

**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 des elektromagnetischen Feldes . . . . .	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 des elektromagnetischen Feldes . . . . .	8
1.2.2 Berechnung der Intensität . . . . .	8
1.2.3 Eigenschaften der Intensitätsverteilung . . . . .	9
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 Albert Einstein . . . . .	18
2.3 Einzelphotonendetektoren . . . . .	19
2.4 Teilchen- und Wellencharakter elektromagnetischer Strahlung . .	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 Röntgenstrahlung . . . . .	28
3.2.1 Funktionsweise einer Röntgenröhre . . . . .	28
3.3 Der thermoelektrische Effekt . . . . .	29
3.4 Beugung von Röntgenstrahlung . . . . .	30
3.4.1 Wellenlängenmessungen mit künstlichen Gittern . . . . .	30
3.4.2 Bragg Streuung . . . . .	32
3.5 Messung des Spektrums einer Röntgenröhre . . . . .	35
3.6 Quantenmechanik des Inversen Photoeffekts . . . . .	37

<b>4</b>	<b>Der Impuls des Photons</b>	<b>39</b>
4.1	Der Strahlungsdruck . . . . .	39
4.2	Der Compton-Effekt . . . . .	42
4.2.1	Das Experiment von A.H. Compton . . . . .	42
4.2.2	Compton-Effekt mit Gammastrahlung . . . . .	44
4.2.3	Berechnung der Compton-Verschiebung . . . . .	45
4.2.4	Compton-Streuung und kohärente Streuung . . . . .	47
4.2.5	Unterschied zwischen Photoeffekt und Compton-Effekt . . . . .	47
<b>5</b>	<b>Wärmestrahlung</b>	<b>49</b>
5.1	Hohlraumstrahlung - Strahlungsgleichgewicht . . . . .	49
5.2	Der schwarze Strahler . . . . .	50
5.3	Der eindimensionale schwarze Strahler . . . . .	51
5.3.1	Modenstruktur (Eigenschwingungen) eines 1D Körpers . . . . .	51
5.3.2	Anzahl der möglichen Moden . . . . .	52
5.3.3	Spektrale Energiedichte . . . . .	53
5.3.4	Bestimmung der spektralen Energiedichte nach Planck . . . . .	54
5.3.5	Das Stefan-Boltzmann Gesetz (1D) . . . . .	56
5.3.6	Zusammenfassung . . . . .	57
5.4	Der dreidimensionale schwarze Strahler . . . . .	57
5.4.1	Moden des 3D Körpers . . . . .	58
5.4.2	Anzahl der möglichen Moden . . . . .	58
5.4.3	Spektrale Energiedichte . . . . .	59
5.4.4	Das Stefan-Boltzmann Gesetz (3D) . . . . .	60
5.4.5	Das Wiensche Verschiebungsgesetz . . . . .	61
5.4.6	Emittierte Strahlungsleistung eines schwarzen Körpers . . . . .	63
5.4.7	Die Sonne als Beispiel eines kugelsymmetrischen schwarzen Strahlers . . . . .	64
5.4.8	Emittierte Strahlungsleistung für reale Strahler . . . . .	66
5.4.9	Zusammenfassung . . . . .	66
<b>6</b>	<b>Materiewellen</b>	<b>69</b>
6.1	Experimenteller Nachweis der Materiewellen . . . . .	70
6.1.1	Beugung von Elektronenwellen . . . . .	70
6.1.2	Beugung von Neutronen . . . . .	73
6.2	Materiewellen und der klassische Grenzfall . . . . .	74
6.3	Die Wellenfunktion . . . . .	76
6.4	Wellenpakete . . . . .	77
6.4.1	Gruppen- und Phasengeschwindigkeit von Materiewellen . . . . .	78
6.5	Phasengeschwindigkeit und Brechung von Materiewellen . . . . .	79
6.6	Die Dispersion von de Broglie-Wellen . . . . .	82
<b>7</b>	<b>Das Atom</b>	<b>85</b>
7.1	Die Atommasse . . . . .	85
7.2	Die Atomgrösse . . . . .	87
7.2.1	Streuexperimente . . . . .	87
7.2.2	Weitere Methoden zur Bestimmung der Atomgrösse . . . . .	89

7.2.3	Abbildungstechniken . . . . .	90
7.3	Das Periodensystem der Elemente . . . . .	91
7.4	Massenspektroskopie . . . . .	93
7.4.1	Parabelmethode nach Thomson . . . . .	93
7.4.2	Verbesserungen der Parabelmethode . . . . .	95
7.4.3	Anwendungen der Massenspektroskopie . . . . .	95
7.5	Die Kernstruktur des Atoms . . . . .	96
7.5.1	Elektronen-Streuung . . . . .	96
7.5.2	Rutherford-Streuung und das Rutherford'sche Atommodell . . . . .	98
7.5.3	Rutherford'sche Streuformel . . . . .	99
<b>8</b>	<b>Atomare Spektren - Bohrsches Atommodell</b>	<b>105</b>
8.1	Atomare Spektren - Diskrete Energiewerte . . . . .	106
8.1.1	Typische Spektren . . . . .	108
8.1.2	Klassische Betrachtungen und die Stabilität von Atomen . . . . .	108
8.1.3	Spektrallinien und das Ritzsche Kombinationsprinzip . . . . .	109
8.2	Das Wasserstoffatom . . . . .	110
8.3	Bohr'sches Atommodell des Wasserstoffatoms . . . . .	112
8.3.1	Alternative Formulierung des Bohr'schen Atommodells . . . . .	116
8.3.2	Bemerkungen zum Bohr'schen Atommodell . . . . .	118
8.4	Verallgemeinerung des Bohr'schen Atommodells . . . . .	118
8.4.1	Das Bohr'sche Atommodell für Ionen . . . . .	118
8.4.2	Berücksichtigung der Kernbewegung . . . . .	119
8.5	Erweiterung des Bohr'schen Modells . . . . .	120
8.6	Grenzen des Bohr-Sommerfeld-Modells . . . . .	121
8.7	Rydberg-Atome . . . . .	122
8.8	Das Franck-Hertz-Experiment . . . . .	123
8.8.1	Aufbau und Messung . . . . .	123
8.8.2	Interpretation . . . . .	123
8.9	Einstein-Koeffizienten . . . . .	125
<b>9</b>	<b>Grundlagen der Quantenmechanik</b>	<b>131</b>
9.1	Das erste Postulat: Wellenfunktionen . . . . .	132
9.1.1	Beispiel: Teilchen im Potentialtopf . . . . .	133
9.1.2	Darstellung der Wellenfunktion im Impulsraum . . . . .	135
9.2	Die Heisenbergsche Unschärferelation . . . . .	136
9.2.1	Beispiel: Beugung einer Materiewelle am Spalt . . . . .	137
9.2.2	Definition Unschärfe . . . . .	138
9.2.3	Formulierung nach Heisenberg . . . . .	139
9.3	Operatoren . . . . .	140
9.3.1	Erwartungswerte von Ortskoordinate und Impuls . . . . .	140
9.3.2	Weitere wichtige Operatoren in Ortsraumdarstellung . . . . .	142
9.3.3	Eigenschaften von Operatoren in der Quantenmechanik . . . . .	146
9.4	Das zweite Postulat: Die Schrödinger-Gleichung . . . . .	151
9.4.1	Eigenschaften der Lösungen . . . . .	154
9.4.2	Beispiele von Lösungen der Schrödinger-Gleichung . . . . .	155
9.5	Eigenwerte und Eigenfunktionen von Operatoren . . . . .	171

9.5.1	Scharfe und unscharfe Werte von Observablen . . . . .	171
9.5.2	Eigenfunktionen und Eigenwerte von ausgewählten Operatoren . . . . .	174
9.5.3	Das dritte Postulat: Die quantenmechanische Messung . . . . .	177
9.5.4	Simultane Eigenfunktionen zweier Operatoren . . . . .	177
9.5.5	Orthogonalität der Eigenfunktionen . . . . .	180
9.5.6	Linearkombinationen von Eigenfunktionen . . . . .	183
9.5.7	Entwicklung nach Eigenfunktionen . . . . .	186
9.6	Verallgemeinerung auf Systeme mit vielen Freiheitsgraden . . . . .	187
<b>10</b>	<b>Der quantenmechanische Oszillator</b>	<b>189</b>
10.1	Klassische Bewegungsgleichung . . . . .	189
10.2	Quantenmechanische Lösung . . . . .	191
10.2.1	Formulierung der Schrödinger-Gleichung . . . . .	191
10.2.2	Berechnung des Grundzustands . . . . .	193
10.2.3	Berechnung der restlichen Eigenzustände . . . . .	194
10.2.4	Zusammenfassung der Lösung - Hermite-Polynome . . . . .	196
10.2.5	Die Nullpunktsenergie . . . . .	198
10.2.6	Kohärente Zustände . . . . .	200
10.3	Vergleich Klassisch - Quantenmechanik . . . . .	202
<b>11</b>	<b>Das Wasserstoffatom</b>	<b>205</b>
11.1	Die Schrödinger-Gleichung . . . . .	206
11.2	Lösung der Schrödinger-Gleichung . . . . .	208
11.2.1	Lösung für die Polarkomponente . . . . .	210
11.2.2	Gesamtlösung des winkelabhängigen Anteils der Wellenfunktion . . . . .	212
11.2.3	Lösung für die radiale Funktion . . . . .	215
11.2.4	Zusammenfassung - Gesamtlösung . . . . .	223
11.2.5	Porträts einiger Eigenfunktionen des Wasserstoffatoms . . . . .	225
<b>12</b>	<b>Der Zeeman-Effekt</b>	<b>227</b>
12.1	Historische Bemerkungen . . . . .	227
12.2	Semiklassisches Modell . . . . .	228
12.3	Quantenmechanische Betrachtung . . . . .	231
12.4	Spektrum des Wasserstoffatoms . . . . .	232
<b>13</b>	<b>Der Spin des Elektrons</b>	<b>235</b>
13.1	Experimentelle Beobachtungen . . . . .	235
13.1.1	Das Stern-Gerlach-Experiment . . . . .	236
13.2	Einbindung in den Formalismus der Quantenmechanik . . . . .	237
13.3	Die Pauli-Matrizen . . . . .	241
13.3.1	Leiteroperatoren . . . . .	242

<b>14 Die Spin-Bahn-Kopplung</b>	<b>245</b>
14.1 Semiklassisches Modell . . . . .	245
14.1.1 Grössenordnung der Spin-Bahn-Kopplung . . . . .	247
14.2 Quantenmechanische Beschreibung . . . . .	249
14.2.1 Der Hamiltonoperator der Spin-Bahn-Kopplung . . . . .	249
14.2.2 Verknüpfung der Spinvariablen mit der Ortswellenfunktion	250
14.2.3 Der Gesamtdrehimpuls eines Einelektronensystems . . . . .	254
14.2.4 Semiklassisches Modell der Spin-Bahn-Kopplung . . . . .	255
14.2.5 Rein quantenmechanische Betrachtung der Spin-Bahn- Kopplung . . . . .	257
14.2.6 Die Feinstrukturaufspaltung des Wasserstoffatoms . . . . .	259
14.3 Der anomale Zeeman-Effekt . . . . .	261
<b>15 Elektronische (Dipol-) Übergänge</b>	<b>265</b>
15.1 Oszillierende Ladungsverteilungen . . . . .	266
15.1.1 Der quantenmechanische harmonische Oszillator . . . . .	266
15.1.2 Das Wasserstoffatom . . . . .	269
15.2 Absorption und Stimulierte Emission . . . . .	269
15.2.1 Lösung für schwache, streng monochromatische Strahlung	272
15.2.2 Lösung für schwache, nicht-monochromatische Strahlung .	277
15.3 Auswahlregeln . . . . .	278
15.3.1 Auswahlregeln für den quantenmechanischen harmonischen Oszillator . . . . .	278
15.3.2 Auswahlregeln für Dipolübergänge im Wasserstoffatom . .	280
<b>16 Mehrelektronenatome</b>	<b>287</b>
16.1 Die Wellenfunktion von Mehrelektronenatomen . . . . .	287
16.1.1 Das vierte Postulat der Quantenmechanik . . . . .	287
16.1.2 Die Austauschsymmetrie . . . . .	288
16.2 Das Pauli-Prinzip . . . . .	291
16.3 Fermionen und Bosonen . . . . .	292
16.4 Der Aufbau von Mehrelektronenatomen . . . . .	292
16.4.1 Das Periodensystem der Elemente . . . . .	293
16.4.2 Gesamtbahndrehimpuls, Gesamtspin und Gesamtdrehim- puls . . . . .	296
16.4.3 Hund'sche Regeln . . . . .	299
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>303</b>



# Abbildungsverzeichnis

1.1	Aufbau Eigenschaften Licht	2
1.2	Fraunhofer Beugung	4
1.3	Beugung am Einzelspalt	6
1.4	Fraunhofer Beugung	7
1.5	Beugung am Doppelspalt	10
2.1	Photoeffekt Hallwachs	13
2.2	Photoeffekt Alkalimetall	15
2.3	Photostrom vs Gegenspannung	15
2.4	Sättigungsstrom vs Lichtintensität	16
2.5	Kinetische Energie vs Frequenz	17
2.6	Klassische Erklärung	17
2.7	Energiediagramm	18
2.8	Photonen-Zähler	19
2.9	Doppelnatur des Lichts.	20
2.10	Doppelnatur des Lichts.	22
3.1	Hertzscher Dipol	26
3.2	Bremsvorgang	26
3.3	Bremsvorgang Diagramme	27
3.4	Bremsvorgang Glockenkurve	27
3.5	Bremsvorgang Frequenzspektrum	28
3.6	Röntgenröhre	29
3.7	Thermoelektrischer Effekt	30
3.8	Röntgenbeugung am Gitter	31
3.9	Streifender Einfall	31
3.10	Bragg Streuung	33
3.11	Netzebenen	34
3.12	Modellversuch mit Mikrowellen	35
3.13	Bragg-Spektrometer	36
3.14	Spektrum einer Röntgenröhre	36
3.15	Spektrum einer Röntgenröhre 50 kV	37
3.16	Beschleunigungsspannung (Grenzfrequenz)	38
4.1	Strahlungsdruck	39
4.2	Compton Experiment	43
4.3	Compton Experiment Messresultat	43

4.4	Compton-Effekt Vorlesungsexperiment . . . . .	44
4.5	Messresultat Compton-Effekt Vorlesungsexperiment . . . . .	45
4.6	Skizze Berechnung Compton-Verschiebung . . . . .	45
5.1	Hohlraumstrahlung . . . . .	50
5.2	Rohr . . . . .	51
5.3	Indexbilder . . . . .	52
5.4	Spektrale Modendichte . . . . .	53
5.5	Spektrale Modendichte . . . . .	55
5.6	Plancksches, Rayleigh-Jeansches und Wiensches Strahlungsgesetz 1D, Stefan-Boltzmann Gesetz 1D . . . . .	56
5.7	Schwarzer Strahler 3D . . . . .	58
5.8	Zahlenraum . . . . .	59
5.9	Spektrale Modendichte, Planck 3D . . . . .	60
5.10	Plancksches, Rayleigh-Jeansches und Wiensches Strahlungsgesetz, Stefan-Boltzmann Gesetz 3D . . . . .	61
5.11	Plancksches, Rayleigh-Jeansches, Wiensches Strahlungsgesetz und Wiensches Verschiebungsgesetz 3D . . . . .	62
5.12	Emittierte Strahlungsleistung . . . . .	64
5.13	Spektrum Sonne . . . . .	65
6.1	Beugung Elektronenwellen . . . . .	70
6.2	Beugung Elektronenwellen . . . . .	71
6.3	Beugung Elektronenwellen . . . . .	72
6.4	Beugung am Spalt klassisch . . . . .	75
6.5	Beugung am Spalt Wellenbild . . . . .	75
6.6	Wellenpaket . . . . .	78
6.7	Wellenpaket Dispersion . . . . .	79
6.8	Brechung von Materiewellen . . . . .	80
6.9	Experiment Brechung von Materiewellen . . . . .	81
6.10	Disperison von Materieteilchen . . . . .	83
7.1	Streuexperiment . . . . .	87
7.2	Wirkungsquerschnitt . . . . .	88
7.3	Periodensystem . . . . .	92
7.4	Parabelmethode . . . . .	93
7.5	Elektronenstreuung . . . . .	96
7.6	Stossradius . . . . .	97
7.7	Rutherford-Streuung . . . . .	98
7.8	Rutherford Atommodell . . . . .	99
7.9	Rutherford-Streuformel . . . . .	99
7.10	Rutherford-Streuformel . . . . .	102
8.1	Spektralbereiche . . . . .	107
8.2	Atomare Spektren . . . . .	108
8.3	Wasserstoffatom . . . . .	109
8.4	Ritzsches Kombinationsprinzip . . . . .	110
8.5	Energieschema Wasserstoffatom . . . . .	111

8.6	Atommodell . . . . .	118
8.7	Aufbau Frank-Hertz Experiment . . . . .	123
8.8	Messung Frank-Hertz Experiment . . . . .	124
8.9	Einstein-Koeffizienten . . . . .	126
8.10	Einstein-Koeffizienten Population . . . . .	127
9.1	Potentialtopf . . . . .	133
9.2	Potentialtopf Wellenfunktion . . . . .	135
9.3	Unschärferelation: Beugung am Spalt . . . . .	137
9.4	Kugelkoordinaten . . . . .	145
9.5	Endlicher Potentialtopf . . . . .	158
9.6	Endlicher Potentialtopf Graphische Lösung . . . . .	162
9.7	Endlicher Potentialtopf Graphische Lösung . . . . .	163
9.8	Endlicher Potentialtopf numerische Lösung . . . . .	164
9.9	Potentialbarriere (Tunneleffekt) . . . . .	165
9.10	Tunneleffekt . . . . .	169
9.11	Computerberechnungen Potentialtopf / Potentialbarriere . . . . .	170
10.1	Harmonischer Oszillator: Federpendel . . . . .	189
10.2	Harmonisches Potential . . . . .	191
10.3	Grundzustand harmonischer Oszillator . . . . .	194
10.4	Eigenfunktionen des harmonischen Oszillators . . . . .	198
10.5	Vergleich klassischer - quantenmechanischer harmonischer Oszillator . . . . .	202
11.1	Skizze Wasserstoffatom . . . . .	206
11.2	Polardiagramme Kugelfunktionen . . . . .	213
11.3	3D-Plots Kugelfunktionen . . . . .	214
11.4	Drehimpulsquantisierung z-Achse . . . . .	215
11.5	Drehimpulsquantisierung . . . . .	216
11.6	Radiale Funktionen . . . . .	222
12.1	Zeemann-Effekt: Skizze Wasserstoffatom . . . . .	229
12.2	Zeemann-Effekt: Energieniveaus . . . . .	230
12.3	Zeemann-Effekt: Auswahlregeln . . . . .	233
13.1	Stern-Gerlach-Experiment . . . . .	236
14.1	Spin-Bahn-Kopplung klassisch . . . . .	246
14.2	Gesamtdrehimpulsquantisierung . . . . .	256
14.3	Energiediagramm Spin-Bahn-Kopplung . . . . .	258
14.4	Energiediagramm Relativistische Korrekturen . . . . .	262
14.5	Anomaler Zeeman-Effekt . . . . .	263
15.1	Harmonischer Oszillator: Oszillierende Ladungsverteilungen . . . . .	268
15.2	Energiediagramm für die Absorption und die stimulierte Emission (Zwei-Niveau-System) . . . . .	276
15.3	Funktion $g(\Delta\omega, t)$ . . . . .	277

15.4 Zirkular polarisierte Strahlung . . . . .	284
16.1 Zweielektronensystem . . . . .	288
16.2 Alkali-Atome . . . . .	295

# Tabellenverzeichnis

5.1	Sonnendaten	66
5.2	Emissivität	66
7.1	Auflösungsvermögen	91
8.1	Wasserstoffserien	112
9.1	Orts- und Impulsoperatoren	142
9.2	Operatoren	147
10.1	Hermite-Polynome und Energieeigenwerte	198
11.1	Legendre-Polynome und zugeordnete Legendre-Polynome	211
11.2	Kugelfunktionen	212
11.3	Quantenzahlen und Energiewerte	219
11.4	Radiale Funktionen	222
11.5	Eigenfunktionen Wasserstoffatom	225
13.1	Gegenüberstellung Drehimpuls-Spin	241
14.1	Gesamtdrehimpuls: Quantenzahlen und Eigenfunktionen	255
14.2	Zustände des Wasserstoffatoms unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung	258
14.3	Zustände des Wasserstoffatoms unter Berücksichtigung relativistischer Korrekturen	261
16.1	Elektronenkonfigurationen	294
16.2	Illustration der Hundschen Regeln 1 und 2	300
16.3	Grundzustand nach den Hundschen Regeln	301



# 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. Desweiteren 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 wollen wir anhand eines generischen experimentellen Aufbaus zur Untersuchung der Eigenschaften von Licht (siehe Abb. 1.1) verschiedene Bedingungen betrachten, 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  $I$  isotrop in alle Richtungen des Raumes aussendet. Befindet sich die Lichtquelle im Brennpunkt einer Sammellinse der Brennweite  $f$ , so lässt sich das Licht

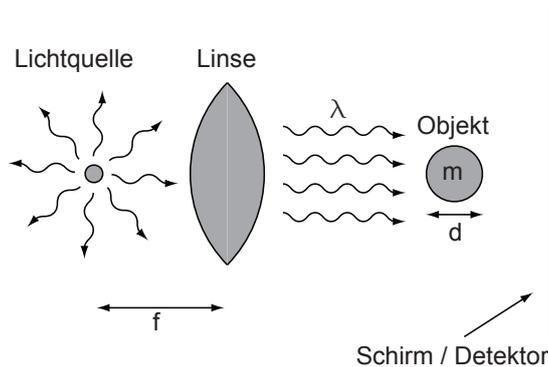


Abb. 1.1: Typischer Aufbau zur Untersuchung der Eigenschaften von Licht.

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  $I$  (Leistung pro Fläche) 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.

- a) 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 ist, 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 Lichtes, von den geometrischen Eigenschaften des Strahlenganges 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.

- b) In der **Wellenoptik** betrachtet man den Fall, dass die Wellenlänge  $\lambda$

<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: Das elektromagnetische Feld der resultierenden Welle ergibt sich durch Addition der elektromagnetischen Felder der Einzelwellen aber nicht der Intensitäten.

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

des verwendeten Lichts von ähnlicher Grössenordnung sein kann wie die Abmessungen  $d$  des Objekts. In diesem Fall treten Interferenz- oder Beugungserscheinungen bei den Experimenten zu Tage, z.B. wenn Doppelspalte oder Gitter als Objekte verwendet werden. Bei ausreichend grosser Ortsauflösung des Detektors, z.B. von der Grössenordnung  $\lambda$ , können Beugungserscheinungen 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*<sup>[1]</sup>, 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. Eine solche Anordnung, von der wir in unseren Berechnungen ausgehen, ist in Abb. 1.2 skizziert.

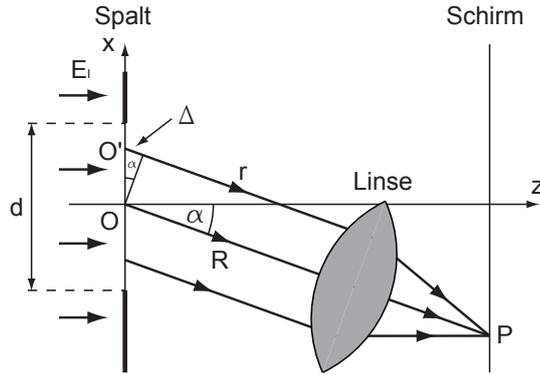


Abb. 1.2: Fraunhofer Beugung am Einzelspalt der Breite  $d$ .

Auf den Einzelspalt der Breite  $d$  trifft eine ebene elektromagnetische Welle  $E_I$  der Form

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

wobei der Nullpunkt  $z = 0$  beim Einzelspalt gewählt wird,  $E_{I0}$  die Amplitude,  $\omega = 2\pi\nu$  die Kreisfrequenz und  $k = 2\pi/\lambda$  den Wellenvektor des Lichts bezeichnen.

Wir wollen nun die Amplitude  $E_P$  und die Intensität  $I_P$  des elektromagnetischen Feldes im Beobachtungspunkt P berechnen. 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 des elektromagnetischen Feldes

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

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

wobei  $E_{I0}$  die Amplitude der einfallenden ebenen Welle ist und  $r$  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

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

<sup>3</sup>Das Huygensche 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.

Somit ergibt sich

$$dE_P = E_{10} e^{i(\omega t - k(R+x \sin \alpha))}. \quad (1.4)$$

Die gesamte elektromagnetische Welle im Punkt P ergibt sich dann durch Integration über alle Teilwellen des Einzelspalts

$$\begin{aligned} E_P &= \int_{-d/2}^{d/2} dE_P dx = E_{10} e^{i(\omega t - kR)} \int_{-d/2}^{d/2} e^{-ikx \sin \alpha} dx \\ &= E_{10} e^{i(\omega t - kR)} \left. \frac{e^{-ikx \sin \alpha}}{-ik \sin \alpha} \right|_{-d/2}^{d/2} \\ &= E_{10} e^{i(\omega t - kR)} \frac{e^{ik \sin \alpha d/2} - e^{-ik \sin \alpha d/2}}{ik \sin \alpha} \\ &= E_{10} e^{i(\omega t - kR)} \frac{\sin(k \sin \alpha d/2)}{k \sin \alpha/2} \\ &= \underbrace{E_{10} d}_{\equiv E_0} e^{i(\omega t - kR)} \frac{\sin \beta}{\beta}, \end{aligned} \quad (1.5)$$

wobei

$$\beta = k \sin \alpha \frac{d}{2} = \frac{\pi d}{\lambda} \sin \alpha \quad (1.6)$$

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 elektromagnetische Welle entspricht dem Realteil dieser Funktion. Daher erhalten wir für das elektromagnetische Feld  $E_P$  im Beobachtungspunkt P

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

### 1.1.2 Berechnung der Intensität

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

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

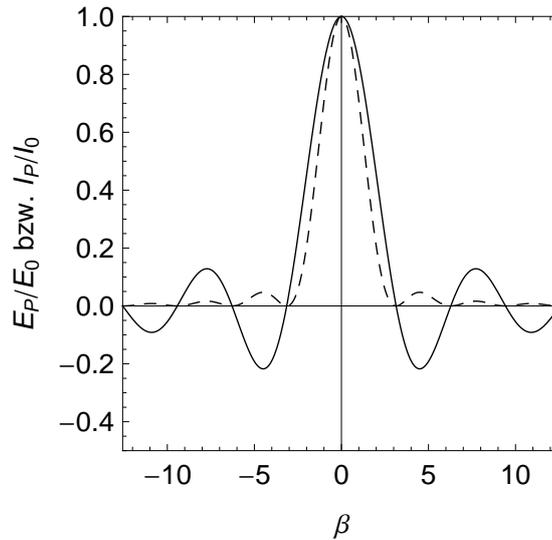


Abb. 1.3: Das normierte elektromagnetische Feld  $E_P/E_0$  (durchgezogene Linie) und die normierte Intensität  $I_P/I_0$  (gestrichelte Linie) für die Beugung am Einzelspalt als Funktion von  $\beta = \frac{\pi d}{\lambda} \sin \alpha$ .

### 1.1.3 Eigenschaften der Intensitätsverteilung

In Abb. 1.3 sind die Intensität  $I_P$  und das elektromagnetische Feld  $E_P$  dargestellt.

Wir wollen nun auf die Eigenschaften dieser Verteilungen eingehen.

#### a) Hauptmaximum

Das Hauptmaximum tritt bei  $\alpha = 0$  auf. Dabei nimmt das elektromagnetische Feld  $E_P$  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

Das Hauptmaxima 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 (elektromagnetisches Feld und Intensität) lässt sich auch durch die Fouriertransformation der Spaltfunktion bestimmen. Für genauere Ausführungen wird auf weiterführende Literatur verwiesen [1].

## 1.2 Beugung am Doppelspalt

Wir wollen uns nun der Beugung am Doppelspalt annehmen. Wir betrachten dazu die Anordnung, die in Abb. 1.4 skizziert ist. Dabei soll wiederum 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, wollen wir nun wiederum das elektromagnetische Feld  $E$  und die Intensität  $I$  auf dem Schirm bestimmen.

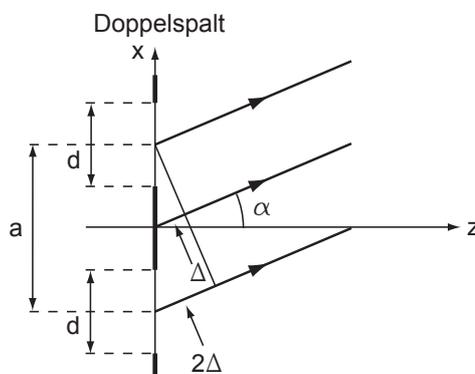


Abb. 1.4: Fraunhofer Beugung am Doppelspalt. Ein Einzelspalt hat die Breite  $d$  und der Abstand zwischen den Einzelspalten wird mit  $a$  bezeichnet.

### 1.2.1 Berechnung des elektromagnetischen Feldes

Das elektromagnetische Feld für den Doppelspalt erhalten wir durch Addition der elektromagnetischen Felder 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 bei  $x = 0$  zurücklegen. Damit erhält die gesamte vom oberen Einzelspalt ausgehende elektromagnetische Welle  $E_1$  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  $E_P$  das elektromagnetische Feld des Einzelspalts ist. Analog erhalten wir für das elektromagnetische Feld  $E_2$  des unteren Einzelspalts

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

Daraus ergibt sich unter Verwendung von Gl. (1.7) für das elektromagnetische Feld  $E$  des Doppelspalts

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

### 1.2.2 Berechnung der Intensität

Die Intensität  $I$  für den Doppelspalt ergibt sich (analog zur Berechnung für den Einzelspalt) durch zeitliche Mittelung des Quadrats des elektromagnetischen Feldes  $E$  über die Periode  $T$  der Oszillation des Feldes

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

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

### 1.2.3 Eigenschaften der Intensitätsverteilung

In Abb. 1.5 ist das elektromagnetische Feld  $E$  und die Intensität  $I$  für den Doppelspalt dargestellt.

Wir wollen nun auf die Eigenschaften dieser Verteilungen eingehen.

#### a) Spalt- und Strukturfaktor

Wir führen als erstes zwei neue Begriffe ein. Dazu schreiben wir das elektromagnetische Feld  $E$  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 Einzelspalte 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 Einzelspalten nur jeweils eine Elementarwelle ausgehen würde. Dies ist der Fall beim sogenannten *Youngschen Doppelspaltversuch*. Bei einem Doppelspalt endlicher Breite  $d$  treten auch Interferenzen zwischen den Elementarwellen eines Einzelspalts 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 Einzelspaltminima 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 Doppelspaltmaxima und ein Einzelspaltminima 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 Einzelspaltbreite  $d$  und Einzelspaltabstand  $a$ . 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 Einzelspalte der Breite  $d$  zu einem Einzelspalt der Breite  $2d$  vereinigt werden und nur das Beugungsbild eines Einzelspalts beobachtbar ist.

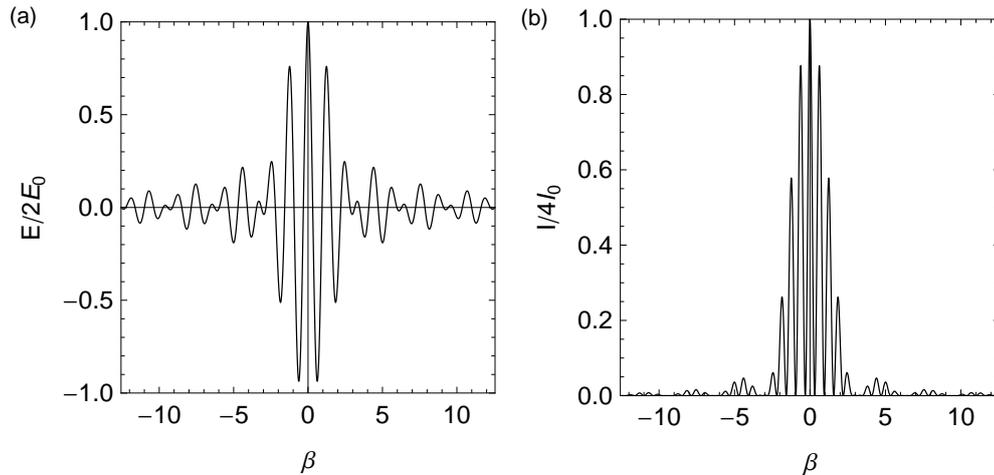


Abb. 1.5: (a) Das normierte elektromagnetische Feld  $E/2E_0$  als Funktion von  $\beta$  gezeichnet für  $a = 5d$ , d.h.  $\varphi = 5\beta$ . (b) Die normierte Intensität  $I/4I_0$  als Funktion von  $\beta$  gezeichnet für  $a = 5d$ , d.h.  $\varphi = 5\beta$ .

### 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:

### **Einzelspalt:**

1. Elektromagnetisches Feld

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

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:

1. Elektromagnetisches Feld

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

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 Einzelspaltminima 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 wollen zunächst anhand eines Versuchs, den Hallwachs um 1888 durchführte, den Photoeffekt untersuchen. Der Versuchsaufbau ist in Abb. 2.1 skizziert. 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. Bei diesem Experi-

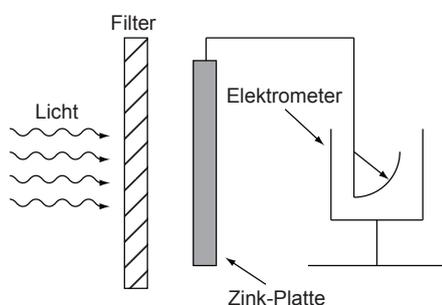


Abb. 2.1: Photoeffektexperiment von Hallwachs um 1888.

<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.

ment macht man die folgenden **Beobachtungen**:

- a) Bei der Bestrahlung der **positiv geladenen** Zink-Platte mit Licht bleibt die Ladung konstant unabhängig von der Frequenz des Lichts oder des verwendeten Filters.
- b) 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:

- a) Durch die Bestrahlung mit Licht werden negative Ladungsträger (Elektronen) von der Zink-Platte entfernt.
- b) 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.
- c) 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 Vakuumappartur, in der die ausgelösten Elektronen als elektrischer Strom nachgewiesen werden können, quantitativ untersucht werden. Dazu betrachten wir den **Versuchsaufbau** in 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.

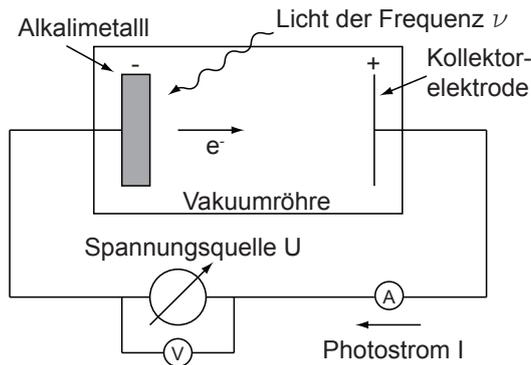


Abb. 2.2: Quantitative Untersuchung des Photoeffekts anhand der Bestrahlung eines Alkalimetalls mit Licht.

- Das Experiment wird mit *monochromatischem*<sup>2</sup> Licht bekannter Frequenz durchgeführt. Dieses kann zum Beispiel von einer Quecksilberdampf Lampe 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  $P$  des eingestrahlt Lichts ab, siehe Abb. 2.3. Dabei beobachtet man, dass der Strom bei ausreichend grossen positiven Beschleunigungsspannungen sättigt. Er erreicht dabei einen Grenzwert

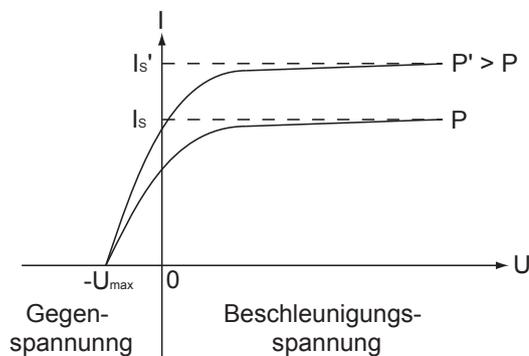


Abb. 2.3: Der Photostrom  $I$  in Abhängigkeit der angelegten Spannung  $U$ .

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

$I = I_S$ , 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.

- b) Der **Sättigungsstrom**  $I_S$  nimmt proportional zur Intensität  $P$  des einstrahlten 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 einstrahlten Lichts abhängt. 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 Leistung  $P$  des einstrahlten Lichts ist und nur von der Frequenz  $\nu$  des einstrahlten Lichts abhängt. Die Proportionalitätskonstante ist materialunabhängig und kann zu  $h = 6.63 \cdot 10^{-34}$  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  $W = h \cdot \nu_{\min}$ . In Abb. 2.5 ist die maximale kinetische Energie  $E_{\text{kin}}^{\max}$  der ausgetretenen Elektronen in Abhängigkeit der Frequenz  $\nu$  des einstrahlten Lichts dargestellt.
- d) Ausserdem beobachtet man, dass die Verteilung der Elektronenenergie unabhängig von der Leistung des einstrahlten Lichts ist und dass Elektronen nach wenigen Nanosekunden ( $10^{-9}$  s), d.h. quasi *instantan*, nach dem Einschalten des Lichts ausgelöst werden, selbst bei sehr kleinen Intensitäten ( $P \sim 1 \mu\text{W}$ ).

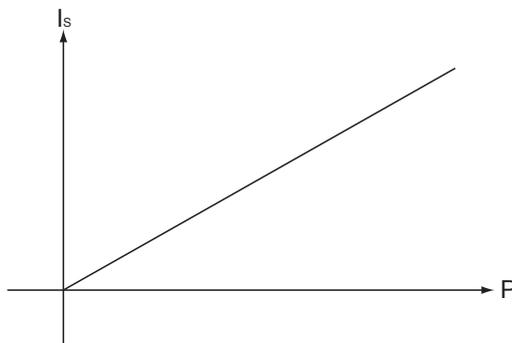


Abb. 2.4: Der Sättigungsstrom  $I_S$  in Abhängigkeit der Leistung  $P$  des einstrahlten Lichts.

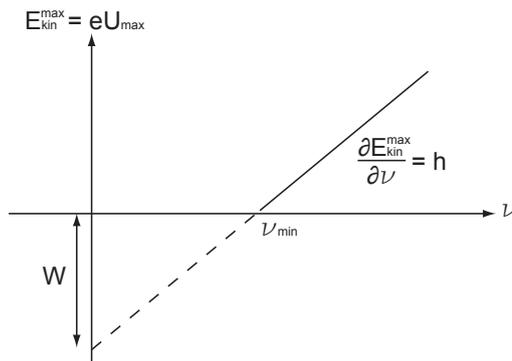


Abb. 2.5: Die maximale kinetische Energie  $E_{\text{kin}}^{\text{max}}$  der ausgetretenen Elektronen in Abhängigkeit der Frequenz  $\nu$  des eingestrahnten Lichts.

## 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 einfacher Abschätzungen sehen werden.

### 2.2.1 Klassische Erwartung

Wir betrachten eine Metalloberfläche ( $A = 1 \text{ m}^2$ ), die mit Licht der Leistung  $P = 1 \text{ } \mu\text{W}$  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  $\sim 1 \text{ } \text{Å}$ . Unter der Annahme, dass ein Elektron pro Atom, welches die Fläche  $d^2 = 1 \text{ } \text{Å}^2$  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

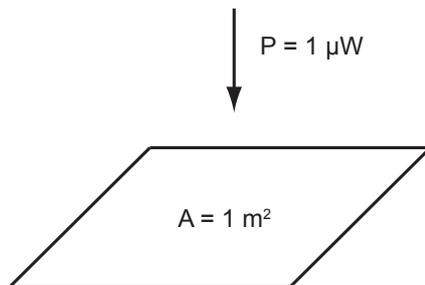


Abb. 2.6: Anordnung zum Versuch einer klassischen Erklärung des Photoeffekts.

an der Metalloberfläche

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

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 Albert 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  $E_{\text{kin}}^{\text{max}}$  des vom Licht losgelösten Elektrons beträgt maximal

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

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  $E_{\text{kin}}^{\text{max}}$  aufnehmen

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

Den Prozess des Auslösens eines einzelnen Elektrons aus einer Metalloberfläche durch Wechselwirkung mit einem einzelnen Photon kann man in einem Energieniveaudiagramm, siehe Abb. 2.7, einfach darstellen. Solche Energienive-

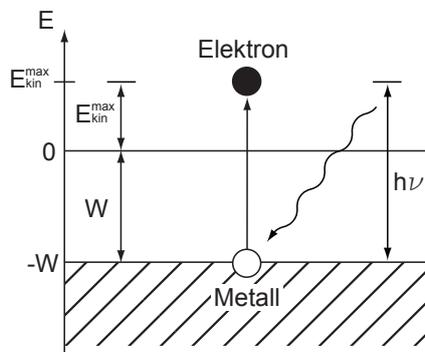


Abb. 2.7: Energiediagramm: Das Auslösen eines Elektrons aus einem Metall bewirkt durch ein Photon.

veaudiagramme werden uns im Laufe der Vorlesung häufig begegnen, da sie sehr hilfreich sind zum Verständnis zahlreicher Probleme in der Quantenmechanik.

## 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 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>3</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 wer-

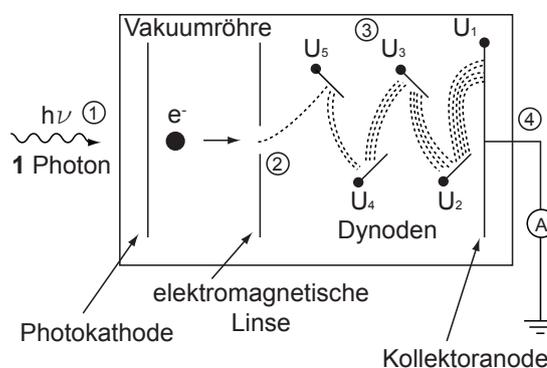


Abb. 2.8: Photonen-Zähler: Detektion einzelner Photonen. Auf die einzelnen Punkte wird im Text eingegangen.

<sup>3</sup>Durch auftreffende primäre Elektronen aus einem Material ausgelöste Elektronen werden Sekundärelektronen genannt.



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.

Die erste Apparatur dient zum Nachweis des **Teilchencharakters** des Lichts. 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 orts aufgelöst in der Bildebene nach. Dies ist zum Beispiel möglich durch Verwendung eines Bildverstärkers<sup>4</sup> kombiniert mit einer CCD Kamera<sup>5</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 Laufe der Vorlesung als wichtiges Element der Quantentheorie herausstellen.

Wir wollen nun als nächstes untersuchen 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>4</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>5</sup>Eine CCD-Kamera ist im wesentlichen eine Anordnung von einzelnen Photonenzählern in einem Gitter.

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. Licht der Wellenlänge  $\lambda = 3$  cm (Frequenz  $\nu = 10^{10}$  1/s), an einem Spalt der Breite  $b \sim 6$  cm. Die auf den Spalt einfallende Strahlungsleistung  $P$  sei von der Grössenordnung  $10^{-3}$  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.

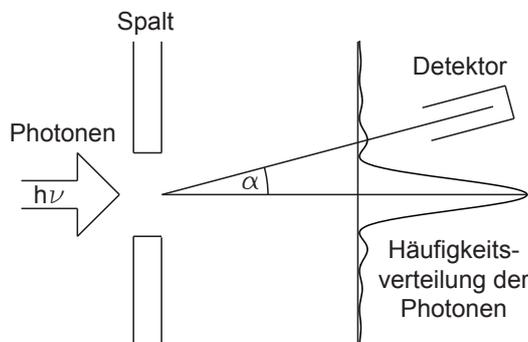


Abb. 2.10: Die Doppelnatur des Lichts am Beispiel der Beugung am Spalt.

### Beugung von Röntgenstrahlen am Spalt

Als zweites Beispiel betrachten wir die Beugung von Röntgenstrahlen, d.h. Licht der Wellenlänge  $\lambda = 3 \cdot 10^{-8}$  cm (Frequenz  $\nu = 10^{18}$  1/s), an einem Spalt der Breite  $b \sim 10^{-4}$  cm. Die auf den Spalt einfallende Strahlungsleistung  $P$  ist von der Grössenordnung  $10^{-11}$  W. Für die Energie  $E$  eines Röntgenphotons 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 wollen wir noch der Frage nachgehen, 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 Albert 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  $E_{\text{kin}}^{\text{max}}$  auf

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

Eine weitere Erkenntnis ist, dass Licht sowohl Wellen- als auch Teilcheneigenschaften besitzt. Welche Eigenschaft in Erscheinung tritt, hängt vom durchgeführten 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, wollen wir in diesem Kapitel eingehen. Zuerst betrachten wir die Erzeugung von Bremsstrahlung klassisch. Anschliessend wenden wir uns der Erzeugung und Charakterisierung von Röntgenstrahlung zu. Aufbauend auf der Messung des Röntgenspektrums erfolgt eine quantenmechanische Interpretation der Bremsstrahlung.

### 3.1 Klassische Beschreibung der Bremsstrahlung

Wir wollen als erstes die Bremsstrahlung, d.h. die Emission von elektromagnetischer Strahlung beim Abbremsen von Elektronen an einer Metalloberfläche, an einem einfachen klassischen Modell untersuchen: 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 *Hertz-scher Dipol* beschreiben, siehe Abb. 3.1. 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 die Elektrodynamikvorlesung verwiesen)

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

Wegen der endlichen Fortpflanzungsgeschwindigkeit  $c$  der elektromagnetischen

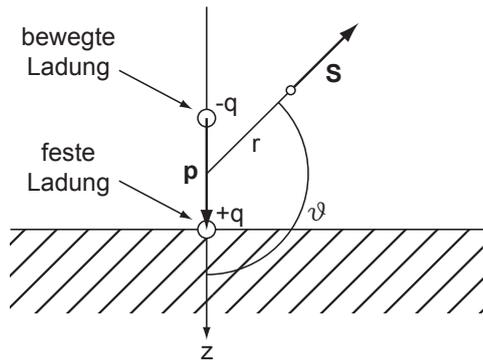


Abb. 3.1: Der Hertz'sche Dipol als klassisches Modell für die Bremsstrahlung.

Wellen ist  $\ddot{p}$  zur Zeit  $t - r/c$  zu nehmen, damit man  $S$  bzw.  $I$  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 wollen hier die aufwendige Rechnung nicht durchführen, 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

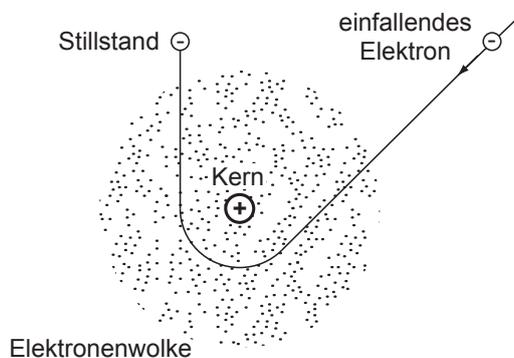


Abb. 3.2: Schematische Darstellung des Bremsvorgangs.

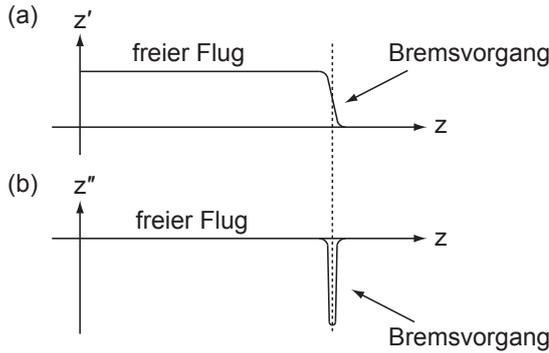


Abb. 3.3: (a) Darstellung des Bremsvorgangs in einem Geschwindigkeits-Weg-Diagramm und (b) in einem Beschleunigungs-Weg-Diagramm.

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 magnetischen Feldes in der Wellenzone ist proportional zu  $\ddot{z}(t - r/c)$ . Das Frequenzspektrum ergibt sich dann durch Fouriertransformation 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  $\ddot{z}(t)$  fouriertransformieren 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)

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

Die Fouriertransformierte ist dann wieder eine Glockenkurve

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

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.

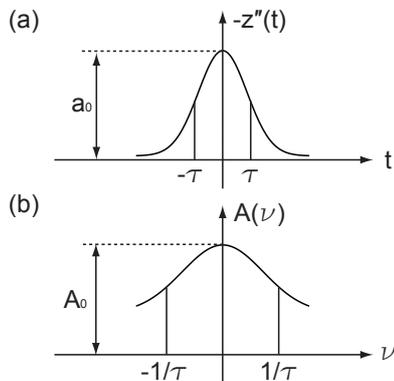


Abb. 3.4: (a) Glockenkurve als Modell für den Bremsvorgang. (b) Frequenzspektrum der Bremsstrahlung (Fouriertransformierte).

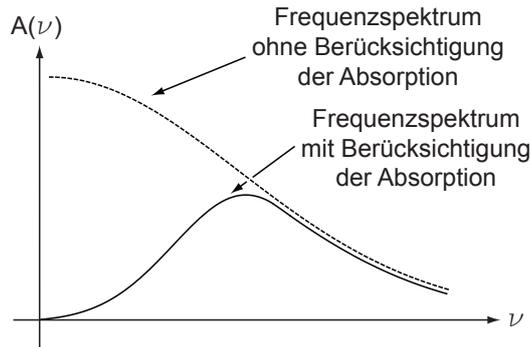


Abb. 3.5: Klassisches Frequenzspektrum der Bremsstrahlung mit und ohne Berücksichtigung der Absorption im Metall.

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

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 Conrad Röntgen auch Röntgenstrahlung 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 Röntgenstrahlung gemessen, wohingegen im zweiten Fall Interferenzphänomene benutzt werden, um Kristallstrukturen akkurat zu bestimmen. In diesem Abschnitt erläutern wir die Erzeugung von Röntgenstrahlung und diskutieren anschliessend ihre Eigenschaften.

### 3.2.1 Funktionsweise einer Röntgenröhre

In Abb. 3.6 ist eine Röntgenröhre schematisch dargestellt. Sie besteht aus einem in einem Vakuumbehälter installierten thermischen Elektronenemitter dessen Elektronen auf hohe Energien beschleunigt werden und dann auf eine Anode treffen. Wir wollen nun auf einige wichtige Aspekte bei der Erzeugung von Röntgenstrahlung eingehen.

(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

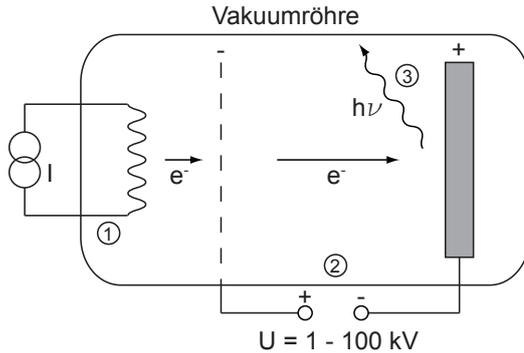


Abb. 3.6: Der schematische Aufbau einer Röntgenröhre.

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 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 Röntgenstrahlung bei Wellenlängen zwischen  $10^{-8}$  und  $10^{-12}$  m.

### 3.3 Der thermoelektrische Effekt

In der Röntgenröhre 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 wollen wir den Effekt in einem Energiediagramm betrachten. Wir führen dazu die *Fermi-Dirac-Verteilung*  $P_{\text{FD}}(E)$  ein, die die Wahrscheinlichkeit angibt mit der ein Elektron eine Energie  $E$  bei gegebener Temperatur  $T$  (im thermischen Gleichgewicht) hat

$$P_{\text{FD}}(E) = \frac{1}{e^{(E-E_{\text{F}})/(k_{\text{B}}T)} + 1}, \quad (3.4)$$

wobei  $E_{\text{F}}$  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-

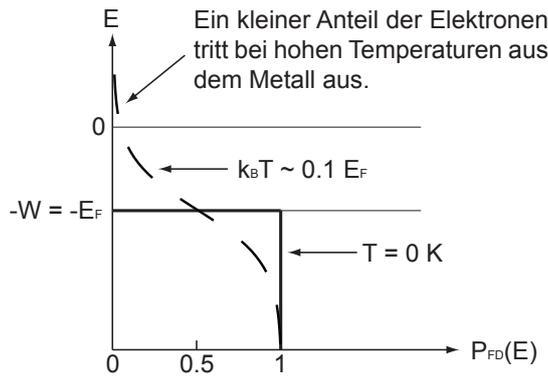


Abb. 3.7: Der Thermoelektrische Effekt dargestellt im Energiediagramm: Fermi-Dirac Verteilung als Funktion der Energie für  $T = 0 \text{ K}$  und  $T \sim 2000 - 10^4 \text{ K}$ .

Verteilung 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  $T = 0 \text{ K}$  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.

In Abb. 3.7 ist das entsprechende Energiediagramm gezeigt. Wie erwähnt, hat die Fermi-Verteilung für  $T = 0 \text{ K}$  die Form einer Stufenfunktion und alle Elektronen befinden sich im Metall und besetzen Zustände unterhalb der Fermi-Energie  $E_F$ . Wird jedoch die Temperatur erhöht, so verformt sich die Fermi-Dirac-Verteilung 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 Röntgenstrahlung

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

### 3.4.1 Wellenlängenmessungen mit künstlichen Gittern

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

Röntgenstrahlung hat eine Wellenlänge von etwa  $1 \text{ \AA}$ . Diese entstehen bei Beschleunigungsspannungen zwischen 20 und 50 kV. Technisch lassen sich bei künstlichen Beugungsgittern minimale Spaltabstände von der Grössenordnung von  $10'000 \text{ \AA}$  realisieren. Wir wollen nun die Bedingung für die Beugungswinkel

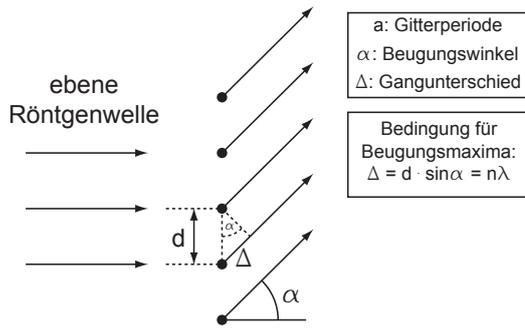


Abb. 3.8: Die Beugung von Röntgenstrahlung am künstlichen Gitter mit Gitterkonstante  $d$ .

der Maxima unter diesen Aspekten betrachten (siehe Abb. 3.8):

$$\sin \alpha_{\max} = n \frac{\lambda}{d}. \tag{3.6}$$

Aufgrund der vorangegangenen Betrachtungen gilt für die Röntgenstrahlung:  $\lambda \ll d$ , 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 Röntgenstrahlung einer anderen Methode bedienen müssen.

Eine Möglichkeit ist Interferenz bei *streifendem Einfall* (siehe Abb. 3.9) zu betrachten, d.h. wenn die Strahlung unter kleinem Winkel zur Oberfläche des Gitters einfällt. Mit Hilfe eines Reflexionsgitters lässt sich damit Strahlung spektral zerlegen, auch dann, wenn die Gitterperiode  $d$  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

$$n\lambda = d - d \cos \alpha = d (1 - \cos \alpha) = 2d \sin^2(\alpha/2). \tag{3.7}$$

Daraus ergibt sich die folgende Bedingung für die Beugungsmaxima bei strei-

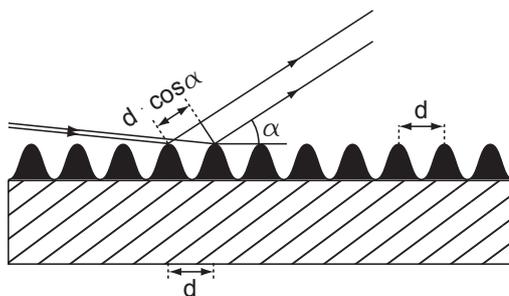


Abb. 3.9: Trick des streifenden Einfalls: Spektrale Zerlegung von Strahlung mit Hilfe eines Reflexionsgitters.

fendem Einfall

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

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

### 3.4.2 Bragg Streuung

Anstelle von künstlich hergestellten Gittern kann man aber auch natürlich vorkommende periodische Strukturen, wie z.B. *Kristallgitter* verwenden. Bei natürlichen Kristallgittern sind typische räumliche Perioden von der Grössenordnung von einigen Å, welche im Wellenlängenbereich der Röntgenstrahlung liegen. Diese eignen sich daher bestens für die Beugung und damit Wellenlängenmessung von Röntgenstrahlung. 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 Röntgenstrahlung an einem *einfachen kubischen Gitter* mit der Periode  $a$  längs der kubischen Achsen. Die Anordnung ist in Abb. 3.10 skizziert. Vereinfachend nehmen wir dazu an, dass die Gitterpunkte mit gleichen Atomen besetzt sein sollen.<sup>1</sup>

In dieses Gitter soll eine ebene elektromagnetische Welle eindringen, wobei die Einfallrichtung in der  $xy$ -Ebene liegt. Der Einfallswinkel wird mit  $\vartheta$  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>2</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 (siehe Abb. 3.10) gleichzeitig erfüllt sind:

1. Die Sekundärwellen der Atome auf jeder Netzebene<sup>3</sup> parallel zur  $x$ -Achse müssen konstruktiv interferieren. Für beliebige Einfallswinkel  $\vartheta_E$  ist dies

<sup>1</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>2</sup>Bei kohärenter Streuung ändert sich weder die Energie noch die Phase der gestreuten Welle. Kohärenz ist die Voraussetzung für Interferenzerscheinungen.

<sup>3</sup>Als Netzebene bezeichnet man eine Ebene, die durch Punkte (Atome) eines Kristallgitters aufgespannt wird.

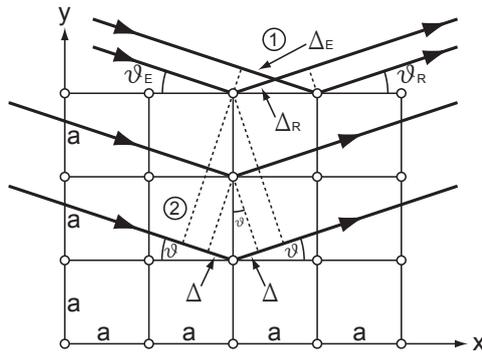


Abb. 3.10: Bragg Streuung am einfach kubischen Kristall.

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

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

- 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 *Braggsche 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 Röntgenstrahlen 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.

### Netzebenen

Man kann Atome in einem Gitter auf viele Weisen zu Netzebenen zusammenfassen. Den einfachsten Fall haben wir in der Beschreibung der Braggschen 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 Braggsche Bedingung (3.11) ist dann

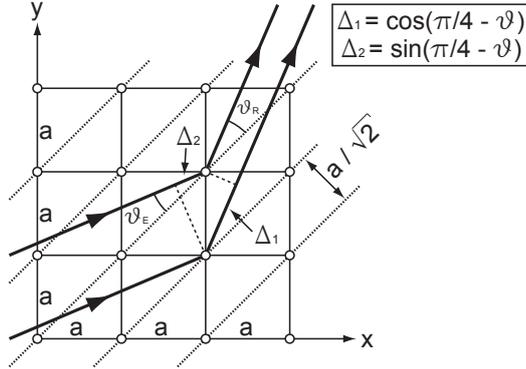


Abb. 3.11: Beispiel zu Netzebenen im einfach kubischen Gitter.

anstelle von  $a$  der Abstand dieser Netzebenen einzusetzen. Wir wollen dies in diesem neuen Beispiel überprüfen.

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:

Analog zur Braggschen Reflexion nach Abb. 3.10 muss auch hier der Einfallswinkel gleich dem Ausfallswinkel 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 Braggsche Bedingung lautet somit

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

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

### Bragg-Streuung mit Mikrowellen

Das Phänomen der Braggstreuung lässt sich statt mit Röntgenstrahlung an einem natürlichen Kristall mit Netzebenenabstand von einigen Å anschaulicher

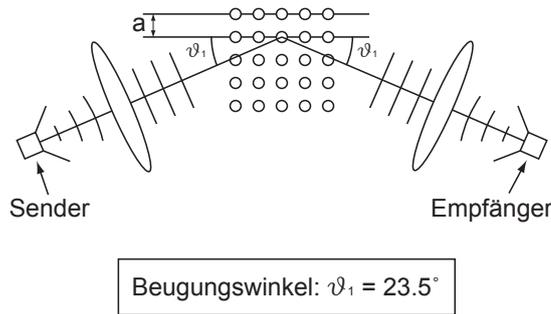


Abb. 3.12: Demonstration der Bragg-Reflexion mit Mikrowellen.

mit Mikrowellenstrahlung an einem künstlichen Kristall mit einigen cm Netzebenenabstand demonstrieren.

Der Aufbau eines solchen Experiments ist in Abb. 3.12 dargestellt. Eingebettet in Schaumstoff, der 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-Oszillator 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 Braggschen 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 Braggsche Reflexion an den Diagonalebene 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 Röntgenröhre

Wir betrachten nun die Messung des Spektrums einer Röntgenröhre. Zur Messung dient ein sogenanntes *Bragg-Spektrometer*, welches in Abb. 3.13 dargestellt ist. Aus dem Strahlungsfeld einer Röntgenröhre mit Molybdän-Anode wird durch zwei Spalte ein annähernd paralleles Strahlenbündel ausgeblendet und an einem NaCl-Kristall (einfach kubisches Gitter mit  $a = 2.81 \text{ \AA}$ ) Braggsch reflektiert. Als Detektor wird ein *Geigerzähler* verwendet. Er spricht auf die einfallenden Röntgenlichtquanten 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 Röntgenröhre wird der Kristall langsam gedreht. Die Bewegung des Szintillationszählers ist mit derjenigen des Kristalls so gekoppelt, dass die erste Bragg Bedingung immer erfüllt ist. Bei gleichzeitiger Erfüllung der zweiten Braggbedingung wird die Intensität der an

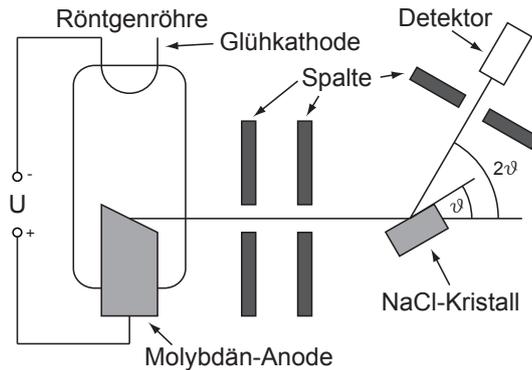


Abb. 3.13: Bragg-Spektrometer: Experimenteller Aufbau zur Bestimmung des Spektrums einer Röntgenröhre.

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.

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 Röntgenröhre erzeugten Strahlung deutlich kleiner ist als der Netzebenenabstand  $a$  des Kristalls, dann wird die Bragg-Bedingung nicht nur in 1. 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  $\lambda/2$ ,  $\lambda/3$ ,  $\lambda/4$ , ... , sofern sie im Spektrum der Röntgenröhre 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 ein-

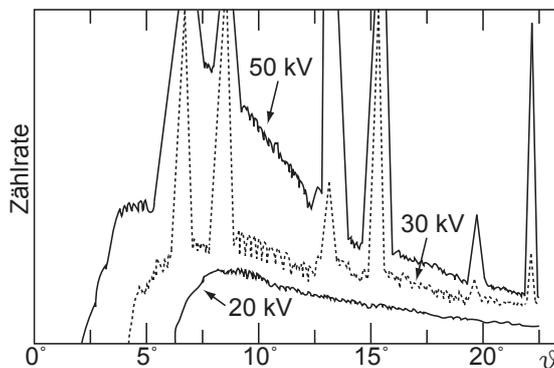


Abb. 3.14: Das Spektrum einer Röntgenröhre: Skizze einer Messung der Zählrate als Funktion des Reflexionswinkels für Beschleunigungsspannungen von 20, 30 und 50 kV.

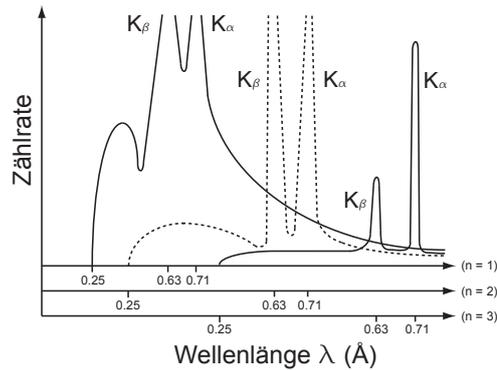


Abb. 3.15: Das Spektrum einer Röntgenröhre: Skizze einer Messung der Zählrate als Funktion der Wellenlänge mit der Zerlegung in die Ordnungen  $n = 1, 2$  und  $3$ .

zigen Wellenlänge  $\lambda = 2a \sin \vartheta$  in den Detektor gelangen und die Zählrate ergäbe ein direktes Abbild des Intensitätsspektrums. Eine grobe Zerlegung in die Ordnungen  $n = 1, 2$  und  $3$  für die 50 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 kV überschreitet. Ihre Wellenlängen und die Schwellenspannung<sup>4</sup> hängen nur vom Anodenmaterial ab.

### 3.6 Quantenmechanik des Inversen Photoeffekts

Trägt man die Beschleunigungsspannung  $U$  als Funktion der bei einer Röntgenröhre 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 eV und kann in diesem Experiment gegenüber  $eU$  (Größenordnung  $10^4$  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

<sup>4</sup>Als Schwellenspannung wird die kleinstmögliche Beschleunigungsspannung bezeichnet, bei der die Spektrallinien gerade noch sichtbar sind.

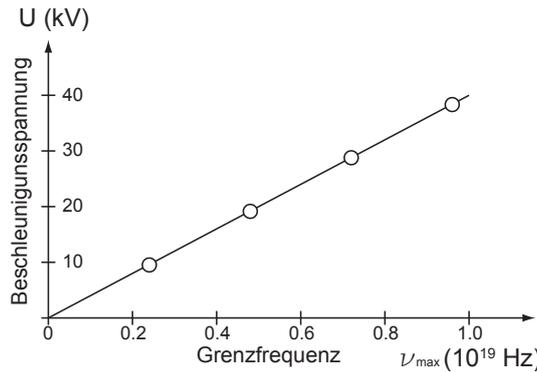


Abb. 3.16: Die Beschleunigungsspannung  $U$  als Funktion der Grenzfrequenz  $\nu_{\max}$ .

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 Röntgenröhre (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. Wir werden uns diesen Charakteristiken des Röntgenspektrums in einem späteren Kapitel zuwenden und geben hier nur eine grobe Darstellung.

Das einfallende Elektron schlägt aus einer inneren gefüllten 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.

# 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 A.H. Compton um 1922 durchgeführtes Experiment. Auf den von ihm beobachteten Effekt, den sogenannten *Compton-Effekt*, wollen wir dann anschliessend im Abschnitt 4.2 eingehen. Die Beobachtung des Compton-Effekts lieferte den ersten experimentellen Nachweis des Impuls eines Photons.

### 4.1 Der Strahlungsdruck

Wie erwähnt, wollen wir den Strahlungsdruck berechnen, der eine elektromagnetische Welle bei der Absorption an einer ebenen Platte auf diese ausübt. Dazu betrachten wir die Anordnung in Abb. 4.1.

Eine elektromagnetische ebene Welle mit elektrischem Feld  $\vec{E}$  und magne-

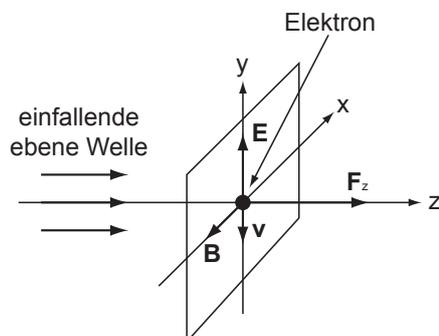


Abb. 4.1: Grafische Darstellung einer elektromagnetischen Welle mit Feldern  $E$  und  $B$  deren Wechselwirkung mit den Elektronen einer leitenden Platte zu einer Kraft  $F_z$  führt.

tischem Feld  $\vec{B}$

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

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

trifft bei  $z = 0$  auf eine Platte. Als erstes berechnen wir nun den Impulsübertrag von der elektromagnetischen Welle auf ein Elektron im absorbierten 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  $\mu$  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

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

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

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

mit der sich das Elektron entlang der negativen y-Richtung bewegt. Diese Mittelung bzw. Vernachlässigung der Feldoszillationen wollen wir für die nachfolgenden Berechnungen beibehalten. 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 Komponente des Feldes 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

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

Mit der Beziehung

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

zwischen einer Kraft  $\vec{F}$  und dem Impuls  $\vec{p}$  erhalten wir die folgende Gleichung

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

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

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

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

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

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  $U$ , die von der elektromagnetischen Welle am Material geleistet 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:

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

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 Photonimpulses, 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  $U$  einer elektromagnetischen Welle, die einem ganzzahligen Vielfachen der Energie  $E_\nu = h\nu$  eines Photons entspricht

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

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 wollen wir nochmals auf den Begriff des Strahlungsdrucks zurückkommen und eine Formel für diesen angeben. Wir betrachten den Fall der Absorption. Den Strahlungsdruck  $p$ , der auf die Spiegelfläche  $A$  wirkt, können wir folgendermassen ausdrücken

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

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 A.H. Compton um etwa 1922 durchführte, auf das wir nun genauer eingehen möchten.

### 4.2.1 Das Experiment von A.H. Compton

Der Aufbau des Experiments ist in Abb. 4.2 dargestellt. Compton liess die Strahlung einer Röntgenröhre mit einer Molybdän-Anode (vgl. Abschnitt 3.2.1) direkt auf ein Stück Graphit<sup>1</sup> fallen. Anschliessend analysierte er das Spektrum der unter einem Winkel von  $90^\circ$  gestreuten Strahlung mit einem Bragg'schen Spektrometer (vgl. 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>2</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>Graphit ist eine der natürlichen Erscheinungsformen des chemischen Elements Kohlenstoff in Reinform.

<sup>2</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.

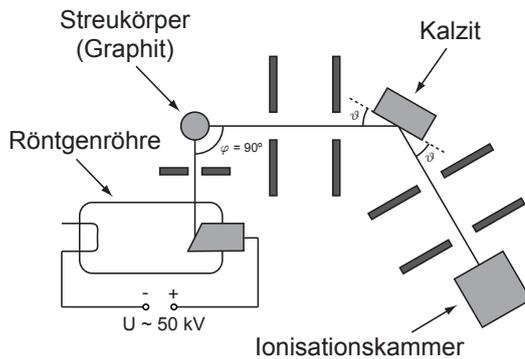


Abb. 4.2: Aufbau zur Messung des Compton-Effekts bestehend aus einer Röntgenröhre als Photonenquelle und einem Bragg-Spektrometer zur Detektion des gestreuten Spektrums.

zeigt, das Spektrum von Molybdän nachdem es unter einem Winkel von  $90^\circ$  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 Braggschen 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.

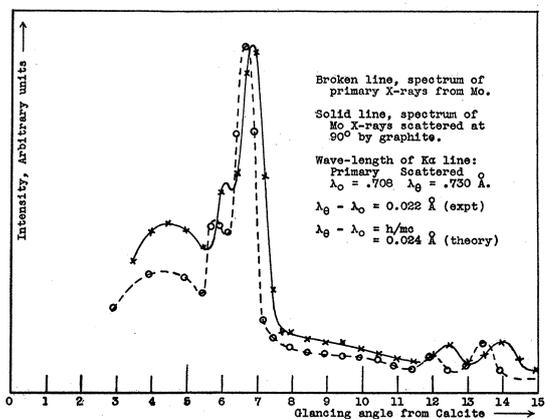


Abb. 4.3: Direkt gemessenes Bragg-Spektrum einer Röntgenröhre (gestrichelte Linie) und nach der Streuung an Graphit (durchgezogene Linie). Original Daten von A.H. Compton von 1922 publiziert 1923 [2].

Bevor wir uns mit der Berechnung dieser Wellenlängenverschiebung (Compton-Verschiebung) befassen, wollen wir zuerst noch ein weiteres moderneres Experiment zum Compton-Effekt betrachten, bei dem deutlich grössere Verschiebungen der Wellenlängen beobachtet werden können.

### 4.2.2 Compton-Effekt mit Gammastrahlung

Wir betrachten den in Abb. 4.4 schematisch dargestellten Versuchsaufbau. Als Quelle dient in diesem Experiment 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>3</sup> energieaufgelöst nachgewiesen.

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

Das erhaltene Resultat bestätigt das Ergebnis der historischen Messung (vgl. 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 wollen wir im nächsten Abschnitt genauer eingehen.

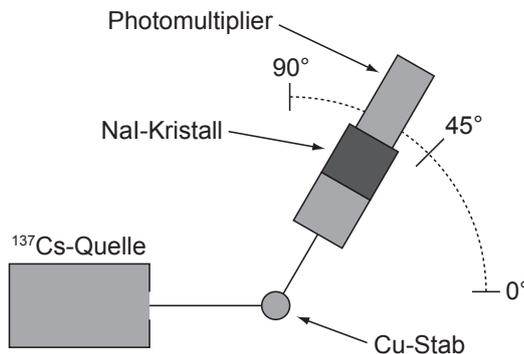


Abb. 4.4: Versuchsanordnung zur Messung des Compton-Effekts mit Gammastrahlung aus einer  $^{137}\text{Cs}$ -Quelle. Als Detektor dient ein Szintillationszähler.

<sup>3</sup>Ein Photomultiplier einer Photokathode und einem nachgeschalteten Sekundärelektronenvervielfacher. Die Funktionsweise ist analog zu dem in Abschnitt 2.3 beschriebenen Photonenzähler.

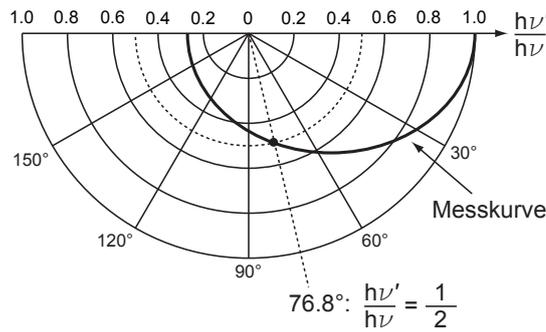


Abb. 4.5: Verhältnis der gestreuten Photonenergie zur einfallenden Energie in Abhängigkeit vom Streuwinkel dargestellt in einem Polardiagramm.

### 4.2.3 Berechnung der Compton-Verschiebung

Zur Berechnung der Compton-Verschiebung gehen wir von Comptons Interpretation (vgl. Abschnitt 4.2.1) aus. Ein einfallendes Photon mit der Energie  $h\nu$  und dem Impuls  $h\nu/c$  stösst elastisch mit einem Elektron des Streukörpers zusammen. 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. In Abb. 4.6 ist der Vorgang skizziert.

Aus der Energieerhaltung ergibt sich

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

Aus der Impulserhaltung erhalten wir

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

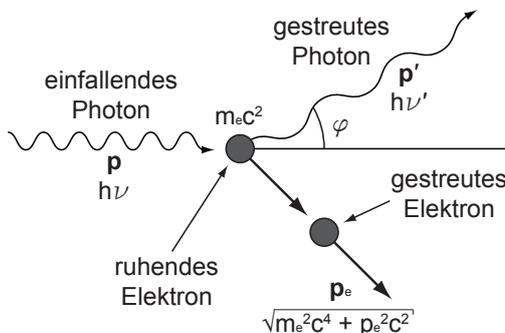


Abb. 4.6: Diagramm zur Energie- und Impulserhaltung beim Compton-Effekt.

mit

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

Aus (4.18) erhalten wir durch Quadrieren

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

Division durch  $c^2$  ergibt

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

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

$$p^2 + p'^2 - 2pp' \cos \varphi = p^2 + p'^2 - 2pp' + 2pm_e c - 2p'm_e c. \quad (4.24)$$

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

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

### Bemerkungen:

- $\lambda_c = \frac{h}{m_e c} = 2.426 \cdot 10^{-12}$  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

Zum Abschluss des Abschnitts möchten wir kurz auf den Unterschied zwischen dem Photoeffekt (vgl. Kapitel 2) und dem in diesem Abschnitt besprochenen Compton-Effekt eingehen.

Beim Compton-Effekt führt ein Photon einen voll elastischen 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 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.

# 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 (vgl. Abschnitt 5.3) und dann heisse dreidimensionale Körper betrachten (vgl. 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 Planck um 1900 unter Beachtung der quantenmechanischen Eigenschaften des Lichts gefunden.

### 5.1 Hohlraumstrahlung - Strahlungsgleichgewicht

Wir betrachten einen Körper bei Temperatur  $T$  in einem abgeschlossenen Hohlraum, dessen Wände elektromagnetische Strahlung jeder Frequenz unter jedem Winkel verlustfrei reflektieren (ideale Spiegel) (vgl. Abb. 5.1 mit geschlossenem Shutter). Trifft ein vom Körper emittierter Strahl nach einigen Reflexionen wieder auf den Körper und wird dort ganz oder teilweise absorbiert, so ist die emittierte gleich der absorbierten Strahlungsleistung und der Körper verändert

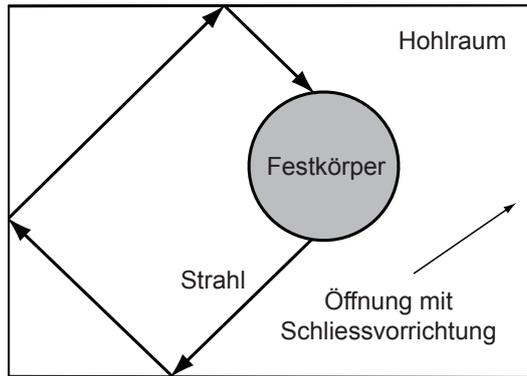


Abb. 5.1: Körper der Temperatur  $T$  in einem Hohlraum mit Vorrichtung zum Öffnen und Schliessen des Hohlraums.

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 die Elektrodynamik Vorlesung verwiesen)

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

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

- a) Die Verteilung der Strahlungsenergie  $u(\nu)$  ist *homogen*, d.h. sie ist ortsunabhängig.
- b) Die Verteilung der Strahlungsenergie  $u(\nu)$  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  $R(\nu) = 0$ ). Diese idealisierte Betrachtung ist in der Natur nur näherungsweise realisiert,

<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  $\nu + d\nu$ .

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  $T$  (vgl. 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  $D = 2.2 \text{ mm}$  und einigen Metern Länge auf Temperaturen von flüssigem Helium  $T \sim 4.2 \text{ K}$  abkühlt. Am Ende eines solchen Kabels lässt sich dann das Spektrum 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 das elektrische Feld  $E$  in einer Dimension zu lösen

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

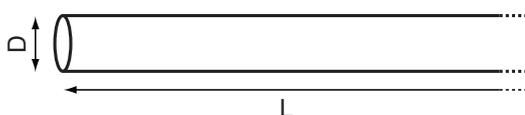


Abb. 5.2: Rohr der Länge  $L$  mit Durchmesser  $D \ll \lambda$ .

Wir setzen für das elektrische Feld  $E(x, t)$  stehende, harmonische Wellen an  $E(x, t) = E(x) e^{i\omega t}$  und erhalten daraus Lösungen der Form  $E(x) \propto \sin(kx)$  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* (Abb. 5.3) besteht also aus einer Serie von äquidistanten Moden.

### 5.3.2 Anzahl der möglichen Moden

Die Zahl 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 Zahl der Moden  $G(\nu)$  ist also linear in der Frequenz  $\nu$ . Daraus erhalten wir für die spektrale Modendichte  $g(\nu)$ , d.h. 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 (vgl. Abb. 5.4a), d.h. gleich viele Moden in jedem Frequenzintervall.

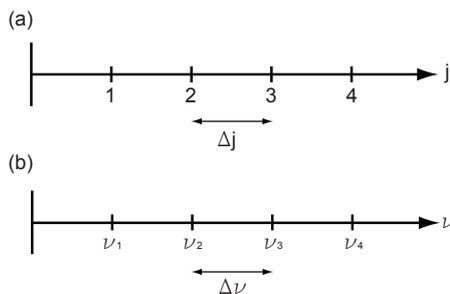


Abb. 5.3: (a) Modenindex  $j$ . (b) Modenspektrum.

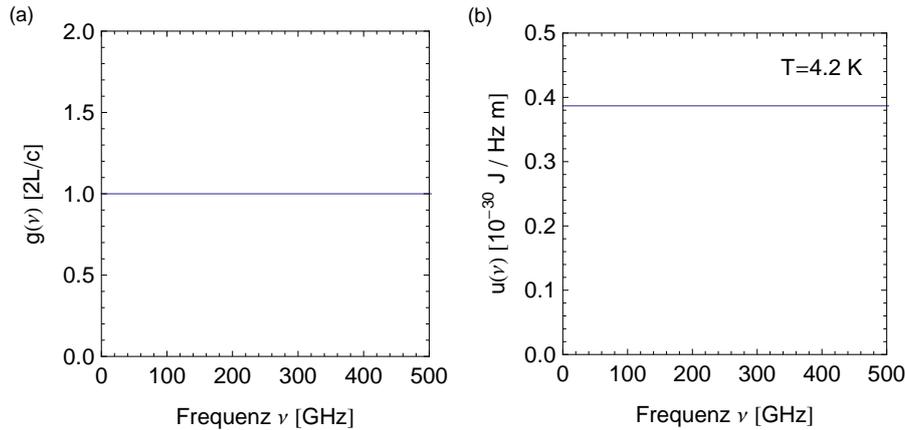


Abb. 5.4: (a) Spektrale Modendichte in einer Dimension. (b) Das Rayleigh-Jeans Gesetz in einer Dimension: Die spektrale Energiedichte  $u(\nu)$  als Funktion der Frequenz  $\nu$  bei einer festen Temperatur von 4.2 K.

### 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  $1/2k_{\text{B}}T$  besitzt. Wenn wir pro Mode 2 Freiheitsgrade (horizontale und vertikale Polarisation der elektromagnetischen Strahlung) betrachten, ergibt sich pro Mode eine Energie von

$$\epsilon = k_{\text{B}}T. \quad (5.9)$$

#### Rayleigh-Jeans Gesetz und die Ultraviolett katastrophe

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

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

Dies ist das *Rayleigh-Jeans Gesetz* in einer Dimension (vgl. Abb. 5.4b). 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 *Ultraviolett katastrophe* bezeichnet. Man kann zeigen, dass die Ultraviolett katastrophe nicht eine spezifische Eigenschaft des Modells ist, das wir hier betrachtet haben. Der Grund der Ultraviolett katastrophe 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 (O. Lummer und W. 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 *Max Karl Ernst Ludwig 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 (vgl. Abb. 5.5a) 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

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

Daraus ergibt sich nun die spektrale Energiedichte  $u(\nu)$ , das *Plancksche Strahlungsgesetz in einer Dimension* (vgl. Abb. 5.5b)

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

### Grenzfälle der spektralen Energiedichte

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

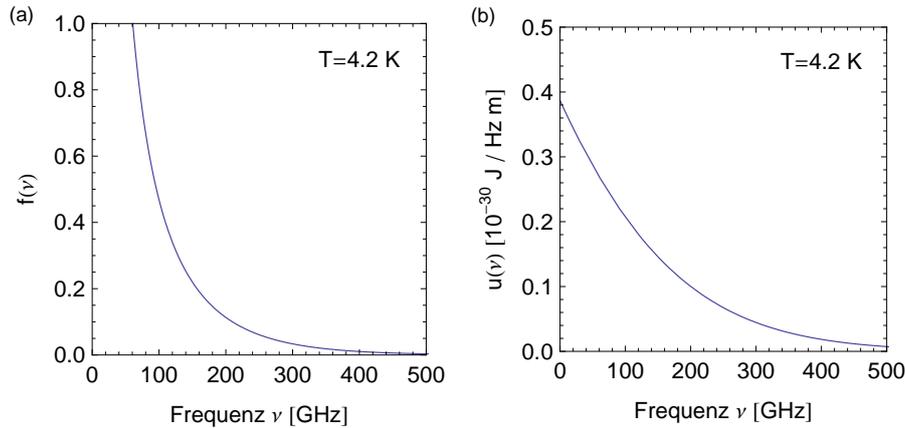


Abb. 5.5: (a) Die Bose-Einstein Verteilungsfunktion  $f(\nu)$  als Funktion der Frequenz  $\nu$  bei einer festen Temperatur von 4.2 K. (b) Das Plancksche Strahlungsgesetz in einer Dimension: Die spektrale Energiedichte  $u(\nu)$  als Funktion der Frequenz  $\nu$  bei einer festen Temperatur von 4.2 K.

### Spektrale Energiedichte bei kleinen Frequenzen bzw. hohen Temperaturen ( $h\nu \ll k_{\text{B}}T$ )

Unter der Bedingung  $h\nu \ll k_{\text{B}}T$  lässt sich die Exponentialfunktion in eine Taylorreihe entwickeln

$$e^{h\nu/k_{\text{B}}T} \sim 1 + \frac{h\nu}{k_{\text{B}}T} + \dots \quad (5.14)$$

Daraus erhalten wir die für eindimensionale Körper charakteristische konstante Energiedichte

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

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 ( $h\nu \gg k_{\text{B}}T$ )

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

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

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 Ultraviolett Katastrophe verhindert.

In Abb. 5.6a ist das Plancksche Strahlungsgesetz zusammen mit den Grenzfällen Rayleigh-Jeans Gesetz und Wiensches Gesetz 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 Temperatur  $T$  abhängt. Dieses Gesetz wird *Stefan-Boltzmann Gesetz (1D)* genannt. In Abb. 5.6b 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.

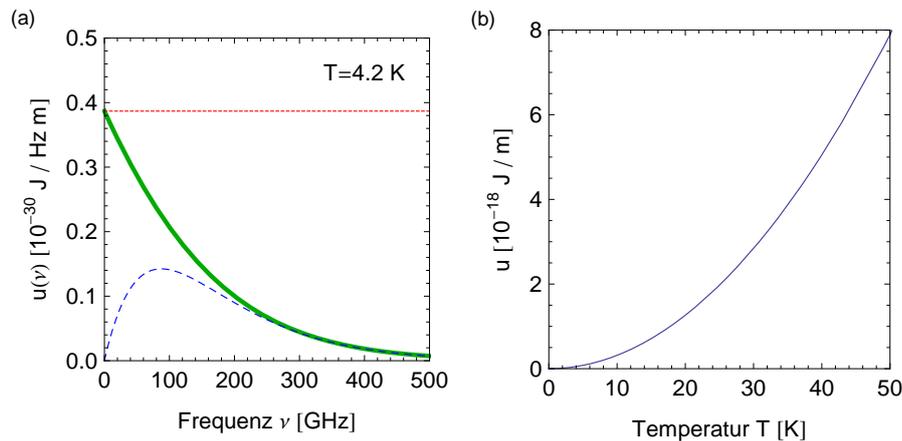


Abb. 5.6: (a) Das Plancksche Strahlungsgesetz (grüne Linie) zusammen mit den Grenzfällen Rayleigh-Jeans Gesetz (rote feingestrichelte Linie) und Wiensches Gesetz (blaue grobgestrichelte Linie) in einer Dimension: Die spektrale Energiedichte  $u(\nu)$  als Funktion der Frequenz  $\nu$  bei einer festen Temperatur von 4.2 K. (b) Das Stefan-Boltzmann Gesetz in einer Dimension: Die Gesamtenergiedichte  $u$  als Funktion der Temperatur  $T$ .

### 5.3.6 Zusammenfassung

Wir haben gesehen, dass bei der Berechnung der spektralen Energiedichte für einen schwarzen Strahler die klassische Physik versagt (Ultraviolett Katastrophe) 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 dieses Abschnitts hier nochmals die wichtigsten Resultate:

1. Plancksches Strahlungsgesetz (1D)

$$u(\nu) = \frac{2}{c} \frac{h\nu}{e^{h\nu/k_B T} - 1}. \quad (5.18)$$

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

$$u(\nu) = \frac{2}{c} k_B T. \quad (5.19)$$

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

$$u(\nu) = \frac{2}{c} h\nu e^{-h\nu/k_B T}. \quad (5.20)$$

4. Stefan-Boltzmann Gesetz (1D)

$$u = \frac{\pi^2}{3} \frac{k_B^2}{hc} T^2. \quad (5.21)$$

## 5.4 Der dreidimensionale schwarze Strahler

Analog zum eindimensionalen schwarzen Strahler (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  $L$  (vgl. Abb. 5.7). Die Vorgehensweise ist analog zu der im eindimensionalen, weshalb wir auf einige Herleitungen verzichten werden.

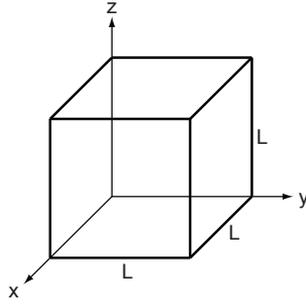


Abb. 5.7: Würfelförmiger Hohlraum der Kantenlänge  $L$ .

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

$$j_x^2 + j_y^2 + j_z^2 = \left(\frac{L}{\pi}\right)^2 (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) = \left(\frac{L}{\pi}\right)^2 k^2 = \left(\frac{2L}{\lambda}\right)^2 = \left(\frac{2\nu}{c}L\right)^2, \quad (5.22)$$

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  $j_x, j_y, j_z$  (vgl. Abb. 5.8). Der Abstand des Gitterpunktes  $(j_x, j_y, j_z)$  vom Ursprung beträgt unter Verwendung von (5.22)

$$j = (j_x^2 + j_y^2 + j_z^2)^{1/2} = \frac{2\nu}{c}L. \quad (5.23)$$

Die Anzahl Moden deren Frequenz zwischen 0 und  $\nu$  liegt, entspricht somit der doppelten<sup>4</sup> Zahl 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

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

<sup>4</sup>Zu jedem Zahlentripel  $(j_x, j_y, j_z)$  gehört ein Wellenvektor  $\vec{k}$ . Der Vektor des elektrischen Feldes  $\vec{E}$  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 Polarisierungen 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.

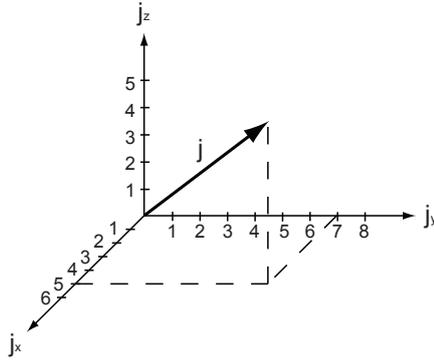


Abb. 5.8: Raum der ganzen positiven Zahlen  $j_x, j_y, j_z$ .

als Kontinuum betrachtet werden kann. Damit erhalten wir für die Anzahl der Moden  $G(\nu)$  im Frequenzbereich zwischen 0 und  $\nu$

$$G(\nu) = 2 \cdot \frac{1}{8} \cdot \underbrace{\frac{4\pi}{3} j^3}_{\text{Kugelvolumen}} = \frac{\pi}{3} \left( \frac{2L}{c} \right)^3 \nu^3. \quad (5.24)$$

Daraus erhalten wir für die spektrale Modendichte  $g(\nu)$ , d.h. die Anzahl der Moden im Frequenzbereich zwischen  $\nu$  und  $\nu + d\nu$

$$g(\nu) = \frac{\partial G(\nu)}{\partial \nu} = 8\pi \frac{L^3}{c^3} \nu^2. \quad (5.25)$$

Wir erhalten somit in drei Dimensionen eine spektrale Modendichte, die quadratisch von der Frequenz abhängt (vgl. Abb. 5.9a). 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  $\epsilon_{\text{QM}}$  dividiert durch das Volumen des Körpers  $L^3$ . Unter Verwendung von (5.12) und (5.25) ergibt sich (vgl. Abb. 5.9b)

$$u(\nu) = \frac{g(\nu) \cdot \epsilon_{\text{QM}}}{L^3} = \frac{8\pi L^3 \nu^2}{c^3} \cdot \frac{h\nu}{e^{h\nu/k_{\text{B}}T} - 1} \cdot \frac{1}{L^3} = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{e^{h\nu/k_{\text{B}}T} - 1}. \quad (5.26)$$

### Grenzfälle der spektralen Energiedichte

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

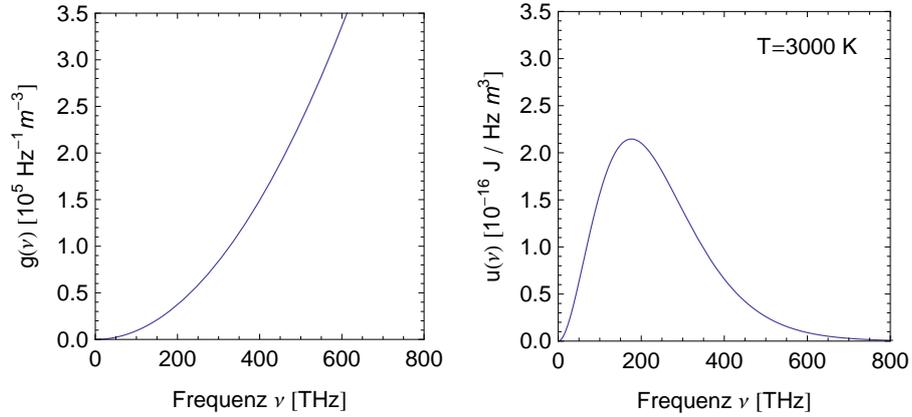


Abb. 5.9: (a) Spektrale Modendichte in drei Dimensionen. (b) Das Plancksche Strahlungsgesetz in drei Dimensionen: Die spektrale Energiedichte  $u(\nu)$  als Funktion der Frequenz  $\nu$  bei einer festen Temperatur von 3000 K.

#### Kleine Frequenzen bzw. hohe Temperaturen ( $h\nu \ll k_{\text{B}}T$ )

Mit der Entwicklung (5.14) erhalten wir aus (5.26) das Rayleigh-Jeans Gesetz (3D)

$$u(\nu) = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{e^{h\nu/k_{\text{B}}T} - 1} \sim \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{1 + \frac{h\nu}{k_{\text{B}}T} - 1} = \frac{8\pi}{c^3} \nu^2 k_{\text{B}}T. \quad (5.27)$$

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

#### Hohe Frequenzen bzw. kleine Temperaturen ( $h\nu \gg k_{\text{B}}T$ )

Mit  $e^{h\nu/k_{\text{B}}T} \gg 1$  ergibt sich aus (5.26) das Wiensche Gesetz (3D)

$$u(\nu) = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{e^{h\nu/k_{\text{B}}T} - 1} \sim \frac{8\pi h}{c^3} \nu^3 e^{-\frac{h\nu}{k_{\text{B}}T}}, \quad (5.28)$$

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

In Abb. 5.10a ist das Plancksche Strahlungsgesetz zusammen mit den Grenzfällen Rayleigh-Jeans Gesetz und Wiensches Gesetz für einen dreidimensionalen schwarzen Strahler dargestellt.

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

Nun wollen wir wie im eindimensionalen Fall aus der spektralen Energiedichte  $u(\nu)$  das Stefan-Boltzmann Gesetz in drei Dimensionen berechnen. Die Gesamtenergiedichte  $u$  des schwarzen Strahlers pro Volumen erhalten wir dabei wieder

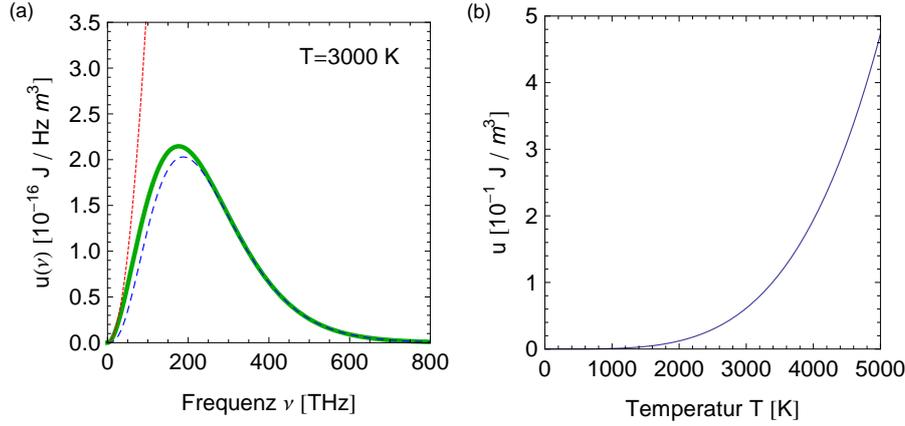


Abb. 5.10: (a) Das Plancksche Strahlungsgesetz (grüne Linie) zusammen mit den Grenzfällen Rayleigh-Jeans Gesetz (rote feingestrichelte Linie) und Wiensches Gesetz (blaue grobgestrichelte Linie) in drei Dimensionen: Die spektrale Energiedichte  $u(\nu)$  als Funktion der Frequenz  $\nu$  bei einer festen Temperatur von 3000 K. (b) Das Stefan-Boltzmann Gesetz in drei Dimensionen: Die Gesamtenergiedichte  $u$  als Funktion der Temperatur  $T$ .

durch Integration der spektralen Energiedichte  $u(\nu)$  über das Spektrum, d.h. über den gesamten Frequenzbereich. Mit (5.26) ergibt sich (vgl. Abb. 5.10b)

$$\begin{aligned} u &= \int_0^\infty u(\nu) d\nu = \int_0^\infty \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{e^{h\nu/k_B T} - 1} d\nu \\ &= \frac{8\pi k_B^4}{c^3 h^3} T^4 \int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx = aT^4 \text{ mit } a = \frac{8\pi^5 k_B^4}{15c^3 h^3}, \end{aligned} \quad (5.29)$$

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 (5.26) 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 (5.26) für die Energiedichte  $u(\lambda)d\lambda$ , d.h. die Strahlungsenergie pro Volumen  $V$  im Wellenlängenbereich zwischen  $\lambda$  und  $\lambda + d\lambda$

$$u(\nu)d\nu = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{e^{h\nu/k_B T} - 1} d\nu \rightarrow u(\lambda)d\lambda = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{e^{hc/k_B T\lambda} - 1} d\lambda. \quad (5.30)$$

Das Maximum erhalten wir nun aus der Bedingung

$$\frac{du(\lambda)}{d\lambda} = 0. \quad (5.31)$$

Für die Ableitung nach der Wellenlänge erhalten wir

$$\frac{du(\lambda)}{d\lambda} = 8\pi hc \left( \frac{-5}{\lambda^6} \frac{1}{e^{hc/k_B T \lambda} - 1} + \frac{1}{\lambda^5} \frac{e^{hc/k_B T \lambda} \frac{hc}{k_B T \lambda^2}}{(e^{hc/k_B T \lambda} - 1)^2} \right). \quad (5.32)$$

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

$$-5 + \frac{e^{hc/k_B T \lambda} \frac{hc}{k_B T \lambda}}{e^{hc/k_B T \lambda} - 1} = 0. \quad (5.33)$$

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

$$x = 5(1 - e^{-x}). \quad (5.34)$$

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

$$\frac{hc}{k_B T \lambda_{\max}} = 4.965 \rightarrow \lambda_{\max} T = \frac{hc}{4.965 k_B} = 2.898 \cdot 10^{-3} \text{ mK}. \quad (5.35)$$

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 (5.26) strahlender schwarzer Körper in Abhängigkeit seiner Temperatur  $T$  die maximale Strahlung emittiert

$$\frac{h\nu_{\max}}{k_B T} = 2.8214 \rightarrow \frac{\nu_{\max}}{T} = \frac{2.8214 k_B}{h} = 5.88 \cdot 10^{10} \text{ Hz/K}. \quad (5.36)$$

In Abb. 5.11 ist das Plancksche Strahlungsgesetz gemeinsam mit seinen Grenzfällen (Rayleigh-Jeans Gesetz und Wiensches Strahlungsgesetz) aufgetragen (siehe Abb. 5.10) und zusätzlich dazu das Wiensche Verschiebungsgesetz, das das Maximum des Planckschen Strahlungsgesetzes angibt.

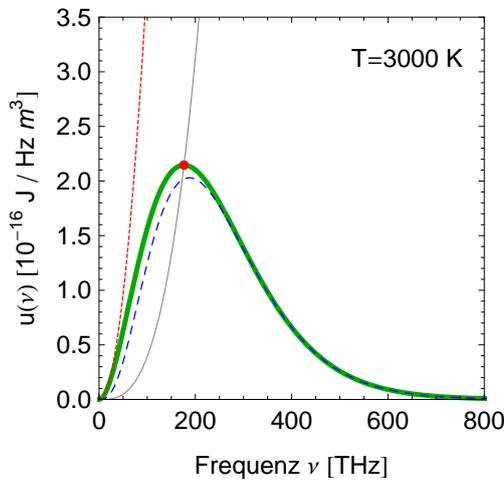


Abb. 5.11: Das Plancksche Strahlungsgesetz (grüne dicke Linie) zusammen mit den Grenzfällen Rayleigh-Jeans Gesetz (rote feingestrichelte Linie) und Wiensches Gesetz (blaue grobgestrichelte Linie), sowie dem Wienschen Verschiebungsgesetz (roter Punkt) in drei Dimensionen. Die graue feine Linie zeigt den Maximumsverlauf des Planckschen Strahlungsgesetzes für verschiedene Temperaturen nach dem Wienschen Verschiebungsgesetz.

### 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 (5.26) 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  $P$ . Vergleiche dazu Abb. 5.12.

#### Definitionen

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. *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 Raumwinkelelement  $d\Omega$  unter einem Winkel  $\vartheta$  zur Flächennormalen im Frequenzbereich zwischen  $\nu$  und  $\nu + d\nu$  emittierte Energie.
4. *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  $dt$ .
5. *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.
6. *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 Energiedichte  $u(\nu)d\nu$ . Der Zusammenhang ist der folgende

$$E_{d\nu d\Omega dA dt}(\nu) = \underbrace{u(\nu)d\nu}_{\text{Energiedichte}} \cdot \underbrace{c}_{\text{Ausbreitungsgeschwindigkeit}} \cdot \underbrace{dt}_{\text{Zeitintervall}} \cdot \underbrace{\frac{d\Omega}{4\pi}}_{\text{Raumwinkelanteil}} \cdot \underbrace{dA_{\perp}}_{\text{„projizierte Fläche“}}, \quad (5.37)$$

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

$$dA_{\perp} = dA \cos \vartheta. \quad (5.38)$$

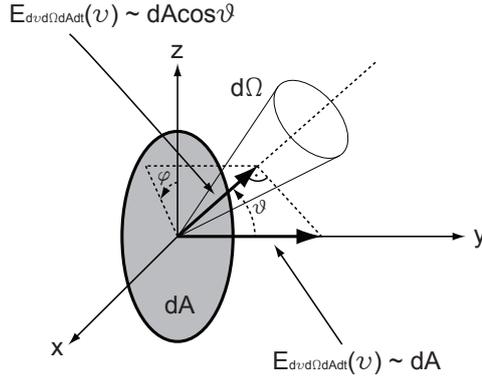


Abb. 5.12: Illustration zu den Definitionen und zum Lambert'schen Gesetz.

Dies folgt aus dem Lambert'schen 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 (vgl. Abb. 5.12). Daraus ergibt sich für die emittierte Leistung  $P_{d\nu d\Omega dA}(\nu)$

$$P_{d\nu d\Omega dA}(\nu) = \frac{E_{d\nu d\Omega dA dt}(\nu)}{dt} = u(\nu) d\nu c \frac{d\Omega}{4\pi} dA \cos \vartheta. \quad (5.39)$$

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  $d\Omega = \sin \vartheta d\vartheta d\varphi$ .

$$\begin{aligned} P_{dA} &= \int_{\nu} \int_{\vartheta} \int_{\varphi} P_{d\nu d\Omega dA}(\nu) \\ &= \int_0^{\infty} \int_0^{\pi/2} \int_0^{2\pi} u(\nu) c \cos \vartheta \frac{\sin \vartheta d\varphi d\vartheta}{4\pi} d\nu dA \quad (5.40) \\ &= \underbrace{\int_0^{\infty} u(\nu) d\nu}_{=aT^4} c \underbrace{\int_0^{\pi/2} \int_0^{2\pi} \cos \vartheta \frac{\sin \vartheta d\varphi d\vartheta}{4\pi}}_{=1/4} dA \\ &= \frac{ac}{4} T^4 dA. \quad (5.41) \end{aligned}$$

Somit haben wir aus der Energiedichte die totale pro Flächenelement des schwarzen Strahlers abgestrahlte Leistung erhalten. Diese ergibt sich im Wesentlichen durch Multiplikation 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

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

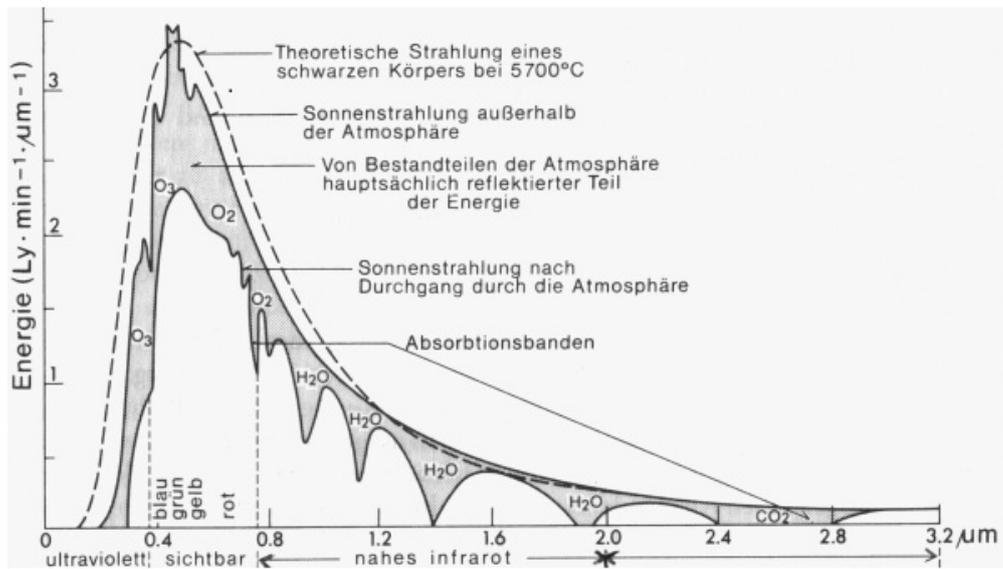


Abb. 5.13: Das Strahlungsspektrum der Sonne im Vergleich mit dem Strahlungsspektrum eines schwarzen Strahlers derselben Temperatur. [3]

wir an, dass die Sonne näherungsweise einem kugelsymmetrischen schwarzen Strahler entspricht. Dass diese Annahme gut erfüllt ist, ist der Abb. 5.13 zu entnehmen, in dem das gemessene Strahlungsspektrum der Sonne zusammen mit dem berechneten Strahlungsspektrum eines schwarzen Strahlers derselben Temperatur dargestellt sind. 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 (5.40) für die gesamte von einem kugelsymmetrischen schwarzen Strahler mit Radius  $r_S$  ausgesandte Strahlungsleistung  $P$

$$P = \int P_{dA} = \int \frac{ac}{4} T^4 dA = \frac{ac}{4} T^4 4\pi r_S^2. \quad (5.42)$$

Nun berechnen wir daraus die Strahlungsintensität  $I$ , die wir auf der Erde wahrnehmen. Mit (5.42) ergibt sich

$$I = \frac{P}{4\pi r_{SE}^2} = \frac{ac}{4} T^4 \frac{r_S^2}{r_{SE}^2}, \quad (5.43)$$

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 (5.42) und (5.43)

$$P = 3.84 \cdot 10^{26} \text{ W}, \quad (5.44)$$

$$I = 1367 \text{ W/m}^2. \quad (5.45)$$

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

Tab. 5.1: Daten zur Sonne. [4] [5]

### 5.4.8 Emittierte Strahlungsleistung für reale Strahler

Die in Abschnitt 5.4.6 hergeleitete Formel (5.40) 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  $P$

$$P = \varepsilon(T) \cdot \sigma \cdot A \cdot T^4, \quad (5.46)$$

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

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

Material	Temperatur $T$ [°C]	Emissivität $\varepsilon(T)$
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  $\varepsilon(T)$  verschiedener Materialien. [6]

### 5.4.9 Zusammenfassung

Zum Abschluss des Abschnitts hier nochmals die wichtigsten Resultate:

1. Plancksches Strahlungsgesetz (3D)

$$u(\nu) = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{e^{h\nu/k_B T} - 1}. \quad (5.47)$$

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

$$u(\nu) = \frac{8\pi}{c^3} \nu^2 k_B T. \quad (5.48)$$

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

$$u(\nu) = \frac{8\pi h}{c^3} \nu^3 e^{-\frac{h\nu}{k_B T}}. \quad (5.49)$$

4. Stefan-Boltzmann Gesetz (3D)

$$u = aT^4 \text{ mit } a = \frac{8\pi^5 k_B^4}{15c^3 h^3}. \quad (5.50)$$

5. Strahlungsleistung eines Flächenelements  $dA$  eines schwarzen Strahlers

$$P_{dA} = \frac{ac}{4} T^4 dA. \quad (5.51)$$

6. Strahlungsleistung für nichtschwarze Strahler der Fläche  $A$

$$P = \varepsilon(T) \sigma AT^4 \text{ mit } \sigma = \frac{ac}{4}. \quad (5.52)$$

7. Wiensches Verschiebungsgesetz

$$\lambda_{\max} T = \frac{hc}{4.965 k_B} = 2.898 \cdot 10^{-3} \text{ mK}. \quad (5.53)$$

$$\frac{\nu_{\max}}{T} = \frac{2.8214 k_B}{h} = 5.88 \cdot 10^{10} \text{ Hz/K}. \quad (5.54)$$



## 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.

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 wollen wir nun auf experimentelle Situationen eingehen 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. Wir werden nun auf verschiedene Experimente mit Elektronen und Neutronen, die den Wellencharakter von Teilchen nachweisen, eingehen.

### 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 C. J. Davisson und L. Germer in einem Industrielabor (Bell Telephone Laboratories) durchgeführt. Die beiden Experimentatoren arbeiteten am Problem der Sekundärelektronenemission, das für die Technik von Radoröhren von Bedeutung war.

Das von Davisson und Germer durchgeführte Experiment ist in Abb. 6.1 schematisch dargestellt: Sie schossen 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'schen Reflexion (vgl. Abschnitt 3.4.2), die restriktiver<sup>1</sup> ist.

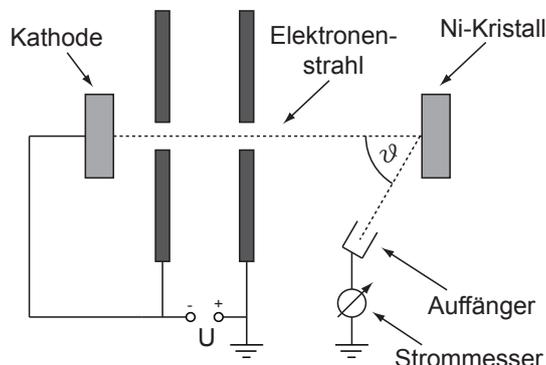


Abb. 6.1: Experimentaufbau von C.J. Davisson und L. Germer: Die Beugung von Elektronenwellen an einem Ni-Kristall.

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

Wir betrachten die Beugung des Elektronenstrahls an den Atomreihen der Oberfläche, die ein Reflexionsgitter bilden (vgl. Abb. 6.2). Wenn nun die einfallende Strahlung Wellennatur hat und an diesem Gitter gebeugt wird, dann treten 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 Röntgenuntersuchungen 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 wollen nun überprüfen, ob diese Wellenlänge mit der Beziehung von de Broglie  $\lambda = h/p$  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  $10^{-2}$ ). Unter Vernachlässigung der Austrittsarbeit aus der Kathode folgt aus der Energieerhaltung

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

Daraus erhalten wir für den Impuls  $p$  die Beziehung

$$p = m_e v = \sqrt{2m_e eU}. \quad (6.6)$$

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

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

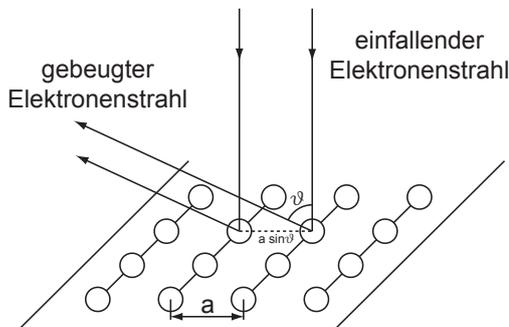


Abb. 6.2: Beugung des Elektronenstrahls an den Atomreihen der Oberfläche des Ni-Kristalls.

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 Adsorbatschicht das Streuexperiment beeinflussen können. Adsorption kann vermieden werden, indem die Oberflächen in Ultrahochvakuum untersucht werden. In den historischen Experimenten von Davisson und Germer waren diese Bedingungen nur angenähert erfüllt.

In denselben Jahren wurde von G.P. Thomson (dem Sohn von J.J. 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.

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. Die Anordnung ist in Abb. 6.3 skizziert. In einer solchen polykristallinen Schicht finden sich immer Kristalle, für welche die Braggsche Beziehung bei der betreffenden durch die Beschleunigungsspannung gegebenen de Broglie-Wellenlänge erfüllt ist. Auf diesen Zusammenhang werden wir im Rahmen der Untersuchung der Debye-Scherrer Methode zur Strukturanalyse polykristalliner Materialien mit Röntgenstrahlung 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.

Bei bekannter Kristallstruktur, d.h. Gitterkonstante  $a$ , kann man aus dem Braggschen Winkel  $\vartheta$  für ein Beugungsmaximum auf die Wellenlänge der Mate-

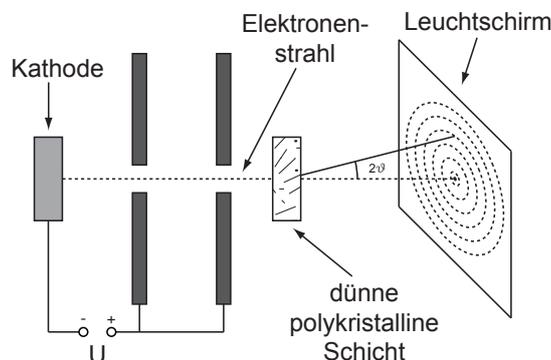


Abb. 6.3: Experimentaufbau von G.P. Thomson und A. Reid: Die Beugung von Elektronenwellen an einer dünnen polykristallinen Schicht.

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

riewellen 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

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

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

Nachdem wir nun zwei Experimente kennengelernt haben, die zeigen, dass Elektronen Wellencharakter zeigen, wollen wir uns nun ein Experiment betrachten, das die Beugung von Neutronenwellen untersucht.

### 6.1.2 Beugung von Neutronen

Beugung tritt immer auf, wenn zwischen den bewegten Materieteilchen 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 Coulombwechselwirkung 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 wollen nun untersuchen, welche Bedingung die Neutronen erfüllen müssen, damit Beugung (Bragg-Streuung) möglich ist: Die Braggsche Bedingung

<sup>3</sup>Die Braggsche Beziehung gilt sowohl für elektromagnetische Wellen als auch für Materiewellen.

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

$n\lambda = 2d \sin \theta$  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  $\frac{1}{2}mv^2 = \frac{3}{2}kT$  eine de Broglie-Wellenlänge von

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{3mkT}} \sim 1 \text{ \AA}. \quad (6.9)$$

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 J.J. Thomson 1906 den Nobelpreis. Sein Sohn, G.P. Thomson, wurde (zusammen mit C.J. 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 möchten dazu folgendes Gedankenexperiment untersuchen. 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 (vgl. 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 (vgl. 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, abzubremesen.

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

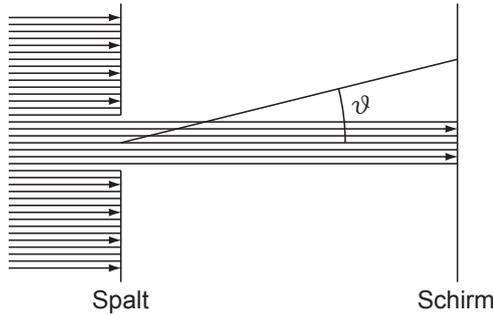


Abb. 6.4: Die Beugung von Teilchen am Spalt nach der klassischen Mechanik.

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 Materieteilchen zum tragen kommen. Wir wollen dies an zwei Beispielen verdeutlichen.

#### 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. Die de

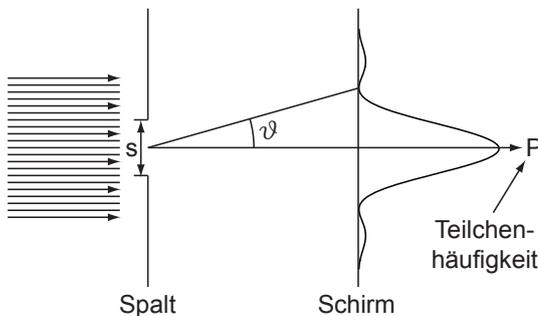


Abb. 6.5: Die Beugung von Teilchen am Spalt nach dem Wellenbild.

Broglie Wellenlänge beträgt nach (6.7)  $\lambda = 1.67 \text{ \AA}$ , sodass wir folgende Winkelbreite  $\Delta\vartheta$  des Hauptmaximums erhalten

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

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 Mittelung) 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 de Broglie-Welle gibt auch bei einem einzelnen Teilchen die richtige Aufenthaltswahrscheinlichkeit und darf somit auch zur Beschreibung eines Einteilchensystems benützt 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 wollen nun als nächstes eine solche Welle, die sogenannte *de Broglie-Welle*, explizit als sogenannte Wellenfunktion mathematisch formulieren.

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

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

mit der Wellenzahl  $k = 2\pi/\lambda$  und der Amplitude der Welle  $A$ . Mit der Beziehung von de Broglie  $\lambda = h/p$  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

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

Es ist zu bemerken, dass wir die Welle als komplexe Funktion schreiben. Dabei entspricht der Funktion  $\psi$  keine direkte physikalische Messgrösse. Daher kann diese sehr wohl komplexe Werte annehmen. Hingegen sind messbare Grössen,

wie z.B. die Aufenthaltswahrscheinlichkeit (Teilchenhäufigkeit), reell und hängen in einer Art und Weise von der Wellenfunktion  $\psi$  ab, die wir später kennen lernen werden.

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  $\psi\psi^*$ , d.h. zum Quadrat des absoluten Betrags der Wellenfunktion  $\psi$ .

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

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

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

## 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  $\psi\psi^* = A^2$ . 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 (vgl. 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.

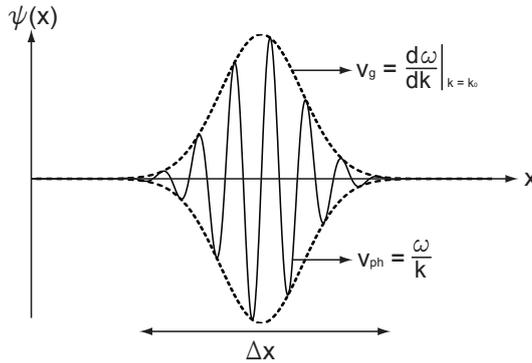


Abb. 6.6: Momentaufnahme eines Wellenpakets, das ein Teilchen darstellt, das sich im Raumgebiet  $\Delta x$  aufhält.

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.

#### 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 (vgl. Abb. 6.7). Ist  $v_{ph} = \omega/k$  unabhängig von  $k$  so haben wir keine Dispersion. Hängt hingegen  $v_{ph} = \omega/k$  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 (vgl. Abb. 6.7). Das Wellenpaket bewegt sich dann mit der Gruppengeschwindigkeit

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

#### 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.

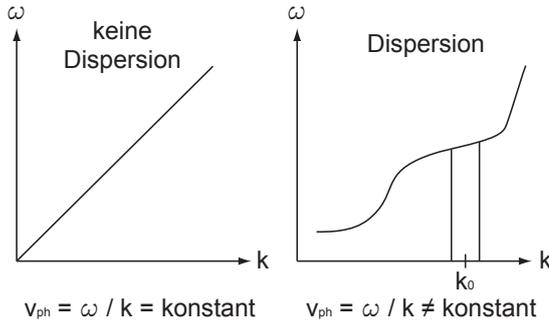


Abb. 6.7: Beschreibung der Dispersion durch die Funktion  $\omega(k)$ .

Das Wellenpaket kann dann als Superposition von vielen „Subpaketen“  $i$ , die sich mit der ihnen eigenen Gruppengeschwindigkeit  $v_{G_i} = d\omega/dk|_{k=k_i}$  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

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

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

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

## 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>

$$p = \gamma m_0 v, \tag{6.23}$$

$$E = \gamma m_0 c^2 \tag{6.24}$$

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

$$v_{ph} = \frac{E}{p} = \frac{v}{2}. \tag{6.22}$$

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

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

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 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. Beugungserscheinungen 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 Huygensschen 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 (vgl. 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

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

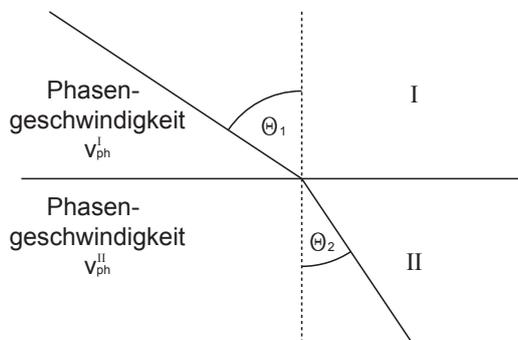


Abb. 6.8: Die Brechung von Materiewellen an der Grenzfläche zweier Gebiete mit verschiedenen Phasengeschwindigkeiten.

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 wollen wir nun illustrieren, 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 zu den Liniendimensionen der Gebiete, in welchen das Kraftfeld eine Ablenkung des Teilchens bewirkt.

Wir betrachten den Aufbau in Abb. 6.9. Das ganze Experiment 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  $U_0 = 54 \text{ eV}$  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 elektrostatisches 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

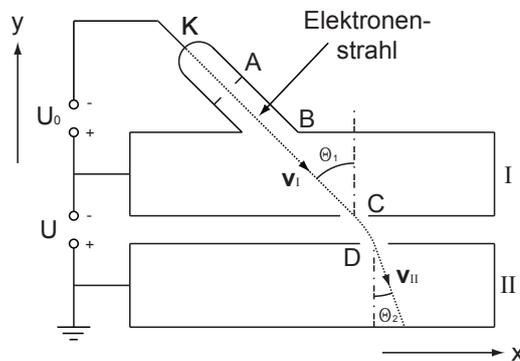


Abb. 6.9: Experimentaufbau zur Brechung von Materiewellen.

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.  $v_{\text{ph}} = c^2/v$  einsetzen

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

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

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

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 wollen wir nun überprüfen.

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

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

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

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

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

wobei die potentielle Energie  $U$  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 möchten wir noch einmal auf einen wichtigen Unterschied zwischen Photonen und Materieteilchen hinweisen. Dazu ist es instruktiv, die Energie-Impuls-Beziehung (6.41) für Materieteilchen mit der entsprechenden Beziehung für Photonen  $E = cp$  zu vergleichen (vgl. Abb. 6.10). Dabei findet man, dass das Photon einem Teilchen im Grenzfall verschwindender Ruhemasse  $m_0$  entspricht.

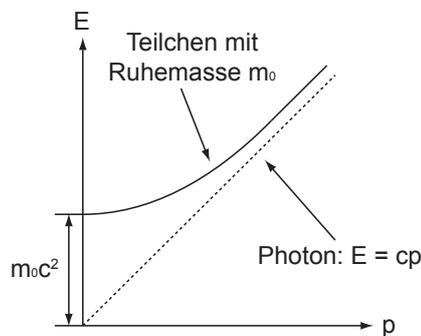


Abb. 6.10: Vergleich der Energie-Impuls-Beziehung eines Materieteilchens mit Ruhemasse  $m_0$  mit der entsprechenden Beziehung für Photonen.

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 erhalten

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

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

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

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

# 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 wollen wir die charakteristischen Eigenschaften von Atomen untersuchen: Die Masse und die Grösse eines Atoms. Wir betrachten dann die Kategorisierung der Atome im Rahmen des Periodensystems der Elemente. Anschliessend wollen wir die Untersuchungsmethode Massenspektroskopie näher beleuchten. Im letzten Teil dieses Kapitels lernen wir das Rutherfordsche-Atommodell kennen, welches 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 Atommasse

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

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

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. Ein 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  $^{12}_6\text{C}$  12 g. Nach Avogadro ist die Zahl der Atome oder Moleküle einer Substanz, welche in einem Mol enthalten sind immer gleich. Die Zahl wird mit  $N_{\text{A}}$  bezeichnet und heisst *Avogadro-Konstante*. Entsprechend der Definition für die atomare Masseneinheit 1 u, wird die Avogadro-Konstante  $N_{\text{A}}$  als die Anzahl Kohlstoffatome in 12 g  $^{12}_6\text{C}$  definiert. Sie ist gegeben durch

$$N_{\text{A}} = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ Mol}^{-1}. \quad (7.4)$$

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

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

Wir wollen nun kurz auf einige experimentelle Methoden zur Bestimmung der Avogadrozahl eingehen:

#### 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 Avogadrozahl  $N_{\text{A}}$  bestimmen. Für eine einwertige Substanz gilt die Formel

$$N_{\text{A}} = \frac{A_{\text{rel}} I t}{m e}. \quad (7.6)$$

#### b) Gas- und Boltzmann-Konstante

Zwischen der Gaskonstante  $R$ , der Boltzmann-Konstante  $k_{\text{B}}$  und der Avogadro-Konstante  $N_{\text{A}}$  gilt der folgende Zusammenhang

$$N_{\text{A}} = R/k_{\text{B}}. \quad (7.7)$$

Demzufolge lässt sich die Avogadro-Konstante  $N_{\text{A}}$  aus der Gas- und Boltzmann-Konstante bestimmen.

#### c) Röntgenbeugung

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

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

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, von denen wir hier einige betrachten wollen. Zuerst gehen wir auf Streuexperimente und den dabei zentralen Begriff des Wirkungsquerschnittes ein. Anschliessend behandeln wir weitere Methoden zur Grössenbestimmung von Atomen und zum Schluss werden wir einige Abbildungstechniken beschreiben. Einige dieser Techniken erlauben eine atomare Auflösung, d.h. es ist möglich Atome räumlich aufzulösen.

### 7.2.1 Streuexperimente

Ein typisches Streuexperiment ist in Abb. 7.1 schematisch dargestellt: Ein Teilchenstrahl (aus Atomen oder Molekülen) 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  $n$ . 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 (vgl. 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

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

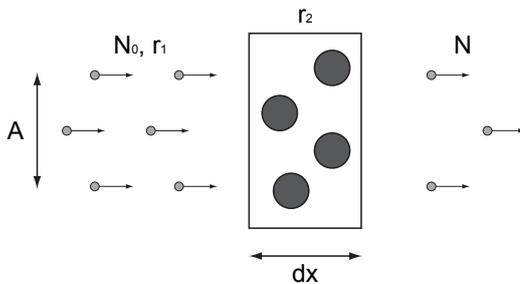


Abb. 7.1: Schematischer Aufbau eines typischen Streuexperimentes.

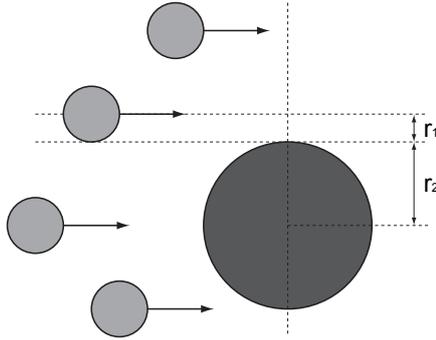


Abb. 7.2: Illustration zur Berechnung des Wirkungsquerschnitts: Zusammenstoß zwischen einfallenden Teilchen und ruhendem Teilchen.

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 wollen nun einen Schritt weitergehen. Wir betrachten eine Schicht der Länge  $L$  und wollen 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 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  $x$

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

Dieses Gesetz wird *Beersches Gesetz* genannt. Dabei entspricht  $I$  der durchgehenden Lichtintensität,  $I_0$  der einfallenden Lichtintensität,  $\alpha$  der Absorptionskonstante eines Atoms bzw. Moleküls und  $n$  der Teilchendichte der Atome bzw. Moleküle in der absorbierenden Schicht.

### 7.2.2 Weitere Methoden zur Bestimmung der Atomgrösse

Wir wollen kurz zwei weitere Methoden zur Bestimmung der Atomgrösse kennenlernen:

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

Ein reales Gas kann mit der *Van der Waals Gleichung* 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 kurzreichweitigen Abstossung zwischen den Atomen in einem Gas steht dem Gas nur das reduzierte Volumen  $V - b$  zur Verfügung und wegen der langreichweitigen Abstossung ergibt sich ein zusätzlicher Druck  $a/V^2$ . Die Konstante  $b$  lässt sich aus dem  $pV$ -Diagramm bestimmen und entspricht dem vierfachen Wert des Volumens aller Atome in einem 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 Röntgenbeugung

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 Röntgenbeugung (Bragg-Streuung) gewinnen. Wir wollen hier auf drei praktische Verfahren kurz eingehen:

- **Laue-Verfahren:** Ein Einkristall<sup>1</sup> wird unter einem festen Einfallswinkel mit Röntgenlicht, 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>2</sup> Röntgenlicht bestrahlt und dabei gleichzeitig gedreht. Die Bragg-Bedingung ist dann jeweils für bestimmte Einfallswinkel erfüllt.
- **Debye-Scherrer-Verfahren:** Eine polykristalline<sup>3</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

Wir wollen nun einige Abbildungstechniken kennenlernen und dabei der Frage nachgehen, ob es möglich ist atomare Abmessungen aufzulösen, um einzelne Atome „sehen“ zu können. Der zentrale Begriff dabei ist das Auflösungsvermögen. Darunter versteht man den kleinsten Abstand  $d$  zwischen Strukturen, die noch als getrennt abgebildet werden können. Wir listen nun einige Abbildungstechniken auf:

<sup>1</sup>Unter einem Einkristall versteht man einen Festkörper, dessen Atome ein einheitliches homogenes Kristallgitter bilden.

<sup>2</sup>Monochromatisches Licht ist Licht mit einer bestimmten Frequenz bzw. Wellenlänge.

<sup>3</sup>Eine polykristalline Probe besteht aus vielen verschiedenen Einkristallen.

- 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 Röntgenstrahlung eine Auflösung von einigen 100 Å.
- 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 Spitze abgerastert. Die Spitze ist jedoch nicht in direktem Kontakt mit der Oberfläche. Legt man eine kleine Spannung  $V$  zwischen Spitze und Oberfläche an, so ist es möglich, dass Elektronen von der Spitze 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 kennen lernen 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 Tabelle 7.1 sind die Auflösungsvermögen  $d$  für die verschiedenen Abbildungstechniken zusammengefasst.

Abbildungstechnik	Auflösungsvermögen $d$ [nm]
Lichtmikroskop (sichtbares Licht)	$\sim 500$
Lichtmikroskop (Röntgenlicht)	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

Nachdem wir uns nun zwei grundlegende Charakteristiken (Atommasse und Atomgröße) von Atomen angeschaut haben, wollen wir uns kurz mit dem Periodensystem der Elemente auseinandersetzen. Es wurde von den beiden Che-

mikern Dmitri Iwanowitsch Mendelejew und Lothar Meyer im Jahr 1869 unabhängig voneinander aufgestellt und ist eine Anordnung der Atome nach ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften.

Wir betrachten diese Anordnung der Atome anhand des Periodensystems in Abb. 7.3. Das System 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.

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, um den die Elektronen sich bewegen. Ein Atom besteht aus gleich vielen Protonen und Elektronen. Im Periodensystem werden die Atome nun nach steigender *Kernladungszahl Z* (auch *Ordnungszahl*

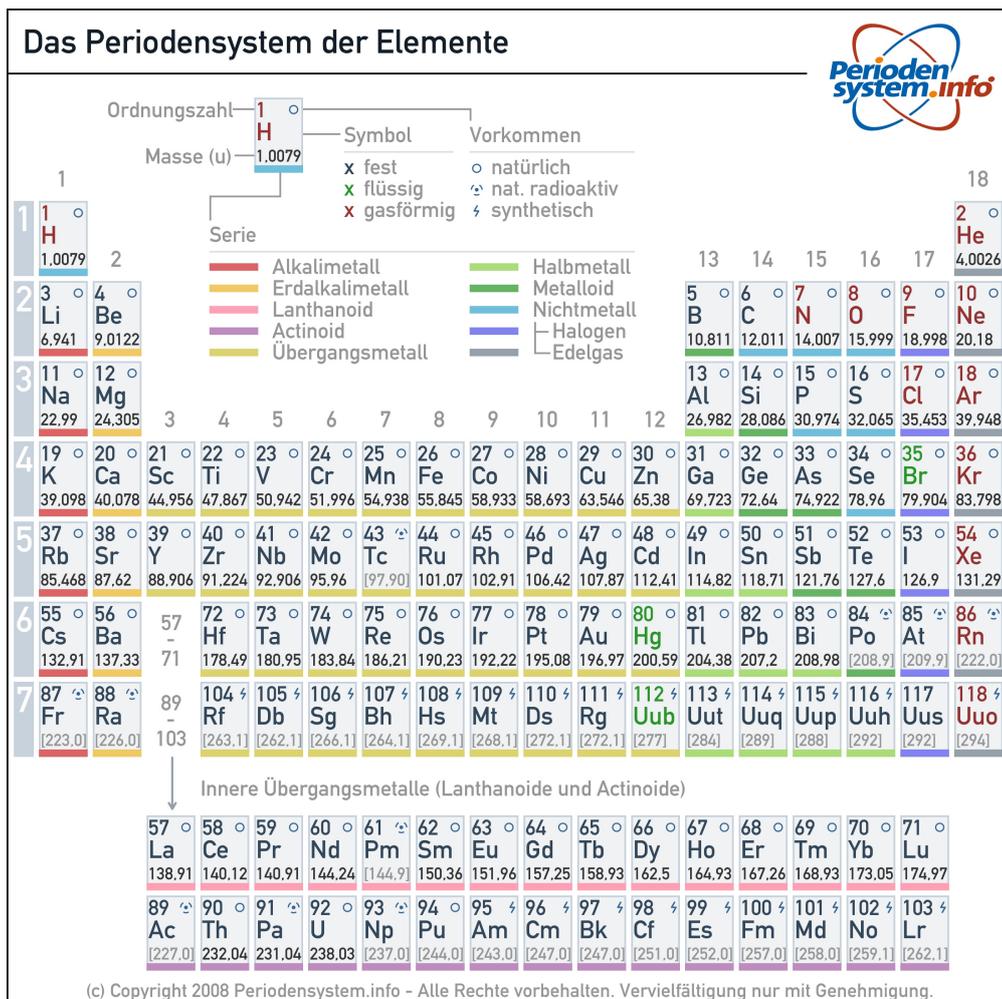


Abb. 7.3: Das Periodensystem der Elemente. [7]

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 unterschiedlich 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. Wir werden zu Beginn die Parabelmethode (eine der ersten Methoden der Massenspektroskopie) von Thomson genauer betrachten. Anschliessend folgen ein paar Bemerkungen zu verbesserten Methoden und zu modernen Anwendungen in der Chemie und Physik.

### 7.4.1 Parabelmethode nach Thomson

Die Parabelmethode ist wie erwähnt eine der ersten Methoden der Massenspektroskopie. Sie wurde 1913 von J. J. Thomson entwickelt. Die verwendete Versuchsanordnung ist in Abb. 7.4 skizziert. Ein Ionenstrahl bzw. ein Strahl geladener Teilchen mit unterschiedlichen Ladungs-Massenverhältnissen  $q/m$  wird durch ein elektrisches Feld  $E$  eines Kondensators und einem dazu parallelen Magnetfeld  $B$  räumlich getrennt. Auf dem Beobachtungsschirm ordnen sich die

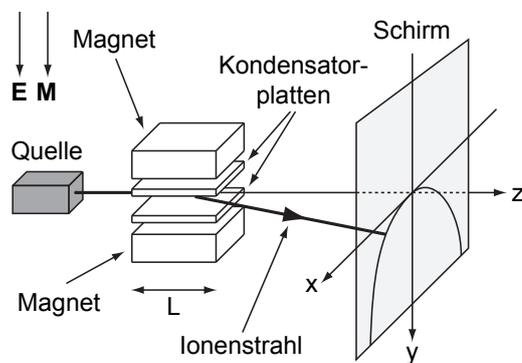


Abb. 7.4: Skizze der Versuchsanordnung für die Massenspektroskopie nach der Parabelmethode von Thomson.

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 wollen nun eine kurze Herleitung dieses Sachverhalts geben, wobei wir in einem ersten Schritt den Einfluss von elektrischem Feld  $E$  und Magnetfeld  $B$  getrennt betrachten:

- a) Das **elektrische Feld**  $E$  ist homogen entlang der y-Richtung. Dadurch erfährt ein geladenes Teilchen eine Ablenkung entlang dieser Richtung. 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 geladene Teilchen eine Lorentzkraft  $F_L$ , welche es auf eine Kreisbahn in der Ebene senkrecht zur Feldrichtung (xz-Ebene) zwingt. Dabei nimmt die Lorentzkraft  $F_L$  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 Thomson wurden diverse Verbesserungen angebracht, die zu hochauflösenden Massenspektrometern führten. Wir wollen hier kurz einige dieser Verbesserungen aufzählen:

- a) 1918 führte 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.
- b) 1919 entwickelte Aston 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 Massenaufklärungsvermögen  $m/\Delta m$  beträgt für diese Methode

$$\frac{m}{\Delta m} \sim 130, \quad (7.30)$$

wobei  $\Delta m$  die kleinste noch unterscheidbare Massendifferenz ist.

- c) 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. Wir geben hier einen kurzen Abriss einiger dieser Methoden:

- a) Analyse und Identifizierung von Stoffen in der Chemie.
- b) Restgas-Analyse in Vakuumsystemen in der Physik, Chemie und Technik.
- c) Erzeugung von isotonenreinen Atom- und Molekülstrahlen.

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 H. Haken und H. Wolf [8].

## 7.5 Die Kernstruktur des Atoms

In diesem Abschnitt beschäftigen wir uns mit der Kernstruktur, d.h. dem Aufbau, eines Atoms. Als erstes wollen wir uns der Streuung von Elektronen an Materie (Atomen) widmen und den daraus resultierenden Erkenntnissen über den Aufbau eines Atoms. Anschliessend befassen wir uns mit den Streuexperimenten von Rutherford, dem daraus gewonnenen Atommodell und der zugehörigen Streuformel. Zum Abschluss des Abschnitts gehen wir auf experimentelle Erkenntnisse ein, die auf der Rutherford-Streuung basieren.

### 7.5.1 Elektronen-Streuung

Erste Untersuchungen von Atomen durch Elektronen-Streuung gehen etwa auf das Jahr 1890 zurück. Sie wurden vom deutschen Physiker P. Lenard durchgeführt. Ein typischer Aufbau für die Untersuchung von Atomen durch Elektronen-Streuung zeigt 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:

- a) 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.

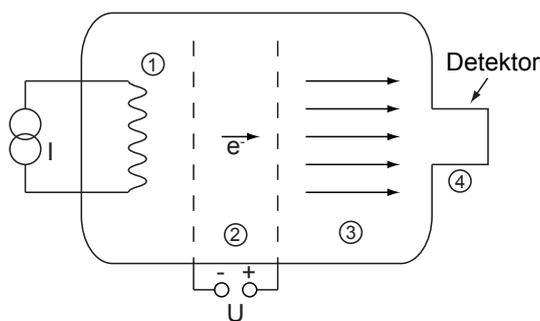


Abb. 7.5: Schematischer Aufbau zur Untersuchung der Atomstruktur durch Elektronen-Streuung.

- b) 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 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)

$$I = I_0 e^{-n\alpha x}. \quad (7.32)$$

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. In Abb. 7.6 ist das Resultat einer Messung des Stossradius  $R$  in Abhängigkeit der Elektronengeschwindigkeit  $v$  skizziert. Dieses Resultat 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.

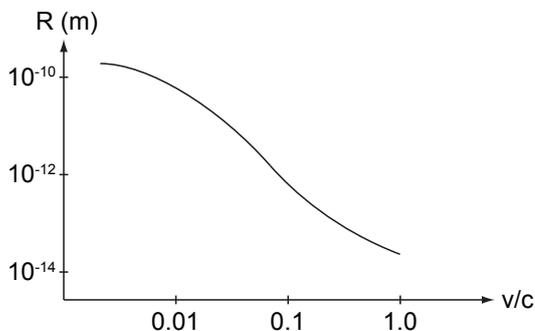


Abb. 7.6: Stossradius  $R$  in Abhängigkeit der Elektronengeschwindigkeit  $v$  (ausgedrückt in Einheiten der Lichtgeschwindigkeit  $c$ ).

### 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  $E_{\text{kin}} \sim 5 \text{ MeV}$ . 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.

Wir wollen nun den Aufbau des Rutherford-Streuexperiments betrachten, siehe Abb. 7.7. Die  $\alpha$ -Teilchen werden 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 gemessen werden kann.

In diesem Experiment interessiert uns nicht wie bisher die ungestört durchgelassenen 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 (vgl. Abb. 7.8):

#### Rutherford'sches Atommodell (1911)

- Ein Atom besitzt einen Kern mit Radius  $R \sim 10^{-14} \text{ m}$ , welcher beinahe die gesamte Masse des Atoms enthält. Die Streuung von  $\alpha$ -Teilchen erfolgt fast ausschliesslich an diesen Kernen.

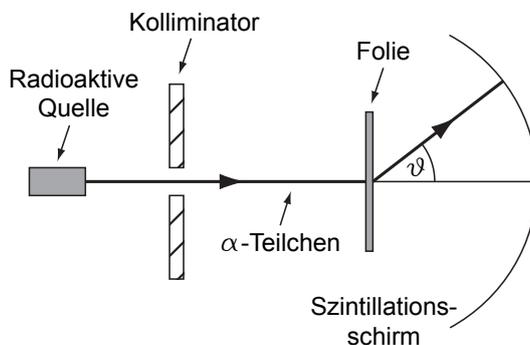


Abb. 7.7: Versuchsaufbau des Rutherford-Streuexperiments.

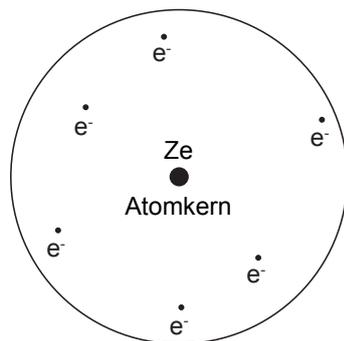


Abb. 7.8: Skizze zum Atommodell von Rutherford (1911).

- 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-Abstoßung bestimmt.

### 7.5.3 Rutherfordsche Streuformel

Wir kommen nun zurück zum ursprünglichen Streuexperiment und wollen eine Formel für die Streuintensität in Abhängigkeit des Streuwinkels  $\vartheta$  herleiten. 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.

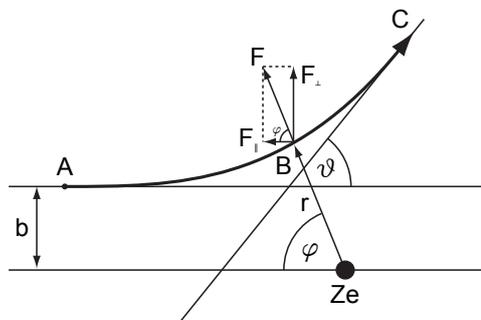


Abb. 7.9: Skizze der Rutherfordstreuung zur Herleitung der Rutherfordschen-Streuformel.

- 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-Abstossung bestimmt. Die Coulombkraft  $\vec{F}_C$  zwischen einem  $\alpha$ -Teilchen der Ladung  $2e$  und dem Atomkern der Ladung  $Ze$  ist 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 Coulombkraft 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 eben 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 beliebiger 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 Drehimpuls  $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$  ist entlang der Hyperbel erhalten. Insbesondere können wir den Drehimpuls 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 Coulombkraft 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. Wir betrachten Abb. 7.10. In der Realität ist es für einen Detektor nicht möglich die Anzahl einfallender  $\alpha$ -Teilchen bei einem festen Winkel  $\vartheta$  zu messen, sondern nur in einem Winkelintervall  $[\vartheta, \vartheta + d\vartheta]$ . 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

$$df = 2\pi b db. \quad (7.47)$$

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

$$dF = df n D A = 2\pi b db n D A. \quad (7.48)$$

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

$$dN' = N W = N 2\pi n D b db. \quad (7.50)$$

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

$$dN = dN' \frac{d\Omega}{dS}. \quad (7.51)$$

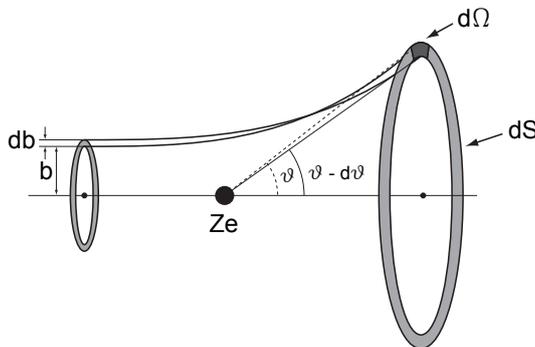


Abb. 7.10: Skizze der Rutherfordstreuung zur Herleitung der Rutherford'schen Streuformel.

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

$$dN = \frac{NnDbdbd\Omega}{2 \sin \vartheta/2 \cos \vartheta/2 |d\vartheta|}. \quad (7.53)$$

Mit (7.44), (7.45) und (7.46) erhalten wir für das Verhältnis  $dN/N$ , d.h. für die Anzahl in ein Raumwinkelelement  $d\Omega$  um den Streuwinkel  $\vartheta$  gestreuter  $\alpha$ -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 Coulombpotentials 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 Coulombkraft 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 Coulombkraft 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 R. 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.

## 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 wollen wir nun daran anknüpfen. 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 Rydbergatome oder Exzitonen in Halbleitern. Desweiteren diskutieren wir das Franck-Hertz-Experiment, in welchem die diskrete Struktur der Bindungen von Elektronen im Atom in Stossexperimenten, im Einklang mit dem Bohrschen Modell, beobachtbar ist. Wir betrachten ebenfalls eine Erweiterung des Bohrschen Modells nach Sommerfeld und zeigen gleichzeitig die Grenzen des Bohr-Sommerfeld-Modells auf. Anschliessend wollen wir uns mit Rydberg-Atomen auseinandersetzen, die durch das Bohrsche Modell 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

Wir beginnen mit ein paar allgemeinen Überlegungen zu atomaren Spektren. 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 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 (vgl. 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 auflösbaren 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 Gepflogenheiten 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 Beugungsgittern.

### 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/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, von Radiowellen bis Gammastrahlung, Auskunft über die Eigenschaften von Substanzen. Abb. 8.1 gibt eine Übersicht über die verschiedenen Spektralbereiche und ihre Benennung.

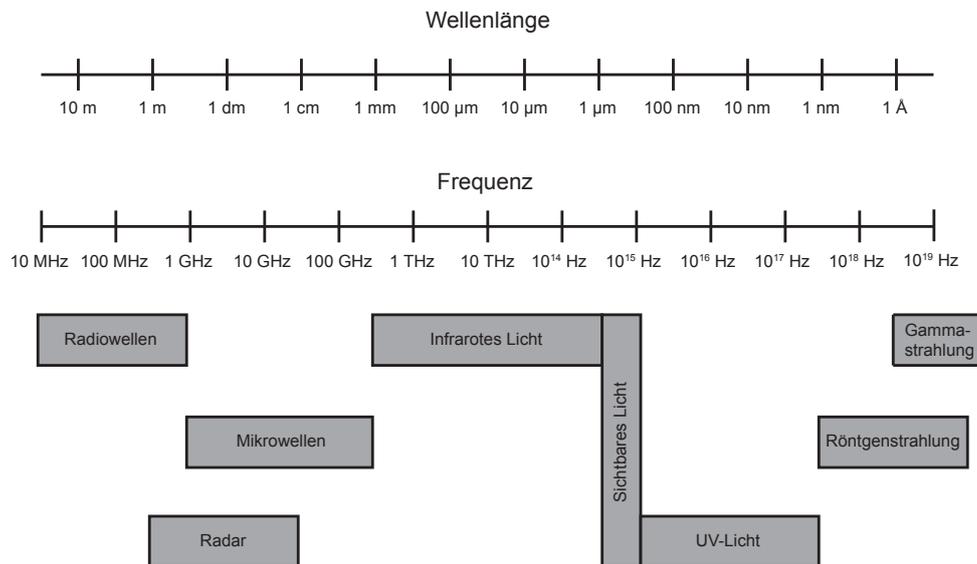


Abb. 8.1: Die Unterteilung des Spektrums in verschiedene Spektralbereiche.

### 8.1.1 Typische Spektren

Nach den allgemeinen Bemerkungen zu den Spektren wollen wir uns als nächstes ein paar Beispiele von Spektren anschauen (vgl. Abb. 8.2). Die Sonne als beinahe schwarzer Strahler (vgl. 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.

### 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 Schwingensystem 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 Schwingensystem beschrieben sei löst dieses Problem nicht. Denn bei solchen Systemen hängen

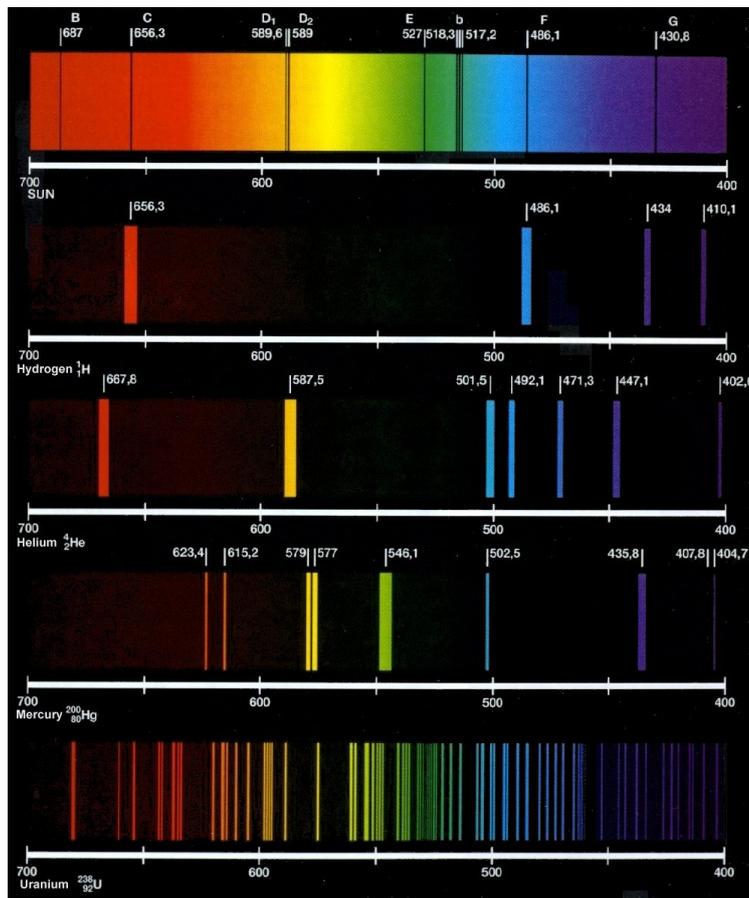


Abb. 8.2: Beispiele von atomaren Spektren: Sonne, Wasserstoff, Helium, Quecksilber und Uran. Auf den Achsen ist die Wellenlänge in nm aufgetragen. [9]

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 Coulombkraft verantwortlich. Der Kern ist einige Tausend Mal schwerer als das Elektron und kann daher als raumfest betrachtet 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 (vgl. 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 Umlauffrequenz unaufhaltsam 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 (vgl. Abschnitt 8.1.1).

Hier bemerken wir, dass das von einem heissen Körper emittierte kontinuierliche Spektrum auch von Atomen herrührt, 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 W. Ritz 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:

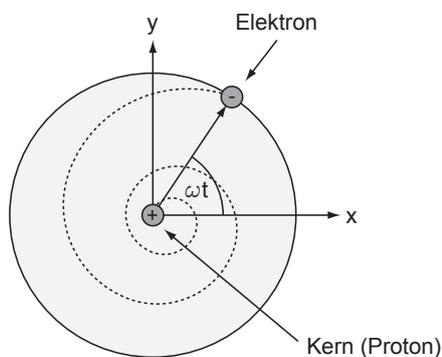


Abb. 8.3: Skizze eines Wasserstoffatoms: Ein Elektron umkreist den Kern (Proton) auf einer Kreisbahn mit Winkelgeschwindigkeit  $\omega$ .

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  $T_1$ ,  $T_2$  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 (vgl. 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, wollen wir uns noch etwas genauer mit dem Wasserstoffatom auseinandersetzen. 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.

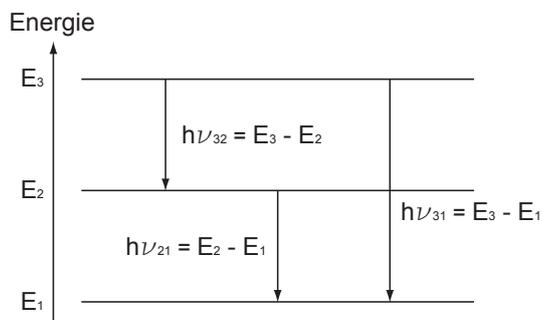


Abb. 8.4: Ritzsches Kombinationsprinzip: Energieschema eines Systems mit drei Spektraltermen.

Das Energieniveauschema des Wasserstoffatoms ist in Abb. 8.5 dargestellt. Jeder Übergang zwischen einem Paar von Energieniveaus entspricht 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 schlussendlich 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 für die Wellenlängen der Serie

$$\lambda = \frac{n_1^2}{n_1^2 - 4} G \quad \text{mit } n_1 = 3, 4, \dots, \quad (8.9)$$

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 entscheidene 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 gefunden wurde, beschrieben

$$\nu_{if} = R_{\text{H}} c \left( \frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right), \quad (8.10)$$

wobei die ganzen Zahlen  $n_i$  und  $n_f$ , die sogenannten *Hauptquantenzahlen*, den Anfangszustand bzw. den Endzustand bezeichnen und  $R_{\text{H}} = 1.09678 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$

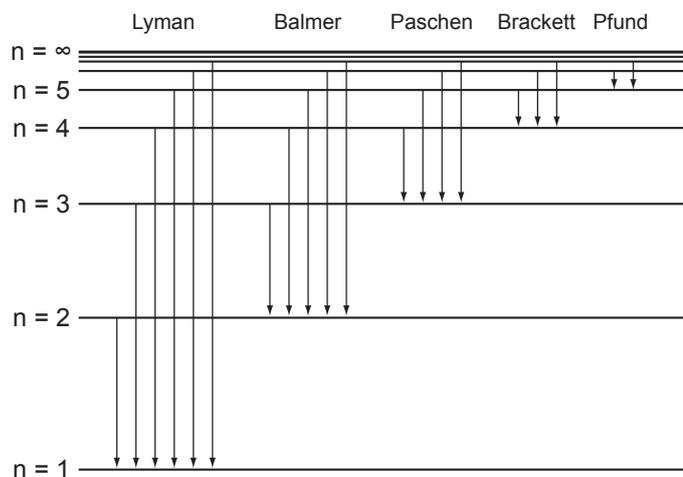


Abb. 8.5: Das Energieschema des Wasserstoffatoms. Eingezeichnet sind die Übergänge zwischen den einzelnen Energieniveaus.

$n_f$	Name der Serie	Formel	Bereich im Spektrum
1	Lymann-Serie	$\nu_{if} = R_H c \left( \frac{1}{1^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$	UV
2	Balmer-Serie	$\nu_{if} = R_H c \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$	sichtbar
3	Paschen-Serie	$\nu_{if} = R_H c \left( \frac{1}{3^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$	infrarot
4	Brackett-Serie	$\nu_{if} = R_H c \left( \frac{1}{4^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$	infrarot
5	Pfund-Serie	$\nu_{if} = R_H c \left( \frac{1}{5^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$	infrarot

Tab. 8.1: Die Serien von Spektrallinien im Wasserstoffatom.

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  $n_f = 2$ . Tabelle 8.1 gibt eine Übersicht über die Serien von Spektrallinien im Wasserstoffatom.

Der Vergleich der Rydberg-Formel (8.10) mit dem Ritzschen Kombinationsprinzip aus Abschnitt 8.1.3 zeigt, dass der Ausdruck  $R_H c / n_j^2$  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.

### 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 Nils Bohr um 1913 entwickelt. Einerseits ging er vom (klassischen) Rutherford'schen Atommodell (vgl. 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 (vgl. Abb. 8.3). Diese Kreisbahn ergibt sich aus dem Gleichgewicht zwischen der anziehenden Coulombkraft  $F_C$  zwischen Elektron und Kern, und der Zentripetalkraft  $F_Z$ , die das Elektron 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 Coulombkraft  $F_C$  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

$$E_n - E_{n'} = h\nu. \quad (8.16)$$

<sup>1</sup>Bindungsenergie wird freigesetzt, wenn zwei oder mehr Bestandteile durch Anziehungskräfte zusammengebracht werden und miteinander ein gebundenes System bilden.

Bei der Absorption von Photonen erfolgt der umgekehrte Prozess. Aus dem Vergleich mit der Rydberg-Formel (8.10) schrieb Bohr für die Energierme

$$E_n = -\frac{Rhc}{n^2}, \quad (8.17)$$

$$E_{n'} = -\frac{Rhc}{n'^2}, \quad (8.18)$$

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 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 atomaren 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  $\nu_{\text{kl}}$  aus. Mit  $r = v/2\pi\nu_{\text{kl}}$  und (8.12) erhalten wir

$$r = \frac{v}{2\pi\nu_{\text{kl}}} = \frac{e}{2\pi\nu_{\text{kl}}\sqrt{4\pi\epsilon_0 m r}} \quad (8.20)$$

Auflösen nach dem Bahnradius  $r$  ergibt

$$r = \left( \frac{e^2}{16\pi^3 \nu_{\text{kl}}^2 \epsilon_0 m} \right)^{1/3}. \quad (8.21)$$

Einsetzen in (8.15) liefert schliesslich für die Energie  $E$  den Ausdruck

$$\begin{aligned} E &= -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r} \\ &= -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \left( \frac{16\pi^3 \nu_{\text{kl}}^2 \epsilon_0 m}{e^2} \right)^{1/3} \\ &= -\frac{1}{2(2\epsilon_0)^{2/3}} (e^4 m \nu_{\text{kl}}^2)^{1/3}. \end{aligned} \quad (8.22)$$

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  $\nu_{\text{kl}}$  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  $r_n$

$$r_n = \frac{e^2 n^2}{8\pi\epsilon_0 Rhc} = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m e^2} \cdot n^2 \text{ mit } n \in \mathbb{N}, \quad (8.27)$$

wobei der kleinste Bahnradius  $r_1 = 5.3 \cdot 10^{-11} \text{ m}$  *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

$$\begin{aligned}
 |\vec{l}| &= |\vec{r} \times \vec{p}| \\
 &= r_n m v_n \\
 &= r_n m \frac{e}{\sqrt{4\pi\epsilon_0 m r_n}} \\
 &= \frac{me}{\sqrt{4\pi\epsilon_0 m}} \sqrt{r_n} \\
 &= \frac{me}{\sqrt{4\pi\epsilon_0 m}} \sqrt{\frac{\epsilon_0 h^2 n^2}{\pi m e^2}} \\
 &= \frac{h n}{2\pi}.
 \end{aligned} \tag{8.28}$$

Mit  $\hbar = h/(2\pi)$  ergibt sich

$$|\vec{l}| = n \cdot \hbar \text{ mit } n \in \mathbb{N}. \tag{8.29}$$

D.h. der Bahndrehimpuls ist ein ganzzahliges Vielfaches von  $\hbar$ .

### 8.3.1 Alternative Formulierung des Bohrschen Atommodells

Als nächstes wollen wir uns zur besseren Veranschaulichung noch eine zweite gleichwertige Formulierung des Bohrschen Atommodells anschauen. Wir betrachten die Bahnbewegung des Elektrons wiederum klassisch. Die Coulombkraft ist verantwortlich für eine Kreisbewegung und die Bahngeschwindigkeit ist gegeben durch (8.12)

$$v = \frac{e}{\sqrt{4\pi\epsilon_0 m r}}. \tag{8.30}$$

Ebenfalls ist die Gesamtenergie des Elektrons gegeben durch (8.15)

$$E = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r}. \tag{8.31}$$

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, Drehimpuls) 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

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{m} \frac{\sqrt{4\pi\epsilon_0 r m}}{e}. \quad (8.33)$$

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)

$$E_n = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r_n} = -\frac{me^4}{8h^2\epsilon_0^2} \frac{1}{n^2}. \quad (8.36)$$

Gleichsetzen mit der Rydberg-Formulierung (8.17) ergibt in Übereinstimmung mit (8.25) für die Rydbergkonstante

$$R = \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^3 c}. \quad (8.37)$$

Dabei beachten wir das 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

Bevor wir das Bohrsche Atommodell im nächsten Abschnitt vom Wasserstoffatom auf andere wasserstoffähnliche Atome (Ionen) erweitern, noch ein paar allgemeine Bemerkungen zu Elektronenübergängen im Wasserstoffatom:

- 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 tieferliegenden Energieniveau in ein höher liegendes Energieniveau wechselt.
- Bei Emissionsübergängen fällt ein Elektron von einem höherliegenden Energieniveau unter Abgabe eines Photons der Energie  $h\nu$  in ein tieferliegendes 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 Wasserstoffatoms ( $n = 1$ ) 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  $\text{Li}^{++}$  (vgl. Abb. 8.6). Aus dem

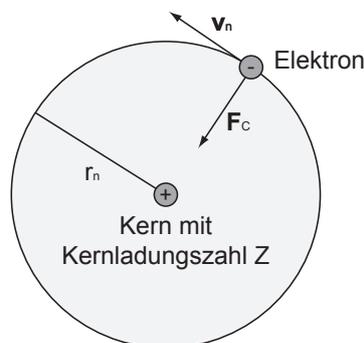


Abb. 8.6: Modell für Ionen mit einem Elektron und beliebiger Kernladungszahl  $Z$ .

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

$$v_n = \sqrt{\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 m r_n}}. \quad (8.39)$$

Die analoge Rechnung wie in Abschnitt 8.3 führt zu folgendem Ausdruck für die Bahnradien  $r_n$  des Elektrons

$$r_n = \frac{n^2 \epsilon_0 h^2}{Z \pi m e^2}. \quad (8.40)$$

Die Gesamtenergie  $E$  ist nach (8.13), (8.14) und (8.15) gegeben durch

$$E_n = E_{\text{kin}} + E_{\text{pot}} = \frac{1}{2} m v_n^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_n}. \quad (8.41)$$

Einsetzen von (8.39) und (8.40) ergibt

$$E_n = -\frac{Z^2 e^4 m}{8\epsilon_0^2 h^2} \cdot \frac{1}{n^2}. \quad (8.42)$$

Zum Abschluss wollen wir noch die Frequenz  $\nu$  der emittierten oder absorbierten Strahlung bei einem Elektronenübergang angeben. 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 wollen diese Mitbewegung des Kerns im Bohr-Modell berücksichtigen. Die dadurch hervorgerufene Korrektur der Rydbergkonstante kann den Unterschied zwischen dem

gemessenen Wert für die Rydberg-Konstante  $R_{\text{H}} = 1.09678 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$  (vgl. 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  $R_{\text{H}}$  übereinstimmt.

Nach dieser Betrachtung können wir folgendes Fazit ziehen: Die Spektren aller Eielektronensysteme (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 Bohr-Modelle 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 Modells

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 Arnold Johannes Wilhelm 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 Drehimpulses 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 Verbindungslinie 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 wollen.

## 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 Grenzbetrachtungen 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, welche wir in späteren Kapiteln kennen lernen werden (vgl. 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. Wir wollen nun auf einige Eigenschaften dieser Atome eingehen:

- 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  $d \sim n^2 e a_0$  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 wollen nun ein Elektronenstoss-Versuch betrachten, in welchem James Franck und Gustav Ludwig Hertz 1914 (unabhängig von optischer Spektroskopie) die Existenz von diskreten Energieniveaus im Atom nachwiesen.

### 8.8.1 Aufbau und Messung

Wir betrachten den Versuchsaufbau in Abb. 8.7. In einer mit Quecksilberdampf (von kleinem Druck) gefüllten Röhre werden von der Glühkathode K Elektronen 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.

Gemessen wird nun der Strom  $I$  im Auffängerkreis als Funktion der Beschleunigungsspannung  $U$ . Das Ergebnis ist in Abb. 8.8 dargestellt. Wir erkennen, 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

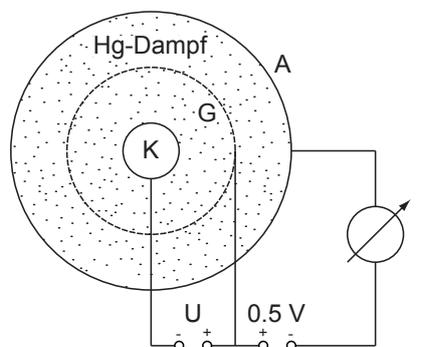


Abb. 8.7: Aufbau des Franck-Hertz-Experiments.

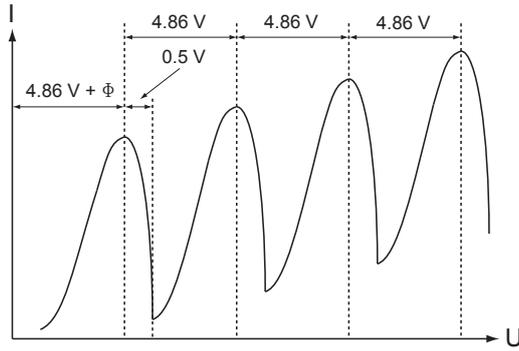


Abb. 8.8: Messkurve des Frank-Hertz-Experiments: Auffängerstrom  $I$  als Funktion der Beschleunigungsspannung  $U$ .

kinetische Energie  $mv^2/2$  des Elektrons  $4.86 \text{ eV}$  übersteigt, werden inelastische Stöße möglich. Dabei handelt es sich aber um besondere inelastische Stöße: Der Energieverlust des Elektrons beträgt jedes Mal ziemlich genau  $4.86 \text{ eV}$ . Da das Massenverhältnis der Stösspartner 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 Stösselektrons wird in der Elektronenhülle des Quecksilberatoms gespeichert. Die kinetische Energie des Elektrons 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 wollen noch etwas genauer auf die charakteristische Form der Messkurve eingehen. Der erste Abfall des Auffängerstroms wird bei der Beschleunigungsspannung  $U = 4.86 \text{ V} + \phi$  beginnen, wobei  $e\phi$  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  $0.5 \text{ V}$  beträgt, so vermag es noch gegen die Gegenspannung von  $0.5 \text{ V}$  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 jedesmal die Energie von  $4.86 \text{ eV}$  verliert folgen die Maxima bzw. Abfälle der  $I(U)$ -Kurve in Abständen von  $4.86 \text{ V}$  aufeinander.

Wir schliessen aus diesen Beobachtungen, dass die Elektronenhülle eines Quecksilberatoms Energie nur in diskreten Quanten von  $4.86 \text{ eV}$  aufnehmen kann. Dies ist ein weiterer unabhängiger Hinweis auf das Vorhandensein von diskreten Energieniveaus in Atomen. In diesem Experiment wird das Quecksil-

beratom 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  $E = 4.86$  eV bzw.  $\lambda = 2536$  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  $10^{-8}$  s unter Emission eines Photons der Energie  $h\nu = 4.86$  eV in den Grundzustand zurückfallen. Die Wellenlänge des emittierten Lichts ist gegeben durch  $\lambda = 2536$  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

Wir behandeln zum Abschluss dieses Kapitels die Absorption und Emission von elektromagnetischer Strahlung durch Atome. Diese Prozesse werden durch die sogenannten Einstein-Koeffizienten beschrieben. Im thermischen Gleichgewicht erlauben sie eine alternative Herleitung der Planckschen Strahlungsformel (5.26), die wir bereits in Kapitel 5 kennengelernt haben.

Zur Herleitung der Planckschen Strahlungsformel betrachten wir  $N$  Atome im thermischen Gleichgewicht mit einem elektromagnetischen Strahlungsfeld der spektralen Energiedichte  $u(\nu)$  bei einer Temperatur  $T$ . Desweiteren 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 tieferliegende Energieniveau  $E_i$  fällt. Dementsprechend wird dieser Vorgang **spontane Emission** genannt.<sup>2</sup>

<sup>2</sup>Wir werden in einem späteren Kapitel lernen, dass diese spontane Emission durch die Wechselwirkung des Dipolmoments des Atoms mit den Vakuumfluktuationen des elektromagnetischen Felds hervorgerufen wird.

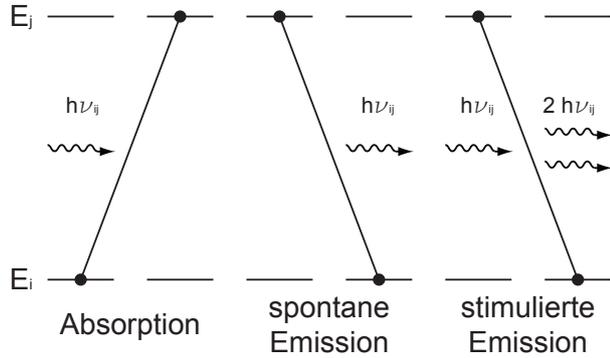


Abb. 8.9: Absorption, spontane und stimulierte Emission illustriert in einem Energiediagramm eines Atoms mit den Energielevels  $E_i$  und  $E_j$ .

- 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 stimulierte 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:

- 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 durch

$$dN_{ij} = N_i B_{ij} u(\nu_{ij}) dt, \tag{8.53}$$

wobei  $B_{ij}$  der *Einsteinsche B-Koeffizient* ist und für die Wahrscheinlichkeit steht, dass ein Atom ein Photon der Frequenz  $\nu_{ij}$  absorbiert.

- 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

$$dN_{ji} = N_j (A_{ji} + B_{ji} u(\nu_{ij})) dt. \tag{8.54}$$

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 leicht 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

$$\frac{dN_i}{dt} = N_j(A_{ji} + B_{ji}u(\nu_{ij})) - N_i B_{ij}u(\nu_{ij}), \quad (8.57)$$

$$\frac{dN_j}{dt} = N_i B_{ij}u(\nu_{ij}) - N_j(A_{ji} + B_{ji}u(\nu_{ij})). \quad (8.58)$$

Der zeitliche Verlauf von  $N_i$  und  $N_j$  ist für zwei verschiedene Temperaturen in Abb. 8.10 dargestellt.

Im thermischen Gleichgewicht streben die Anzahl Atome  $N_i$  und  $N_j$  in den Zuständen  $E_i$  und  $E_j$  gegen einen konstanten Wert, d.h. die Ableitungen  $dN_i/dt$  und  $dN_j/dt$  verschwinden. Daraus folgt

$$N_j(A_{ji} + B_{ji}u(\nu_{ij})) = N_i B_{ij}u(\nu_{ij}). \quad (8.59)$$

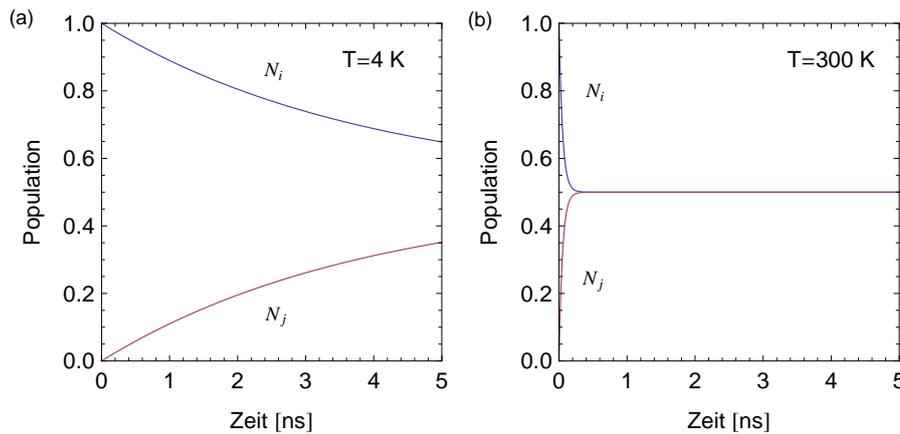


Abb. 8.10: Die Anzahl Atome  $N_i$  und  $N_j$  in den Zuständen  $E_i$  und  $E_j$  als Funktion der Zeit für die Temperaturen (a)  $T = 4$  K und (b)  $T = 300$  K. Als Anfangszustände haben wir jeweils  $N_i = 1$  und  $N_j = 0$  gewählt.

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 Energiedicht  $u(\nu_{ij})$  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

$$u(\nu_{ij}) = \frac{A_{ji} k_B T}{B_{ji} h\nu_{ij}}. \quad (8.69)$$

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 die Plancksche Strahlungsformel (5.26), die wir bereits in Kapitel 5 kennengelernt haben, hergeleitet aus den Prozessen der Absorption und Emission von elektromagnetischer Strahlung in einem Atom der Übergangsfrequenz  $\nu_{ij}$ .



## 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 semiklassischer 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, 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 wollen wir uns nun mit den wichtigen Aspekten des Formalismus der Quantenmechanik beschäftigen. 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 (vgl. Kapitel 6). Wir werden uns dabei zunächst auf die quantenmechanischen Eigenschaften der Dynamik einzelner Teilchen (Massepunkte) in einer Dimension, beschrieben durch die Ortskoordinate  $x$  und den Impuls  $p$ , beschränken.

## 9.1 Das erste Postulat: Wellenfunktionen

Wir beginnen mit dem ersten Postulat der Quantenmechanik. Zur Formulierung benötigen wir die folgende Definition.

**Definition 9.1** Eine Funktion  $f(x, t)$  heisst **quadratisch integabel**, 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 integablen Funktionen wird mit  $L^2$  bezeichnet.

**Postulat 1** Zu einem Teilchen (Massepunkt) gehört eine eindeutige, quadratisch integable, 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 integabel 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  $\psi$  bestimmt ist. Somit sind alle Informationen über die quantenmechanischen Eigenschaften eines Teilchens in  $\psi$  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

$$\langle f(x, t) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x, t)f(x, t)\psi(x, t)dx \quad (9.3)$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} \underbrace{f(x, t)}_{\text{Funktionswert}} \underbrace{\psi^*(x, t)\psi(x, t)dx}_{\text{Wahrscheinlichkeit für das Auftreten des Funktionswerts}} \quad (9.4)$$

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

Wir kommen nun zu einem Beispiel zur Veranschaulichung des ersten Postulats. Wir betrachten ein Teilchen in einem eindimensionalen Potentialtopf (vgl. 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

$$\psi(x, t) = Ae^{i(px-Et)/\hbar}. \quad (9.6)$$

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

$$\psi(x, t) = \left( Ae^{ipx/\hbar} + Be^{-ipx/\hbar} \right) e^{-iEt/\hbar}. \quad (9.8)$$

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

$$\psi(0, t) = \psi(L, t) = 0. \quad (9.9)$$

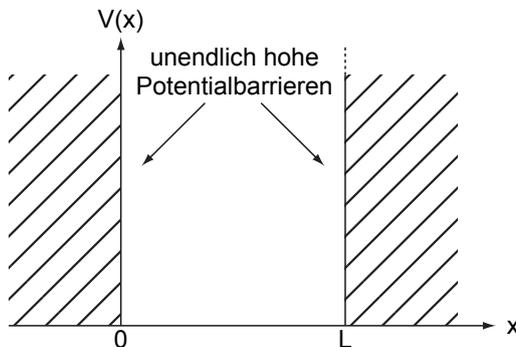


Abb. 9.1: Das Potential  $V(x)$  in Abhängigkeit von  $x$  für ein Teilchen im Potentialtopf.

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

$$\psi_n(x, t) = \begin{cases} 2iA \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right) e^{-iE_n t/\hbar}, & 0 \leq x \leq L, \\ 0, & \text{sonst.} \end{cases} \quad (9.12)$$

Zur Bestimmung der Konstanten  $A$  ziehen wir nun die Normierungsbedingung (9.2) heran. Wir erhalten

$$\begin{aligned} 1 &= \int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^*(x, t) \psi_n(x, t) dx \\ &= 4A^2 \int_0^L \sin^2\left(\frac{n\pi}{L}x\right) dx \\ &= 4A^2 \left( \frac{x}{2} - \frac{\sin\left(\frac{2n\pi}{L}x\right)}{4n\pi/L} \right) \Big|_0^L \\ &= 2A^2 L. \end{aligned} \quad (9.13)$$

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

$$\psi_n(x, t) = \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{L}} i \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right) e^{-iE_n t/\hbar}, & 0 \leq x \leq L, \\ 0, & \text{sonst.} \end{cases} \quad (9.14)$$

In der Abb. 9.2 sind die Wellenfunktionen  $\psi_n(x, t)$  und die entsprechenden Wahrscheinlichkeitsdichten  $|\psi_n(x, t)|^2$  für die Zustände  $n = 1, 2, 3$  skizziert.

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.

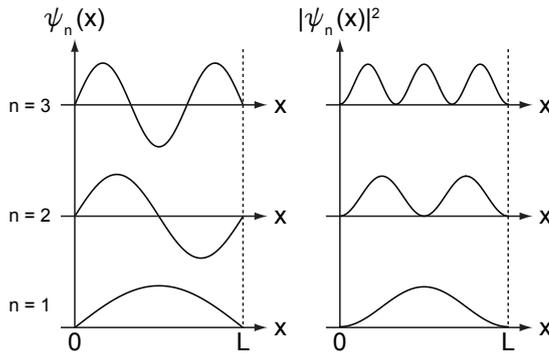


Abb. 9.2: Die Wellenfunktionen  $\psi_n(x, t)$  und die entsprechenden Wahrscheinlichkeitsdichten  $|\psi_n(x, t)|^2$  für die Zustände  $n = 1, 2, 3$  für ein Teilchen im Potentialtopf.

### 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 Sinne 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**

$$\int_{-\infty}^{\infty} \phi^*(p, t)\phi(p, t)dp = 1. \tag{9.15}$$

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  $g(x, t)$  ist für einen bestimmten Zeitpunkt  $t$  gegeben durch

$$\langle g(p, t) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \phi^*(p, t)g(p, t)\phi(p, t)dp \tag{9.16}$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} \underbrace{g(p, t)}_{\text{Funktionswert}} \underbrace{\phi^*(p, t)\phi(p, t)dp}_{\text{Wahrscheinlichkeit für das Auftreten des Funktionswerts}} \tag{9.17}$$

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 wollen wir untersuchen, 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 (vgl. Abschnitt 6.4)

$$\psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} A(k) e^{i(kx - \omega t)} dk = \frac{e^{-i\omega t}}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} A(k) e^{ikx} dk. \quad (9.18)$$

Der Faktor  $e^{i\omega t}$  ist hier ein nichtrelevanter Phasenfaktor (physikalisch ist nur  $\psi^*(x, t)\psi(x, t)$  entscheidend). Wir schreiben daher

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} A(k) e^{ikx} dk, \quad (9.19)$$

wobei  $A(k)$  durch die entsprechende Fouriertransformierte gegeben ist

$$A(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \psi(x) e^{-ikx} dx. \quad (9.20)$$

Mit der de Broglie-Beziehung  $p = \hbar k$  folgt damit, dass auch die Wellenfunktionen im Orts- bzw. Impulsraum  $\psi(x)$  und  $\phi(p)$  durch eine Fouriertransformation miteinander verbunden sind. Es gilt

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} \phi(p) e^{ipx/\hbar} dp, \quad (9.21)$$

$$\phi(p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} \psi(x) e^{-ipx/\hbar} dx. \quad (9.22)$$

## 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 Drehimpulses 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.

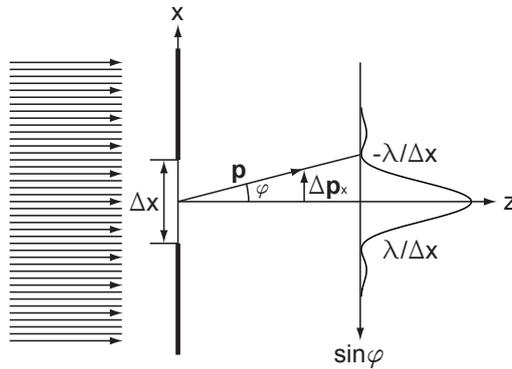


Abb. 9.3: Die Beugung einer Materiewelle am Spalt.

### 9.2.1 Beispiel: Beugung einer Materiewelle am Spalt

Wir betrachten die in Abb. 9.3 skizzierte Anordnung: Ein Teilchenstrom bewegt sich von links auf einen Spalt der Breite  $\Delta x$  zu. Der Spalt sei bei  $z = 0$  positioniert. 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

$$-\frac{\lambda}{\Delta x} < \sin \varphi < \frac{\lambda}{\Delta x}. \quad (9.23)$$

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

$$\frac{\Delta p_x}{p} = \frac{\lambda}{\Delta x}. \quad (9.24)$$

Mit der de Broglie-Beziehung  $\lambda = h/p$  erhalten wir

$$\Delta p_x \Delta x = h. \quad (9.25)$$

Berücksichtigt man die Tatsache, dass einige Teilchen auch in die Nebenmaxima fallen, so wird aus der Gleichung eine Ungleichung

$$\Delta p_x \Delta x > h. \quad (9.26)$$

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

$$\Delta f = \sqrt{\langle (f - \langle f \rangle)^2 \rangle} = \sqrt{\langle f^2 \rangle - \langle f \rangle^2}. \quad (9.27)$$

Wir wenden diese Definition 9.4 auf ein Teilchen an, dessen Zustand durch eine reelle Wellenfunktion  $\psi(x)$  beschrieben ist.  $\psi(x)$  ist so beschaffen, dass die Wahrscheinlichkeitsdichte  $|\psi(x)|^2$  des Teilchens einer Gaussverteilung entspricht

$$|\psi(x)|^2 = \frac{1}{a\sqrt{2\pi}} e^{-x^2/(2a^2)} \quad (9.28)$$

und somit ein Wellenpaket der charakteristischen Breite  $a$  formt. Diese Funktion ist normiert, d.h. es gilt

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x)|^2 dx = 1. \quad (9.29)$$

Für den Erwartungswert  $\langle x \rangle$  der Ortskoordinate erhalten wir

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi(x)^* x \psi(x) dx = \int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x)|^2 x dx = 0, \quad (9.30)$$

d.h.  $\psi(x)$  beschreibt ein Teilchen, das sich im Mittel bei  $x = 0$  aufhält. Damit ergibt sich für die Unschärfe  $\Delta x$  der Ortskoordinate

$$\begin{aligned} \Delta x &= \sqrt{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2} \\ &= \sqrt{\langle x^2 \rangle} = \sqrt{\int_{-\infty}^{\infty} \psi(x)^* x^2 \psi(x) dx} \\ &= \sqrt{\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x)|^2 x^2 dx} \\ &= a. \end{aligned} \quad (9.31)$$

$\Delta x$  entspricht also gerade der Breite der Gaussverteilung.

Um die Eigenschaften der Impulsverteilung des Teilchens zu bestimmen, berechnen wir die Wellenfunktion  $\phi(p)$  in der Impulsraumdarstellung. Mit Hilfe der Fouriertransformation (9.21) erhalten wir

$$\begin{aligned} \phi(p) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} \psi(x) e^{-ipx/\hbar} dx \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \frac{1}{\sqrt{a\sqrt{2\pi}}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2/(4a^2)} e^{-ipx/\hbar} dx, \end{aligned} \quad (9.32)$$

Die Ausführung der Integration liefert

$$\phi(p) = \left( \frac{2a}{\hbar\sqrt{2\pi}} \right)^{1/2} e^{-a^2 p^2 / \hbar^2}. \quad (9.33)$$

Damit ergibt sich für die Wahrscheinlichkeitsdichte  $|\phi(p)|^2$  im Impulsraum

$$|\phi(p)|^2 = \frac{2a}{\hbar\sqrt{2\pi}} e^{-2a^2 p^2 / \hbar^2}. \quad (9.34)$$

Der Erwartungswert nimmt den Wert  $\langle p \rangle = 0$  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 (9.31) 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 (vgl. 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 Werner Heisenberg, wie sie 1927 aufgestellt wurde. Wir schreiben sie hier für die Ortskoordinate  $x$  und die Impulskomponente  $p_x$

$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{1}{2} \hbar. \quad (9.37)$$

Für die allgemeine Formulierung und die Herleitung sei auf weiterführende Literatur [10] 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  $\phi(p)$  im Impulsraum beschreiben, so lässt sich der Erwartungswert des Impulses  $\langle p \rangle$  einfach als Mittelwert von  $p$  zur Wellenfunktion  $\phi(p)$  berechnen

$$\langle p \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \phi^*(p) p \phi(p) dp. \quad (9.39)$$

Wenn der Zustand des Teilchens aber durch die Wellenfunktion  $\psi(x)$  im Ortsraum beschrieben wird, so muss folgender Erwartungswert

$$\langle p \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x) p \psi(x) dx, \quad (9.40)$$

berechnet werden.

Hier stellt sich nun die Frage in welchem Zusammenhang der Impuls  $p$  des Teilchens mit der Wellenfunktion  $\psi(x)$  steht. Zur Lösung des Problems gehen wir von der Impulsraumdarstellung aus und gehen dann durch die Fouriertransformation auf die Ortsraumdarstellung über. In einem ersten Schritt setzen wir für  $\phi(p)$  in (9.39) die Fouriertransformierte ein

$$\langle p \rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} \phi^*(p) p \int_{-\infty}^{\infty} \psi(x) e^{-ipx/\hbar} dx dp. \quad (9.41)$$

Wir schreiben das Integral über  $x$  mittels partieller Integration um

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi(x) e^{-ipx/\hbar} dx = \underbrace{-\psi(x) \frac{\hbar}{ip} e^{-ipx/\hbar}}_{=0} \Big|_{-\infty}^{\infty} + \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial \psi(x)}{\partial x} \frac{\hbar}{ip} e^{-ipx/\hbar} dx. \quad (9.42)$$

Der erste Summand verschwindet, da  $\psi(x)$  quadratisch integrierbar (normierbar) ist und somit insbesondere im Unendlichen gegen null strebt. Einsetzen in (9.41) und Umformen liefert

$$\begin{aligned} \langle p \rangle &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \phi^*(p) \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi(x)}{\partial x} e^{-ipx/\hbar} dx dp \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \underbrace{\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} \phi^*(p) e^{-ipx/\hbar} dp}_{=\psi^*(x)} \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi(x)}{\partial x} dx \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x) \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \psi(x) dx. \end{aligned} \quad (9.43)$$

Wir kommen somit zu folgendem Schluss:

In der Ortsraumdarstellung, in der der Zustand eines Teilchens durch die Wellenfunktion  $\psi(x)$  beschrieben ist, wird der Erwartungswert des Impulses  $p$  berechnet, indem man in (9.40) den Impuls  $p$  durch den Impulsoperator

$$\hat{p} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \quad (9.44)$$

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 Fouriertransformation in die Impulsraumdarstellung

$$\begin{aligned} \langle x \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x) x \psi(x) dx \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x) x \int_{-\infty}^{\infty} \phi(p) e^{ipx/\hbar} dp dx. \end{aligned} \quad (9.45)$$

Partielle Integration für das Integral über  $p$  liefert

$$\int_{-\infty}^{\infty} \phi(p) e^{ipx/\hbar} dp = \underbrace{\phi(p) \frac{\hbar}{ix} e^{ipx/\hbar} \Big|_{-\infty}^{\infty}}_{=0} - \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial \phi(p)}{\partial p} \frac{\hbar}{ix} e^{ipx/\hbar} dp. \quad (9.46)$$

Der erste Summand verschwindet, da auch  $\phi(p)$  quadratisch integrierbar (normierbar) ist und somit insbesondere im Unendlichen gegen null strebt. Einsetzen in (9.45) und Umformen liefert

$$\begin{aligned} \langle x \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x) e^{ipx/\hbar} dx}_{=\phi^*(p)} \left( -\frac{\hbar}{i} \right) \frac{\partial \phi(p)}{\partial p} dp \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \phi^*(p) i\hbar \frac{\partial}{\partial p} \phi(p) dp. \end{aligned} \quad (9.47)$$

Wir fassen zusammen:

In der Impulsraumdarstellung, in der der Zustand eines Teilchens durch die Wellenfunktion  $\phi(p)$  beschrieben ist, wird der Erwartungswert der Ortskoordinate  $x$  berechnet, indem man die Ortskoordinate  $x$  in

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \phi^*(p) x \phi(p) dp \quad (9.48)$$

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 Impulsdarstellung 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

$$\langle p^n \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x) \left( \frac{\hbar}{i} \right)^n \frac{\partial^n}{\partial x^n} \psi(x) dx \quad (9.50)$$

und entsprechend für den Erwartungswert von Potenzen von  $x$  in der Impulsraumdarstellung

$$\langle x^n \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \phi^*(p) (i\hbar)^n \frac{\partial^n}{\partial p^n} \phi(p) dp. \quad (9.51)$$

### 9.3.2 Weitere wichtige Operatoren in Ortsraumdarstellung

Nachdem wir nun die Operatoren für die Ortskoordinate  $x$  und den Impuls  $p$  in Orts- und Impulsraumdarstellung kennengelernt haben, betrachten wir weitere Beispiele von Operatoren. Wir beschränken uns dabei 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

Ortsraumdarstellung	Impulsraumdarstellung
$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x) x \psi(x) dx$	$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \phi^*(p) i\hbar \frac{\partial}{\partial p} \phi(p) dp$
$\langle p \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x) \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \psi(x) dx$	$\langle p \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \phi^*(p) p \phi(p) dp$

Tab. 9.1: Berechnungen der Erwartungswerte für die Ortskoordinate  $x$  und den Impuls  $p$  in Orts- und Impulsraumdarstellung.

für den Ortsoperator  $\hat{r}$  die folgende einfache Darstellung

$$\hat{r} = \begin{pmatrix} \hat{x} \\ \hat{y} \\ \hat{z} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}. \quad (9.52)$$

### 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  $\hat{p} = (\hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{p}_z)$  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

$$\langle p_x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x, y, z) \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \psi(x, y, z) dx dy dz, \quad (9.56)$$

$$\langle p_y \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x, y, z) \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y} \psi(x, y, z) dx dy dz, \quad (9.57)$$

$$\langle p_z \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x, y, z) \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z} \psi(x, y, z) dx dy dz. \quad (9.58)$$

### Der Hamiltonoperator

Aus der klassischen Mechanik ist die Hamiltonfunktion  $H$  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 *Hamiltonoperator*  $\hat{H}$  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  $V(x, y, z)$ . 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 Hamiltonfunktion  $H$  lautet somit

$$H = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + V(x, y, z). \quad (9.63)$$

Den entsprechenden Hamiltonoperator  $\hat{H}$  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 Hamiltonoperator  $\hat{H}$

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} \left( \frac{\hbar}{i} \right)^2 \underbrace{\left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)}_{=\Delta} + V(x, y, z), \quad (9.64)$$

wobei  $\Delta$  den *Laplace-Operator* bezeichnet. Die potentielle Energie  $V(x, y, z)$  ist kein Differentialoperator, da sie die Impulskomponenten nicht enthält. Sie wirkt als Faktor.

Der Erwartungswert der Hamiltonfunktion  $H$  ist gegeben durch

$$\begin{aligned} \langle H \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x, y, z) \hat{H} \psi(x, y, z) dx dy dz \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x, y, z) \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(x, y, z) \right) \psi(x, y, z) dx dy dz. \end{aligned} \quad (9.65)$$

### Der Drehimpulsoperator

Der (klassische) Drehimpulsvektor  $\vec{L}$  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 Drehimpulsoperator 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 (vgl. Kapitel 11). Es zeigt sich, dass diese Bewegung eines Teilchens im

Zentralpotential einfachheitshalber in Kugelkoordinaten behandelt wird. Aus diesem Grund geben wir hier den Drehimpulsoperator zusätzlich auch in Kugelkoordinaten an. Man erhält für den Drehimpulsoperator  $\hat{L}$  in Kugelkoordinaten

$$\hat{L} = \begin{pmatrix} \hat{L}_x \\ \hat{L}_y \\ \hat{L}_z \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{i} \begin{pmatrix} -\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \vartheta} - \frac{\cos \vartheta \cos \varphi}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \\ \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \vartheta} - \frac{\cos \vartheta \sin \varphi}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \\ \frac{\partial}{\partial \varphi} \end{pmatrix}. \quad (9.68)$$

Wir beweisen die Richtigkeit dieses Ausdrucks indem wir auf die kartesischen Koordinaten zurückrechnen. Die Umrechnung zwischen kartesischen Koordinaten und Kugelkoordinaten lautet (vgl. Abb. 9.4)

$$x = r \sin \vartheta \cos \varphi, \quad (9.69)$$

$$y = r \sin \vartheta \sin \varphi, \quad (9.70)$$

$$z = r \cos \vartheta. \quad (9.71)$$

i) Für die x-Komponente des Drehimpulsoperators  $\hat{L}_x$  gilt

$$\begin{aligned} \hat{L}_x \psi &= \frac{\hbar}{i} \left( -\sin \varphi \frac{\partial \psi}{\partial \vartheta} - \frac{\cos \vartheta \cos \varphi}{\sin \vartheta} \frac{\partial \psi}{\partial \varphi} \right) \\ &= \frac{\hbar}{i} \left( -\sin \varphi \left( \frac{\partial \psi}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial \vartheta} + \frac{\partial \psi}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial \vartheta} + \frac{\partial \psi}{\partial z} \frac{\partial z}{\partial \vartheta} \right) \right. \\ &\quad \left. - \frac{\cos \vartheta \cos \varphi}{\sin \vartheta} \left( \frac{\partial \psi}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial \varphi} + \frac{\partial \psi}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial \varphi} + \frac{\partial \psi}{\partial z} \frac{\partial z}{\partial \varphi} \right) \right) \\ &= \frac{\hbar}{i} \left( -\sin \varphi \left( \frac{\partial \psi}{\partial x} r \cos \vartheta \cos \varphi + \frac{\partial \psi}{\partial y} r \cos \vartheta \sin \varphi - \frac{\partial \psi}{\partial z} r \sin \vartheta \right) \right. \\ &\quad \left. - \frac{\cos \vartheta \cos \varphi}{\sin \vartheta} \left( -\frac{\partial \psi}{\partial x} r \sin \vartheta \sin \varphi + \frac{\partial \psi}{\partial y} r \sin \vartheta \cos \varphi + 0 \right) \right) \\ &= \frac{\hbar}{i} \left( -\frac{\partial \psi}{\partial y} \underbrace{(r \cos \vartheta \sin^2 \varphi + r \cos \vartheta \cos^2 \varphi)}_{=z} + \frac{\partial \psi}{\partial z} \underbrace{r \sin \vartheta \sin \varphi}_{=y} \right) \\ &= \frac{\hbar}{i} \left( y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \psi. \quad (9.72) \end{aligned}$$

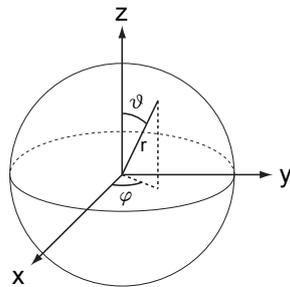


Abb. 9.4: Illustration der Kugelkoordinaten.

ii) Für die y-Komponente des Drehimpulsoperators  $\hat{L}_y$  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 Drehimpulsoperators  $\hat{L}_z$  gilt

$$\begin{aligned}
\hat{L}_z\psi &= \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial\varphi} \psi \\
&= \frac{\hbar}{i} \left( \frac{\partial\psi}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial\varphi} + \frac{\partial\psi}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial\varphi} + \frac{\partial\psi}{\partial z} \frac{\partial z}{\partial\varphi} \right) \\
&= \frac{\hbar}{i} \left( -\frac{\partial\psi}{\partial x} \underbrace{r \sin\vartheta \sin\varphi}_{=y} + \frac{\partial\psi}{\partial y} \underbrace{r \sin\vartheta \cos\varphi}_{=x} \right) \\
&= \frac{\hbar}{i} \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi. \tag{9.74}
\end{aligned}$$

Diese Ausdrücke stimmen mit (9.67) überein, womit die Richtigkeit von (9.68) bewiesen ist.

### Bemerkung

Das Plancksche Wirkungsquantum  $\hbar$  hat die Dimension des Drehimpulses. In der Quantenmechanik wird deshalb der Drehimpuls oft in Einheiten von  $\hbar$  angegeben, sodass in den Formeln für den Drehimpuls 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	$\vec{r} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$	$\hat{r} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$
Impulsvektor	$\vec{p} = \begin{pmatrix} p_x \\ p_y \\ p_z \end{pmatrix}$	$\hat{p} = \frac{\hbar}{i} \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x} \\ \frac{\partial}{\partial y} \\ \frac{\partial}{\partial z} \end{pmatrix}$
Hamiltonfunktion	$H = E = \frac{p^2}{2m} + V(x, y, z)$	$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(x, y, z)$
Drehimpulsvektor	$\vec{L} = \begin{pmatrix} yp_z - zp_y \\ zp_x - xp_z \\ xp_y - yp_x \end{pmatrix}$	$\hat{L} = \frac{\hbar}{i} \begin{pmatrix} y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \\ z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \\ x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \end{pmatrix}$

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  $\psi \in L^2$  gilt

$$\hat{F}\psi = \varphi \in L^2. \quad (9.75)$$

Dabei bezeichnet  $L^2$  den Raum der quadratisch integrierbaren Funktionen (vgl. Definition 9.1).

Wir gehen nun auf einige Eigenschaften quantenmechanischer Operatoren ein.

### 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

$$\hat{F}(\psi_1 + \psi_2) = \hat{F}\psi_1 + \hat{F}\psi_2, \hat{F}(c\psi) = c\hat{F}\psi \text{ mit } c \in \mathbb{C}. \quad (9.76)$$

### 2. Distributivgesetz

Quantenmechanische Operatoren erfüllen zudem das Distributivgesetz.

**Definition 9.7** Seien  $\hat{F}$  und  $\hat{G}$  zwei Operatoren, so lautet das *Distributivgesetz*

$$(\hat{F} + \hat{G})\psi = \hat{F}\psi + \hat{G}\psi. \quad (9.77)$$

### 3. Assoziativgesetz

Quantenmechanische Operatoren erfüllen ebenfalls das Assoziativgesetz.

**Definition 9.8** Seien  $\hat{F}$  und  $\hat{G}$  zwei Operatoren, so lautet das **Assoziativgesetz**

$$(\hat{F}\hat{G})\psi = \hat{F}(\hat{G}\psi). \quad (9.78)$$

#### 4. Kommutativgesetz

Jedoch kommutieren quantenmechanische Operatoren 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

$$[\hat{F}, \hat{G}] = \hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F}. \quad (9.79)$$

Mit Hilfe dieser Definition 9.9 formulieren wir das Kommutativgesetz.

**Definition 9.10** Zwei Operatoren  $\hat{F}$  und  $\hat{G}$  **kommutieren** falls der Kommutator verschwindet, d.h.

$$[\hat{F}, \hat{G}] = 0. \quad (9.80)$$

Ist der Kommutator ungleich null, so kommutieren die beiden Operatoren nicht.

Wir betrachten dazu einige Beispiele. Als erstes betrachten wir die zu den Funktionen  $xp_x$  und  $p_x x$  gehörenden Operatoren  $\hat{x}\hat{p}_x$  und  $\hat{p}_x\hat{x}$  in der Ortsraumdarstellung. Es gilt

$$\hat{x}\hat{p}_x\psi = x\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\psi}{\partial x}, \quad (9.81)$$

$$\hat{p}_x\hat{x}\psi = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}(x\psi) = \frac{\hbar}{i}\left(\psi + x\frac{\partial\psi}{\partial x}\right). \quad (9.82)$$

Damit folgt

$$(\hat{x}\hat{p}_x - \hat{p}_x\hat{x})\psi = i\hbar\psi. \quad (9.83)$$

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

$$[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar. \quad (9.84)$$

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 (9.84) ganz allgemein für kanonisch konjugierte Variablen gilt.

Im Gegensatz gibt es auch Operatoren, deren Kommutator verschwindet. Zum Beispiel gilt für die Operatoren  $\hat{x}$  und  $\hat{p}_y$  in der Ortsraumdarstellung

$$[\hat{x}, \hat{p}_y] \psi = (\hat{x}\hat{p}_y - \hat{p}_y\hat{x}) \psi = x \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial y} - \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y} (x\psi) = 0. \quad (9.85)$$

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 bestimmbar. 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 Beugungserscheinungen 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.

Wir behandeln noch ein weiteres Beispiel, das zeigt, dass nicht nur Operatoren, die kanonisch konjugierten Variablen entsprechen, nicht kommutieren. Es zeigt sich, dass die Operatoren der verschiedenen Komponenten des Drehimpulses nicht kommutieren. Für den Kommutator der Operatoren  $\hat{L}_x$  und  $\hat{L}_y$  erhält man

$$\begin{aligned} [\hat{L}_x, \hat{L}_y] \psi &= \frac{\hbar^2}{i^2} \left( \left( y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \left( z \frac{\partial \psi}{\partial x} - x \frac{\partial \psi}{\partial z} \right) \right. \\ &\quad \left. - \left( z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \left( y \frac{\partial \psi}{\partial z} - z \frac{\partial \psi}{\partial y} \right) \right) \\ &= \frac{\hbar^2}{i^2} \left( \left( yz \frac{\partial^2 \psi}{\partial z \partial x} + y \frac{\partial \psi}{\partial y} - xy \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + xy \frac{\partial^2 \psi}{\partial y \partial z} \right) \right. \\ &\quad \left. - \left( zy \frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial z} - z^2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial y} - xy \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + xz \frac{\partial^2 \psi}{\partial z \partial y} + x \frac{\partial \psi}{\partial y} \right) \right) \\ &= \frac{\hbar^2}{i^2} \left( y \frac{\partial \psi}{\partial x} - x \frac{\partial \psi}{\partial y} \right) \\ &= i\hbar \hat{L}_z \psi. \end{aligned} \quad (9.86)$$

Analog ergibt sich

$$[\hat{L}_y, \hat{L}_z] = i\hbar \hat{L}_x, \quad (9.87)$$

$$[\hat{L}_z, \hat{L}_x] = i\hbar \hat{L}_y. \quad (9.88)$$

Dies bedeutet, dass es nicht möglich ist, dass zwei verschiedene Komponenten des Drehimpulses gleichzeitig beliebig genau bestimmt werden können.

### 5. Reelle Erwartungswerte

Operatoren in der Quantenmechanik haben reelle Erwartungswerte, da physikalisch messbare Größen, sogenannte *Observable*<sup>1</sup>, reell sind. Beispiele für Observable sind Ortskoordinaten, Impuls, Drehimpuls, 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

$$\langle F(x, p) \rangle = \langle F(x, p) \rangle^*, \quad (9.89)$$

d.h. der Erwartungswert muss gleich seinem konjugiert Komplexen sein. Für den Operator  $\hat{F}$  gilt daher

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \hat{F} \psi dx = \int_{-\infty}^{\infty} \psi \hat{F}^* \psi^* dx. \quad (9.90)$$

Operatoren, die diese Bedingung erfüllen, werden nach C. 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

$$\begin{aligned} \langle p_x \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \hat{p}_x \psi dx \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial x} dx \\ &\stackrel{\text{PI}}{=} \underbrace{\frac{\hbar}{i} \psi^* \psi \Big|_{-\infty}^{\infty}}_{=0} - \int_{-\infty}^{\infty} \psi \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi^*}{\partial x} dx \\ &= \langle p_x \rangle^*, \end{aligned} \quad (9.91)$$

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  $F_1 = xp_x$

<sup>1</sup>In anderen Worten: Der Begriff Observable ist ein anderer Ausdruck für eine physikalische Messgröße.

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 „hermitisieren“. In unserem Beispiel ist die Hermitisierung relativ einfach: Der zu  $\hat{F}_1$  und  $\hat{F}_2$  gehörende hermitesche Operator lautet

$$\hat{F} = \frac{1}{2} (\hat{x}\hat{p}_x + \hat{p}_x\hat{x}). \quad (9.92)$$

Im Allgemeinen kann diese Aufgabe der Hermitisierung jedoch relativ kompliziert sein.

## 9.4 Das zweite Postulat: Die Schrödinger-Gleichung

Ist die Wellenfunktion  $\psi$  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  $\psi$  eines Teilchens?

Die Antwort auf diese Frage lieferte Erwin Schrödinger<sup>2</sup> im Jahr 1926:

**Postulat 2** Die Wellenfunktion  $\psi(x, y, z, t)$  ist eine Lösung der Differentialgleichung

$$\hat{H}\psi(x, y, z, t) = i\hbar \frac{\partial \psi(x, y, z, t)}{\partial t}. \quad (9.93)$$

Diese Gleichung wird nach E. 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

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(x, y, z, t) + V(x, y, z, t) \psi(x, y, z, t) = i\hbar \frac{\partial \psi(x, y, z, t)}{\partial t}. \quad (9.94)$$

In der Quantenmechanik tritt die Schrödinger-Gleichung an die Stelle der Newtonschen Bewegungsgleichung der klassischen Mechanik. Wir verdeutlichen diesen Zusammenhang hier an einem Beispiel.

<sup>2</sup>Erwin Schrödinger war Professor der Universität Zürich von 1921 - 1927.

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

$$\frac{d}{dt}p = F = -\frac{\partial V}{\partial x}. \quad (9.95)$$

Die Quantenmechanik erlaubt nur statistische Aussagen in Form von berechneten Erwartungswerten. Demzufolge würde die entsprechende Gleichung in der Quantenmechanik folgende Gestalt annehmen

$$\frac{d}{dt}\langle p \rangle = \left\langle -\frac{\partial V}{\partial x} \right\rangle. \quad (9.96)$$

*Herleitung:*

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}\langle p \rangle &= \frac{d}{dt} \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x, t) \hat{p} \psi(x, t) dx \\ &= \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dt} \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x, t) \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial x} dx \\ &= \frac{\hbar}{i} \int_{-\infty}^{\infty} \left( \frac{\partial \psi^*(x, t)}{\partial t} \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial x} + \psi^*(x, t) \frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial x} \right) dx \end{aligned} \quad (9.97)$$

Die Schrödinger-Gleichung und das konjugiert Komplexe der Schrödinger-Gleichung für unser Beispiel lauten

$$i\hbar \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x, t)}{\partial x^2} + V(x)\psi(x, t), \quad (9.98)$$

$$-i\hbar \frac{\partial \psi^*(x, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi^*(x, t)}{\partial x^2} + V(x)\psi^*(x, t). \quad (9.99)$$

Einsetzen in (9.97) liefert

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}\langle p \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi^*(x, t)}{\partial x^2} + V(x)\psi^*(x, t) \right) \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial x} dx \\ &\quad + \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x, t) \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x, t)}{\partial x^2} - V(x)\psi(x, t) \right) dx \\ &\stackrel{\text{PI}}{=} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial \psi^*(x, t)}{\partial x} \frac{\partial^2 \psi(x, t)}{\partial x^2} dx + \int_{-\infty}^{\infty} V(x)\psi^*(x, t) \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial x} dx \\ &\quad - \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial \psi^*(x, t)}{\partial x} \frac{\partial^2 \psi(x, t)}{\partial x^2} dx - \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x, t) \frac{\partial}{\partial x} (V(x)\psi(x, t)) dx \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} V(x)\psi^*(x, t) \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial x} dx - \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x, t) V(x) \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial x} dx \\ &\quad - \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x, t) \frac{\partial V(x)}{\partial x} \psi(x, t) dx \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x, t) \left( -\frac{\partial V(x)}{\partial x} \right) \psi(x, t) dx \\ &= \left\langle -\frac{\partial V}{\partial x} \right\rangle. \end{aligned} \quad (9.100)$$

### 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

$$\psi(x, t) = Ae^{i(px-Et)/\hbar}. \quad (9.101)$$

Allgemein hat ein stationärer Zustand die Form

$$\psi(x, t) = u(x)e^{-iEt/\hbar}. \quad (9.102)$$

In drei Dimensionen gilt

$$\psi(x, y, z, t) = u(x, y, z)e^{-iEt/\hbar}. \quad (9.103)$$

$E$  ist die totale Energie des Teilchens, welche bei nichtrelativistischer Behandlung die Summe aus kinetischer und potentieller Energie ist

$$E = E_{\text{kin}} + V(x, y, z, t) = \frac{p^2}{2m} + V(x, y, z, t). \quad (9.104)$$

Wir setzen nun den Ansatz (9.103) in die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung (9.93) ein, um herauszufinden, unter welchen Bedingungen sie eine Lösung ist

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\left(u(x, y, z)e^{-iEt/\hbar}\right) + V(x, y, z, t)u(x, y, z)e^{-iEt/\hbar} \\ = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\left(u(x, y, z)e^{-iEt/\hbar}\right). \end{aligned} \quad (9.105)$$

$u(x, y, z)$  ist eine Funktion der Ortskoordinaten allein, sodass

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta u(x, y, z) + V(x, y, z, t)u(x, y, z)\right)e^{-iEt/\hbar} = u(x, y, z)i\hbar\frac{\partial}{\partial t}e^{-iEt/\hbar}. \quad (9.106)$$

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

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta u(x, y, z) + V(x, y, z)u(x, y, z) = Eu(x, y, z). \quad (9.107)$$

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*

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta u(x, y, z) + V(x, y, z)u(x, y, z) = Eu(x, y, z). \quad (9.108)$$

### 9.4.1 Eigenschaften der Lösungen

Wir gehen nun auf die Eigenschaften der Lösungen der Schrödinger-Gleichung in einer Dimension ein. Diese gelten jedoch auch in drei Dimensionen.

#### 1. Normierbarkeit

Bei physikalischen Problemen müssen die Lösungen  $\psi(x, t)$  normierbar sein

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x, t)\psi(x, t)dx < \infty. \quad (9.109)$$

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

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x, t)\psi(x, t)dx = 1. \quad (9.110)$$

Im Fall stationärer Zustände ist  $\psi(x, t) = u(x)e^{-iEt/\hbar}$ , so dass

$$\int_{-\infty}^{\infty} u^*(x)u(x)dx = 1. \quad (9.111)$$

#### 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 Aufenthaltswahrscheinlichkeit und der Impuls eines Teilchens kontinuierlich mit der 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 (vgl. 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. Als erstes betrachten wir die Bewegung eines Teilchens in einem zeitlich und räumlich konstanten Potential. Anschliessend lösen wir das bereits in Abschnitt 9.1.1 besprochene Problem eines Teilchens in einem Potentialtopf. Wir betrachten sowohl den unendlich hohen wie auch den endlich hohen Potentialtopf. Im Anschluss besprechen wir den Tunneleffekt, den wir bei der Behandlung des Rastertunnelmikroskops (vgl. Abb. 7.2.3) kennengelernt haben. Abschliessend folgt eine kurze Diskussion der Bewegung eines Wellenpakets durch einen endlichen Potentialtopf und durch eine endliche Potentialbarriere.

#### 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 (9.108) zur Anwendung

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} u(x) + V_0 u(x) = E u(x). \quad (9.112)$$

Wir wählen den folgenden Ansatz

$$u(x) = e^{ikx}. \quad (9.113)$$

Einsetzen in (9.112) liefert

$$\frac{\hbar^2}{2m} k^2 + V_0 = E. \quad (9.114)$$

Daraus ergibt sich

$$k_{1,2} = \pm \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E - V_0)}. \quad (9.115)$$

Somit nimmt die Funktion  $u(x)$  folgende Form an

$$u(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \text{ mit } k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E - V_0)}. \quad (9.116)$$

Die vollständige Wellenfunktion  $\psi(x, t)$  lautet

$$\psi(x, t) = u(x)e^{-iEt/\hbar} = \left( Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \right) e^{-iEt/\hbar}. \quad (9.117)$$

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

$$\psi(x, t) = Ae^{i(kx - \omega t)} + Be^{i(-kx - \omega t)}. \quad (9.118)$$

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 (9.115) 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

$$\psi(x, t) = Ae^{i(px - Et)/\hbar}. \quad (9.119)$$

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 wollen nun das in Abschnitt 9.1.1 besprochene physikalische Problem eines Teilchens in einem Potentialtopf mit der Schrödinger-Gleichung lösen. 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 (vgl. Abb. 9.1)

$$V(x) = \begin{cases} 0, & 0 \leq x \leq L, \\ \infty, & \text{sonst.} \end{cases} \quad (9.120)$$

Da das Potential zeitunabhängig ist, gilt die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} u(x) + V(x)u(x) = Eu(x). \quad (9.121)$$

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

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} u(x) = Eu(x). \quad (9.122)$$

Wir wählen wieder den Ansatz

$$u(x) = e^{ikx}. \quad (9.123)$$

Einsetzen in 9.122 liefert

$$\frac{\hbar^2}{2m} k^2 = E. \quad (9.124)$$

Daraus ergibt sich

$$k_{1,2} = \pm \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}. \quad (9.125)$$

Somit nimmt die Funktion  $u(x)$  folgende Form an

$$u(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \text{ mit } k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}, \quad (9.126)$$

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>

$$\psi_n(x, t) = u(x)e^{-iE_n t/\hbar} = \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right) e^{-iE_n t/\hbar}, & 0 \leq x \leq L, \\ 0, & \text{sonst,} \end{cases} \quad (9.127)$$

wobei die (diskreten) Energiewerte  $E_n$  gegeben sind durch

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{L}\right)^2 n^2 \text{ mit } n \in \mathbb{N}. \quad (9.128)$$

Die Wellenfunktionen (9.127) 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 (9.127) durchaus sinnvoll, wenn man sie als Grenzfall  $V_0 \rightarrow \infty$  betrachtet.

### Teilchen in endlichem 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

<sup>3</sup>Der Faktor  $i$  ist ein nichtrelevanter Phasenfaktor und wurde deshalb gegenüber der Formulierung (9.14) vernachlässigt.

$$V(x) = \begin{cases} 0, & |x| < a, \\ V_0, & |x| > a, \end{cases} \quad (9.129)$$

welches die Gestalt eines symmetrischen Topfes der Tiefe  $V_0$  hat (vgl. 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 (vgl. Abb. 9.5) für die wir die zeitunabhängige (Potential ist zeitunabhängig) Schrödinger-Gleichung separat lösen.

- In der Region I nimmt das Potential den Wert  $V_0$  an und daher lautet die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} u_I(x) + V_0 u_I(x) = E u_I(x). \quad (9.130)$$

Die Lösung dieser Gleichung ist

$$u_I(x) = A_1 e^{k'x} + A'_1 e^{-k'x} \text{ mit } k' = \sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}}. \quad (9.131)$$

Da die Lösung für  $x \rightarrow -\infty$  endlich sein muss gilt  $A'_1 = 0$  und wir erhalten

$$u_I(x) = A_1 e^{k'x} \text{ mit } k' = \sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}}. \quad (9.132)$$

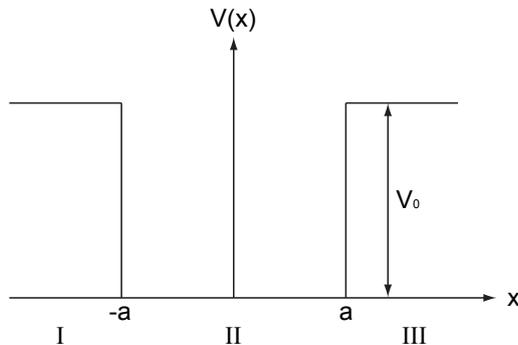


Abb. 9.5: Das Potential  $V(x)$  in Abhängigkeit von  $x$  für ein Teilchen im endlichen Potentialtopf. Die x-Achse wird für die Berechnungen in drei Teilgebiete I, II und III unterteilt.

- In der Region II verschwindet das Potential und daher lautet die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} u_{\text{II}}(x) = E u_{\text{II}}(x). \quad (9.133)$$

Die Lösung dieser Gleichung ist

$$u_{\text{II}}(x) = A_2 e^{ikx} + A'_2 e^{-ikx} \text{ mit } k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}. \quad (9.134)$$

- Analog zu Region I ergibt sich für die Region III die Lösung

$$u_{\text{III}}(x) = A'_3 e^{-k'x} \text{ mit } k' = \sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}}. \quad (9.135)$$

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

$$u_{\text{I}}(-a) = u_{\text{II}}(-a) \rightarrow A_1 e^{-k'a} = A_2 e^{-ika} + A'_2 e^{ika}, \quad (9.136)$$

$$\frac{\partial u_{\text{I}}(-a)}{\partial x} = \frac{\partial u_{\text{II}}(-a)}{\partial x} \rightarrow k' A_1 e^{-k'a} = ik A_2 e^{-ika} - ik A'_2 e^{ika}, \quad (9.137)$$

$$u_{\text{II}}(a) = u_{\text{III}}(a) \rightarrow A_2 e^{ika} + A'_2 e^{-ika} = A'_3 e^{-k'a}, \quad (9.138)$$

$$\frac{\partial u_{\text{II}}(a)}{\partial x} = \frac{\partial u_{\text{III}}(a)}{\partial x} \rightarrow ik A_2 e^{ika} - ik A'_2 e^{-ika} = -k' A'_3 e^{-k'a}. \quad (9.139)$$

In Matrixschreibweise lautet dieses Gleichungssystem

$$\begin{pmatrix} e^{-k'a} & 0 & -e^{-ika} & -e^{ika} \\ k' e^{-k'a} & 0 & -ik e^{-ika} & ik e^{ika} \\ 0 & e^{-k'a} & -e^{ika} & -e^{-ika} \\ 0 & k' e^{-k'a} & ik e^{ika} & -ik e^{-ika} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_1 \\ A'_3 \\ A_2 \\ A'_2 \end{pmatrix} = 0. \quad (9.140)$$

Elementare Zeilenumformungen für lineare Gleichungssysteme liefern

$$\underbrace{\begin{pmatrix} e^{-k'a} & 0 & -e^{-ika} & -e^{ika} \\ 0 & e^{-k'a} & -e^{ika} & -e^{-ika} \\ 0 & 0 & (k' - ik) e^{-ika} & (k' + ik) e^{ika} \\ 0 & 0 & (k' + ik) e^{ika} & (k' - ik) e^{-ika} \end{pmatrix}}_{=M} \begin{pmatrix} A_1 \\ A'_3 \\ A_2 \\ A'_2 \end{pmatrix} = 0. \quad (9.141)$$

Nichttriviale Lösungen ergeben sich für  $\det(M) = 0$ . Daraus ergibt sich

$$\frac{(k' - ik)^2}{(k' + ik)^2} = e^{4ika}. \quad (9.142)$$

Wir unterscheiden hier **zwei Fälle**

$$\frac{k' - ik}{k' + ik} = e^{2ika}, \quad (9.143)$$

$$\frac{k' - ik}{k' + ik} = -e^{2ika} \quad (9.144)$$

die symmetrischen und antisymmetrischen 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 (9.141) schrittweise die weiteren Amplituden. Für  $A_2$  erhalten wir mit (9.143)

$$A_2 = -C \frac{k' + ik}{k' - ik} e^{2ika} = -C. \quad (9.145)$$

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

$$A_3' = \frac{A_2 e^{ika} + A_2' e^{-ika}}{e^{-k'a}} = -C \frac{e^{ika} - e^{-ika}}{e^{-k'a}} = -2iC \sin(ka) e^{k'a}, \quad (9.146)$$

$$A_1 = -A_3' = 2iC \sin(ka) e^{k'a}. \quad (9.147)$$

Die Wellenfunktionen für die drei Bereiche I, II und III nehmen dementsprechend die folgende Form an

$$u_{\text{I}}(x) = 2iC \sin(ka) e^{k'(a+x)}, \quad (9.148)$$

$$u_{\text{II}}(x) = -C e^{ikx} + C e^{-ikx} = -2iC \sin(kx), \quad (9.149)$$

$$u_{\text{III}}(x) = -2iC \sin(ka) e^{k'(a-x)}. \quad (9.150)$$

Die verbleibende Unbekannte  $C$  erhalten wir aus der Normierungsbedingung. Es gilt

$$\begin{aligned} 1 &= \int_{-\infty}^{-a} |u_{\text{I}}(x)|^2 dx + \int_{-a}^a |u_{\text{II}}(x)|^2 dx + \int_a^{\infty} |u_{\text{III}}(x)|^2 dx \\ &= \int_{-\infty}^{-a} 4C^2 \sin^2(ka) e^{2k'(a+x)} dx + \int_{-a}^a 4C^2 \sin^2(kx) dx \\ &\quad + \int_a^{\infty} 4C^2 \sin^2(ka) e^{2k'(a-x)} dx \\ &= \frac{4C^2 \sin^2(ka)}{2k'} + \frac{4C^2}{k} (ka - \sin(ka) \cos(ka)) + \frac{4C^2 \sin^2(ka)}{2k'} \\ &= 4C^2 \left( \frac{\sin^2(ka)}{k'} + \frac{ka - \sin(ka) \cos(ka)}{k} \right). \end{aligned} \quad (9.151)$$

Daraus ergibt sich für die Konstante  $C$

$$C = \frac{1}{2} \left( \frac{\sin^2(ka)}{k'} + \frac{ka - \sin(ka) \cos(ka)}{k} \right)^{-1/2}. \quad (9.152)$$

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 (9.143) um, sodass wir eine transzendente Gleichung erhalten, die wir graphisch lösen können. In einem ersten Schritt ersetzen wir  $k$  und  $k'$  in (9.143) durch die Ausdrücke in (9.132) und (9.134). Wir erhalten somit

$$\begin{aligned} e^{2i\sqrt{2mE}a/\hbar} &= \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)} - i\sqrt{2mE}}{\sqrt{2m(V_0 - E)} + i\sqrt{2mE}} \\ &= \frac{\left(\sqrt{2m(V_0 - E)} - i\sqrt{2mE}\right)^2}{2mV_0} \\ &= 1 - \frac{2E}{V_0} - i\frac{\sqrt{4E(V_0 - E)}}{V_0}. \end{aligned} \quad (9.153)$$

Wir schreiben nun auch die linke Seite der Gleichung als Summe von Real- und Imaginärteil

$$\cos(2\sqrt{2mE}a/\hbar) + i\sin(2\sqrt{2mE}a/\hbar) = 1 - \frac{2E}{V_0} - i\frac{\sqrt{4E(V_0 - E)}}{V_0}. \quad (9.154)$$

Gleichsetzen der Real- und Imaginärteile ergibt folgendes Gleichungssystem

$$\cos(2\sqrt{2mE}a/\hbar) = 1 - \frac{2E}{V_0}, \quad (9.155)$$

$$\sin(2\sqrt{2mE}a/\hbar) = -\frac{\sqrt{4E(V_0 - E)}}{V_0}. \quad (9.156)$$

Wir benützen die Additionstheoreme  $\cos(2x) = 1 - 2\sin^2 x$  und  $\sin(2x) = 2\sin x \cos x$  und erhalten

$$2\sin^2(\sqrt{2mE}a/\hbar) = \frac{2E}{V_0}, \quad (9.157)$$

$$2\sin(\sqrt{2mE}a/\hbar)\cos(\sqrt{2mE}a/\hbar) = -\frac{\sqrt{4E(V_0 - E)}}{V_0}. \quad (9.158)$$

Division von (9.158) durch (9.157) ergibt

$$-\cot(\sqrt{2mE}a/\hbar) = \frac{\sqrt{E(V_0 - E)}}{E}. \quad (9.159)$$

Wir führen nun die Konstant  $\xi \equiv \sqrt{2mV_0}a/\hbar$  ein. Damit ergibt sich das folgende Resultat

$$-\cot(ka) = \frac{\sqrt{\xi^2 - (ka)^2}}{ka} \quad \text{mit } k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}. \quad (9.160)$$

Dies ist die zu Beginn erwähnte transzendente Gleichung, die wir nun graphisch lösen. Dazu setzen wir  $z \equiv ka$  und tragen die Funktionen

$f_1(z) = -\cot z$  und  $f_2 = \sqrt{\xi^2 - z^2}/z$  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

$$\frac{\pi}{2}(2n_a - 1) < \xi < \frac{\pi}{2}(2n_a + 1), \quad (9.161)$$

dann besitzt (9.160) genau  $n_a$  Lösungen. Insbesondere wird daraus ersichtlich, dass antisymmetrische Lösungen nur dann existieren, wenn  $\xi > \pi/2$ , d.h. wenn gilt

$$\frac{2mV_0a^2}{\hbar^2} > \frac{\pi^2}{4}. \quad (9.162)$$

Das Potential  $V_0$  muss also einen minimalen Wert aufweisen. Die  $z$  entsprechenden Energiewerte  $E$  ergeben sich aus

$$E = \frac{z^2 \hbar^2}{2ma^2}. \quad (9.163)$$

## 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 (9.141) schrittweise die weiteren Amplituden. Für  $A_2$  erhalten wir mit (9.144)

$$A_2 = C. \quad (9.164)$$

Wir erhalten also für den Bereich II symmetrische Wellenfunktionen. Daher nennen wir diesen Fall *symmetrisch*. Für  $A'_3$  und  $A_1$  ergibt sich

$$A'_3 = 2C \cos(ka) e^{k'a}, \quad (9.165)$$

$$A_1 = -2C \cos(ka) e^{k'a}. \quad (9.166)$$

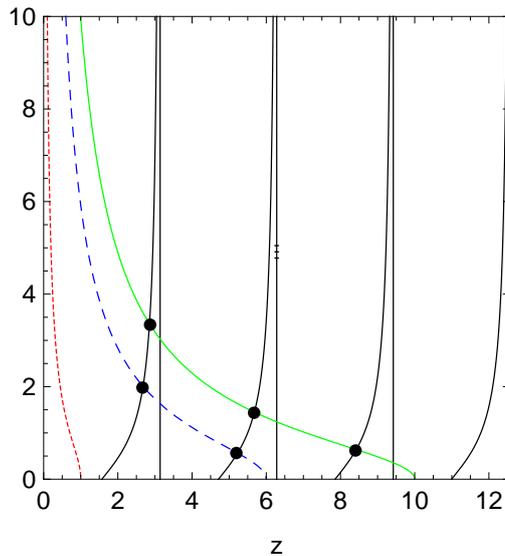


Abb. 9.6: Graphische Lösung der transzendenten Gleichung (9.160) für verschiedene Werte von  $\xi$ . Die Funktion  $f_1$  entspricht der schwarzen durchgezogenen Linie, die Funktion  $f_2$  ist durch die rot gepunktete ( $\xi_1$ ), blau gestrichelte ( $\xi_2$ ) und grün durchgezogene Linie ( $\xi_3$ ) dargestellt, wobei  $\xi_1 < \xi_2 < \xi_3$ .

Die Wellenfunktionen für die drei Bereiche I, II und III nehmen dementsprechend die folgende Form an

$$u_{\text{I}}(x) = -2C \cos(ka) e^{k'a} e^{k'(a+x)}, \quad (9.167)$$

$$u_{\text{II}}(x) = 2C \cos(kx), \quad (9.168)$$

$$u_{\text{III}}(x) = 2C \cos(ka) e^{k'(a-x)}. \quad (9.169)$$

Die verbleibende Unbekannte  $C$  erhalten wir aus der Normierungsbedingung. Analog zu den Berechnungen beim antisymmetrischen Fall ergibt sich für die Konstante  $C$

$$C = \frac{1}{2} \left( \frac{\cos^2(ka)}{k'} + \frac{ka + \sin(ka) \cos(ka)}{k} \right)^{-1/2}. \quad (9.170)$$

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

$$\tan(ka) = \frac{\sqrt{\xi^2 - (ka)^2}}{ka} \quad \text{mit } \xi \equiv \sqrt{2mV_0}a/\hbar \quad \text{und } k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}. \quad (9.171)$$

Für die graphische Lösung setzen wir wiederum  $z \equiv ka$  und tragen die Funktionen  $f_1(z) = \tan z$  und  $f_2 = \sqrt{\xi^2 - z^2}/z$  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

$$n_s = \left[ \frac{\xi}{\pi} \right], \quad (9.172)$$

wobei [...] auf die nächsthöhere ganze Zahl rundet. 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 (9.163).

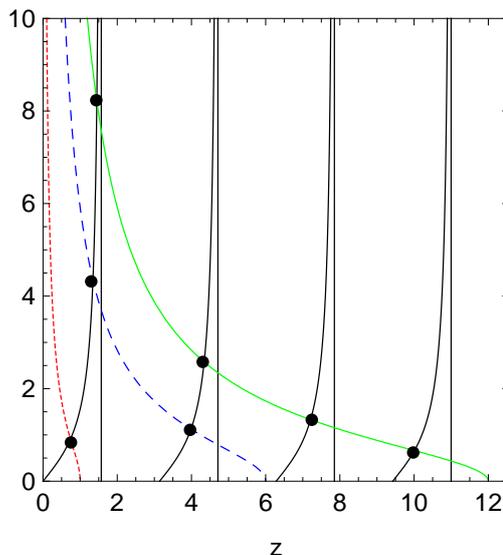


Abb. 9.7: Graphische Lösung der transzendenten Gleichung (9.171) für verschiedene Werte von  $\xi$ . Die Funktion  $f_1$  entspricht der schwarzen durchgezogenen Linie, die Funktion  $f_2$  ist durch die rot gepunktete ( $\xi_1$ ), blau gestrichelte ( $\xi_2$ ) und grün durchgezogene Linie ( $\xi_3$ ) dargestellt, wobei  $\xi_1 < \xi_2 < \xi_3$ .

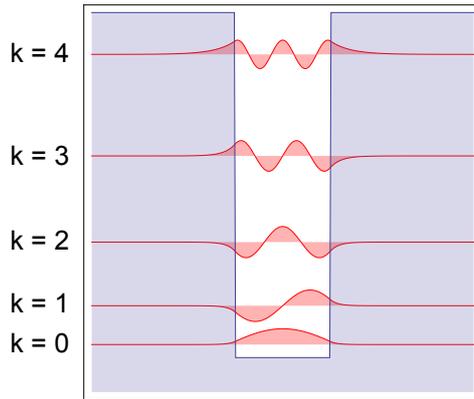


Abb. 9.8: Numerische Lösung der Schrödinger-Gleichung für die Wellenfunktionen für die Knotenzahlen  $k$  von 0 bis 4.

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  $\xi$

$$\left\lfloor \frac{2\xi}{\pi} \right\rfloor + 1 \quad (9.173)$$

diskrete Zustände, die das Teilchen besetzen kann.  $\lfloor \dots \rfloor$  rundet 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 wichtige 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 (vgl. Abb. 9.9). Nach den Regeln der klassischen Physik kann das Teilchen die Barriere nicht überwinden. Quantenmechanisch kann ein Teilchen jedoch eine Potentialbarriere durchdringen und sich auf der anderen Seite der Barriere weiter fortbewegen.

<sup>4</sup>Die Knotenzahl entspricht der Anzahl Nullstellen der Wellenfunktion

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

$$T = \frac{S_{\text{trans}}}{S_{\text{ein}}}. \quad (9.174)$$

Der Teilchenfluss  $S$  ist dabei gegeben durch

$$S = |u(x)|^2 v, \quad (9.175)$$

d.h. als Produkt von Wahrscheinlichkeitsdichte  $|u(x)|^2$  und Teilchengeschwindigkeit  $v$ .

Wir beginnen unsere Berechnung, indem wir die  $x$ -Achse in drei Bereiche I, II und III unterteilen (vgl. Abb. 9.9), für die wir die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung (Potential ist zeitunabhängig) separat lösen

$$\text{I:} \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} u_{\text{I}}(x) = E u_{\text{I}}(x), \quad (9.176)$$

$$\text{II:} \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} u_{\text{II}}(x) + V_0 u_{\text{II}}(x) = E u_{\text{II}}(x), \quad (9.177)$$

$$\text{III:} \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} u_{\text{III}}(x) = E u_{\text{III}}(x). \quad (9.178)$$

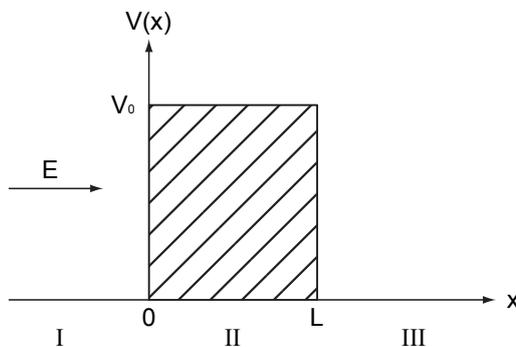


Abb. 9.9: Ein Teilchen mit kinetischer Energie  $E$  trifft auf eine Potentialbarriere der Höhe  $V_0 > E$  und der Breite  $L$ .

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  $u_I$ ,  $u_{II}$  und  $u_{III}$  in den drei Bereichen an

$$\text{I: } u_I(x) = \underbrace{Ae^{ik_I x}}_{\substack{\text{einfallende} \\ \text{Welle}}} + \underbrace{Be^{-ik_I x}}_{\substack{\text{reflektierte} \\ \text{Welle}}} \quad \text{mit } k_I = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}, \quad (9.179)$$

$$\text{II: } u_{II}(x) = \underbrace{Ce^{k_{II}x} + De^{-k_{II}x}}_{\substack{\text{zerfallende Wellenfunktion} \\ \text{in der Barriere}}} \quad \text{mit } k_{II} = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar}, \quad (9.180)$$

$$\text{III: } u_{III}(x) = \underbrace{Fe^{ik_{III}x}}_{\substack{\text{rechtslaufende} \\ \text{Welle}}} + \underbrace{Ge^{-ik_{III}x}}_{\substack{\text{linkslaufende} \\ \text{Welle}}} \quad \text{mit } k_{III} = k_I = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}. \quad (9.181)$$

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 Transmissionwahrscheinlichkeit  $T$ . Mit (9.179) und (9.181) ergibt sich nach Definition 9.12 der folgende Ausdruck

$$T = \frac{S_{\text{trans}}}{S_{\text{ein}}} = \frac{|u_{III}(x)|^2 v_{III}}{|u_{I,\text{ein}}(x)|^2 v_I} = \frac{FF^*}{AA^*}, \quad (9.182)$$

wobei  $u_{I,\text{ein}}(x)$  den einfallenden Anteil der Wellenfunktion  $u_I(x)$  bezeichnet. Ausserdem haben wir im letzten Schritt verwendet, dass  $v_I = v_{III}$ , 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

$$u_I(0) = u_{II}(0) \rightarrow A + B = C + D, \quad (9.183)$$

$$u_{II}(L) = u_{III}(L) \rightarrow Ce^{k_{II}L} + De^{-k_{II}L} = Fe^{ik_I L}, \quad (9.184)$$

$$\frac{\partial u_I}{\partial x}(0) = \frac{\partial u_{II}}{\partial x}(0) \rightarrow Aik_I - Bik_I = Ck_{II} - Dk_{II}, \quad (9.185)$$

$$\frac{\partial u_{II}}{\partial x}(L) = \frac{\partial u_{III}}{\partial x}(L) \rightarrow Ck_{II}e^{k_{II}L} - Dk_{II}e^{-k_{II}L} = Fik_I e^{ik_I L}. \quad (9.186)$$

In Matrixschreibweise lautet dieses Gleichungssystem

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 & -1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & e^{k_{\text{II}}L} & e^{-k_{\text{II}}L} & -e^{ik_{\text{I}}L} \\ ik_{\text{I}} & -ik_{\text{I}} & -k_{\text{II}} & k_{\text{II}} & 0 \\ 0 & 0 & k_{\text{II}}e^{k_{\text{II}}L} & -k_{\text{II}}e^{-k_{\text{II}}L} & -ik_{\text{I}}e^{ik_{\text{I}}L} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A \\ B \\ C \\ D \\ F \end{pmatrix} = 0. \quad (9.187)$$

Elementare Zeilenumformungen für lineare Gleichungssysteme liefern

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 & -1 & -1 & 0 \\ 0 & -2ik_{\text{I}} & -k_{\text{II}} + ik_{\text{I}} & k_{\text{II}} + ik_{\text{I}} & 0 \\ 0 & 0 & e^{k_{\text{II}}L} & e^{-k_{\text{II}}L} & -e^{ik_{\text{I}}L} \\ 0 & 0 & 0 & -2k_{\text{II}}e^{-k_{\text{II}}L} & (-ik_{\text{I}} + k_{\text{II}})e^{ik_{\text{I}}L} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A \\ B \\ C \\ D \\ F \end{pmatrix} = 0. \quad (9.188)$$

Wir drücken nun mit (9.188) 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

$$D = \left( -\frac{ik_{\text{I}}}{2k_{\text{II}}} + \frac{1}{2} \right) e^{(ik_{\text{I}}+k_{\text{II}})L} F. \quad (9.189)$$

Damit erhalten wir für den Koeffizient  $C$

$$\begin{aligned} C &= -e^{-2k_{\text{II}}L} D + e^{(ik_{\text{I}}-k_{\text{II}})L} F \\ &= \left( \frac{ik_{\text{I}}}{2k_{\text{II}}} + \frac{1}{2} \right) e^{(ik_{\text{I}}-k_{\text{II}})L} F. \end{aligned} \quad (9.190)$$

Für den Koeffizient  $B$  resultiert

$$\begin{aligned} B &= \left( -\frac{k_{\text{II}}}{2ik_{\text{I}}} + \frac{1}{2} \right) C + \left( \frac{k_{\text{II}}}{2ik_{\text{I}}} + \frac{1}{2} \right) D \\ &= \left( \left( -\frac{k_{\text{II}}}{4ik_{\text{I}}} + \frac{ik_{\text{I}}}{4k_{\text{II}}} \right) e^{(ik_{\text{I}}-k_{\text{II}})L} + \left( \frac{k_{\text{II}}}{4ik_{\text{I}}} - \frac{ik_{\text{I}}}{4k_{\text{II}}} \right) e^{(ik_{\text{I}}+k_{\text{II}})L} \right) F. \end{aligned} \quad (9.191)$$

Schlussendlich erhalten wir daraus für das Verhältnis  $A/F$

$$\begin{aligned} \frac{A}{F} &= -\frac{B}{F} + \frac{C}{F} + \frac{D}{F} \\ &= \left( \frac{k_{\text{II}}}{4ik_{\text{I}}} - \frac{ik_{\text{I}}}{4k_{\text{II}}} \right) e^{(ik_{\text{I}}-k_{\text{II}})L} + \left( -\frac{k_{\text{II}}}{4ik_{\text{I}}} + \frac{ik_{\text{I}}}{4k_{\text{II}}} \right) e^{(ik_{\text{I}}+k_{\text{II}})L} \\ &\quad + \left( \frac{ik_{\text{I}}}{2k_{\text{II}}} + \frac{1}{2} \right) e^{(ik_{\text{I}}-k_{\text{II}})L} + \left( -\frac{ik_{\text{I}}}{2k_{\text{II}}} + \frac{1}{2} \right) e^{(ik_{\text{I}}+k_{\text{II}})L} \\ &= \left( \frac{1}{2} - \frac{i}{4} \left( \frac{k_{\text{II}}}{k_{\text{I}}} - \frac{k_{\text{I}}}{k_{\text{II}}} \right) \right) e^{(ik_{\text{I}}-k_{\text{II}})L} + \left( \frac{1}{2} + \frac{i}{4} \left( \frac{k_{\text{II}}}{k_{\text{I}}} - \frac{k_{\text{I}}}{k_{\text{II}}} \right) \right) e^{(ik_{\text{I}}+k_{\text{II}})L}. \end{aligned} \quad (9.192)$$

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:  $k_{\text{II}} \gg k_{\text{I}}$  und daraus

$$\frac{k_{\text{II}}}{k_{\text{I}}} - \frac{k_{\text{I}}}{k_{\text{II}}} \sim \frac{k_{\text{II}}}{k_{\text{I}}}. \quad (9.193)$$

2. Für die Breitenbreite  $L$  sei  $k_{\text{II}}L \gg 1$ , d.h. wir betrachten breite Barrieren. Daraus folgt

$$e^{k_{\text{II}}L} \gg e^{-k_{\text{II}}L}. \quad (9.194)$$

Mit diesen beiden Annahmen (9.193) und (9.194) vereinfacht sich der Ausdruck (9.192) für das Verhältnis  $A/F$  folgendermassen

$$\frac{A}{F} = \left( \frac{1}{2} + \frac{ik_{\text{II}}}{4k_{\text{I}}} \right) e^{(ik_{\text{I}}+k_{\text{II}})L}. \quad (9.195)$$

Einsetzen in (9.182) liefert für die Transmissionswahrscheinlichkeit

$$\begin{aligned} T &= \frac{FF^*}{AA^*} \\ &\sim \left( \frac{1}{2} + \frac{ik_{\text{II}}}{4k_{\text{I}}} \right)^{-1} e^{-(ik_{\text{I}}+k_{\text{II}})L} \left( \frac{1}{2} - \frac{ik_{\text{II}}}{4k_{\text{I}}} \right)^{-1} e^{-(-ik_{\text{I}}+k_{\text{II}})L} \\ &= \frac{16}{4 + (k_{\text{II}}/k_{\text{I}})^2} e^{-2k_{\text{II}}L}. \end{aligned} \quad (9.196)$$

Mit den Ausdrücken  $k_{\text{I}} = \sqrt{2mE}/\hbar$  und  $k_{\text{II}} = \sqrt{2m(V_0 - E)}/\hbar$  ergibt sich das folgende Schlussresultat

$$T = \frac{16}{3 + V_0/E} e^{-2\sqrt{2m(V_0 - E)}L/\hbar}. \quad (9.197)$$

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 Tunneffekts 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 (9.197) liefert das folgende Ergebnis

$$T = \frac{16}{3 + V_0/E} e^{-2\sqrt{2m(V_0 - E)}L/\hbar} = 2.6 \cdot 10^{-7}. \quad (9.198)$$

Das bedeutet, dass selbst für leichte Teilchen und niedrige Barrieren die Transmissionswahrscheinlichkeit  $T$  sehr klein ist. Dennoch ist der Tunneffekt experimentell beobachtbar und findet, wie bereits zu Beginn des Abschnitts erwähnt, zum Beispiel beim Rastertunnelmikroskop<sup>5</sup> (vgl. Abschnitt 7.2.3) seine Anwendung.

<sup>5</sup>Für das Design des ersten Rastertunnelmikroskops erhielten G. Binnig und H. Rohrer 1986 den Nobelpreis.

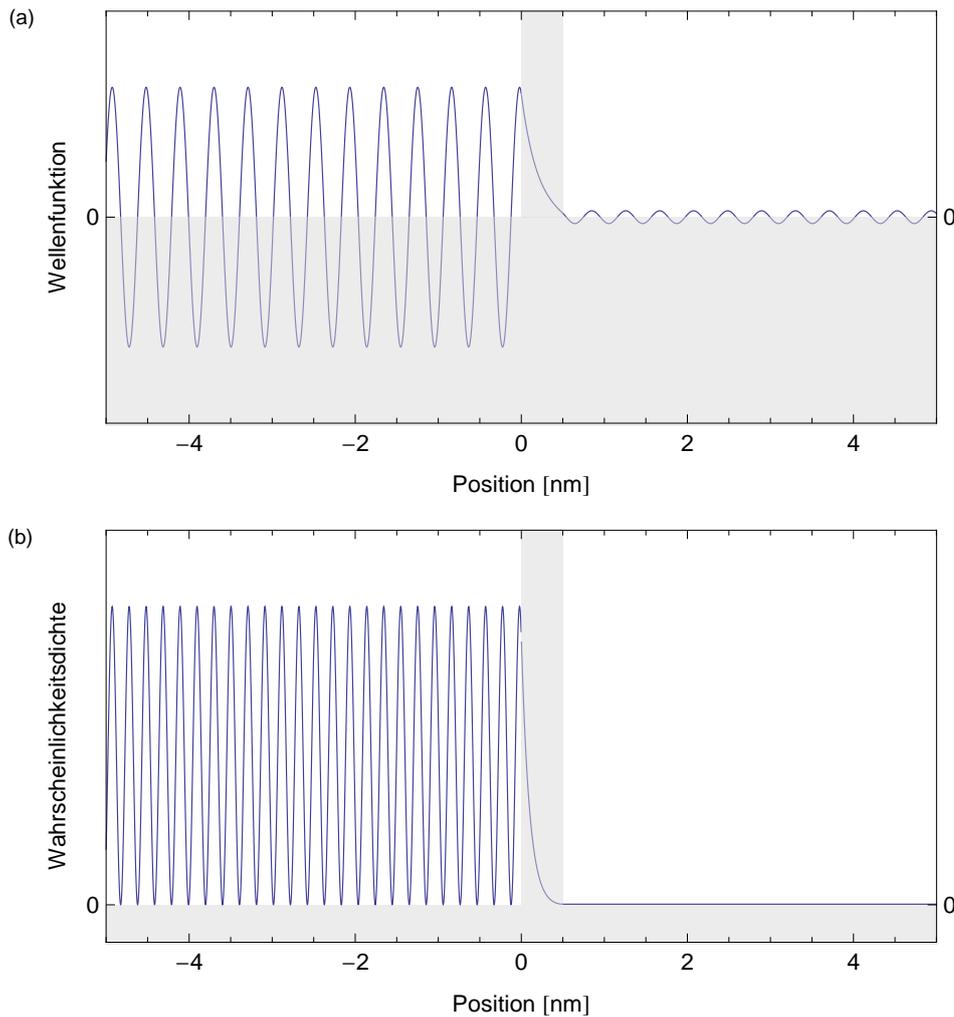


Abb. 9.10: Mathematica Berechnung der (a) Wellenfunktion  $Re[u(x)]$  und (b) Wahrscheinlichkeitsdichte  $|u(x)|^2$  für ein Elektron, das sich mit einer kinetischen Energie  $E = 9$  eV auf eine Potentialbarriere der Höhe  $V_0 = 10$  eV und Breite  $L = 0.5$  nm zubewegt und diese „tunnelt“.

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.

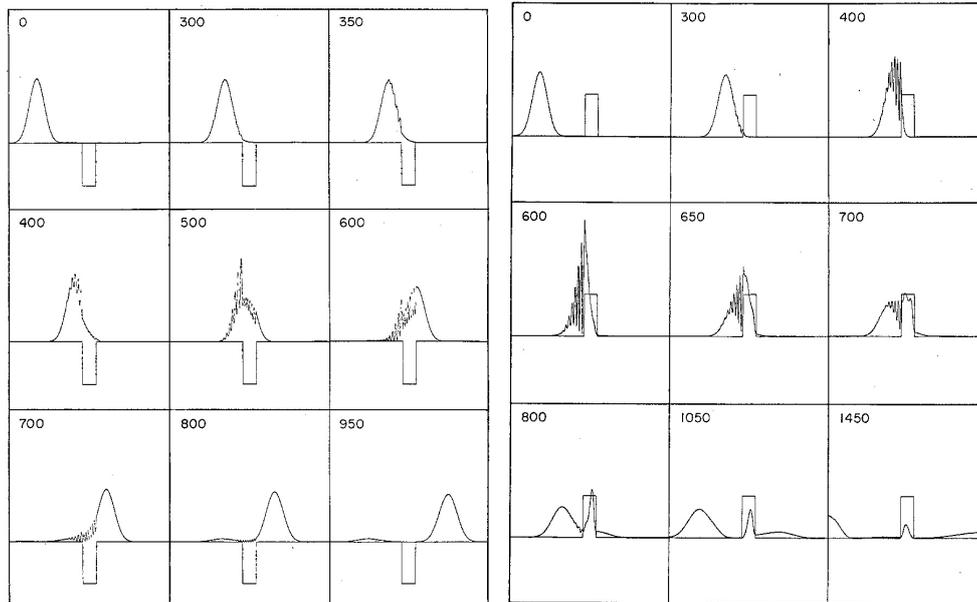


Abb. 9.11: Computerberechnungen für die Bewegung eines Gausschen Wellenpakets durch einen Potentialtopf (links) und durch eine Potentialbarriere (rechts) für den Fall  $\langle E \rangle = V_0$ . [11]

### 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  $k$ . Die verschiedenen Frequenzen  $\omega$  entsprechen verschiedenen Energien  $\hbar\omega$ .

Wir betrachten hier die Bewegung eines Gausschen 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 (9.93) bearbeiten. Die Berechnung eines solchen Problems lässt sich nur schwierig von Hand bewältigen. Wir geben hier das Resultat einer Computerberechnung wieder, welche von A. Goldberg und seinen Mitarbeitern im Jahr 1967 [11] 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 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 mathematische Definition. Bei den Beispielen beziehen wir uns auf die Heisenbergsche Unschärferelation (vgl. 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 (vgl. 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 Einsteinkoeffizienten 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

$$\psi(x, t) = Ae^{i(px-Et)/\hbar}. \quad (9.199)$$

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  $\Delta p \Delta x \sim h$  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 Unschärfen  $\Delta x$  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  $\psi_0$  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

$$(\Delta F)_{\psi_0} = \sqrt{\langle (F - \langle F \rangle)^2 \rangle_{\psi_0}} = 0. \quad (9.200)$$

Der Index  $\psi_0$  soll daran erinnern, dass diese Beziehung für ein Teilchen im Zustand  $\psi_0$  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  $\langle F \rangle_{\psi_0}$  einer Observable  $F$  im Zustand  $\psi_0$  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  $\psi_0(x)$  im Ortsraum, dann gilt: Der Erwartungswert  $\langle F(x, p) \rangle_{\psi_0}$  einer Observable  $F(x, p)$  nimmt genau dann den scharfen Wert  $F_0$  an, wenn die Wellenfunktion  $\psi_0(x)$  die folgende Gleichung erfüllt

$$\hat{F}\psi_0(x) = F_0\psi_0(x). \quad (9.201)$$

Die Gleichung (9.201) wird als **Eigenwertgleichung** bezeichnet. Sie besagt, dass sich die Wellenfunktion  $\psi_0(x)$  bis auf den Faktor  $F_0$  reproduziert, wenn man den Operator  $\hat{F}$  auf sie anwendet. Eine Wellenfunktion  $\psi_0$ , die (9.201) erfüllt, ist eine **Eigenfunktion** des Operators  $\hat{F}$ . Der scharfe Wert  $F_0$ , den der Erwartungswert  $\langle F(x, p) \rangle_{\psi_0}$  annimmt, wird **Eigenwert** des Operators  $\hat{F}$  genannt.

In der Impulsraumdarstellung gilt ein entsprechender Satz für die Wellenfunktion  $\phi(p)$ . Es ist zu beachten, dass der Operator  $\hat{F}$  in dieser Darstellung

eine andere Form besitzt als in der Ortsraumdarstellung.

*Beweis des Satzes:*

Nach der Definition 9.13 für den scharfen Wert des Erwartungswerts  $\langle F(x, p) \rangle_{\psi_0}$  einer Observable  $F(x, p)$  ist folgende Äquivalenz zu zeigen

$$\hat{F}\psi_0(x) = F_0\psi_0(x) \Leftrightarrow (\Delta F)_{\psi_0} = 0, \quad (9.202)$$

wobei  $F_0 = \langle F(x, p) \rangle_{\psi_0}$ . Wir betrachten die beiden Richtungen einzeln.

„ $\Rightarrow$ “

Mit Hilfe der Eigenwertgleichung (9.201) folgt für den Erwartungswert

$$\begin{aligned} \langle F(x, p) \rangle_{\psi_0} &= \int_{-\infty}^{\infty} \psi_0^*(x) \hat{F} \psi_0(x) dx &= \int_{-\infty}^{\infty} \psi_0^*(x) F_0 \psi_0(x) dx \\ &= F_0 \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} \psi_0^*(x) \psi_0(x) dx}_{=1} &= F_0. \end{aligned} \quad (9.203)$$

Für den Erwartungswert  $\langle F^2(x, p) \rangle_{\psi_0}$  von  $F^2(x, p)$  ergibt sich

$$\begin{aligned} \langle F^2(x, p) \rangle_{\psi_0} &= \int_{-\infty}^{\infty} \psi_0^*(x) \hat{F}^2 \psi_0(x) dx &= \int_{-\infty}^{\infty} \psi_0^*(x) \hat{F} (\hat{F} \psi_0(x)) dx \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \psi_0^*(x) \hat{F} F_0 \psi_0(x) dx &= F_0 \int_{-\infty}^{\infty} \psi_0^*(x) \hat{F} \psi_0(x) dx \\ &= F_0 \int_{-\infty}^{\infty} \psi_0^*(x) F_0 \psi_0(x) dx &= F_0^2 \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} \psi_0^*(x) \psi_0(x) dx}_{=1} \\ &= F_0^2. \end{aligned} \quad (9.204)$$

Somit erhalten wir für die Unschärfe  $(\Delta F)_{\psi_0}$  von  $F(x, p)$

$$\begin{aligned} (\Delta F)_{\psi_0} &= \sqrt{\langle (F(x, p) - \langle F(x, p) \rangle_{\psi_0})^2 \rangle_{\psi_0}} \\ &= \sqrt{\langle F^2(x, p) \rangle_{\psi_0} - \langle F(x, p) \rangle_{\psi_0}^2} \\ &= \sqrt{F_0^2 - F_0^2} = 0. \end{aligned} \quad (9.205)$$

„ $\Leftarrow$ “

Aus  $(\Delta F)_{\psi_0} = 0$  folgt mit der Eigenschaft, dass in der Quantenmechanik die Operatoren hermitesch sind

$$\begin{aligned} 0 &= \int_{-\infty}^{\infty} \psi_0^*(x) \left( \hat{F} - \langle F(x, p) \rangle_{\psi_0} \right)^2 \psi_0(x) dx \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \psi_0^*(x) \left( \hat{F} - \langle F(x, p) \rangle_{\psi_0} \right) \left( \hat{F} - \langle F(x, p) \rangle_{\psi_0} \right) \psi_0(x) dx \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \left( \left( \hat{F} - \langle F(x, p) \rangle_{\psi_0} \right) \psi_0(x) \right)^* \left( \hat{F} - \langle F(x, p) \rangle_{\psi_0} \right) \psi_0(x) dx \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \left| \left( \hat{F} - \langle F(x, p) \rangle_{\psi_0} \right) \psi_0(x) \right|^2 dx. \end{aligned} \quad (9.206)$$

Dieses Integral verschwindet nur dann, wenn gilt

$$\left(\hat{F} - \langle F(x, p) \rangle_{\psi_0}\right) \psi_0(x) = 0, \quad (9.207)$$

d.h. wenn folgende Gleichung erfüllt ist

$$\hat{F}\psi_0(x) = F_0\psi_0(x) \text{ mit } F_0 = \langle F(x, p) \rangle_{\psi_0}. \quad (9.208)$$

□

Wir fassen diesen Abschnitt zusammen:

Genau dann wenn bei wiederholter Messung der Observablen  $F(x, p)$  an identischen, im selben Zustand  $\psi_0$  präparierten Teilchen, immer der selbe Wert  $F_0$  gemessen wird, ist  $\psi_0$  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 Hamiltonoperators

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 Hamiltonoperators  $\hat{H}$ . Die Eigenwertgleichung lautet

$$\hat{H}\psi = E\psi. \quad (9.209)$$

Andererseits gilt die Schrödinger-Gleichung

$$\hat{H}\psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t}. \quad (9.210)$$

Aus (9.209) und (9.210) folgt die Gleichung

$$E\psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} \quad (9.211)$$

mit der allgemeinen Lösung

$$\psi(x, y, z, t) = u(x, y, z)e^{-iEt/\hbar}. \quad (9.212)$$

Andererseits kann die zeitunabhängige Schrödingergleichung (9.108) als Eigenwertgleichung aufgefasst werden, indem wir schreiben

$$\underbrace{\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(x, y, z)\right)}_{=\hat{H}} u(x, y, z) = Eu(x, y, z). \quad (9.213)$$

Wir halten fest

- Die Eigenfunktionen des Hamiltonoperators (9.212) stellen stationäre Zustände dar.
- Die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung (9.108) kann als Eigenwertgleichung aufgefasst werden.
- Insbesondere sind die Wellenfunktionen  $u(x, y, z)$  Eigenfunktionen des Hamiltonoperators.

Das Teilchen im Potentialtopf (vgl. 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 Hamiltonoperators gehört eine Eigenfunktion  $\psi_n(x, t)$  bzw.  $u_n(x)$ .

### Eigenfunktionen und Eigenwerte des Impulsoperators

Wir betrachten einfachheitshalber ein eindimensionales System. Die Eigenwertgleichung lautet

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial x} = p_0 \psi(x, t) \quad (9.214)$$

mit der allgemeinen Lösung

$$\psi(x, t) = f(t) e^{ip_0 x / \hbar}, \quad (9.215)$$

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

$$\hat{x} \psi(x) = x_0 \psi(x). \quad (9.216)$$

Der Ortsoperator in der Ortsraumdarstellung entspricht dem Faktor  $x$ . Demzufolge können wir schreiben

$$(x - x_0) \psi(x) = 0. \quad (9.217)$$

Nach dieser Gleichung muss  $\psi(x)$  verschwinden für alle  $x \neq x_0$ . Bei  $x = x_0$  ist  $\psi(x)$  unendlich und zwar so, dass

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x) \psi(x) dx = 1. \quad (9.218)$$

D.h.  $\psi(x)$  entspricht einer sogenannten *Diracschen Deltafunktion*

$$\psi(x) = \delta(x - x_0). \quad (9.219)$$

Eine solche Deltafunktion kann man angenähert als unendlich schmales Gausssches Wellenpaket beschreiben

$$\psi(x) = \lim_{a \rightarrow 0} \frac{1}{\sqrt{a\sqrt{2\pi}}} e^{-(x-x_0)^2/(4a^2)}. \quad (9.220)$$

### Eigenfunktionen und Eigenwerte des Operators $\hat{L}_z$

Der Zustand eines Teilchens im dreidimensionalen Raum sei in Polarkoordinaten ausgedrückt  $\psi(r, \vartheta, \varphi)$ . Wir betrachten hier wiederum ein zeitunabhängiges Problem. Somit lautet die Eigenwertgleichung für den Operator  $\hat{L}_z$

$$\hat{L}_z \psi(r, \vartheta, \varphi) = L_{z0} \psi(r, \vartheta, \varphi). \quad (9.221)$$

Mit (9.68) ergibt sich

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi} \psi(r, \vartheta, \varphi) = L_{z0} \psi(r, \vartheta, \varphi). \quad (9.222)$$

Die allgemeine Lösung dieser Gleichung ist

$$\psi(r, \vartheta, \varphi) = f(r, \vartheta) e^{iL_{z0}\varphi/\hbar}. \quad (9.223)$$

Das erste Postulat (siehe Abschnitt 9.1) verlangt, dass die Wellenfunktion eindeutig sein muss. Daraus ergibt sich für die Wellenfunktion  $\psi(r, \vartheta, \varphi)$  folgende notwendige Bedingung

$$\psi(r, \vartheta, \varphi) = \psi(r, \vartheta, \varphi + 2\pi). \quad (9.224)$$

D.h. es muss gelten

$$e^{iL_{z0}\varphi/\hbar} = e^{iL_{z0}(\varphi+2\pi)/\hbar}. \quad (9.225)$$

Diese Gleichung ist erfüllt, wenn

$$\frac{L_{z0}2\pi}{\hbar} = 2\pi m_l \text{ mit } m_l \in \mathbb{Z}. \quad (9.226)$$

Damit ergibt sich

Die Eigenwerte  $L_{z0}$  des Operators  $\hat{L}_z$  sind ganzzahlige Vielfache von  $\hbar$

$$L_{z0} = m_l \hbar \text{ mit } m_l \in \mathbb{Z}. \quad (9.227)$$

Zu jedem Eigenwert (zu jeder Quantenzahl)  $m_l \hbar$  gehört eine Eigenfunktion  $\psi_{m_l}(r, \vartheta, \varphi)$

$$\psi_{m_l}(r, \vartheta, \varphi) = f_{m_l}(r, \vartheta) e^{im_l\varphi}. \quad (9.228)$$

Aus diesen Betrachtungen ergibt sich, dass die z-Komponente des Drehimpulses - 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 Drehimpuls 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  $\psi_0$  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 Drehimpulses aus dem vorangegangenen Abschnitt. Wir betrachten die Messung der Komponente des Drehimpulses 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 Drehimpulses gemessen wird, als z-Achse zu bezeichnen.

Als Ergebnis einer solchen Messung der z-Komponente des Drehimpulses  $L_z$  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  $\langle F(x, p) \rangle_{\psi_0}$  einer Observable  $F(x, p)$  den scharfen Wert  $F_0$  an, wenn der Zustand des Teilchens  $\psi_0$  die Eigenwertgleichung

chung

$$\hat{F}\psi_0 = F_0\psi_0 \quad (9.229)$$

erfüllt. Es stellt sich nun die Frage, ob Zustände  $\psi$  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

$$\psi(x, t) = Ae^{i(px-Et)/\hbar} \quad (9.230)$$

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

$$\psi(x, t) = Ae^{ipx/\hbar}e^{-iEt/\hbar}. \quad (9.231)$$

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 (9.215) die allgemeine Form

$$\psi(x, t) = f(t)e^{ipx/\hbar} \quad (9.232)$$

und eine Eigenfunktion von  $\hat{H}$  hat nach (9.212) die allgemeine Form

$$\psi(x, t) = u(x)e^{-iEt/\hbar}. \quad (9.233)$$

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  $\psi$  sind dann und nur dann gleichzeitig scharf, wenn die Anwendung des Kommutators der entsprechenden Operatoren  $\hat{F}$  und  $\hat{G}$  auf die Wellenfunktion  $\psi$  null ergibt*

$$[\hat{F}, \hat{G}]\psi = 0. \quad (9.234)$$

*Beweis:*

Wir betrachten die beiden Richtungen einzeln.

„ $\Rightarrow$ “

Wenn  $F$  und  $G$  gleichzeitig scharf sind, dann gelten nach Satz 9.1 die Eigenwertgleichungen

$$\hat{F}\psi = F_0\psi, \quad (9.235)$$

$$\hat{G}\psi = G_0\psi. \quad (9.236)$$

Damit ergibt sich

$$\begin{aligned} [\hat{F}, \hat{G}]\psi &= \hat{F}\hat{G}\psi - \hat{G}\hat{F}\psi = \hat{F}(\hat{G}\psi) - \hat{G}(\hat{F}\psi) \\ &= \hat{F}(G_0\psi) - \hat{G}(F_0\psi) = G_0\hat{F}\psi - F_0\hat{G}\psi \\ &= G_0F_0\psi - F_0G_0\psi = 0. \end{aligned} \quad (9.237)$$

„ $\Leftarrow$ “

Zu zeigen ist, dass wenn die Anwendung des Kommutators  $[\hat{F}, \hat{G}]$  auf die Wellenfunktion  $\psi$  null ergibt,  $\psi$  eine Eigenfunktion von  $\hat{F}$  und  $\hat{G}$  ist.<sup>6</sup>

Es sei (ohne Beschränkung der Allgemeinheit)  $\psi$  eine Eigenfunktion von  $\hat{F}$ , dann gilt

$$\hat{F}\psi = F_0\psi. \quad (9.238)$$

Da  $[\hat{F}, \hat{G}]\psi = 0$  gilt

$$\hat{F}\hat{G}\psi = \hat{G}\hat{F}\psi. \quad (9.239)$$

Mit (9.238) erhalten wir

$$\hat{F}(\hat{G}\psi) = F_0(\hat{G}\psi). \quad (9.240)$$

Da  $\psi$  die einzige Eigenfunktion von  $\hat{F}$  zum Eigenwert  $F_0$  ist, muss  $\hat{G}\psi$  proportional zu  $\psi$  sein. Wir bezeichnen die Proportionalitätskonstante mit  $G_0$  und erhalten

$$\hat{G}\psi = G_0\psi, \quad (9.241)$$

d.h.  $\psi$  ist gleichzeitig auch eine Eigenfunktion von  $\hat{G}$ . Für den Beweis des entarteten Falls verweisen wir auf weiterführende Literatur [10].

□

### 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 Drehimpulskomponenten 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.

<sup>6</sup>Wir beschränken uns dabei auf den nicht-entarteten Fall, d.h. wenn zu einem Eigenwert ein eindimensionaler Eigenraum gehört.

- 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 Drehimpulsvektors  $\vec{L}^2$  und die z-Komponente  $L_z$  des Drehimpulses. Entsprechend gilt nach Satz 9.2

$$[\hat{H}, \hat{L}^2] = [\hat{H}, \hat{L}_z] = [\hat{L}^2, \hat{L}_z] = 0. \quad (9.242)$$

### 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

$$\int_a^b f^*(x)g(x)dx = 0. \quad (9.243)$$

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

$$\int_{-\pi}^{\pi} \cos(mx) \cos(nx) dx = \begin{cases} 0, & m \neq n, \\ \pi, & m = n. \end{cases} \quad (9.244)$$

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  $\psi$  gilt der folgende Satz:

**Satz 9.3** Es seien  $\psi_m$  und  $\psi_n$  Eigenfunktionen des hermiteschen Operators  $\hat{F}$ , die zu verschiedenen Eigenwerten  $F_m$  und  $F_n$  gehören. Dann sind  $\psi_m$  und  $\psi_n$  orthogonal in ihrem räumlichen Existenzgebiet, d.h.

$$\int \psi_m^* \psi_n dx = 0 \text{ für } m \neq n. \quad (9.245)$$

*Beweis:*

- i) Hermitesche Operatoren  $\hat{F}$  erfüllen die Bedingung (9.90)

$$\int \psi^* \hat{F} \psi dx = \int \psi \hat{F}^* \psi^* dx \quad (9.246)$$

Wir beweisen nun in einem ersten Schritt, dass dann auch gilt

$$\int \psi_m^* \hat{F} \psi_n dx = \int \psi_n \hat{F}^* \psi_m^* dx. \quad (9.247)$$

Es sei  $\psi = \psi_m + \beta\psi_n$ , wobei  $\beta \in \mathbb{C}$  beliebig. Für diese Wellenfunktion gilt nach (9.246)

$$\int (\psi_m + \beta\psi_n)^* \hat{F}(\psi_m + \beta\psi_n) dx = \int (\psi_m + \beta\psi_n) \hat{F}^* (\psi_m + \beta\psi_n)^* dx. \quad (9.248)$$

Ausmultiplizieren liefert

$$\begin{aligned} & \int \psi_m^* \hat{F} \psi_m dx + \beta \int \psi_m^* \hat{F} \psi_n dx \\ & + \beta^* \int \psi_n^* \hat{F} \psi_m dx + \beta^* \beta \int \psi_n^* \hat{F} \psi_n dx \\ & = \int \psi_m \hat{F}^* \psi_m^* dx + \beta^* \int \psi_m \hat{F}^* \psi_n^* dx \\ & + \beta \int \psi_n \hat{F}^* \psi_m^* dx + \beta\beta^* \int \psi_n \hat{F}^* \psi_n^* dx \end{aligned} \quad (9.249)$$

Indem wir wiederum die Bedingung (9.246) für hermitesche Operatoren ausnützen, lassen sich einige Terme wegekürzen und wir erhalten

$$\beta \underbrace{\left( \int \psi_m^* \hat{F} \psi_n dx - \int \psi_n \hat{F}^* \psi_m^* dx \right)}_{\equiv \alpha} = \beta^* \underbrace{\left( \int \psi_m \hat{F}^* \psi_n^* dx - \int \psi_n^* \hat{F} \psi_m dx \right)}_{\equiv \gamma}. \quad (9.250)$$

Mit den Bezeichnungen  $\alpha$  und  $\gamma$  können wir (9.250) schreiben

$$\beta\alpha = \beta^*\gamma. \quad (9.251)$$

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.

$$\int \psi_m^* \hat{F} \psi_n dx - \int \psi_n \hat{F}^* \psi_m^* dx = 0, \quad (9.252)$$

$$\int \psi_m \hat{F}^* \psi_n^* dx - \int \psi_n^* \hat{F} \psi_m dx = 0. \quad (9.253)$$

Jede dieser Gleichungen ist äquivalent zu (9.247), womit die Richtigkeit von (9.247) bewiesen ist.

- ii) Betrachte nun zwei Eigenfunktionen  $\psi_m$  und  $\psi_n$  von  $\hat{F}$ , die zu den (reellen) Eigenwerten  $F_m$  und  $F_n$  gehören. Die entsprechenden Eigenwertgleichungen lauten dann

$$\hat{F}\psi_m = F_m\psi_m, \quad (9.254)$$

$$\hat{F}\psi_n = F_n\psi_n. \quad (9.255)$$

Einsetzen in (9.247) liefert

$$F_n \int \psi_m^* \psi_n dx - F_m \int \psi_n \psi_m^* dx = (F_n - F_m) \int \psi_m^* \psi_n dx = 0, \quad (9.256)$$

d.h. für  $F_m \neq F_n$  gilt

$$\int \psi_m^* \psi_n dx = 0. \quad (9.257)$$

□

Wir illustrieren Satz 9.3 an zwei bekannten Beispielen:

### 1. Teilchen im Potentialtopf

Die Orthogonalität der Eigenfunktionen des Hamiltonoperators 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

$$\psi_n(x, t) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) e^{-iE_n t/\hbar}. \quad (9.258)$$

Damit ergibt sich

$$\begin{aligned} \int_0^L \psi_m^*(x, t) \psi_n(x, t) dx &= \frac{2}{L} \int_0^L \sin\left(\frac{m\pi x}{L}\right) \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) dx \\ &= \frac{2}{L} \int_0^L \frac{e^{im\pi x/L} - e^{-im\pi x/L}}{2i} \frac{e^{in\pi x/L} - e^{-in\pi x/L}}{2i} dx \\ &= -\frac{2}{L} \int_0^L e^{i(m+n)\pi x/L} + e^{-i(m+n)\pi x/L} \\ &\quad - e^{i(m-n)\pi x/L} - e^{-i(m-n)\pi x/L} dx \end{aligned} \quad (9.259)$$

Das Integral über die ersten beiden Summanden verschwindet. Für das Integral über die letzten beiden Summanden müssen wir eine Fallunterscheidung machen. Wir erhalten

$$\begin{aligned} \int_0^L \psi_m^*(x, t) \psi_n(x, t) dx &= \frac{2}{L} \int_0^L e^{i(m-n)\pi x/L} + e^{-i(m-n)\pi x/L} dx \\ &= \begin{cases} 0, & m \neq n, \\ 1, & m = n. \end{cases} \end{aligned} \quad (9.260)$$

### 2. Die Eigenfunktionen des Drehimpulsoperators (z-Komponente)

Nach Abschnitt 9.5.2 haben die Eigenfunktionen des Drehimpulsoperators  $\hat{L}_z$  folgende Form

$$\psi_{m_l}(r, \vartheta, \varphi) = f_{m_l}(r, \vartheta) e^{im_l \varphi} \quad \text{mit } m_l \in \mathbb{Z}, \quad (9.261)$$

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

$$\begin{aligned} \int_0^{2\pi} (e^{im_l \varphi})^* e^{im'_l \varphi} d\varphi &= \int_0^{2\pi} e^{i(m'_l - m_l)\varphi} d\varphi \\ &= \begin{cases} 0, & m_l \neq m'_l, \\ 2\pi, & m_l = m'_l. \end{cases} \end{aligned} \quad (9.262)$$

### 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 Hamiltonoperators eines in einem Würfel eingespernten Teilchens entartet

$$\psi_{n_1, n_2, n_3}(x, y, z, t) = \sqrt{\frac{8}{L^3}} \sin\left(\frac{n_1 \pi x}{L}\right) \sin\left(\frac{n_2 \pi y}{L}\right) \sin\left(\frac{n_3 \pi z}{L}\right) e^{-iE_{n_1, n_2, n_3} t / \hbar} \quad (9.263)$$

mit den Eigenwerten

$$E_{n_1, n_2, n_3} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{L}\right)^2 (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2). \quad (9.264)$$

Entartet sind dabei sicher alle Energieniveaus bei denen mindestens zwei der Quantenzahlen  $n_1$ ,  $n_2$  und  $n_3$  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  $\psi_i$ ,  $i = 1, 2, \dots, n$ , Eigenfunktionen des Operators  $\hat{F}$  zum selben Eigenwert  $F_0$ , dann gilt

$$\hat{F}\psi_i = F_0\psi_i, \quad i = 1, 2, \dots, n. \quad (9.265)$$

Für eine Linearkombination dieser Eigenfunktionen  $\psi = \sum_{i=1}^n c_i\psi_i$ ,  $c_i \in \mathbb{C}$  erhalten wir

$$\hat{F}\psi = \hat{F} \sum_{i=1}^n c_i\psi_i = \sum_{i=1}^n c_i\hat{F}\psi_i = \sum_{i=1}^n c_iF_0\psi_i = F_0 \sum_{i=1}^n c_i\psi_i = F_0\psi \quad (9.266)$$

□

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  $\psi_i$ ,  $i = 1, 2, \dots, n$ , zum selben Eigenwert  $F_0$  eines Operators  $\hat{F}$  neue Eigenfunktionen  $\Psi_i$ ,  $i = 1, 2, \dots, n$ , zum selben Eigenwert  $F_0$  zu bilden, welche orthogonal sind. Eine Methode, die es ermöglicht aus ursprünglich nicht orthogonalen Eigenfunktionen  $\psi_i$ ,  $i = 1, 2, \dots, n$ , orthogonale Eigenfunktionen  $\Psi_i$ ,  $i = 1, 2, \dots, n$ , zu gewinnen, ist das sogenannte *Gram-Schmidtsche Orthogonalisierungsverfahren*. Die neuen orthogonalen Eigenfunktionen  $\Psi_i$ ,  $i = 1, 2, \dots, n$ , ergeben sich dabei folgendermassen (für einen Beweis verweisen wir auf die lineare Algebra)

$$\Psi_1 = \psi_1, \quad (9.267)$$

$$\Psi_2 = \psi_2 - \psi_1 \int_{-\infty}^{\infty} \psi_1^* \psi_2 dx, \quad (9.268)$$

$$\Psi_3 = \psi_3 - \psi_1 \int_{-\infty}^{\infty} \psi_1^* \psi_3 dx - \psi_2 \int_{-\infty}^{\infty} \psi_2^* \psi_3 dx, \quad (9.269)$$

⋮

$$\begin{aligned} \Psi_n &= \psi_n - \psi_1 \int_{-\infty}^{\infty} \psi_1^* \psi_n dx - \psi_2 \int_{-\infty}^{\infty} \psi_2^* \psi_n dx - \dots - \psi_{n-1} \int_{-\infty}^{\infty} \psi_{n-1}^* \psi_n dx \\ &= \psi_n - \sum_{i=1}^{n-1} \psi_i \int_{-\infty}^{\infty} \psi_i^* \psi_n dx. \end{aligned} \quad (9.270)$$

### 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 Hamiltonoperators für ein Teilchen im Potentialtopf. Nach Abschnitt 9.4.2 lauten die Eigenfunktionen

$$\psi_n(x, t) = u_n(x)e^{-iE_n t/\hbar} \quad \text{für } 0 \leq x \leq L, \quad (9.271)$$

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 (9.93). Dementsprechend ist nach dem Superpositionsprinzip (vgl. 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  $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$  orthogonale Eigenfunktionen des entsprechenden Operators  $\hat{F}$ , die zu den Eigenwerten  $F_1, F_2, \dots, F_n$  gehören, sodass die Eigenwertgleichungen  $\hat{F}\psi_i = F_i\psi_i, i = 1, 2, \dots, n$ , gelten. Wir betrachten eine beliebige Linearkombination der Eigenfunktionen

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + \dots + c_n\psi_n \quad (9.275)$$

und bestimmen den Erwartungswert der Observablen  $F$ , wenn sich das Teilchen im Zustand  $\psi$  befindet. Es ergibt sich

$$\begin{aligned} \langle F \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \hat{F} \psi dx \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} (c_1^*\psi_1^* + c_2^*\psi_2^* + \dots + c_n^*\psi_n^*) \hat{F} (c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + \dots + c_n\psi_n) dx \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} (c_1^*\psi_1^* + c_2^*\psi_2^* + \dots + c_n^*\psi_n^*) (c_1\hat{F}\psi_1 + c_2\hat{F}\psi_2 + \dots + c_n\hat{F}\psi_n) dx \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} (c_1^*\psi_1^* + c_2^*\psi_2^* + \dots + c_n^*\psi_n^*) (c_1F_1\psi_1 + c_2F_2\psi_2 + \dots + c_nF_n\psi_n) dx \\ &= c_1^*c_1F_1 + c_2^*c_2F_2 + \dots + c_n^*c_nF_n, \end{aligned} \quad (9.276)$$

wobei wir im letzten Schritt die Normierung und die Orthogonalität der Eigenfunktionen  $\psi_i, i = 1, 2, \dots, n$ , benützt haben. Dieser Ausdruck führt zur folgenden Interpretation (vgl. Postulat 3):

Wenn sich ein Teilchen im Zustand  $\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + \dots + c_n\psi_n$  befindet, der eine Linearkombination der orthogonalen Eigenfunktionen  $\psi_i$  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 Fourierreihe 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

$$\begin{aligned} \psi(x, t) &= \int_{-\infty}^{\infty} \delta(x - x') \psi(x', t) dx' \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \sum_i \psi_i^*(x', t) \psi_i(x, t) \psi(x', t) dx' \\ &= \sum_i \int_{-\infty}^{\infty} \psi_i^*(x', t) \psi(x', t) dx' \psi_i(x, t) \\ &= \sum_i c_i \psi_i(x, t) \text{ mit } c_i = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_i^*(x, t) \psi(x, t) dx. \end{aligned} \quad (9.278)$$

□

Zusammen mit der Interpretation aus dem letzten Abschnitt 9.5.6, lässt sich 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  $\psi_0$  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.



## 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 Schwingsystem 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 das in Abb. 10.1 dargestellte Federpendel, in dem ein Teilchen der Masse  $m$  an einer Feder mit Federkonstante  $k$  befestigt ist und Oszillationen um die Ruhelage  $x = 0$  ausführt. Diese Schwingung um die Ruhelage kommt

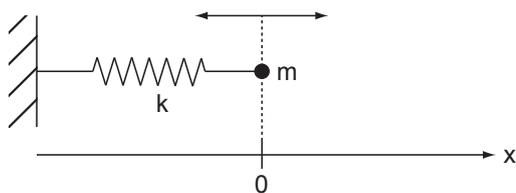


Abb. 10.1: Der harmonische Oszillator: Federpendel.

aufgrund der durch die Feder bewirkten linearen Kraft zustande. Diese Kraft 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 *Hookesche 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 Oszillator 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 Oszillator, 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 Oszillator beschreiben.

## 10.2 Quantenmechanische Lösung

Nach den klassischen Betrachtungen im letzten Abschnitt kommen wir zur quantenmechanischen Behandlung des harmonischen Oszillators. Wir beginnen mit der Formulierung der Schrödinger-Gleichung.

### 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  $V(x, t)$  (vgl. 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.

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

$$\hat{b} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \frac{x}{x_0} + x_0 \frac{\partial}{\partial x} \right), \quad (10.8)$$

$$\hat{b}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \frac{x}{x_0} - x_0 \frac{\partial}{\partial x} \right) \quad (10.9)$$

eingeführen, 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:

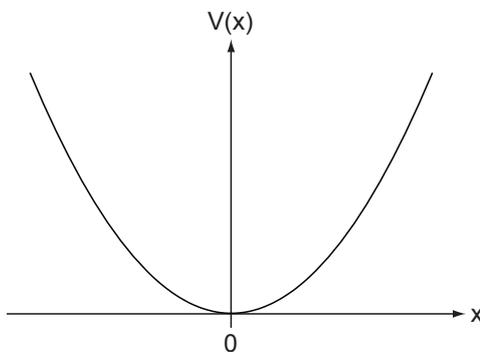


Abb. 10.2: Harmonisches Potential  $V(x) = \omega^2 x^2 / 2$  als Funktion von  $x$ .

- a) Die beiden Operatoren  $\hat{b}$  und  $\hat{b}^\dagger$  sind nicht hermitesch. Jedoch ist  $\hat{b}^\dagger$  der adjungierte Operator zu  $\hat{b}$ :

**Definition 10.1**  $\hat{F}^\dagger$  heisst zu  $\hat{F}$  **adjungierter Operator**, wenn für beliebige Wellenfunktionen  $\psi(x)$  und  $\phi(x)$  gilt

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x) \hat{F} \phi(x) dx = \int_{-\infty}^{\infty} (\hat{F}^\dagger \psi(x))^* \phi(x) dx. \quad (10.10)$$

Das die Relation (10.10) für die Operatoren  $\hat{b}$  und  $\hat{b}^\dagger$  erfüllt ist, zeigt folgende Rechnung

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x) \hat{b} \phi(x) dx &= \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x) \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \frac{x}{x_0} + x_0 \frac{\partial}{\partial x} \right) \phi(x) dx \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x) \frac{x}{x_0} \phi(x) dx + \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x) x_0 \frac{\partial}{\partial x} \phi(x) dx \right). \end{aligned} \quad (10.11)$$

Partielle Integration für den zweiten Summanden liefert

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x) x_0 \frac{\partial}{\partial x} \phi(x) dx = \underbrace{\psi^*(x) x_0 \phi(x) \Big|_{-\infty}^{\infty}}_{=0} - \int_{-\infty}^{\infty} x_0 \frac{\partial}{\partial x} \psi^*(x) \phi(x) dx \quad (10.12)$$

Einsetzen in (10.11) ergibt

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x) \hat{b} \phi(x) dx &= \int_{-\infty}^{\infty} \left( \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \frac{x}{x_0} - x_0 \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi(x) \right)^* \phi(x) dx \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} (\hat{b}^\dagger \psi(x))^* \phi(x) dx. \end{aligned} \quad (10.13)$$

- b) Die Operatoren  $\hat{b}$  und  $\hat{b}^\dagger$  erfüllen die folgenden Kommutatorrelationen

$$\begin{aligned} [\hat{b}^\dagger, \hat{b}] \psi(x) &= \hat{b}^\dagger \hat{b} \psi(x) - \hat{b} \hat{b}^\dagger \psi(x) \\ &= \frac{1}{2} \left( \frac{x}{x_0} - x_0 \frac{\partial}{\partial x} \right) \left( \frac{x}{x_0} \psi(x) + x_0 \frac{\partial \psi(x)}{\partial x} \right) \\ &\quad - \frac{1}{2} \left( \frac{x}{x_0} + x_0 \frac{\partial}{\partial x} \right) \left( \frac{x}{x_0} \psi(x) - x_0 \frac{\partial \psi(x)}{\partial x} \right) \\ &= \frac{1}{2} \left( \frac{x^2}{x_0^2} \psi(x) + x \frac{\partial \psi(x)}{\partial x} - \psi(x) - x \frac{\partial \psi(x)}{\partial x} - x_0^2 \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial^2 x} \right) \\ &\quad - \frac{1}{2} \left( \frac{x^2}{x_0^2} \psi(x) - x \frac{\partial \psi(x)}{\partial x} + \psi(x) + x \frac{\partial \psi(x)}{\partial x} - x_0^2 \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial^2 x} \right) \\ &= -\psi(x). \end{aligned} \quad (10.14)$$

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  $x_0 = \sqrt{\hbar/m\omega}$  (vgl. Berechnung (10.14))

$$\begin{aligned}\hbar\omega\hat{b}^\dagger\hat{b}u(x) &= \frac{\hbar\omega}{2} \left( \frac{x^2}{x_0^2}u(x) - u(x) - x_0^2\frac{\partial^2u(x)}{\partial x^2} \right) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2u(x)}{\partial x^2} + \frac{m\omega^2x^2}{2}u(x) - \frac{\hbar\omega}{2}u(x).\end{aligned}\quad (10.18)$$

Damit hat die Schrödinger-Gleichung des harmonischen Oszillators ausgedrückt in den Operatoren  $\hat{b}$  und  $\hat{b}^\dagger$  die folgende Form

$$\hbar\omega \left( \hat{b}^\dagger\hat{b} + 1/2 \right) u(x) = Eu(x).\quad (10.19)$$

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 Hamiltonoperators 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 Hamiltonoperators 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 niedrigstmöglichen Eigenwert  $n$ . Dazu müssen wir als erstes den niedrigstmöglichen Eigenwert bestimmen. Da der Operator  $\hat{b}^\dagger$  der adjungierte Operator von  $\hat{b}$  ist, gilt

$$\begin{aligned}n &= n \int_{-\infty}^{\infty} u_n^*(x)u_n(x)dx = \int_{-\infty}^{\infty} u_n^*(x)nu_n(x)dx \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} u_n^*(x)\hat{n}u_n(x)dx = \int_{-\infty}^{\infty} u_n^*(x)\hat{b}^\dagger\hat{b}u_n(x)dx \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} (\hat{b}u_n(x))^* \hat{b}u_n(x)dx = \int_{-\infty}^{\infty} |\hat{b}u_n(x)|^2 dx \\ &\geq 0.\end{aligned}\quad (10.22)$$

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  $u_0(x)$

$$\left(\frac{x}{x_0^2} + \frac{\partial}{\partial x}\right)u_0(x) = 0. \quad (10.23)$$

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

$$u_0(x) = Ce^{-1/2(x/x_0)^2}. \quad (10.24)$$

Die Konstante  $C$  ergibt sich aus der Normierungsbedingung

$$1 = \int_{-\infty}^{\infty} u_0^*(x)u_0(x)dx = C^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(x/x_0)^2} dx = C^2 \sqrt{\pi}x_0 \quad (10.25)$$

zu  $C = (\sqrt{\pi}x_0)^{-1/2}$ . Damit erhalten wir für den Grundzustand  $u_0(x)$  den folgenden Ausdruck (vgl. Abb. 10.3)

$$u_0(x) = (\sqrt{\pi}x_0)^{-1/2} e^{-1/2(x/x_0)^2}. \quad (10.26)$$

### 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*

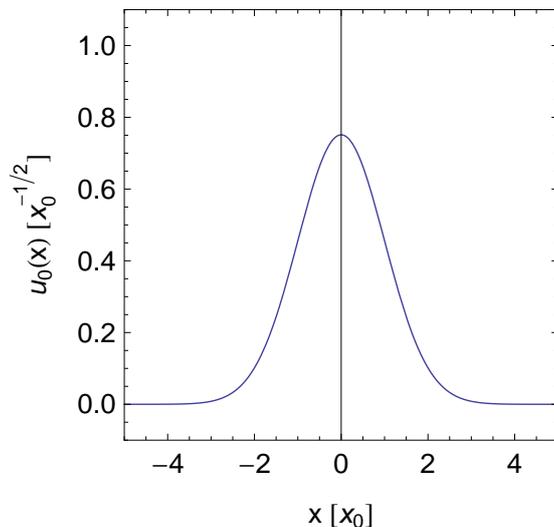


Abb. 10.3: Der Grundzustand des harmonischen Oszillators  $u_0(x)$  als Funktion von  $x$ .

den Eigenwert  $n$  um 1. Daher wird  $\hat{b}$  **Vernichtungsoperator** genannt. Für die normierte Eigenfunktion  $u_{n-1}(x)$  gilt

$$u_{n-1}(x) = \frac{1}{\sqrt{n}} \hat{b} u_n(x), \quad n \geq 1. \quad (10.27)$$

*Beweis:*

Wir wenden den Operator  $\hat{b}$  auf die Eigenwertgleichung (10.20) an

$$\hat{b} \hat{n} u_n(x) = \hat{b} n u_n(x). \quad (10.28)$$

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

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \left(\hat{b}^\dagger u_n(x)\right)^* \left(\hat{b}^\dagger u_n(x)\right) dx &= \int_{-\infty}^{\infty} u_n(x)^* \hat{b} \hat{b}^\dagger u_n(x) dx \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} u_n(x)^* \left(\hat{b}^\dagger \hat{b} + 1\right) u_n(x) dx \end{aligned} \quad (10.35)$$

$$\begin{aligned} &= (n+1) \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} u_n(x)^* u_n(x) dx}_{=1} \\ &= n+1 \end{aligned} \quad (10.36)$$

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  $u_0(x)$

$$u_n(x) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \hat{b}^\dagger u_{n-1}(x) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \left(\hat{b}^\dagger\right)^n u_0(x), \quad n \in \mathbb{N}. \quad (10.38)$$

Wir zeigen nun, dass wir damit alle Eigenfunktionen gefunden haben, d.h. wir beweisen den folgenden Satz:

**Satz 10.3** Mit  $u_n(x) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \left(\hat{b}^\dagger\right)^n u_0(x)$ ,  $n \in \mathbb{N}_0$ , 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

$$\hat{n} \left(\hat{b}^m u_n(x)\right) = \alpha \left(\hat{b}^m u_n(x)\right), \quad (10.40)$$

$$\hat{n} \left(\hat{b}^{m+1} u_n(x)\right) = \underbrace{(\alpha - 1)}_{<0} \left(\hat{b}^{m+1} u_n(x)\right). \quad (10.41)$$

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 Hamiltonoperators des harmonischen Oszillators lauten

$$u_n(x) = (n! \sqrt{\pi} x_0)^{-1/2} (\hat{b}^\dagger)^n e^{-1/2(x/x_0)^2}, \quad n \in \mathbb{N}_0. \quad (10.42)$$

mit den Energieeigenwerten

$$E_n = \hbar\omega \left( n + \frac{1}{2} \right). \quad (10.43)$$

Insbesondere sind die Eigenfunktionen  $u_n(x)$  reell und je grösser die Anzahl der Nullstellen der Eigenfunktionen ist, umso höher liegt der entsprechende Energieeigenwert. Diese Regel gilt allgemein bei eindimensionalen Problemen.

Die Eigenfunktionen  $u_n(x)$  lassen sich durch die sogenannten *Hermite-Polynome*  $H_n(x)$  ausdrücken. Es gilt

$$u_n(x) = (2^n n! \sqrt{\pi} x_0)^{-1/2} e^{-1/2(x/x_0)^2} H_n(x/x_0), \quad n \in \mathbb{N}_0, \quad (10.44)$$

wobei die Hermite-Polynome  $H_n(x)$  gegeben sind durch

$$H_n(x) = (-1)^n e^{x^2} \frac{\partial^n}{\partial x^n} e^{-x^2}. \quad (10.45)$$

In Tab. 10.1 sind die ersten sechs Polynome  $H_n(x)$  zusammen mit den Energieeigenwerten  $E_n$  des harmonischen Oszillators aufgelistet und in Abb. 10.4 die entsprechenden Eigenfunktionen  $u_n(x)$  gezeichnet. Wir gehen nun kurz auf ein paar Eigenschaften der Hermite-Polynome ein.

### Eigenschaften der Hermite-Polynome

Die Hermite-Polynome erfüllen die folgenden Eigenschaften:

#### 1. Orthogonalitätsrelation

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} H_n(x) H_m(x) dx = \sqrt{\pi} 2^n n! \delta_{mn}. \quad (10.46)$$

#### 2. Erzeugende Funktion

$$e^{-t^2+2tx} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} t^n H_n(x). \quad (10.47)$$

#### 3. Differentialgleichung

$$\left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} - 2x \frac{\partial}{\partial x} + 2n \right) H_n(x) = 0. \quad (10.48)$$

#### 4. Rekursionsformel

$$x H_n(x) = n H_{n-1}(x) + \frac{1}{2} H_{n+1}(x). \quad (10.49)$$

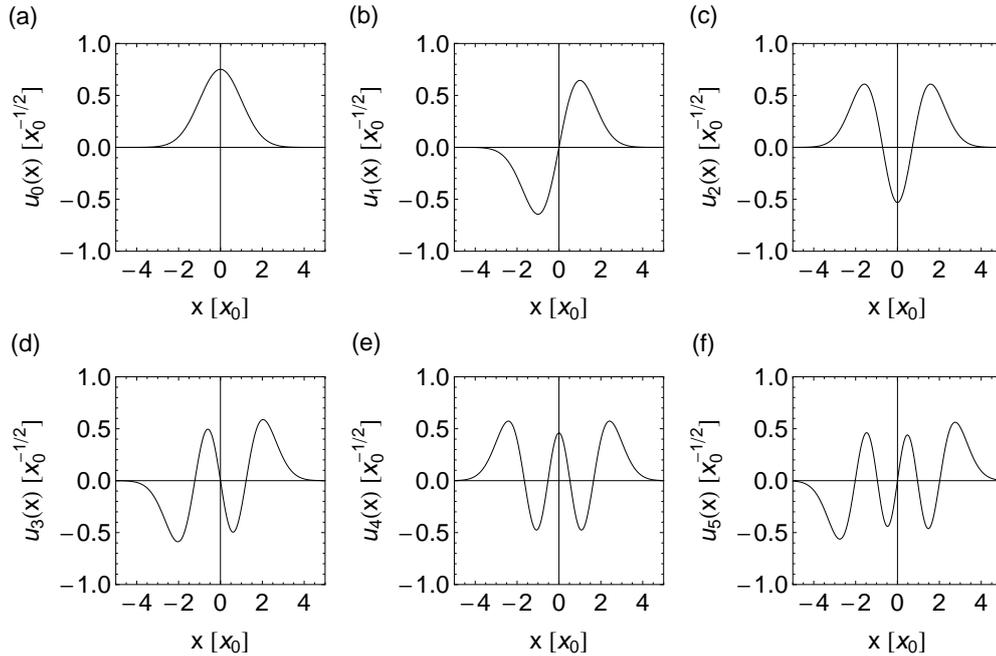


Abb. 10.4: Die Eigenfunktionen  $u_n(x)$  des harmonischen Oszillators für die Quantenzahlen (a)  $n = 0$ , (b)  $n = 1$ , (c)  $n = 2$ , (d)  $n = 3$ , (e)  $n = 4$  und (f)  $n = 5$  als Funktion der Ortskoordinate  $x$ .

$n$	$H_n(x)$	$E_n$
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 Nullpunktenergie

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 *Nullpunktenergie* genannt. In diesem Abschnitt gehen wir nun genauer auf diese Nullpunktenergie ein.

Wir bestimmen als erstes die Orts- und Impulsunschärfe  $\Delta x$  und  $\Delta p$ . Für

den Erwartungswert  $\langle x \rangle$  des Ortes erhalten wir

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} u_n^*(x) x u_n(x) dx \propto \int_{-\infty}^{\infty} u_n^*(x) (\hat{b} + \hat{b}^\dagger) u_n(x) dx = 0. \quad (10.50)$$

Demzufolge ergibt sich für die Ortsunschärfe  $\Delta x$

$$\begin{aligned} \Delta x &= \sqrt{\langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle} = \sqrt{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2} = \sqrt{\langle x^2 \rangle} \\ &= \sqrt{\int_{-\infty}^{\infty} u_n^*(x) x^2 u_n(x) dx} \\ &= \sqrt{\frac{x_0^2}{2} \int_{-\infty}^{\infty} u_n^*(x) (\hat{b}^2 + \hat{b}\hat{b}^\dagger + \hat{b}^\dagger\hat{b} + \hat{b}^{\dagger 2}) u_n(x) dx} \\ &= \sqrt{\frac{x_0^2}{2} (0 + (n+1) + n + 0)} = x_0 \sqrt{n + \frac{1}{2}}. \end{aligned} \quad (10.51)$$

Analog erhalten wir für den Erwartungswert des Impulses  $\langle p \rangle$  und die Impulsunschärfe  $\Delta p$

$$\langle p \rangle = 0 \quad (10.52)$$

$$\Delta p = \frac{\hbar}{x_0} \sqrt{n + \frac{1}{2}}. \quad (10.53)$$

Damit erhalten wir im Grundzustand für die Orts- und Impulsunschärfe

$$\Delta x = \frac{x_0}{\sqrt{2}} \quad (10.54)$$

$$\Delta p = \frac{\hbar}{\sqrt{2}x_0}. \quad (10.55)$$

Somit ist das Teilchen im Grundzustand nicht auf  $x = 0$  konzentriert, sondern ist über einen endlichen Bereich verschmiert, verbunden mit einem endlichen Impuls. Diesen Sachverhalt wird *Nullpunktschwankung* genannt.

Wir leiten zusätzlich eine Ungleichung für die Nullpunktsenergie ausgehend von der Unschärferelation

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2} \quad (10.56)$$

her. Die Wellenfunktion werden wir dazu nicht explizit berechnen. Aus Symmetriegründen gilt für den Grundzustand  $\langle x \rangle = \langle p \rangle = 0$  und somit

$$\langle x^2 \rangle \langle p^2 \rangle \geq \frac{\hbar^2}{4}. \quad (10.57)$$

Damit erhalten wir für die Energie die folgende Ungleichung

$$E = \langle H \rangle = \frac{\langle p^2 \rangle}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 \langle x^2 \rangle \geq \frac{\langle p^2 \rangle}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 \frac{\hbar^2}{4} \frac{1}{\langle p^2 \rangle}. \quad (10.58)$$

Wir bestimmen das Minimum der rechten Seite der Ungleichung indem wir die Ableitung nach  $\langle p^2 \rangle$  null setzen

$$\frac{1}{2m} - \frac{1}{2}m\omega^2 \frac{\hbar^2}{4} \frac{1}{(\langle p^2 \rangle_{\min})^2} = 0. \quad (10.59)$$

Auflösen nach  $\langle p^2 \rangle_{\min}$  ergibt

$$\langle p^2 \rangle_{\min} = \frac{m\hbar\omega}{2}. \quad (10.60)$$

Damit lautet die Ungleichung für die Energie

$$E \geq \frac{\hbar\omega}{2}. \quad (10.61)$$

Somit wird klar, dass die Nullpunktsenergie der kleinste Energiewert ist, der mit der Unschärferelation vereinbar ist.

### 10.2.6 Kohärente Zustände

Für die stationären Lösungen  $u_n(x)$  gilt nach (10.50)  $\langle x \rangle = 0$ , 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  $\phi_\alpha(x)$  des Vernichtungsoperators  $\hat{b}$  aus

$$\hat{b}\phi_\alpha(x) = \alpha\phi_\alpha(x) \text{ mit } \alpha \in \mathbb{C}. \quad (10.62)$$

Wir entwickeln diese Zustände  $\phi_\alpha(x)$  nach den stationären Zuständen  $u_n(x)$ . Nach Abschnitt 9.5.7 erhalten wir

$$\phi_\alpha(x) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n u_n(x), \quad (10.63)$$

wobei für die Entwicklungskoeffizienten  $c_n$  mit (9.278), (10.38), (10.62) und der Eigenschaft, dass  $\hat{b}$  der adjungierte Operator von  $\hat{b}^\dagger$  ist, gilt

$$\begin{aligned} c_n &= \int_{-\infty}^{\infty} u_n(x) \phi_\alpha(x) dx \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{n!}} (\hat{b}^\dagger)^n u_0(x) \phi_\alpha(x) dx \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{n!}} u_0(x) \hat{b}^n \phi_\alpha(x) dx \\ &= \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} u_0(x) \phi_\alpha(x) dx}_{\equiv C}. \end{aligned} \quad (10.64)$$

Damit folgt

$$\phi_\alpha(x) = C \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} u_n(x). \quad (10.65)$$

Die Konstante  $C$  ergibt sich aus der Normierungsbedingung

$$\begin{aligned} 1 &= \int_{-\infty}^{\infty} \phi_\alpha^*(x) \phi_\alpha(x) dx \\ &= C^2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{|\alpha|^{2n}}{n!} \\ &= C^2 e^{|\alpha|^2}. \end{aligned} \quad (10.66)$$

Damit erhalten wir

$$C = e^{-|\alpha|^2/2}. \quad (10.67)$$

Einsetzen in (10.65) liefert für die Zustände  $\phi_\alpha$  die folgende Entwicklung

$$\phi_\alpha(x) = e^{-|\alpha|^2/2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} u_n(x). \quad (10.68)$$

Die Zustände  $\phi_\alpha(x, t)$  erhalten wir durch die Zeitentwicklung der stationären Zustände  $u_n(x)$

$$\phi_\alpha(x, t) = e^{-|\alpha|^2/2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} u_n(x) e^{-iE_n t/\hbar}. \quad (10.69)$$

Mit  $E_n = \hbar\omega(n + 1/2)$  ergibt sich

$$\phi_\alpha(x, t) = e^{-|\alpha|^2/2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(\alpha e^{-i\omega t})^n}{\sqrt{n!}} u_n(x) e^{-i\omega t/2}. \quad (10.70)$$

Die Zustände  $\phi_\alpha(x, t)$  werden *kohärente Zustände*<sup>1</sup> genannt und sind Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung. Für den Erwartungswert  $\langle x \rangle$  ergibt sich mit  $\alpha \equiv |\alpha| e^{i\delta}$

$$\begin{aligned} \langle x \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} \phi_\alpha^*(x, t) x \phi_\alpha(x, t) dx \\ &= \frac{x_0}{\sqrt{2}} \int_{-\infty}^{\infty} \phi_\alpha^*(x, t) (\hat{b} + \hat{b}^\dagger) \phi_\alpha(x, t) dx \\ &= \frac{x_0}{\sqrt{2}} (\alpha e^{-i\omega t} + \alpha^* e^{i\omega t}) \\ &= \frac{x_0}{\sqrt{2}} |\alpha| \left( e^{-i(\omega t - \delta)} + e^{i(\omega t - \delta)} \right) \\ &= \sqrt{2} x_0 |\alpha| \cos(\omega t - \delta). \end{aligned} \quad (10.71)$$

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.

<sup>1</sup>Der Name kommt daher, da in der Optik die Zustände  $\phi_\alpha(x, t)$  eine wichtige Rolle für die Darstellung von kohärenten Lichtwellen spielen.

### 10.3 Vergleich klassischer - quantenmechanischer harmonischer Oszillator

Zum Abschluss dieses Kapitels vergleichen wir den quantenmechanischen mit dem klassischen harmonischen Oszillator. Die klassische Bewegung ist beschrieben durch

$$x(t) = q_0 \sin(\omega t), \quad (10.72)$$

$$E = \frac{1}{2} m \omega^2 q_0^2, \quad (10.73)$$

wobei  $q_0$  die Amplitude der Schwingung bezeichnet. Die klassische Aufenthaltswahrscheinlichkeit  $W_{\text{klass}}(x)dx$  das Teilchen im Intervall  $[x, x + dx]$  anzutreffen, ist gegeben durch

$$W_{\text{klass}}(x)dx = \frac{dt}{T/2}, \quad (10.74)$$

wobei  $dt$  die Aufenthaltsdauer in  $dx$  und  $T = 2\pi/\omega$  die Periode ist. Mit (10.72) erhalten wir für  $dx$  den Ausdruck

$$dx = q_0 \omega \cos(\omega t) dt = q_0 \omega \sqrt{1 - (x/q_0)^2} dt. \quad (10.75)$$

Einsetzen in (10.74) ergibt

$$W_{\text{klass}}(x) = \frac{1}{\pi q_0 \sqrt{1 - (x/q_0)^2}}. \quad (10.76)$$

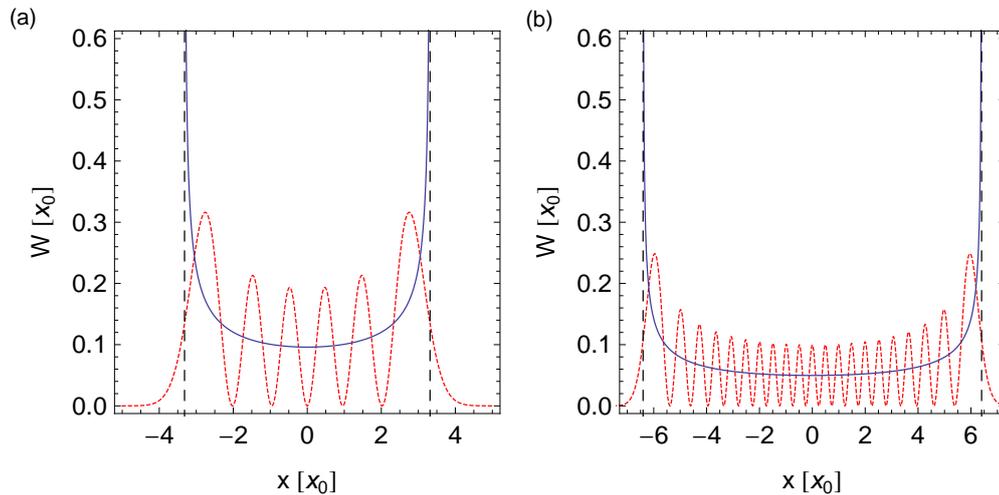


Abb. 10.5: Die quantenmechanische Aufenthaltswahrscheinlichkeit  $|u_n(x)|^2$  (rot gepunktete Linie) und die klassische Aufenthaltswahrscheinlichkeit  $W_{\text{klass}}(x)$  (blaue durchgezogene Linie) als Funktion der Ortskoordinate  $x$  für die Quantenzahlen (a)  $n = 5$  und (b)  $n = 20$ . Die schwarz gestrichelten Linien markieren die klassischen Umkehrpunkte bei  $x = \pm q_0$ .

In Abb. 10.5 ist die quantenmechanische Aufenthaltswahrscheinlichkeit  $|u_n(x)|^2$  für die Quantenzahlen  $n = 5$  und  $n = 20$  zusammen mit der entsprechenden klassischen Aufenthaltswahrscheinlichkeit  $W_{\text{klass}}(x)$  dargestellt. Die klassische Aufenthaltswahrscheinlichkeit  $W_{\text{klass}}(x)$  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 klassischen 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.



# Kapitel 11

## Das Wasserstoffatom

Das Verständnis des einfachsten Atoms, d.h. des Wasserstoffatoms, ist eine der Grundlagen des Verständnisses 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 (vgl. 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 quantenmechanische Eigenschaft und besitzt keine klassische Vergleichsgrösse.

<sup>2</sup>Für genauere Ausführungen wird auf weiterführende Vorlesungen (z.B. Quantenfeldtheorie) verwiesen.

## 11.1 Die Schrödinger-Gleichung des Wasserstoffatoms

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  $-e$  (vgl. 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 Coulombwechselwirkung gegeben, d.h. die potentielle Energie entspricht der Coulombenergie  $V_C(r)$  und nimmt daher die folgende Form an

$$V_C(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \text{ mit } r = |\vec{r}| = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}. \quad (11.1)$$

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  $z_r =$

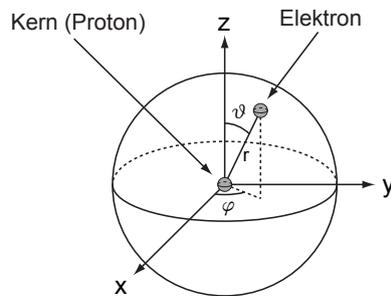


Abb. 11.1: Skizze eines Wasserstoffatoms: Ein Elektron umkreist den Kern (Proton). Dabei haben wir die Polarkoordinaten  $(r, \vartheta, \varphi)$  eingeführt.

$z - Z$  ersetzt werden. Dabei bezeichnen  $X, Y$  und  $Z$  die Koordinaten des Protons und das Atom wird im Schwerpunktsystem betrachtet.

Da das Problem kugelsymmetrisch ist, führen wir Kugelkoordinaten ein (vgl. 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

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta u(r, \vartheta, \varphi) + V_C(r) u(r, \vartheta, \varphi) = E u(r, \vartheta, \varphi) \quad (11.6)$$

erfüllt. Der Laplace-Operator  $\Delta$  nimmt dabei in Kugelkoordinaten die folgende Form an

$$\Delta = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}. \quad (11.7)$$

Einsetzen von (11.1) und (11.7) in (11.6) ergibt für die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung in Kugelkoordinaten

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) u(r, \vartheta, \varphi) \\ - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} u(r, \vartheta, \varphi) = E u(r, \vartheta, \varphi). \end{aligned} \quad (11.8)$$

Bevor wir im nächsten Abschnitt die Schrödinger-Gleichung lösen, führen wir den Drehimpulsoperator  $\hat{L}$  ein. Nach (9.68) lautet der Drehimpulsoperator  $\hat{L}$  in Kugelkoordinaten

$$\hat{L} = \begin{pmatrix} \hat{L}_x \\ \hat{L}_y \\ \hat{L}_z \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{i} \begin{pmatrix} -\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \vartheta} - \frac{\cos \vartheta \cos \varphi}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \\ \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \vartheta} - \frac{\cos \vartheta \sin \varphi}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \\ \frac{\partial}{\partial \varphi} \end{pmatrix}. \quad (11.9)$$

Für das Quadrat des Drehimpulsoperators  $\hat{L}^2$  ergibt sich damit

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2 = -\hbar^2 \left( \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) \quad (11.10)$$

Damit können wir die Schrödinger-Gleichung (11.8) in der folgenden Form schreiben

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2mr^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{1}{2mr^2}\hat{L}^2\right)u(r,\vartheta,\varphi)-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0r}u(r,\vartheta,\varphi)=Eu(r,\vartheta,\varphi). \quad (11.11)$$

Für die Drehimpulskomponenten  $\hat{L}_x$ ,  $\hat{L}_y$  und  $\hat{L}_z$ , für das Quadrat des Drehimpulsoperators  $\hat{L}^2$ , sowie den Hamiltonoperator  $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V_C$  des Wasserstoffatoms gelten dabei die folgenden Kommutatorrelationen (vgl. Abschnitt 9.3.3)

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar\hat{L}_z, \quad (11.12)$$

$$[\hat{L}_y, \hat{L}_z] = i\hbar\hat{L}_x, \quad (11.13)$$

$$[\hat{L}_z, \hat{L}_x] = i\hbar\hat{L}_y, \quad (11.14)$$

$$[\hat{L}^2, \hat{L}_x] = [\hat{L}^2, \hat{L}_y] = [\hat{L}^2, \hat{L}_z] = 0, \quad (11.15)$$

$$[\hat{H}, \hat{L}^2] = [\hat{H}, \hat{L}_z] = 0. \quad (11.16)$$

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  $E$ ,  $L^2$  und  $L_z$  sind gleichzeitig scharf bestimmt (vgl. Abschnitt 9.5.4).

## 11.2 Lösung der Schrödinger-Gleichung durch Separation der Variablen

Wir kommen zur Lösung der Schrödinger-Gleichung (11.8). Als erstes multiplizieren wir (11.8) mit  $(-\frac{2m}{\hbar^2}r^2\sin^2\vartheta)$  und erhalten

$$\begin{aligned} &\left(\sin^2\vartheta\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)+\sin\vartheta\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{\partial}{\partial\vartheta}\right)+\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right)u(r,\vartheta,\varphi) \\ &+ \frac{2mr^2\sin^2\vartheta}{\hbar^2}\left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0r}+E\right)u(r,\vartheta,\varphi)=0. \end{aligned} \quad (11.17)$$

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

$$\begin{aligned} &\underbrace{\frac{1}{R(r)}\sin^2\vartheta\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial R(r)}{\partial r}\right)}_{R(r)\text{-abhängig}}+\underbrace{\frac{1}{\Theta(\vartheta)}\sin\vartheta\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{\partial\Theta(\vartheta)}{\partial\vartheta}\right)}_{\Theta(\vartheta)\text{-abhängig}} \\ &+\underbrace{\frac{1}{\Phi(\varphi)}\frac{\partial^2\Phi(\varphi)}{\partial\varphi^2}}_{\Phi(\varphi)\text{-abhängig}}+\underbrace{\frac{2mr^2\sin^2\vartheta}{\hbar^2}\left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0r}+E\right)}_{r\text{-abhängig}}=0. \end{aligned} \quad (11.19)$$

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 damit die Wellenfunktionen  $u(r, \vartheta, \varphi) = R(r)\Theta(\vartheta)\Phi_{m_l}(\varphi)$  Eigenfunktionen der z-Komponente des Drehimpulsoperators  $\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}$  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 Observable  $L_z$  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

$$\underbrace{\frac{1}{R(r)} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial R(r)}{\partial r} \right) + \frac{2mr^2}{\hbar^2} \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + E \right)}_{\equiv l(l+1)} = - \underbrace{\frac{1}{\Theta(\vartheta)} \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \sin \vartheta \frac{\partial \Theta(\vartheta)}{\partial \vartheta} \right)}_{\equiv l(l+1)} + \frac{m_l^2}{\sin^2 \vartheta}. \quad (11.25)$$

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*  $P_l^{m_l}(x)$

$$P_l^{m_l}(x) = (1-x^2)^{|m_l|/2} \frac{\partial^{|m_l|}}{\partial x^{|m_l|}} P_l(x), \quad (11.30)$$

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, 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

$$\int_{-1}^1 P_l^{m_l}(x) P_{l'}^{m_{l'}}(x) dx = \begin{cases} 0, & l \neq l', \\ \frac{2}{2l+1} \frac{(l+|m_l|)!}{(l-|m_l|)!}, & l = l'. \end{cases} \quad (11.35)$$

Somit lautet die normierte Lösung für die Polarkomponente  $\Theta_{l,m_l}(\vartheta)$  der Wellenfunktion  $u(r, \vartheta, \varphi)$

$$\begin{aligned} \Theta_{l,m_l}(\vartheta) &= \left( \frac{2l+1}{2} \frac{(l-|m_l|)!}{(l+|m_l|)!} \right)^{1/2} P_l^{m_l}(\cos \vartheta) \\ &= \left( \frac{2l+1}{2} \frac{(l-|m_l|)!}{(l+|m_l|)!} \right)^{1/2} (1 - \cos^2 \vartheta)^{|m_l|/2} \frac{\partial^{|m_l|}}{\partial \cos \vartheta^{|m_l|}} P_l(\cos \vartheta), \end{aligned} \quad (11.36)$$

wobei wir die Indizes  $l$  und  $m_l$  eingeführt haben und die Legendre-Polynome  $P_l(\cos \vartheta)$  gegeben sind durch

$$P_l(\cos \vartheta) = \frac{1}{2^l l!} \frac{\partial^l}{\partial \cos \vartheta^l} (\cos^2 \vartheta - 1)^l. \quad (11.37)$$

Tab. 11.1 zeigt Beispiele der Legendre-Polynome  $P_l(\cos \vartheta)$ , der zugeordneten Legendre-Polynome  $P_l^{m_l}(\cos \vartheta)$  und der Polarkomponente  $\Theta_{l,m_l}(\vartheta)$  der Wellenfunktion  $u(r, \vartheta, \varphi)$ .

$l$	$m_l$	$P_l(\cos \vartheta)$	$P_l^{m_l}(\cos \vartheta)$	$\Theta_{l,m_l}(\vartheta)$
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  $P_l(\cos \vartheta)$  und zugeordnete Legendre-Polynome  $P_l^{m_l}(\cos \vartheta)$  für die Quantenzahlen  $l = 0, 1, 2, 3$ .

### 11.2.2 Gesamtlösung des winkelabhängigen Anteils der Wellenfunktion

Das nächste Ziel ist es die Gesamtlösung des winkelabhängigen Anteils der Wellenfunktion  $u(r, \vartheta, \varphi)$  zu bestimmen und ausgehend davon die Bedeutung der Quantenzahl  $l$ .

Mit (11.22) und (11.36) haben wir die Lösungen für  $\Phi_{m_l}(\varphi)$  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*  $Y_{l,m_l}(\vartheta, \varphi)$

$$\begin{aligned} Y_{l,m_l}(\vartheta, \varphi) &= \Theta_{l,m_l}(\vartheta)\Phi_{m_l}(\varphi) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \left( \frac{2l+1}{2} \frac{(l-|m_l|)!}{(l+|m_l|)!} \right)^{1/2} P_l^{m_l}(\cos \vartheta) e^{im_l\varphi}. \end{aligned} \quad (11.38)$$

Tab. 11.4 gibt eine Übersicht über die Kugelfunktionen  $Y_{l,m_l}(\vartheta, \varphi)$  für die Quantenzahlen  $l = 0, 1, 2, 3$ . Zur Veranschaulichung sind in Abb. 11.2 und Abb. 11.3 die Polardiagramme<sup>4</sup> bzw. die 3D-Plots<sup>5</sup> der Betragsquadrate der Kugelfunktionen  $|Y_{l,m_l}(\vartheta, \varphi)|^2$  für die Quantenzahlen  $l = 0, 1, 2$ .

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

$l$	$m_l$	$Y_{l,m_l}(\vartheta, \varphi)$
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  $l = 0, 1, 2, 3$ .

<sup>4</sup>Für jeden Wert des Winkels  $\vartheta$  ( $\varphi$  wird 0 gesetzt) wird das entsprechende Betragsquadrat der Kugelfunktionen  $|Y_{l,m_l}(\vartheta, 0)|^2$  aufgetragen.

<sup>5</sup>Für jede Werte der Winkel  $\vartheta$  und  $\varphi$  wird das entsprechende Betragsquadrat der Kugelfunktionen  $|Y_{l,m_l}(\vartheta, \varphi)|^2$  aufgetragen.

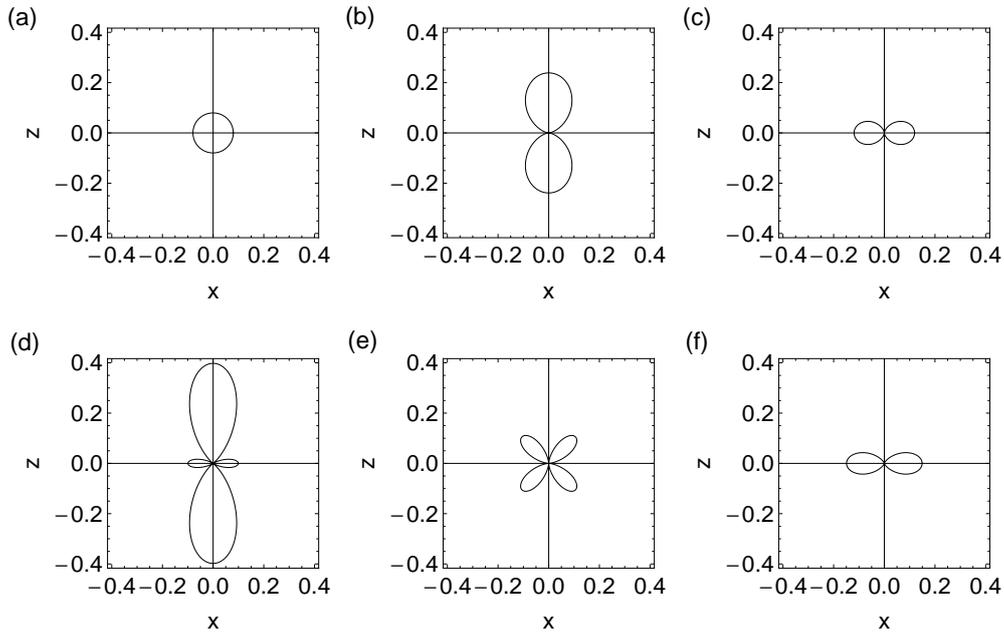


Abb. 11.2: Die Polardiagramme der Betragsquadrate der Kugelfunktionen  $|Y_{l,m_l}(\vartheta, \varphi)|^2$  für die Quantenzahlen (a)  $l = 0$ ,  $m_l = 0$ , (b)  $l = 1$ ,  $m_l = 0$ , (c)  $l = 1$ ,  $m_l = \pm 1$ , (d)  $l = 2$ ,  $m_l = 0$ , (e)  $l = 2$ ,  $m_l = \pm 1$  und (f)  $l = 2$ ,  $m_l = \pm 2$ .

für die Bestimmung der radialen Funktion  $R(r)$  erscheint.

Wir befassen uns nun mit der physikalischen Bedeutung der Quantenzahl  $l$ . Dazu 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

$$\underbrace{\frac{1}{R(r)} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial R(r)}{\partial r} \right) + \frac{2mr^2}{\hbar^2} \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + E \right)}_{=l(l+1)} = \frac{1}{Y_{l,m_l}(\vartheta, \varphi)} \frac{1}{\hbar^2} \hat{L}^2 Y_{l,m_l}(\vartheta, \varphi), \quad (11.40)$$

wobei der Vergleich mit (11.25) die linke Seite als  $l(l+1)$  identifiziert. Damit ergibt sich das folgende Resultat

$$\hat{L}^2 Y_{l,m_l}(\vartheta, \varphi) = \hbar^2 l(l+1) Y_{l,m_l}(\vartheta, \varphi), \quad \text{bzw.} \quad (11.41)$$

$$\hat{L}^2 u(r, \vartheta, \varphi) = \hbar^2 l(l+1) u(r, \vartheta, \varphi). \quad (11.42)$$

D.h. die Kugelfunktionen  $Y_{l,m_l}(\vartheta, \varphi)$  und damit die Wellenfunktionen  $u(r, \vartheta, \varphi)$  sind Eigenfunktionen des Quadrats des Drehimpulsoperators  $\hat{L}^2$  zum Eigenwert

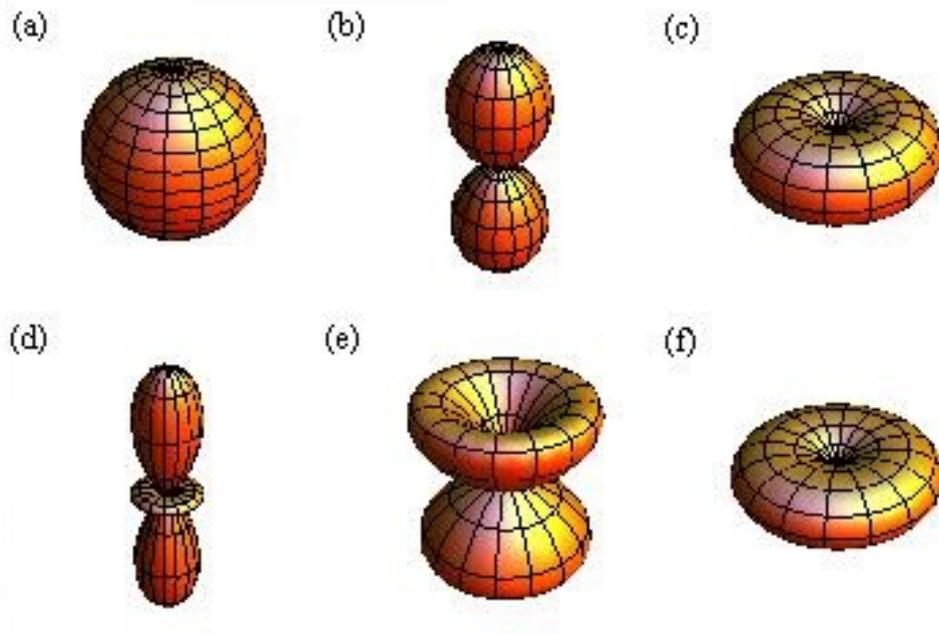


Abb. 11.3: Die 3D-Plots der Betragsquadrate der Kugelfunktionen  $|Y_{l,m_l}(\vartheta, \varphi)|^2$  für die Quantenzahlen (a)  $l = 0, m_l = 0$ , (b)  $l = 1, m_l = 0$ , (c)  $l = 1, m_l = \pm 1$ , (d)  $l = 2, m_l = 0$ , (e)  $l = 2, m_l = \pm 1$  und (f)  $l = 2, m_l = \pm 2$ .

$\hbar^2 l(l+1)$ . Demzufolge charakterisiert die Quantenzahl  $l$  die Eigenwerte von  $\hat{L}^2$  und bestimmt damit die Werte, die der Erwartungswert der Observable  $\vec{L}^2$  annehmen kann.  $l$  wird *Drehimpulsquantenzahl* genannt. Zusammenfassend können wir für den Drehimpuls eines Teilchen im kugelsymmetrischen Potential feststellen:

- Der Erwartungswert des Quadrats des Drehimpulses  $\langle \vec{L}^2 \rangle$  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

$$\hat{L}^2 u(r, \vartheta, \varphi) = \hbar^2 l(l+1) u(r, \vartheta, \varphi). \quad (11.43)$$

- Der Erwartungswert der z-Komponente des Drehimpulses  $\langle L_z \rangle$  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  $\hat{H}$ ,  $\hat{L}^2$  und  $\hat{L}_z$ .

### Richtungsquantisierung des Bahndrehimpulses

Nach den vorangegangenen Ausführungen sind durch die Drehimpulsquantenzahl  $l$  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 Drehimpulsvektors  $|\vec{L}|$ . Es gilt

$$|\vec{L}| = \sqrt{\langle \vec{L}^2 \rangle} = \hbar \sqrt{l(l+1)}. \quad (11.47)$$

In Abb. 11.4 sind die möglichen Drehimpulsvektoren für die Drehimpulsquantenzahlen  $l = 1$  und  $l = 2$  gezeichnet. Die Abbildung 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>6</sup>, des Drehimpulses scharf sein kann. Entlang der beiden dazu orthogonalen Raumrichtungen,  $x$  und  $y$ , ist der Drehimpuls unscharf. In anderen Worten ausgedrückt, bedeutet das, dass wenn  $|\vec{L}|$  und  $L_z$  festgelegt sind, dann sind  $L_x$  und  $L_y$  unbestimmbar.

Wir illustrieren diesen Sachverhalt graphisch (siehe Abb. 11.5): Der Vektor  $\vec{L}$  kommt auf einer Kugel zu liegen, deren Radius durch die Drehimpulsquantenzahl  $l$  festgelegt ist (Radius =  $\hbar \sqrt{l(l+1)}$ ). Die magnetische Quantenzahl  $m_l$  bestimmt die  $z$ -Komponente des Drehimpulses 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

Nachdem wir mit den Kugelfunktionen  $Y_{l,m_l}(\vartheta, \varphi)$  die Lösung für den win-

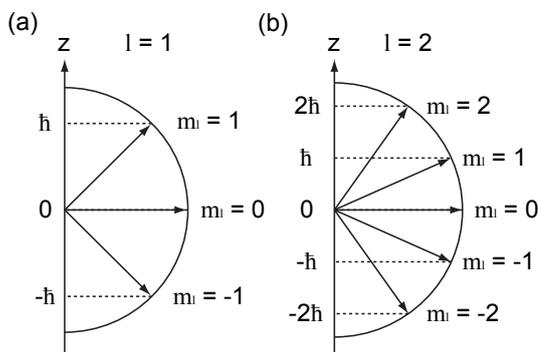


Abb. 11.4: Richtungsquantisierung des Bahndrehimpulses: Für die Drehimpulsquantenzahlen (a)  $l = 1$  und (b)  $l = 2$  sind jeweils die möglichen Drehimpulsvektoren im Bezug zur  $z$ -Achse eingezeichnet.

<sup>6</sup>Es ist in der Quantenmechanik üblich, diese Achse, längs der die Komponente des Drehimpulses bestimmt ist bzw. gemessen wird, als  $z$ -Achse zu bezeichnen (vgl. Abschnitt 9.5.3).

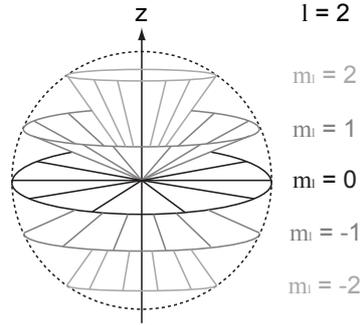


Abb. 11.5: Richtungsquantisierung des Bahndrehimpulses illustriert für die Drehimpulsquantenzahl  $l = 2$ . Durch die magnetische Quantenzahl  $m_l$  wird eine der 5 möglichen Kegelflächen ( $m_l = 0, \pm 1, \pm 2$ ) festgelegt, in der der Drehimpulsvektor  $\vec{L}$  zu liegen kommt.

kelabhängigen Anteil der Wellenfunktion  $u(r, \vartheta, \varphi)$  gefunden haben, kommen wir nun zur Bestimmung der radialen Funktion  $R(r)$  ausgehend von der Differentialgleichung (11.26), 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  $r \rightarrow \infty$ :

- 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

$$P(r) = Ce^{-kr} + De^{kr} \quad \text{mit } k = \sqrt{2m(-E)}/\hbar. \quad (11.53)$$

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  $x_0 = -e^2 k / (4\pi\epsilon_0 E)$  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 Rydbergenergie  $E_R = me^4/(32\pi^2\epsilon_0^2\hbar^2) = 13.6$  eV und der *Hauptquantenzahl*  $n = N + l + 1$  ergibt sich daraus für die Energiewerte  $E_n$  des Wasserstoffatoms

$$E_n = -E_R \frac{1}{n^2} \text{ mit } n \in \mathbb{N}. \quad (11.66)$$

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 Drehimpulsquantenzahl  $l$  die Werte  $0, 1, 2, \dots, n - 1$  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  $E_n$ .

Tab. 11.3 gibt eine Übersicht über die Energiewert  $E_n$  und den entsprechenden Quantenzahlen  $n, l$  und  $m_l$ . Dabei haben wir die Werte, die die Drehimpulsquantenzahl  $l$  annehmen kann, wie in der Literatur üblich, mit Buchstaben bezeichnet. Die Herkunft dieser Bezeichnungen ist historisch bedingt. Sie ergaben 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..

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 (s)	0	$E_1$	1-fach
2	0 (s)	0	$E_2$	4-fach
	1 (p)	-1, 0, 1		
3	0 (s)	0	$E_3$	9-fach
	1 (p)	-1, 0, 1		
	2 (d)	-2, -1, 0, 1, 2		
4	0 (s)	0	$E_4$	16-fach
	1 (p)	-1, 0, 1		
	2 (d)	-2, -1, 0, 1, 2		
	3 (f)	-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.

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  $L_r^s(y)$

$$y \frac{\partial^2 L_r^s(y)}{\partial y^2} + (s + 1 - y) \frac{\partial L_r^s(y)}{\partial y} + (r - s)L_r^s(y) = 0. \quad (11.69)$$

D.h. es gilt

$$Q(y) = AL_{n+l}^{2l+1}(y), \quad (11.70)$$

wobei  $A$  eine Normierungskonstante darstellt. Bevor wir damit die radiale Wellenfunktion  $R(r)$  bestimmen, wenden wir uns kurz den Eigenschaften der zugeordneten Laguerre-Polynomen  $L_r^s(y)$  zu:

- Die zugeordneten Laguerre-Polynome  $L_r^s(y)$  können als Ableitung der Laguerre-Polynome  $L_r(y)$  dargestellt werden

$$L_r^s(y) = \frac{\partial^s}{\partial y^s} L_r(y) \quad \text{mit} \quad (11.71)$$

$$L_r(y) = e^y \frac{\partial^r}{\partial y^r} e^{-y} y^r. \quad (11.72)$$

- Die zugeordneten Laguerre-Polynome  $L_r^s(y)$  können explizit in der folgenden Form geschrieben werden

$$L_r^s(y) = \sum_{j=0}^{r-s} (-1)^{j+s} \frac{(r!)^2}{j!(j+s)!(r-j-s)!} y^j. \quad (11.73)$$

- Für die zugeordneten Laguerre-Polynome  $L_r^s(y)$  gilt die Normierungsbedingung

$$\int_0^\infty y^{s+1} e^{-y} (L_r^s(y))^2 dy = \frac{(2r-s+1)(r!)^3}{(r-s)!}. \quad (11.74)$$

Wir bestimmen nun ausgehend von (11.70) schrittweise die normierte radiale Funktion  $R(r)$ :

1. Mit  $y = 2x$  ergibt sich aus (11.70) für  $Q(x)$

$$Q(x) = AL_{n+l}^{2l+1}(2x). \quad (11.75)$$

2. Einsetzen in (11.55) liefert für  $P(x)$

$$P(x) = x^{l+1} e^{-x} Q(x) = Ax^{l+1} e^{-x} L_{n+l}^{2l+1}(2x). \quad (11.76)$$

3. Mit  $x = kr$  erhalten wir für  $P(r)$  den Ausdruck

$$P(r) = A(kr)^{l+1} e^{-kr} L_{n+l}^{2l+1}(2kr). \quad (11.77)$$

4. Somit ergibt sich für die radiale Funktion  $R(r)$

$$R(r) = \frac{P(r)}{r} = A \frac{(kr)^{l+1}}{r} e^{-kr} L_{n+l}^{2l+1}(2kr). \quad (11.78)$$

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

$$\begin{aligned} 1 &= \int_0^\infty R(r)^2 r^2 dr \\ &= A^2 \int_0^\infty (kr)^{2l+2} e^{-2kr} \left( L_{n+l}^{2l+1}(2kr) \right)^2 dr \\ &\stackrel{(x=kr)}{=} \frac{A^2}{k} \int_0^\infty (x)^{2l+2} e^{-2x} \left( L_{n+l}^{2l+1}(2x) \right)^2 dx \\ &\stackrel{(y=2x)}{=} \frac{A^2}{2k} \left( \frac{1}{2} \right)^{2l+2} \int_0^\infty y^{(2l+1)+1} e^{-y} \left( L_{n+l}^{2l+1}(y) \right)^2 dy \end{aligned} \quad (11.79)$$

Auf diese radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeit werden wir anschliessend bei der Auflistung der Eigenschaften der radialen Funktionen genauer eingehen. Mit (11.74) folgt

$$1 = \frac{A^2}{2k} \left( \frac{1}{2} \right)^{2l+2} \frac{2n((n+l)!)^3}{(n-l-1)!}. \quad (11.80)$$

Daraus ergibt sich für die Konstante  $A$

$$A = - \left( \frac{2k2^{2l+2}(n-l-1)!}{2n((n+l)!)^3} \right)^{1/2}. \quad (11.81)$$

Einsetzen in (11.78) liefert für die radiale Funktion  $R_{n,l}(r)$

$$R_{n,l}(r) = - \left( \frac{(n-l-1)!(2k)^3}{2n((n+l)!)^3} \right)^{1/2} (2kr)^l e^{-kr} L_{n+l}^{2l+1}(2kr), \quad (11.82)$$

wobei wir die Quantenzahlen  $n$  und  $l$  als Indizes eingeführt haben. Für  $k$  erhalten wir mit (11.66)

$$k = \frac{\sqrt{2m(-E_n)}}{\hbar} = \frac{me^2}{4\pi\epsilon_0\hbar^2 n} = \frac{1}{a_0 n} \quad (11.83)$$

mit

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2} \quad (11.84)$$

dem *Bohrschen Radius*. Einsetzen in (11.82) liefert als Schlussresultat für die radiale Funktion  $R_{n,l}(r)$

$$R_{n,l}(r) = - \left( \frac{(n-l-1)!}{2n((n+l)!)^3} \right)^{1/2} \left( \frac{2}{na_0} \right)^{3/2} \left( \frac{2r}{na_0} \right)^l e^{-r/na_0} L_{n+l}^{2l+1}(2r/na_0). \quad (11.85)$$

Tab. 11.4 gibt eine Übersicht über die radialen Funktionen  $R_{n,l}(r)$  für die Quantenzahlen  $n = 1, 2, 3$ . In Abb. 11.6 sind die radialen Funktionen  $R_{n,l}(r)$  zusammen mit den entsprechenden radialen Aufenthaltswahrscheinlichkeiten  $|R_{n,l}(r)|^2 r^2 dr$  als Funktion vom Radius  $r$  gezeichnet.

### 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.
- 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.

$n$	$l$	$R_{n,l}(r)$
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  $n = 1, 2, 3$ .

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

$$|u_{n,l,m_l}(r, \vartheta, \varphi)|^2 dV = |R_{n,l}(r)|^2 |Y_{l,m_l}(\vartheta, \varphi)|^2 d\varphi \sin \vartheta d\vartheta r^2 dr. \quad (11.86)$$

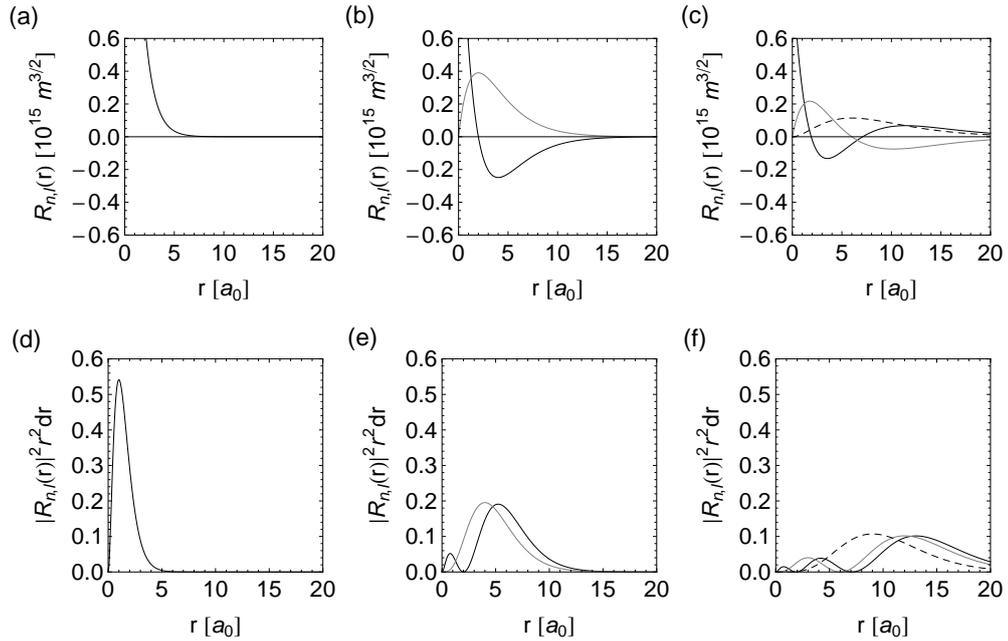


Abb. 11.6: Die radialen Funktionen  $R_{n,l}(r)$  für die Quantenzahlen (a)  $n = 1, l = 0$ , (b)  $n = 2, l = 0$  (schwarz) und  $n = 2, l = \pm 1$  (grau), (c)  $n = 3, l = 0$  (schwarz) und  $n = 3, l = \pm 1$  (grau) und  $n = 3, l = \pm 2$  (schwarz gestrichelt), sowie die entsprechenden radialen 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).

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

$$E_n = -E_R \frac{Z^2}{n^2}. \quad (11.87)$$

#### 11.2.4 Zusammenfassung - Gesamtlösung

Wir fassen zusammen:

- Die Schrödinger-Gleichung des Wasserstoffatoms ist gegeben durch

$$\hat{H}u_{n,l,m_l}(r, \vartheta, \varphi) = E_n u_{n,l,m_l}(r, \vartheta, \varphi), \quad (11.88)$$

mit dem Hamiltonoperator  $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$ .

- Die Eigenfunktionen  $u_{n,l,m_l}(r, \vartheta, \varphi)$  des Hamiltonoperators  $\hat{H}$  lauten mit (11.38) und (11.85)

$$\begin{aligned} u_{n,l,m_l}(r, \vartheta, \varphi) &= R_{n,l}(r)Y_{l,m_l}(\vartheta, \varphi) \\ &= R_{n,l}(r)\Theta_{l,m_l}(\vartheta)\Phi_{m_l}(\varphi) \\ &= -\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \left( \frac{(n-l-1)!}{2n((n+l)!)^3} \right)^{1/2} \left( \frac{2}{na_0} \right)^{3/2} \left( \frac{2r}{na_0} \right)^l e^{-r/na_0} \\ &\quad L_{n+l}^{2l+1}(2r/na_0)P_l^{m_l}(\cos \vartheta)e^{im_l\varphi}. \end{aligned} \quad (11.89)$$

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

$$\psi_{n,l,m_l}(r, \vartheta, \varphi, t) = u_{n,l,m_l}(r, \vartheta, \varphi)e^{-iE_n t/\hbar}. \quad (11.90)$$

- Die Energiewerte  $E_n$  des Wasserstoffs sind gegeben durch

$$E_n = -E_R \frac{1}{n^2}, \quad (11.91)$$

wobei  $E_R = \frac{me^4}{32\pi^2\epsilon_0^2\hbar^2} = 13.6 \text{ eV}$  die Rydbergenergie bezeichnet.

- Die Eigenfunktionen  $u_{n,l,m_l}(r, \vartheta, \varphi)$  werden durch die Hauptquantenzahl  $n$ , die Drehimpulsquantenzahl  $l$  und die magnetische Quantenzahl  $m_l$  beschrieben. Die Energiewerte  $E_n$  werden durch die Hauptquantenzahl  $n$  charakterisiert. Dabei gilt

$$n = 1, 2, 3, \dots, \quad (11.92)$$

$$l = 0, 1, 2, \dots, n-1, \quad (11.93)$$

$$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l. \quad (11.94)$$

- 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 Hamiltonoperators  $\hat{H}$  bilden ein Orthogonalsystem

$$\begin{aligned} \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} u_{n,l,m_l}^*(r, \vartheta, \varphi) u_{n',l',m'_l}(r, \vartheta, \varphi) d\varphi \sin \vartheta d\vartheta r^2 dr \\ = \delta_{n,n'} \delta_{l,l'} \delta_{m_l,m'_l} \\ = \begin{cases} 1, & n = n', \quad l = l', \quad m_l = m'_l, \\ 0, & \text{sonst.} \end{cases} \end{aligned} \quad (11.95)$$

- Die Eigenfunktionen  $u_{n,l,m_l}(r, \vartheta, \varphi)$  des Hamiltonoperators  $\hat{H}$  sind gleichzeitig Eigenfunktionen der Operatoren  $\hat{L}^2$  und  $\hat{L}_z$ . Die entsprechenden Eigenwertgleichungen lauten

$$\hat{L}^2 u_{n,l,m_l}(r, \vartheta, \varphi) = \hbar^2 l(l+1) u_{n,l,m_l}(r, \vartheta, \varphi), \quad (11.96)$$

$$\hat{L}_z u_{n,l,m_l}(r, \vartheta, \varphi) = \hbar m_l u_{n,l,m_l}(r, \vartheta, \varphi). \quad (11.97)$$

Dementsprechend nehmen die Erwartungswerte des Quadrats des Drehimpulses  $\langle \vec{L}^2 \rangle$  und der z-Komponente des Drehimpulses  $\langle L_z \rangle$  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 Drehimpulses 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

$$|u_{n,l,m_l}(r, \vartheta, \varphi)|^2 dV = |R_{n,l}(r)|^2 |Y_{l,m_l}(\vartheta, \varphi)|^2 d\varphi \sin \vartheta d\vartheta r^2 dr. \quad (11.98)$$

- Die radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeit das Elektron im Intervall  $dr$  in einem Abstand  $r$  vom Ursprung (Kern) zu finden, ist gegeben durch  $|R_{n,l}(r)|^2 r^2 dr$ .

**11.2.5 Porträts einiger Eigenfunktionen des Wasserstoffatoms**

In Tab. 11.5 sind die Eigenfunktionen  $u_{n,l,m_l}(r, \vartheta, \varphi)$  des Wasserstoffatoms für die Hauptquantenzahlen  $n = 1, 2, 3$  aufgelistet. Wir gehen nun kurz auf die Eigenschaften der s-, p- und d-Funktionen ein.

**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 dementsprechend sind die s-Funktionen kugelsymmetrisch. Weitere Eigenschaften der s-Funktionen sind zudem, dass der Betrag des Drehimpulses 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

$n$	$l$	$m_l$	$u_{n,l,m_l}(r, \vartheta, \varphi)$
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	$\frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0} \cos \vartheta$
		$\pm 1$	$\frac{1}{8\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0} \sin \vartheta e^{\pm i\varphi}$
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	$\frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \frac{r}{a_0} \left(6 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-r/3a_0} \cos \vartheta$
		$\pm 1$	$\frac{1}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \frac{r}{a_0} \left(6 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-r/3a_0} \sin \vartheta e^{\pm i\varphi}$
		2	$\frac{1}{81\sqrt{6\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \left(\frac{r}{a_0}\right)^2 e^{-r/3a_0} (3 \cos^2 \vartheta - 1)$
		$\pm 1$	$\frac{1}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \left(\frac{r}{a_0}\right)^2 e^{-r/3a_0} \cos \vartheta \sin \vartheta e^{\pm i\varphi}$
		$\pm 2$	$\frac{1}{162\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \left(\frac{r}{a_0}\right)^2 e^{-r/3a_0} \sin^2 \vartheta e^{\pm 2i\varphi}$

Tab. 11.5: Die Eigenfunktionen  $u_{n,l,m_l}(r, \vartheta, \varphi)$  des Wasserstoffatoms für die Hauptquantenzahlen  $n = 1, 2, 3$ .

Quantenzahl kann entsprechend die fünf Werte  $m_l = 0, \pm 1, \pm 2$  annehmen, d.h. zu jedem Wert von  $n$  gehören fünf p-Funktionen.

# 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 Beeinflussung die Entartung der Energieniveaus teilweise aufgehoben wird und als Folge davon die einzelnen Spektrallinien in mehrere Linien aufgespalten 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 Michael Faraday von Pieter 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 H.A. Lorentz eine Interpretation der Zeeman Aufspal-

<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.

tion. Er 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  $F_Z$  (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 Lorentzkraft  $\vec{F}_L$  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 Lorentzkraft  $\vec{F}_L$  ist dabei gegeben durch

$$|\vec{F}_L| = |q(\vec{v} \times \vec{B})| = qvB = qr\omega B. \quad (12.1)$$

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 Lorentzkraft mit der Änderung der Zentripetalkraft  $\delta F_Z$ , wobei  $\delta F_Z$  in erster Näherung gegeben ist durch

$$\delta F_Z \sim \frac{\partial F_Z}{\partial \omega} \delta\omega = 2m_0 r \omega \delta\omega. \quad (12.2)$$

Gleichsetzen mit (12.1) liefert

$$2m_0 r \omega \delta\omega \sim qr\omega B, \quad (12.3)$$

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: J.J. 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 Fehler-schranken 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 (vgl. 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 Drehimpuls  $\vec{l}$  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 Drehimpuls  $\vec{l}$  wird *gyromagnetisches Verhältnis* genannt und mit  $\gamma$  bezeichnet

$$\gamma = \frac{|\vec{\mu}|}{|\vec{l}|} = \frac{e}{2m}. \quad (12.9)$$

Das nächste Ziel ist die potentielle Energie  $U$  des Elektrons in einem homogenen externen Magnetfeld  $\vec{B}$  zu bestimmen. Sie ist gegeben durch

$$U = -\vec{\mu}\vec{B} = -|\vec{\mu}||\vec{B}|\cos\vartheta, \quad (12.10)$$

wobei  $\vartheta$  den Winkel zwischen magnetischem Moment  $\vec{\mu}$  und Magnetfeld  $\vec{B}$  bezeichnet. Demzufolge erreicht die potentielle Energie  $U$  ihr Minimum für  $\vartheta = 0$ , d.h. wenn  $\vec{\mu}$  parallel zu  $\vec{B}$  ausgerichtet ist und ihr Maximum für  $\vartheta = \pi$ , d.h.

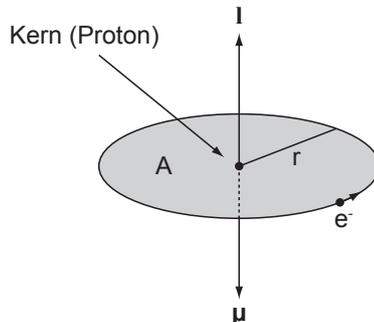


Abb. 12.1: Semiklassisches Modell des Zeeman-Effekts. Skizze eines Wasserstoffatoms: Ein Elektron umkreist den Kern auf einer Kreisbahn und ruft ein magnetisches Moment  $\vec{\mu}$  hervor.

wenn  $\vec{\mu}$  antiparallel zu  $\vec{B}$  ausgerichtet ist. Mit (12.8) erhalten wir für die potentielle Energie  $U$  des Elektrons mit Drehimpuls  $\vec{l}$

$$U = \frac{e}{2m} |\vec{l}| |\vec{B}| \cos \vartheta. \quad (12.11)$$

Quantenmechanisch (vgl. Abschnitt 11.2) ist die z-Komponente  $l_z$  des Drehimpuls  $\vec{l}$  gegeben durch

$$l_z = |\vec{l}| \cos \vartheta = m_l \hbar, \quad (12.12)$$

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  $U_{m_l}$  des magnetischen Moments des Elektrons im Wasserstoffatom

$$U_{m_l} = m_l \frac{e\hbar}{2m} |\vec{B}| = m_l \mu_B |\vec{B}|, \quad (12.13)$$

wobei  $\mu_B = e\hbar/(2m) = 9.27 \cdot 10^{-24}$  J/T das *Bohr-Magneton* bezeichnet und wir den Index  $m_l$  eingeführt haben.  $U_{m_l}$  wird Zeeman-Energie genannt. Damit ergibt sich für die Energiewerte  $E_{n,m_l}$  des Wasserstoffatoms (vgl. Abschnitt 11.2.3) im homogenen externen Magnetfeld  $\vec{B}$  die folgende Korrektur

$$E_{n,m_l} = E_n + U_{m_l} = -\frac{E_R}{n^2} + m_l \mu_B |\vec{B}| = -\frac{E_R}{n^2} + m_l \hbar \omega_L, \quad (12.14)$$

wobei  $\omega_L = e|\vec{B}|/(2m)$  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. Abb. 12.2 gibt eine Übersicht über die Aufspaltung der *s*-, *p*- und *d*-Niveaus des Wasserstoffatoms. 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  $\Delta = \mu_B |\vec{B}|$  aufgespalten.

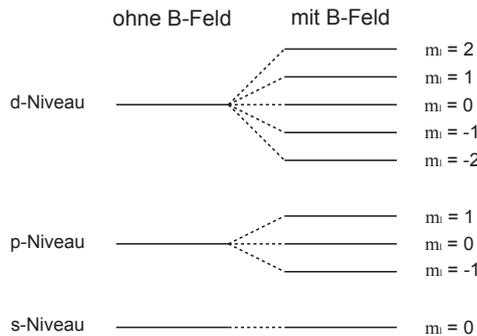


Abb. 12.2: Zeeman-Effekt: Aufspaltung der *s*-, *p*-, *d*-Energieniveaus des Wasserstoffatoms im homogenen externen Magnetfeld.

## 12.3 Quantenmechanische Betrachtung

Nach der semiklassischen Behandlung des Zeeman-Effekts kommen wir zur quantenmechanischen Betrachtung. Wir starten mit der allgemeinen Hamiltonfunktion  $H$  für ein Teilchen der Ladung  $q$  und Masse  $m$  im Magnetfeld  $\vec{B}$

$$H = \frac{1}{2m} (\vec{p} - q\vec{A})^2 \quad \text{mit } \vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A}, \quad (12.15)$$

wobei  $\vec{A}$  das sogenannte *Vektorpotential* bezeichnet. Mit  $\hat{p} = (\hbar/i)\vec{\nabla}$  erhalten wir für den entsprechenden Hamiltonoperator  $\hat{H}$  den folgenden Ausdruck

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} \left( \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - q\vec{A} \right)^2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{\hbar q}{2mi} (\vec{\nabla} \vec{A} + \vec{A} \vec{\nabla}) + \frac{q^2}{2m} \vec{A}^2. \quad (12.16)$$

Wir verwenden nun die sogenannte Coulombbeingung<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 Hamiltonoperator  $\hat{H}$  eines Elektrons im homogenen Magnetfeld

$$\begin{aligned} \hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + \frac{i\hbar e}{2m} \begin{pmatrix} yB \\ -xB \\ 0 \end{pmatrix} \vec{\nabla} + \frac{e^2}{8m} \begin{pmatrix} yB \\ -xB \\ 0 \end{pmatrix}^2 \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + \frac{eB}{2m} \frac{\hbar}{i} \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) + \frac{e^2 B^2}{8m} (x^2 + y^2) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + \underbrace{\frac{eB}{2m} \hat{L}_z}_{(1)} + \underbrace{\frac{e^2 B^2}{8m} (x^2 + y^2)}_{(2)}, \end{aligned} \quad (12.20)$$

<sup>3</sup>Die Coulombbeingung ist eine mögliche Eichtransformation. Allgemein resultiert aus einer solchen Transformation des Hamiltonoperators und damit der Schrödingergleichung ein zusätzlicher orts- und zeitabhängiger Phasenfaktor der Wellenfunktion. Das Betragsquadrat der Wellenfunktion, d.h. die physikalisch bedeutungsvolle Wahrscheinlichkeitsdichte, bleibt jedoch unverändert.

wobei wir im letzten Schritt benützt haben, dass  $\hat{L}_z = (x\partial/\partial y - y\partial/\partial x)$ .

Wir vergleichen die Grössenordnungen der Terme (1) und (2) des Hamiltonoperators  $\hat{H}$  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 Hamiltonoperator  $\hat{H}$  für das Wasserstoffatom im homogenen externen Magnetfeld

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \frac{eB}{2m} \hat{L}_z \quad \text{mit} \quad H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}. \quad (12.22)$$

Nach Abschnitt 11.2.4 sind die Wellenfunktionen  $u_{n,l,m_l}(r, \vartheta, \varphi)$  sowohl Eigenfunktionen des Hamiltonoperators  $\hat{H}_0$  mit den Eigenwerten  $E_n = -E_R/n^2$  als auch des Operators  $\hat{L}_z$  mit den Eigenwerten  $\hbar m_l$ . Deshalb gilt

$$\begin{aligned} \hat{H}u_{n,l,m_l}(r, \vartheta, \varphi) &= \left( \hat{H}_0 + \frac{eB}{2m} \hat{L}_z \right) u_{n,l,m_l}(r, \vartheta, \varphi) \\ &= \left( -\frac{E_R}{n^2} + \frac{eB}{2m} \hbar m_l \right) u_{n,l,m_l}(r, \vartheta, \varphi) \\ &= \left( \underbrace{-\frac{E_R}{n^2} + \hbar\omega_L m_l}_{=E_{n,m_l}} \right) u_{n,l,m_l}(r, \vartheta, \varphi). \end{aligned} \quad (12.23)$$

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

$$\Delta n \text{ beliebig,} \tag{12.25}$$

$$\Delta l = \pm 1, \tag{12.26}$$

$$\Delta m_l = 0, \pm 1. \tag{12.27}$$

Da der Abstand  $\Delta = \mu_B |\vec{B}|$  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

$$\omega - \omega_L, \omega, \omega + \omega_L \text{ mit } \omega_L = \frac{eB}{2m}, \tag{12.28}$$

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 an dieser Stelle bemerkt, dass der normale Zeeman-Effekt nur ein Spezialfall des

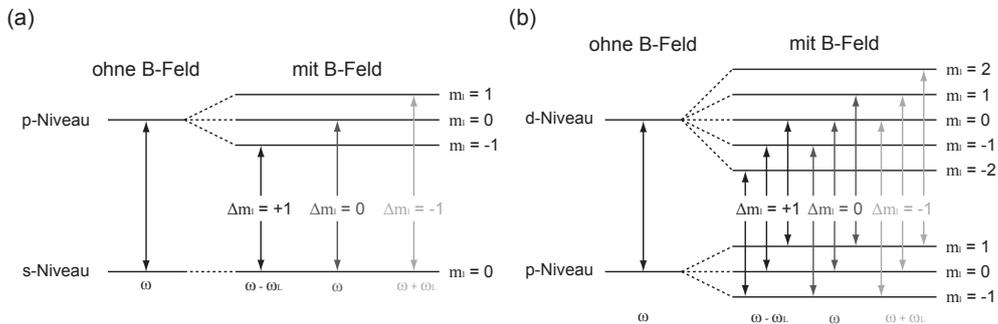


Abb. 12.3: Zeeman-Effekt: Illustration der Auswahlregeln im Energiediagramm für das Wasserstoffatom für die Übergänge zwischen (a)  $p$ - und  $s$ -Niveaus und (b)  $d$ - und  $p$ -Niveaus.

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 Drehimpuls erklärbar.

# 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 wollen wir in diesem und in den folgenden Kapiteln näher eingehen.

Wir gehen als erstes auf ein paar Experimente ein, 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 Elektronspin und dem Drehimpuls 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

Wir beginnen mit der Beschreibung einiger experimentellen Beobachtungen, die auf das Auftreten einer Feinstruktur in atomaren Spektren hinweisen. Zum Beispiel beobachtet man ohne externen Felder die 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, dessen 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.

Diese beim Wasserstoffatom und der Natrium-Dampfampe beobachtete Aufspaltung einzelner Spektrallinien in Doppellinien ist ein Anzeichen dafür, dass die drei Quantenzahlen  $n$ ,  $l$  und  $m_l$ , die den drei Freiheitsgraden eines Massepunkts 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 Massepunkt 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 S.A. Goudsmit und G.E. 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

O. Stern und W. Gerlach führten im Jahr 1922 Experimente mit Atomstrahlen durch. Der Experimentaufbau ist in Abb. 13.1 skizziert. In einer hochevakuierten Apparatur erzeugten sie einen Silber-Atomstrahl, indem sie aus einem

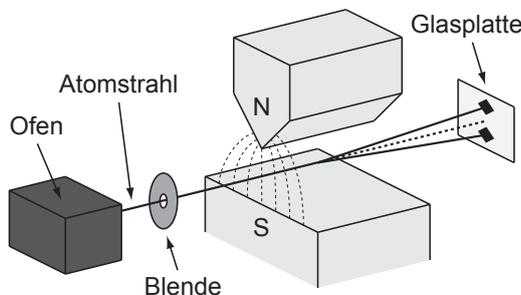


Abb. 13.1: Aufbau des Stern-Gerlach-Experiments.

kleinen Ofen durch ein Blendensystem hindurch Silber-Dampf austreten lassen. Dieser Atomstrahl wurde durch ein stark inhomogenes Magnetfeld (mit  $B_z \gg B_x, B_y$ ) 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, geradeaus 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 Auspaltung in zwei Strahlen (Flecken). Folglich muss das Elektron einen inneren Drehimpuls (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 Drehimpuls 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 Drehimpulses  $\vec{L}$  des Elektrons. Die Einbindung in den Formalismus der Quantenmechanik ergibt sich daher im Wesentlichen aus der Analogie zum Drehimpuls  $\vec{L}$ . Jedoch wird sich zeigen, dass die Analogie auch ihre Grenzen hat.

### 1. Der Spinoperator und die Spinwellenfunktion

Der Drehimpulsoperator  $\hat{L}$  ist allgemein als Differentialoperator darstellbar (vgl. 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 Wellenfunktion  $\psi(x, y, z, t)$  gehört, der Spinvariablen  $\sigma$  eine *Spinfunktion*  $\chi(\sigma)$  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 Drehimpuls ergeben sich daher für den Spinoperator  $\hat{S}$  die selben Kommutationsregeln wie für den Drehimpulsoperator  $\hat{L}$  (vgl. 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 Drehimpulsoperator  $\hat{L}$  gelten die folgenden Eigenwertgleichungen (vgl. 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 Polarkoordinaten  $r, \varphi$  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  $\hat{S}$  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 Elektronenspins 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 Kügelchen 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 Drehimpuls  $\vec{L}$  ihre Grenzen hat. Denn es gilt für die z-Komponente des magnetischen Moments  $\mu_z$  (vgl. 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 Drehimpuls bzw. Spin, beim Spin des Elektrons mehr als doppelt so gross wie beim Drehimpuls<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  $\gamma_{\text{Drehimpuls}} = \mu_B / \hbar$ .

### 5. Die Zeeman-Aufspaltung

Nach Abschnitt 12.2 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 Hamiltonoperator  $\hat{H}$  ist gegeben durch

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \frac{eB}{2m} \hat{L}_z \quad \text{mit} \quad \hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}. \quad (13.16)$$

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 Hamiltonoperator  $\hat{H}$  ist gegeben durch

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + g_0 \frac{eB}{2m} \hat{S}_z \quad \text{mit} \quad \hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta. \quad (13.18)$$

Als Zusammenfassung zeigt Tab. 13.1 eine Gegenüberstellung der wichtigsten Eigenschaften des Elektronspins und des Drehimpulses.

#### 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 Elektronspin  $\vec{S}$  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 (vgl. 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

$$\chi_{+1/2}(\sigma) = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \chi_{-1/2}(\sigma) = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (13.22)$$

Entsprechend lautet nach 13.20 die allgemeine Spinfunktion  $\chi(\sigma)$  in dieser Darstellung

$$\chi(\sigma) = \begin{pmatrix} \alpha_+ \\ \alpha_- \end{pmatrix}. \quad (13.23)$$

	Drehimpuls $\vec{L}$	Spin $\vec{S}$
Operator	$\hat{L}$	$\hat{S}$
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 Drehimpulses  $\vec{L}$  und des Elektronspins  $\vec{S}$ .

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

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (13.25)$$

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 (vgl. Kapitel 10)  $\hat{S}_+$  *Erzeugungsoperator* und  $\hat{S}_-$  *Vernichtungsoperator* genannt.



# 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 Drehimpuls 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 sogenannten *anomalen Zeeman-Effekt*.

### 14.1 Semiklassisches Modell

Wir zeigen in einem semiklassischen Modell wie man die Aufspaltung der Energieniveaus mit Drehimpulsquantenzahl  $l \neq 0$  bei Eielektronenatomen 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 wechselwirkt mit dem magnetischen Moment  $\mu_z^s$  des Elektronenspins und daher erhält das Elektron die zusätzliche potentielle Energie  $U_{m_s}$ , welche nach Abschnitt 13.2 gegeben ist durch

$$U_{m_s} = -\mu_z^s |\vec{B}| = g_0 \mu_B m_s |\vec{B}|. \quad (14.1)$$

D.h. jeder elektronische Zustand in einem Eielektronensystem mit nichtverschwindendem Bahndrehimpuls spaltet aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung in zwei Zustände mit unterschiedlicher Energie auf. Auf die Begründung und die

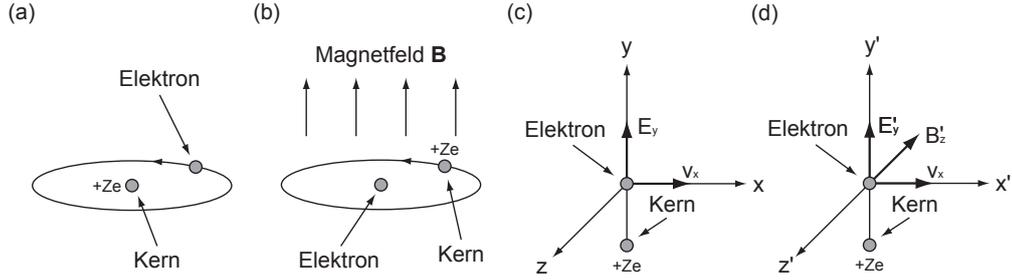


Abb. 14.1: Illustration der Spin-Bahn-Kopplung bei Wasserstoffähnlichen Atomen mit Kernladung  $Ze$ : Aus der Sicht eines Beobachters (a), (c) im Ruhesystem des Kerns und (b), (d) im Ruhesystem des Elektrons.

Bestimmung des Magnetfelds, welches ein Beobachter im Ruhesystem des Elektrons wahrnimmt und die daraus resultierende Aufspaltung der Energieniveaus gehen wir nun etwas genauer ein.

Wir betrachten dazu die in Abb. 14.1(c) und (d) skizzierten Momentaufnahmen. Im Ruhesystem  $xyz$  des Kerns befinde sich das Elektron im betrachteten Augenblick im Ursprung. Einfachheit halber 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 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 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 L. 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>

$$\Delta_{\text{SB}}^{(s)} = \frac{g_0}{2} \mu_B \frac{1}{mc^2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze}{r^3} |\vec{L}|. \quad (14.11)$$

Die Energiedifferenz  $\Delta_{\text{SB}}^{(s)}$  wird *Spin-Bahn-Aufspaltung* genannt, weshalb wir den Index SB eingeführt haben. 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  $\Delta_{\text{SB}}^{(s)}$  schätzen wir die Grössenordnung der Spin-Bahn-Kopplung aufgrund des Bohrschen Atommodells (vgl. Kapitel 8) für ein Eielektronenatom ab. D.h. wir nehmen an,

<sup>1</sup>Die Herleitung der Thomas-Präzession erfordert eine aufwendige relativistische Berechnung. Wir verweisen dazu auf weiterführende Literatur [12].

<sup>2</sup>Zur Zeit der Entdeckung des Elektronsspins herrschte anfänglich eine grosse Konfusion, da der Faktor  $g_0$  sehr nahe bei zwei liegt und sich in guter Näherung gegen den Thomas-Faktor wegekürzen lässt.

dass das Elektron den Kern (Ladung  $Ze$ ) auf einer Kreisbahn mit Radius  $r = a_0 n^2$  (8.27) umkreist und einen Drehimpuls  $|\vec{L}| = \hbar \sqrt{l(l+1)}$  (11.47) besitzt. Damit ergibt sich für die Spin-Bahn-Aufspaltung  $\Delta_{\text{SB}}^{(s)}$  die folgende Abschätzung

$$\Delta_{\text{SB}}^{(s)} = \frac{g_0}{2} \mu_{\text{B}} \frac{1}{mc^2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze}{a_0^3 n^6} \hbar \sqrt{l(l+1)}. \quad (14.12)$$

Einsetzen von  $\mu_{\text{B}} = e\hbar/2m$  und  $a_0 = 4\pi\epsilon_0\hbar^2/(me^2)$  ergibt

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{SB}}^{(s)} &= \frac{\sqrt{l(l+1)}}{n^6} \frac{g_0}{2} Z \underbrace{\frac{me^4}{32\pi^2\epsilon_0^2\hbar^2}}_{=E_{\text{R}}} \underbrace{\left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c}\right)^2}_{=\alpha^2} \\ &= \frac{\sqrt{l(l+1)}}{n^6} \frac{g_0 Z E_{\text{R}} \alpha^2}{2} \\ &\sim \frac{\sqrt{l(l+1)}}{n^6} \frac{Z E_{\text{R}}}{137^2} \\ &= \frac{\sqrt{l(l+1)}}{n^6} \cdot Z \cdot 7.24 \cdot 10^{-4} \text{ eV}, \end{aligned} \quad (14.13)$$

wobei wir verwendet haben, dass  $g_0 \sim 2$ , die *Feinstrukturkonstante*  $\alpha \sim 1/137$  (vgl. Gl. (8.50)) und die Rydbergenergie  $E_{\text{R}} = 13.6 \text{ eV}$  (vgl. Abschnitt 11.2.3). Da man die Spin-Bahn-Aufspaltung Feinstruktur nennt, ergibt sich in diesem Zusammenhang die Begründung des Namen Feinstrukturkonstante für  $\alpha$ .

### Bemerkungen

- Das einfache semiklassische Modell sagt voraus, dass die Spin-Bahn-Aufspaltung  $\Delta_{\text{SB}}^{(s)}$  für Einelektronenatome mit steigender Kernladungszahl  $Z$  zunimmt, was im Experiment bestätigt wird. Insbesondere wird dieser Effekt auch bei den Alkali-Atomen (vgl. Abschnitt 16.4.1) beobachtet.
- Ebenfalls erwartet man, dass die Spin-Bahn-Aufspaltung  $\Delta_{\text{SB}}^{(s)}$  verschwindet, wenn die Drehimpulsquantenzahl  $l$  und somit der Betrag des Drehimpulses gleich null ist. Tatsächlich trifft dies zu, die Spin-Bahn-Kopplung  $\Delta_{\text{SB}}^{(s)}$  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 Drehimpulses ( $m_l = 0$ ) keine ausreichende, sondern nur eine notwendige Bedingung für das Verschwinden der Spin-Bahn-Aufspaltung  $\Delta_{\text{SB}}^{(s)}$  darstellt.
- Zum Beispiel beträgt die Spin-Bahn-Aufspaltung des Wasserstoffatoms ( $Z = 1$ ) für den  $2p$ -Zustand  $\Delta_{\text{SB}}^{(s)} = 1.60 \cdot 10^{-5} \text{ eV}$ .

## 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 (vgl. 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 (Eielektronenatom mit Kernladungszahl  $Z = 1$ ). Wir beginnen dazu mit der Formulierung des Hamiltonoperators  $\hat{H}_{\text{SB}}$  für die Spin-Bahn-Kopplung. Bevor wir dann die entsprechende Schrödinger-Gleichung lösen und auf das quantenmechanische Modell zur Beschreibung der Spin-Bahn-Kopplung eingehen, besprechen wir die Verknüpfung der Spinvariablen  $\sigma$  mit der Ortswellenfunktion  $\psi(x, y, z, t)$  und führen den Gesamtdrehimpuls eines Eielektronensystems ein.

### 14.2.1 Der Hamiltonoperator der Spin-Bahn-Kopplung

Wir kommen nun zum Hamiltonoperator  $\hat{H}_{\text{SB}}$  der Spin-Bahn-Kopplung des Wasserstoffatoms. Wir bestimmen dazu die Hamiltonfunktion  $H_{\text{SB}}$  der Spin-Bahn-Kopplung. 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 Elektronenspins  $\vec{S}$  im Magnetfeld (vgl. 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 Hamiltonfunktion  $H_{\text{SB}}$  den folgenden Ausdruck

$$\begin{aligned} H_{\text{SB}} &= -\vec{\mu} \vec{B} \\ &= g_0 \frac{e}{2m} \vec{S} \frac{1}{c^2} (\vec{E} \times \vec{v}) \\ &= g_0 \frac{e}{2m} \vec{S} \frac{1}{mc^2} (\vec{E} \times \vec{p}) \\ &= g_0 \frac{e}{2m} \vec{S} \frac{1}{mc^2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e}{r^3} (\vec{r} \times \vec{p}) \\ &= g_0 \frac{e^2}{8\pi m^2 c^2 \epsilon_0 r^3} \vec{S} \cdot \vec{L} \\ &= g_0 \frac{e^2 \mu_0}{8\pi m^2 r^3} \vec{S} \cdot \vec{L}, \end{aligned} \quad (14.16)$$

wobei  $\mu_0 = 1/(\epsilon_0 c^2)$  die *magnetische Feldkonstante* ist. Analog zu Abschnitt 14.1 reduziert die Berücksichtigung der Thomas-Präzession diesen Ausdruck um zwei und wir erhalten für den Hamiltonoperator  $\hat{H}_{\text{SB}}$  der Spin-Bahn-Kopplung

$$\hat{H}_{\text{SB}} = \frac{g_0}{2} \frac{e^2 \mu_0}{8\pi m^2 r^3} \hat{S} \cdot \hat{L}. \quad (14.17)$$

Damit ergibt sich für den Hamiltonoperator  $\hat{H}$  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 Hamiltonoperator ohne Spin-Bahn-Kopplung mit  $\hat{H}_0$  bezeichnet 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 (vgl. 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 Polarkoordinaten  $r$ ,  $\vartheta$  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 Ortsystem 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 Drehimpulsvektors  $\vec{L}^2$  und z-Komponente des Drehimpulsvektors  $L_z$ , 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  $\vec{S}^2$  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. Ausgehend von diesem Kriterium bringen wir nun 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  $\chi_{m_s}(\sigma)$ .

Der naheliegende Ansatz für einen vollständigen Satz kommutierender Operatoren für das Gesamtsystem (Ort und Spin) ist, den vollständigen Satz der kommutierenden Operatoren des Ortsystems  $\hat{H}$ ,  $\hat{L}^2$  und  $\hat{L}_z$  mit dem des Spinsystems  $\hat{S}^2$  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  $\hat{S}^2$  und  $\hat{S}_z$  einzeln mit den Ortsoperatoren  $\hat{H}$ ,  $\hat{L}^2$  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  $\hat{H}$ ,  $\hat{L}^2$ ,  $\hat{L}_z$ ,  $\hat{S}^2$  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

$$\begin{aligned}\psi_{n,l,m_l,m_s}(r, \vartheta, \varphi, \sigma, t) &= \psi_{n,l,m_l}(r, \vartheta, \varphi, t)\chi_{m_s}(\sigma) \\ &= u_{n,l,m_l}(r, \vartheta, \varphi)\chi_{m_s}(\sigma)e^{-iE_n t/\hbar}.\end{aligned}\quad (14.20)$$

Wir überprüfen die Richtigkeit dieser Darstellung, indem wir die Operatoren  $\hat{H}$ ,  $\hat{L}^2$ ,  $\hat{L}_z$ ,  $\hat{S}^2$  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) *Hamiltonoperator*

Aufgrund der vernachlässigten Spin-Bahn-Kopplung ist der Hamiltonoperator  $\hat{H}$  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 (11.88)

$$\begin{aligned}\hat{H}\psi_{n,l,m_l,m_s}(r, \vartheta, \varphi, \sigma, t) &= (\hat{H}u_{n,l,m_l}(r, \vartheta, \varphi))\chi_{m_s}(\sigma)e^{-iE_n t/\hbar} \\ &= (E_n u_{n,l,m_l}(r, \vartheta, \varphi))\chi_{m_s}(\sigma)e^{-iE_n t/\hbar} \\ &= E_n \psi_{n,l,m_l,m_s}(r, \vartheta, \varphi, \sigma, t).\end{aligned}\quad (14.22)$$

b) *Quadrat des Drehimpulsoperators*

Analog erhalten wir mit (11.96)

$$\begin{aligned}\hat{L}^2\psi_{n,l,m_l,m_s}(r, \vartheta, \varphi, \sigma, t) &= (\hat{L}^2 u_{n,l,m_l}(r, \vartheta, \varphi))\chi_{m_s}(\sigma)e^{-iE_n t/\hbar} \\ &= (\hbar^2 l(l+1)u_{n,l,m_l}(r, \vartheta, \varphi))\chi_{m_s}(\sigma)e^{-iE_n t/\hbar} \\ &= \hbar^2 l(l+1)\psi_{n,l,m_l,m_s}(r, \vartheta, \varphi, \sigma, t).\end{aligned}\quad (14.23)$$

c) *z-Komponente des Drehimpulsoperators*

Analog erhalten wir mit (11.97)

$$\begin{aligned}\hat{L}_z\psi_{n,l,m_l,m_s}(r, \vartheta, \varphi, \sigma, t) &= (\hat{L}_z u_{n,l,m_l}(r, \vartheta, \varphi))\chi_{m_s}(\sigma)e^{-iE_n t/\hbar} \\ &= \hbar m_l u_{n,l,m_l}(r, \vartheta, \varphi)\chi_{m_s}(\sigma)e^{-iE_n t/\hbar} \\ &= \hbar m_l \psi_{n,l,m_l,m_s}(r, \vartheta, \varphi, \sigma, t).\end{aligned}\quad (14.24)$$

d) *Quadrat des Spinsoperators*

Analog erhalten wir mit (13.10)

$$\begin{aligned}\hat{S}^2\psi_{n,l,m_l,m_s}(r, \vartheta, \varphi, \sigma, t) &= (\hat{S}^2 \chi_{m_s}(\sigma))u_{n,l,m_l}(r, \vartheta, \varphi)e^{-iE_n t/\hbar} \\ &= (\hbar^2 s(s+1)\chi_{m_s}(\sigma))u_{n,l,m_l}(r, \vartheta, \varphi)e^{-iE_n t/\hbar} \\ &= \hbar^2 s(s+1)\psi_{n,l,m_l,m_s}(r, \vartheta, \varphi, \sigma, t).\end{aligned}\quad (14.25)$$

e) *z-Komponente des Spinoperators*

Analog erhalten wir mit (13.11)

$$\begin{aligned}\hat{S}_z\psi_{n,l,m_l,m_s}(r, \vartheta, \varphi, \sigma, t) &= (\hat{S}_z \chi_{m_s}(\sigma))u_{n,l,m_l}(r, \vartheta, \varphi)e^{-iE_n t/\hbar} \\ &= (\hbar m_s \chi_{m_s}(\sigma))u_{n,l,m_l}(r, \vartheta, \varphi)e^{-iE_n t/\hbar} \\ &= \hbar m_s \psi_{n,l,m_l,m_s}(r, \vartheta, \varphi, \sigma, t).\end{aligned}\quad (14.26)$$

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 Eielektronensystems

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 Eielektronensystems ist definiert als Summe von Bahndrehimpuls  $\vec{L}$  und Spin  $\vec{S}$

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}. \quad (14.27)$$

Der entsprechende Gesamtdrehimpulsoperator  $\hat{J}$  ergibt sich analog zu

$$\hat{J} = \hat{L} + \hat{S}. \quad (14.28)$$

Die im letzten Abschnitt 14.2.2 kennengelernte 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  $\hat{J}^2$ , da

$$[\hat{J}^2, \hat{L}_z] \neq 0 \text{ und } [\hat{J}^2, \hat{S}_z] \neq 0. \quad (14.29)$$

Jedoch ist es für die zu Beginn erwähnten Fragestellungen von Vorteil mit Zuständen zu rechnen, die auch Eigenfunktion von  $\hat{J}^2$  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  $\hat{H}$ ,  $\hat{J}^2$ ,  $\hat{L}^2$ ,  $\hat{S}^2$  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>:

<sup>3</sup>Für eine ausführliche Herleitung verweisen wir auf weiterführende Literatur [10].

1. Die Quantenzahl  $j$  kann die Werte  $l \pm s$  annehmen, d.h.  $j = l \pm 1/2$ , wobei  $j \geq 0$ .
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.

#### 14.2.4 Semiklassisches Modell der Spin-Bahn-Kopplung

Bevor wir auf die rein quantenmechanische Behandlung eingehen werden, befassen wir uns mit einem semiklassischen Modell der Spin-Bahn-Kopplung.

Als erstes drücken wir den Hamiltonoperator  $\hat{H}_{\text{SB}}$  der Spin-Bahn-Kopplung durch den Gesamtdrehimpulsoperator  $\hat{J}$  aus und zeigen, dass die Wellenfunktionen  $\Psi_{n,l,j,m_j}$  Eigenfunktionen von  $\hat{H}_{\text{SB}}$  sind. Da die Operatoren  $\hat{S}^2$  und  $\hat{L}^2$

$j$	$m_j$	$\Psi_{n,l,j,m_j}$
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.

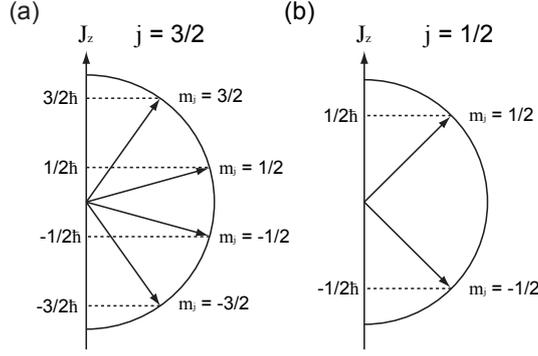


Abb. 14.2: Richtungsquantisierung des Gesamtdrehimpulses für den  $1p$ -Zustand: Für die Quantenzahlen (a)  $j = 3/2$  und (b)  $j = 1/2$  sind jeweils die möglichen Gesamtdrehimpulsvektoren im Bezug zur  $z$ -Achse eingezeichnet.

kommutieren, gilt

$$\hat{J}^2 = (\hat{L} + \hat{S})^2 = \hat{L}^2 + \hat{S}^2 + 2\hat{S} \cdot \hat{L} \quad (14.33)$$

und damit

$$\hat{S} \cdot \hat{L} = \frac{1}{2}(\hat{J}^2 - \hat{L}^2 - \hat{S}^2). \quad (14.34)$$

Einsetzen in (14.17) liefert

$$\hat{H}_{\text{SB}} = \frac{g_0}{2} \frac{e^2 \mu_0}{8\pi m^2 r^3} \frac{1}{2} (\hat{J}^2 - \hat{L}^2 - \hat{S}^2) \quad (14.35)$$

und damit

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{SB}} \Psi_{n,l,j,m_j} &= \frac{g_0}{2} \frac{e^2 \mu_0}{8\pi m^2 r^3} \frac{1}{2} (\hat{J}^2 - \hat{L}^2 - \hat{S}^2) \Psi_{n,l,j,m_j} \\ &= \frac{g_0}{2} \frac{e^2 \mu_0}{8\pi m^2 r^3} \frac{\hbar^2}{2} (j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)) \Psi_{n,l,j,m_j} \\ &= \frac{g_0}{2} \frac{e^2 \mu_0}{8\pi m^2 r^3} \frac{\hbar^2}{2} (j(j+1) - l(l+1) - 3/4) \Psi_{n,l,j,m_j}. \end{aligned} \quad (14.36)$$

Damit sind die Eigenfunktionen  $\Psi_{n,l,j,m_j}$  Eigenfunktionen des Hamiltonoperators  $\hat{H}_{\text{SB}}$  mit den Eigenwerten

$$E_{\text{SB}} = \frac{a_{\text{SB}}}{2} (j(j+1) - l(l+1) - 3/4), \quad (14.37)$$

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 Hamiltonoperators  $H_0$  zum Eigenwert  $E_n = -E_R/n^2$ . Mit (14.37) ergibt sich somit für die Eigenwerte des Gesamthamiltonoperators  $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{\text{SB}}$  und damit für die Energiewerte  $E_{n,l,j}$  des Wasserstoffatoms unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung

$$E_{n,l,j} = E_n + E_{\text{SB}} = -\frac{E_R}{n^2} + \frac{a_{\text{SB}}}{2}(j(j+1) - l(l+1) - 3/4), \quad (14.39)$$

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  $E_{n,l,j}$  des Wasserstoffatom 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  $E_{n,l,j=l+1/2}$  und  $E_{n,l,j=l-1/2}$ . Die Energiedifferenz  $\Delta E_l$  dieser beiden Zustände ist gegeben durch

$$\Delta E_l = E_{n,l,j=l+1/2} - E_{n,l,j=l-1/2} = a_{\text{SB}} \left( l + \frac{1}{2} \right). \quad (14.40)$$

Wir führen nun eine neue in der Literatur übliche Symbolik für die Benennung der Zustände ein:

Ein Zustand mit Hauptquantenzahl  $n$ , Drehimpulsquantenzahl  $l$ , 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  $E_{n,l,j}$  des Wasserstoffatoms ( $s = 1/2$ ) für die Hauptquantenzahlen  $n = 1, 2$  und  $3$  zusammengestellt. Abb. 14.3 zeigt das entsprechende Energiediagramm.

Wie bereits erwähnt, werden wir nach dieser semiklassischen Beschreibung nun kurz auf die rein quantenmechanische Behandlung eingehen.

### 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 semiklassischen Modell beschreiben konnten, werden wir nur einen kurzen

$n$	$l$	$j$	$n^{2s+1}l_j$	$E_{n,l,j}$
1	0	1/2	$1^2s_{1/2}$	$-E_R$
2	0	1/2	$2^2s_{1/2}$	$-E_R/4$
		1	$2^2p_{1/2}$	$-E_R/4 - a_{SB}$
		3/2	$2^2p_{3/2}$	$-E_R/4 + a_{SB}/2$
3	0	1/2	$3^2s_{1/2}$	$-E_R/9$
		1	$3^2p_{1/2}$	$-E_R/9 - a_{SB}$
		3/2	$3^2p_{3/2}$	$-E_R/9 + a_{SB}/2$
	2	3/2	$3^2d_{3/2}$	$-E_R/9 - 3a_{SB}/2$
		5/2	$3^2d_{5/2}$	$-E_R/9 + a_{SB}$

Tab. 14.2: Die Zustände  $n^{2s+1}l_j$  und die entsprechenden Energiewerten  $E_{n,l,j}$  des Wasserstoffatoms unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung für die Hauptquantenzahlen  $n = 1, 2$  und  $3$ .

Überblick über die wesentlichen Schritte und Resultate der quantenmechanischen Berechnung geben und für genauere Ausführungen auf weiterführende Literatur [10] verweisen.

Die rein quantenmechanische Behandlung erfolgt innerhalb der Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie indem man vom Hamiltonoperator  $\hat{H}_0$  ausgeht und den Hamiltonoperator  $\hat{H}_{SB}$  der Spin-Bahn-Kopplung als Störung einführt. Die

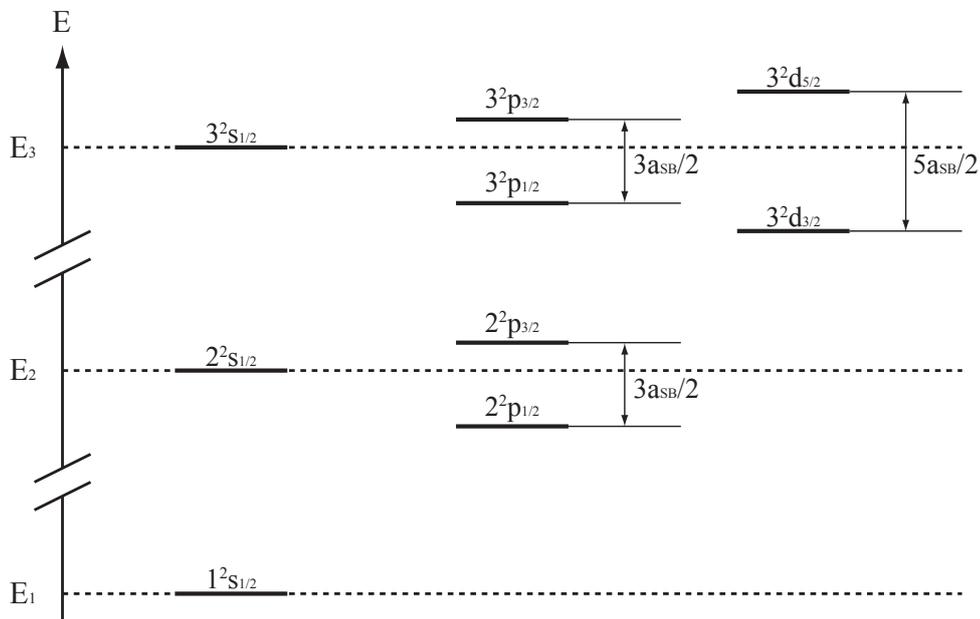


Abb. 14.3: Energiediagramm des Wasserstoffatoms unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung für die Hauptquantenzahlen  $n = 1, 2$  und  $3$ . Die gestrichelten Linien geben die Energiewerte  $E_n = -E_R/n^2$  bei vernachlässigter Spin-Bahn-Kopplung an.

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

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{SB}}^{(1)} &= \langle H_{\text{SB}} \rangle_{\Psi_{n,l,j,m_j}} \\ &= \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \Psi_{n,l,j,m_j}^* \hat{H}_{\text{SB}} \Psi_{n,l,j,m_j} d\varphi \sin \vartheta d\vartheta r^2 dr \\ &= \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \Psi_{n,l,j,m_j}^* \left( \frac{e^2 \mu_0}{8\pi m^2 r^3} \hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{L}} \right) \Psi_{n,l,j,m_j} d\varphi \sin \vartheta d\vartheta r^2 dr \\ &= \frac{e^2 \mu_0 \hbar^2}{16\pi m^2} (j(j+1) - l(l+1) - 3/4) \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{\Psi_{n,l,j,m_j}}. \end{aligned} \quad (14.42)$$

Wir verzichten auf die Berechnung des Erwartungswerts  $\langle 1/r^3 \rangle_{\Psi_{n,l,j,m_j}}$  und geben 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  $E_{n,l,j}$  für das Wasserstoffatom

$$\begin{aligned} E_{n,l,j} &= E_n + \Delta E_{\text{SB}}^{(1)} \\ &= -\frac{E_{\text{R}}}{n^2} + \frac{mc^2 \alpha^4}{4n^3 l(l+1/2)(l+1)} (j(j+1) - l(l+1) - 3/4), \quad l \neq 0. \end{aligned} \quad (14.45)$$

### 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.

<sup>4</sup>Die Berechnung des Erwartungswerts muss für Eigenfunktionen des ungestörten Hamiltonoperators erfolgen.

## 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 Hamiltonoperator  $\hat{H}_0$  als Störung der relativistische Hamiltonoperator

$$\hat{H}_R = -\frac{1}{8} \frac{(\hat{\vec{p}}^2)^2}{m^3 c^2}. \quad (14.47)$$

Die entsprechende Energiewertkorrektur 1. Ordnung ist gegeben durch

$$\Delta E_R^{(1)} = \langle H_R \rangle_{\psi_{n,l,m_l,m_s}} = -\frac{mc^2 \alpha^4}{2n^3} \left( \frac{1}{l+1/2} - \frac{3}{4n} \right). \quad (14.48)$$

## 2. Darwin-Term

Das Elektron des Wasserstoffatoms ist nicht genau lokalisiert sondern schwankt bzgl. seiner Position. Diese Schwankung wird durch den zusätzlichen Hamiltonoperator  $\hat{H}_D$  berücksichtigt, welcher gegeben ist durch

$$\hat{H}_D = \frac{\pi \hbar^2 \epsilon_0^2}{2m^2 c^3} \delta^{(3)}(\vec{r}), \quad (14.49)$$

wobei  $\delta^{(3)}(\vec{r})$  den Diracschen Deltaoperator in drei Dimensionen bezeichnet. Damit ergibt sich in 1. Ordnung der folgende Korrekturterm

$$\Delta E_D^{(1)} = \frac{mc^2 \alpha^4}{2n^3} \delta_{l,0}. \quad (14.50)$$

D.h. der Darwin-Term liefert nur einen Beitrag für  $l = 0$ .

Die drei Korrekturen  $\Delta E_{\text{SB}}^{(1)}$ ,  $\Delta E_R^{(1)}$  und  $\Delta E_D^{(1)}$  führen zusammen zu folgendem Ausdruck für die Energiewerte  $E_{n,j}$  des Wasserstoffatoms unter Berücksichtigung relativistischer Korrekturen

$$\begin{aligned} E_{n,j} &= E_n + \Delta E_{\text{SB}}^{(1)} + \Delta E_R^{(1)} + \Delta E_D^{(1)} \\ &= -\frac{E_R}{n^2} + \frac{mc^2 \alpha^4}{4n^3 l(l+1/2)(l+1)} (j(j+1) - l(l+1) - 3/4) \\ &\quad - \frac{mc^2 \alpha^4}{2n^3} \left( \frac{1}{l+1/2} - \frac{3}{4n} \right) + \frac{mc^2 \alpha^4}{2n^3} \delta_{l,0} \\ &= -\frac{E_R}{n^2} + \frac{mc^2 \alpha^4}{2n^3} \left( \frac{j(j+1) - l(l+1) - 3/4}{2l(l+1/2)(l+1)} - \frac{1}{l+1/2} + \frac{3}{4n} + \delta_{l,0} \right) \\ &= -\frac{E_R}{n^2} + \frac{mc^2 \alpha^4}{2n^3} \left( \frac{3}{4n} - \frac{1}{j+1/2} \right) \\ &= -\frac{E_R}{n^2} \left( 1 + \frac{\alpha^2}{n} \left( \frac{1}{j+1/2} - \frac{3}{4n} \right) \right). \end{aligned} \quad (14.51)$$

D.h. die Energiewerte  $E_{n,j}$  des Wasserstoffatoms hängen nur von den Quantenzahlen  $n$  und  $j$ , aber nicht von der Drehimpulsquantenzahl  $l$  ab<sup>5</sup>. Die Berücksichtigung aller drei relativistischen Korrekturen liefert also eine Korrektur gegenüber dem Ausdruck (14.45) für die Energiewerte  $E_{n,l,j}$  des Wasserstoffatoms unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung. Die korrigierten Energiewerte  $E_{n,j}$  zu den Zuständen  $n^{2s+1}l_j$  des Wasserstoffatoms für die Hauptquantenzahlen  $n = 1, 2$  und  $3$  sind in Tab. 14.3 zusammengestellt. Abb. 14.4 zeigt das entsprechende korrigierte Energiediagramm.

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 Gesamthamiltonoperator  $\hat{H}$  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

$n$	$l$	$j$	$n^{2s+1}l_j$	$E_{n,j}$
1	0	1/2	$1^2s_{1/2}$	$-E_{\text{R}}(1 + \alpha^2/4)$
2	0	1/2	$2^2s_{1/2}$	$-E_{\text{R}}/4(1 + 5\alpha^2/16)$
		1	$2^2p_{1/2}$	$-E_{\text{R}}/4(1 + 5\alpha^2/16)$
		3/2	$2^2p_{3/2}$	$-E_{\text{R}}/4(1 + \alpha^2/16)$
3	0	1/2	$3^2s_{1/2}$	$-E_{\text{R}}/9(1 + \alpha^2/4)$
		1	$3^2p_{1/2}$	$-E_{\text{R}}/9(1 + \alpha^2/4)$
		3/2	$3^2p_{3/2}$	$-E_{\text{R}}/9(1 + \alpha^2/12)$
	2	3/2	$3^2d_{3/2}$	$-E_{\text{R}}/9(1 + \alpha^2/12)$
		5/2	$3^2d_{5/2}$	$-E_{\text{R}}/9(1 + \alpha^2/36)$

Tab. 14.3: Die Zustände  $n^{2s+1}l_j$  und die entsprechenden Energiewerten  $E_{n,j}$  des Wasserstoffatoms unter Berücksichtigung der drei relativistischen Korrekturen Spin-Bahn-Kopplung, Relativistische Korrektur und Darwin-Term für die Hauptquantenzahlen  $n = 1, 2$  und  $3$ .

<sup>5</sup>Diese Aussage gilt nur für das Wasserstoffatom bzw. für Eielektronenatome und nicht für Mehrelektronenatome. Dort haben Zustände mit verschiedenen Werten für  $l$  aber gleichem  $n$  und  $j$  unterschiedliche Energien.

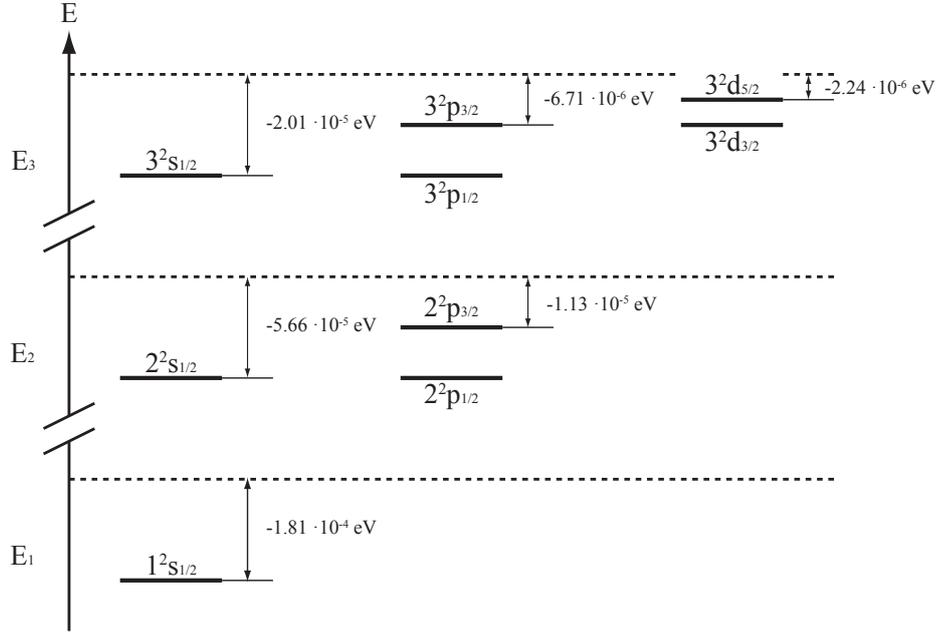


Abb. 14.4: Energiediagramm des Wasserstoffatoms unter Berücksichtigung der drei relativistischen Korrekturen Spin-Bahn-Kopplung, Relativistische Korrektur und Darwin-Term für die Hauptquantenzahlen  $n = 1, 2$  und  $3$ . Die gestrichelten Linien geben die Energierterme  $E_n = -E_R/n^2$  an.

$$\begin{aligned}\hat{H}_Z &= \frac{eB}{2m}(\hat{L}_z + g_0\hat{S}_z) \sim \frac{eB}{2m}(\hat{L}_z + 2\hat{S}_z) \\ &= \frac{eB}{2m}(\hat{J}_z + \hat{S}_z),\end{aligned}\quad (14.52)$$

wobei wir angenommen haben, dass  $g_0 \sim 2$ . Wir beschränken uns hier auf den Fall kleiner Magnetfelder, d.h.  $|\vec{B}| < 10$  T. In diesem Fall können wir den Zeeman-Term  $\hat{H}_Z$  als Störung gegenüber dem Hamiltonoperator  $\hat{H}_0 + \hat{H}_{SB} + \hat{H}_R + \hat{H}_D$  betrachten und die durch das homogene externe Magnetfeld  $\vec{B}$  bewirkte Energieverschiebung  $\Delta E_Z$  mittels Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie berechnen. Dann ist  $\Delta E_Z$  gegeben durch den Erwartungswert  $\langle \hat{H}_Z \rangle_{\Psi_{n,l,j,m_j}}$  des Zeeman-Terms<sup>6</sup> und wir erhalten mit (14.52)

$$\begin{aligned}\Delta E_Z &= \langle \hat{H}_Z \rangle_{\Psi_{n,l,j,m_j}} \\ &= \frac{eB}{2m} \langle \hat{J}_z + \hat{S}_z \rangle_{\Psi_{n,l,j,m_j}} \\ &= \frac{eB}{2m} \left( \hbar m_j + \langle \hat{S}_z \rangle_{\Psi_{n,l,j,m_j}} \right).\end{aligned}\quad (14.53)$$

Wir verzichten hier auf die Berechnung des Erwartungswerts  $\langle \hat{S}_z \rangle_{\Psi_{n,l,j,m_j}}$  und

<sup>6</sup>Die Zustände  $\Psi_{n,l,j,m_j}$  sind Eigenzustände des ungestörten Hamiltonoperators  $\hat{H}_0 + \hat{H}_{SB} + \hat{H}_R + \hat{H}_D$  und eignen sich daher für die Berechnung des Erwartungswerts.

geben direkt das Resultat für  $s = 1/2$  an

$$\begin{aligned} \langle \hat{S}_z \rangle_{\Psi_{n,l,j,m_j}} &= \hbar m_j \frac{j(j+1) - l(l+1) + s(s+1)}{2j(j+1)} \\ &= \hbar m_j \frac{j(j+1) - l(l+1) + 3/4}{2j(j+1)}. \end{aligned} \quad (14.54)$$

Für genaue Ausführungen verweisen wir auf weiterführende Literatur [10]. Einsetzen in (14.53) liefert

$$\begin{aligned} \Delta E_Z &= \frac{eB}{2m} \hbar m_j \left( 1 + \frac{j(j+1) - l(l+1) + 3/4}{2j(j+1)} \right) \\ &= \mu_B B m_j g_j, \end{aligned} \quad (14.55)$$

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  $E_{n,l,j,m_j}$  des Wasserstoffatoms unter Berücksichtigung relativistischer Korrekturen im homogenen externen Magnetfeld  $\vec{B}$  ergibt sich das folgende Schlussresultat

$$\begin{aligned} E_{n,l,j,m_j} &= E_n + \Delta E_{SB} + \Delta E_R + \Delta E_D + \Delta E_Z \\ &= -\frac{E_R}{n^2} - \frac{E_R \alpha^2}{n^3} \left( \frac{1}{j+1/2} - \frac{3}{4n} \right) + \mu_B B m_j g_j, \end{aligned} \quad (14.57)$$

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.

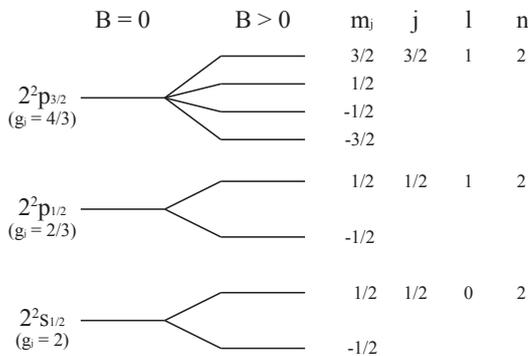


Abb. 14.5: Aufspaltung der Zustände  $2^2s_{1/2}$ ,  $2^2p_{1/2}$  und  $2^2p_{3/2}$  des Wasserstoffatoms aufgrund des anomalen Zeeman-Effekts.



## 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 eben diesem Zustand  $\psi_n$ , solange es nicht gestört wird. Tatsächlich ist die Lebensdauer in einem stationären Zustand in jedem Fall durch die Wechselwirkung des Systems mit den Vakuumfluktuationen des elektromagnetischen Feldes, die zu spontaner Emission führen, begrenzt. Desweiteren 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 muss 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. [10]) 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 befinde 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 semi-klassischen 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

$$\psi_n(x, t) = u_n(x)e^{-iE_n t/\hbar}, \quad (15.3)$$

mit  $u_n(x)$  wie in (10.44).

Das Teilchen befinde 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

$$\begin{aligned} \psi(x, t) &= c_0\psi_0(x, t) + c_1\psi_1(x, t) = c_0u_0(x)e^{-iE_0 t/\hbar} + c_1u_1(x)e^{-iE_1 t/\hbar} \\ &= e^{-iE_0 t/\hbar} \left( c_0u_0(x) + c_1u_1(x)e^{-i(E_1 - E_0)t/\hbar} \right), \end{aligned} \quad (15.4)$$

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 (vgl. 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 (vgl. 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 (vgl. Abb. 15.1 (c) und (f))

$$\begin{aligned} \psi(x, t'') &= c_0u_0(x)e^{-2iE_0\pi/(E_1 - E_0)} + c_1u_1(x)e^{-2iE_1\pi/(E_1 - E_0)} \\ &= e^{-2iE_0\pi/(E_1 - E_0)}(c_0u_0(x) + c_1u_1(x)), \end{aligned} \quad (15.9)$$

$$\rho(x, t'') = q|c_0u_0(x) + c_1u_1(x)|^2. \quad (15.10)$$

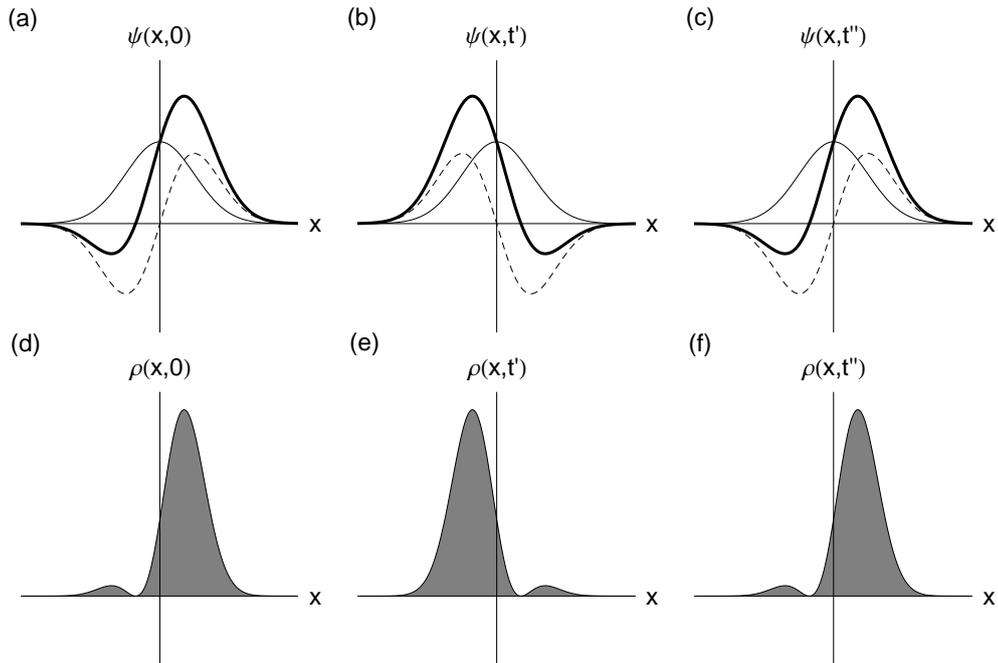


Abb. 15.1: Wellenfunktion  $\psi(x, t)$  und entsprechende Ladungsverteilungen  $\rho(x, t)$  für die drei Zeitpunkte (a), (d)  $t = 0$ , (b), (e)  $t' = \pi\hbar/(E_1 - E_0)$  und (c), (f)  $t'' = 2\pi\hbar/(E_1 - E_0)$  für  $c_0 = c_1 = 1/\sqrt{2}$ .

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

<sup>1</sup>Im Allgemeinen sind die Koeffizienten  $c_0$  und  $c_1$  komplex, was zu einer zusätzlichen Phasenverschiebung führt.

Eigenfunktionen des Hamiltonoperators 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  $\psi_n(x, t) = u_n(x)e^{-iE_n t/\hbar}$  des ungestörten Hamiltonoperators 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 stimulierten 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 (stimulierter) 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 spontaner oder 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 stimulierte Emission und Absorption zu beschreiben.

Für unsere semiklassische Berechnung treffen wir die folgenden Annahmen:

- Das externe Strahlungsfeld wird durch eine ebene elektromagnetische Welle beschrieben mit Ausbreitungsrichtung entlang der  $z$ -Achse und  $\vec{E} \parallel x$ -Achse und  $\vec{B} \parallel y$ -Achse.
- 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.
- 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.
- 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 (2-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 (vgl. Abschnitt 15.1). Zu keinem Zeitpunkt befindet sich das System also 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 Hamiltonoperator  $\hat{H}$  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

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_\beta(t)}{\partial t} = & \frac{1}{i\hbar} \left( c_\alpha(t) \int \psi_\beta^*(x, y, z, t)V'(x, t)\psi_\alpha(x, y, z, t)dV \right. \\ & \left. + c_\beta(t) \int \psi_\beta^*(x, y, z, t)V'(x, t)\psi_\beta(x, y, z, t)dV \right). \end{aligned} \quad (15.28)$$

### 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

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_\beta(t)}{\partial t} &\sim \frac{1}{i\hbar} \int \psi_\beta^*(x, y, z, t) V'(x, t) \psi_\alpha(x, y, z, t) dV \\ &= \frac{1}{i\hbar} e^{i(E_\beta - E_\alpha)t/\hbar} \int u_\beta^*(x, y, z) V'(x, t) u_\alpha(x, y, z) dV. \end{aligned} \quad (15.29)$$

Mit  $V'(x, t) = -qE_0 x \cos(\omega t)$  (siehe Gl. (15.14)) erhalten wir

$$\frac{\partial c_\beta(t)}{\partial t} \sim -\frac{1}{i\hbar} e^{i(E_\beta - E_\alpha)t/\hbar} qE_0 \cos(\omega t) \underbrace{\int u_\beta^*(x, y, z) x u_\alpha(x, y, z) dV}_{\equiv x_{\beta\alpha}}, \quad (15.30)$$

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* rührt daher, dass man die möglichen Übergänge in einem System mit mehreren stationären Zuständen in der Form einer (hermiteschen) 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

$$qx_{\beta\beta} = q \int \psi_\beta^*(x, y, z, t) x \psi_\beta(x, y, z, t) dV = q \langle x \rangle_{\psi_\beta(x, y, z, t)}. \quad (15.31)$$

<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  $\psi_\beta(x, y, z, t)$ .  $x_{\beta\alpha}$  werden die Matrixelemente des elektrischen Dipolübergangs  $\alpha \rightarrow \beta$  genannt. 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 Elemente 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  $\langle qx \rangle_{\psi(x,y,z,t)}$  für das elektrische Dipolmoment beträgt für diesen Zustand

$$\begin{aligned} \langle qx \rangle_{\psi(x,y,z,t)} &= q \int \psi^*(x, y, z, t) x \psi(x, y, z, t) dV \\ &= \frac{1}{2} q \int \psi_\alpha^*(x, y, z, t) x \psi_\alpha(x, y, z, t) dV \\ &\quad + \frac{1}{2} q \left( \int \psi_\beta^*(x, y, z, t) x \psi_\alpha(x, y, z, t) dV \right. \\ &\quad \left. + \int \psi_\alpha^*(x, y, z, t) x \psi_\beta(x, y, z, t) dV \right) \\ &\quad + \frac{1}{2} q \int \psi_\beta^*(x, y, z, t) x \psi_\beta(x, y, z, t) dV. \end{aligned} \quad (15.33)$$

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  $x_{\beta\alpha} = |x_{\beta\alpha}|e^{i\delta}$

$$\begin{aligned} \langle qx \rangle_{\psi(x,y,z,t)} &= \frac{1}{2} q \left( e^{i(E_\beta - E_\alpha)t/\hbar} \underbrace{\int u_\beta^*(x, y, z) x u_\alpha(x, y, z) dV}_{=x_{\beta\alpha}} \right. \\ &\quad \left. + e^{-i(E_\beta - E_\alpha)t/\hbar} \underbrace{\int u_\alpha^*(x, y, z) x u_\beta(x, y, z) dV}_{=x_{\beta\alpha}^*} \right) \\ &= \frac{1}{2} q |x_{\beta\alpha}| \left( e^{i(E_\beta - E_\alpha)t/\hbar + \delta} + e^{-i(E_\beta - E_\alpha)t/\hbar + \delta} \right) \\ &= q |x_{\beta\alpha}| \cos(\omega_{\beta\alpha} t + \delta). \end{aligned} \quad (15.35)$$

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  $u_\beta(x, y, z)^* x u_\alpha(x, y, z)$  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 eingestrahnten Welle (Strahlungsfeld) sehr nahe bei  $\omega_{\beta\alpha}$  liegt und unterscheiden die beiden Fälle Absorption und (stimulierte) Emission (vgl. 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  $(r, \vartheta, \varphi) \rightarrow (r, \pi - \vartheta, \pi + \varphi)$ .

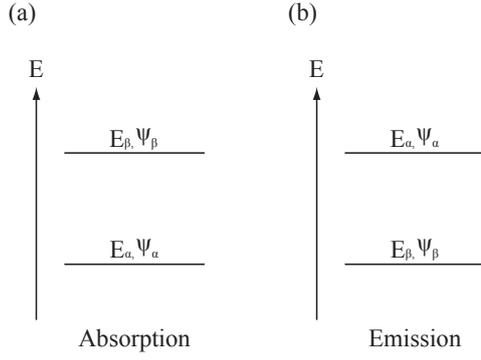


Abb. 15.2: Energiediagramm für (a) die Absorption und (b) die stimulierte Emission eines Zwei-Niveau-System mit den Zuständen  $\psi_\alpha(x, t)$  und  $\psi_\beta(x, t)$ .

$\psi_\beta(x, y, z, t)$ , 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 stimulierte 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 Zeitdauer hätte ein Spektrum endlicher Breite. Wenn wir nun also die Dauer der Störung gegen unendlich streben lassen, müssen wir gleichzeitig die Störampplitude gegen null streben lassen, damit die unseren Berechnungen zugrunde liegenden Annahmen nicht verletzt werden. Dadurch wird  $g(\Delta\omega, t)$  zusammengeschieben 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

$$\hbar\omega = |E_\beta - E_\alpha|. \quad (15.44)$$

Dies 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

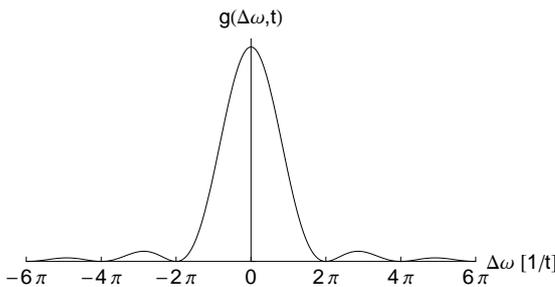


Abb. 15.3: Die Funktion  $g(\Delta\omega, t)$  als Funktion von  $\Delta\omega$  bei festem  $t$ .

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 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 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.

## 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 betrachten wir nun die Matrixelemente noch etwas genauer, in dem wir für den quantenmechanischen harmonischen Oszillator und das Wasserstoffatom die Auswahlregeln herleiten, 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 Energieeigenwerte  $E_n$  charakterisiert, die

gegeben sind durch

$$\psi_n(x, t) = u_n(x)e^{-iE_n t/\hbar}, \quad (15.48)$$

$$E_n = \hbar\omega \left( n + \frac{1}{2} \right), \quad (15.49)$$

wobei

$$u_n(x) = (2^n n! \sqrt{\pi} x_0)^{-1/2} e^{-(x/x_0)^2/2} H_n(x/x_0). \quad (15.50)$$

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  $\omega$ ,  $3\omega$ ,  $5\omega$ , ... 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 (10.49) 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

$$x_{n_2 n_1} = (2^{n_2+n_1} n_2! n_1! \pi)^{-1/2} x_0 \left( n_1 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-y^2} H_{n_2}(y) H_{n_1-1}(y) dy + \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-y^2} H_{n_2}(y) H_{n_1+1}(y) dy \right). \quad (15.55)$$

Mit Hilfe der Orthogonalitätsrelation (10.46) 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

$$x_{n,n+1} = (2^{2n+1}n!(n+1)!\pi)^{-1/2}x_0 \left( (n+1) \int_{-\infty}^{\infty} e^{-y^2} H_n(y)H_n(y)dy + \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-y^2} H_n(y)H_{n+2}(y)dy \right). \quad (15.57)$$

Mit Hilfe der Orthogonalitätsrelation (10.46) lässt sich dieser Ausdruck berechnen. Insbesondere verschwindet der zweite Summand und wir erhalten

$$x_{n,n+1} = (2^{2n+1}n!(n+1)!\pi)^{-1/2}x_0(n+1)\sqrt{\pi}2^n n! = x_0\sqrt{\frac{n+1}{2}},$$

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 zikular 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

$$x_{\beta\alpha} = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} u_{\beta}^*(x, y, z)xu_{\alpha}(x, y, z)dV, \quad (15.58)$$

$$y_{\beta\alpha} = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} u_{\beta}^*(x, y, z)yu_{\alpha}(x, y, z)dV, \quad (15.59)$$

$$z_{\beta\alpha} = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} u_{\beta}^*(x, y, z)zu_{\alpha}(x, y, z)dV. \quad (15.60)$$

Wir vernachlässigen hier einfachheitshalber den Spin des Elektrons und können daher den Anfangszustand  $u_{\alpha}(x, y, z)$  des Wasserstoffatom 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. (11.89) gegeben sind durch

$$u_{n,l,m_l}(r, \vartheta, \varphi) = R_{n,l}(r)\Theta_{l,m_l}(\vartheta)\Phi_{m_l}(\varphi) \quad (15.61)$$

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

$$x_{\beta\alpha} = \int_0^\infty R_{n',l'}(r)R_{n,l}(r)r^3 dr \int_0^\pi \Theta_{l',m'_l}(\vartheta)\Theta_{l,m_l}(\vartheta) \sin^2 \vartheta d\vartheta \int_0^{2\pi} \Phi_{m'_l}^*(\varphi)\Phi_{m_l}(\varphi) \cos \varphi d\varphi, \quad (15.62)$$

$$y_{\beta\alpha} = \int_0^\infty R_{n',l'}(r)R_{n,l}(r)r^3 dr \int_0^\pi \Theta_{l',m'_l}(\vartheta)\Theta_{l,m_l}(\vartheta) \sin^2 \vartheta d\vartheta \int_0^{2\pi} \Phi_{m'_l}^*(\varphi)\Phi_{m_l}(\varphi) \sin \varphi d\varphi, \quad (15.63)$$

$$z_{\beta\alpha} = \int_0^\infty R_{n',l'}(r)R_{n,l}(r)r^3 dr \int_0^\pi \Theta_{l',m'_l}(\vartheta)\Theta_{l,m_l}(\vartheta) \cos \vartheta \sin \vartheta d\vartheta \int_0^{2\pi} \Phi_{m'_l}^*(\varphi)\Phi_{m_l}(\varphi) d\varphi. \quad (15.64)$$

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 betrachtet werden. 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 (15.64) 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

$$\Phi_{m_l}(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im_l\varphi}. \quad (15.65)$$

Somit ergibt sich für den dritten Faktor

$$\begin{aligned} \int_0^{2\pi} \Phi_{m_l'}^*(\varphi) \Phi_{m_l}(\varphi) d\varphi &= \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{i(-m_l'+m_l)\varphi} d\varphi \\ &= \begin{cases} 0, & m_l' \neq m_l, \\ 1, & m_l' = m_l. \end{cases} \end{aligned} \quad (15.66)$$

Demzufolge erhalten wir folgende notwendige Bedingung für einen elektrischen Dipolübergang bei linear polarisierter Strahlung

$$\Delta m_l = 0. \quad (15.67)$$

c) *Der zweite Faktor für  $m_l' = m_l$  (Polarwinkel-Abhängigkeit)*

Nach (11.36) ist die Funktion  $\Theta_{l,m_l}(\vartheta)$  gegeben durch

$$\Theta_{l,m_l}(\vartheta) = \underbrace{\frac{2l+1}{2} \left( \frac{(l-|m_l|)!}{(l+|m_l|)!} \right)^{1/2}}_{\equiv N_{l,m_l}} P_l^{m_l}(\cos \vartheta), \quad (15.68)$$

wobei wir den Vorfaktor mit  $N_{l,m_l}$  bezeichnen. Somit ergibt sich für den zweiten Faktor

$$\begin{aligned} \int_0^\pi \Theta_{l',m_l'}(\vartheta) \Theta_{l,m_l}(\vartheta) \cos \vartheta \sin \vartheta d\vartheta \\ &= N_{l',m_l'} N_{l,m_l} \int_0^\pi P_{l'}^{m_l'}(\cos \vartheta) P_l^{m_l}(\cos \vartheta) \cos \vartheta \sin \vartheta d\vartheta \\ &= N_{l',m_l'} N_{l,m_l} \int_{-1}^1 P_{l'}^{m_l'}(x) x P_l^{m_l}(x) dx, \end{aligned} \quad (15.69)$$

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

$$x P_l^{m_l}(x) = \frac{l+m_l}{2l+1} P_{l-1}^{m_l}(x) - \frac{l+1-m_l}{2l+1} P_{l+1}^{m_l}(x). \quad (15.70)$$

Einsetzen in (15.69) ergibt

$$\begin{aligned} \int_0^\pi \Theta_{l',m_l'}(\vartheta) \Theta_{l,m_l}(\vartheta) \cos \vartheta \sin \vartheta d\vartheta \\ &= N_{l',m_l'} N_{l,m_l} \left( \frac{l+m_l}{2l+1} \int_{-1}^1 P_{l'}^{m_l'}(x) P_{l-1}^{m_l}(x) dx \right. \\ &\quad \left. - \frac{l+1-m_l}{2l+1} \int_{-1}^1 P_{l'}^{m_l'}(x) P_{l+1}^{m_l}(x) dx \right). \end{aligned} \quad (15.71)$$

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

$$\Delta l = \pm 1. \quad (15.72)$$

Wir fassen zusammen:

Bei linear polarisierter einfallender Strahlung lauten die Auswahlregeln für einen elektrischen Dipolübergang beim Wasserstoffatom

$$\Delta m_l = 0, \quad (15.73)$$

$$\Delta l = \pm 1, \quad (15.74)$$

$$\Delta n \text{ beliebig.} \quad (15.75)$$

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 Gegenuhrzeigersinn (vgl. 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  $\vec{E}$  für eine links- bzw. rechtszirkulare Welle, welche sich entlang der positiven z-Achse bewegt

$$E_x^\circ = E_0 \cos(\omega t), E_y^\circ = E_0 \sin(\omega t) \text{ bzw.} \quad (15.76)$$

$$E_x^\circ = E_0 \cos(\omega t), E_y^\circ = -E_0 \sin(\omega t). \quad (15.77)$$

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

$$\langle qx \rangle = q|x_{\beta\alpha}| \cos(\omega_{\beta\alpha}t + \delta), \quad (15.78)$$

$$\langle qy \rangle = q|y_{\beta\alpha}| \sin(\omega_{\beta\alpha}t + \delta) = q|y_{\beta\alpha}| \cos(\omega_{\beta\alpha}t + \delta - \pi/2). \quad (15.79)$$

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 der selben komplexen Zahl darstellen lassen

$$\langle qx \rangle \text{ ist der Realteil von } qx_{\beta\alpha}e^{i(\omega_{\beta\alpha}t+\delta)}, \quad (15.80)$$

$$\langle qy \rangle \text{ ist der Realteil von } qy_{\beta\alpha}e^{i(\omega_{\beta\alpha}t+\delta)}e^{-i\pi/2} \quad (15.81)$$

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 (15.62) und (15.63). Die Integrale über  $r$  und  $\vartheta$  stimmen überein und wir können schreiben

$$x_{\beta\alpha} = C \int_0^{2\pi} \Phi_{m'_l}^*(\varphi) \Phi_{m_l}(\varphi) \cos \varphi d\varphi, \quad (15.82)$$

$$y_{\beta\alpha} = C \int_0^{2\pi} \Phi_{m'_l}^*(\varphi) \Phi_{m_l}(\varphi) \sin \varphi d\varphi \quad (15.83)$$

mit

$$C = \int_0^\infty R_{n',l'}(r) R_{n,l}(r) r^3 dr \int_0^\pi \Theta_{l',m'_l}(\vartheta) \Theta_{l,m_l}(\vartheta) \sin^2 \vartheta d\vartheta. \quad (15.84)$$

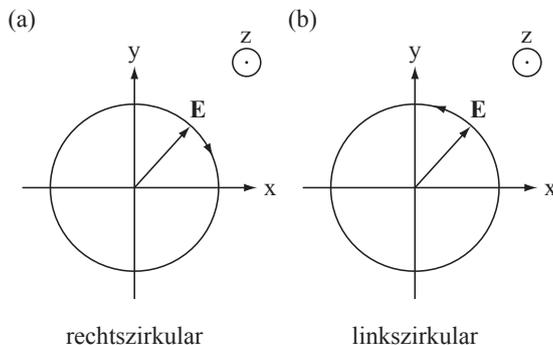


Abb. 15.4: Querschnitt einer (a) rechtszirkular und (b) linkszirkular polarisierten Welle für eine Welle mit Ausbreitungsrichtung entlang der positiven  $z$ -Achse: Der elektrische Feldvektor  $\vec{E}$  dreht sich im Uhrzeiger- bzw. Gegenuhreigersinn.

Einsetzen von (15.65) ergibt

$$\begin{aligned} x_{\beta\alpha} &= \frac{C}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{i(-m'_l+m_l)\varphi} \frac{e^{i\varphi} + e^{-i\varphi}}{2} d\varphi \\ &= \frac{C}{4\pi} \int_0^{2\pi} \left( e^{i(-m'_l+m_l+1)\varphi} + e^{i(-m'_l+m_l-1)\varphi} \right) d\varphi, \end{aligned} \quad (15.85)$$

$$\begin{aligned} y_{\beta\alpha} &= \frac{C}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{i(-m'_l+m_l)\varphi} \frac{e^{i\varphi} - e^{-i\varphi}}{2i} d\varphi \\ &= \frac{C}{4\pi i} \int_0^{2\pi} \left( e^{i(-m'_l+m_l+1)\varphi} - e^{i(-m'_l+m_l-1)\varphi} \right) d\varphi. \end{aligned} \quad (15.86)$$

Demzufolge existieren nur zwei Fälle, für die  $x_{\beta\alpha}$  und  $y_{\beta\alpha}$  nicht verschwinden

$$-m'_l + m_l + 1 = 0 \Rightarrow \Delta m_l = +1, \quad (15.87)$$

$$-m'_l + m_l - 1 = 0 \Rightarrow \Delta m_l = -1. \quad (15.88)$$

$\Delta m_l = +1$  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

$$\Delta m_l = \pm 1, \quad (15.89)$$

$$\Delta l = \pm 1, \quad (15.90)$$

$$\Delta n \text{ beliebig.} \quad (15.91)$$



# 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. 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 Gesamtdrehimpuls, 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  $n$  nicht-unterscheidbaren, nicht-wechselwirkenden Teilchen wird durch ein (Tensor-)produkt der Wellenfunktionen  $\psi(i)$  der einzelnen Teilchen beschrieben

$$\psi(1, 2, \dots, n) = \psi(1)\psi(2)\psi(3) \cdot \dots \cdot \psi(n). \quad (16.1)$$

Im nächsten Abschnitt gehen wir auf die sogenannte Austauschsymmetrie ein, welche die Eigenschaften der Mehrteilchenwellenfunktion (16.1) bzgl. der Vertauschung von Teilchen bzw. ihrer Indizes präzisiert.

### 16.1.2 Die Austauschsymmetrie

Bevor wir auf die allgemeine Formulierung eingehen, illustrieren wir die Austauschsymmetrie am Beispiel eines Zweielektronensystems, wobei die Elektronen keinen Spin besitzen.

#### 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 Coulombfeld eines Atomkerns der Ladung  $+Ze$  bewegen (vgl. 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 Coulombfeld 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 Coulombwechselwirkung 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

$$E_{\text{kin}}^{(1)} = \frac{1}{2m} (p_{x_1}^2 + p_{y_1}^2 + p_{z_1}^2), \quad (16.5)$$

$$E_{\text{kin}}^{(2)} = \frac{1}{2m} (p_{x_2}^2 + p_{y_2}^2 + p_{z_2}^2). \quad (16.6)$$

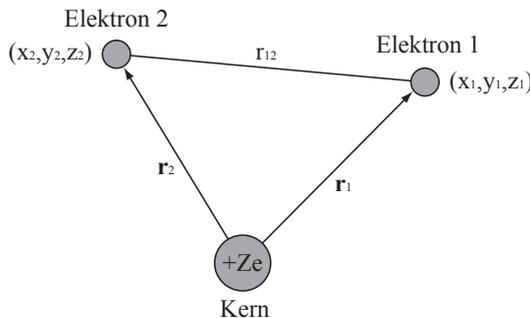


Abb. 16.1: Zwei Elektronen im Coulombfeld eines Atomkerns der Ladung  $+Ze$ .

Demzufolge lautet die Hamiltonfunktion  $H$  für das Zweielektronensystem

$$\begin{aligned} H &= E_{\text{kin}}^{(1)} + E_{\text{kin}}^{(2)} + V_1(\vec{r}_1) + V_2(\vec{r}_2) + V_{12}(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \\ &= \frac{1}{2m} (p_{x_1}^2 + p_{y_1}^2 + p_{z_1}^2) + \frac{1}{2m} (p_{x_2}^2 + p_{y_2}^2 + p_{z_2}^2) \\ &\quad - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}. \end{aligned} \quad (16.7)$$

Der entsprechende Hamiltonoperator  $\hat{H}$  ist gegeben durch

$$\begin{aligned} \hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2} \right) - \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_2^2} \right) \\ &\quad - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}. \end{aligned} \quad (16.8)$$

Dieser Hamiltonoperator  $\hat{H}$  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 Hamiltonoperator als Summe zweier unabhängiger Hamiltonoperatoren darstellbar. Jedes Elektron hat dann seine eigene Schrödinger-Gleichung mit den Lösungen  $u_a(\vec{r}_1)$  bzw.  $u_b(\vec{r}_2)$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2} \right) u_a(\vec{r}_1) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} u_a(\vec{r}_1) = E_a u_a(\vec{r}_1), \quad (16.11)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_2^2} \right) u_b(\vec{r}_2) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} u_b(\vec{r}_2) = E_b u_b(\vec{r}_2). \quad (16.12)$$

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  $n_a, l_a, m_{l_a}$  stimmen paarweise mit den Quantenzahlen  $n_b, l_b, m_{l_b}$  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 Hamiltonoperators  $\hat{H}$  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 Linearkombination 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 vorangegangenen 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

W. 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. Zuvor behandeln wir jedoch in einem kleinen Einschub eine allgemeine Klassifizierung von Teilchen in zwei Sorten, die durch Wellenfunktionen verschiedener Symmetrien beschrieben werden können.

### 16.3 Fermionen und Bosonen

Aufgrund von experimentellen Ergebnissen lassen sich im Allgemeinen Teilchen in zwei Sorten unterteilen, *Bosonen* und *Fermionen*, 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 halbzahligten 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 ganzzahligten 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

$$n = 1, 2, 3, \dots, \quad (16.16)$$

$$l = 0, 1, 2, \dots, n - 1, \quad (16.17)$$

$$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l, \quad (16.18)$$

$$m_s = \pm 1/2. \quad (16.19)$$

<sup>1</sup>Aus heutiger Sicht gelten die Teilchen, welche im Standardmodell der Teilchenphysik aufgeführt sind als Elementarteilchen. Im Rahmen dieses Skripts, 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.

Alle Zustände, die zu einer festen Hauptquantenzahl  $n$  gehören, bilden dabei eine *Schale*, alle Zustände, die zu einer festen Drehimpulsquantenzahl  $l$  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.

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 Drehimpulsquantenzahl  $l$ , 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.

Wir werden nun auf die Elektronenkonfigurationen der Atome eingehen und damit den Aufbau des Periodensystems erläutern.

### 16.4.1 Das Periodensystem der Elemente

Wir betrachten nun ausgehend vom Wasserstoffatom die Atome des Periodensystems (vgl. 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

<sup>2</sup>Die Reihen des Periodensystems werden Perioden und die Spalten Gruppen und Nebengruppen genannt (vgl. 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.

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).

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 Cad-

mium) *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 (vgl. 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

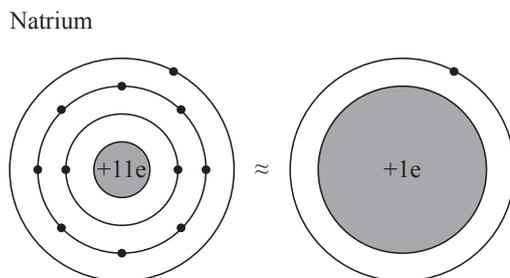


Abb. 16.2: Illustration der Ähnlichkeit der Alkali-Atome zum Wasserstoffatom am Beispiel von Natrium ( $Z = 11$ ).

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 (vgl. Abschnitt 16.4.2).

### 16.4.2 Gesamtbahndrehimpuls, Gesamtspin und Gesamtdrehimpuls für Mehrelektronenatome

In diesem Abschnitt besprechen wir die Bestimmung des Gesamtbahndrehimpulses, des Gesamtspins und des Gesamtdrehimpulses für ein Mehrelektronenatom. Wir unterscheiden dabei 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  $J^3$  auf folgende Art

$$|\vec{L}| = \sqrt{L(L+1)}\hbar, \quad (16.22)$$

$$|\vec{S}| = \sqrt{S(S+1)}\hbar, \quad (16.23)$$

$$|\vec{J}| = \sqrt{J(J+1)}\hbar, \quad (16.24)$$

<sup>3</sup>Für die Quantenzahlen von Mehrelektronenatomen verwendet man Grossbuchstaben.

wobei die Quantenzahlen  $L$ ,  $S$  und  $J$  die folgenden Werte annehmen können

$$L = \left| \sum_{i=1}^N a_i l_i \right|, \left| \sum_{i=1}^N a_i l_i \right| + 1, \dots, \sum_{i=1}^N l_i - 1, \sum_{i=1}^N l_i, \quad (16.25)$$

$$S = \left| \sum_{i=1}^N a_i s_i \right|, \left| \sum_{i=1}^N a_i s_i \right| + 1, \dots, \sum_{i=1}^N s_i - 1, \sum_{i=1}^N s_i, \quad (16.26)$$

$$J = |L - S|, |L - S| + 1, \dots, L + S - 1, L + S, \quad (16.27)$$

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 die  $2S + 1 = 2$  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  $3^2S_{1/2}$ , 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. [10]). 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 (maximiert 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. (maximiert 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>.

### Beispiele

Wir illustrieren die Hundschen Regeln an den Atomen Wasserstoff bis Neon (vgl. 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  $1^2S_{1/2}$ .

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 ( $m_s = -1/2$ ).

<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	$1^2S_{1/2}$
Helium	0	0	0	$1^1S_0$
Lithium	1/2	0	1/2	$2^2S_{1/2}$
Beryllium	0	0	0	$1^1S_0$
Bor	1/2	1	1/2	$2^2P_{1/2}$
Kohlenstoff	1	1	0	$3^1P_0$
Stickstoff	3/2	0	3/2	$4^3S_{3/2}$
Sauerstoff	1	1	2	$3^3P_2$
Fluor	1/2	1	3/2	$2^2P_{3/2}$
Neon	0	0	0	$1^1S_0$

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 Hundschens Regeln.

### 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 Hundschens 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 Hundschens Regel  $J = |L - S| = 1/2$ . Somit lautet der Grundzustand für das Boratom  $2^2P_{1/2}$ .

### 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 Hundschens 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  $m_{l_1} = 1$  und  $m_{l_2} = 0$  den maximalen Wert 1 an. Für die letzte Quantenzahl erhalten wir nach der dritten Hundschens Regel  $J = |L - S| = 0$  und somit für das Kohlenstoffatom den Grundzustand  $3^1P_0$ .

### 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  ${}^4S_{3/2}$ .

# Literaturverzeichnis

- [1] F. Pedrotti, L. Pedrotti, W. Bausch, und H. Schmidt, *Optik für Ingenieure, Grundlagen*, Springer, Berlin Heidelberg New York, 2005.
- [2] A.H. Compton, Phys. Rev. **21**, 483 (1923).
- [3] [http://www.satgeo.de/satgeo/quicklooks/methoden/fe\\_physik.htm](http://www.satgeo.de/satgeo/quicklooks/methoden/fe_physik.htm), 27.10.2010.
- [4] <http://de.wikipedia.org/wiki/Sonne>, 27.10.2010.
- [5] <http://de.wikipedia.org/wiki/Sonnenradius>, 27.10.2010.
- [6] <http://de.wikipedia.org/wiki/Emissionsgrad>, 27.10.2010.
- [7] <http://www.periodensystem.info/download/>, 22.02.2011.
- [8] H. Haken, und H. Wolf, *Atom- und Quantenphysik, Einführung in die experimentellen und theoretischen Grundlagen*, Springer, Berlin Heidelberg New York, 2004.
- [9] <http://www2.selu.edu/Academics/Faculty/delbers/emission-spectra-1.jpg>, 14.01.2011.
- [10] F. Schwabl, *Quantenmechanik (QM I), Eine Einführung*, Springer, Berlin Heidelberg New York, 2002.
- [11] A. Goldberg, H.M. Schey, und J.L. Schwartz, American Journal of Physics **35**, 177 (1967).
- [12] J. Jackson, *Klassische Elektrodynamik*, de Gruyter, Berlin, 2006.