\partial \psi}{\partial x} = \left( \sin \vartheta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos \vartheta \cos \varphi}{r} \frac{\partial}{\partial \vartheta} - \frac{\sin \varphi}{r \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \psi. \quad (\text{F.12})$$

b) *Zweite Ableitung nach x*

Für die zweite Ableitung von  $\psi$  nach  $x$  ergibt sich mit (F.12)

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} &= \left( \sin \vartheta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos \vartheta \cos \varphi}{r} \frac{\partial}{\partial \vartheta} - \frac{\sin \varphi}{r \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \\ &\quad \left( \sin \vartheta \cos \varphi \frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{\cos \vartheta \cos \varphi}{r} \frac{\partial \psi}{\partial \vartheta} - \frac{\sin \varphi}{r \sin \vartheta} \frac{\partial \psi}{\partial \varphi} \right) \\ &= \sin \vartheta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial r} \left( \sin \vartheta \cos \varphi \frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{\cos \vartheta \cos \varphi}{r} \frac{\partial \psi}{\partial \vartheta} - \frac{\sin \varphi}{r \sin \vartheta} \frac{\partial \psi}{\partial \varphi} \right) \\ &\quad + \frac{\cos \vartheta \cos \varphi}{r} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \sin \vartheta \cos \varphi \frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{\cos \vartheta \cos \varphi}{r} \frac{\partial \psi}{\partial \vartheta} - \frac{\sin \varphi}{r \sin \vartheta} \frac{\partial \psi}{\partial \varphi} \right) \\ &\quad - \frac{\sin \varphi}{r \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \left( \sin \vartheta \cos \varphi \frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{\cos \vartheta \cos \varphi}{r} \frac{\partial \psi}{\partial \vartheta} - \frac{\sin \varphi}{r \sin \vartheta} \frac{\partial \psi}{\partial \varphi} \right) \\ &= \sin^2 \vartheta \cos^2 \varphi \frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} + \frac{\cos^2 \vartheta \cos^2 \varphi}{r^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \vartheta^2} + \frac{\sin^2 \varphi}{r^2 \sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} \\ &\quad + \left( \frac{\cos^2 \vartheta \cos^2 \varphi}{r} + \frac{\sin^2 \varphi}{r} \right) \frac{\partial \psi}{\partial r} \\ &\quad + \left( \frac{\cos \vartheta \sin^2 \varphi}{r^2 \sin \vartheta} - \frac{2 \sin \vartheta \cos \vartheta \cos^2 \varphi}{r^2} \right) \frac{\partial \psi}{\partial \vartheta} \\ &\quad + \left( \frac{\sin \varphi \cos \varphi}{r^2} + \frac{\cos^2 \vartheta \sin \varphi \cos \varphi}{r^2 \sin^2 \vartheta} + \frac{\sin \varphi \cos \varphi}{r^2 \sin^2 \vartheta} \right) \frac{\partial \psi}{\partial \varphi} \\ &\quad + \frac{2 \sin \vartheta \cos \vartheta \cos^2 \varphi}{r} \frac{\partial^2 \psi}{\partial r \partial \vartheta} - \frac{2 \sin \varphi \cos \varphi}{r} \frac{\partial^2 \psi}{\partial r \partial \varphi} \\ &\quad - \frac{2 \cos \vartheta \sin \varphi \cos \varphi}{r^2 \sin \vartheta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \vartheta \partial \varphi}. \end{aligned} \quad (\text{F.13})$$

c) *Erste Ableitung nach y*

$$\frac{\partial \psi}{\partial y} = \left( \frac{\partial r}{\partial y} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \vartheta}{\partial y} \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \frac{\partial \varphi}{\partial y} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \psi. \quad (\text{F.14})$$

Mit

$$\frac{\partial r}{\partial y} = \sin \vartheta \sin \varphi, \quad (\text{F.15})$$

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial y} = \frac{\cos \vartheta \sin \varphi}{r}, \quad (\text{F.16})$$

$$\frac{\partial \varphi}{\partial y} = \frac{\cos \varphi}{r \sin \vartheta} \quad (\text{F.17})$$

erhalten wir

$$\frac{\partial \psi}{\partial y} = \left( \sin \vartheta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos \vartheta \sin \varphi}{r} \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \frac{\cos \varphi}{r \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \psi. \quad (\text{F.18})$$

d) Zweite Ableitung nach  $y$

Für die zweite Ableitung von  $\psi$  nach  $y$  ergibt sich mit (F.18)

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} &= \sin \vartheta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial r} \left( \sin \vartheta \sin \varphi \frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{\cos \vartheta \sin \varphi}{r} \frac{\partial \psi}{\partial \vartheta} + \frac{\cos \varphi}{r \sin \vartheta} \frac{\partial \psi}{\partial \varphi} \right) \\
 &\quad + \frac{\cos \vartheta \sin \varphi}{r} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \sin \vartheta \sin \varphi \frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{\cos \vartheta \sin \varphi}{r} \frac{\partial \psi}{\partial \vartheta} + \frac{\cos \varphi}{r \sin \vartheta} \frac{\partial \psi}{\partial \varphi} \right) \\
 &\quad + \frac{\cos \varphi}{r \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \left( \sin \vartheta \sin \varphi \frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{\cos \vartheta \sin \varphi}{r} \frac{\partial \psi}{\partial \vartheta} + \frac{\cos \varphi}{r \sin \vartheta} \frac{\partial \psi}{\partial \varphi} \right) \\
 &= \sin^2 \vartheta \sin^2 \varphi \frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} + \frac{\cos^2 \vartheta \sin^2 \varphi}{r^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \vartheta^2} + \frac{\cos^2 \varphi}{r^2 \sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} \\
 &\quad + \left( \frac{\cos^2 \vartheta \sin^2 \varphi}{r} + \frac{\cos^2 \varphi}{r} \right) \frac{\partial \psi}{\partial r} \\
 &\quad + \left( \frac{\cos \vartheta \cos^2 \varphi}{r^2 \sin \vartheta} - \frac{2 \sin \vartheta \cos \vartheta \sin^2 \varphi}{r^2} \right) \frac{\partial \psi}{\partial \vartheta} \\
 &\quad - \left( \frac{\sin \varphi \cos \varphi}{r^2} + \frac{\cos^2 \vartheta \sin \varphi \cos \varphi}{r^2 \sin^2 \vartheta} + \frac{\sin \varphi \cos \varphi}{r^2 \sin^2 \vartheta} \right) \frac{\partial \psi}{\partial \varphi} \\
 &\quad + \frac{2 \sin \vartheta \cos \vartheta \sin^2 \varphi}{r} \frac{\partial^2 \psi}{\partial r \partial \vartheta} + \frac{2 \sin \varphi \cos \varphi}{r} \frac{\partial^2 \psi}{\partial r \partial \varphi} \\
 &\quad + \frac{2 \cos \vartheta \sin \varphi \cos \varphi}{r^2 \sin \vartheta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \vartheta \partial \varphi}. \tag{F.19}
 \end{aligned}$$

e) Erste Ableitung nach  $z$

$$\frac{\partial \psi}{\partial z} = \left( \frac{\partial r}{\partial z} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \vartheta}{\partial z} \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \frac{\partial \varphi}{\partial z} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \psi. \tag{F.20}$$

Mit

$$\frac{\partial r}{\partial z} = \cos \vartheta, \tag{F.21}$$

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial z} = -\frac{\sin \vartheta}{r}, \tag{F.22}$$

$$\frac{\partial \varphi}{\partial z} = 0 \tag{F.23}$$

erhalten wir

$$\frac{\partial \psi}{\partial z} = \left( \cos \vartheta \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin \vartheta}{r} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) \psi. \tag{F.24}$$

f) Zweite Ableitung nach  $z$

Für die zweite Ableitung von  $\psi$  nach  $z$  ergibt sich mit (F.24)

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} &= \cos \vartheta \frac{\partial}{\partial r} \left( \cos \vartheta \frac{\partial \psi}{\partial r} - \frac{\sin \vartheta}{r} \frac{\partial \psi}{\partial \vartheta} \right) \\ &\quad - \frac{\sin \vartheta}{r} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \cos \vartheta \frac{\partial \psi}{\partial r} - \frac{\sin \vartheta}{r} \frac{\partial \psi}{\partial \vartheta} \right) \\ &= \cos^2 \vartheta \frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} + \frac{\sin \vartheta}{r^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \vartheta^2} + \frac{\sin^2 \vartheta}{r^2} \frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{2 \sin \vartheta \cos \vartheta}{r^2} \frac{\partial \psi}{\partial \vartheta} \\ &\quad - \frac{2 \sin \vartheta \cos \vartheta}{r} \frac{\partial^2 \psi}{\partial r \partial \vartheta}. \end{aligned} \quad (\text{F.25})$$

Der Laplace-Operator  $\Delta$  in Kugelkoordinaten entspricht nun der Summe der Ausdrücke (F.13), (F.19) und (F.25). D.h. es gilt

$$\begin{aligned} \Delta &= \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \\ &= (\text{F.13}) + (\text{F.19}) + (\text{F.25}). \end{aligned} \quad (\text{F.26})$$

Um die Formelschlacht ein bisschen übersichtlicher zu gestalten, verzichten wir auf das direkte Einsetzen und vereinfachen in der Summe (F.13) + (F.19) + (F.25) die Ausdrücke, welche nur die zweite Ableitung nach  $r$ ,  $\vartheta$  oder  $\varphi$  enthalten, Ausdrücke, welche nur die erste Ableitung nach  $r$ ,  $\vartheta$  oder  $\varphi$  enthalten oder Ausdrücke, welche nur eine gemischte Ableitung nach  $r$  und  $\vartheta$ ,  $r$  und  $\varphi$  oder  $\vartheta$  und  $\varphi$  enthalten, separat:

i) Ausdrücke mit zweiter Ableitung nach  $r$

$$\begin{aligned} &\sin^2 \vartheta \cos^2 \varphi \frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} + \sin^2 \vartheta \sin^2 \varphi \frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} + \cos^2 \vartheta \frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} \\ &= (\sin^2 \vartheta (\cos^2 \varphi + \sin^2 \varphi) + \cos^2 \vartheta) \frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} \\ &= \frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2}. \end{aligned} \quad (\text{F.27})$$

ii) Ausdrücke mit zweiter Ableitung nach  $\vartheta$

$$\begin{aligned} &\frac{\cos^2 \vartheta \cos^2 \varphi}{r^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \vartheta^2} + \frac{\cos^2 \vartheta \sin^2 \varphi}{r^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \vartheta^2} + \frac{\sin^2 \vartheta}{r^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \vartheta^2} \\ &= \frac{\sin^2 \vartheta + \cos^2 \vartheta (\cos^2 \varphi + \sin^2 \varphi)}{r^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \vartheta^2} \\ &= \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \vartheta^2}. \end{aligned} \quad (\text{F.28})$$

iii) Ausdrücke mit zweiter Ableitung nach  $\varphi$

$$\begin{aligned} &\frac{\sin^2 \varphi}{r^2 \sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + \frac{\cos^2 \varphi}{r^2 \sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} \\ &= \frac{\sin^2 \varphi + \cos^2 \varphi}{r^2 \sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} \\ &= \frac{1}{r^2 \sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2}. \end{aligned} \quad (\text{F.29})$$

iv) Ausdrücke mit erster Ableitung nach  $r$

$$\begin{aligned} & \left( \frac{\cos^2 \vartheta \cos^2 \varphi}{r} + \frac{\sin^2 \varphi}{r} \right) \frac{\partial \psi}{\partial r} + \left( \frac{\cos^2 \vartheta \sin^2 \varphi}{r} + \frac{\cos^2 \varphi}{r} \right) \frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{\sin^2 \vartheta}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} \\ &= \frac{\sin^2 \vartheta + \cos^2 \vartheta (\cos^2 \varphi + \sin^2 \varphi) + \sin^2 \varphi + \cos^2 \varphi}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} \\ &= \frac{2}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r}. \end{aligned} \quad (\text{F.30})$$

v) Ausdrücke mit erster Ableitung nach  $\vartheta$

$$\begin{aligned} & \left( \frac{\cos \vartheta \sin^2 \varphi}{r^2 \sin \vartheta} - \frac{2 \sin \vartheta \cos \vartheta \cos^2 \varphi}{r^2} \right) \frac{\partial \psi}{\partial \vartheta} \\ &+ \left( \frac{\cos \vartheta \cos^2 \varphi}{r^2 \sin \vartheta} - \frac{2 \sin \vartheta \cos \vartheta \sin^2 \varphi}{r^2} \right) \frac{\partial \psi}{\partial \vartheta} \\ &+ \frac{2 \sin \vartheta \cos \vartheta}{r^2} \frac{\partial \psi}{\partial \vartheta} \\ &= \left( \frac{\cos \vartheta (\sin^2 \varphi + \cos^2 \varphi)}{r^2 \sin \vartheta} + \frac{2 \sin \vartheta \cos \vartheta (1 - \sin^2 \varphi - \cos^2 \varphi)}{r^2} \right) \frac{\partial \psi}{\partial \vartheta} \\ &= \frac{\cos \vartheta}{r^2 \sin \vartheta} \frac{\partial \psi}{\partial \vartheta}. \end{aligned} \quad (\text{F.31})$$

vi) Ausdrücke mit erster Ableitung nach  $\varphi$

$$\begin{aligned} & \left( \frac{\sin \varphi \cos \varphi}{r^2} + \frac{\cos^2 \vartheta \sin \varphi \cos \varphi}{r^2 \sin^2 \vartheta} + \frac{\sin \varphi \cos \varphi}{r^2 \sin^2 \vartheta} \right) \frac{\partial \psi}{\partial \varphi} \\ &- \left( \frac{\sin \varphi \cos \varphi}{r^2} + \frac{\cos^2 \vartheta \sin \varphi \cos \varphi}{r^2 \sin \vartheta} + \frac{\sin \varphi \cos \varphi}{r^2 \sin^2 \vartheta} \right) \frac{\partial \psi}{\partial \varphi} \\ &= 0. \end{aligned} \quad (\text{F.32})$$

vii) Ausdrücke mit gemischter Ableitung nach  $r$  und  $\vartheta$

$$\begin{aligned} & \frac{2 \sin \vartheta \cos \vartheta \cos^2 \varphi}{r} \frac{\partial^2 \psi}{\partial r \partial \vartheta} + \frac{2 \sin \vartheta \cos \vartheta \sin^2 \varphi}{r} \frac{\partial^2 \psi}{\partial r \partial \vartheta} - \frac{2 \sin \vartheta \cos \vartheta}{r} \frac{\partial^2 \psi}{\partial r \partial \vartheta} \\ &= \frac{2 \sin \vartheta \cos \vartheta (\sin^2 \varphi + \cos^2 \varphi - 1)}{r} \frac{\partial^2 \psi}{\partial r \partial \vartheta} \\ &= 0. \end{aligned} \quad (\text{F.33})$$

viii) Ausdrücke mit gemischter Ableitung nach  $r$  und  $\varphi$

$$\begin{aligned} & - \frac{2 \sin \varphi \cos \varphi}{r} \frac{\partial^2 \psi}{\partial r \partial \varphi} + \frac{2 \sin \varphi \cos \varphi}{r} \frac{\partial^2 \psi}{\partial r \partial \varphi} \\ &= 0. \end{aligned} \quad (\text{F.34})$$

ix) Ausdrücke mit gemischter Ableitung nach  $\vartheta$  und  $\varphi$

$$\begin{aligned} & - \frac{2 \cos \vartheta \sin \varphi \cos \varphi}{r^2 \sin \vartheta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \vartheta \partial \varphi} + \frac{2 \cos \vartheta \sin \varphi \cos \varphi}{r^2 \sin \vartheta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \vartheta \partial \varphi} \\ &= 0. \end{aligned} \quad (\text{F.35})$$

Mit den Vereinfachungen i) - ix) ergibt sich für die Summe (F.13) + (F.19) + (F.25), d.h. für den Laplace-Operator  $\Delta$  (F.26) in Kugelkoordinaten das folgende Resultat

$$\begin{aligned}\Delta &= \frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \vartheta^2} + \frac{\cos \vartheta}{r^2 \sin \vartheta} \frac{\partial \psi}{\partial \vartheta} + \frac{1}{r^2 \sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} \\ &= \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}. \quad (\text{F.36})\end{aligned}$$

Dieser Ausdruck stimmt mit (F.1) überein, womit die Richtigkeit von (F.1) gezeigt ist.

## Anhang G

# Quadrat des Bahndrehimpulsoperators

Wir führen an dieser Stelle die Berechnung des Quadrats des Bahndrehimpulsoperators  $\hat{L}^2$  (11.10) aus Abschnitt 11.1 schrittweise durch. Unser Ausgangspunkt ist der Bahndrehimpulsoperator  $\hat{L}$  in Kugelkoordinaten, welcher nach (11.9) gegeben ist durch

$$\hat{L} = \begin{pmatrix} \hat{L}_x \\ \hat{L}_y \\ \hat{L}_z \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{i} \begin{pmatrix} -\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \vartheta} - \frac{\cos \vartheta \cos \varphi}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \\ \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \vartheta} - \frac{\cos \vartheta \sin \varphi}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \\ \frac{\partial}{\partial \varphi} \end{pmatrix}. \quad (\text{G.1})$$

Wir berechnen nun die Quadrate  $\hat{L}_x^2$ ,  $\hat{L}_y^2$  und  $\hat{L}_z^2$  der einzelnen Komponenten des Bahndrehimpulsoperators separat, indem wir den jeweiligen Operator auf die Wellenfunktion  $\psi = \psi(r, \vartheta, \varphi, t)$  anwenden:

i) *x-Komponente*

$$\begin{aligned} \hat{L}_x^2 \psi &= -\hbar^2 \left( -\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \vartheta} - \frac{\cos \vartheta \cos \varphi}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \left( -\sin \varphi \frac{\partial \psi}{\partial \vartheta} - \frac{\cos \vartheta \cos \varphi}{\sin \vartheta} \frac{\partial \psi}{\partial \varphi} \right) \\ &= -\hbar^2 \left( \sin^2 \varphi \frac{\partial^2 \psi}{\partial \vartheta^2} + \frac{\cos^2 \vartheta \cos^2 \varphi}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + \frac{\cos \vartheta \cos^2 \varphi}{\sin \vartheta} \frac{\partial \psi}{\partial \vartheta} \right. \\ &\quad \left. - \frac{\sin \varphi \cos \varphi (1 + \cos \vartheta^2)}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial \psi}{\partial \varphi} + \frac{2 \cos \vartheta \sin \varphi \cos \varphi}{\sin \vartheta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \vartheta \partial \varphi} \right). \quad (\text{G.2}) \end{aligned}$$

ii) *y-Komponente*

$$\begin{aligned} \hat{L}_y^2 \psi &= -\hbar^2 \left( \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \vartheta} - \frac{\cos \vartheta \sin \varphi}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \left( \cos \varphi \frac{\partial \psi}{\partial \vartheta} - \frac{\cos \vartheta \sin \varphi}{\sin \vartheta} \frac{\partial \psi}{\partial \varphi} \right) \\ &= -\hbar^2 \left( \cos^2 \varphi \frac{\partial^2 \psi}{\partial \vartheta^2} + \frac{\cos^2 \vartheta \sin^2 \varphi}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + \frac{\cos \vartheta \sin^2 \varphi}{\sin \vartheta} \frac{\partial \psi}{\partial \vartheta} \right. \\ &\quad \left. + \frac{\sin \varphi \cos \varphi (1 + \cos \vartheta^2)}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial \psi}{\partial \varphi} - \frac{2 \cos \vartheta \sin \varphi \cos \varphi}{\sin \vartheta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \vartheta \partial \varphi} \right). \quad (\text{G.3}) \end{aligned}$$

iii) *z-Komponente*

$$\begin{aligned}\hat{L}_z^2 \psi &= -\hbar^2 \left( \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \left( \frac{\partial \psi}{\partial \varphi} \right) \\ &= -\hbar^2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2}.\end{aligned}\quad (\text{G.4})$$

Mit (G.2), (G.3) und (G.4) erhalten wir für das Quadrat des Bahndrehimpulsoperators  $\hat{L}^2$  das folgende Resultat

$$\begin{aligned}\hat{L}^2 \psi &= \left( \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2 \right) \psi \\ &= -\hbar^2 \left( \left( \sin^2 \varphi + \cos^2 \varphi \right) \frac{\partial^2 \psi}{\partial \vartheta^2} + \left( \frac{\cos^2 \vartheta (\sin^2 \varphi + \cos^2 \varphi)}{\sin^2 \vartheta} + 1 \right) \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} \right. \\ &\quad \left. + \frac{\cos \vartheta (\sin^2 \varphi + \cos^2 \varphi)}{\sin \vartheta} \frac{\partial \psi}{\partial \vartheta} \right. \\ &\quad \left. + \left( -\frac{\sin \varphi \cos \varphi (1 + \cos \vartheta^2)}{\sin^2 \vartheta} + \frac{\sin \varphi \cos \varphi (1 + \cos \vartheta^2)}{\sin^2 \vartheta} \right) \frac{\partial \psi}{\partial \varphi} \right. \\ &\quad \left. + \left( \frac{2 \cos \vartheta \sin \varphi \cos \varphi}{\sin \vartheta} - \frac{2 \cos \vartheta \sin \varphi \cos \varphi}{\sin \vartheta} \right) \frac{\partial^2 \psi}{\partial \vartheta \partial \varphi} \right) \\ &= -\hbar^2 \left( \frac{\partial^2 \psi}{\partial \vartheta^2} + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + \frac{\cos \vartheta \partial \psi}{\sin \vartheta \partial \vartheta} \right) \\ &= -\hbar^2 \left( \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \sin \vartheta \frac{\partial \psi}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} \right).\end{aligned}\quad (\text{G.5})$$

Dieser Ausdruck ist identisch mit (11.10), womit die Richtigkeit von (11.10) gezeigt ist.

## Anhang H

# Berechnung diverser Kommutatorrelationen

Am Ende des Abschnitts 11.1 führen wir diverse Kommutatorrelationen auf, dessen Berechnungen wir an dieser Stelle durchführen. Auf die Herleitung der Relationen (11.12), (11.13) und (11.14) wurde bereits in Abschnitt 9.3.3 eingegangen, weshalb wir uns hier auf die Relationen in (11.15) und (11.16) beschränken, d.h. wir zeigen die Richtigkeit der folgenden fünf Kommutatorrelationen

$$[\hat{L}^2, \hat{L}_x] = 0, \quad (\text{H.1})$$

$$[\hat{L}^2, \hat{L}_y] = 0, \quad (\text{H.2})$$

$$[\hat{L}^2, \hat{L}_z] = 0, \quad (\text{H.3})$$

$$[\hat{H}, \hat{L}^2] = 0, \quad (\text{H.4})$$

$$[\hat{H}, \hat{L}_z] = 0. \quad (\text{H.5})$$

*Beweis:*

Wir beweisen nun einzeln die Richtigkeit der Ausdrücke (H.1) - (H.5) durch explizites Ausrechnen. Dabei treten drei Ableitungen wiederholt auf, weshalb wir sie hier zu Beginn aufführen

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \frac{\cos \vartheta}{\sin \vartheta} \right) &= \frac{-\sin^2 \vartheta - \cos^2 \vartheta}{\sin^2 \vartheta} \\ &= -\frac{1}{\sin^2 \vartheta}, \end{aligned} \quad (\text{H.6})$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \right) &= \frac{-2 \sin \vartheta \cos \vartheta}{\sin^4 \vartheta} \\ &= -\frac{2 \cos \vartheta}{\sin^3 \vartheta}, \end{aligned} \quad (\text{H.7})$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \frac{2 \cos \vartheta}{\sin^3 \vartheta} \right) &= \frac{-2 \sin^2 \vartheta - 6 \sin^2 \vartheta \cos^2 \vartheta}{\sin^6 \vartheta} \\ &= -\frac{2 + 4 \cos^2 \vartheta}{\sin^4 \vartheta}. \end{aligned} \quad (\text{H.8})$$

- i) Die beiden Operatoren  $\hat{\vec{L}}^2$  und  $\hat{L}_x$  sind nach (11.10) und (11.9) gegeben durch

$$\hat{\vec{L}}^2 = -\hbar^2 \left( \frac{\partial^2}{\partial\vartheta^2} + \frac{1}{\sin^2\vartheta} \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} + \frac{\cos\vartheta}{\sin\vartheta} \frac{\partial}{\partial\vartheta} \right), \quad (\text{H.9})$$

$$\hat{L}_x = \frac{\hbar}{i} \left( -\sin\varphi \frac{\partial}{\partial\vartheta} - \frac{\cos\vartheta \cos\varphi}{\sin\vartheta} \frac{\partial}{\partial\varphi} \right). \quad (\text{H.10})$$

Damit resultiert für die Anwendung des Produkts  $\hat{\vec{L}}^2 \hat{L}_x$  auf eine beliebige Wellenfunktion  $\psi = \psi(r, \vartheta, \varphi, t)$

$$\begin{aligned} \hat{\vec{L}}^2 \hat{L}_x \psi &= \frac{\hbar^3}{i} \left( \frac{\partial^2}{\partial\vartheta^2} + \frac{1}{\sin^2\vartheta} \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} + \frac{\cos\vartheta}{\sin\vartheta} \frac{\partial}{\partial\vartheta} \right) \left( \sin\varphi \frac{\partial\psi}{\partial\vartheta} + \frac{\cos\vartheta \cos\varphi}{\sin\vartheta} \frac{\partial\psi}{\partial\varphi} \right) \\ &= \frac{\hbar^3}{i} \left( \sin\varphi \frac{\partial^3\psi}{\partial\vartheta^3} + \frac{\cos\vartheta \sin\varphi}{\sin\vartheta} \frac{\partial^2\psi}{\partial\vartheta^2} - \frac{\sin\varphi}{\sin^2\vartheta} \frac{\partial\psi}{\partial\vartheta} + \frac{\cos\vartheta \cos\varphi}{\sin^3\vartheta} \frac{\partial^3\psi}{\partial\varphi^3} \right. \\ &\quad \left. - \frac{2\cos\vartheta \sin\varphi}{\sin^3\vartheta} \frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2} + \frac{\cos^2\vartheta \cos\varphi}{\sin^2\vartheta} \frac{\partial^2\psi}{\partial\vartheta\partial\varphi} \right. \\ &\quad \left. + \frac{\cos\vartheta \cos\varphi}{\sin\vartheta} \frac{\partial^3\psi}{\partial\vartheta^2\partial\varphi} + \frac{\sin\varphi}{\sin^2\vartheta} \frac{\partial^3\psi}{\partial\vartheta\partial\varphi^2} \right). \end{aligned} \quad (\text{H.11})$$

Andererseits ergibt sich

$$\begin{aligned} \hat{L}_x \hat{\vec{L}}^2 \psi &= \frac{\hbar^3}{i} \left( \sin\varphi \frac{\partial}{\partial\vartheta} + \frac{\cos\vartheta \cos\varphi}{\sin\vartheta} \frac{\partial}{\partial\varphi} \right) \left( \frac{\partial^2\psi}{\partial\vartheta^2} + \frac{1}{\sin^2\vartheta} \frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2} + \frac{\cos\vartheta}{\sin\vartheta} \frac{\partial\psi}{\partial\vartheta} \right) \\ &= \frac{\hbar^3}{i} \left( \sin\varphi \frac{\partial^3\psi}{\partial\vartheta^3} + \frac{\cos\vartheta \sin\varphi}{\sin\vartheta} \frac{\partial^2\psi}{\partial\vartheta^2} - \frac{\sin\varphi}{\sin^2\vartheta} \frac{\partial\psi}{\partial\vartheta} + \frac{\cos\vartheta \cos\varphi}{\sin^3\vartheta} \frac{\partial^3\psi}{\partial\varphi^3} \right. \\ &\quad \left. - \frac{2\cos\vartheta \sin\varphi}{\sin^3\vartheta} \frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2} + \frac{\cos^2\vartheta \cos\varphi}{\sin^2\vartheta} \frac{\partial^2\psi}{\partial\vartheta\partial\varphi} \right. \\ &\quad \left. + \frac{\cos\vartheta \cos\varphi}{\sin\vartheta} \frac{\partial^3\psi}{\partial\vartheta^2\partial\varphi} + \frac{\sin\varphi}{\sin^2\vartheta} \frac{\partial^3\psi}{\partial\vartheta\partial\varphi^2} \right). \end{aligned} \quad (\text{H.12})$$

Die Ausdrücke in (H.11) und (H.12) sind identisch und daher erhalten wir

$$[\hat{\vec{L}}^2, \hat{L}_x] \psi = \hat{\vec{L}}^2 \hat{L}_x \psi - \hat{L}_x \hat{\vec{L}}^2 \psi = 0.$$

- ii) Die beiden Operatoren  $\hat{\vec{L}}^2$  und  $\hat{L}_y$  sind nach (11.10) und (11.9) gegeben durch

$$\hat{\vec{L}}^2 = -\hbar^2 \left( \frac{\partial^2}{\partial\vartheta^2} + \frac{1}{\sin^2\vartheta} \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} + \frac{\cos\vartheta}{\sin\vartheta} \frac{\partial}{\partial\vartheta} \right), \quad (\text{H.13})$$

$$\hat{L}_y = \frac{\hbar}{i} \left( \cos\varphi \frac{\partial}{\partial\vartheta} - \frac{\cos\vartheta \sin\varphi}{\sin\vartheta} \frac{\partial}{\partial\varphi} \right). \quad (\text{H.14})$$

Damit resultiert für die Anwendung des Produkts  $\hat{\vec{L}}^2 \hat{L}_y$  auf eine beliebige

Wellenfunktion  $\psi = \psi(r, \vartheta, \varphi, t)$

$$\begin{aligned}\hat{\vec{L}}^2 \hat{L}_y \psi &= \frac{\hbar^3}{i} \left( \frac{\partial^2}{\partial \vartheta^2} + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \frac{\cos \vartheta}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) \left( \cos \varphi \frac{\partial \psi}{\partial \vartheta} - \frac{\cos \vartheta \sin \varphi}{\sin \vartheta} \frac{\partial \psi}{\partial \varphi} \right) \\ &= \frac{\hbar^3}{i} \left( -\cos \varphi \frac{\partial^3 \psi}{\partial \vartheta^3} - \frac{\cos \vartheta \cos \varphi}{\sin \vartheta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \vartheta^2} + \frac{\cos \varphi}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial \psi}{\partial \vartheta} \right. \\ &\quad + \frac{\cos \vartheta \sin \varphi}{\sin^3 \vartheta} \frac{\partial^3 \psi}{\partial \varphi^3} + \frac{2 \cos \vartheta \cos \varphi}{\sin^3 \vartheta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + \frac{\cos^2 \vartheta \sin \varphi}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \vartheta \partial \varphi} \\ &\quad \left. + \frac{\cos \vartheta \sin \varphi}{\sin \vartheta} \frac{\partial^3 \psi}{\partial \vartheta^2 \partial \varphi} - \frac{\cos \varphi}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^3 \psi}{\partial \vartheta \partial \varphi^2} \right). \quad (\text{H.15})\end{aligned}$$

Andererseits ergibt sich

$$\begin{aligned}\hat{L}_y \hat{\vec{L}}^2 \psi &= \frac{\hbar^3}{i} \left( \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \vartheta} - \frac{\cos \vartheta \sin \varphi}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \left( \frac{\partial^2 \psi}{\partial \vartheta^2} + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + \frac{\cos \vartheta}{\sin \vartheta} \frac{\partial \psi}{\partial \vartheta} \right) \\ &= \frac{\hbar^3}{i} \left( -\cos \varphi \frac{\partial^3 \psi}{\partial \vartheta^3} - \frac{\cos \vartheta \cos \varphi}{\sin \vartheta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \vartheta^2} + \frac{\cos \varphi}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial \psi}{\partial \vartheta} \right. \\ &\quad + \frac{\cos \vartheta \sin \varphi}{\sin^3 \vartheta} \frac{\partial^3 \psi}{\partial \varphi^3} + \frac{2 \cos \vartheta \cos \varphi}{\sin^3 \vartheta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + \frac{\cos^2 \vartheta \sin \varphi}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \vartheta \partial \varphi} \\ &\quad \left. + \frac{\cos \vartheta \sin \varphi}{\sin \vartheta} \frac{\partial^3 \psi}{\partial \vartheta^2 \partial \varphi} - \frac{\cos \varphi}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^3 \psi}{\partial \vartheta \partial \varphi^2} \right). \quad (\text{H.16})\end{aligned}$$

Die Ausdrücke in (H.15) und (H.16) sind identisch und daher erhalten wir

$$[\hat{\vec{L}}^2, \hat{L}_y] \psi = \hat{\vec{L}}^2 \hat{L}_y \psi - \hat{L}_y \hat{\vec{L}}^2 \psi = 0.$$

iii) Die beiden Operatoren  $\hat{\vec{L}}^2$  und  $\hat{L}_z$  sind nach (11.10) und (11.9) gegeben durch

$$\hat{\vec{L}}^2 = -\hbar^2 \left( \frac{\partial^2}{\partial \vartheta^2} + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \frac{\cos \vartheta}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right), \quad (\text{H.17})$$

$$\hat{L}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi}. \quad (\text{H.18})$$

Damit erhalten wir für die Anwendung des Kommutators  $[\hat{\vec{L}}^2, \hat{L}_z]$  auf eine beliebige Wellenfunktion  $\psi = \psi(r, \vartheta, \varphi, t)$

$$\begin{aligned}[\hat{\vec{L}}^2, \hat{L}_z] \psi &= \hat{\vec{L}}^2 \hat{L}_z \psi - \hat{L}_z \hat{\vec{L}}^2 \psi \\ &= -\frac{\hbar^3}{i} \left( \frac{\partial^2}{\partial \vartheta^2} + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \frac{\cos \vartheta}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) \frac{\partial \psi}{\partial \varphi} \\ &\quad + \frac{\hbar^3}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi} \left( \frac{\partial^2 \psi}{\partial \vartheta^2} + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + \frac{\cos \vartheta}{\sin \vartheta} \frac{\partial \psi}{\partial \vartheta} \right) \\ &= -\frac{\hbar^3}{i} \left( \frac{\partial^3 \psi}{\partial \vartheta^2 \partial \varphi} + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^3 \psi}{\partial \varphi^3} + \frac{\cos \vartheta}{\sin \vartheta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \vartheta \partial \varphi} \right) \\ &\quad + \frac{\hbar^3}{i} \left( \frac{\partial^3 \psi}{\partial \vartheta^2 \partial \varphi} + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^3 \psi}{\partial \varphi^3} + \frac{\cos \vartheta}{\sin \vartheta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \vartheta \partial \varphi} \right) \\ &= 0. \quad (\text{H.19})\end{aligned}$$

- iv) Die beiden Operatoren  $\hat{H}$  und  $\hat{\vec{L}}^2$  sind nach (11.8) und (11.10) gegeben durch

$$\begin{aligned}\hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V_C \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{\partial}{\partial\vartheta}\right) + \frac{1}{r^2\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right) \\ &\quad - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial\vartheta} + \frac{\cos\vartheta}{r^2\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta} + \frac{1}{r^2\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right) \\ &\quad - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r},\end{aligned}\tag{H.20}$$

$$\hat{\vec{L}}^2 = -\hbar^2\left(\frac{\partial^2}{\partial\vartheta^2} + \frac{1}{\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} + \frac{\cos\vartheta}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\right).\tag{H.21}$$

Damit resultiert für die Anwendung des Produkts  $\hat{H}\hat{\vec{L}}^2$  auf eine beliebige Wellenfunktion  $\psi = \psi(r, \vartheta, \varphi, t)$

$$\begin{aligned}\hat{H}\hat{\vec{L}}^2\psi &= \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial\vartheta} + \frac{\cos\vartheta}{r^2\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta} + \frac{1}{r^2\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right)\right. \\ &\quad \left.- \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}\right)\left(-\hbar^2\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial\vartheta^2} + \frac{1}{\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2} + \frac{\cos\vartheta}{\sin\vartheta}\frac{\partial\psi}{\partial\vartheta}\right)\right).\end{aligned}\tag{H.22}$$

Ausführung der Ableitung liefert mit Hilfe von (H.6), (H.7) und (H.8)

$$\begin{aligned}\hat{H}\hat{\vec{L}}^2\psi &= \frac{\hbar^4}{2m}\left(\frac{\partial^4\psi}{\partial r^2\partial\vartheta^2} + \frac{1}{\sin^2\vartheta}\frac{\partial^4\psi}{\partial r^2\partial\varphi^2} + \frac{\cos\vartheta}{\sin\vartheta}\frac{\partial^3\psi}{\partial r^2\partial\vartheta} + \frac{2}{r}\frac{\partial^3\psi}{\partial r\partial\vartheta^2}\right. \\ &\quad + \frac{2}{r\sin^2\vartheta}\frac{\partial^3\psi}{\partial r\partial\varphi^2} + \frac{2\cos\vartheta}{r\sin\vartheta}\frac{\partial^2\psi}{\partial r\partial\vartheta} + \frac{1}{r^2}\frac{\partial^4\psi}{\partial\vartheta^4} \\ &\quad + \frac{2\cos\vartheta}{r^2\sin\vartheta}\frac{\partial^3\psi}{\partial\vartheta^3} + \frac{\cos^2\vartheta - 2\partial^2\psi}{r^2\sin^2\vartheta}\frac{\partial\psi}{\partial\vartheta^2} + \frac{\cos\vartheta}{r^2\sin^3\vartheta}\frac{\partial\psi}{\partial\vartheta} \\ &\quad + \frac{1}{r^2\sin^4\vartheta}\frac{\partial^4\psi}{\partial\varphi^4} + \frac{2+2\cos^2\vartheta}{r^2\sin^4\vartheta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2} + \frac{2}{r^2\sin^2\vartheta}\frac{\partial^4\psi}{\partial\vartheta^2\partial\varphi^2} \\ &\quad \left.- \frac{2\cos\vartheta}{r^2\sin^3\vartheta}\frac{\partial^3\psi}{\partial\vartheta\partial\varphi^2}\right) \\ &\quad + \frac{\hbar^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial\vartheta^2} + \frac{1}{\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2} + \frac{\cos\vartheta}{\sin\vartheta}\frac{\partial\psi}{\partial\vartheta}\right).\end{aligned}\tag{H.23}$$

Andererseits ergibt sich

$$\begin{aligned}
\hat{\vec{L}}^2 \hat{H} \psi &= \left( -\hbar^2 \left( \frac{\partial^2 \psi}{\partial \vartheta^2} + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + \frac{\cos \vartheta}{\sin \vartheta} \frac{\partial \psi}{\partial \vartheta} \right) \right) \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right. \right. \\
&\quad \left. \left. + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \frac{\cos \vartheta}{r^2 \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \frac{1}{r^2 \sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \\
&= \frac{\hbar^4}{2m} \left( \frac{\partial^4 \psi}{\partial r^2 \partial \vartheta^2} + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^4 \psi}{\partial r^2 \partial \varphi^2} + \frac{\cos \vartheta}{\sin \vartheta} \frac{\partial^3 \psi}{\partial r^2 \partial \vartheta} + \frac{2}{r} \frac{\partial^3 \psi}{\partial r \partial \vartheta^2} \right. \\
&\quad \left. + \frac{2}{r \sin^2 \vartheta} \frac{\partial^3 \psi}{\partial r \partial \varphi^2} + \frac{2 \cos \vartheta}{r \sin \vartheta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial r \partial \vartheta} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^4 \psi}{\partial \vartheta^4} \right. \\
&\quad \left. + \frac{2 \cos \vartheta}{r^2 \sin \vartheta} \frac{\partial^3 \psi}{\partial \vartheta^3} + \frac{\cos^2 \vartheta - 2}{r^2 \sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \vartheta^2} + \frac{\cos \vartheta}{r^2 \sin^3 \vartheta} \frac{\partial \psi}{\partial \vartheta} \right. \\
&\quad \left. + \frac{1}{r^2 \sin^4 \vartheta} \frac{\partial^4 \psi}{\partial \varphi^4} + \frac{2 + 2 \cos^2 \vartheta}{r^2 \sin^4 \vartheta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + \frac{2}{r^2 \sin^2 \vartheta} \frac{\partial^4 \psi}{\partial \vartheta^2 \partial \varphi^2} \right. \\
&\quad \left. - \frac{2 \cos \vartheta}{r^2 \sin^3 \vartheta} \frac{\partial^3 \psi}{\partial \vartheta \partial \varphi^2} \right) \\
&\quad + \frac{\hbar^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \left( \frac{\partial^2 \psi}{\partial \vartheta^2} + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + \frac{\cos \vartheta}{\sin \vartheta} \frac{\partial \psi}{\partial \vartheta} \right). \tag{H.24}
\end{aligned}$$

Die Ausdrücke in (H.23) und (H.24) sind identisch und daher erhalten wir

$$[\hat{H}, \hat{\vec{L}}^2] \psi = \hat{H} \hat{\vec{L}}^2 \psi - \hat{\vec{L}}^2 \hat{H} \psi = 0.$$

- v) Die beiden Operatoren  $\hat{H}$  und  $\hat{L}_z$  sind nach (11.8) und (11.9) gegeben durch

$$\begin{aligned}
\hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \frac{\cos \vartheta}{r^2 \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \frac{1}{r^2 \sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) \\
&\quad - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}, \tag{H.25}
\end{aligned}$$

$$\hat{L}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi}. \tag{H.26}$$

Damit erhalten wir für die Anwendung des Kommutators  $[\hat{H}, \hat{L}_z]$  auf eine beliebige Wellenfunktion  $\psi = \psi(r, \vartheta, \varphi, t)$

$$\begin{aligned}
[\hat{H}, \hat{L}_z] \psi &= \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \frac{\cos \vartheta}{r^2 \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \frac{1}{r^2 \sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) \right. \\
&\quad \left. - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial \varphi} \\
&\quad - \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi} \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial \psi}{\partial \vartheta} + \frac{\cos \vartheta}{r^2 \sin \vartheta} \frac{\partial \psi}{\partial \vartheta} \right. \right. \\
&\quad \left. \left. + \frac{1}{r^2 \sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} \right) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \psi \right) \\
&= 0. \tag{H.27}
\end{aligned}$$

□



## Anhang I

# Mathematische Funktionen

In Kapitel 10 beim Lösen der Schrödinger-Gleichung für den harmonischen Oszillator sowie in Kapitel 11 beim Lösen der Schrödinger-Gleichung für das Wasserstoffatom treten verschiedene aus der Mathematik bekannte Differentialgleichungen auf. An dieser Stelle fassen wir die Eigenschaften der Lösungen dieser Differentialgleichungen zusammen.

### I.1 Hermite-Polynome

Die Hermite-Polynome  $H_n(x)$  treten im Zusammenhang mit den Lösungen für die Wellenfunktion des harmonischen Oszillators auf (siehe Abschnitt 10.2.4) und sind nach (10.45) gegeben durch

$$H_n(x) = (-1)^n e^{x^2} \frac{\partial^n}{\partial x^n} e^{-x^2}, \quad n \in \mathbb{N}_0. \quad (\text{I.1})$$

#### Eigenschaften

##### 1. Differentialgleichung

$$\left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} - 2x \frac{\partial}{\partial x} + 2n \right) H_n(x) = 0. \quad (\text{I.2})$$

##### 2. Rekursionsformeln

$$xH_n(x) = nH_{n-1}(x) + \frac{1}{2}H_{n+1}(x), \quad (\text{I.3})$$

$$\frac{\partial}{\partial x} H_n(x) = 2nH_{n-1}(x). \quad (\text{I.4})$$

##### 3. Erzeugende Funktion

$$e^{-t^2+2xt} = \sum_{n=0}^{\infty} H_n(x) \frac{t^n}{n!}. \quad (\text{I.5})$$

*4. Explizite Darstellung*

$$H_n(x) = (-1)^n \sum_{j+2k=n} \frac{n!}{j!k!} (-1)^{j+k} (2x)^j. \quad (\text{I.6})$$

*5. Orthogonalitätsrelation*

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} H_n(x) H_m(x) dx = \sqrt{\pi} 2^n n! \delta_{nm}. \quad (\text{I.7})$$

*6. Beispiele*

$$H_0(x) = 1, \quad (\text{I.8})$$

$$H_1(x) = 2x, \quad (\text{I.9})$$

$$H_2(x) = 4x^2 - 2, \quad (\text{I.10})$$

$$H_3(x) = 8x^3 - 12x, \quad (\text{I.11})$$

$$H_4(x) = 16x^4 - 48x^2 + 12, \quad (\text{I.12})$$

$$H_5(x) = 32x^5 - 160x^3 + 120x. \quad (\text{I.13})$$

## I.2 Legendre-Polynome

Die Legendre-Polynome  $P_l(x)$  treten als Basis für die zugeordneten Legendre-Polynome (siehe Abschnitt I.3) auf und sind nach (11.34) gegeben durch

$$P_l(x) = \frac{1}{2^l l!} \frac{\partial}{\partial x^l} (x^2 - 1)^l, \quad l \in \mathbb{N}_0. \quad (\text{I.14})$$

### Eigenschaften

*1. Differentialgleichung*

$$\left( (1 - x^2) \frac{\partial^2}{\partial x^2} - 2x \frac{\partial}{\partial x} + l(l + 1) \right) P_l(x) = 0. \quad (\text{I.15})$$

*2. Rekursionsformeln*

$$l P_l(x) = (2l - 1)x P_{l-1}(x) - (l - 1)P_{l-2}(x), \quad (\text{I.16})$$

$$(x^2 - 1) \frac{\partial}{\partial x} P_l(x) = l x P_l(x) - l P_{l-1}(x). \quad (\text{I.17})$$

*3. Erzeugende Funktion*

$$(1 - 2xt + t^2)^{-1/2} = \sum_{l=0}^{\infty} P_l(x) t^l. \quad (\text{I.18})$$

*4. Explizite Darstellung*

$$P_l(x) = \sum_{j=0}^{j_{\max}} (-1)^j \frac{(2l-2j)!x^{l-2j}}{(l-j)!(l-2j)!j!2^l}, \quad (\text{I.19})$$

wobei

$$j_{\max} = \begin{cases} \frac{n}{2}, & l \text{ gerade,} \\ \frac{n-1}{2}, & l \text{ ungerade.} \end{cases} \quad (\text{I.20})$$

*5. Orthogonalitätsrelation*

$$\int_{-1}^1 P_l(x) P_k(x) dx = \frac{2}{2l+1} \delta_{lk}. \quad (\text{I.21})$$

*6. Beispiele*

$$P_0(x) = 1, \quad (\text{I.22})$$

$$P_1(x) = x, \quad (\text{I.23})$$

$$P_2(x) = \frac{1}{2}(3x^2 - 1), \quad (\text{I.24})$$

$$P_3(x) = \frac{1}{2}(5x^3 - 3x), \quad (\text{I.25})$$

$$P_4(x) = \frac{1}{8}(35x^4 - 30x^2 + 3), \quad (\text{I.26})$$

$$P_5(x) = \frac{1}{8}(63x^5 - 70x^3 + 15x). \quad (\text{I.27})$$

### I.3 Zugeordnete Legendre-Polynome

Die zugeordneten  $P_l^{m_l}(x)$  treten im Zusammenhang mit den Lösungen für die Polarkomponente  $\Theta_{l,m_l}(\vartheta)$  der Wellenfunktion  $u_{n,l,m_l}(r, \vartheta, \varphi)$  des Wasserstoffatoms auf (siehe Abschnitt 11.2.1) und sind nach (11.30) gegeben durch

$$P_l^{m_l}(x) = (1-x^2)^{|m_l|/2} \frac{\partial^{|m_l|}}{\partial x^{|m_l|}} P_l(x), \quad l \in \mathbb{N}_0, \quad m_l \in \mathbb{Z}, \quad |m_l| \leq l, \quad (\text{I.28})$$

wobei  $P_l(x)$  die Legendre-Polynome sind (siehe Abschnitt I.2).

#### Eigenschaften

*1. Differentialgleichung*

$$\left( (1-x^2) \frac{\partial^2}{\partial x^2} - 2x \frac{\partial}{\partial x} + \left( l(l+1) - \frac{m_l^2}{1-x^2} \right) \right) P_l^{m_l}(x) = 0. \quad (\text{I.29})$$

*2. Rekursionsformeln*

$$x P_l^{m_l}(x) = \frac{l+|m_l|}{2l+1} P_{l-1}^{m_l}(x) - \frac{l+1-|m_l|}{2l+1} P_{l+1}^{m_l}(x), \quad (\text{I.30})$$

$$(1-x^2) \frac{\partial}{\partial x} P_l^{m_l}(x) = -lx P_l^{m_l}(x) + (l+|m_l|) P_{l-1}^{m_l}(x). \quad (\text{I.31})$$

*3. Erzeugende Funktion*

$$\frac{(2|m_l|)!}{2^{|m_l|}|m_l|!} \frac{(1-x^2)^{|m_l|/2} t^{|m_l|}}{(1-2xt+t^2)^{(|m_l|+1)/2}} = \sum_{l=|m_l|}^{\infty} P_l^{m_l}(x) t^n. \quad (\text{I.32})$$

*4. Orthogonalitätsrelation*

$$\int_{-1}^1 P_l^{m_l}(x) P_k^{n_k}(x) dx = \frac{2}{2l+1} \frac{(l+|m_l|)!}{(l-|m_l|)!} \delta_{lk} \delta_{m_l n_k}. \quad (\text{I.33})$$

*5. Beispiele*

$$P_0^0(x) = 1, \quad (\text{I.34})$$

$$P_1^0(x) = x, \quad (\text{I.35})$$

$$P_1^1(x) = (1-x^2)^{1/2}, \quad (\text{I.36})$$

$$P_2^0(x) = \frac{1}{2}(3x^2 - 1), \quad (\text{I.37})$$

$$P_2^1(x) = 3x(1-x^2)^{1/2}, \quad (\text{I.38})$$

$$P_2^2(x) = 3(1-x^2), \quad (\text{I.39})$$

$$P_3^0(x) = \frac{x}{2}(5x^2 - 3), \quad (\text{I.40})$$

$$P_3^1(x) = \frac{3}{2}(5x^2 - 1)(1-x^2)^{1/2}, \quad (\text{I.41})$$

$$P_3^2(x) = 15x(1-x^2), \quad (\text{I.42})$$

$$P_3^3(x) = 15(1-x^2)^{3/2}. \quad (\text{I.43})$$

## I.4 Laguerre-Polynome

Die Laguerre-Polynome  $L_n(x)$  treten als Basis für die zugeordneten Laguerre-Polynome (siehe Abschnitt I.5) auf und sind gegeben durch

$$L_n(x) = e^x \frac{\partial^n}{\partial x^n} (x^n e^{-x}), \quad n \in \mathbb{N}_0. \quad (\text{I.44})$$

### Eigenschaften

*1. Differentialgleichung*

$$\left( x \frac{\partial^2}{\partial x^2} + (1-x) \frac{\partial}{\partial x} + n \right) L_n(x) = 0. \quad (\text{I.45})$$

*2. Rekursionsformeln*

$$L_{n+1}(x) = (2n+1-x)L_n(x) + n^2 L_{n-1}(x), \quad (\text{I.46})$$

$$\frac{\partial}{\partial x} L_n(x) = n \left( \frac{\partial}{\partial x} L_{n-1}(x) - L_{n-1}(x) \right). \quad (\text{I.47})$$

*3. Erzeugende Funktion*

$$(1-t)^{-1}e^{-xt/(1-t)} = \sum_{n=0}^{\infty} L_n(x) \frac{t^n}{n!}. \quad (\text{I.48})$$

*4. Explizite Darstellung*

$$L_n(x) = \sum_{j=0}^n (-1)^j \frac{(n!)^2}{(j!)^2(n-j)!} x^j. \quad (\text{I.49})$$

*5. Orthogonalitätsrelation*

$$\int_0^{\infty} L_n(x) L_{n'}(x) e^{-x} dx = (n!)^2 \delta_{nn'}. \quad (\text{I.50})$$

*6. Beispiele*

$$L_0(x) = 1, \quad (\text{I.51})$$

$$L_1(x) = 1 - x, \quad (\text{I.52})$$

$$L_2(x) = 2 - 4x + x^2, \quad (\text{I.53})$$

$$L_3(x) = 6 - 18x + 9x^2 - x^3, \quad (\text{I.54})$$

$$L_4(x) = 24 - 96x + 72x^2 - 16x^3 + x^4, \quad (\text{I.55})$$

$$L_5(x) = 120 - 600x + 600x^2 - 200x^3 + 25x^4 - x^5. \quad (\text{I.56})$$

## I.5 Zugeordnete Laguerre-Polynome

Die zugeordneten Laguerre-Polynome  $L_n^m(x)$  treten im Zusammenhang mit den Lösungen für den radialen Anteil  $R_{n,l}(r)$  der Wellenfunktion  $u_{n,l,m_l}(r, \vartheta, \varphi)$  des Wasserstoffatoms auf (siehe Abschnitt 11.2.3) und sind gegeben durch

$$L_n^m(x) = \frac{\partial^m}{\partial x^m} L_m(x), \quad n, m \in \mathbb{N}_0, \quad (\text{I.57})$$

wobei  $L_n(x)$  die Laguerre-Polynome sind (siehe Abschnitt I.4).

### Eigenschaften

*1. Differentialgleichung*

$$\left( x \frac{\partial^2}{\partial x^2} + (m+1-x) \frac{\partial}{\partial x} + (n-m) \right) L_n^m(x) = 0. \quad (\text{I.58})$$

*2. Erzeugende Funktion*

$$(-t)^m (1-t)^{-(m+1)} e^{-xt/(1-t)} = \sum_{n=m}^{\infty} L_n^m(x) \frac{t^n}{n!}. \quad (\text{I.59})$$

3. *Orthogonalitätsrelation*

$$\int_0^\infty x^{m+1} e^{-x} L_n^m(x) L_{n'}^{m'}(x) = \frac{(2n-m+1)(n!)^3}{(n-m)!} \delta_{nn'} \delta_{mm'}. \quad (\text{I.60})$$

4. *Explizite Darstellung*

$$L_n^m(x) = \sum_{j=0}^{n-m} (-1)^{j+m} \frac{(n!)^2}{j!(j+m)!(n-j-m)!} x^j. \quad (\text{I.61})$$

5. *Beispiele*

$$L_0^0(x) = 1, \quad (\text{I.62})$$

$$L_1^0(x) = 1 - x, \quad (\text{I.63})$$

$$L_1^1(x) = -1, \quad (\text{I.64})$$

$$L_2^0(x) = 2 - 4x + x^2, \quad (\text{I.65})$$

$$L_2^1(x) = -4 + 2x, \quad (\text{I.66})$$

$$L_2^2(x) = 2, \quad (\text{I.67})$$

$$L_3^0(x) = 6 - 18x + 9x^2 - x^3, \quad (\text{I.68})$$

$$L_3^1(x) = -18 + 18x - 3x^2, \quad (\text{I.69})$$

$$L_3^2(x) = 18 - 6x, \quad (\text{I.70})$$

$$L_3^3(x) = -6. \quad (\text{I.71})$$

## I.6 Kugelfunktionen

Die Kugelfunktionen  $Y_{l,m_l}(\vartheta, \varphi)$  treten im Zusammenhang mit den Lösungen für den winkelabhängigen Anteil der Wellenfunktion  $u_{n,l,m_l}(r, \vartheta, \varphi)$  des Wasserstoffatoms auf (siehe Abschnitt 11.2.2) und sind nach (11.38) gegeben durch

$$Y_{l,m_l}(\vartheta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \left( \frac{2l+1}{2} \frac{(l-|m_l|)!}{(l+|m_l|)!} \right)^{1/2} P_l^{m_l}(\cos \vartheta) e^{im_l \varphi}.$$

### Eigenschaften

1. *Differentialgleichung*

$$\left( \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + l(l+1) \right) Y_{l,m_l}(\vartheta, \varphi) = 0. \quad (\text{I.72})$$

2. *Orthogonalitätsrelation*

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y_{l,m_l}^*(\vartheta, \varphi) Y_{l',m'_l}(\vartheta, \varphi) \sin \vartheta d\vartheta d\varphi = \delta_{l,l'} \delta_{m_l,m'_l}. \quad (\text{I.73})$$

## 3. Vollständigkeit

$$\sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m_l=-l}^l Y_{l,m_l}^*(\vartheta', \varphi') Y_{l,m_l}(\vartheta, \varphi) = \frac{1}{\sin \vartheta} \delta(\vartheta - \vartheta') \delta(\varphi - \varphi'). \quad (\text{I.74})$$

## 4. Additionstheorem

$$\sum_{m_l=-l}^l Y_{l,m_l}^*(\vartheta', \varphi') Y_{l,m_l}(\vartheta, \varphi) = \frac{2l+1}{4\pi} P_l(\cos \Theta), \quad (\text{I.75})$$

wobei

$$\cos \Theta = \cos \vartheta \cos \vartheta' + \sin \vartheta \sin \vartheta' \cos(\varphi - \varphi'). \quad (\text{I.76})$$

Dabei entspricht  $\Theta$  dem Winkel zwischen den beiden Richtungen  $(\vartheta, \varphi)$  und  $(\vartheta', \varphi')$ .

## 5. Beispiele

$$Y_{0,0}(\vartheta, \varphi) = \frac{1}{2\sqrt{\pi}}, \quad (\text{I.77})$$

$$Y_{1,0}(\vartheta, \varphi) = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \cos \vartheta, \quad (\text{I.78})$$

$$Y_{1,\pm 1}(\vartheta, \varphi) = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2\pi}} \sin \vartheta e^{\pm i\varphi}, \quad (\text{I.79})$$

$$Y_{2,0}(\vartheta, \varphi) = \frac{\sqrt{5}}{4\sqrt{\pi}} (3 \cos^2 \vartheta - 1), \quad (\text{I.80})$$

$$Y_{2,\pm 1}(\vartheta, \varphi) = \frac{\sqrt{15}}{2\sqrt{2\pi}} \cos \vartheta \sin \vartheta e^{\pm i\varphi}, \quad (\text{I.81})$$

$$Y_{2,\pm 2}(\vartheta, \varphi) = \frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{2\pi}} \sin^2 \vartheta e^{\pm 2i\varphi}, \quad (\text{I.82})$$

$$Y_{3,0}(\vartheta, \varphi) = \frac{\sqrt{7}}{4\sqrt{\pi}} (5 \cos^3 \vartheta - 3 \cos \vartheta), \quad (\text{I.83})$$

$$Y_{3,\pm 1}(\vartheta, \varphi) = \frac{\sqrt{21}}{8\sqrt{\pi}} (5 \cos^2 \vartheta - 1) e^{\pm i\varphi}, \quad (\text{I.84})$$

$$Y_{3,\pm 2}(\vartheta, \varphi) = \frac{\sqrt{105}}{4\sqrt{2\pi}} \cos \vartheta \sin \vartheta e^{\pm 2i\varphi}, \quad (\text{I.85})$$

$$Y_{3,\pm 3}(\vartheta, \varphi) = \frac{\sqrt{35}}{8\sqrt{\pi}} \sin^3 \vartheta e^{\pm 3i\varphi}. \quad (\text{I.86})$$



## Anhang J

# Hamilton-Funktion im Magnetfeld

In Abschnitt 12.3 haben wir die Hamilton-Funktion für ein Teilchen der Ladung  $q$  und der Masse  $m$  im Magnetfeld  $\vec{B}$  kennengelernt. Sie lautet (siehe Gl. (12.15))

$$H = \frac{1}{2m} (\vec{p} - q\vec{A})^2. \quad (\text{J.1})$$

Wir geben in diesem Kapitel eine Motivation dieser Hamilton-Funktion, indem wir die erweiterte Hamilton-Funktion

$$H = \frac{1}{2m} (\vec{p} - q\vec{A})^2 + q\phi. \quad (\text{J.2})$$

für ein Teilchen der Ladung  $q$  und der Masse  $m$  im elektromagnetischen Feld, welches durch die elektrische Feldstärke  $\vec{E}$  und die magnetische Flussdichte  $\vec{B}$  charakterisiert ist, auf die bekannte Newtonsche Bewegungsgleichung

$$m\ddot{\vec{r}} = q(\vec{E} + \dot{\vec{r}} \times \vec{B}) \quad (\text{J.3})$$

zurückführen. Dabei ist  $\phi$  das elektrische Potential und es gelten zwischen der elektrischen Feldstärke  $\vec{E}$ , der magnetischen Flussdichte  $\vec{B}$ , dem elektrischen Potential  $\phi$  und dem Vektorpotential  $\vec{A}$  die folgenden Zusammenhänge

$$\vec{E} = -\vec{\nabla}\phi - \frac{\partial \vec{A}}{\partial t}, \quad (\text{J.4})$$

$$\vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A}. \quad (\text{J.5})$$

Wir beginnen mit der Aufstellung der Hamiltonschen Bewegungsgleichungen

$$\dot{x}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} = \frac{1}{m}(p_i - qA_i), \quad (\text{J.6})$$

$$\begin{aligned} \dot{p}_i &= -\frac{\partial H}{\partial x_i} = -\frac{1}{m}(\vec{p} - q\vec{A}) \left( -q \frac{\partial \vec{A}}{\partial x_i} \right) - q \frac{\partial \phi}{\partial x_i} \\ &\stackrel{(\text{J.6})}{=} q\dot{r} \frac{\partial \vec{A}}{\partial x_i} - q \frac{\partial \phi}{\partial x_i}, \end{aligned} \quad (\text{J.7})$$

wobei  $x_1 = x$ ,  $x_2 = y$ ,  $x_3 = z$ . Aus (J.6) ergibt sich für die zweite Ableitung von  $x_i$  nach der Zeit

$$\begin{aligned}\ddot{x}_i &= \frac{d}{dt} \left( \frac{\partial H}{\partial p_i} \right) = \frac{1}{m} \left( \dot{p}_i - q \left( \sum_{j=1}^3 \left( \frac{\partial x_j}{\partial t} \frac{\partial A_i}{\partial x_j} \right) + \frac{\partial A_i}{\partial t} \right) \right) \\ &= \frac{1}{m} \left( \dot{p}_i - q \left( \left( \dot{r} \vec{\nabla} \right) A_i + \frac{\partial A_i}{\partial t} \right) \right).\end{aligned}\quad (\text{J.8})$$

Damit erhalten wir

$$m\ddot{x}_i = \dot{p}_i - q \left( \left( \dot{r} \vec{\nabla} \right) A_i + \frac{\partial A_i}{\partial t} \right) \quad (\text{J.9})$$

$$\stackrel{(\text{J.7})}{=} q \dot{r} \frac{\partial A_i}{\partial x_i} - q \frac{\partial \phi}{\partial x_i} - q \left( \dot{r} \vec{\nabla} \right) A_i - q \frac{\partial A_i}{\partial t}. \quad (\text{J.10})$$

Mit der Vektoridentität

$$\left( \dot{\vec{r}} \times \left( \vec{\nabla} \times \vec{A} \right) \right)_i = \dot{r} \frac{\partial A_i}{\partial x_i} - \left( \dot{r} \vec{\nabla} \right) \vec{A}_i \quad (\text{J.11})$$

ergibt sich

$$m\ddot{x}_i = q \left( \dot{r} \times \left( \vec{\nabla} \times \vec{A} \right) \right)_i + q \left( -\frac{\partial \phi}{\partial x_i} - \frac{\partial A_i}{\partial t} \right) \quad (\text{J.12})$$

und damit

$$\begin{aligned}m\ddot{\vec{r}} &= q \left( \dot{\vec{r}} \times \underbrace{\left( \vec{\nabla} \times \vec{A} \right)}_{=\vec{B}} \right) + q \underbrace{\left( -\vec{\nabla} \phi - \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} \right)}_{=\vec{E}} \\ &= q \left( \vec{E} + \dot{\vec{r}} \times \vec{B} \right).\end{aligned}\quad (\text{J.13})$$

Somit haben wir die Hamilton-Funktion (J.2) auf die Newtonsche Bewegungsgleichung (J.3) zurückgeführt.

## Anhang K

# Pauli-Matrizen

In Abschnitt 13.3 haben wir die Pauli-Matrizen  $\sigma_x$ ,  $\sigma_y$  und  $\sigma_z$  kennengelernt. Wir geben an dieser Stelle eine Herleitung dieser Matrizen an.

Die Pauli-Matrix  $\sigma_z$  ergibt sich aus der Anwendung von  $\hat{S}_z$  auf die beiden Basiszustände  $\chi_{1/2}(\sigma) = (1, 0)$  und  $\chi_{-1/2}(\sigma) = (0, 1)$ . Mit (13.12) ergibt sich

$$\hat{S}_z \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (\text{K.1})$$

$$\hat{S}_z \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = -\frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (\text{K.2})$$

und somit in Übereinstimmung mit (13.25) für  $\sigma_z$  das folgende Resultat

$$\sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (\text{K.3})$$

Für die Bestimmung der Pauli-Matrizen  $\sigma_x$  und  $\sigma_y$  leiten wir die Eigenschaften und die Matrizendarstellung der in Abschnitt 13.3.1 eingeführten Leiteroperatoren  $\hat{S}_+$  und  $\hat{S}_-$  unabhängig von der Matrizendarstellung für die Spinmatrizen  $\hat{S}_x$  und  $\hat{S}_y$  her.

Die Leiteroperatoren  $\hat{S}_+$  und  $\hat{S}_-$  sind nach (13.28) und (13.29) gegeben durch

$$\hat{S}_\pm = \hat{S}_x \pm i\hat{S}_y. \quad (\text{K.4})$$

Wir geben als erstes ein paar Eigenschaften dieser beiden Operatoren an:

i) Produkt

$$\begin{aligned} \hat{S}_+ \hat{S}_- &= (\hat{S}_x + i\hat{S}_y)(\hat{S}_x - i\hat{S}_y) = \hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2 - i[\hat{S}_x, \hat{S}_y] \\ &\stackrel{(13.3)}{=} \hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2 + \hbar \hat{S}_z, \end{aligned} \quad (\text{K.5})$$

$$\begin{aligned} \hat{S}_- \hat{S}_+ &= (\hat{S}_x - i\hat{S}_y)(\hat{S}_x + i\hat{S}_y) = \hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2 + i[\hat{S}_x, \hat{S}_y] \\ &\stackrel{(13.3)}{=} \hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2 - \hbar \hat{S}_z. \end{aligned} \quad (\text{K.6})$$

ii) Quadrat des Spinoperators

$$\hat{S}^2 = \hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2 + \hat{S}_z^2 \stackrel{(K.5)}{=} \hat{S}_+ \hat{S}_- - \hbar \hat{S}_z + \hat{S}_z^2 \quad (K.7)$$

$$\stackrel{(K.6)}{=} \hat{S}_- \hat{S}_+ + \hbar \hat{S}_z + \hat{S}_z^2. \quad (K.8)$$

iii) Kommutatorrelationen

Mit (13.4) und (13.5) folgt

$$[\hat{S}_z, \hat{S}_\pm] = \pm \hbar \hat{S}_\pm, \quad (K.9)$$

mit (K.5) und (K.6) ergibt sich

$$[\hat{S}_+, \hat{S}_-] = 2\hbar \hat{S}_z \quad (K.10)$$

und in Analogie zu (11.15) gilt

$$[\hat{S}^2, \hat{S}_+] = 0. \quad (K.11)$$

Wir wenden nun den Operator  $\hat{S}_z$  auf die Zustände  $\hat{S}_\pm \chi_{m_s}(\sigma)$  an und untersuchen damit den Einfluss der Leiteroperatoren  $\hat{S}_\pm$  auf die magnetische Spinquantenzahl  $m_s = \pm 1/2$ . Wir erhalten

$$\begin{aligned} \hat{S}_z(\hat{S}_\pm \chi_{m_s}(\sigma)) &\stackrel{(K.9)}{=} \hat{S}_\pm \hat{S}_z \chi_{m_s}(\sigma) \pm \hbar \hat{S}_\pm \chi_{m_s}(\sigma) \\ &\stackrel{(13.10)}{=} \hbar m_s \hat{S}_\pm \chi_{m_s}(\sigma) \pm \hbar \hat{S}_\pm \chi_{m_s}(\sigma) \\ &= \hbar(m_s \pm 1)(\hat{S}_\pm \chi_{m_s}(\sigma)). \end{aligned} \quad (K.12)$$

Somit erhöht (erniedrigt) der Operator  $\hat{S}_+$  ( $\hat{S}_-$ ) die Quantenzahl  $m_s$  um 1. Auf analoge Weise untersuchen wir den Einfluss der Leiteroperatoren  $\hat{S}_\pm$  auf die Spinquantenzahl  $s = 1/2$ . Es gilt

$$\begin{aligned} \hat{S}^2(\hat{S}_\pm \chi_{m_s}(\sigma)) &\stackrel{(K.11)}{=} \hat{S}_\pm \hat{S}^2 \chi_{m_s}(\sigma) \\ &\stackrel{(13.11)}{=} \hbar^2 s(s+1)(\hat{S}_\pm \chi_{m_s}(\sigma)). \end{aligned}$$

Folglich bleibt die Spinquantenzahl  $s = 1/2$  unverändert bei der Anwendung der Leiteroperatoren  $\hat{S}_\pm$ .

Als nächstes betrachten wir die Norm der Zustände  $\hat{S}_\pm \chi_{m_s}(\sigma)$  und erhalten mit (K.5), (K.6), (13.10) und (13.11)

$$\begin{aligned} \int (\hat{S}_\pm \chi_{m_s}(\sigma))^* (\hat{S}_\pm \chi_{m_s}(\sigma)) d\sigma &= \int \chi_{m_s}^*(\sigma) \hat{S}_\mp \hat{S}_\pm \chi_{m_s}(\sigma) d\sigma \\ &= \int \chi_{m_s}^*(\sigma) (\hat{S}^2 - \hat{S}_z^2 \mp \hbar \hat{S}_z) \chi_{m_s}(\sigma) d\sigma \\ &= \hbar^2(s(s+1) - m_s^2 \mp m_s), \end{aligned} \quad (K.13)$$

wobei wir im letzten Schritt verwendet haben, dass die Spinwellenfunktionen  $\chi_{m_s}(\sigma)$  auf 1 normiert sind. Zusammen mit dem erhaltenen Verhalten der Quantenzahlen  $s$  und  $m_s$  unter der Anwendung der Leiteroperatoren  $\hat{S}_\pm$  erhalten wir damit die folgende Gleichung

$$\hat{S}_\pm \chi_{m_s}(\sigma) = \hbar \sqrt{s(s+1) - m_s(m_s \pm 1)} \chi_{m_s \pm 1}(\sigma). \quad (\text{K.14})$$

Mit  $s = 1/2$  und  $m_s = \pm 1/2$  ergibt sich daraus für die Anwendung der Leiteroperatoren  $\hat{S}_\pm$  auf die beiden Basiszustände  $\chi_{1/2}(\sigma) = (1, 0)$  und  $\chi_{-1/2}(\sigma) = (0, 1)$

$$\hat{S}_+ \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = 0, \quad (\text{K.15})$$

$$\hat{S}_+ \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \hbar \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (\text{K.16})$$

$$\hat{S}_- \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \hbar \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad (\text{K.17})$$

$$\hat{S}_- \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = 0. \quad (\text{K.18})$$

Folglich lassen sich die beiden Leiteroperatoren  $\hat{S}_\pm$  durch die folgenden Matrizen darstellen

$$\hat{S}_+ = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (\text{K.19})$$

$$\hat{S}_- = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}. \quad (\text{K.20})$$

Damit folgt für die beiden Operatoren  $\hat{S}_x$  und  $\hat{S}_y$

$$\hat{S}_x = \frac{1}{2}(\hat{S}_+ + \hat{S}_-) = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad (\text{K.21})$$

$$\hat{S}_y = \frac{1}{2i}(\hat{S}_+ - \hat{S}_-) = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{K.22})$$

und somit in Übereinstimmung mit (13.25) für  $\sigma_x$  und  $\sigma_y$  das folgende Resultat

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}. \quad (\text{K.23})$$



## Anhang L

# Notation, Symbole, Abkürzungen, Einheiten, Bezeichnungen und Konstanten

In diesem Kapitel gehen wir in einem ersten Teil auf die in diesem Buch verwendete Notation ein. Anschliessend folgen Übersichtstabellen zu den in diesem Buch verwendeten mathematischen Symbolen, Abkürzungen, physikalischen Einheiten, physikalischen Grössen und physikalischen Konstanten.

### L.1 Notation

Bei der Notation wurde Wert darauf gelegt sich an die üblichen Regeln der Physikliteratur zu halten. Dennoch geben wir hier eine kurze Übersicht über ein paar allgemeine Punkte, die in diesem Buch berücksichtigt wurden.

#### 1. Physikalische und mathematische Grössen

Als Schriftart für Text und Formeln wurde die Standardschrift CM in Latex gewählt, für Abbildungen Arial. Physikalische und mathematische Grössen wurden dabei *kursiv* dargestellt, physikalische Einheiten in normaler Schrift. Eine Ausnahme bilden jedoch die Abbildungen, wo einheitlich die normale Schrift verwendet wurde.

#### 2. Winkel

Wie in der Literatur üblich dienen griechische Buchstaben zur Bezeichnung von Winkeln. Ausserdem ist zu bemerken, dass wenn nichts anderes angegeben ist Winkel immer in Radian gemessen werden.

#### 3. Vektoren

Alle vektoriellen Grössen (z.B. Kraft, Geschwindigkeit, elektrische Feldstärke, ...) wurden mit einem Pfeil versehen ( $\vec{F}$ ,  $\vec{v}$ ,  $\vec{E}$ , ...). Eine Ausnahme bilden wiederum die Abbildungen, in denen anstelle des Vektorpfeils die jeweilige Grösse **fett** dargestellt wurde. Vektorielle Grössen ohne Pfeil bzw. nicht **fett** stehen für den Betrag dieser Grösse.

#### 4. Ableitung nach der Zeit

Ist eine physikalische Grösse mit einem oder zwei Punkten versehen, stehen diese für die erste bzw. zweite Ableitung nach der Zeit.

#### 5. Wellenfunktionen

Innerhalb dieses Buchs treten diverse unterschiedliche Wellenfunktionen mit ebenfalls unterschiedlichen Bezeichnungen auf. Tab. L.1 gibt eine Übersicht. Da die Behandlung des Wasserstoffatoms ein zentrales Thema dieses Buchs darstellt, listen wir die Wellenfunktionen, welche in diesem Zusammenhang auftreten, separat auf.

#### 6. Observablen - Operatoren - Messwerte

Sei  $F$  eine beliebige Observable, d.h. eine physikalische Messgrösse, dann wird der zugehörige Operator  $\hat{F}$  mit einem Dach versehen. Wird die Messgrösse gemessen, so wird der Messwert (Eigenwert von  $\hat{F}$ ) mit  $F_0$  bezeichnet.

#### 7. Erwartungswert - Unschärfe

Der Erwartungswert und die Unschärfe einer beliebigen Observablen  $F$  ist gegeben durch  $\langle F \rangle$  bzw.  $\Delta F$ . Bezieht sich die Observable auf ein Teilchen im Zustand  $\psi(x, t)$  wurde zum Teil die Bezeichnung mit dem Index  $\psi$  ergänzt um explizit darauf hinzuweisen, dass sowohl der Wert des Erwartungswerts als auch der Wert der Unschärfe vom jeweiligen Zustand abhängt, d.h. die Notation lautet dann  $\langle F \rangle_\psi$  bzw.  $(\Delta F)_\psi$ .

#### 8. Energie

Im Rahmen der Quantenmechanik, insbesondere im Zusammenhang mit der Schrödinger-Gleichung, ist es üblich die potentielle Energie mit dem Buchstaben  $V$  anstelle von der gängigen Schreibweise  $E_{\text{pot}}$  darzustellen. Zudem spricht man in diesem Kontext oft davon, dass sich ein Teilchen im Potential  $V$  bewege, meint jedoch damit, dass Teilchen besitzt die potentielle Energie  $V$ . In anderen Worten überall wo von Potential die Rede ist, ist eigentlich die potentielle Energie gemeint.

Zusätzlich gehen wir an dieser Stelle auf die Schreibweise der Energiewerte des Wasserstoffatoms ein. Grundsätzlich wird der Energiewert durch den Buchstaben  $E$  dargestellt, welcher durch die relevanten Quantenzahlen in Form eines Index ergänzt wird (z.B.  $E_n$ ). Die Aufspaltung (Abstand) zwischen zwei Energiewerten wird mit  $\Delta$  bezeichnet. Teilweise wird diese Bezeichnung noch mit einem zusätzlichen oberen oder unteren Index ergänzt. Im Rahmen der Behandlung der Feinstrukturaufspaltung (siehe Abschnitt 14.2) und des anomalen Zeeman-Effekts (siehe Abschnitt 14.3) treten diverse Korrekturterme in erster Ordnung (Rayleigh-Schrödinger-) Störungstheorie auf, welche mit  $\Delta E^{(1)}$  bezeichnet werden. Ein zusätzlicher Index legt die Ursache für die Energiewertkorrektur fest (z.B. SB für Spin-Bahn-Kopplung). Allgemein ist zu bemerken, dass die Bezeichnung mit einem oberen Index semi ergänzt wurde, wenn die Bestimmung der entsprechenden Grösse innerhalb einer semiklassischen Betrachtung erfolgte.

Ausserdem weist ein oberer Index (1) darauf hin, dass die Herleitung der entsprechenden Grösse innerhalb erster Ordnung (Rayleigh-Schrödinger-) Störungstheorie erfolgte. Eine genau Übersicht über alle Bezeichnungen liefert Tab. L.2.

### 9. Quantenzahlen - Zustände

Die Zustände von Einelektronenatomen (z.B. des Wasserstoffatoms) werden durch Quantenzahlen in Kleinbuchstaben ( $n, s, l, j$ ) beschrieben. Dabei gilt die Schreibweise (spektroskopische Notation)  $n^{2s+1}l_j$ . Ebenfalls verwendet man Quantenzahlen in Kleinbuchstaben ( $n, l, m_l, m_s$ ) für die Zustände der einzelnen Elektronen im Schalenmodell für Mehrelektronenatome. Hingegen werden die Quantenzahlen, welche zu den Gesamtdrehimpulsen  $\vec{S}$ ,  $\vec{L}$  und  $\vec{J}$  von Mehrelektronenatomen gehören, mit Grossbuchstaben dargestellt. Entsprechend lautet die spektroskopische Notation für Mehrelektronenatome  $^{2S+1}L_J$  bzw.  $n^{2S+1}L_J$  für Atome mit einem einzigen Elektron in der äussersten Unterschale.

## L.2 Mathematische Symbole

Tab. L.3 gibt eine Übersicht über die im Buch verwendeten mathematischen Symbole.

## L.3 Abkürzungen

Neben vielen gebräuchlichen Abkürzungen wie Abb. für Abbildung, Tab. für Tabelle, d.h. für das heisst, bzw. für beziehungsweise, z.B. für zum Beispiel, sin für Sinus, cos für Kosinus oder tan für Tangens, treten innerhalb dieses Buchs einige weitere Abkürzungen auf, die in der Tab. L.4 zusammengefasst und erklärt werden. Dabei ist zu bemerken, dass auf das Aufführen einiger Abkürzungen, welche in Form eines Index auftreten, verzichtet wurde. Dies aus zwei Gründen: Einerseits gehört der Index teilweise zur Bezeichnung einer physikalischen Grösse (z.B. der Index  $g$  bei der Gruppengeschwindigkeit  $\vec{v}_g$ ) und andererseits treten die selben Indizes teilweise mit unterschiedlichen Bedeutungen auf.

## L.4 Physikalische Einheiten

Im ganzen Buch werden die physikalischen Grössen in SI-Einheiten gemessen. Diese gliedern sich in Basiseinheiten (siehe Tab. L.5) und abgeleitete Einheiten (siehe Tab. L.6), welche sich durch die Basiseinheiten ausdrücken lassen. Tab. L.7 gibt zudem eine Übersicht über Zehnerpotenzen und den zugeordneten Abkürzungen und Vorsilben.

## L.5 Physikalischen Grössen und deren Bezeichnung

In Tab. L.8 - L.11 sind die im Buch verwendeten physikalischen Grössen zusammen mit ihrem Symbol und ihrer physikalischen Einheit (SI-System) auf-

gelistet. Für die Energiebezeichnungen bei der Wärmestrahlung verweisen wir auf die Auflistung in Abschnitt 5.4.6, für die diversen Bezeichnungen der Wellenfunktionen auf Tab. L.1 und für die Energiewerte beim Wasserstoffatom auf Tab. L.2.

## L.6 Physikalische Konstanten

In Tab. L.12 sind die in diesem Buch vorkommenden physikalischen Konstanten aufgelistet. Wie im ganzen Buch sind die Zahlenwerte im SI-Einheitensystem angegeben.

Name	Symbol
Impulsraum	$\phi(p), \phi(p, t)$
Mehrteilchen	$\psi(1, 2, \dots, n), \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t), \psi_S(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t), \psi_A(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t)$
Mehrteilchen, stationär	$u(\vec{r}_1, \vec{r}_2), u_S(\vec{r}_1, \vec{r}_2), u_A(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$
Ortsraum	$\psi(x, t), \psi(x, y, z, t), \psi(r, \vartheta, \varphi, t), \varphi(x, t), \xi(x, t)$
Ortsraum, stationär	$u(x), u(x, y, z), u(r, \vartheta, \varphi)$
H-Atom, Grundmodell	$\psi_{n,l,m_l}(r, \vartheta, \varphi, t), u_{n,l,m_l}(r, \vartheta, \varphi)$
H-Atom, azimutal	$\Phi_{m_l}(\varphi)$
H-Atom, polar	$\Theta_{l,m_l}(\vartheta)$
H-Atom, radial	$R_{n,l}(r)$
H-Atom, Spin	$\chi_{m_s}(\sigma)$
H-Atom, gesamt	$\psi_{n,l,m_l,m_s}(r, \vartheta, \varphi, \sigma, t)$
H-Atom, Eigenfunktion $\hat{J}^2$	$\Psi_{n,l,j,m_j}(r, \vartheta, \varphi, \sigma, t)$

Tab. L.1: Wellenfunktionen.

Symbol	Beschreibung
$E_n$	Energiewert des Wasserstoffatoms im quantenmechanischen Grundmodell
$E_{n,m_l}^{\text{semi}}$	Energiewert des Wasserstoffatoms mit Zeeman-Effekt (ohne Spin) im semiklassischen Modell
$E_{n,m_l}$	Energiewert des Wasserstoffatoms mit Zeeman-Effekt (ohne Spin) im quantenmechanischen Modell
$E_{m_s}$	Energiewert eines freien Elektrons mit Spin im Magnetfeld (Zeeman-Effekt)
$E_{n,l,j}^{\text{semi}}$	Energiewert des Wasserstoffatoms mit Spin-Bahn-Kopplung im zweiten semiklassischen Modell (siehe Abschnitt 14.2.4)
$E_{n,l,j}^{(1)}$	Energiewert des Wasserstoffatoms mit Spin-Bahn-Kopplung in erster Ordnung Störungstheorie
$E_{n,j}^{(1)}$	Energiewert des Wasserstoffatoms unter Berücksichtigung relativistischer Korrekturen
$E_{n,l,j,m_j}^{(1)}$	Energiewert des Wasserstoffatoms unter Berücksichtigung relativistischer Korrekturen und des anomalen Zeeman-Effekts
$\Delta$	Aufspaltung (Abstand) der Energiewerte $E_{n,m_l}$
$\Delta^{(s)}$	Aufspaltung (Abstand) der Energiewerte $E_{m_s}$
$\Delta_{\text{SB}}^{\text{semi}}$	Aufspaltung (Abstand) der Energiewerte des Wasserstoffatoms unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung im ersten semiklassischen Modell (siehe Abschnitt 14.1)
$\Delta_l^{\text{semi}}$	Aufspaltung (Abstand) der Energiewerte $E_{n,l,j=l+1/2}^{\text{semi}}$ und $E_{n,l,j=l-1/2}^{\text{semi}}$ für $l > 0$
$E_{\text{SB}}^{\text{semi}}$	Korrekturterm zu $E_n$ aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung im zweiten semiklassischen Modell (siehe Abschnitt 14.2.4)
$\Delta E_{\text{SB}}^{(1)}$	Korrekturterm zu $E_n$ aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung in erster Ordnung Störungstheorie
$\Delta E_{\text{R}}^{(1)}$	Korrekturterm zu $E_n$ aufgrund der relativistischen Korrektur in erster Ordnung Störungstheorie
$\Delta E_{\text{D}}^{(1)}$	Korrekturterm zu $E_n$ aufgrund des Darwin-Terms in erster Ordnung Störungstheorie
$\Delta E_{\text{Z}}^{(1)}$	Korrekturterm zu $E_n$ aufgrund des anomalen Zeeman-Effekts in erster Ordnung Störungstheorie

Tab. L.2: Übersicht über die diversen Energiebezeichnungen beim Wasserstoffatom.

Beschreibung	Symbol
Abrunden auf die nächstkleinere ganze Zahl	$\lfloor \dots \rfloor$
Adjungiert (Operator)	$\dagger$
Antikommutator	$\{ \dots, \dots \}$
Aufrunden auf die nächsthöhere ganze Zahl	$\lceil \dots \rceil$
Diracsche Deltafunktion (1D und 3D)	$\delta(x), \delta(\vec{r})$
Diracscher Deltaoperator (1D und 3D)	$\delta(\hat{x}), \delta^{(3)}(\hat{\vec{r}})$
Gradient	$\vec{\nabla}$
Identisch (im Sinn einer Definition)	$\equiv$
Kommutator	$[\dots, \dots]$
Konjugiert komplex	$*$
Kronecker-Delta	$\delta_{i,j}$
Laplace-Operator	$\Delta$
Menge der ganzen Zahlen	$\mathbb{Z}$
Menge der ganzen Zahlen ohne null	$\mathbb{Z} \setminus \{0\}$
Menge der komplexen Zahlen	$\mathbb{C}$
Menge der natürlichen Zahlen	$\mathbb{N}$
Menge der natürlichen Zahlen mit null	$\mathbb{N}_0$
Menge der reellen Zahlen	$\mathbb{R}$
Partielle Ableitung	$\partial$
Raum der quadratisch integrabilen Funktionen	$L^2$

Tab. L.3: Mathematische Symbole.

Beschreibung	Abkürzung
Arkuskosinus	$\arccos$
Arkustangens	$\arctan$
Charge-Coupled-Device	CCD
Dimension	D (1D, 2D, 3D)
Elektronen in Abbildungen	$e^-$
Harmonischer Oszillator	HO
klassisch	kl
Kotangens	$\cot$
Maximum	max
Medium (nicht im Vakuum)	med
Minimum	min
Partielle Integration	PI
Quantenmechanik	QM
semiklassisch	semi
Vakuum	vac

Tab. L.4: Abkürzungen.

Name	Symbol
Ampère	A
Kelvin	K
Kilogramm	kg
Meter	m
Mol	mol
Sekunde	s

Tab. L.5: Die Basiseinheiten des SI-Einheitensystems.

Name	Symbol	Abhängigkeit Basiseinheiten
Angström	Å	$10^{-10}$ m
Coulomb	C	$1 \text{ As}$
Elektronenvolt	eV	$1.602177 \cdot 10^{-19}$ J
Farad	F	$1 \text{ A}^2\text{s}^4 / (\text{kgm}^2)$
Hertz	Hz	$1/\text{s}$
Joule	J	$1 \text{ kgm}^2 / \text{s}^2$
Newton	N	$1 \text{ kgm} / \text{s}^2$
Ohm	$\Omega$	$1 \text{ kgm}^2 / (\text{A}^2\text{s}^3)$
Pascal	Pa	$1 \text{ kg} / (\text{ms}^2)$
Siemens	S	$1 \text{ A}^2\text{s}^3 / (\text{kgm}^2)$
Tesla	T	$1 \text{ kg} / (\text{As}^2)$
Volt	V	$1 \text{ kgm}^2 / (\text{s}^3\text{A})$
Watt	W	$1 \text{ kgm}^2 / \text{s}^3$

Tab. L.6: Die abgeleiteten Einheiten des SI-Einheitensystems.

Zahl	Abkürzung	Vorsilbe
$10^{-15}$	f	Femto
$10^{-12}$	p	Piko
$10^{-9}$	n	Nano
$10^{-6}$	$\mu$	Mikro
$10^{-3}$	m	Milli
$10^{-2}$	c	Zenti
$10^{-1}$	d	Dezi
$10^1$	da	Deka
$10^2$	h	Hekto
$10^3$	k	Kilo
$10^6$	M	Mega
$10^9$	G	Giga
$10^{12}$	T	Tera

Tab. L.7: Zehnerpotenzen und die zugeordneten Abkürzungen und Vorsilben.

Name	Symbol	Einheit
Absorptionskoeffizient	$A(\nu)$	1
Abstand Einzelspalte (Doppelspalt)	$a$	m
Arbeit	$W$	J, eV
Arbeit, Austritts-	$W, e\phi$	J, eV
Atommasse, relative	$A_{\text{rel}}$	kg/mol
Aufenthaltswahrscheinlichkeit	$W$	1
Auflösungsvermögen	$d$	m
Bahndrehimpuls	$\vec{L}$	$\text{kgm}^2/\text{s}$
Beschleunigung, Zentripetal-	$a_Z$	$\text{m/s}^2$
Beugungswinkel	$\alpha$	1
Beweglichkeit, Mobilität	$\mu_e$	$\text{m}^2/(\text{Vs})$
Bose-Einstein-Verteilungsfunktion	$f(\nu)$	1
Breite, Gauss-Verteilung	$a$	m
Brennweite (Linse)	$f$	m
Dichte	$\rho$	$\text{kg/m}^3$
Dielektrizitätskonstante	$\epsilon$	$\text{As}/(\text{Vm})$
Dipolmoment, elektrisches	$\vec{p}$	Cm
Drehmoment	$\vec{M}$	Nm
Druck, Strahlungsdruck	$p$	Pa
Durchmesser	$d$	m
Einstinscher A-Koeffizient	$A_{ji}$	1/s
Einstinsche B-Koeffizienten	$B_{ij}, B_{ji}$	$\text{m/kg}$
Elastizitätsmodul	$E$	Pa
Elektrische Feldstärke	$\vec{E}$	V/m
Elektrische Flussdichte	$\vec{D}$	$\text{As/m}^2$
Emissivität	$\epsilon(T)$	1
Energie	$E, \epsilon$	J, eV
Energie, kinetische	$E_{\text{kin}}$	J, eV
Energie, potentielle	$E_{\text{pot}}$	J, eV
Energieunschärfe	$\Delta E$	J, eV
Entwicklungscoeffizienten	$c_i$	1
Erzeugungsoperator HO	$\hat{b}^\dagger$	1
Federkonstante	$k$	$\text{N/m}$
Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion	$P_{\text{FD}}(E)$	1
Fermi-Energie	$E_F$	J, eV
Fläche	$A$	$\text{m}^2$
Fläche, aktive	$df, dF$	$\text{m}^2$
Fläche, Kreisring	$dS$	$\text{m}^2$
Flächennormale	$\vec{n}$	1
Foliendicke	$D$	m
Frequenz	$\nu$	Hz

Tab. L.8: Physikalische Größen mit Symbol und Einheit (SI-System) A - F.

Name	Symbol	Einheit
Frequenz, Larmor-	$\omega_L$	Hz
Funktionen	$f(x, t), g(p, t)$	1
Gangunterschied	$\Delta$	m
Gesamtdrehimpuls	$\vec{J}$	$\text{kgm}^2/\text{s}$
Gesamtdrehimpulsquantenzahl	$j$	1
Gesamtdrehimpulsquantenzahl, magnetische	$m_j$	1
Geschwindigkeit	$\vec{v}$	$\text{m}/\text{s}$
Geschwindigkeit, Gruppen-	$\vec{v}_g$	$\text{m}/\text{s}$
Geschwindigkeit, Phasen-	$\vec{v}_{\text{ph}}$	$\text{m}/\text{s}$
Gitterkonstante	$a$	m
Hauptachse, grosse	$a_n$	m
Hauptachse, kleine	$b_{n,k}$	m
Hermite-Polynome	$H_n(x)$	1
Impuls	$\vec{p}$	$\text{kgm}/\text{s}$
Impulsunschärfe	$\Delta p$	$\text{kgm}/\text{s}$
Intensität	$I, P/A$	$\text{W}/\text{m}^2$
Kernladungszahl / Ordnungszahl	$Z$	1
Koordinaten, kartesische	$x, y, z$	m
Koordinaten, Kugel-	$r, \vartheta, \varphi$	$\text{m}, 1, 1$
Koordinaten, Proton	$X, Y, Z$	m
Koordinaten, Relativ-	$x_r, y_r, z_r$	m
Kraft	$\vec{F}$	N
Kraft, Coulomb-	$F_C$	N
Kraft, Lorentz-	$F_L$	N
Kraft, Rückstell-	$F_k$	N
Kraft, Zentripetal-	$F_Z$	N
Kreisfrequenz	$\omega$	Hz
Kugelfunktionen	$Y_{l,m_l}(\vartheta, \varphi)$	1
Ladung	$q$	C
LadungsdichteVerteilung	$\rho(x, y, z)$	$\text{C}/\text{m}^3$
Laguerre-Polynome	$L_n(x), L_r(y)$	1
Laguerre-Polynome, zugeordnete	$L_n^m(x), L_r^s(y)$	1
Lande-Faktor	$g_j$	1
Länge	$L$	m
Legendre-Polynome	$P_l(x)$	1
Legendre-Polynome, zugeordnete	$P_l^{m_l}(x)$	1
Leistung	$P$	W
Leiteroperatoren, Spin-	$\hat{S}_+, \hat{S}_-$	$\text{kgm}^2/\text{s}$
Lorentzfaktor	$\gamma$	1
Magnetische Feldstärke	$\vec{H}$	$\text{A}/\text{m}$
Magnetische Flussdichte	$\vec{B}$	T
Magnetische Permeabilität	$\mu$	$\text{Vs}/\text{Am}$

Tab. L.9: Physikalische Größen mit Symbol und Einheit (SI-System) F - M.

Name	Symbol	Einheit
Magnetisches Moment	$\vec{\mu}$	Am <sup>2</sup>
Magnetisches Moment, Neutron	$\vec{\mu}_p$	Am <sup>2</sup>
Magnetisches Moment, Proton	$\vec{\mu}_n$	Am <sup>2</sup>
Masse	$m$	kg
Masse, Elektronen-	$m$	kg
Masse, Kern-	$M$	kg
Masse, reduzierte	$\mu$	kg
Massenzahl	$A$	1
Matrixelemente	$x_{\beta\alpha}, y_{\beta\alpha}, z_{\beta\alpha}$	m
Mittlere freie Weglänge	$\ell$	m
Modendichte, spektrale	$g(\nu)$	Hz
Modenindex	$j$	1
Moden, Anzahl der	$G(\nu)$	1
Molmasse	$M$	kg/mol
Neutronenzahl	$N$	1
Normierungskonstanten	$A, B, C, \dots$	1
Ortsunschärfe	$\Delta x$	m
Ortsvektor	$\vec{r}$	m
Pauli-Matrizen	$\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$	1
Periode	$T$	s
Potential, elektrisches	$U, \phi$	V
Potential (= potentielle Energie)	$V$	J, eV
Potential, Coulomb-	$V_C(r)$	J, eV
Potential, Vektor-	$\vec{A}$	Vs/m
Poyntingvektor	$\vec{S}$	W/m <sup>2</sup>
Produktwellenfunktion	$\psi_{n,l,m_l,m_s}(r, \vartheta, \varphi, \sigma, t)$	1
Quantenzahl, Bahndrehimpuls-	$l$	1
Quantenzahl, Haupt-	$n$	1
Quantenzahl, magnetische	$m_l$	1
Quantenzahl, zweite (Sommerfeld)	$k$	1
Quantenzahlen, Mehrelektronenatome	$L, S, J$	1
Quantenzahloperator	$\hat{n}$	1
Radius	$r$	m
Radius, Bahn- (n-ter)	$r_n$	m
Radius, Kern	$R$	m
Radius, Stoss-	$R$	m
Radius, Zyklotron-	$r$	m
Raumwinkel	$d\Omega$	1
Reflexionskoeffizient	$R(\nu)$	1
Rydbergkonstante, korrigierte	$R_{\text{Kern}}$	1/m

Tab. L.10: Physikalische Größen mit Symbol und Einheit (SI-System) M - R.

Name	Symbol	Einheit
Spaltbreite	$d$	m
Spaltfaktor	$F$	1
Spannung	$U$	V
Spektralterme	$T_j$	1/s
Spin	$\vec{S}$	$\text{kgm}^2/\text{s}$
Spin-Bahn-Kopplungskonstante	$a_{\text{SB}}$	J
Spinquantenzahl	$s$	1
Spinquantenzahl, magnetische	$m_s$	1
Spinvariable	$\sigma$	1
Spinwellenfunktion	$\chi(\sigma)$	1
Stossparameter	$b$	m
Streukoeffizient, makroskopischer	$\alpha$	1/m
Streuwinkel	$\vartheta$	1
Strom	$I$	A
Strukturfaktor	$G$	1
Teilchenanzahl	$N$	1
Teilchendichte	$n$	$1/\text{m}^3$
Teilchenfluss	$S_{\text{ein}}, S_{\text{trans}}$	m/s
Teilchenhäufigkeit	$P$	1
Temperatur	$T$	K
Transmissionswahrscheinlichkeit	$T$	1
Übergangswahrscheinlichkeit	$W_{\alpha \rightarrow \beta}$	1
Van der Waals-Konstanten	$a, b$	$\text{Pam}^6, \text{m}^3$
Vernichtungsoperator HO	$\hat{b}$	1
Volumen	$V$	$\text{m}^3$
Wahrscheinlichkeit eines Messwerts $F_i$	$w_i$	1
Wahrscheinlichkeit, Stoss-	$W$	1
Wellenlänge	$\lambda$	m
Wellenvektor / -zahl	$\vec{k}, k$	1/m
Wellenzahl	$\bar{\nu}$	1/m
Wirkungsquerschnitt	$\sigma$	$\text{m}^2$
Zeit	$t$	s
Zeitunschärfe	$\Delta t$	s

Tab. L.11: Physikalische Größen mit Symbol und Einheit (SI-System) S - Z.

Name	Symbol	Zahlenwert und Einheit
Avogadro-Konstante	$N_A$	$6.02 \cdot 10^{23}$ 1/mol
Balmer-Konstante	$G$	$3.65 \cdot 10^{-10}$ m
Bohr-Magneton	$\mu_B$	$9.27 \cdot 10^{-24}$ J/T
Bohrscher Radius	$a_0$	$5.29 \cdot 10^{-11}$ m
Boltzmann-Konstante	$k_B$	$1.38 \cdot 10^{-23}$ J/K
Compton-Wellenlänge	$\lambda_c$	$2.43 \cdot 10^{-12}$ m
Elektrische Feldkonstante	$\epsilon_0$	$8.85 \cdot 10^{-12}$ As/(Vm)
Elektronenmasse	$m_e$	$9.11 \cdot 10^{-31}$ kg
Elementarladung	$e$	$1.60 \cdot 10^{-19}$ C
Feinstrukturkonstante	$\alpha$	$7.30 \cdot 10^{-3}$
Gyromagnetischer Faktor	$g_0$	2.00
Gyromagnetisches Verhältnis	$\gamma_{\text{Bahndrehimpuls}}$	$8.79 \cdot 10^{10}$ 1/(sT)
	$\gamma_{\text{Spin}}$	$1.76 \cdot 10^{11}$ 1/(sT)
Intensität der Sonne auf der Erde	$I_{SE}$	$1.37 \cdot 10^3$ W/m <sup>2</sup>
Kernmagneton	$\mu_K$	$5.05 \cdot 10^{-27}$ J/T
Lichtgeschwindigkeit (Vakuum)	$c$	$3.00 \cdot 10^8$ m/s
Magnetische Feldkonstante	$\mu_0$	$4\pi \cdot 10^{-7}$ Vs/(Am)
Mittlerer Abstand Sonne - Erde	$r_{SE}$	$150 \cdot 10^9$ m
Mittlerer Sonnenradius	$r_S$	$6.96 \cdot 10^8$ m
Plancksches Wirkungsquantum	$h$	$6.63 \cdot 10^{-34}$ Js
	$\hbar = h/(2\pi)$	$1.05 \cdot 10^{-34}$ Js
Protonenmasse	$m_p$	$1.67 \cdot 10^{-27}$ kg
Rydberg-Energie	$E_R$	13.6 eV
Rydberg-Konstante	$R$	$1.10 \cdot 10^7$ 1/m
Sonnentemperatur	$T_S$	$5.78 \cdot 10^3$ K
Stefan-Boltzmann-Konstante	$\sigma$	$5.67 \cdot 10^{-8}$ W/(m <sup>2</sup> K <sup>4</sup> )
Strahlungsleistung Sonne	$P_S$	$3.85 \cdot 10^{26}$ W
Universelle Gaskonstante	$R$	8.31 J/(molK)

Tab. L.12: Physikalische Konstanten mit Zahlenwert im SI-System.

Wir geben hier die Zahlenwerte auf drei Ziffern genau an und verweisen für die nach heutigem Stand der Forschung genauen Werte auf die Homepage von NIST (National Institute of Standards and Technology): <http://physics.nist.gov/constants>.



## Anhang M

# Nobelpreisliste

Die Geschichte der Quantenmechanik, die wir in diesem Buch beschreiben, wurde von vielen berühmten Physikern geprägt. Die meisten von ihnen erhielten für ihre Verdienste den Nobelpreis in Physik oder Chemie verliehen. Die folgenden Tab. M.1 - M.3 geben eine Übersicht über alle Nobelpreisträger, die in diesem Buch erwähnt sind.

Einige dieser Nobelpreisträger haben an der ETH Zürich ihr Studium absolviert oder waren eine Zeit lang Professor oder Privatdozent. Eine Übersicht gibt Tab. M.4. Außerdem haben Hermann Amandus Schwarz (Schwarzsche Ungleichung, siehe B.1) und Walter Ritz (Ritzsches Kombinationsprinzip, siehe 8.1.3) eine Verbindung zur ETH Zürich: Schwarz war Professor für Mathematik von 1869 - 1875 und Walter Ritz absolvierte sein Studium.

Name	Jahr	Begründung Preisvergabe
Aston, Francis William	1922	Für seine Entdeckung einer grossen Zahl von Isotopen in mehreren nicht radioaktiven Elementen mit Hilfe seines Massenspektrographen sowie für seine Entdeckung des so genannten Gesetzes der Ganzzahligkeit. (Nobelpreis in Chemie)
Binnig, Gerd	1986	Für ihre Konstruktion des Rastertunnelmikroskops.
Bohr, Niels	1922	Für seine Verdienste um die Erforschung der Struktur der Atome und der von ihnen ausgehenden Strahlung.
Born, Max	1954	Für seine grundlegenden Forschungen in der Quantenmechanik, besonders für seine statistische Interpretation der Wellenfunktion.
Boyle, Willard	2009	Für die Erfindung des CCD-Sensors.
Bragg, William Henry	1915	Für ihre Verdienste um die Erforschung der Kristallstrukturen mittels Röntgenstrahlen.
Bragg, William Lawrence	1915	Für ihre Verdienste um die Erforschung der Kristallstrukturen mittels Röntgenstrahlen.
Compton, Arthur Holly	1927	Für die Entdeckung des nach ihm genannten Effekts (Compton-Effekt).
Davisson, Clinton	1937	Für ihre experimentelle Entdeckung der Beugung von Elektronen durch Kristalle.
de Broglie, Louis	1929	Für die Entdeckung der Wellennatur der Elektronen (De-Broglie-Welle).
Debye, Peter	1936	Für seine Beiträge zu unserer Kenntnis der Molekularstrukturen durch seine Forschungen über Dipolmomente, über die Beugung von Röntgenstrahlen und an Elektronen in Gasen. (Nobelpreis in Chemie)
Dirac, Paul	1933	Für die Entdeckung neuer produktiver Formen der Atomtheorie (Weiterentwicklung der Quantenmechanik).
Einstein, Albert	1921	Für seine Verdienste um die theoretische Physik, besonders für seine Entdeckung des Gesetzes des photoelektrischen Effekts.

Tab. M.1: Nobelpreisträger für Physik oder Chemie, die in der Entwicklung der Quantenmechanik eine Rolle gespielt haben A - E.

Name	Jahr	Begründung Preisvergabe
Fermi, Enrico	1938	Für die Bestimmung von neuen, durch Neutronenbeschuss erzeugten radioaktiven Elementen und die in Verbindung mit diesen Arbeiten durchgeföhrte Entdeckung der durch langsame Neutronen ausgelösten Kernreaktionen.
Franck, James	1925	Für ihre Entdeckung der Gesetze, die bei dem Zusammenstoss eines Elektrons mit einem Atom herrschen (Franck-Hertz-Versuch).
Heisenberg, Werner	1932	Für die Begründung der Quantenmechanik, deren Anwendung zur Entdeckung der allotropen Formen des Wasserstoffs geföhrt hat.
Hertz, Gustav	1925	Für ihre Entdeckung der Gesetze, die bei dem Zusammenstoss eines Elektrons mit einem Atom herrschen (Franck-Hertz-Versuch).
Hofstadter, Robert	1961	Für seine bahnbrechenden Studien über elektrische Schwingungen im Atomkern und für die dabei erzielten Entdeckungen über die Struktur der Nukleonen.
Lenard, Philipp	1905	Für seine Arbeiten über die Kathodenstrahlen.
Lorentz, Hendrik Antoon	1902	Als Anerkennung des ausserordentlichen Verdienstes, den sie sich durch ihre Untersuchungen über den Einfluss des Magnetismus auf die Strahlungsphänomene erworben haben (Aufspaltung von Spektrallinien im Magnetfeld, Zeeman-Effekt).
Pauli, Wolfgang	1945	Für die Entdeckung des als Pauli-Prinzip bezeichneten Ausschlussprinzips.
Planck, Max	1918	Als Anerkennung des Verdienstes, den er sich durch seine Quantentheorie um die Entwicklung der Physik erworben hat (Theorie der Quantisierung).
Rayleigh, John William Strutt	1904	Für seine Untersuchungen über die Dichte der wichtigsten Gase und seine im Zusammenhang damit gemachten Entdeckung des Argons.

Tab. M.2: Nobelpreisträger für Physik oder Chemie, die in der Entwicklung der Quantenmechanik eine Rolle gespielt haben F - R.

Name	Jahr	Begründung Preisvergabe
Rohrer, Heinrich	1986	Für ihre Konstruktion des Rastertunnelmikroskops.
Röntgen, Wilhelm	1901	Als Anerkennung des ausserordentlichen Verdienstes, den er sich durch die Entdeckung der nach ihm benannten Strahlen erworben hat.
Rutherford, Ernest	1908	Für seine Untersuchungen über den Zerfall der Elemente und die Chemie der radioaktiven Stoffe. (Nobelpreis in Chemie)
Schrödinger, Erwin	1933	Für die Entdeckung neuer produktiver Formen der Atomtheorie (Weiterentwicklung der Quantenmechanik).
Smith, George Elwood	2009	Für die Erfindung des CCD-Sensors.
Stern, Otto	1943	Für seine Beiträge zur Entwicklung der Molekularstrahlmethode und die Entdeckung des magnetischen Moments des Protons.
Thomson, George Paget	1937	Für ihre experimentelle Entdeckung der Beugung von Elektronen durch Kristalle.
Thomson, Joseph John	1906	Als Anerkennung des grossen Verdienstes, den er sich durch seine theoretischen und experimentellen Untersuchungen über den Durchgang der Elektrizität durch Gase erworben hat.
Wien, Wilhelm	1911	Für seine Entdeckungen betreffend der Gesetze der Wärmestrahlung (Wiensches Verschiebungsgesetz).
Zeeman, Pieter	1902	Als Anerkennung des ausserordentlichen Verdienstes, den sie sich durch ihre Untersuchungen über den Einfluss des Magnetismus auf die Strahlungsphänomene erworben haben (Aufspaltung von Spektrallinien im Magnetfeld, Zeeman-Effekt).

Tab. M.3: Nobelpreisträger für Physik oder Chemie, die in der Entwicklung der Quantenmechanik eine Rolle gespielt haben R - Z.

Name	Verbindung zur ETH Zürich
Debye, Peter	Professor 1920 - 1927
Einstein, Albert	Studium 1896 -1900, Professor 1912 - 1914
Pauli, Wolfgang	Professor 1928 - 1958
Rohrer, Heinrich	Studium 1951 - 1955
Röntgen, Wilhelm	Studium 1865 - 1868
Stern, Otto	Privatdozent 1913 - 1915

Tab. M.4: Nobelpreisträger für Physik oder Chemie, die eine Verbindung zur ETH Zürich haben.



# Literaturverzeichnis

- [1] F. Pedrotti, L. Pedrotti, W. Bausch, and H. Schmidt, *Optik für Ingenieure, Grundlagen*, Springer, Berlin Heidelberg New York, 2005.
- [2] J. Jackson, *Klassische Elektrodynamik*, de Gruyter, Berlin, 2006.
- [3] A. Compton, Phys. Rev. **21**, 483 (1923).
- [4] [http://www.satgeo.de/satgeo/quicklooks/methoden/fe\\_physik.htm](http://www.satgeo.de/satgeo/quicklooks/methoden/fe_physik.htm), 27.10.2010.
- [5] <http://de.wikipedia.org/wiki/sonne>, 27.10.2010.
- [6] <http://de.wikipedia.org/wiki/sonnenradius>, 27.10.2010.
- [7] <http://de.wikipedia.org/wiki/emissionsgrad>, 27.10.2010.
- [8] <http://www.periodensystem.info/download/>, 22.02.2011.
- [9] H. Haken and H. Wolf, *Atom- und Quantenphysik, Einführung in die experimentellen und theoretischen Grundlagen*, Springer, Berlin Heidelberg New York, 2004.
- [10] <http://www2.selu.edu/academics/faculty/delbers/emission-spectra-1.jpg>, 14.01.2011.
- [11] F. Schwabl, *Quantenmechanik (QM I), Eine Einführung*, Springer, Berlin Heidelberg New York, 2002.
- [12] A. Goldberg, H.M. Schey, and J.L. Schwartz, American Journal of Physics **35**, 177 (1967).
- [13] I. Giaever, Rev. Mod. Phys. **46**, 245 (1974).
- [14] W.A. Thompson and S.F. Hanrahan, Rev. Sci. Instrum. **47**, 1303 (1976).
- [15] B.P. Williamson, Proc. Inst. Mech. Eng. **182**, 21 (1967).
- [16] K.H. Guenther, P.G. Wierer, and J.M. Bennett, Appl. Optics **23**, 3820 (1984).
- [17] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel, Appl. Phys. Lett. **40**, 178 (1982).

- [18] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel, Appl. Rev. Lett. **49**, 57 (1982).
- [19] G. Binnig, C.F. Quate, and Ch. Gerber, Phys. Rev. Lett. **56**, 930 (1986).
- [20] W.S. Boyle and G.E. Smith, Bell Syst. Tech. J. **49**, 587 (1970).
- [21] G.F. Amelio, M.F. Tompsett, and G.E. Smith, Bell Syst. Tech. J. **49**, 593 (1970).
- [22] G.E. Smith, *The Invention and Early History of the CCD*, Nobel Lecture, 2009.