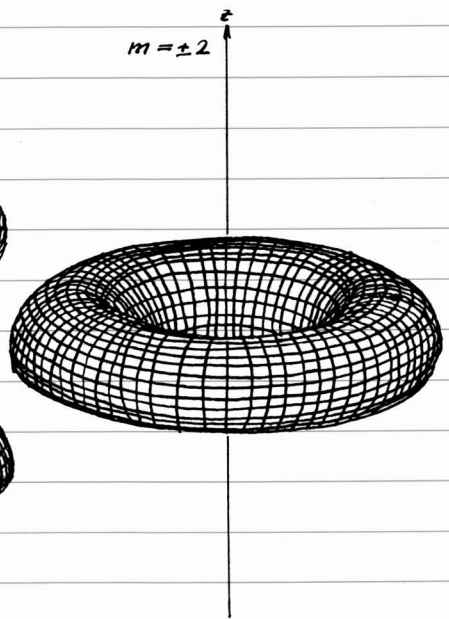
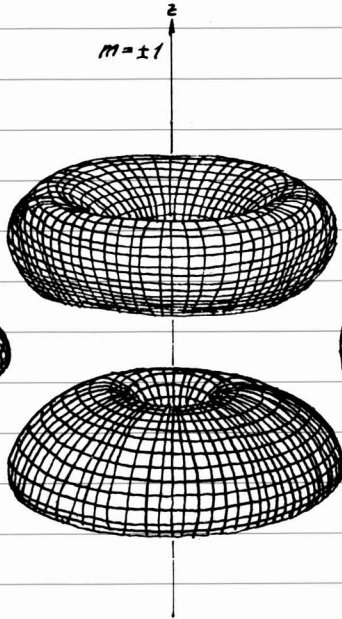
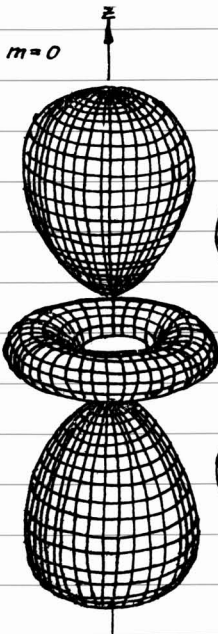


Nerner Käuzig

Quantenphysik

Physik III



Physik III

Eine nostalgische Einführung in die Quantenphysik

Vorlesung gehalten im Sommersemester 1978 an der

Abteilung für Mathematik und Physik

der

Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich

von

Werner Käuzig

Professor für Experimentalphysik

4., durchgesehene Auflage 1990
© Verlag der Fachvereine an den
schweizerischen Hochschulen und Techniken, Zürich
Best.-Nr. 9.25
ISBN 3 7281 0925 8

Umschlag: Fred Gächter, Grafiker ASG, Oberegg
Druck: Schüler AG, Biel

Vorwort

Die vorliegende "Nostalgische Einführung in die Quantenphysik" ist die letzte Vorlesung aus einem dreisemestrigen Kurs, Physik I-III, der zur Einführung in die Physik für die Studenten der Abteilung für Mathematik und Physik an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich abgehalten wurde im zweiten, dritten und vierten Semester des Studiums. Die Manuskripte des Kurses, wie er vom Verfasser 1977/78 gehalten wurde, sind in vier Bändlein im Verlag der Fachvereine erschienen:

| | |
|---|--------------------------|
| Physik I : "Mechanik und Wellenlehre," | Sommerssemester 1977 |
| Physik II/1 : "Elektrizität und Magnetismus," | } Wintersemester 1977/78 |
| Physik II/2 : "Wärmelehre," | |
| Physik III : "Quantenphysik," | Sommerssemester 1978 |

Der ganze Kurs richtet sich vor allem an Studenten, die im weiteren Verlauf des Studiums noch viel mehr Physik lernen werden. Diese Manuskripte sind also nicht eine Übersicht über die Physik; sie sind kein Nachschlagewerk und kein Repetitorium. Es soll ein erstes Verständnis von wichtigen Grundlagen der Physik erarbeitet, und das Bedürfnis nach einem tieferen Verständnis geweckt werden. Mathematische Methoden und Formalismen stehen gegenüber den naturwissenschaftlich-physikalischen Ideen im Hintergrund. In dieser Hinsicht sind diese Manuskripte sehr persönlich, vielleicht sogar manchmal extrem. Auf Amschaulichkeit (was das auch immer heissen mag) wird grosser Wert gelegt. Die meisten Problemkreise werden an Beispielen behandelt, und nicht in voller Allgemeinheit. Demonstrationsexperimente sind ein wesentlicher Teil dieses Kurses, obwohl sie im Manuskript nur sporadisch erwähnt und selten beschrieben sind.

Manche Abschnitte sind geradezu daraufhin angelegt, intellektuelles Unbehagen hervorzurufen: Der natürliche kritische Sinn, der von den Studenten als kostbares Gut mitgebracht wird, soll nicht ab-

gestumpft werden durch eine eindrückende Präsentation der heiligen, allgemein akzeptierten Formalismen (obwohl diese eine grosse Rolle spielen in der Physik). Der Student muss vor allem lernen, selbst zu denken. Er soll sich nicht der Illusion hingeben, dass grosse Physiker schon alles vorgedacht hätten. Dem Richtigen wird gelegentlich das naive Falsche gegenübergestellt.

Die Konzeption dieses Physik-Kurses fusst letzten Endes auf der alten Zürcher-Tradition der anschaulichen Demonstrationsvorlesungen, die auf P. Debye und P. Scherrer zurückgeht. Sie wurde aber stark beeinflusst von den "Feynman Lectures", dem "Berkeley Physics Course" und den Vorlesungen von Benedek und Villars am M.I.T.: "Physics, with Illustrative Examples from Biology and Medicine".

Selbstverständlich gehört eine umfangreiche Sammlung von Übungsaufgaben zu diesem Kurs. Sie ist den Manuskripten nicht einverleibt worden, um die Schulmeisterei in Grenzen zu halten. Der Kurs wurde vom Verfasser acht mal gehalten. Die Prüfungserfahrungen und die gescheiterten Fragen der Studenten sind in dieser Zeit laufend berücksichtigt worden. Mit der vorliegenden Fassung hat der Verfasser den Kurs verlassen, um sich einer Einführung in die Physik der kondensierten Materie zu widmen.

Die Manuskripte des Kurses werden nur deshalb veröffentlicht, weil es von den Studenten gewünscht wurde. Für unzählige Anregungen ist der Verfasser seinen Studenten, Assistenten, Mitarbeitern und Kollegen zu grossem Dank verpflichtet. Für die Fehler, Irrtümer und Ungenauigkeiten trägt er aber die Verantwortung ganz allein.

W.K.

Inhaltsverzeichnis

| | |
|--|----|
| Bemerkungen zum einführenden Unterricht in Quantenphysik | 1 |
| <u>1. Das Versagen der klassischen Theorie</u> | 4 |
| 1.1. Die Ultraviolett-Katastrophe und die Entdeckung des Planck'schen Wirkungsquantums | 4 |
| 1.1.1. Wärmestrahlung | 4 |
| 1.1.2. Die Formel von Rayleigh und Jeans | 13 |
| 1.1.3. Die Strahlungsformel von Planck | 19 |
| 1.1.4. Der Boltzmann Faktor: Kleiner Exkurs in die Wärmelehre | 20 |
| 1.1.5. Die mittlere Energie eines Planck'schen Resonators | 25 |
| 1.1.6. Das Wien'sche Verschiebungsgesetz | 26 |
| 1.1.7. Das integrierte Spektrum des schwarzen Strahlers | 27 |
| 1.2. Der Photoeffekt | 30 |
| 1.3. Die Doppelnatur des Lichtes: Welle oder Teilchen? | 34 |
| 1.4. Bremsstrahlung | 38 |
| 1.4.1. Klassische Betrachtungen zur Erzeugung der Bremsstrahlung | 38 |
| 1.4.2. Experimentelle Untersuchung des Spektrums einer Röntgenröhre | 41 |
| 1.5. Der Impuls der Lichtquanten | 51 |
| 1.5.1. Der Strahlungsdruck | 51 |
| 1.5.2. Der Compton-Effekt | 53 |
| 1.6. Materiewellen | 59 |
| 1.6.1. Unterschied und Verwandtschaft zwischen Photonen und Materieteilchen | 59 |
| 1.6.2. Experimentelle Evidenz für Materiewellen | 60 |
| 1.6.3. Materiewellen und der klassische Grenzfall | 67 |
| 1.6.4. Die Wellenfunktion Ψ | 69 |
| 1.6.5. Wellenpakete | 70 |
| 1.6.6. Phasengeschwindigkeit und Brechung der Materiewellen | 72 |

| | |
|--|-----------|
| 1.6.7. Die Dispersion der de Broglie-Wellen | 75 |
| 1.7. Diskrete Zustände | 76 |
| 1.7.1. Diskrete Energienwerte | 76 |
| 1.7.2. Diskrete Orientierung von Drehimpulsen und magnetischen Momenten | 83 |
| 1.7.3. Diskrete Werte des magnetischen Flusses | 86 |
| 1.8. Die Heisenberg'sche Unschärferelation | 87 |
| 1.8.1. Das Wesen der Unschärferelation | 87 |
| 1.8.2. Gedankenexperimente zur Illustration der Unschärferelation | 90 |
| 1.8.3. de Broglie-Wellen und Unschärferelation | 97 |
| <u>2. Zum Formalismus der Quantenmechanik</u> | <u>99</u> |
| 2.1. Die Postulate der Wellenmechanik | 100 |
| 2.1.1. Erstes Postulat: Wellenfunktionen | 100 |
| 2.1.2. Zweites Postulat: Die Unschärferelation | 102 |
| 2.1.3. Operatoren | 105 |
| 2.1.4. Beispiele von Operatoren in der Ortsraumdarstellung | 107 |
| 2.1.5. Eigenschaften der Operatoren | 111 |
| 2.1.6. Drittes Postulat: Die Schrödinger-Gleichung | 115 |
| 2.1.7. Beispiele von Lösungen der Schrödinger-Gleichung | 120 |
| 2.2. Eigenwerte und Eigenfunktionen | 132 |
| 2.2.1. Scharfe und unscharfe Werte von Observablen | 132 |
| 2.2.2. Beispiele von Eigenfunktionen und Eigenwerten, und das vierte Postulat | 135 |
| 2.2.3. Simultane Eigenfunktionen zweier Operatoren | 141 |
| 2.2.4. Orthogonalität der Eigenfunktionen | 143 |
| 2.2.5. Lineare Kombination von Eigenfunktionen | 146 |
| 2.2.6. Entwicklung nach Eigenfunktionen | 149 |
| 2.3. Verallgemeinerung auf Systeme mit vielen Freiheitsgraden | 152 |

3. Der harmonische Oszillator

153

4. Das Wasserstoff-Atom

161

4.1. Die Schrödinger-Gleichung für das Wasserstoff-Atom

162

4.2. Die Separierung der Variablen und die azimuthale Funktion $\Phi(\varphi)$

165

4.3. Die zonale Funktion $\Theta(\vartheta)$

166

4.4. Die radiale Funktion $R(r)$

173

4.4.1. Der Bohrs'sche Radius und die Rydberg-Energie

173

4.4.2. Die Lösung der radialen Gleichung für negative Energie

176

4.5. Diskussion der Wellenfunktionen für gebundene Zustände

182

4.5.1. Entartung, Nomenklatur und Niveau-Schema

182

4.5.2. Die Normierung der Eigenfunktionen

185

4.5.3. Porträts einiger Eigenfunktionen

187

4.6 Zustände mit positiver Energie

194

5 Emission und Absorption elektromagnetischer Strahlung

195

5.1. Einleitung

195

5.2. Oszillierende Ladungsverteilungen

199

5.3. Halbklassische Berechnung der induzierten Emission
und der Absorption

203

5.3.1. Vereinfachende Annahmen

203

5.3.2. Berechnung des Überganges zwischen stationären Zuständen

205

5.3.3. Näherungslösung für schwache, monochromatische Strahlung

206

5.3.4. Näherung für nicht monochromatische Strahlung

212

5.4. Auswahlregeln für elektrische Dipolübergänge

214

5.4.1. Auswahlregeln und Dipolmatrixelemente für den
eindimensionalen harmonischen Oszillator

214

5.4.2 Die Auswahlregeln beim Wasserstoff-Atom

216

| | |
|--|-----|
| 5.5. Die Einstein - Koeffizienten | 222 |
| 5.5.1. Atome im Planck'schen Strahlungsfeld | 222 |
| 5.5.2. Ein wesentlicher Unterschied zwischen spontaner und induzierter Emission | 228 |
| 5.6. Das Bohr'sche Korrespondenzprinzip | 231 |
| 5.6.1. die spontane Emission beim harmonischen Oszillator und der Grenzübergang zur klassischen Theorie | 231 |
| 5.6.2. Das Emissionsspektrum des Wasserstoffatoms im Grenzfall hoher Hauptquantenzahl | 233 |
| 5.7. Erhaltungssätze | 234 |
| 5.7.1. Energie- und Impulserhaltung | 234 |
| 5.7.2. Drehimpulserhaltung bei Emission und Absorption | 235 |
| 5.7.3. Der Drehimpuls und die Zustände des Photons | 240 |
| 5.8. Spektren | 242 |
| 5.8.1. Die Spektralserien des Wasserstoff-Atoms | 242 |
| 5.8.2. Wasserstoff-ähnliche Atome | 245 |
| <u>6. Das magnetische Bahnmoment des Atoms</u> | 249 |
| 6.1. Ströme im Atom | 249 |
| 6.2. Der Einfluss eines Magnetfeldes auf das Spektrum eines Atoms: Der Zeeman - Effekt | 252 |
| 6.2.1. Historische Bemerkungen | 252 |
| 6.2.2. Eine angenäherte Berechnung des Zeeman - Effektes | 253 |
| 6.2.3. Die Zeeman - Aufspaltung der Spektrallinien | 256 |
| 6.2.4. Die Polarisation der Zeeman - Linien, das Problem der z - Achse und die Unzulänglichkeit der halbklassischen Strahlungstheorie | 259 |
| <u>7. Der Spin des Elektrons</u> | 262 |
| 7.1. Spin - Quantenzahl, Spin - Variable und Spin - Funktion | 262 |
| 7.2. Die Spin - Bahn - Kopplung | 267 |

7.3. Einbau der Spin-Variablen in die Wellenfunktion

270

8. Das Ausschluss-Prinzip von Pauli

277

8.1. Die Austauschsymmetrie

277

8.1.1. Illustration der Austauschsymmetrie am Zweielektronenproblem ohne Spin

277

8.1.2. Allgemeinere Formulierung der Austauschsymmetrie

281

8.2. Formulierungen des Pauli-Prinzips

281

8.3. Das periodische System der Elemente

283

8.3.1. Die Elektronenzahl der Edelgas-Atome

283

8.3.2. Die Energie des Grundzustandes der Konfigurationen

286

Bemerkungen zum einführenden Unterricht in Quantenphysik.

Die Quantenphysik stellt dem Studenten, der die (allzu?) anschaulichen Einführungsverlesungen "Physik I" und "Physik II" gehört hat, im allgemeinen vor grössere Schwierigkeiten; denn er stösst hier Schritt und Tritt auf Situationen, die dem naiven Vorstellungsvermögen zuwiderlaufen. In der Einführung in die spezielle Relativitätstheorie hat er allerdings zum ersten Mal gesehen, wie sich der Physiker in solchen Fällen hilft: Er schafft einen abstrakten Formalismus, der die Ergebnisse der Experimente beschreibt (vgl. "Mechanik und Wellenlehre" S. 307). Die Quantenmechanik ist auch ein solcher Formalismus. Er ist nur durch seinen gewaltigen Erfolg bei der Beschreibung und Voraussage physikalischer Phänomene gerechtfertigt. Ein bekannter Physiker soll einmal gesagt haben: "Man hat die Quantenmechanik erst verstanden, wenn man verstanden hat, dass es nichts zu verstehen gibt". Dem Anfänger ist damit nicht viel geholfen; denn der Weg ist lang, bis er dies einsehen kann.

Kein Mensch versteht, warum der Formalismus der Quantenmechanik so erfolgreich ist. Dies ist nicht beunruhigend: Man kann auch die klassische (Newton'sche) Mechanik in einem abstrakten Formalismus darstellen. Hier fällt es selbst dem Anfänger nicht ein, zu fragen, warum dieser Formalismus so erfolgreich ist. Er ist es einfach. Und ganz analog steht es mit dem Formalismus der Maxwell'schen Elektrodynamik. Von diesem Blickwinkel aus gesehen nimmt die Quantenmechanik keine Sonderstellung ein. Trotzdem kostet es dem Anfänger mehr Mühe, sie zu akzeptieren, und dies bringt den Lehrer in einen Zwispalt: Auf der einen Seite möchte er sich auf den Standpunkt stellen, dass man den Formalismus einfach lernen und einüben solle. Der Schüler gewöhnt sich dann daran und findet nach einiger Zeit, dass die Quantenmechanik doch eine gewisse Anschaulichkeit und Transparenz besitzt. Dieses Vorgehen kann indessen auf die Dauer

nicht befriedigen; denn es sind möglicherweise gerade unsere jungen Physiker, die sich von diesem Formalismus einmal wieder lösen müssen, wenn sie an der Front der fundamentalsten Erkenntnisse weiter kommen wollen^{*)}. Vielleicht ist es dann nützlich, zu wissen, wie sich unsere Verfahren von der klassischen Theorie gelöst haben. Auf der anderen Seite möchte deshalb der Lehrer zeigen, wie die Schöpfer der Quantenmechanik zu ihrem Formalismus gelangt sind. Dies ist auch problematisch, denn der historische Weg ist ein Mäanderweg. Zudem hat er Unstetigkeiten, wo der Schüler springen muss. Es gibt gar keinen namensicheren, hochpädagogisch-didaktischen Weg, der den Studenten stufen- und mühelos zu den genialen Ideen von Planck, de Broglie, Schrödinger, Heisenberg, Dirac, Pauli, ... hinführt.

Diese Einführungsvorlesung in die Quantenphysik darf nicht als eine Darstellung der Quantenmechanik aufgefasst werden. Sie soll den Studenten motivieren, sich eingehender mit der Quantenmechanik zu befassen, indem sie ihn einerseits mit einigen Quantenphänomenen bekannt macht und andererseits den Zusammenhang mit dem Formalismus herstellt, und zwar auf eine Weise, die genügend intellektuelles Unbehagen hinterlässt. Die Vorlesung ist insofern sehr altmodisch, als sie auf das Verständnis des Atoms abzielt und nicht (direkt) auf das Verständnis des Zoo's der Elementarteilchen. Dies hängt damit zusammen, dass sie von einem ehemaligen Festkörperphysiker gehalten wurde, der sich von der Auffassung noch nicht lösen konnte, dass das Theater, das uns unmittelbar umgibt, von den Atomen aufgeführt wird.

*) In einer Einführung in die Quantenphysik für Chemiker muss sich der Lehrer weniger scheuen, bloss den Formalismus einzubrichtern; denn zur Behandlung der Moleküle dürfte er noch lange, lange ausreichen.

Die zahlreichen Hinweise auf "Physik I", auf "Elektrizitätslehre" und auf "Wärmelehre" beziehen sich auf die im Vorwort aufgeführten Manuskripte. Das Mass-System macht sich in der Quantenphysik nur in wenigen Formeln bemerkbar. In diesen Fällen wurde c.g.s./e.s.u. verwendet wie in der theoretischen Standard-Literatur.

Als ergänzende Lektüre werden folgende Bücher empfohlen:

- a) Moderne, theoretisch orientierte Einführungen in die Quantentheorie:
- Feynman-Lectures, Vol. 3
 - David Park: "Introduction to the Quantum Theory".
- b) Nostalgische Einführungen in die Atomphysik:
- Max Born: "Atomphysik".
 - Paul Huber und Hans Staub: Einführung in die Physik, Bd.3
"Atomphysik".
 - John C. Slater: "Quantum Theory of Atomic Structure", Vol. 1.
- c) Geschichte der Quantenmechanik:
- Max Jammer: "The Conceptual Development of Quantum Mechanics".
 - F. Hund: "Geschichte der Quantenmechanik".
- d) Moderne Einführung in die experimentellen und theoretischen Grundlagen:
- H. Haken und H.C. Wolf: "Atom- und Quantenphysik"
-

1. Das Versagen der klassischen Theorie.

In diesem Kapitel geben wir eine Reihe von verschiedenen Beispielen, die illustrieren, dass die klassische Theorie völlig versagen kann bei der Erklärung experimenteller Tatsachen. Von der klassischen Theorie spricht der Physiker, wenn das Planck'sche Wirkungsquantum h nicht vorkommt. Die Quantentheorie ist nicht etwa nur ein kleiner Korrekturzusatz zur klassischen Theorie. Die klassische Mechanik ist etwas dermassen Vollkommenes, dass man sie nicht flicken kann. Man muss sie durch etwas grundlegend Neues, ebenfalls Vollkommenes ersetzen, wenn man weiter kommen will. Die Quantenmechanik enthält die klassische Mechanik als Grenzfall. Quanteneffekte können sehr große makroskopische Effekte sein, wie das Beispiel der Temperaturabhängigkeit der Molwärmern der Gase zeigt ("Wärmelchre" S. 80-82).

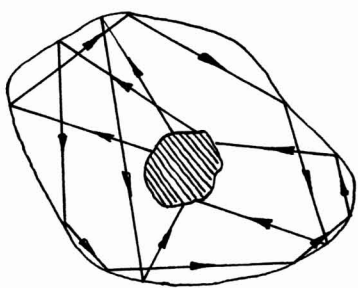
1.1. Die Ultraviolett katastrophe und die Entdeckung des Planck'schen Wirkungsquantums.

1.1.1. Wärmestrahlung.

Die Materie, die uns umgibt, kann aufgefasst werden als bestehend aus positiven Ladungen (Atomkerne, positive Ionen) und negativen Ladungen (Elektronen, negative Ionen), die gegeneinander schwingen auf irgend eine komplizierte Weise. Sie kann deshalb elektromagnetische Strahlung emittieren und absorbieren. In einem festen Körper sind die schwingenden Teilchen eng gekoppelt. Ein makroskopischer Körper stellt ein Schwingensystem mit

rund 10^{23} Freiheitsgraden dar. die Zahl der Normalschwingungen ist also von dieser Größenordnung. Bei einem heissen Körper sind viele Schwingungen angeregt. Es ist damit plausibel, dass das Emissionsspektrum kontinuierlich ist. Es wird von der Temperatur, der Struktur des Körpers und eventuell von der Beschaffenheit seiner Oberfläche abhängen. Der Zusammenhang kann kein einfacher sein, schon deshalb nicht, weil es sich höchstens in grober Näherung um ein lineares Schwingungssystem handelt. Die Eigenschwingungen -wenn man überhaupt noch von solchen reden darf- sind nicht unabhängig. Wir müssen uns hier auf phänomenologische Betrachtungen beschränken.

Das Strahlungsgleichgewicht



Betrachte einen heissen Körper in einem Hohlraum, dessen Wände elektromagnetische Strahlung jeder Frequenz unter jedem Winkel verlustlos reflektieren (ideale Spiegel). Ein vom Körper emittierter Wellenzug gelangt nach einer Reflexion oder nach mehreren Reflexionen zum Körper zurück und wird dort teilweise absorbiert und teilweise reflektiert. Im stationären Zustand hat der Körper überall dieselbe Temperatur, und die von ihm emittierte Leistung ist gleich der von ihm absorbierten Leistung; und zwar gilt dies lokal, d.h. für jedes einzelne Volumenelement bzw. Oberflächenelement. Der stationäre Zustand wird als Strahlungsgleichgewicht bezeichnet. Im Hohlraum herrscht dann eine ganz bestimmte Energiedichte des Strahlungsfeldes, die von der Temperatur und der Beschaffenheit des

Körpers abhängt. Folgende Eigenschaften des Strahlungsfeldes sind nicht ganz trivial, und wir geben sie ohne weitere Begründung:

1) Wenn das Material des heißen Körpers isotrop ist, ist auch das Strahlungsfeld isotrop. Dies bedeutet folgendes: Betrachte die Strahlung im Frequenzbereich zwischen ω und $\omega + d\omega$. Die Wahrscheinlichkeit, dass durch einen beliebigen gegebenen Punkt im Strahlungsfeld ein Wellenzug mit dem Betrag des Wellenvektors zwischen $k = \frac{\omega}{c}$ und $k + dk = \frac{\omega + d\omega}{c}$ geht, ist unabhängig von der Richtung von \vec{k} . Zudem kommen für jeden k -Vektor alle möglichen Polarisationsrichtungen ("Elektrizität und Magnetismus" S. 232/233) mit gleicher Wahrscheinlichkeit vor.

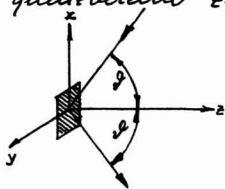
2) Das Strahlungsfeld ist homogen: Im Zeitmittel hängen seine Eigenschaften (z.B. die Energiedichte) nicht vom Ort ab.

Wir betrachten zunächst ein infinitesimales Oberflächenelement des Körpers.

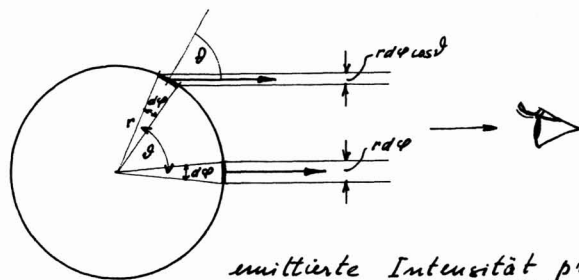
Das spektrale Emissionsvermögen $E(\omega)$ ist wie folgt definiert: Die von einem Oberflächenelement $d\mathcal{A}$ in das senkrecht darauf stehende Raumwinkelement $d\Omega$ emittierte Leistung im Frequenzbereich zwischen ω und $\omega + d\omega$ ist gegeben durch $E(\omega) d\omega d\Omega d\mathcal{A}$.

Die spektrale Flächenhelligkeit $K(\omega)$ ist wie folgt definiert: Die Leistung, die aus dem auf $d\mathcal{A}$ senkrecht stehenden Raumwinkelement $d\Omega$ von aussen auf das (als passiv betrachtete) Flächenelement $d\mathcal{A}$ eingestrahlt wird im Frequenzbereich zwischen ω und $\omega + d\omega$, ist gegeben durch $K(\omega) d\omega d\Omega d\mathcal{A}$.

Das spektrale Reflexionsvermögen $R(\omega)$ ist das Verhältnis der Intensitäten von reflektierter und einfallender Strahlung im Frequenzbereich zwischen ω und $\omega + d\omega$. Wir machen die nicht-triviale Annahme, dass $R(\omega)$ unabhängig sei vom Reflexionswinkel ϑ .



Das Lambert'sche Gesetz : Ein glühender Zylinder erscheint dem Auge als

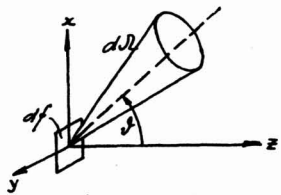


homogen leuchtendes Band. (Demonstration). Wie die Skizze illustriert, bedeutet dies, dass die unter dem Winkel ϑ von einem Flächenelement df

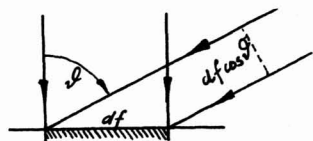
emittierte Intensität proportional ist zu $\cos \vartheta$.

Dies ist das Lambert'sche Gesetz. Wir wollen es hier als experimentelle Tatsache hinnehmen.

(Das Lambert'sche Gesetz ist nicht auf jede leuchtende Fläche anwendbar. Es gilt z.B. nicht für die Emission von Röntgenstrahlen durch einen Körper, der von Elektronen bombardiert wird (Anode einer Röntgenröhre). Es gilt auch nicht, wenn sich über der emittierenden Oberfläche eine absorbierende Schicht befindet; denn bei schiefen Emissionsrichtung ist der Weg der Strahlung in der absorbierenden Schicht länger als bei senkrechter Emission. Die Sonne erscheint aus diesem Grunde am Rande dunkler.)



Wegen dem Lambert'schen Gesetz ist die von einem Oberflächenelement df in das um den Winkel ϑ gegen die Normale geneigte Raumwinkelement $d\Omega$ emittierte Leistung im Frequenzbereich zwischen ω und $\omega+d\omega$ gegeben durch $E(\omega) d\omega d\Omega df \cos \vartheta$

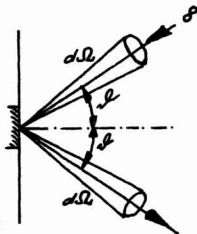


Als rein geometrische Konsequenz der Isotropie des Strahlungsfeldes erscheint der Faktor $\cos \vartheta$ auch in der aus dem geneigten Raumwinkelement auf das Flächenelement df eingestrahelten Leistung. Für den Frequenzbereich zwischen ω und $\omega+d\omega$ beträgt sie $K(\omega) d\omega d\Omega df \cos \vartheta$.

Damit ist die in das gespiegelte Raumwinkelement reflektierte Leistung im betrachteten Frequenzintervall $d\omega$ gegeben durch

$$R(\omega) K(\omega) d\omega d\Omega d\mathcal{V} \cos\vartheta$$

dies gilt auch für den umgekehrten Strahlengang.



Im Strahlungsgleichgewicht ist bei jedem Oberflächen-element die einfallende Strahlungsleistung gleich der weggehenden Strahlungsleistung. Die letztere setzt sich additiv zusammen aus reflektierter und emittierter Leistung. Die Interferenzsterme heben sich im Mittel weg, da die Phasenverschiebungen rein zufällig sind (vgl. Physik I, S. 264/265). Da im Mittel keine Energie von einer Strahlrichtung in eine andere übergeht, darf man das Strahlungsgleichgewicht für jeden einzelnen ϑ -Wert formulieren. Mehr noch, es muss für jedes Frequenzintervall erfüllt sein, denn im Mittel geht im stationären Zustand keine Energie von einem Spektralbereich in einen anderen über. Man darf damit schreiben

$$\underbrace{K(\omega) d\omega d\Omega d\mathcal{V} \cos\vartheta}_{\text{eingestrahelte Leistung}} = \underbrace{E(\omega) d\omega d\Omega d\mathcal{V} \cos\vartheta}_{\text{emittierte Leistung}} + \underbrace{R(\omega) K(\omega) d\omega d\Omega d\mathcal{V} \cos\vartheta}_{\text{reflektierte Leistung}}$$

sodass $K(\omega) = E(\omega) + R(\omega) K(\omega)$, also $K(\omega) = \frac{E(\omega)}{1 - R(\omega)}$

Das spektrale Absorptionsvermögen: Von der eingestrahelten Leistung wird nur ein Bruchteil reflektiert. Der Rest dringt in den Körper ein. Wir wollen uns vorstellen, dass die Eindringtiefe so klein ist, dass dieser Rest vollständig absorbiert wird^{*)}. Der Bruchteil der eingestrahelten Leistung im Frequenzbereich zwischen ω und $\omega + d\omega$, der absorbiert wird, kann dann geschrieben werden als

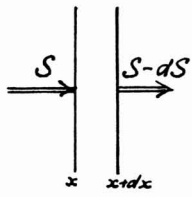
$$A(\omega) = 1 - R(\omega) \quad \text{womit} \quad \boxed{K(\omega) = \frac{E(\omega)}{A(\omega)}} \quad (\text{Kirchhoff'sches Gesetz})$$

$A(\omega)$ wird spektrales Absorptionsvermögen genannt.

Anmerkung: Das Absorptionsvermögen $A(\omega)$ darf nicht verwechselt wer-

^{*)} Man könnte diese Annahme umgehen, indem man anstelle des Strahlungsgleichgewichtes an einem Oberflächen-element das Strahlungsgleichgewicht eines Volumenelementes des Körpers betrachtet.

den mit dem Absorptionskoeffizienten $a(\omega)$, der die Abschwächung einer Welle beim Durchgang durch ein absorbierendes Medium beschreibt. Einen Absorptionskoeffizienten kann man definieren, wenn die Abnahme der Intensität S beim Durchgang durch eine infinitesimal dünne Schicht dx proportional ist zur Intensität der in die Schicht eintretenden Welle:



und zur Dicke dx :

$$S(x) - S(x+dx) = a(\omega) S dx$$

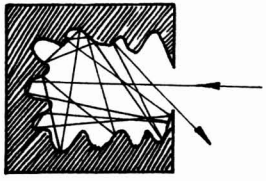
$$-\frac{dS}{dx} = a(\omega) \cdot S \quad \text{also} \quad S(x) = S_0 e^{-a(\omega)x}$$

(Als Beispiel kann eine elektromagnetische Welle in einem leitenden Medium dienen. Nach "Elektrizität und Magnetismus" S. 238 ist $\vec{S} = \frac{c}{4\pi} \vec{E} \times \vec{H}$ und damit nach S. 227 $a(\omega) = \frac{2K\omega}{c}$).

Der schwarze Körper: Wir suchen nun einen Zusammenhang zwischen der Temperatur des heißen Körpers und dem spektralen Emissionsvermögen. In diesem Zusammenhang würde die Beschaffenheit des Körpers eingehen auf eine Weise, die den Rahmen dieser Einführungsvorlesung sprengt. Wir beschränken uns deshalb auf einen Grenzfall, den schwarzen Körper. Dieser ist definiert durch die Eigenschaft, dass er auftreffende elektromagnetische Strahlung jeder Frequenz vollständig absorbiert. Es wird nichts reflektiert:

$$\left. \begin{matrix} R(\omega) = 0 \\ A(\omega) = 1 \end{matrix} \right\} \text{für alle } \omega. \text{ Damit ist } K(\omega) = E(\omega)$$

Ideale schwarze Körper gibt es nicht im Laboratorium. Für ein Spektralgebiet, das von den Submillimeterwellen bis ins Ultraviolett reicht, kann man annähernd schwarze Körper auf folgende Weise realisieren:



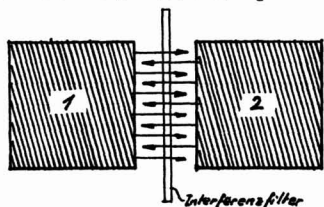
Ein Hohlkörper, dessen Wände im betrachteten Spektralbereich ein möglichst kleines Reflexionsvermögen haben, wird so gestaltet, dass ein Strahl, der durch eine Öffnung in

den Hohlraum tritt, an dessen Wänden sehr oft reflektiert wird, bevor er wieder austreten kann. Bei jeder Reflexion verliert der Strahl an Intensität, sodass nur noch ein vernachlässigbarer Bruchteil der eingestrahlichten Leistung zur Öffnung hinaus reflektiert wird. Die Öffnung spielt damit die Rolle eines schwarzen Körpers (Demonstration). Diese Betrachtung setzt allerdings voraus, dass die geometrische Optik anwendbar ist. Die betrachteten Wellenlängen müssen also klein sein im Vergleich zum Durchmesser der Öffnung und zu den Linearabmessungen der Hindernisse im Hohlraum.

Der schwarze Körper ist eine so extreme Idealisierung, dass Materialeigenschaften nicht ins Emissionsvermögen eingehen. $E(\omega)$ kann damit nur noch von der Temperatur abhängen:

Das Emissionsvermögen E des schwarzen Körpers ist eine universelle Funktion der Frequenz ω und der Temperatur T

Eine universelle Funktion für nicht-schwarze Körper: Es ist leicht zu zeigen, dass in diesem Falle $K(\omega) = \frac{E(\omega)}{A(\omega)}$ die oben erwähnte universelle Funktion sein muss. Wenn dieses Verhältnis von der Beschaffenheit der Körper abhängen würde, geriete man in Widerspruch mit dem zweiten Hauptsatz der Wärmelehre, der aussagt, dass die Entropie in einem abgeschlossenen System nur zunehmen kann ("Wärmelehre" S. 121).



Zwei Körper 1 und 2 mit gleicher Wärmekapazität c seien ursprünglich auf derselben Temperatur T . Wir nehmen an, dass die Flächen, die sie einander zuwenden, nicht dasselbe Verhältnis des spek-

tralen Emissionsvermögens $E(\omega)$ zum spektralen Absorptionsvermögen haben. Pour fixer les idées sei $\frac{E_1(\omega)}{A_1(\omega)} > \frac{E_2(\omega)}{A_2(\omega)}$. Zwischen den zugeordneten Flächen befindet sich ein Interferenzfilter, das nur das Frequenzband zwischen ω und $\omega+d\omega$ passieren lässt und die übrigen Frequenzen reflektiert. (Bei Interferenz geht nichts

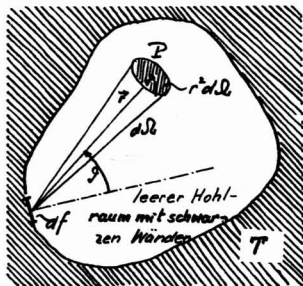
unborn ("Mechanik und Wellenlehre" S. 263-266). Die übrigen Flächen der Körper seien ideal verspiegelt ($R(\omega) = 1$, $A(\omega) = 0$, $E(\omega) = 0$), sodass sie weder absorbieren, noch emittieren und damit nicht in die Betrachtung eingehen. Gemäss der angenommenen Ungleichung wird dann durch die Strahlung mehr Leistung von 1 nach 2 transportiert als umgekehrt. In der Zeit dt steigt die Temperatur von 2 von T auf $T+dT$, während die Temperatur von 1 von T auf $T-dT$ sinkt. Dies wäre ein von selbst verlaufender (irreversibler) Prozess, d.h. die Entropie des Systems der beiden Körper müsste zunehmen. Wir berechnen die Entropieänderung, indem wir das System in Gedanken auf reversiblen Weg vom Anfangszustand (beide Körper auf T) in den Endzustand (Körper 1 auf $T-dT$ und Körper 2 auf $T+dT$) bringen. Man ersetzt dazu das Interferenzfilter durch einen idealen zweiseitigen Spiegel, entzieht dem Körper 1 auf reversible Weise die Wärmemenge $dQ = c dT$ und führt dem Körper 2 auf reversible Weise eine gleiche Wärmemenge zu. Die mittlere Temperatur bei diesem reversiblen Prozess ist $T - \frac{1}{2}dT$ für den Körper 1 und $T + \frac{1}{2}dT$ für den Körper 2. Die Änderung der Entropie des Systems der beiden Körper ist damit

$$dS = \frac{-dQ}{T - \frac{1}{2}dT} + \frac{dQ}{T + \frac{1}{2}dT} < 0 \quad (\text{vgl. "Wärmelehre" S. 116/117}).$$

die Entropie würde also abnehmen! Damit dies nicht stattfindet, muss sein $\frac{E_1(\omega)}{A_1(\omega)} = \frac{E_2(\omega)}{A_2(\omega)}$. Da für den schwarzen Körper $A(\omega) = 1$ ist dieser Quotient gleich der universellen Funktion $E(\omega, T)$ für den schwarzen Körper.

Die spektrale Energiedichte $u(\omega)$ des Strahlungsfeldes im Hohlraum: $u(\omega)d\omega$ ist die Energiedichte im Frequenzbereich zwischen ω und $\omega+d\omega$. Zur Erläuterung des Zusammenhangs zwischen $u(\omega)$ und $E(\omega)$ betrachten wir eine Anordnung, die von der auf S. 5 skizzierten abweicht, aber völlig äquivalent ist. Da die idealen Spiegel nur dazu dienen, das Strahlungsfeld räumlich zu begrenzen, die spektrale Energiedichte aber nicht weiter ändern, können sie weggelassen werden,

wenn man einen Hohlraum betrachtet mit schwarzen Wänden, die auf der Temperatur T gehalten werden. Es stellt sich dieselbe Energiedichte des Strahlungsfeldes ein wie bei der Anordnung auf S. 5, vorausgesetzt, dass dort der Körper auch schwarz ist und dieselbe Temperatur hat.



(Beachte, dass die Größe des Körpers überhaupt keine Rolle spielt. Das Strahlungsfeld ist nach S. 6 homogen und isotrop in jedem hier betrachteten Fall.)

Der Beitrag des Flächenelementes df zur Intensität im Punkte P beträgt für das Frequenzintervall zwischen ω und $\omega+d\omega$ nach S. 7

$$\frac{E(\omega, T) d\omega d\Omega df \cos\theta}{r^2 d\Omega} \quad \left(\text{Intensität} = \frac{\text{Leistung}}{\text{Fläche}} \right)$$

Die Energiedichte u , die einer Welle zugeordnet ist, ist gegeben durch $u = \frac{\text{Intensität}}{\text{Fortpflanzungsgeschwindigkeit}}$ ("Elektrizität und Magnetismus", S. 237). Der Beitrag des Flächenelementes df zur Energiedichte in diesem Frequenzintervall ist damit

$$d(u(\omega)d\omega) = \frac{E(\omega, T)d\omega}{c} \cdot \frac{df \cos\theta}{r^2}$$

Da wir einen leeren Hohlraum betrachten, wurde für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit die Vakuumlichtgeschwindigkeit c eingesetzt.

Wir berechnen nun die Summe der Beiträge aller Flächenelemente zur spektralen Energiedichte im Punkte P :

$$u(\omega)d\omega = \frac{E(\omega, T)d\omega}{c} \iint_{\text{Wand}} \frac{df \cos\theta}{r^2}$$

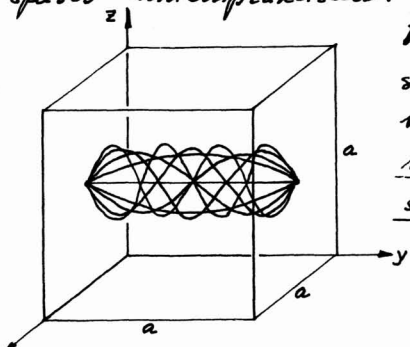
Dieses Integral ist sehr einfach zu bewältigen, wenn man bemerkt, dass $\frac{df \cos\theta}{r^2}$ gleich dem Raumwinkel $d\Omega'$ ist, unter dem das Flächenelement df vom Punkte P aus gesehen erscheint. Summiert man über alle Flächenelemente, so wird für den geschlossenen Hohlraum

$\int d\Omega' = 4\pi$, so dass $u(\omega) = \frac{4\pi}{c} E(\omega, T)$. offensichtlich ist auch u eine universelle Funktion der Frequenz und der Temperatur. Wir schreiben deshalb für schwarze Körper

$$u(\omega, T) = \frac{4\pi}{c} E(\omega, T)$$

1.1.2. Die Formel von Rayleigh und Jeans.

Wir versuchen in diesem Abschnitt die universelle Funktion $u(\omega, T)$ zu berechnen mit Hilfe eines Modells, das von spezifischen Materialeigenschaften unabhängig ist. Wir lehnen uns eng an die Situation an, von der wir auf S.5 ausgegangen sind, und betrachten einen würfelförmigen, ideal verspiegelten Hohlraum. Er sei zunächst leer. Der schwarze Körper ("das Planck'sche Kohlekorn") wird erst später hineinpraktiziert.



Dieser Hohlraum kann als dreidimensionaler, elektromagnetischer Resonator betrachtet werden. Seine elektromagnetischen Eigenschwingungen sind stehende Wellen. (Das analoge me-

chanische Problem wurde in "Mechanik und Wellenlehre" auf S.249 behandelt). Es ist die Wellengleichung zu lösen für Randbedingungen, die dem idealen Spiegel entsprechen.

Wir setzen für das elektrische Feld $\vec{E}(x, y, z, t)$ stehende, harmonische Wellen an

$$\vec{E}(x, y, z, t) = \vec{E}(x, y, z) e^{i\omega t}$$

Durch Einsetzen in die Wellengleichung

$$\Delta \vec{E} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} \quad \text{wird}$$

$$\Delta \vec{E} + \frac{\omega^2}{c^2} \vec{E} = 0$$

Ausgeschrieben für die Komponente i ($i = x, y, z$) lautet diese Gleichung

$$\frac{\partial^2 E_i}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 E_i}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 E_i}{\partial z^2} + \frac{\omega^2}{c^2} E_i = 0$$

Der ideale Spiegel hat unendlich grosse Leitfähigkeit. Die Randbedingungen sind:

a) Die Tangentialkomponente von \vec{E} muss verschwinden.

Sonst würden unendlich grosse Ströme fließen in der Spiegelfläche:

$$E_x = 0 \text{ in den Ebenen } y=0, y=a; z=0, z=a$$

$$E_y = 0 \text{ in den Ebenen } z=0, z=a; x=0, x=a$$

$$E_z = 0 \text{ in den Ebenen } x=0, x=a; y=0, y=a$$

b) Die Normalkomponente von \vec{E} ist maximal an der leitenden Oberfläche; denn hier fließen die induzierenden Wechselströme, und hier befinden sich die Einflussladungen:

$$E_x \text{ ist maximal bei } x=0 \text{ und } x=a$$

$$E_y \text{ ist maximal bei } y=0 \text{ und } y=a$$

$$E_z \text{ ist maximal bei } z=0 \text{ und } z=a$$

Die harmonischen Lösungen, welche diese Randbedingungen erfüllen, sind

$$E_x = E_1 \cos \frac{n_x \pi x}{a} \sin \frac{n_y \pi y}{a} \sin \frac{n_z \pi z}{a}$$

$$E_y = E_2 \sin \frac{n_x \pi x}{a} \cos \frac{n_y \pi y}{a} \sin \frac{n_z \pi z}{a}$$

$$E_z = E_3 \sin \frac{n_x \pi x}{a} \sin \frac{n_y \pi y}{a} \cos \frac{n_z \pi z}{a}$$

n_x, n_y und n_z sind positive, ganze Zahlen. Sie geben im wesentlichen die Anzahl der halben Wellenlängen, die sich zwischen gegenüberliegenden Spiegeln befinden.

Wir benutzen nun die Tatsache, dass sich im Hohlraum keine Ladungen befinden, und setzen $\text{div} \vec{E} = 0$, was auch $\text{div} \vec{E} = 0$ bedeutet. Setzt man hier die obige Lösung ein, so wird

$$-\left(E_1 \frac{n_x \pi}{a} + E_2 \frac{n_y \pi}{a} + E_3 \frac{n_z \pi}{a}\right) \sin \frac{n_x \pi x}{a} \sin \frac{n_y \pi y}{a} \sin \frac{n_z \pi z}{a} = 0$$

Dies gilt für jeden Punkt im Hohlraum. Also muss der Ausdruck in der Klammer verschwinden. Er lässt sich auf-

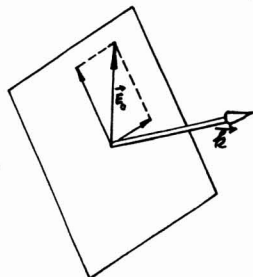
fassen als skalares Produkt zweier Vektoren, nämlich

$$\vec{E}_0 = \begin{pmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \vec{k} = \begin{pmatrix} \frac{n_x \pi}{a} \\ \frac{n_y \pi}{a} \\ \frac{n_z \pi}{a} \end{pmatrix}, \quad \text{die senkrecht aufeinander stehen.}$$

Man erkennt sofort, dass \vec{k} der Wellenvektor ist, wenn man die obigen Lösungen in die Differentialgleichung auf S. 13 einsetzt. Man erhält

$$\underbrace{\left(\frac{n_x \pi}{a} \right)^2 + \left(\frac{n_y \pi}{a} \right)^2 + \left(\frac{n_z \pi}{a} \right)^2}_{k^2} = \frac{\omega^2}{c^2}$$

Zu jedem Zahlentripel (n_x, n_y, n_z) gehört damit ein Wellenvektor \vec{k} . Der elektrische Vektor \vec{E}_0 liegt in einer Normalebene zu \vec{k} und hat bei gegebenem \vec{k} nur noch zwei unabhängige Komponenten: Durch \vec{E}_0 und \vec{k} ist die Lösung eindeutig bestimmt:



Zu jedem Zahlentripel (n_x, n_y, n_z) gehören zwei unabhängige stehende Wellen d.h. zwei elektromagnetische Eigenschwingungen des Hohlraumes.

Zur Abzählung der Eigenschwingungen betrachten wir den Raum der ganzen positiven Zahlen n_x, n_y, n_z . Der Abstand des Gitterpunktes n_x, n_y, n_z vom Ursprung beträgt

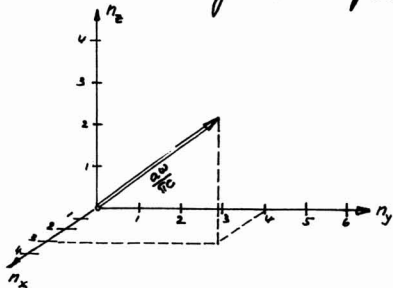
vom Ursprung beträgt

$$\left(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 \right)^{1/2} = \frac{a k}{\pi} = \frac{a \omega}{\pi c}$$

Die Anzahl der Eigenschwingungen, deren Kreisfrequenz zwischen

0 und ω liegt, ist damit gleich

der doppelten Zahl der Gitterpunkte inner halb eines Kugeloktanten vom Radius $\frac{a \omega}{\pi c}$. Für den grössten Teil der von einem heissen Körper emittierten Strahlung sind die



Wellenlängen λ sehr klein im Vergleich zu den Linear-
dimensionen a des makroskopischen Hohlraumes, d.h.
 $\frac{a\bar{k}}{\bar{v}} = \frac{2a}{\lambda} \gg 1$. Die Zahlen n_x, n_y, n_z sind damit so gross,
dass das Gitter als Kontinuum betrachtet werden
darf. Damit ist die Zahl der Eigenschwingungen im
Frequenzbereich zwischen 0 und ω gegeben durch

$$N_\omega = 2 \cdot \frac{1}{8} \cdot \frac{4\bar{v}}{3} \left(\frac{a\omega}{\bar{v}c} \right)^3 = \frac{1}{3\pi^2} \cdot \frac{\omega^3}{c^3} a^3$$

Man kann zeigen, dass N_ω unter diesen Umständen nicht
von der Gestalt des Hohlraumes, sondern nur vom Volu-
men abhängt, d.h. dass $N_\omega = \frac{1}{3\pi^2} \cdot \frac{\omega^3}{c^3} V$.

Durch Differentiation nach ω erhält man daraus die Zahl
der Eigenschwingungen, deren Kreisfrequenz im Bereich
zwischen ω und $\omega + d\omega$ liegt, zu

$$dN_\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3} \omega^2 d\omega \quad (\lambda \ll \text{Lineardimensionen des Hohlraums})$$

Die Verteilung der Schwingungsenergie auf die verschiedenen
Eigenschwingungen des Hohlraumes.

a. Keine Materie im Hohlraum.

Wenn sich keine Materie im Hohlraum befindet, die emittieren
und absorbieren kann, dann kann jede Eigenschwingung
eine im Prinzip beliebige, durch die Anfangsbedingungen
festimmte Amplitude bzw. Energie haben. Mit dieser Am-
plitude schwingt sie ewig weiter, da bei idealen Spie-
geln und geschlossenem Hohlraum keine Energie zu-
oder abgeführt wird. Es kann auch keine Energie auf
eine andere Eigenschwingung übertragen werden. Eigenschwin-
gungen sind definitionsgemäss unabhängig ("Mechanik und Wellenlehre" S. 204).

b. Schwarzer Körper im Hohlraum.

Im Hohlraum befindet sich ein schwarzer Körper mit

der Temperatur T , das "Planck'sche Kohlekorn". Dieses sei so klein, dass die geometrische Störung des Hohlraumes vernachlässigt werden kann. Die physikalische Störung ist aber bedeutend, denn es gibt kein endliches Teilvolumen, in dem die Feldstärke irgend einer angeregten Eigenschwingung verschwindet. Es werden alle Eigenschwingungen des Hohlraumes am Strahlungsgleichgewicht beteiligt sein. Wenn das Kohlekorn nicht in Kontakt ist mit der Welt ausserhalb des Hohlraumes, kann man sagen, dass die Eigenschwingungen via Kohlekorn Energie austauschen, und dass sich zwischen den Eigenschwingungen ein Gleichgewicht einstellt, das der Endtemperatur des Kohlekornes entspricht. Man kann sich aber auch vorstellen, dass das Kohlekorn in Kontakt ist mit einem Wärmebad der Temperatur T , das sich ausserhalb des Hohlraumes befindet. Die Eigenschwingungen tauschen dann Energie mit dem Wärmebad aus und sind im thermischen Gleichgewicht mit diesem.

Wenn wir materielle Oszillatoren betrachten statt elektromagnetische Eigenschwingungen, können wir das thermische Gleichgewicht mit einem Wärmebad herstellen, indem wir das Oszillatorsystem in ein Gas eintauchen, das auf der Temperatur T gehalten wird. Nach dem Äquipartitionsprinzip, das aus der klassischen Mechanik folgt, wäre dann der Erwartungswert der Energie eines Oszillators, bzw. einer Eigenschwingung kT ("Wärmelehre" S. 31).

Bei den elektromagnetischen Eigenschwingungen des verspiegelten Hohlraumes spielt das Planck'sche Kohlekorn sozusagen die Rolle des Gases, welches das thermische Gleichgewicht vermittelt. Es ist nahe liegend, eine elektromagnetische Eigenschwingung als äquivalent zu betrachten zu einer Eigenschwingung eines materiellen Oszillators und anzunehmen, dass ihre mittlere Energie im thermischen Gleichgewicht mit einem Kohlekorn der Temperatur T kT betrage, wobei k die Boltzmann'sche Konstante bedeutet. Die Energiedichte des Strahlungsfeldes im Frequenzbereich zwischen ω und $\omega+d\omega$ wäre dann gegeben durch

$$u(\omega, T) d\omega = \frac{dN_\omega}{V} kT = \frac{1}{\pi^2 c^3} \omega^2 d\omega kT, \text{ also}$$

$$\boxed{u(\omega, T) = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} kT} \quad \text{Formel von Rayleigh und Jeans} \\ \text{(um 1900)}$$

(In der Literatur wird oft die Energiedichte im Frequenzintervall ν bis $\nu + d\nu$ angegeben, wobei $\nu = \frac{\omega}{2\pi}$. Die entsprechende Formel ist dann

$$u(\nu, T) d\nu = \frac{8\pi \nu^2 d\nu}{c^3} kT)$$

Es ist ganz offensichtlich, dass die Formel von Rayleigh und Jeans mit der Erfahrung im krassen Widerspruch ist:

1) das Integral $\int_{\omega=0}^{\infty} u(\omega, T) d\omega$ über das ganze Spektrum divergiert.

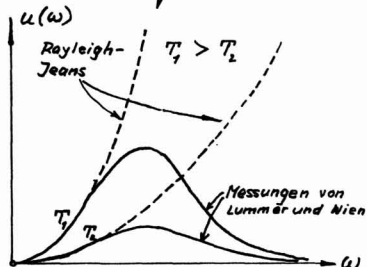
2) Die spektrale Energiedichte nimmt monoton zu mit steigender Frequenz. Ein heisser Körper würde mehr sichtbares Licht aussenden als infrarotes Licht, mehr ultraviolettes Licht als sichtbares Licht, mehr Röntgenstrahlen als ultraviolettes Licht, etc..

Diese theoretische Katastrophe wurde von Paul Ehrenfest (1880 - 1933) als Ultraviolettkatastrophe bezeichnet.

Man kann zeigen, dass die Ultraviolettkatastrophe nicht eine spezifische Eigenschaft des Modells ist, das wir hier durchgerechnet haben. Insbesondere ist sie nicht darin zu suchen, dass wir eine elektromagnetische Eigenschwingung eines Hohlraumes einer Eigenschwingung eines materiellen Oszillators gleichgesetzt haben. Ein Modell mit materiellen Hertz'schen Oszillatoren und beliebiger Gestalt des Hohlraumes entgeht der Katastrophe auch nicht. Der Grund der Ultraviolettkatastrophe liegt in der Annahme der Äquipartition, die aus der klassischen Mechanik folgt.

Das experimentelle Spektrum.

Schon um 1896 herum existierten genaue Messungen der Energieverteilung im Spektrum der Strahlung, die von heißen Körpern emittiert wird (O. Lummer und W. Wien).



Die Rayleigh-Jeans'sche Formel ist im Bereiche der tiefen Frequenzen (aber noch $\lambda \ll$ Hohlraumdurchmesser) in guter Übereinstimmung mit dem Experiment; aber bei hohen Frequenzen versagt sie völlig. (Was "tiefe" und "hohe" Frequenz bedeutet, kann erst weiter unten erklärt werden.)

Demonstrationsexperiment: Die Strahlung einer Kohlebogenlampe wird mittels eines NaCl-Prismas spektral zerlegt, und die Intensitätsverteilung im Spektrum wird mit einem thermischen Detektor (geschwärztes Thermolement) gemessen. Das Intensitätsmaximum liegt im nahen Ultrarot.

1.1.3. Die Strahlungsformel von Planck

(Max Karl Ernst Ludwig Planck 1858 - 1947, um 1900)

Im den Jahren unmittelbar vor der Jahrhundertwende versuchte Planck zu einer Theorie zu gelangen, welche die von Lummer gemessene Intensitätsverteilung im Spektrum eines gleichenden Körpers erklären sollte. Er fand, dass man mit dem Experiment Übereinstimmung erhält, wenn für den Erwartungswert $\langle E \rangle$ der Energie eines Oszillators der Frequenz ν statt dem Äquipartitionswert kT der Wert

$$\langle E \rangle = \frac{h\nu}{e^{-h\nu/kT} - 1} \quad \text{eingesetzt wird. Dieser Ausdruck enthält zwei}$$

universelle Konstanten, nämlich die Boltzmann'sche Konstante k und eine neue Konstante h , die als Planck'sches Wirkungsquantum bezeichnet wird. Mit diesem Erwartungswert $\langle E \rangle$ erhält man anstelle der Rayleigh-Jeans'schen Formel die

Planck'sche Strahlungsformel

$$u(\nu, T) = \frac{8\pi \nu^2}{c^3} \cdot \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

Die universellen Konstanten k und h können nur durch Experimente bestimmt werden. Planck fand, dass die ihm zugänglichen Strahlungsmessungen durch seine Formel gut wiedergegeben wurden für

$$k = 1.346 \times 10^{-16} \text{ erg/grad}$$

$$h = 6.55 \times 10^{-27} \text{ erg sec}$$

die heute akzeptierten Werte sind

$$k = (1.38062 \pm 0.00006) \times 10^{-16} \text{ erg/grad}$$

$$h = (6.62619 \pm 0.00005) \times 10^{-27} \text{ erg sec}$$

Das Planck'sche Wirkungsquantum hat die Dimension einer "Wirkung" (Energie mal Zeit, Impuls mal Weg). $h\nu$ ist eine Energie. Wenn man mit der Kreisfrequenz $\omega = 2\pi\nu$ rechnet, schreibt man für dieselbe Energie $\hbar\omega$, wobei $\hbar = \frac{h}{2\pi}$. Die spektrale Energiedichte (definiert nach S. 11) ist damit

$$u(\omega, T) = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} \cdot \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}$$

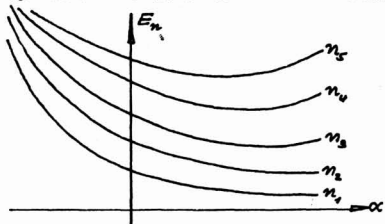
Planck zeigte, dass folgende revolutionäre Annahme über die Eigenschwingungen - er sprach von "Resonatoren" - auf seinen Ausdruck für den Erwartungswert $\langle E \rangle$ führt:

Die Energie eines "Resonators" der Frequenz der Frequenz ν kann nur die diskreten Werte $E_n = n\hbar\omega$ haben, wobei $n = 0, 1, 2, 3 \dots$

Um einzusehen, dass diese Annahme auf die auf S. 19 hingewiesene Formel für $\langle E \rangle$ führt, brauchen wir einen Satz, der im Skript "Wärmelehre" nur in einem Spezialfall angedeutet wurde (S. 32-33). Es geht um den sog. Boltzmann-Faktor. Seine Problematik ist im folgenden Abschnitt etwas beleuchtet.

1.1.4. Der Boltzmann Faktor: Kleiner Exkurs in die Wärmelehre.

Betrachte ein System, das in verschiedenen "Zuständen" sein kann, die wir mit dem Index n bezeichnen. Die Energie des Systems im Zustand n wird mit E_n bezeichnet. (Im speziellen Fall des Planck'schen Resonators wäre $E_n = n h \omega$.) Jeder dieser Energiewerte E_n soll von denselben Parametern α_i abhängen, die von aussen kontrolliert werden können, wie z.B. das Volumen, elektrische und magnetische Felder, Federkräfte, etc.. (Beim Planck'schen Resonator hängt ω von der Grösse des Hohlraumes ab). Die nebenstehende Skizze soll das



Konzept illustrieren. Bei mehreren Parametern α muss man sich anstelle der Kurven Hyperflächen vorstellen.* Die Temperatur gehört nicht zu diesen Parametern α . Wir stellen uns aber vor, dass das System im thermischen Gleichgewicht sei mit einem Wärmebad der Temperatur T . (Beispiel: Das Planck'sche Kohlekorin sei in Kontakt mit einem Wärmebad, das es auf der Temperatur T hält.)

Der Erwartungswert der Energie des Systems kann ganz allgemein geschrieben werden als

$$\langle E \rangle = \sum_n w_n E_n \quad (1) ,$$

wobei w_n die Wahrscheinlichkeit ist, dass das System die Energie E_n hat. Diese Wahrscheinlichkeit wird nicht nur von E_n , son-

*) Unsichtigerweise nehmen wir an, dass sich diese Hyperflächen nicht schneiden.

dem auch von der Temperatur abhängen. Wir machen den Ansatz

$$w_n \text{ prop. } e^{-\beta E_n} \quad (2),$$

wobei β eine Funktion der Temperatur alleine ist. Dieser Ansatz ist insofern vernünftig, als die Wahrscheinlichkeit w_n mit steigender Energie E_n abnimmt. w_n sei normiert, d.h.

$$w_n = \frac{e^{-\beta E_n}}{Z}, \text{ wobei } Z = \sum_n e^{-\beta E_n} \quad (3)$$

Z wird in der statistischen Mechanik als Zustandssumme bezeichnet. w_n kann als Funktion von β (bzw. der Temperatur) und den Parametern α_i betrachtet werden. Wichtig ist, dass w_n mäss (3) nicht von der Wahl des Nullpunkts auf der Energieskala abhängt. Sonst wäre der Ansatz zum Vorherigen falsch.

Die Universalität der Funktion $\beta(T)$:

Zwei verschiedene Systeme (1) und (2) seien im thermischen Gleichgewicht mit einem Wärmebad der Temperatur T . Es sei $w_n^{(1)}$ die Wahrscheinlichkeit, dass das System (1) die Energie E_n habe, und $w_n^{(2)}$ die Wahrscheinlichkeit, dass das System (2) die Energie E_n habe. Wir setzen voraus, dass keine Wechselwirkung bestehe zwischen den beiden Systemen, d.h. dass diese unabhängig seien.* Zusammen haben sie dann die Energie

$$E_{nm} = E_n^{(1)} + E_n^{(2)} \quad (\text{kein Wechselwirkungsterm}),$$

und die Wahrscheinlichkeit, dass das System (1) die Energie $E_n^{(1)}$ und gleichzeitig das System (2) die Energie $E_n^{(2)}$ hat, ist

$$w_{nm} = w_n^{(1)} w_n^{(2)} \text{ prop. } e^{-\beta_1(T) E_n^{(1)}} \cdot e^{-\beta_2(T) E_n^{(2)}} \quad (4)$$

Es ist nun leicht zu zeigen, dass für beide Systeme dieselbe Funktion $\beta(T)$ gelten muss. Der Ansatz (2) fordert für das kombinierte

*) Das thermische Gleichgewicht mit ein- und demselben Wärmebad führt nicht auf eine Wechselwirkung der beiden Systeme; denn das Wärmebad wird voraussetzungsgemäss auf der Temperatur T gehalten ungeachtet des Zustandes der beiden Systeme.

System

$$w_{nm} \text{ prop. } e^{-\beta(T)(E_n^{(v)} + E_m^{(u)})}$$

was nur zu vereinbaren ist mit (4), wenn $\beta_1(T) = \beta_2(T) = \beta(T)$. Die Funktion $\beta(T)$ hängt also nicht vom System ab und ist damit universell.

Anwendung des ersten Hauptsatzes der Wärmelehre:

Betrachte nun eine sehr grosse Zahl N_0 von gleichen Systemen der auf S. 21 eingeführten Art, die alle im thermischen Gleichgewicht sind mit einem Wärmebad der Temperatur T . Von diesen N_0 Systemen haben dann $N_n = w_n N_0$ die Energie E_n . Der Erwartungswert der Energie des Gesamtsystems ist dann

$$N_0 \langle E \rangle = N_0 \sum_n w_n(\beta, \alpha) E_n(\alpha) = \sum_n N_n(\beta, \alpha) E_n(\alpha)$$

Dies ist via β eine Funktion der Temperatur und via E da von aussen variierbaren Parameter α , also eine Zustandsfunktion, nämlich die innere Energie U des Gesamtsystems. Ihr totales Differential kann geschrieben werden als

$$dU = \sum_n N_n dE_n + \sum_n E_n dN_n \quad (5)$$

Betrachte nun einen quasistatischen Prozess: Die Parameter α sollen sehr langsam geändert werden. Die Besetzungszahlen $N_n(\beta, \alpha)$ entsprechen dann in jedem Augenblick dem thermischen Gleichgewicht. Ein quasistatischer Prozess ist reversibel. Die erste Summe in (5) darf mit der am Gesamtsystem geleisteten Arbeit dA^* identifiziert werden. Dies ist nicht trivial, und wir müssen hier auf die theoretische Vorlesung "Allgemeine Mechanik" zurückgreifen: Die Änderung der Parameter α muss im Sinne der Mechanik adiabatisch erfolgen, damit $\sum_n N_n dE_n = d\mathcal{H}$ die Änderung der Hamiltonfunktion des Gesamtsystems ist, die ihrerseits gleich der zugeführten Arbeit dA^* ist. Wenn wir dies akzeptieren, müssen wir nach dem ersten Hauptsatz die zweite Summe in (5) mit der zuge-

geführten Wärme dQ^{\uparrow} identifizieren, wobei nicht vergessen werden darf, dass die Änderung reversibel ist:

$$dQ_{rev}^{\uparrow} = \sum_n E_n dN_n$$

Die Form der universellen Funktion $\beta(T)$:

Betrachte das totale Differential

$$\Delta = d\left(-\sum_n N_n \ln N_n\right). \text{ Mit der Identität } d(\ln N_n) \equiv \frac{dN_n}{N_n} \text{ wird}$$

$$\Delta = \sum_n \left(-dN_n \ln N_n - dN_n\right)$$

Nach dem Ansatz (2) ist

$$\ln w_n = -\beta E_n - \ln Z, \text{ und mit } N_n = N_0 w_n \text{ hat man}$$

$$\ln N_n = -\beta E_n - \ln Z + \ln N_0, \text{ womit}$$

$$\Delta = \underbrace{\beta \sum_n E_n dN_n}_{\beta dQ_{rev}^{\uparrow}} + (\ln Z - 1 - \ln N_0) \underbrace{\sum_n dN_n}_{=0, \text{ da } \sum_n N_n = N_0 = \text{const}}$$

$\beta dQ_{rev}^{\uparrow}$ ist also ein totales Differential. Aus der "Wärmelehre" (S. 112) wissen wir, dass T der integrierende Nenner zu dQ_{rev}^{\uparrow} ist. Die universelle Funktion $\beta(T)$ ist damit proportional zu $\frac{1}{T}$. Der Proportionalitätsfaktor muss universell sein und so beschaffen, dass βdQ dimensionslos wird. Die Boltzmann-Konstante schafft dies: $\beta = \frac{1}{kT}$. Damit wird schliesslich

$$w_n = \frac{1}{Z} e^{-\frac{E_n}{kT}} \quad (6) \quad e^{-\frac{E_n}{kT}} \text{ wird } \underline{\text{Boltzmann-Faktor}} \text{ genannt}$$

Zustandssumme Z und Helmholtz'sche freie Energie Φ

Wir gehen aus von der Beziehung

$$d\left(-\sum_n N_n \ln N_n\right) = \beta dQ_{rev}^{\uparrow} = \frac{1}{k} \frac{dQ_{rev}^{\uparrow}}{T} = \frac{1}{k} dS, \text{ wonach}$$

$S = -k \sum_n N_n \ln N_n$. Dabei haben wir auf eine additive Entropiekonstante verzichtet, d.h. die Entropie normiert. Nach der Definition der Helmholtz'schen freien Energie ("Wärmelehre" S. 122) haben wir für das Gesamtsystem

$$\phi = U - TS = \sum_n N_n E_n + kT \sum_n N_n \ln N_n = \sum_n N_n (E_n + kT \ln N_n)$$

Nun ist nach der Definition (3) S. 22 $Z = \frac{e^{-\frac{E_n}{kT}}}{N_n} = N_0 \frac{e^{-\frac{E_n}{kT}}}{N_n}$, also

$$\phi = - \sum_n N_n kT \ln \frac{Z}{N_0} = -kT \underbrace{\sum_n N_n}_{N_0} \ln \frac{Z}{N_0} = -N_0 kT \ln \frac{Z}{N_0}$$

Die Helmholtz'sche freie Energie für ein einzelnes*) System ($N_0 = 1$) ist

$$\boxed{\phi = -kT \ln Z}$$

1.1.5. Die mittlere Energie eines Planck'schen Resonators.

Mit $E_n = n \hbar \omega$ (S. 20), $w_n = \frac{e^{-\frac{E_n}{kT}}}{Z}$ (S. 24) und $Z = \sum_n e^{-\frac{E_n}{kT}}$ (S. 22) wird

$$\langle E \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} E_n w_n = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n \hbar \omega e^{-n \hbar \omega / kT}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-n \hbar \omega / kT}}$$

Dieser scheinbar komplizierte Quotient lässt sich mit einem Trick leicht berechnen. Wir substituieren $e^{-\frac{\hbar \omega}{kT}}$ durch x , sodass

$$\langle E \rangle = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n \hbar \omega x^n}{\sum_{n=0}^{\infty} x^n} = \hbar \omega x \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n x^{n-1}}{\sum_{n=0}^{\infty} x^n}$$

Der Nenner ist die Summe einer geometrischen Reihe und hat den Wert $\frac{1}{1-x}$. Der Zähler ist die Ableitung des Nenners, beträgt also $\frac{1}{(1-x)^2}$. Damit wird

$$\langle E \rangle = \frac{\hbar \omega x}{1-x} = \frac{\hbar \omega}{\frac{1}{x} - 1} = \frac{\hbar \omega}{e^{\frac{\hbar \omega}{kT}} - 1} = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

*) Es ist hier nachzutragen, dass die Einführung von N_0 gleichen Systemen auf S. 23 nur aus didaktischen Gründen erfolgte, um einerseits die Wahrscheinlichkeiten w_n zu illustrieren und andererseits die Einführung der inneren Energie etwas zu erleichtern. Physikalische Gründe liegen keine vor.

Das ist der Ausdruck, der auf S. 19 hingeschrieben wurde.

Es ist nun auch klar, was unter hohen und tiefen Frequenzen zu verstehen ist: $\frac{h\nu}{kT} \gg 1$ bedeutet hohe Frequenzen und $\frac{h\nu}{kT} \ll 1$ tiefe Frequenzen. Im letzteren Fall erhält man durch Entwicklung der Exponentialfunktion

$$\langle E \rangle = \frac{h\nu}{1 + h\nu/kT + \frac{1}{2}(h\nu/kT)^2 + \dots} \approx kT$$

was zur Rayleigh-Jeans'schen Formel führt. Offenbar ist die klassische Theorie als Grenzfall in der Planck'schen Theorie enthalten.

1.1.6. Das Wien'sche Verschiebungsgesetz.

Bei welcher Wellenlänge liegt für einen schwarzen Körper das Maximum der spektralen Energiedichte?

Mit $\lambda = \frac{c}{\nu}$, also $d\nu = -\frac{c}{\lambda^2} d\lambda$ wird die Energiedichte der Strahlung im Wellenlängenintervall zwischen λ und $\lambda+d\lambda$

$$u(\lambda, T) d\lambda = \frac{8\pi^5 h c}{\lambda^5} \cdot \frac{d\lambda}{e^{hc/\lambda kT} - 1}$$

Das Maximum von $u(\lambda, T)$ liegt bei der Wellenlänge, die durch folgende einfache Beziehung gegeben ist

$$\lambda_{\max} \cdot T = 0.201 \frac{hc}{k} = 0.288 \text{ cm grad}$$

wie man durch Differentiation nachkontrollieren kann. Der dimensionslose Zahlfaktor 0.201 enthält keine Physik. Die Beziehung $\lambda_{\max} \cdot T = 0.288 \text{ cm grad}$ wird Wien'sches Verschiebungsgesetz genannt. (Sie wurde schon um 1894 von Wilhelm Wien auf experimentellem Wege gefunden.)

Beispiele

| T | $\lambda_{\max} = \frac{0,288}{T}$ | Bemerkungen |
|--|------------------------------------|--|
| 6000 K Sonnenerfläche | 480 nm | Die Sonnenerfläche ist nur in grober Näherung ein schwarzer Strahler. λ_{\max} liegt im sichtbaren Bereich des Spektrums: Das Auge hat sich so entwickelt.*) |
| 2700 K Wolframdraht einer Glühlampe | 1,07 μm | Wolfram ist nur in grober Näherung ein schwarzer Strahler. λ_{\max} liegt im Infrarot: Glühlampen sind eher Öfen als Lichtquellen. |
| 300 K schwarzer Körper auf Zimmertemperatur | 9,6 μm | λ_{\max} liegt im Infrarot. |

1.1.7. Das integrierte Spektrum des schwarzen Strahlers.

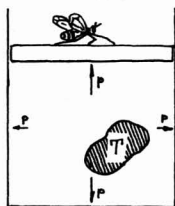
Nach S. 18 ist die Rayleigh-Jeans'sche Formel schon deshalb im Widerspruch mit der Natur, weil das Integral über das Spektrum divergiert. Angesichts dieses krassen Versagens kann man sich fragen, ob man nicht schon mit Hilfe der Thermodynamik eine Aussage machen könnte über das integrierte Spektrum. Bei einem schwarzen Körper ist $u(\nu, T)$ nach S. 13 eine universelle Funktion der Frequenz ν und der Temperatur. Die über das Spektrum integrierte Energiedichte $w = \int u(\nu, T) d\nu$ kann nur noch von der Temperatur abhängen. Boltzmann zeigte um 1884, dass man diese Temperaturabhängigkeit auf Grund der Thermodynamik und der Max-

*) J. W. Goethe: "Nur nicht das Auge sonnenhaft, die Sonne kömmt' es nie erblicken ...".

well'schen Gleichungen voraussagen kann:

Aus den Maxwell'schen Gleichungen folgt, dass das Strahlungsfeld einen Druck ausübt auf die Wände. Am einfachsten lässt sich der Strahlungsdruck berechnen für eine elektromagnetische Welle, die senkrecht auf einen idealen Spiegel fällt. Die Welle induziert Ströme in der Spiegelfläche. Diese befinden sich im \vec{B} -Feld der Welle, sodass eine Biot-Savart-Kraft wirkt. Für ein homogenes, isotropes Strahlungsfeld findet man auf diese Weise den Druck $p = \frac{1}{3} w$, wobei w die über das Spektrum integrierte Energiedichte des Strahlungsfeldes ist. Mit Hilfe des zweiten Hauptsatzes der Wärmelehre kann man zeigen, dass bei beliebig beschaffenen Wänden derselbe Strahlungsdruck resultiert, vorausgesetzt, dass Strahlungsgleichgewicht herrscht.

Pour fixer les idées betrachten wir einen makroskopischen Hohlraum vom Volumen v , dessen Wände ideale Spiegel seien. Darin be-



finde sich ein schwarzer Körper, dessen Volumen so klein sei, dass seine Wärmekapazität vernachlässigbar ist. Das Strahlungsgewicht soll sich eingestellt haben, und die Temperatur sei T . Das Strahlungsfeld sei homogen und isotrop (vgl. S. 6).

Die innere Energie des Hohlraumes ist dann $U = v w$.

Dem Kohlekorn werde nun Wärme zugeführt (z.B. durch eine Heizschlange), und zwar reversibel im dem Sinne, dass im Hohlraum dauernd Strahlungsgleichgewicht herrsche. Der Strahlungsdruck werde konstant gehalten, indem der Hohlraum durch einen beschwerten Kolben abgeschlossen wird.

Der erste Hauptsatz der Thermodynamik fordert

$$\delta Q^{\downarrow} = dU - \delta A^{\uparrow} \quad \text{wobei} \quad dU = w dv + v dw \quad \text{und} \quad \delta A^{\uparrow} = -p dv.$$

Mit $p = \frac{1}{3} w$ wird dann

$$\delta Q^{\downarrow} = v dw + \frac{4}{3} w dv$$

Die totale Energiedichte $w = \int U(\omega, T) d\omega$ hängt nur von der Temperatur ab; damit darf man schreiben

$$\delta Q' = v \frac{dw}{dT} dT + \frac{4}{3} w dv$$

Mit $\delta Q' = \delta Q'_{rev}$ wird die Entropieänderung

$$dS = \frac{\delta Q'_{rev}}{T} = \frac{v}{T} \frac{dw}{dT} dT + \frac{4}{3} \frac{w}{T} dv$$

Die Entropie ist eine Zustandsfunktion ("Wärmelhe" S. 112). In unserem Fall sind die Variablen v und T . dS ist ein totales Differential, sodass

$$\frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{v}{T} \frac{dw}{dT} \right) = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{4}{3} \frac{w}{T} \right), \text{ woraus durch Ausdifferenzieren}$$

$$\frac{1}{T} \frac{dw}{dT} = \frac{4}{3} \cdot \frac{T \frac{dw}{dT} - w}{T^2}, \text{ umgeformt } \frac{1}{3} \frac{1}{T} \frac{dw}{dT} = \frac{4}{3} \cdot \frac{w}{T^2}, \text{ also}$$

$$\frac{dw}{w} = 4 \frac{dT}{T}, \text{ integriert } \ln \left(\frac{w}{w_0} \right) = 4 \ln \left(\frac{T}{T_0} \right), \text{ woraus}$$

$$w \propto T^4$$

Der Proportionalitätsfaktor kann bei dieser Betrachtung nicht herauskommen, denn er enthält das Planck'sche Wirkungsquantum h . Das T^4 -Gesetz wird Stefan-Boltzmann'sches Gesetz genannt. Schon 5 Jahre vor der Boltzmann'schen Betrachtung schloss Josef Stefan in Ljubljana aus mageren experimentellen Daten, dass die von einem heißen Körper ausgestrahlte Leistung proportional zu T^4 sei.

Die Planck'sche Strahlungsformel und die Thermodynamik.

Die Thermodynamik befasst sich nur mit rein phänomenologischen Zusammenhängen. Es liegen ihr keine Modelle zu Grunde. Sie gilt ohne Einschränkung. Wenn man sie anwendet, hat man sich nicht darum zu kümmern, ob das betrachtete System mit der klassischen Mechanik und Elektrodynamik oder mit der Quantentheorie behandelt werden muss. Wenn die Planck'sche Strahlungsformel bei Integration über das Spektrum nicht auf das T^4 -Gesetz führt, ist sie bestimmt falsch. Wir führen die Pole durch:

$$w(T) = \int_0^{\infty} u(\nu, T) d\nu = \frac{8\pi h}{c^3} \int_0^{\infty} \frac{\nu^3 d\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

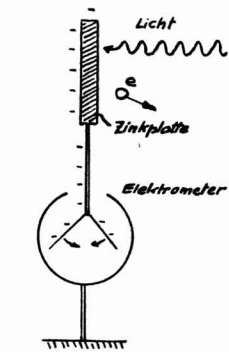
Mit der Substitution $x = \frac{h\nu}{kT}$ wird

$$w(T) = \frac{8\pi^5 h}{15 c^3} \left(\frac{kT}{h}\right)^4 \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{8\pi^5}{15} \cdot \frac{k^4}{c^3 h^3} \cdot T^4$$

$\underbrace{\int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1}}_{\pi^4/15}$

Es besteht soweit kein Widerspruch mit der Thermodynamik.

1.2. Der Photoeffekt

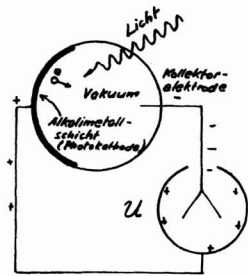


Hallwachs fand um 1888 heraus, dass sich eine negativ geladene Zinkplatte entlädt, wenn sie direkt mit dem Licht einer elektrischen Bogenlampe bestrahlt wird. Er schloss daraus, dass durch Bestrahlung negative Ladungsträger vom Zink emittiert würden. Heute weiss man, dass diese Ladungsträger Elektronen sind. Der Effekt wird Photoeffekt genannt.

Die Geschwindigkeit, mit der sich das Elektrometer entlädt (der "Photostrom") nimmt zu mit der Intensität des Lichtes. Dies ist nicht verwunderlich. Viel interessanter ist aber die Tatsache, dass der Effekt von der Wellenlänge des Lichtes abhängt: Lässt man das Licht durch Fensterglas hindurchtreten, dann entlädt sich das Elektrometer nicht. Eine Quarzscheibe hingegen vermag die Entladung nicht zu verhindern. Offenbar ist das Ultraviolette Spektrum für den Effekt verantwortlich im Falle einer Zinkplatte. Fensterglas absorbiert dieses, während es von Quarz durchgelassen wird (Demonstrationen).

Experiment mit Vakuum-Photozelle: Der Photoeffekt kann mit sichtbarem Licht demonstriert werden, wenn statt Zink Alkalimetalle

verwendet werden. Die Metalloberfläche, die sog. Photokathode ist im Hochvakuum, damit sie chemisch nicht angegriffen wird und sauber bleibt, und damit die ausgetretenen Elektronen, die sog. Photoelektronen, sich ungehindert bewegen können.



Gegenüber der Alkalischicht befindet sich eine Kollektorelektrode aus einem edleren Metall. Die Kollektorelektrode wird nicht vom Licht bestrahlt. Das Experiment wird mit monochromatischem Licht bekannter Wellenlänge durchgeführt, und zwar mit den intensivsten Spektrallinien im sichtbaren Spektrum einer Quecksilberdampfslampe. Das Licht wird mit einem Prisma

| Farbe | Wellenlänge |
|---------|-------------|
| orange | { 623.4 nm |
| | { 615.2 |
| gelb | { 579.0 |
| | { 577.0 |
| grün | 546.1 |
| blau | 435.8 |
| violett | { 407.8 |
| | { 404.7 |

spektial zerlegt, sodass die Photokathode nur von der ausgewählten Spektrallinie beleuchtet wird.

Zu Beginn des Experimentes ist das Elektrometer ungeladen. Sobald Licht auf die Photokathode fällt, lädt es sich auf.

Wir können die skizzierte Einrichtung als Kondensator betrachten. Der mit der Photokathode verbundene Leiter wird positiv

geladen, da die Photokathode Elektronen emittiert, und der mit der Kollektorelektrode verbundene Leiter wird negativ geladen, da er emittierte Elektronen aufnimmt. Die Spannung am Elektrometer steigt anfänglich rasch, und zwar umso schneller, je grösser die Intensität des Lichtes ist, und strebt dann einem Grenzwert U zu. Bei idealen Verhältnissen (vollkommene Isolation, keine Emission von Photoelektronen vom Kollektor, ...) ist der Grenzwert erreicht, wenn die maximale kinetische Energie, die ein Photoelektron unmittelbar nach dem Austritt aus der Photokathode haben kann, gerade nicht mehr ausreicht, um es gegen die Potentialdifferenz U anlaufen zu lassen: $E_{kin}^{max} = eU$. Die experimentelle Anordnung misst also die maximale kineti-

sche Energie der vom Licht "herausgeschlagenen" Photoelektronen.

Was erwartet man auf Grund der klassischen Theorie?

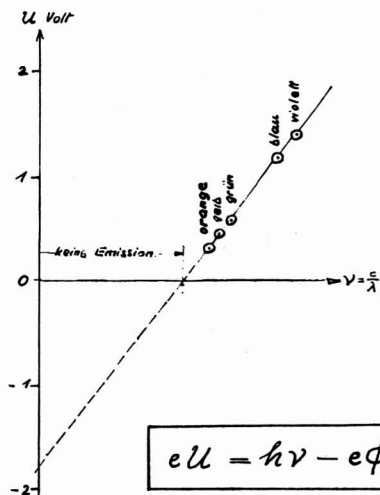
Die elektromagnetische Welle dringt in kleines Stück in das Metall ein^{*)}. Qualitativ könnte man sich vielleicht vorstellen, dass im Felde \vec{E} der Welle Leitungselektronen so beschleunigt werden, dass sie aus dem Metall austreten. Da die Feldstärke E proportional ist zur Wurzel aus der Intensität ("Elektrizität und Magnetismus" S. 236-238) würde man erwarten, dass die kinetische Energie der Photoelektronen und damit die Spannung U mit der Intensität des Lichtes zunimmt. Wie die Frequenz des Lichtes eingehen könnte, zeigt folgende naive Betrachtung: Je höher die Frequenz ist, umso kürzer ist die Zeit, während der ein Elektron in einer Richtung beschleunigt wird. Bei hohen Frequenzen erwartet man eine kleinere Energie der Photoelektronen als bei tiefen Frequenzen. Die Unzulänglichkeit solcher Betrachtungen zeigt sich indessen sofort, wenn man die elektrische Feldstärke einer Lichtwelle numerisch ausrechnet für eine konventionelle Lichtquelle, wie sie im Experiment benutzt wird. Sie ist viel zu klein, um ein Elektron auf dem im Metall zur Verfügung stehenden Weg so zu beschleunigen, dass es sich ablösen kann. Mit der klassischen Theorie kommt man hier überhaupt nicht weiter.

Das experimentelle Ergebnis.

- ① Die Endspannung U ist unabhängig von der Intensität der Strahlung bei fester Wellenlänge. Eine Vergrößerung der Intensität wirkt sich nur dahin aus, dass die Endspannung schneller erreicht wird. Die Anzahl der pro sec emittierten Photoelektronen ist proportional zur Intensität des Lichtes.
- ② Die Endspannung U hängt für eine gegebene Photokathode nur

^{*)} Die Formel, die im Skript "Elektrizität und Magnetismus" auf S. 230 für die Eindringtiefe gegeben wurde, wäre auch bei der Gültigkeit der klassischen Theorie nicht anwendbar bei der Frequenz des Lichtes, da sie die Trägheit der Elektronen nicht berücksichtigt.

von der Frequenz des Lichtes ab, und zwar ist die Beziehung linear:



$$U = a\nu - \phi$$

die Konstante a hängt nicht vom Material der Photo-kathode ab, während ϕ für das Photokathodenmaterial charakteristisch ist. Rohe experimentelle Daten lagen schon um die Jahrhundertwende vor. Albert Einstein löste um 1905 das Rätsel des photoelektrischen Effektes.

Er schrieb:

$$eU = h\nu - e\phi \quad \text{und interpretierte wie folgt:}$$

Licht der Frequenz ν kann auf ein Elektron die Energie $h\nu$ übertragen, wobei h das Planck'sche Wirkungsquantum ist. Um ein Leitungselektron aus dem Metall zu befreien, muss die Arbeit $e\phi$, die sog. Austrittsarbeit aufgewendet werden. Die kinetische Energie des vom Licht losgelösten Elektrons beträgt maximal $h\nu - \phi$.

Der nächste Interpretationsschritt ist etwas kühner:

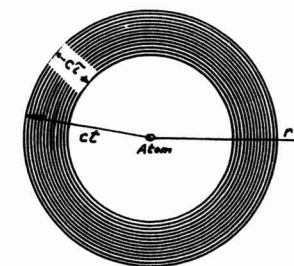
Licht der Frequenz ν kann sich verhalten, als ob es aus "Teilchen" mit der Energie $h\nu$ bestünde.

Diese "Teilchen" nennt man Lichtquanten oder Photonen.

1.3. Die Doppelnatur des Lichtes: Welle oder Teilchen?

Beim Photoeffekt verhält sich das Licht, als ob es aus "Teilchen" der Energie $h\nu$ bestünde. Andererseits aber zeigen Beugungs- und Interferenzerscheinungen, dass es sich auch wie eine Welle benehmen kann. Es handelt sich hier um eine Dualität und nicht um einen Widerspruch. Die Quantentheorie gibt eine zwanglose Interpretation der Doppelnatur. An einem Beispiel soll nun illustriert werden, wie man zu dieser Interpretation gelangen kann.

Wir betrachten ein Atom, das Licht aussendet, zunächst als klassischen Hertz'schen Dipol. Dieser schwingt nur für eine beschränkte Zeit τ . Die Strecke $c\tau$ ist die Kohärenzlänge des emittierten Lichtes. (Im Bande "Mechanik und Wellenlehre" wurde auf S. 271 $c\tau$ als "Länge der ausgesendeten Wellenlänge" betrachtet.) Nach klassischen Vorstellungen sendet ein Hertz'scher Dipol eine Kugelwelle aus, deren Intensität proportional ist zu $\sin^2\vartheta/r^2$, wobei ϑ der Winkel zwischen der Dipolachse und der Beobachtungsrichtung und r der Abstand vom Dipol bedeutet ("Elektrizität und Magnetismus" S. 245). Nach Ablauf einer Zeit t nach Emissionsbeginn ist die abgestrahlte



Photozelle



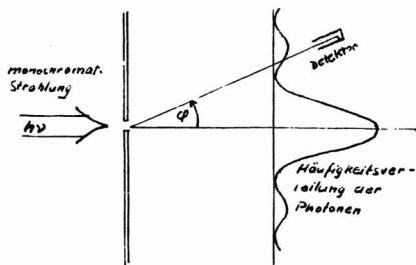
Energie enthalten in einer Kugelschale vom Außenradius ct und der Dicke $c\tau$. Wir identifizieren diese Energie mit der Energie eines Photons, des Photons, das vom Atom ausgesendet wurde. Im Abstand r vom Atom sei eine Photozelle aufgestellt. Die Unzulänglichkeit der klassischen Vorstellung zeigt sich nun sofort darin, dass man mit ihrer Hilfe nicht einsehen kann, wie die gesamte in der Kugelschale enthaltene elektromagnetische Energie

auf ein Elektron der Photokathode übertragen werden kann, da nur ein kleiner Teil der Kugelschale die Photozelle überstreicht. Man gelangt fast zwangsläufig zur Vorstellung von Teilchen.

Man kann aber die Photozelle auch für ein Experiment verwenden, das (wenn man von der fundamentalen Schwierigkeit einer klassischen Erklärung der Ablösung des Elektrons absieht) wenigstens einen Aspekt der Wellenvorstellung hervorkehrt, nämlich das $1/r^2$ -Gesetz der Intensität einer Kugelwelle (s. "Mechanik und Wellenlehre" S. 231).

Wir denken uns nun, dass das Atom einige Zeit nach der Ausstrahlung wieder und immer wieder zum Schwingen angeregt werde. (In der elektrischen Entladung in einer Quecksilberdampf Lampe geschieht dies durch Zusammenstöße mit Elektronen). Das Experiment soll also sozusagen dauernd wiederholt werden. An die Stelle des Elektrometers, das sich mit der Zeit auf die durch die Einstein'sche Gleichung gegebene Spannung U auflädt (S. 33) setzen wir eine Batterie und ein träges Strommessgerät ein. Auf diese Weise misst man die mittlere Anzahl der pro sec emittierten Photoelektronen. Das Experiment zeigt, dass der "Photostrom" proportional ist zu $1/r^2$. Ein von der Lichtquelle ausgehender Teilchenhagel würde auch auf dieses Gesetz führen. Wellenvorstellung und Teilchenvorstellung lassen sich in Einklang bringen durch folgende Interpretation des Wellenfeldes:

Was wir in der klassischen Theorie der elektromagnetischen Wellen als Intensität bezeichnet haben (Betrag des Poynting'schen Vektors, eine Grösse proportional zum Quadrat der Amplitude des elektrischen bzw. magnetischen Feldes) ist proportional zur Wahrscheinlichkeit, dass bei der Wechsellagerung der Strahlung mit der Materie eine Veränderung derselben stattfindet (z.B. die Emission eines "Photoelektrons").



Die Beugungsintensität hinter einem Spalt ("Mechanik und Wellenlehre" S. 275-278) ist damit als Statistik zu verstehen, als Häufigkeit, mit welcher Photonen unter dem betreffenden Winkel φ beobachtet werden.

Der Detektor zeigt in jeder Winkelstellung ganze Photonen an: Wenn er z.B. eine Photocelle ist, dann ist die Endspannung am Elektrometer durch die Einsteinsche Gleichung (3.33) gegeben. Ein Photon wird nicht aufgeteilt und nicht über den Beugungsbereich verschmiert.

Die Intensitätsverteilung hinter dem Spalt rührt nicht etwa von einer "Interferenz" zwischen verschiedenen Photonen her. Mit Licht und vor allem mit Röntgenstrahlen kann man leicht Beugungsversuche machen, bei denen die Intensität so klein ist, dass sich auf's Mal nur ein einziges Photon in der Apparatur aufhält. Die Häufigkeitsverteilung, die man auf Grund des Wellenbildes berechnet, stimmt immer noch mit dem Experiment überein.

Wir sind nun zu einer statistischen Interpretation der Intensität gelangt. Wenn nur wenige Photonen auf den Detektor gelangen pro sec, dann sind grosse statistische Schwankungen zu erwarten, während bei vielen Photonen pro sec die relativen Schwankungen klein sein werden. Wir betrachten zwei extreme Beispiele:

- ① Beugung von Mikrowellen ($\lambda = 3 \text{ cm}$, $\nu = 10^{10} \text{ sec}^{-1}$) an einem Spalt von ca 6 cm Breite: die auf den Spalt fallende Strahlungsleistung ist von der Grössenordnung der Leistung des Klystronoszillators, rund $10^{-3} \text{ Watt} = 10^4 \text{ erg/sec}$. Ein Mikrowellenphoton hat die Energie $h\nu = 6.62 \times 10^{-27} \text{ erg sec} \times 10^{10} \text{ sec}^{-1} = 6.62 \times 10^{-17} \text{ erg}$. Pro Sekunde fallen also $n = \frac{10^4}{6.62 \times 10^{-17}} \approx 10^{20}$ Photonen auf den Spalt. Man bekommt also bei einer kurz

dauernden Messung bereits eine gute Statistik. Die Quantennatur der Strahlung macht sich nicht bemerkbar.

② Beugung von Röntgenstrahlen ($\lambda = 3 \cdot 10^{-8}$ cm, $\nu = 10^{18}$ sec $^{-1}$) an einem Spalt von ca. 10^{-4} cm Breite: In einem typischen Experiment ist die auf die Spaltöffnung fallende Strahlungsleistung von der Grössenordnung 10^{-4} erg/sec. Die Energie eines Röntgenphotons beträgt $h\nu = 6,62 \cdot 10^{-9}$ erg. Pro Sekunde fallen $n = \frac{10^{-4}}{6,62 \cdot 10^{-9}} \approx 10^6$ Quanten auf den Spalt. Damit man bei der Ausmessung der Winkelverteilung hinter dem Spalt eine gute Statistik erhält, muss man bedeutend länger messen als beim Mikrowellenexperiment.

Wie viele Photonen sind gleichzeitig in der Apparatur? Die Wegstrecke, die die Photonen zur durchlaufen haben, sei $l = 10$ cm. Ein Photon hält sich dann eine Zeit $\frac{l}{c} = \frac{10}{3 \cdot 10^{10}}$ sec = $3,33 \cdot 10^{-10}$ sec in der Apparatur auf. Da pro sec nur 10^6 eintreffen, ist es sehr unwahrscheinlich, dass sich mehr als ein Photon in der Apparatur befindet.

Eine vorläufige Bemerkung über das Wesen der Quantenmechanik

Die auf S. 35 formulierte (quantenmechanische) Interpretation der Intensität einer elektromagnetischen Welle wird uns nicht in Widerspruch bringen mit der Erfahrung; denn man kann die Intensität nur dadurch messen, dass man die Strahlung mit Materie wechselwirken lässt. Damit sind wir zum wichtigsten Charakteristikum der Quantenmechanik gelangt:

Die Quantenmechanik kann nur Voraussagen machen, die man im Prinzip experimentell nachprüfen kann.

Im einem späteren Kapitel werden wir diese Aussage noch viel schärfer formulieren.

Wann kehrt das Licht die Wellennatur hervor und wann die Teilchenmaterie?

Auf Grund der bisherigen Betrachtungen kann man sagen, dass sich die Wellennatur zeigt, wenn man die Frage nach der Ausbreitung des Lichtes stellt: Wohin geht das Licht? Die Teilchenmaterie (Quantenmaterie) kommt hingegen zum Vorschein, wenn man die Wechselwirkung mit der Materie betrachtet: Was tut das Licht? Lässt es die Materie in einem veränderten Zustand zurück, wird es selber verändert, vernichtet oder erzeugt?

1.4. Bremsstrahlung

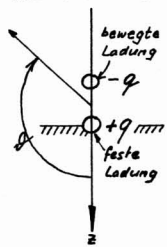
1.4.1. Klassische Betrachtungen zur Erzeugung der Bremsstrahlung.

Beim Photoeffekt kann ein Lichtquant (Photon) seine ganze Energie $h\nu$ auf ein einzelnes Elektron übertragen. Ein inverser Effekt existiert auch: Ein bewegtes Elektron kann Energie an das Strahlungsfeld abgeben. Die klassischen Vorstellungen machen hier keine Mühe, im Gegensatz zum Fall des Photoeffektes. Man kann vom Hertz'schen Dipol ausgehen ("Elektrizität und Magnetismus" S. 244-246). Ein elektrischer Dipol strahlt, wenn die zweite Ableitung des Dipolmomentes \vec{p} nach der Zeit nicht verschwindet. Unter dem Winkel ϑ bezogen auf die Dipolachse z ist die abgestrahlte Intensität S im Abstand r vom Dipol gegeben durch

$$S(r, \vartheta, t) = \frac{c}{4\pi} \left(\frac{\ddot{p}(t - \frac{r}{c})}{rc^2} \right)^2 \sin^2 \vartheta$$

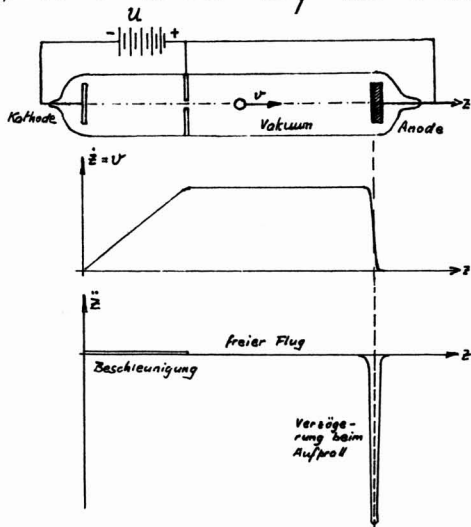
S ist der Betrag des Poynting'schen Vektors. Wegen der endlichen Fortpflanzungsgeschwindigkeit c der elektromagnetischen Wellen ist \ddot{p} zur Zeit $t - \frac{r}{c}$ zu nehmen, damit man S zur Zeit t erhält.

Um zum Problem der Bremsstrahlung zu gelangen, stellen wir uns vor, dass der Dipol aus einer längs der z-Achse bewegten Ladung $-q$ (z.B. einem Elektron) und einer im Ursprung fixierten Ladung $+q$ bestehe. Das entsprechende Dipolmoment ist dann längs z gerichtet und beträgt $p = qz$, wenn z der Ort der Ladung $-q$ bedeutet. Es ist damit $\ddot{p} = q\ddot{z}$ und



$$S(r, \vartheta, t) = \frac{c}{4\pi} \left(\frac{q\ddot{z}(t - \frac{r}{c})}{r c^2} \right)^2 \sin^2 \vartheta$$

Grosse Werte von \ddot{z} werden erreicht, wenn schnelle Elektronen beim Auftreffen auf Materie abgebremst werden. Die dabei emittierte Strahlung wird Bremsstrahlung genannt. Der grösste Teil der von einer konventionellen Röntgenröhre ausgesendeten Strahlung ist Bremsstrahlung. Die Elektronen durchlaufen eine Potentialdifferenz von $10^4 - 10^5$ Volt und prallen dann auf die Anode. (Die Abstrahlung auf der Beschleunigungstrecke ist vernachlässigbar.)

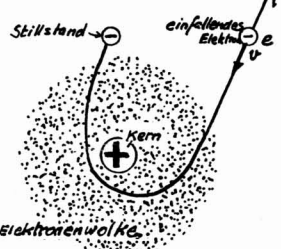


Die nebenstehende Skizze stellt sehr schematisch eine Röntgenröhre dar. Geschwindigkeit und Beschleunigung der Elektronen sind als Funktion des Weges stark vereinfacht für eine eindimensionale Bewegung skizziert.

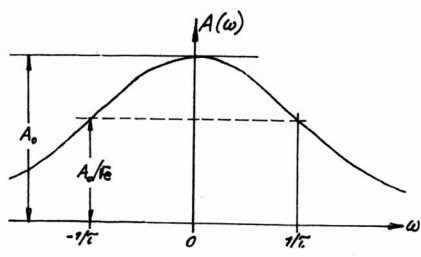
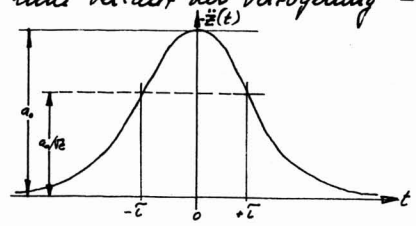
Der Bremsvorgang wird im allgemeinen sehr kompliziert sein.

Das Elektron kann viele Zusammenstösse erleiden, bis es seinen Platz im Anodenmaterial gefunden hat, sei es in einem Atom oder im Elektronengas ("Elektrizität und Magnetismus" S. 80). Als Extremfall könnte man sich klassisch folgenden Einzelprozess vorstellen, bei dem das

Elektron wendet all seine ganze kinetische Energie in Strahlung umwandelt: Das einfallende Elektron dringt in die Elektronenwolke eines (neutralen) Atoms ein und wird durch das im Innern des Atoms herrschende elektrische Feld (vgl. "Elektrizität und Magnetismus" S. 49) 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 gelangen.



Wir wollen die aufwendige Rechnung hier nicht durchführen, sondern nur eine qualitative Betrachtung über die Form des Frequenzspektrums der emittierten Strahlung anstellen auf Grund der auf S. 39 skizzierten eindimensionalen Bewegung: Die Stärke des elektrischen und magnetischen Feldes in der Wellenzone ist proportional zu \ddot{z} , einer nicht-periodischen Funktion der Zeit. Das Frequenzspektrum ergibt sich durch Fouriertransformation von $\ddot{z}(t - \frac{r}{c})$ (s. "Mechanik und Wellenlehre" S. 213-217). Das Spektrum wird kontinuierlich sein und sich von $\omega=0$ bis zu beliebig hohen Frequenzen erstrecken. Die Retardierung $\frac{r}{c}$ beeinflusst das Spektrum nicht, sodass wir $\ddot{z}(t)$ fouriertransformieren werden. Um eine Idee zu gewinnen, wie das Spektrum etwa ausssehen könnte, nehmen wir an, dass der zeitliche Verlauf der Verzögerung $-\ddot{z}(t)$ beim Bremsvorgang durch eine



Glockenkurve der Breite 2τ gegeben sei. Der Zeitpunkt der maximalen Verzögerung a_0 wird auf $t=0$ gelegt. Die Glockenkurve sei gegeben durch

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

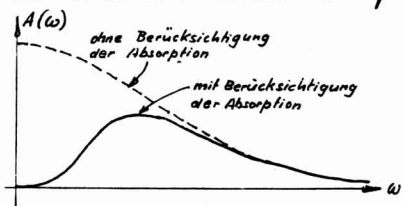
Die Fouriertransformierte ist eine Glockenkurve derselben Art

$$A(\omega) = A_0 e^{-(\omega\tau/2)^2}$$

Wesentlich ist hier nur, dass sich das Spektrum bis zu beliebig hohen Fre-

queren erstreckt, und dass das Amplitudenmaximum bei $\omega = 0$ liegt. Da $\ddot{z}(t)$ symmetrisch angenommen wurde, muss man positive und negative Frequenzen im Spektrum $A(\omega)$ nicht unterscheiden, d.h. es genügt, die rechte Hälfte des Spektrums zu betrachten.

Es ist noch eine wesentliche Korrektur anzubringen, die die Form des klassisch erwarteten Spektrums auf der niederfrequenten Seite stark verändert: Beim Bremsprozess dringen die Elektronen eine sehr kleine Strecke in das Anodenmaterial ein, sodass ein Teil der unmittlerten Bremsstrahlung absorbiert wird in diesem. Die niederfrequente Strahlung wird viel stärker absorbiert als die hochfrequente Strahlung. Dieser Effekt bewirkt eine drastische Veränderung der Form des Spektrums, das ausserhalb der Röhre gemessen wird.



1.4.2. Experimentelle Untersuchung des Spektrums einer Röntgenröhre

Wellenlängenmessungen im Röntgengebiet mit künstlichen Gittern.

Bei dem Demonstrationsexperimenten legen wir Beschleunigungsspannungen von 20 kV bis 50 kV an die Röntgenröhre. Das Intensitätsmaximum im Bremspektrum liegt dann bei Wellenlängen von der Grössenordnung $1 \text{ \AA} (= 10^{-8} \text{ cm})$. Mit künstlich hergestellten Transmissions-Beugungsgittern, wie sie zur Wellenlängenmessung im sichtbaren Bereich verwendet werden, kommt man bei Röntgenstrahlen mit der Anordnung, wie sie in "Mechanik und Wellenlehre" auf S. 283-288 skizziert wurde, nicht zum Ziel. Spaltabstände unter $10'000 \text{ \AA}$ lassen sich technisch kaum realisieren für Röntgenstrahlen. Die Beugungswinkel der Hauptmaxima sind gegeben durch $\sin \varphi_n = \frac{n\lambda}{a}$. Bei kleinen Ordnungszahlen n wären die Spektren wegen $\lambda \ll 1$ auf einen kleinen Winkelbereich zusammengedrängt, und bei grossen Ord-

mungszahlen bzw. Beugungswinkeln sind die Beugungsmaxima so schwach, dass man sie nicht mehr messen kann. (Betrachte die Funktion A^2 in "Mechanik und Wellenlehre" S. 284).

Mit dem Trick des streifenden Einfalls lässt sich indessen mit Hilfe eines Reflexionsgitters Strahlung spektral zerlegen auch dann, wenn die Gitterperiode d gross ist im Vergleich zur Wellenlänge λ . Ein Beugungsmaximum tritt auf, wenn die Wegdifferenz zwischen zwei an benachbarten Kämmen reflektierten Strahlen ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge ist. Für streifenden Einfall ist die Bedingung $n\lambda = d - d \cos\varphi = d(1 - \cos\varphi) = 2d \sin^2 \frac{\varphi}{2}$, also

$\sin \frac{\varphi_n}{2} = \sqrt{\frac{n\lambda}{2d}}$. Im Gegensatz zum weiter oben diskutierten Fall ist der Beugungswinkel im wesentlichen proportional zu $\sqrt{\frac{\lambda}{d}}$ statt zu $\frac{\lambda}{d}$. Bei streifendem Einfall kann man deshalb noch bei sehr kleinen Verhältnissen $\frac{\lambda}{d}$ spektrale Zerlegung vornehmen.

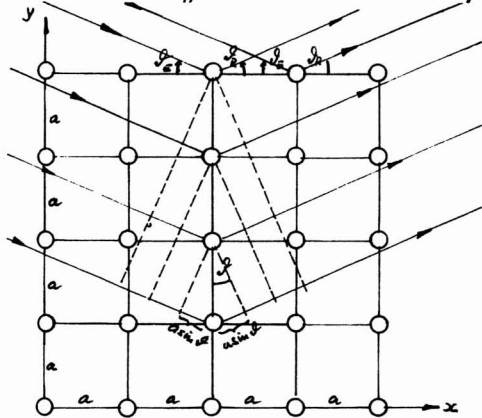
Demonstration: Beugung von sichtbarem Licht an einem Gitter mit der Periode $d = 0.4 \text{ cm}$. $\lambda/d \approx \frac{6 \times 10^{-5} \text{ cm}}{0.4 \text{ cm}} = 1.5 \times 10^{-4}$.

Mit geeigneten optischen Reflexionsgittern ($d = 5 \times 10^{-4} \text{ cm}$) kann man bei streifendem Einfall noch Röntgenspektren im Wellenlängengebiet von einigen \AA ($= 10^{-8} \text{ cm}$) aufnehmen. Tatsächlich ist die Wellenlängenskala der Röntgenspektren auf diese Weise an diejenige der optischen Spektren angeschlossen worden.

Wellenlängenmessungen im Röntgengebiet mit Hilfe von Kristallgittern.

Die Natur liefert Gitter, deren räumliche Perioden von der Grössenordnung von einigen \AA ist: Kristallgitter. Allerdings handelt es sich hier nicht um zweidimensionale Strichgitter, sondern um Raumgitter. Wir können hier nur eine stark vereinfachte Theorie der Raumgitterinterferenzen geben. Als Beispiel betrachten wir ein einfaches kubisches Gitter mit der Periode a längs den kubischen Achsen. Die Gitterpunkte sollen mit gleichen Atomen be-

setzt sein^{*)}. In dieses Gitter soll eine ebene elektromagnetische Welle eindringen, wobei die Einfallrichtung in der xy -Ebene liegt.



Im Felde der einfallenden Welle werden die Elektronen der Atome zu erzwungenen Schwingungen angeregt, die eine feste Phasenbeziehung haben mit der Welle. Sie werden damit zu kohärenten Sekundärstrahlern ("Elektrizität und Magnetismus" S. 248-252). Man spricht in diesem Falle von kohärenter Streuung. Der Zustand

der Materie bleibt dabei unverändert. Die kohärente Streuung gehört damit zur Fragestellung "Wohin geht das Licht?", die man mit dem Wellenbild beantwortet. Die von den einzelnen Atomen gestreuten Wellen haben genau dieselbe Frequenz, nämlich diejenige der einfallenden Welle, und feste Phasenbeziehungen. Man darf deshalb hier nicht die Intensitäten addieren. Man muss die Feldstärken addieren.

Ein Interferenzmaximum kommt in der oben skizzierten Situation offensichtlich zustande, wenn die folgenden zwei Bedingungen gleichzeitig erfüllt sind:

- 1) Die Sekundärwellen der Atome auf jeder Reihe parallel zur x -Achse müssen konstruktiv interferieren. Für beliebige Einfallswinkel φ_E ist dies erfüllt für $\varphi_E = \varphi_R = \varphi$
- 2) Die Sekundärwellen der Atome auf Reihen parallel zur y -Achse müssen konstruktiv interferieren.

Beide Bedingungen sind erfüllt, wenn

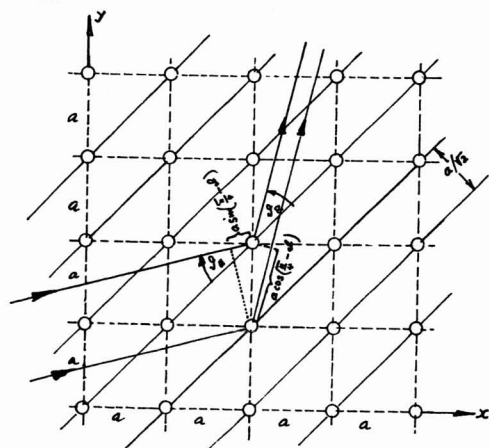
$$2a \sin \varphi = n \lambda$$

wobei $n = 1, 2, 3 \dots$ (vgl. obige Skizze).

*) Diese Struktur ist rein hypothetisch: Es gibt kein chemisches Element, das in einer einfach kubischen Struktur kristallisiert.

Dies ist die Bedingung für Bragg'sche Reflexion an einer Schaar von parallelen Netzebenen (im Beispiel sind sie senkrecht zur y-Achse), deren Abstand a beträgt. Das Interferenzmaximum ist umso schärfer, je grösser die Anzahl der Netzebenen ist, die beteiligt sind. (Ein analoges Phänomen tritt z.B. beim Spaltgitter auf. Die Breite der Interferenzmaxima nimmt ab mit zunehmender Zahl der Spalte. Siehe "Mechanik und Wellenlehre" S. 283-288.) Die Bragg'sche Reflexion unterscheidet sich von der Reflexion an einer Spiegelfläche dadurch, dass sie nur intensiv ist bei den Winkeln, die die Bragg'sche Bedingung erfüllen (W.L. Bragg 1912).

Anmerkung: Man kann die Atome im Gitter auf viele Weisen zu parallelen Netzebenen zusammenfassen. In die Bragg'sche Bedingung ist dann anstelle von a der Abstand dieser Netzebenen einzusetzen. Am hier skizzierten Beispiel ist dies leicht einzusehen. Als



Bragg'sche Netzebenen betrachten wir die eingezeichneten Diagonalebenen des kubischen Gitters. Konstruktive Interferenz der Streuwellen tritt auf, wenn gleichzeitig folgende Bedingungen erfüllt sind:

$$1) \quad \vartheta_E = \vartheta_R (= \vartheta)$$

$$2) \quad a \cos\left(\frac{\vartheta}{2}\right) - a \sin\left(\frac{\vartheta}{2}\right) = n \lambda \quad \text{mit } n = 0, 1, 2 \dots; \text{ also}$$

$$a \left[\cos\frac{\vartheta}{2} \cos\vartheta + \sin\frac{\vartheta}{2} \sin\vartheta - \left(\sin\frac{\vartheta}{2} \cos\vartheta - \cos\frac{\vartheta}{2} \sin\vartheta \right) \right] = n \lambda$$

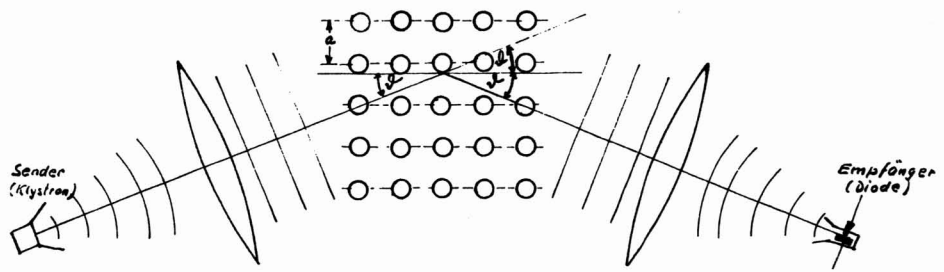
$$\frac{a}{\sqrt{2}} \left[\cos\vartheta + \sin\vartheta - \cos\vartheta + \sin\vartheta \right] = n \lambda$$

$$\underline{\underline{2 \frac{a}{\sqrt{2}} \sin\frac{\vartheta}{2} = n \lambda}}$$

der Netzebenenabstand, der in das Bragg'sche Gesetz einzusetzen ist, ist hier $\frac{a}{\sqrt{2}}$.

Modellversuch mit Mikrowellen (Demonstration): Eingebettelt in Schaumstoff (den die Mikrowellen nicht streut) sind 5^3 Aluminiumkugeln von 1.25 cm Durchmesser. Sie bilden ein einfaches kubisches

Gitter mit der Gitterkonstanten $a = 4 \text{ cm}$. Ein Klystron-Oszillator sendet eine elektromagnetische Welle von 3.2 cm Wellenlänge aus, die durch eine Kunststofflinse in eine ebene Welle verwandelt wird, die dann auf das Kristallmodell einfällt.



Die skizzierte Stellung von Sender, Kristallmodell und Empfänger entspricht der Bragg'schen Bedingung für $n=1$ und $a = 4 \text{ cm}$:

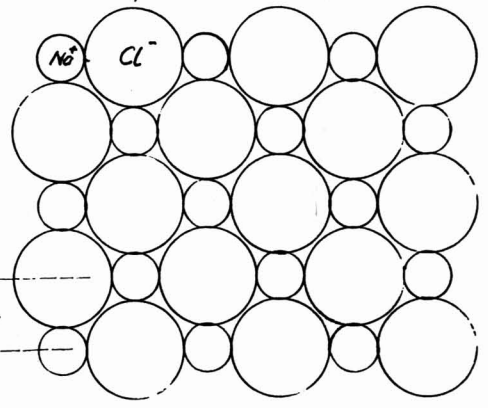
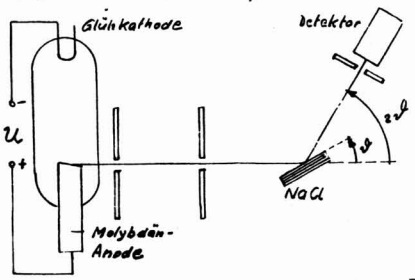
$$\sin \varphi_1 = \frac{\lambda}{2a} = \frac{3.2 \text{ cm}}{2 \times 4 \text{ cm}} = 0.4 \quad , \quad \varphi_1 = 23.5^\circ$$

Auch die Bragg'sche Reflexion an den diagonalebene des kubischen Gitters lässt sich demonstrieren mit diesem Modell:

$$\sin \varphi_1 = \lambda / \frac{2a}{\sqrt{2}} = \frac{3.2 \times \sqrt{2}}{2 \times 4} = 0.57 \quad \varphi_1 = 34.5^\circ$$

Das Bragg - Spektrometer für Röntgenstrahlen (Demonstration)

Aus dem Strahlungsfeld einer Röntgenröhre mit Molybdän-Anode wird durch zwei Spalte ein annähernd paralleles Strahlenbündel



ausgeblendet und an einem NaCl - Kristall ($a = 2.81 \text{ \AA}$) Bragg'sch reflektiert. Als Detektor wird ein Geigerzähler verwendet. Er spricht auf die einfal-

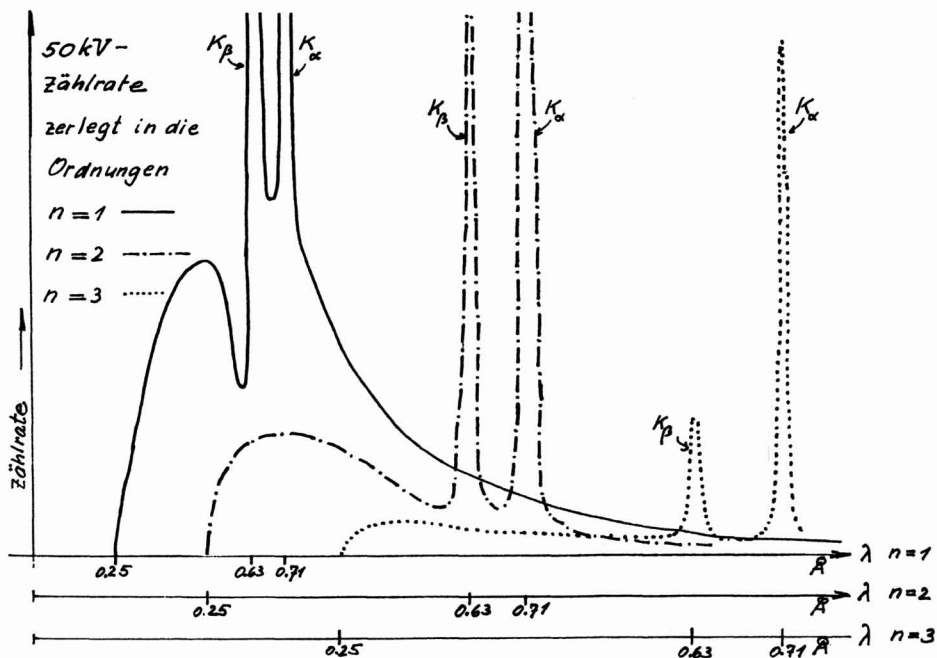
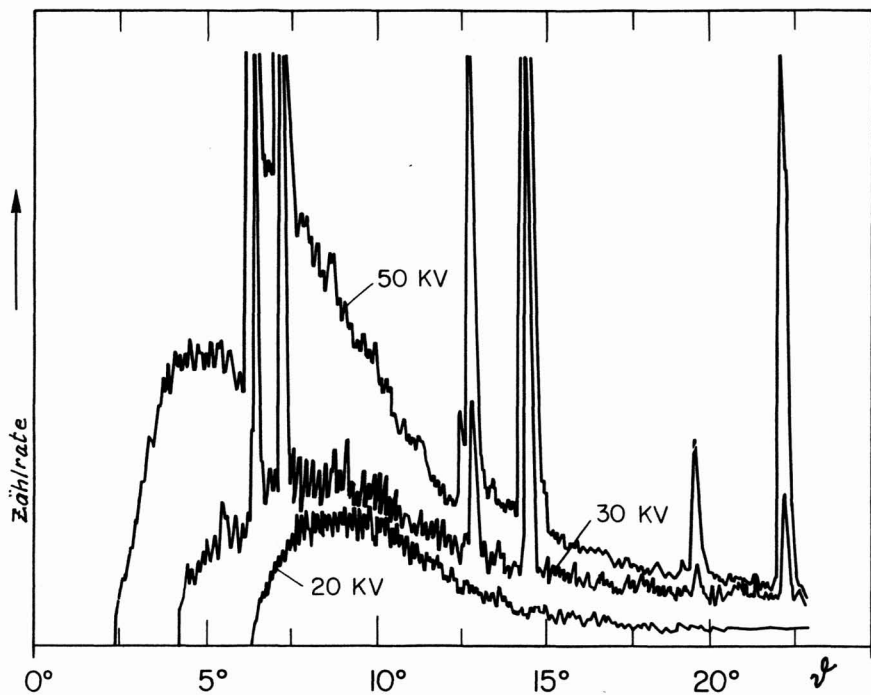
lenden Röntgenlichtquanten an. Die Intensität ist proportional zur Zählrate, d.h. zur Anzahl der Quanten, die in einem bestimmten Zeitintervall registriert werden. Auch wenn die Röntgenröhre mit konstanter Spannung und konstantem Strom betrieben wird, schwankt die Zählrate, denn die Quanten treffen in zufälliger Folge ein (Poisson-Statistik). Die Schwankungen der Zählrate nehmen zu, wenn man das Zeitintervall, in dem die Quanten gezählt werden, verkleinert.

Zur Aufnahme des Intensitätsspektrums der Röntgenröhre wird der Kristall sehr langsam gedreht. Die Bewegung des Geigerzählers ist mit derjenigen des Kristalls so gekoppelt, dass er die an der Schär der Netzebenen mit dem Abstand $a = 2.81 \text{ \AA}$ Bragg'sch reflektierte Strahlung empfängt. Wenn der Kristall so beschaffen wäre, dass er nur in der ersten Ordnung ($n=1$) reflektierte, würde bei jeder Winkelstellung ϑ nur Strahlung einer einzigen Wellenlänge, $\lambda = 2a \sin \vartheta$, in den Detektor gelangen. Die Zählrate ergäbe bei genügend langsamer Änderung von ϑ ein direktes Abbild des Intensitätsspektrums^{*)}. Da es aber nicht möglich ist, die Bragg'sche Reflexion höherer Ordnungen zu unterdrücken - das Reflexionsvermögen ist durch die Kristallstruktur bestimmt - wird bei einer Winkelstellung ϑ nicht nur die Wellenlänge $\lambda = 2a \sin \vartheta$ reflektiert, sondern auch die Wellenlängen $\frac{\lambda}{2}, \frac{\lambda}{3}, \frac{\lambda}{4}, \dots$, sofern sie im Spektrum der Röntgenröhre vorkommen.

Die Figur auf S. 47 zeigt die Zählrate als Funktion des Reflexionswinkels ϑ für verschiedene Beschleunigungsspannungen (20, 30 und 50 Kilovolt), wie sie mit der Demonstrationsapparatur gemessen wird. Eine rohe Zerlegung in die verschiedenen Ordnungen bietet keine Schwierigkeiten, da sich das Spektrum nicht zu beliebig kleinen Wellenlängen erstreckt. Sie ist unterhalb der experimentell registrierten Spektrum qualitativ skizziert.

Der Vergleich der experimentell bestimmten (und zerlegten) Spektren

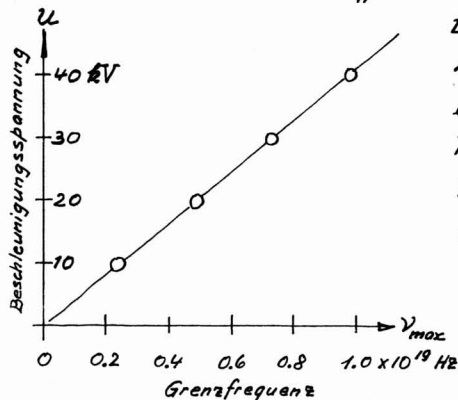
^{*)} Die Wellenlängenabhängigkeit des Bragg'schen Reflexionsvermögens und die Abhängigkeit der Ansprechwahrscheinlichkeit des Detektors von der Energie $h\nu$ der Quanten wäre noch zu berücksichtigen.



mit dem Bremsspektrum, das aufgrund der klassischen Theorie erwartet wird (S. 41), zeigt schon rein qualitativ wesentliche Unterschiede:

- ① Die experimentellen Spektren erstrecken sich nicht bis zu beliebig hohen Frequenzen (beliebig kleinen Wellenlängen). Sie brechen scharf ab bei einer Grenzfrequenz ν_{\max} , die innerhalb der Messgenauigkeit der Demonstrationsapparatur proportional zur Beschleunigungsspannung U ist. Der Proportionalitätsfaktor hängt nicht vom Anodenmaterial ab.
- ② Dem kontinuierlichen Spektrum sind Spektrallinien überlagert. Diese treten bei einer Mo-Anode nur auf, wenn die Beschleunigungsspannung 20 kV überschreitet. Ihre Wellenlängen und die Schwellenspannung hängen nur vom Anodenmaterial ab.

Von besonderem Interesse ist hier Punkt ①. Ganz offensichtlich besteht ein Zusammenhang mit der Einstein'schen Interpretation des Photoeffektes (S. 33).



Aus der Neigung der Geraden ergibt sich auch hier das Planck'sche Wirkungsquantum. Die Gleichung der Geraden ist

$$h\nu_{\max} = eU - e\Phi$$

Die Konstante Φ ist von der Größenordnung 1 Volt und kann im Demonstrationsexperiment gegenüber U (Größenordnung 10^4 Volt) vernachlässigt werden.

Die Interpretation der Gleichung ist folgende: Das Elektron hat beim Aufprall auf die Anode die kinetische Energie $E_{\text{kin}} = e(U - \Phi)$. Dass diese Energie nicht genau

der angelegten Potentialdifferenz U entspricht, ist ein Festkörpereffekt, den wir hier nicht diskutieren wollen. (Die Austrittsarbeit aus der Kathode spielt z.B. eine Rolle).

Die maximale Frequenz ν_{\max} der elektromagnetischen Strahlung, die beim Abbremsen eines geladenen Teilchens der kinetischen Energie E_{kin} entstehen kann, ist gegeben durch $h\nu_{\max} = E_{\text{kin}}$

Wenn wir den Begriff des Photons (S. 33) verwenden, lässt sich die Interpretation auch folgendermassen formulieren:

Das energiereichste Photon, das beim Abbremsen eines geladenen Teilchens der kinetischen Energie E_{kin} entstehen kann, hat die Energie $h\nu = E_{\text{kin}}$.

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.

Eine nützliche numerische Beziehung zwischen der Energie des Elektrons und der Grenzwellenlänge λ_{\min} :

$$\lambda_{\min} = \frac{c}{\nu_{\max}} = \frac{hc}{h\nu_{\max}} = \frac{hc}{e(U-\Phi)} = \frac{hc}{eU'}$$

eU' ist die Energie des Elektrons. Wenn U' in Volt gemessen wird und λ in \AA , dann gilt

$$\lambda_{\min} \text{ (in } \text{\AA}) = \frac{12396}{U' \text{ (in Volt)}}$$

Beispiel: Demonstrationsexperiment $U' = 50'000$ Volt

$$\lambda_{\min} = \frac{12396}{50'000} = 0.248 \text{ \AA} \quad (\text{vgl. S. 47})$$

Die Existenz der Grenzfrequenz zeigt, dass das einfallende Elektron seine ganze kinetische Energie zur Erzeugung eines Photons aufwenden kann. Das an die Grenzfrequenz ausschliessende kontinuierliche Spektrum ist andererseits Evidenz dafür, dass im allgemeinen nur ein Bruchteil der kinetischen Energie zur Erzeugung des Photons dient, und dass dieser beliebig sein kann. Dies ist plausibel aufgrund der klassischen Betrachtung von S. 40:

Es gibt ein variables "Stossparameter" b ein. Tatsächlich liefert die klassische Theorie eine gute Approximation für den langwelligeren Teil des Bremspektrums, wenn man die Absorption der Strahlung im Anodenmaterial als bekannt voraussetzt.



Der Ursprung der Röntgen-Spektrallinien: Das dem Bremspektrum überlagerte und für das Anodenmaterial charakteristische Linienspektrum kommt wie folgt zustande: Das einfallende Elektron schlägt aus einer inneren, gefüllten Elektronenschale eines Atoms der Anode ein Elektron heraus. Durch Übergang eines Elektrons aus einer weiter aussen liegenden Schale in das "Loch" der beschädigten inneren Schale wird ein Photon mit einer ganz bestimmten Energie $h\nu$ emittiert. In der Figur auf S. 47 entspricht die mit K_{α} bezeichnete Linie ($\lambda = 0.71 \text{ \AA}$) dem Übergang eines Elektrons der L-Schale in ein "Loch" in der K-Schale, und die mit K_{β} bezeichnete Linie ($\lambda = 0.63 \text{ \AA}$) dem Übergang eines Elektrons aus der M-Schale in ein Loch in der K-Schale. Um ein Loch in der K-Schale des Molybdäns zu erzeugen, muss die Energie des einfallenden Elektrons 20 keV übersteigen. Dies ist die Erklärung der Schwellenenergie.

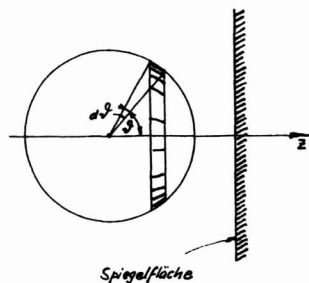
Nachtrag: Prismen sind zur spektralen Zerlegung des Röntgenlichtes ungeeignet, da die Dispersion sehr klein ist: Der Brechungsindex liegt sehr nahe bei eins im Röntgengebiet.

1.5. Der Impuls der Lichtquanten

1.5.1. Der Strahlungsdruck.

Eine elektromagnetische Welle übt bei Reflexion an einem Spiegel einen Druck aus. Wenn sich vor dem Spiegel ein homogenes, isotropes Strahlungsfeld mit der Energiedichte w befindet, beträgt der Druck* nach der klassischen Elektrodynamik $\frac{1}{3} w$ (vgl. S. 22). Dies ist in Übereinstimmung mit der Natur. Es ist nicht überraschend, dass die Wellenvorstellung hier die richtige Antwort liefert; denn die Reflexion an einem idealen Spiegel gehört zur Fragestellung "Wohin geht das Licht?" (vgl. S. 38). Wenn man diesen Strahlungsdruck mit der Vorstellung von Photonen (Lichtteilchen) interpretieren will, muss man annehmen, dass diese einen Impuls \vec{p} haben und wie elastische Bälle vom Spiegel reflektiert werden. Einfache gaskinetische Betrachtungen liefern uns auf anschauliche Weise den Druck des "Photonengases":

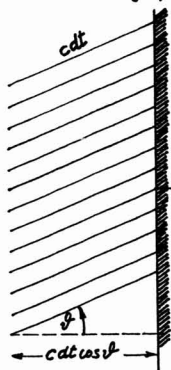
Da der Strahlungsdruck nach der klassischen Elektrodynamik nicht von der Frequenz ν der Wellen abhängt, genügt es, ein Photonengas zu betrachten, bei dem alle Photonen dieselbe Energie $h\nu$ haben. Man darf dann annehmen, dass sie auch denselben Impulsbetrag p haben. Sei n die Zahl der Photonen pro



cm^3 . Betrachte die Photonen, deren Impulsvektoren einen Winkel zwischen ϑ und $\vartheta + d\vartheta$ mit der Normalen (z -Achse) zur Spiegelfläche A einschließen. Für ein homogenes, isotropes Gas ist der Bruchteil der Zahl der Photonen, die diese Bedingung erfüllen, gegeben durch

* Wir bezeichnen im folgenden den Druck nicht mit p , sondern mit $\frac{F}{A}$ (Kraft pro Fläche), da der Buchstabe p für den Impuls eines Photons reserviert ist.

$$\frac{\text{Fläche der Kugelzone zwischen } \vartheta \text{ und } \vartheta + d\vartheta}{\text{Kugelfläche}} = \frac{2\pi r \sin \vartheta r d\vartheta}{4\pi r^2} = \frac{1}{2} \sin \vartheta d\vartheta$$



Die Photonen, die im infinitesimalen Zeitintervall zwischen t und $t+dt$ unter dem Winkel ϑ auf die Spiegelfläche A auftreffen, stammen aus der Schicht der Dicke $cdt \cos \vartheta$ unmittelbar vor der Fläche, wobei wir angenommen haben, dass die Photonen sich mit der Lichtgeschwindigkeit c bewegen. Damit erhalten wir für die Anzahl der Photonenstöße im Winkelbereich zwischen ϑ und $\vartheta + d\vartheta$ im Zeitelement dt

$$n A c dt \cos \vartheta \cdot \frac{1}{2} \sin \vartheta d\vartheta$$

Bei jedem auftreffenden Photon ändert sich die x -Komponente des Impulses von $+p \cos \vartheta$ zu $-p \cos \vartheta$, d.h. um $2p \cos \vartheta$. Die Impulsänderung in der Zeit dt ist damit

$$2p \cos \vartheta n A c dt \cos \vartheta \cdot \frac{1}{2} \sin \vartheta d\vartheta = n p A c dt \cos^2 \vartheta \sin \vartheta d\vartheta$$

Durch Integration über ϑ von 0 bis $\pi/2$ erhalten wir die Impulsänderung aller Photonen, die im Zeitelement dt auf die Spiegelfläche A auftreffen:

$$n p A c dt \int_0^{\pi/2} \cos^2 \vartheta \sin \vartheta d\vartheta = \frac{1}{3} n p A c dt$$

Dies ist gleich dem Kraftstoß $F dt$, der auf die Spiegelfläche A ausgeübt wird ("Mechanik und Wellenlehre" S. 97). Für den Druck erhält man somit

$$\frac{F}{A} = \frac{1}{3} n p c \quad \text{Anderseits liefert die Elektrodynamik}$$

$$\frac{F}{A} = \frac{1}{3} w \quad \text{Durch Vergleich findet man}$$

$$w = n p c \quad \text{Jedes Photon hat die Energie } h\nu, \text{ sodass auch}$$

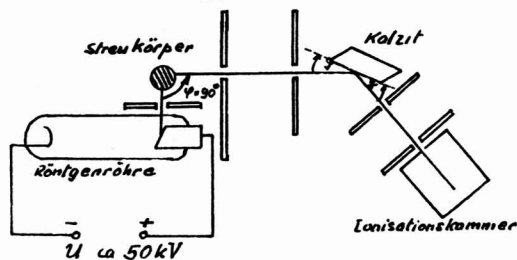
$$w = n h \nu \quad \text{Damit erhalten wir für den Impuls des Photons}$$

$$p = \frac{h\nu}{c}$$

$$\text{und die Energie-Impuls-Beziehung } E = cp$$

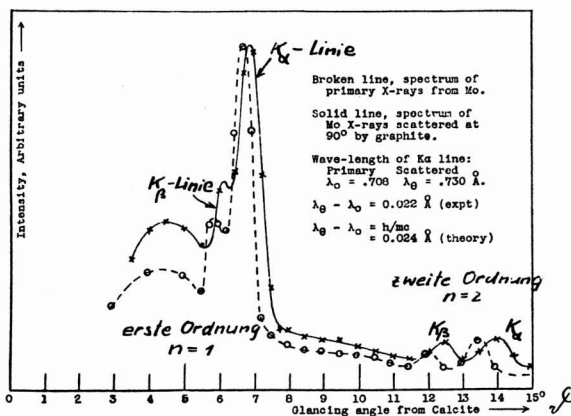
1.5.2. Der Compton - Effekt.

der historische Weg zum Ausdruck für den Impuls des Photons führte nicht über die im Abschnitt 1.5.1. dargestellte Rechnung, sondern über ein Experiment. Um 1922 herum liess A.H. Compton die Strahlung einer Röntgenröhre mit Mo-Anode (vgl. S. 47) direkt auf ein Stück Graphit fallen, analysierte das Spektrum der unter einem Winkel von 90° gestreuten Strahlung mit einem Bragg'schem Spektrometer (S. 45) und verglich es mit dem Spektrum der direkten Strahlung. Als Spektrometerkristall verwendete er nicht NaCl sondern Kalzit (CaCO_3) und als Detektor eine Ionisationskammer. Um



genügend Intensität einzufangen, musste er ziemlich breite Spalte verwenden im Spektrometer, sodass das Auflösungsvermögen wegen der mangelnden Kollimation schlecht war.

Das Ergebnis der historischen Messung, entnommen aus *Physical Review* 21, 483 (1923), sei hier reproduziert. Man erkennt



Spectrum of molybdenum X-rays scattered by graphite, compared with the spectrum of the primary X-rays, showing an increase in wave-length on scattering.

das kontinuierliche Bremspektrum und die beiden dominanten Spektrallinien K_α und K_β . Das Spektrum wiederholt sich in zweiter Ordnung. Die Intensität ist in der zweiten Ordnung kleiner, da das Bragg'sche Reflexionsvermögen kleiner ist. Dafür ist

die Auflösung grösser (s. S. 47).

Das wesentlichste Ergebnis des Experimentes ist das folgende:

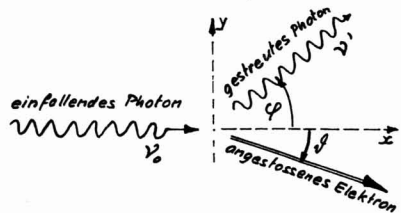
Das Spektrum der gestreuten Strahlung ist gegenüber dem Spektrum der direkten Strahlung zu längeren Wellen verschoben.

Was Compton beobachtete, konnte also nicht kohärente Streuung sein (im Gegensatz zur Streuung, die der Bragg'schen Reflexion am Spektrometerkristall zu Grunde liegt. Vgl. S. 43.) Offensichtlich gibt es noch andere Streuprozesse.

Compton's Interpretation war sehr kühl zu ihrer Zeit:

Ein einfallendes Strahlungsquant mit der Energie $h\nu$ und dem Impuls $\frac{h\nu}{c}$ stößt elastisch mit einem Elektron des Streukörpers zusammen und verliert dabei einen Teil seiner Energie und seines Impulses. Für das System Photon + Elektron gilt Erhaltung der Energie und des Impulses.

Compton nahm an, dass das Elektron, das vom Photon "angestoßen" wird, nicht gebunden und ursprünglich in Ruhe war. Die Wellenlängenverschiebung ergibt sich sofort aus den Erhaltungssätzen:



Erhaltung der Energie:

$$h\nu_0 = h\nu' + \frac{1}{2} m_0 v^2 \quad (1)$$

Erhaltung des Impulses:

$$x\text{-Komponente: } \frac{h\nu_0}{c} = \frac{h\nu'}{c} \cos\varphi + m_0 v \cos\vartheta \quad (2)$$

$$y\text{-Komponente: } 0 = \frac{h\nu'}{c} \sin\varphi - m_0 v \sin\vartheta \quad (3)$$

Durch Quadrieren von (2) und (3) und addieren eliminiert man ϑ und findet

$$\frac{h^2 \nu_0^2}{c^2} - \frac{2h^2 \nu_0 \nu'}{c^2} \cos\varphi + \frac{h^2 \nu'^2}{c^2} = m_0^2 v^2, \quad \text{so dass mit (1)}$$

$$h(\nu_0 - \nu') = \frac{h^2}{2m_0 c^2} (\nu_0^2 - 2\nu_0 \nu' \cos\varphi + \nu'^2)$$

Bei kleinen relativen Frequenzverschiebungen $\nu_0 - \nu' = \Delta\nu$ darf man auf der rechten Seite $\nu_0 = \nu'$ setzen und erhält als Approximation

$$\Delta \nu \approx \frac{h \nu_0^2}{m_0 c^2} (1 - \cos \varphi), \text{ und mit } \lambda = \frac{c}{\nu}, \lambda' - \lambda = -\Delta \lambda \approx \frac{c}{\nu_0^2} \Delta \nu$$

$$\lambda' - \lambda_0 \approx \frac{h}{m_0 c} (1 - \cos \varphi) \quad (4)$$

Diese einfache Betrachtung ist insofern irreführend, als sie den Eindruck erweckt, dass die Formel (4) nur für kleine relative Frequenzverschiebungen und nicht-relativistische Geschwindigkeiten des gestossenen Elektrons gelte. Tatsächlich zeigt die strenge relativistische Rechnung, dass die Formel (4) exakt gilt:

Die Energie des ruhenden Elektrons beträgt $m_0 c^2$. Nach dem Stoß habe es den Impuls \vec{p}_e . Seine Energie ist dann $E_e = (m_0^2 c^4 + p_e^2 c^2)^{1/2}$ ("Mechanik und Wellenlehre" S. 319-320).

Die Energieerhaltung fordert also

$$(5) \quad \begin{array}{l} \text{Energie des einfallenden Photons} + \text{Ruheenergie des Elektrons} = \text{Energie des gestreuten Photons} + \text{Energie des Elektrons nach dem Stoß} \end{array} \\ h \nu_0 + m_0 c^2 = h \nu' + \underbrace{(m_0^2 c^4 + p_e^2 c^2)^{1/2}}_{E_e},$$

und die Impulserhaltung

$$(6) \quad \begin{array}{l} \text{Impuls des einfallenden Photons} + \text{Impuls des Elektrons vor dem Stoß} = \text{Impuls des gestreuten Photons} + \text{Impuls des Elektrons nach dem Stoß} \end{array} \\ \vec{p}_0 + 0 = \vec{p}' + \vec{p}_e$$

$$\text{wobei: } p_0 = \frac{h \nu_0}{c} \text{ und } p' = \frac{h \nu'}{c}$$

Die Algebra geht nun wie folgt:

$$\left. \begin{array}{l} (5') \quad h \nu_0 + m_0 c^2 - h \nu' = E_e \\ (6') \quad \vec{p}_0 - \vec{p}' = \vec{p}_e \end{array} \right\} \begin{array}{l} (5') \text{ wird quadriert und durch } c^2 \text{ dividiert.} \\ \text{das Quadrat von (6')} \text{ wird davon subtrahiert.} \end{array}$$

Man erhält

$$\frac{1}{c^2} (h \nu_0 + m_0 c^2 - h \nu')^2 - (\vec{p}_0 - \vec{p}')^2 = \frac{E_e^2}{c^2} - p_e^2$$

Mit $\vec{p}_0 \cdot \vec{p}' = p_0 p' \cos \varphi$, $p_0 = h \nu_0 / c$, $p' = h \nu' / c$, $\lambda_0 = c / \nu_0$, $\lambda' = c / \nu'$ wird daraus durch rein algebraische Umformungen

$$\boxed{\lambda' - \lambda_0 = \frac{h}{m_0 c} (1 - \cos \varphi)}$$

Compton - Verschiebung

Diese Formel ist in befriedigender Übereinstimmung mit dem Compton'schen Experiment (Verschiebung der K_{α} -Linie, S. 53).

Die Länge $\lambda_C = \frac{h}{m_0c} = 0.02426 \text{ \AA}$ wird Compton-Wellenlänge des Elektrons genannt. Für $\lambda_0 = \lambda_C$ und $\varphi = 90^\circ$ ist die Wellenlänge des gestreuten Photons gerade das Doppelte derjenigen des einfallenden Photons. (Beachte, dass die Wellenlängenverschiebung $\lambda' - \lambda_0$ unabhängig ist von der Wellenlänge der einfallenden Strahlung. Die relative Verschiebung ist also umso grösser, je kleiner die Wellenlänge der einfallenden Strahlung. Darum wurde der Effekt nicht am sichtbaren Licht entdeckt.)

Verfeinerte Experimente zeigen, dass im Streuspektrum nicht nur die verschobene Wellenlänge λ' , sondern auch die Wellenlänge λ_0 der einfallenden Strahlung enthalten ist, d.h. es findet neben der Compton-Streuung auch kohärente Streuung statt. Für das Verhältnis der Intensität der verschobenen Strahlung zur Intensität der unverschobenen Strahlung gilt folgende Regel: Es nimmt zu mit

- abnehmendem Atomgewicht des Streukörpers,
- abnehmender Wellenlänge der einfallenden Strahlung,
- zunehmendem Streuwinkel.

Qualitativ lässt sich dieses Verhalten leicht einsehen, wenn man daran denkt, dass der Streukörper verschiedene "Sorten" von Elektronen enthält: Quasifreie Elektronen (Leitungselektronen), schwach gebundene Elektronen (in den äusseren Schalen der Atome), stark gebundene Elektronen (in den inneren Schalen der Atome). Man muss den Einfluss der Bindung auf die Compton-Streuung betrachten:

Wenn das vom Photon angestossene Elektron so stark an ein Atom gebunden ist, dass die Energie, die ihm das Photon überträgt, nicht reicht, um es aus dem Atom wegzureissen, kann man kaum mehr von Compton-Streuung am Elektron sprechen. Je

kleiner das Atomgewicht ist, umso grösser ist der Bruchteil der Zahl der Elektronen, die schwach gebunden sind und beim Zusammenstoss mit einem Photon als "frei" betrachtet werden können. Damit ist der Punkt a) plausibel. Je höher die Energie des Photons ist, umso eher kann das gestossene Elektron als frei gelten; dies ist die Erklärung zu b). Auch c) ist verständlich: Je grösser der Streuwinkel ist, umso grösser ist die auf das Elektron übertragene Energie, und umso eher kann die Bindung vernachlässigt werden.

Der Unterschied zwischen dem Photoeffekt und dem Compton-Effekt.

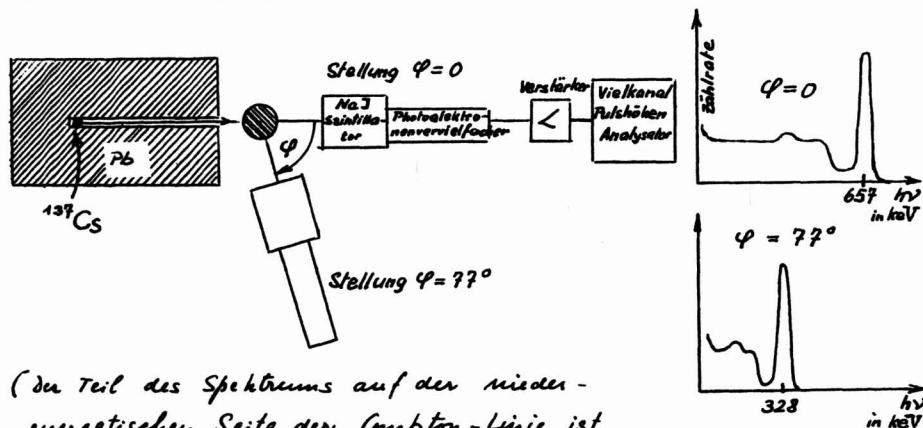
Beim Photoeffekt wird die ganze Energie des Photons auf das Elektron übertragen. Das Photon verschwindet dabei. Der Impuls des Systems Elektron + Photon kann unter diesen Umständen gar nicht erhalten bleiben. Photoeffekt kann nur bei gebundenen Elektronen auftreten. Die Bindungskräfte spielen die Rolle der äusseren Kräfte, die auf das System einwirken und dessen Impuls ändern ("Mechanik und Wellenlehre" S. 98 und 97-99).

Demonstration des Compton-Effektes mit modernen Hilfsmitteln.

Der radioaktive Kern ^{137}Cs zerfällt mit einer Halbwertszeit von 30 Jahren und sendet dabei ein Photon (ein γ -Quant) aus, dessen Energie $h\nu = 657 \text{ keV}$ beträgt. Nach S. 49 entspricht dies einer Wellenlänge $\lambda = \frac{12396 \text{ \AA}}{657000} = 0.0188 \text{ \AA}$. Wir streuen diese γ -Quanten an einen Messingstab und messen das Spektrum der gestreuten Strahlung mit einem modernen Szintillationspektrometer, welches direkt die Intensität als Funktion der Energie aufzeichnet. Nach der Compton'schen Formel ist bei $\varphi = 0$ $\lambda' = \lambda_0$: Das Spektrometer zeigt eine Spektrallinie bei 657 keV. Nun stellen wir den Streuwinkel $\varphi = 77^\circ$ ein:

$$\lambda' - \lambda_0 = \lambda_c (1 - \cos\varphi) \rightarrow \lambda' - \lambda_0 = 0.02426 \text{ \AA} \cdot 0,775 = 0.0188 \text{ \AA}$$

Damit wird $\lambda' = (0.0188 + 0.0188)\text{\AA} = 2\lambda$, die Energie der unter 77° gestreuten Quanten ist also die Hälfte der Energie der einfallenden Quanten für ^{137}Cs γ -Strahlung, d. h. $h\nu' = 328 \text{ keV}$.



(Der Teil des Spektrums auf der niedrigerenergetischen Seite der Compton-Linie ist nicht in der gestreuten Strahlung enthalten, sondern durch Prozesse im Szintillatorkristall bedingt: Auch im Szintillatorkristall findet Compton-Streuung statt.)

Beachte, dass bei diesem Experiment bei $\varphi = 77^\circ$ die auf das Elektron übertragene Energie mehr als 300 keV beträgt. Diese Energie ist gross, sogar im Vergleich zur Bindungsenergie der im Streukörper am stärksten gebundenen Elektronen (rund 10 keV). Alle Elektronen des Streukörpers verhalten sich deshalb hier annähernd wie freie Elektronen. Aus diesem Grunde ist die unverschobene Komponente der Streustrahlung so schwach, dass sie in diesem Experiment nicht beobachtet wird.

Man wird hier in Versuchung geführt, dem Faden wie folgt weiterzuspinnen: Da kein Compton-Zusammenstoss das Elektron beschleunigt wird, sollte ein dem Bremspektrum entsprechendes "Beschleunigungsspektrum" emittiert werden (S. 38-41). Diese Überlegung ist ganz falsch: Der Compton-Zusammenstoss ist kein "zusammengesetzter" Prozess, sondern ein einziger Elementarprozess. Man findet keine Spur von einem "Beschleunigungsspektrum".

1.6. Materiewellen.

1.6.1. Unterschied und Verwandtschaft zwischen Photonen und Materieteilchen.

In den vorangegangenen Abschnitten ist an Beispielen gezeigt worden, dass man mit dem Begriff der klassischen elektromagnetischen Welle die Erzeugung des Lichtes und seine Wechselwirkung mit der Materie nicht verstehen kann. Man muss bei diesen Prozessen mit Photonen, d.h. mit Teilchen der Energie $h\nu$ und dem Impuls $h\nu/c$ rechnen. Anderserseits wird das Wellenbild gebraucht, wenn man die Wahrscheinlichkeit sucht, mit welcher die Photonen an einem gegebenen Orte mit Materie in Wechselwirkung treten. Diese Wahrscheinlichkeit ist proportional zum Amplitudenquadrat der klassischen elektromagnetischen Welle an diesem Orte. Man kann dies auch wie folgt formulieren:

Die Wahrscheinlichkeit an einem gegebenen Orte ein Photon anzutreffen ist proportional zum Quadrat der Amplitude der klassischen elektromagnetischen Welle.

(Damit die Dualität zwischen Wellen- und Teilchenbild vollkommen ist, muss auch die Polarisation der Welle im Teilchenbild beschreibbar sein. Wir werden später sehen, dass die Polarisation der Welle mit dem Drehimpuls der Photonen etwas zu tun hat.)

Photonen sind ganz spezielle Teilchen: Es gibt keine ruhenden Photonen. Sie bewegen sich immer mit Lichtgeschwindigkeit. Die Ruhemasse des Photons verschwindet. Trotzdem kann man sich fragen, ob zwischen dem Verhalten der Photonen und dem Verhalten materieller Teilchen (z.B. Elektronen, Protonen, Neutronen, Atomkerne, ganze Atome,

Moleküle ...) eine Parallele bestehe. Tatsächlich ist es so:

Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit materieller Teilchen ist proportional zum Amplitudenquadrat einer Welle, der sog. Materiewelle.

Im Gegensatz zur Welle, die dem Photon zugeordnet ist, kann die Materiewelle nicht mit der klassischen Theorie gedeutet werden. (Der Grenzfall unendlich kleiner Wellenlänge sei hier ausgeschlossen.) Die Materiewelle ist ein mathematisches Rezept zur Berechnung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Materieteilchens.

Die Materiewellen wurden 1923 von Louis de Broglie (g.b. 1892) postuliert. Experimentelle Evidenz dafür, dass sich Materieteilchen wie Wellen verhalten können, gab es um diese Zeit noch nicht. De Broglie's Idee fußte auf der Analogie zu den Lichtquanten. Auf Grund dieser Analogie konnte er die Wellenlänge angeben:

Für Photonen ist $\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{h}{\frac{h\nu}{c}} = \frac{h}{p}$, wobei p der Impuls ist. De Broglie postulierte, dass bei den Materiewellen dieselbe Beziehung gelte:

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad \text{de Broglie'sche Beziehung.}$$

1.6.2. Experimentelle Evidenz für Materiewellen.

Obwohl die Materiewelle kein klassisches Pendant hat und oben als mathematisches Rezept bezeichnet wurde, hat sie nicht weniger Realität als die elektromagnetische Welle; denn die Aufenthaltswahrscheinlichkeit von Teilchen mani-

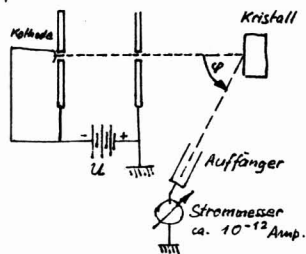
festiert sich im Experiment. (Man kann z.B. Elektronen "zählen" durch Messung von Ladung)

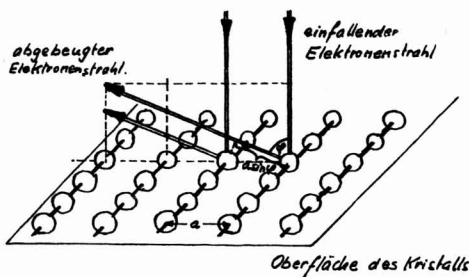
Beugung von Elektronenwellen.

Das erste Experiment, das dem Wellencharakter bewegter Materieteilchen zum Vorschein brachte, wurde in den Jahren 1923-1927 (anfänglich ohne Kenntnis des de Broglie'schen Postulates) von C.J. Davission und L. Germer in einem Industrielaboratorium (Bell Telephone Laboratories) durchgeführt. Die beiden Experimentatoren arbeiteten am Problem der Sekundärelektronenemission, das für die Technik der Röhren von Bedeutung war. (Sekundärelektronen sind von einem einfallenden Elektronenstrahl aus der Materie herausgeschlagene Elektronen).

Davission und Germer schossen Elektronen auf die Oberfläche von Ni-Kristallen (z.B. senkrecht) und beobachteten die vom Kristall ausgehenden Elektronen als Funktion des Winkels φ und als Funktion der Beschleunigungsspannung U im Bereiche zwischen 30 Volt und etwa 200 Volt. Es handelt sich hier um verhältnismässig langsame

Elektronen. Diese werden von den Atomen sehr stark gestreut, da sie sich lange im Kraftfeld des Atoms befinden beim Streuprozess. Infolgedessen dringen sie nicht in den Kristall ein, sondern werden von den Atomen an der Oberfläche gestreut. Die Beugung findet an einem Flächengitter und nicht an einem Raumgitter statt. Sie unterscheidet sich infolgedessen von der Bragg'schen Reflexion, die restriktiver ist.





Die Atomreihen in der Oberfläche bilden ein Reflexionsgitter. Wenn die einfallende Strahlung Wellenlängen hat und an diesem Gitter gebeugt wird, dann müssen Maxima der reflektierten Strahlung auftreten,

wenn die von den einzelnen Atomreihen gestreuten Wellen konstruktiv interferieren, d. h. wenn $a \sin \varphi = n \lambda$. Bei einer Beschleunigungsspannung von $U = 54$ Volt beobachteten Davisson und Germer bei senkrechter Incidenz auf eine Kristallfläche, deren Orientierung in Bezug auf das Kristallgitter bekannt war, ein erstes Maximum ($n=1$) des Auffängerstromes bei der Winkelstellung $\varphi = 50^\circ$. Der Abstand der Atomreihen war aus den Röntgenuntersuchungen der Struktur bekannt. Für die spezielle Kristallfläche des Experimentes ist $a = 2.15 \text{ \AA}$ einzusetzen. Wenn man das Maximum als Beugungsmaximum interpretiert, erhält man eine Wellenlänge $\lambda = a \sin \varphi = 1.65 \text{ \AA}$.

Man kann leicht nachprüfen, dass diese Wellenlänge nicht schlecht übereinstimmt mit der Beziehung von de Broglie, $\lambda = \frac{h}{p}$: der Impuls der Elektronen lässt sich berechnen aus der Beschleunigungsspannung U . Bei dem Experimenten von Davisson und Germer war U so niedrig, dass die Geschwindigkeit der Elektronen klein war im Vergleich zur Lichtgeschwindigkeit (v/c von der Grössenordnung 10^{-2}). Damit kann man nicht-relativistisch rechnen. Unter Vernachlässigung der Austrittsarbeit $e\phi$ aus der Kathode gibt der Energiesatz

$$\frac{1}{2} m_0 v^2 = eU, \text{ woraus } p = m_0 v = \sqrt{2 m_0 e U}$$

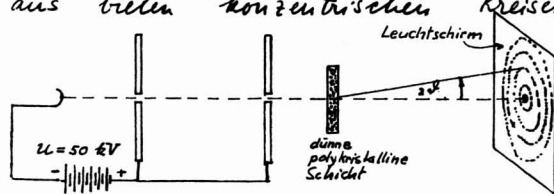
$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2 m_0 e U}} = \frac{6.62 \times 10^{-27}}{\sqrt{2 \times 9.1 \times 10^{-31} \times 1.6 \times 10^{-19} \times 54}} = 1.67 \times 10^{-10} \text{ m} = 1.67 \text{ \AA}$$

(1 statvolt = 300 Volt, Elektronenladung $e = 4.8 \times 10^{-10}$ statclb).

Heute steht man dem historischen Experiment von Davison und Germer eher skeptisch gegenüber; denn man weiss, dass es damals kaum möglich war, so gutes Vakuum zu erzeugen, dass die Oberfläche keine Schicht adsorbierter Gasmoleküle aufwies.

Umangefochten ist hingegen das Experiment, das in demselben Jahre von G.P. Thomson (dem Sohn von J.J. Thomson, dem Entdecker des Elektrons) und seinem Schüler A. Reid durchgeführt wurde mit der Absicht, die de Broglie-Beziehung zu prüfen. Im Gegensatz zu Davison 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, Beschleunigungsspannungen von der Grössenordnung 10^4 Volt.

Thomson und Reid durchstrahlten sehr dünne Schichten von regellos orientierten Mikrokristallen, wie sie sich z.B. beim Aufdampfen von Metallen im Hochvakuum auf dünne, amorphe, organische Filme ergeben. In einer solchen "polykristallinen" Schicht finden sich immer Kristalle, für welche die Bragg'sche Beziehung bei der betreffenden durch die Beschleunigungsspannung gegebenen de Broglie-Wellenlänge erfüllt ist. Für eine bestimmte Ordnung n der Bragg'schen Reflexion (vgl. S. 43/44) liegen die Maxima der abgebeugten 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 (demonstration).



Bei bekannter Kristallstruktur kann man aus dem Bragg'schen Winkel θ auf die

Wellenlänge der Materiewellen schliessen. (Die Bragg'sche Beziehung gilt für beliebige Wellen; denn sie folgt aus rein wellenkinematischen Betrachtungen). Auch bei diesem Experiment kann man die Wellenlänge mit Hilfe der de Broglie'schen Beziehung berechnen; nur muss bei Beschleunigungsspannungen von 10^4 Volt und darüber der Impuls relativistisch berechnet werden. Unter Vernachlässigung der Austrittsarbeit aus der Kathode ist

$$\underbrace{\text{Energie des Elektrons vor dem Durchfallen der Beschleunigungsstrecke}} = \underbrace{\text{Energie des Elektrons nach dem Durchfallen der Beschleunigungsstrecke}}$$

potentielle Energie + Ruhe-Energie = relativistische Gesamtenergie

$$eU + m_0 c^2 = (m_0^2 c^4 + c^2 p^2)^{1/2}$$

(vgl. "Mechanik und Wellenlehre" S. 320). Diese Gleichung ist nach p aufzulösen, und das Ergebnis ist in die de Broglie'sche Beziehung einzusetzen. Thomson und Reid erhielten befriedigende Übereinstimmung mit der aus dem Beugungsbild bestimmten Wellenlänge. (Bei genauen Messungen sind die Austrittsarbeit aus der Kathode und das sog. "innere Potential" der beugenden Kristalle zu berücksichtigen.)

Bei hohen Beschleunigungsspannungen können auch dünne Einkristalle, z.B. äusserst dünn gespaltener Glimmer durchstrahlt werden. Da die Lage des Kristalls (bezogen auf die Einfallsnichtung des Elektronenstrahls) fest ist, wäre es ein reiner Zufall, wenn die Bragg'sche Bedingung erfüllt wäre. Man würde also gar keine abgebeugten Strahlen erwarten. Das Experiment zeigt aber ein Beugungsbild, das demjenigen sehr ähnlich sieht, das man mit monochromatischem Licht und gekreuzten Strichgittern erhält. (Demonstration). Das heisst nun gar nicht, dass neue physikalische Prinzipien eingeführt werden müssen, sondern dass unsere Behandlung der Bragg'schen Reflexion auf S. 42-45 zu sehr vereinfacht ist. Dass man bei festem Einkristall mit der Thomson'schen Anordnung Beugung erhält, hängt da-

mit zusammen, dass die de Broglie Wellenlänge bei diesen grossen Beschleunigungsspannungen klein ist im Vergleich zu den Atomabständen, und dass die Bragg'sche Bedingung nicht ganz scharf erfüllt sein muss.

Beugung von Neutronenwellen.

Beugung tritt immer auf, wenn zwischen den bewegten Materieteilchen und den Bausteinen des beugenden Objektes eine Wechselwirkung besteht. Im Falle der Elektronen ist in erster Linie die Coulombwechselwirkung für die Streuung verantwortlich. Auch magnetische Wechselwirkungen können eine Rolle spielen, da das Elektron ein magnetisches Moment hat ("Elektrizität und Magnetismus" S. 133).

Auch ungeladene Teilchen können sich wie Wellen verhalten. Ein wichtiges Beispiel sind die Neutronen. Seit man in den Kernreaktoren intensive Neutronenquellen besitzt, ist die Neutronenbeugung zu einer der wichtigsten Methoden der Untersuchung der Struktur von flüssigen- und festen Körpern geworden. Dabei spielen zwei Wechselwirkungen (die von der gleichen Grössenordnung sein können) eine Rolle:

- a) die Wechselwirkung mit den Atomkernen des beugenden Mediums ("Mechanik und Wellenlehre" S. 22).
- b) bei magnetischen Materialien die Wechselwirkung des magnetischen Momentes des Neutrons mit den magnetischen Momenten der Atome ("Elektrizität und Magnetismus" S. 132).

Die Bragg'sche Bedingung 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 einschliesst (Gitter-

schwingungen) zeigt, dass es bei Strukturbestimmungen vorteilhaft ist, wenn die Wellenlänge nicht sehr klein ist im Vergleich zu den Abständen der Netzebenen. Die sog. "thermischen" Neutronen aus einem Kernreaktor erfüllen diese Bedingung: Im "Moderator" des Reaktors, der aus Graphit oder (schwerem) Wasser besteht, werden die schnellen Neutronen, die in den "Brennstoffelementen" durch Kernspaltung entstehen, auf thermische Geschwindigkeiten gebracht:

$$\frac{1}{2} m v^2 = \frac{3}{2} kT$$

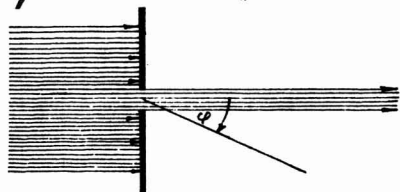
Die entsprechende de Broglie Wellenlänge ist $\lambda = h / \sqrt{3 m kT}$. Setzt man hier die Neutronenmasse ein und eine Temperatur von einigen 10^2 °K, so erhält man die Größenordnung $\lambda \sim 1 \text{ \AA}$, was etwa einem Drittel typischer Atomabstände in Kristallen und Flüssigkeiten entspricht.

Es sind also nicht nur die Photonen, welche der Teilchen-Wellen Dualität unterworfen sind, sondern auch die Materieteilchen. Merkwürdigerweise widerspiegelt sich diese Dualität auch in der Geschichte:

J. J. Thomson erhielt 1906 den Nobelpreis für die Entdeckung des Elektrons, d. h. weil er zeigte, dass das Elektron ein Teilchen ist. Sein Sohn, G. P. Thomson, wurde (zusammen mit C. J. Davison) im Jahre 1937 mit dem Nobelpreis geehrt, weil er zeigte, dass das Elektron eine Welle ist.

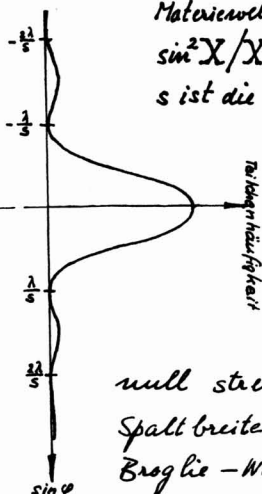
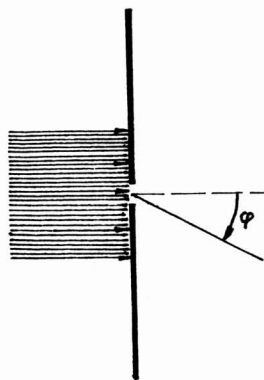
1.6.3. Materiewellen und der klassische Grenzfall.

Materiewellen können nicht nur an Kristallgittern ge-
beugt werden. Es ist auch gelungen, Elektronenstrahlen an
feinen, künstlich hergestellten Gittern und an Spalten zu
beugen. In einem Gedankenexperiment betrachten wir einen
Spalt, der nach klassischen Vorstellungen ideal sein soll:
Er soll die Teilchen, die von links (senkrecht) auf die
Spaltenebene einfallen, ungestört passieren lassen. Nach der



klassischen Mechanik wird ein
Detektor auf der rechten Seite
des Spaltes nur geradeauslau-
fende Teilchen finden. Die
Teilchenhäufigkeit ist nur beim

Winkel $\varphi = 0$ von null verschieden. Wie würde man die-
sen Sachverhalt mit dem Wellenbild interpretieren? Die
Teilchenhäufigkeit ist proportional zum Quadrat der Amplitude der gebeugten



Materiewelle, d.h. proportional zu
 $\sin^2 X / X^2$, wobei $X = \frac{\pi s}{\lambda} \sin \varphi$.
 s ist die Spaltbreite (s. "Mechanik

und Wellenlehre" S. 275 -
276). Damit
diese Häufigkeit
bei $\varphi = 0$ zusam-
mengeschränkt wird,
muss λ/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 unerwar-
tete Winkelverteilung resultiert. Mit $p = m_0 v \sqrt{1 - v^2/c^2}$, $v/c < 1$ ("Mecha-
nik und Wellenlehre" S. 318) und $v \neq 0$ bedeutet dies, dass die Masse
 m_0 gegen unendlich streben muss. Praktisch heißt dies, dass sich

makroskopische Körper nach den Gesetzen der klassischen Mechanik bewegen.

Numerische Beispiele:

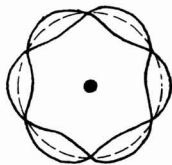
a) Makroskopische Verhältnisse: $m_0 = 1 \text{ gr}$, $v = 1 \text{ cm/sec}$, $s = 1 \text{ cm}$
 Winkelbreite des Hauptmaximums $\Delta\varphi = \frac{2\lambda}{s} = \frac{2h}{m_0 v s} = 1.3 \times 10^{-26}$

b) Atomare Dimensionen: Elektronen mit einer Energie von 54 eV passieren einen Spalt, dessen Breite von der Größenordnung eines Atomdurchmessers ist, $s = 5 \times 10^{-8} \text{ cm}$. Die de Broglie-Wellenlänge beträgt nach S. 62 $\lambda = 1.67 \times 10^{-8} \text{ cm}$, sodass $\Delta\varphi = \frac{2 \times 1.67 \times 10^{-8} \text{ cm}}{5 \times 10^{-8} \text{ cm}} = 0.67$. Obwohl alle Teilchen auf der linken Seite des Spaltes "gleich präpariert" wurden, laufen sie auf der rechten Seite unter ganz verschiedenen Winkeln aus. Man kann nur statistische Angaben machen. Macht man den Teilchenstrom so klein, dass sich in jedem Augenblick nur ein einziges Teilchen auf dem Wege befindet, dann findet man (nach langem Zählen) dieselbe Winkelverteilung $\sin^2 X/X^2$ wie im Falle eines starken Teilchenstromes, wo sich gleichzeitig viele Teilchen auf dem Wege befinden: Die Winkelverteilung kommt nicht durch "Interferenz zwischen verschiedenen Teilchen zustande:

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

Ausblick:

Im ersten wellenmechanischen Modell des Wasserstoffatoms schrieb de Broglie dem Elektron, das den Atomkern "umkreist", eine stehende, den Atomkern umringende Materiewelle zu. Dieses Modell vermochte bereits einige spektroskopische Erscheinungen zu erklären. An dieser Stelle können wir noch nicht darauf eingehen. Wie gelangt man zu den "Brechungsverhältnissen", die die de Broglie-Welle zwingen, den Atomkern zu umringen?



1.6.4. Die Wellenfunktion Ψ

Wir wollen zunächst einmal versuchen, eine de Broglie-Welle explizit limzuschreiben. Eine ebene harmonische Materiewelle, die sich längs der x -Achse fortplant, werde geschrieben als

$$\Psi(x, t) = A e^{i(kx - \omega t)}, \text{ wobei } k = \frac{2\pi}{\lambda}.$$

Mit der Beziehung von de Broglie, $\lambda = \frac{h}{p}$, und mit $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ wird $p = \hbar k$. Da sowohl p als auch k Vektoren sind, kann man auch schreiben

$$\vec{p} = \hbar \vec{k} \quad \text{Dies ist auch eine Schreibweise der de Broglie-Beziehung.}$$

Wir schreiben die Welle zum vorne herein komplex an, meinen dabei aber nicht den Realteil, sondern wirklich die komplexe Funktion. (vgl. "Mechanik und Wellenlehre" S. 221). Die Funktion Ψ ist keine physikalische Messgröße und darf sehr wohl komplex sein. Messbar ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit ("Teilchenhäufigkeit"). Diese muss reell sein. Im Sinne des Satzes von S. 60 postulieren wir:

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

Wir wissen nun, dass wir für k die physikalische Größe $\frac{p}{\hbar}$ einsetzen müssen. Damit stellt sich noch die Frage: Welche physikalische Größe ist für ω einzusetzen? Es ist naheliegend, die für die Photonen gültige Beziehung $E = \hbar\omega$ auf die Materie-

wellen anzuwenden, ähnlich wie die Beziehung $\lambda = \frac{h}{p}$ von den Photonen übernommen wurde. Tatsächlich muss man für die totale Energie eines Materieteilchens $E = \hbar\omega$ schreiben, wobei ω die Frequenz der de Broglie-Welle ist. Damit kann die ebene harmonische Materiewelle wie folgt geschrieben werden

$$\Psi(x, t) = A e^{\frac{i}{\hbar}(px - Et)}$$

, verallgemeinert auf 3 Dimensionen:

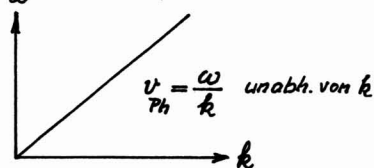
$$\Psi(\vec{r}, t) = A e^{\frac{i}{\hbar}(\vec{p} \cdot \vec{r} - Et)}$$

1.6.5. Wellenpakete

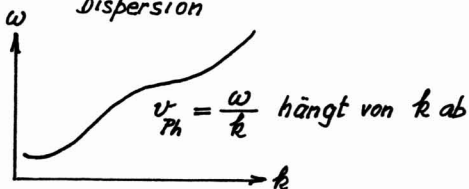
Die ebene harmonische Welle $\Psi(x, t) = A e^{i(kx - \omega t)}$ beschreibt ein Materieteilchen, von dem man nicht weiss, wo es ist; denn die Aufenthaltswahrscheinlichkeit $\Psi^* \Psi = A^2$ ist konstant. Um ein Materieteilchen zu beschreiben, von dem man ungefähr weiss, wo es ist, muss man eine Superposition von vielen harmonischen Wellen hinschreiben, die so beschaffen ist, dass in einem bestimmten Abschnitt der x -Achse konstruktive Interferenz und ausserhalb destruktive Interferenz stattfindet, d.h. eine sog. Wellengruppe. ("Mechanik und Wellenlehre" S. 298/299). In der Quantenmechanik spricht man von Wellenpaketen. Da die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des betrachteten Teilchens innerhalb der Wellengruppe besonders gross ist, darf man die Gruppengeschwindigkeit v_g als Geschwindigkeit des Teilchens interpretieren. Die Gruppengeschwindigkeit v_g unterscheidet sich von der Phasengeschwindigkeit $v_{ph} = \frac{\omega}{k}$, wenn die letztere von der Frequenz abhängt, d.h. wenn Dispersion herrscht ("Mechanik und Wellenlehre" S. 291-300). Im Gegensatz zur Gruppengeschwindigkeit hat die Phasengeschwindigkeit eher nur formale Bedeutung, wie im Abschnitt 1.6.6. erklärt wird.

Man kann die Dispersion durch die Funktion $\omega(k)$ beschreiben:

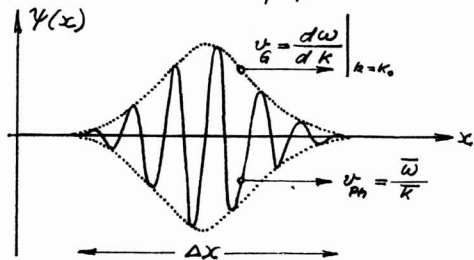
keine Dispersion



Dispersion



Wenn die k -Werte der superponierten Wellen alle in der Nähe desselben Wertes



liegen, dann ändert sich (zum mindesten bei stetigem Verlauf der Funktion $\omega(k)$) die Gestalt der Wellengruppe nicht stark im Laufe der Zeit. Die Wellengruppe läuft mit der Gruppengeschwindigkeit

$$v_G = \left. \frac{d\omega}{dk} \right|_{k=k_0}$$

"Momentaufnahme" einer Wellengruppe, die ein Teilchen darstellt, das sich im Raumgebiet Δx aufhält.

Anmerkung: Selbstverständlich muss man auch Wellengruppen in Betracht ziehen, bei denen sich die k_0 -Werte der superponierten Wellen über einen grösseren Bereich Δk erstrecken. Das Wellenpaket kann dann als Superposition von vielen "Subpaketen" i , die sich mit der ihnen eigenen Gruppengeschwindigkeit $v_{G_i} = \left. \frac{d\omega}{dk} \right|_{k=k_i}$ bewegen, aufgefasst werden. Das Gesamtpaket läuft also auseinander. Wenn seine Breite bei $t=0$ $\Delta x|_0$ beträgt, dann wächst sie in der Zeit t auf

$$\Delta x|_t \approx \Delta x|_0 + \Delta v_G t, \text{ wobei}$$

$\Delta v_G \approx \left(\frac{d^2\omega}{dk^2} \right) \Delta k$. Immerhin kann man auch in diesem Fall einen "Schwerpunkt" des Paketes definieren und ihm eine Gruppengeschwindigkeit $v_G = \left. \frac{d\omega}{dk} \right|_{k=\bar{k}}$ zuschreiben.

1.6.6. Phasengeschwindigkeit und Brechung der Materiewellen.

Bei jeder (harmonischen) Welle ist die Phasengeschwindigkeit gegeben durch $v_{ph} = \lambda \nu = \frac{\omega}{k}$. Diese rein wellenkinematische Beziehung muss auch für Materiewellen gelten. In diesem Falle ist $\lambda = \frac{h}{p}$ (S. 60) und $\nu = \frac{E}{h}$ (S. 70) einzusetzen, sodass $v_{ph} = \frac{E}{p}$. Bezeichnen wir die Teilchengeschwindigkeit mit v und die "Ruhemasse" mit m_0 , dann ist nach "Mechanik und Wellenlehre" S. 318 und 320

$$p = \frac{m_0 v}{\sqrt{1 - v^2/c^2}} \quad \text{und} \quad E = \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}, \quad \text{woraus}$$

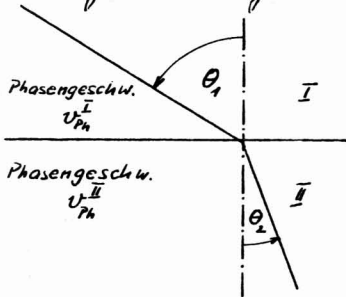
$$\boxed{v_{ph} = \frac{c^2}{v}}$$

Die Phasengeschwindigkeit der Materiewellen ist also umgekehrt proportional zur Teilchengeschwindigkeit! 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 Planck'sche Wirkungsquantum im Ausdruck für v_{ph} nicht vorkommt, ist zu erwarten, dass man mit der Phasengeschwindigkeit Phänomene beschreiben kann, die auch auf Grund der klassischen Mechanik verständlich sind. Vom Wellenstandpunkt aus müssen es Phänomene sein, bei denen die Wellenlänge nicht in Frage; denn diese enthält das Planck'sche 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:

Das Brechungsgesetz kann mit Hilfe des Huygens'schen Prinzips erklärt werden ("Mechanik und Wellenlehre" S. 261). Dieses ist ein rein kinematisches (um nicht gar zu sagen "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_{Ph}^I und v_{Ph}^{II} gilt allgemein



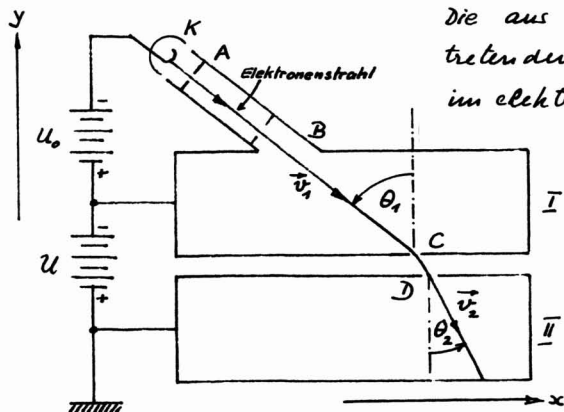
$$\frac{\sin \theta_1}{\sin \theta_2} = \frac{v_{Ph}^I}{v_{Ph}^{II}}$$

Im Falle von Schall- oder elektromagnetischen Wellen sind die Gebiete I und II verschiedene Materialien, deren physikalische Eigenschaften die Phasengeschwindigkeiten bestimmen ($v_{Ph} = \sqrt{\frac{E}{\rho}}$ bei Schall in einem Medium mit dem Elastizitätsmodul E und der Dichte ρ ; $v_{Ph} = \frac{c}{\sqrt{\epsilon \mu}}$ bei elektromagnetischen Wellen in einem Medium mit der Dielektrizitätskonstanten ϵ und der magnetischen Permeabilität μ).

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 auf Grund der klassischen Mechanik durchlaufen würde. Die klassisch berechnete 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 Längendimensionen der Gebiete, in welchem das Kraftfeld eine Ablenkung

des Teilchens bewirkt (vgl. S. 67).

Betrachte die skizzierte Einrichtung. Sie soll in einem evakuierten Gefäß untergebracht sein, damit die Elektronen nicht mit Gas-molekülen zusammenstoßen.



Die aus der Glühkathode K austretenden Elektronen werden im elektrischen Felde zwischen K und A beschleunigt und unter dem Winkel θ_1 bei B in den Metallkanten I eingeschossen. Schon bei niedriger Beschleunigungsspannung U_0 ist die de Broglie Wellenlänge der Elektronen so klein, dass man Beugung an den Blenden der Apparatur vernachlässigen kann (Für $U_0 = 54$ Volt wird nach S. 62 $\lambda = 1.67 \times 10^{-8}$ cm). Damit ist eine klassische Berechnung der Elektronenbahn gerechtfertigt. Das Potential des Kastens I gegen Erde sei $-U$. Im Innern des Kastens I herrscht kein elektrostatisches Feld, wenn wir von der sehr kleinen Ladung im Elektronenstrahl absehen ("Elektrizität und Magnetismus" S. 26/27). Die Elektronen bewegen sich mit der konstanten Geschwindigkeit \vec{v}_1 . Bei C treten sie aus dem Kasten I durch ein Loch aus, und bei D treten sie in den leitenden Kasten II ein, der geerdet ist. In diesem Kasten bewegen sie sich mit der konstanten Geschwindigkeit \vec{v}_2 . Diese unterscheidet sich von \vec{v}_1 ; denn zwischen den beiden Kästen herrscht ein elektrisches Feld, in welchem die Elektronen noch einmal beschleunigt werden. Dieses Feld ist längs y gerichtet, beeinflusst also nur die y -Kom-

ponente der Geschwindigkeit. Die x -Komponente ist in beiden Kästen gleich:

$$v_1 \sin \theta_1 = v_2 \sin \theta_2 \quad \text{also} \quad \frac{\sin \theta_1}{\sin \theta_2} = \frac{v_2}{v_1}$$

Dasselbe Ergebnis wird erhalten, wenn man mit de Broglie Wellen rechnet und in das Brechungsgesetz auf S. 73 die Phasengeschwindigkeit $v_{ph} = \frac{c^2}{v}$ einsetzt:

$$\frac{\sin \theta_1}{\sin \theta_2} = \frac{v_{ph}^I}{v_{ph}^{II}} = \frac{c^2/v_1}{c^2/v_2} = \frac{v_2}{v_1}$$

Diese Übereinstimmung ist ein Indiz dafür, dass die de Broglie'sche Wellenmechanik die klassische Mechanik als Grenzfall einschliesst, nämlich als Grenzfall vernachlässigbarer Beugung (vgl. S. 67/68 und S. 26).

1.6.7. Die Dispersion der de Broglie-Wellen!

Die Anwendung der ursprünglich für die Lichtquanten gefundenen Beziehungen

$$p = \hbar k \quad \text{und} \quad E = \hbar \omega$$

auf Materiewellen war ein sehr kühner Schritt. Wenn die de Broglie Wellen wirklich die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Teilchens liefern sollen, muss eine Gruppengeschwindigkeit v_g herauskommen, die gleich der klassischen Teilchengeschwindigkeit v ist. Tatsächlich hat man Glück gehabt, wie die folgende Rechnung zeigt:

$$\text{Mit } \omega = \frac{E}{\hbar} \quad \text{und} \quad k = \frac{p}{\hbar} \quad \text{wird}$$

$$v_g = \frac{d\omega}{dk} = \frac{d\left(\frac{E}{\hbar}\right)}{d\left(\frac{p}{\hbar}\right)} = \frac{dE}{dp} \quad (1)$$

Tatsächlich ist dE/dp sowohl nicht-relativistisch als auch relativistisch

gleich der Teilchengeschwindigkeit v . Die potentielle Energie hängt nicht explizit vom Impuls p ab und kann weggelassen werden. Nicht-relativistisch ist dann $E = \frac{p^2}{2m}$, $\frac{dE}{dp} = \frac{p}{m} = \frac{mv}{m} = v$.

Für die relativistische Betrachtung gehen wir aus von den Formeln (21) und (24) in "Mechanik und Wellenlehre" S. 318 und 320 :

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

$$p = \frac{m_0 v}{\sqrt{1 - v^2/c^2}} \quad (3)$$

Durch Elimination von v ergibt sich die Funktion $E(p)$:

Die Auflösung von (3) nach v ergibt $v = \frac{cp}{\sqrt{p^2 + m_0^2 c^2}}$ (4). Einsetzen in (2) liefert

$$E = \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1 - \frac{p^2}{p^2 + m_0^2 c^2}}}$$
, woraus durch algebraische Umformung

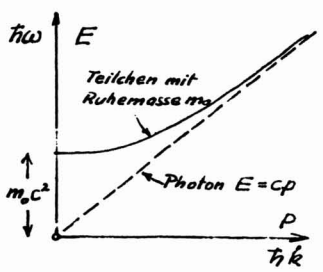
(5) $E = c\sqrt{m_0^2 c^2 + p^2}$. Die Ableitung nach p ergibt die Gruppengeschwindigkeit

$$v_g = \frac{cp}{\sqrt{m_0^2 c^2 + p^2}} = v$$

Die de Broglie'sche Wellenmechanik funktioniert so weit !

Ein wichtiger Unterschied zwischen Materieteilchen und Photonen:

Es ist instruktiv, die Energie-Impuls-Beziehung (5) für Materieteilchen zu vergleichen mit der entsprechenden Beziehung für Photonen, $E = cp$ (nach S. 52).



Das Photon entspricht offensichtlich dem Grenzfall verschwindender Ruhemasse m_0 . E ist proportional zu p , bzw. ω proportional zu k . Die Dispersion des Lichtes im Vakuum verschwindet. Gruppengeschwindigkeit u ! Phasengeschwindigkeit sind gleich der Vakuumlichtgeschwindigkeit c .

lichtgeschwindigkeit c .

1.7. Diskrete Zustände

1.7.1. Diskrete Energiewerte.

Mit der klassischen Theorie nicht verständlich sind viele Phänomene, die darauf hinweisen, dass "atomare Systeme" nicht jede beliebige Energie haben können, sondern dass in vielen Fällen diskrete "Energistufen" existieren. Schon die Planck'sche Interpretation der Wärmestrahlung (S. 20) wies in diese Richtung: Die Energie einer Eigenschwingung der Frequenz ω eines elektromagnetischen "Resonators" (Hohlraum, Schwingkreis) kann nur die diskreten Werte $n h \omega$ haben. Ein Hohlraum ist allerdings nicht ein System von ab-messbaren Dimensionen, und wir gehen zu anderen Beispielen über:

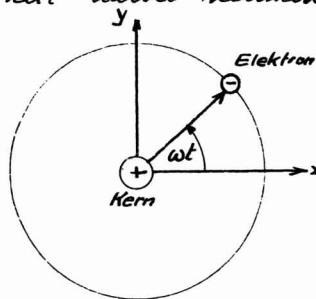
a. Molwärme von Gasen und festen Körpern.

Die Temperaturabhängigkeit der Molwärmern von Gasen und festen Körpern zeigt, dass das Äquipartitionsprinzip (das aus der klassischen Mechanik folgt) nur im Grenzfall hoher Temperaturen gilt, und sonst versagt. Dieses Versagen wird dadurch erklärt, dass die Oszillationsenergie und die Rotationsenergie der Moleküle nicht beliebige, sondern nur diskrete Werte annehmen können ("Wärmelchre" S. 80-82).

b. Die Stabilität der Atome.

Nach der klassischen Theorie dürfte ein Atom gar nicht stabil sein. Betrachte als Beispiel das Wasserstoffatom. Es besteht aus einem Proton, das von einem einzigen Elektron umkreist wird. Der Einfach-

heit halber nehmen wir eine Kreisbahn an. Die Winkelgeschwindigkeit ω werde zunächst als konstant angenommen. Die Coulombanziehung ist verantwortlich für die zum Kern gerichtete Zentripetalbeschleunigung.



Der Kern ist einige Tausendmal schwerer als das Elektron und kann als raumfest betrachtet werden. Dieses System ist offensichtlich ein rotierender elektrischer Dipol ("Elektrizität und Magnetismus" S. 50/51). Die Kreisbewegung kann aufgefasst werden als Superposition einer harmonischen Schwingung längs x mit einer harmonischen Schwingung längs y . Ein oszillierender elektrischer Dipol strahlt elektromagnetische Wellen ab. Die grösste Intensität würde beim skizzierten Atommodell längs der z -Achse abgestrahlt ("Elektrizität und Magnetismus" S. 245). Auf dieser Achse würde man einen rotierenden \vec{E} -Vektor und einen entsprechend rotierenden \vec{B} -Vektor, eine sog. zirkular polarisierte Welle feststellen. Bei Beobachtung längs x wäre die Welle linear polarisiert, etc. Wichtig ist hier nur, dass das System durch Strahlung dauernd Energie verliert. Das Elektron wird "gebremst" und stürzt auf einer Spiralbahn mit zunehmender Umlauffrequenz ω in den Kern. Wenn wir von einem Bahnradius ausgehen, der etwa einem Atomradius entspricht (10^{-8} cm), dann wäre die "Lebensdauer" des Atoms von der Grössenordnung 10^{-8} sec.

Diese Betrachtung ist im Widerspruch mit der Erfahrung: Die Atome sind stabil, und wenn sie strahlen, dann senden sie kein kontinuierliches Spektrum aus, sondern diskrete Frequenzen: Spek-

tralliniert (Demonstration).

Anmerkung: Man könnte hier einwenden, dass das von einem heissen Körper emittierte Spektrum auch von Atomen herrühre und doch kontinuierlich sei. Das kontinuierliche Frequenzspektrum rührt aber nicht von einzelnen Atomen her, sondern von sehr vielen Atomen, die stark miteinander gekoppelt sind.

c. Die Spektrallinien und das Ritz'sche Kombinationsprinzip.

Aus der Tatsache, dass ein Atom bestimmte Frequenzen (Spektrallinien) aussendet, könnte man vielleicht (vorzeitig) schließen, dass es als klassisches lineares Schwingungssystem mit mehreren (vielen) Freiheitsgraden aufgefasst werden könnte ("Mechanik und Wellenlehre" S. 193-205). Diese Hoffnung wird aber sofort zunichte gemacht, indem sogar einfache Atome mit wenigen Freiheitsgraden (z.B. das Wasserstoffatom) sehr viele (∞ viele!) Spektrallinien aussenden.

Als nächsten Schritt zur Rettung der klassischen Mechanik könnte man vielleicht anharmonische Schwingungssysteme in Betracht ziehen. Bei diesen hängen aber die Schwingungsperioden von den Amplituden ab ("Mechanik und Wellenlehre" S. 31, 205-208), sodass man keine scharfen Spektrallinien, sondern eher kontinuierliche Spektren erwarten würde.

Mit klassischen Betrachtungen überhaupt nicht verständlich ist aber eine Gesetzmässigkeit, die von W. Ritz im Jahre 1908 bei der Betrachtung von Atompektren gefunden wurde und heute als Ritz'sches Kombinationsprinzip bezeichnet wird:

Die Frequenz ν jeder Spektrallinie eines Atoms lässt sich darstellen als Differenz zwischen zwei sog. "Spektraltermen" T_i und T_j . Jede Atomsorte hat einen für sie charakteristischen Satz von Termen.

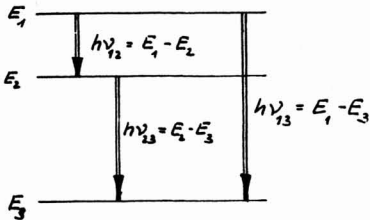
Beispiel: Betrachte ein System von drei Spektraltermen T_1 , T_2 und T_3 . Es lässt folgende drei Frequenzen zu:

$$\nu_{12} = T_1 - T_2, \quad \nu_{13} = T_1 - T_3, \quad \nu_{23} = T_2 - T_3$$

Zwischen den drei Frequenzen muss folgende Beziehung gelten:

$$\nu_{23} = \nu_{13} - \nu_{12} \quad ; \quad \text{denn} \quad T_2 - T_3 \equiv (T_1 - T_3) - (T_1 - T_2) \quad \text{etc.}$$

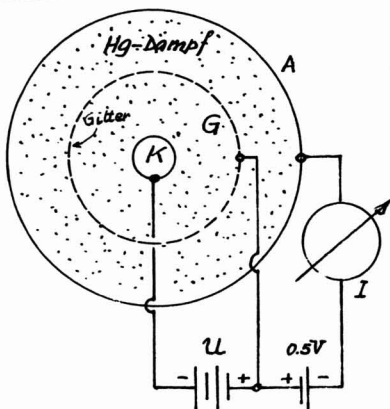
Das Kombinationsprinzip lässt sich leicht deuten. In unserem Beispiel muss man einfach annehmen, dass das System drei diskrete Energieniveaus $E_1 = hT_1$, $E_2 = hT_2$ und $E_3 = hT_3$ hat und unter Emission eines Lichtquants von einem Niveau in ein anderes übergehen kann, wobei die Energie $h\nu$ des Lichtquants der Differenz zwischen den beiden Energieniveaus entspricht.



Anmerkung: In der Literatur wird für die Spektraltermen meistens nicht die Frequenz, sondern die reziproke Wellenlänge geschrieben.

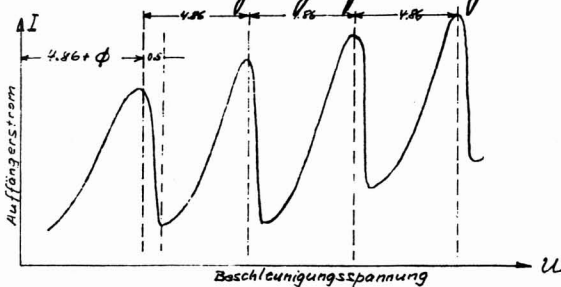
d. Das Experiment von J. Franck und G. Hertz (1914)

Demonstration:



In einer mit Hg-Dampf (von kleinem Druck) gefüllten Röhre werden von der Glühkathode K Elektronen emittiert und im elektrischen Felde zwischen Kathode K und Gitter G beschleunigt. Ausser am Gitter befindet sich die Auffänger Elektrode A, die gegen das Gitter eine negative Spannung von z.B. 0,5 Volt hat.

Man misst nun den Strom I im Auffängerkreis als Funktion der Beschleunigungsspannung U . Das Ergebnis der Messung



ist nebenstehend skizziert. Der Auffängerstrom durchläuft Maxima, die von mehr oder weniger scharfen Abnahmen gefolgt sind, deren Abstand $4,86 \text{ Volt}$

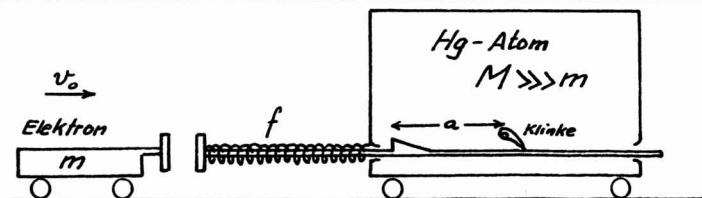
beträgt. Die Interpretation des Resultates ist folgende:

Die beschleunigten Elektronen stoßen mit dem Hg-Atom zusammen. Wenn die kinetische Energie $\frac{1}{2}mv_0^2$ des Elektrons $4,86 \text{ eV}$ übersteigt, werden inelastische Stöße möglich. Es handelt sich dabei um ganz besondere inelastische Stöße: Der Energieverlust des Elektrons beträgt jedes Mal ziemlich genau $4,86 \text{ eV}$. Da das Massenverhältnis der Stosspartner sehr klein ist ($\frac{\text{Elektronenmasse } m}{\text{Masse des Hg-Atoms } M} = 2,9 \times 10^{-6}$), wird nach dem Satz von der Impulserhaltung nur ein sehr kleiner Bruchteil (Größenordnung 10^{-6}) der vom Elektron an das Hg-Atom abgegebenen Energie als kinetische Energie der Translation des Hg-Atoms erscheinen. Fast der ganze Energieverlust des Stosselektrons wird irgendwo in der Elektronenhülle des Hg-Atoms gespeichert. Die kinetische Energie des Elektrons nach dem inelastischen Stoß ist deshalb mit genügender Genauigkeit gegeben durch $\frac{1}{2}mv_1^2 = \frac{1}{2}mv_0^2 - 4,86 \text{ eV}$. (Die Vernachlässigung der thermischen Geschwindigkeit der Hg-Atome und der Geschwindigkeitsverteilung der aus der Kathode austretenden Elektronen ist viel schlimmer als die Approximation $\frac{m}{M} \rightarrow 0$). Wenn die kinetische Energie des Elektrons nach dem Stoß mehr als $0,5 \text{ eV}$ beträgt, so vermag es noch anzulaufen gegen die Gegenspannung von $0,5 \text{ V}$, und trägt zum Auffängerstrom bei. Der erste Abfall des Auffängerstromes wird beginnen bei der Beschleunigungsspannung

nung $U = 4,86 \text{ Volt} + \phi$, wobei $e\phi$ die Austrittsarbeit aus der Kathode bedeutet. Das Elektron wird in diesem Falle gerade noch einen inelastischen Stoß machen können und darnach "still stehen". Bei der Beschleunigungsspannung $U = 4,86 \text{ Volt} + \phi + 0,5 \text{ Volt}$ bleibt nach dem inelastischen Stoß gerade noch genügend Energie, dass es die Gegenspannung überwinden kann, und beim Überschreiten dieser Spannung wird der Strom wieder ansteigen. Bei weiterer Steigerung der Beschleunigungsspannung vermag das Elektron noch einen zweiten, dritten, vierten ... inelastischen Zusammenstoß erleiden. 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.

Das Wesentliche am Experiment ist das folgende: Der Elektronen hülle des Hg-Atoms kann nicht eine beliebige Energie zugeführt werden. In diesem Experiment wird sie vom sog. Grundzustand in einen angeregten Zustand gehoben, dessen Energie um $4,86 \text{ eV}$ höher liegt.

Ein mechanisches Modell zur Veranschaulichung:



Beim Zusammenstoß des (leichten) Wagens m mit dem (sehr schweren) Wagen M kann nur die diskrete Energie $\frac{1}{2} f a^2$ in der Feder gespeichert werden. Es gibt eine kritische Anfangsgeschwindigkeit v_0 , bei der der leichte Wagen nach dem Zusammenstoß still steht.

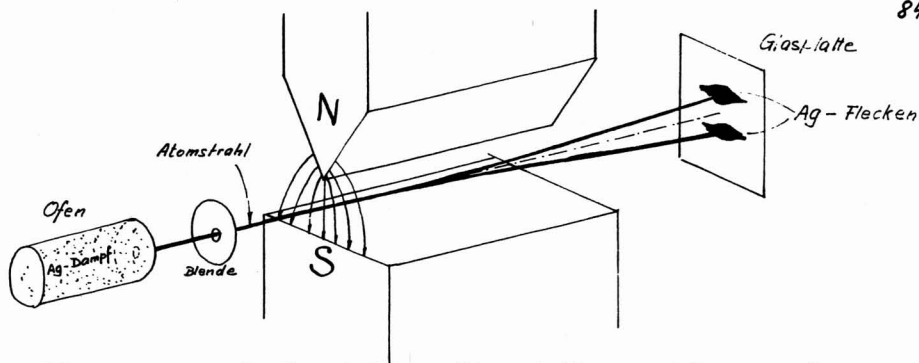
Was geschieht mit der Energie, die in der Elektronen-
hülle des gestossenen Hg-Atoms gespeichert ist?

Die Hg-Atome bleiben nicht lange im angeregten Zustand, sondern fallen innerhalb einer Zeit, die ungefähr 10^{-8} sec beträgt, unter Emission eines Lichtquants der Energie $h\nu = 4,86 \text{ eV}$ in den Grundzustand zurück. Die Wellenlänge des emittierten Lichtes ist gegeben durch $\lambda = \frac{12396}{4.86} \text{ \AA} = 2536 \text{ \AA}$ (sog. Resonanzlinie des Quecksilbers).

Anmerkung: Bei einer systematischen Untersuchung des Franck-Hertz'schen Phänomens (geeignete Wahl der Röhrengeometrie, Variation der Dampfdichte und auch der Gegenspannung) erhält man viel mehr Maxima und Minima der $I(U)$ -Kurve, als auf S. 81 angedeutet sind: Das Hg-Atom hat viele angeregte Zustände. Auch kann es vorkommen, dass ein Atom durch einen ersten Elektronenstoß in ein langlebiges ("metastabiles") Niveau gehoben wird, und, bevor es in den Grundzustand zurückfällt, durch einen zweiten Stoß in ein noch höheres Niveau gehoben wird.

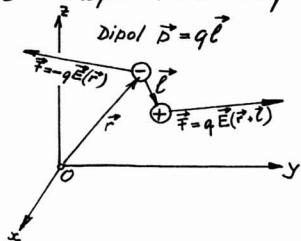
1.7.2. Diskrete Orientierung von Drehimpulsen und magnetischen Momenten.

O. Stern und W. Gerlach führten im Jahre 1922 Experimente durch mit Atomstrahlen. In einer hoch evakuierten Apparatur erzeugten sie einen Ag-Atomstrahl, indem sie aus einem kleinen Ofen durch ein Blenden-system hindurch Ag-Dampf austreten ließen. Dieser Atomstrahl wurde durch ein stark inhomogenes Magnetfeld hindurchgeschickt und dann auf einer Glasplatte aufgefangen. Bei ausgeschaltetem Magnet läuft der Strahl geradeaus, und es ent-



steht ein Silberfleck auf der Glasplatte, welcher der Blenden-
geometrie entspricht. Bei eingeschaltetem Magnet entstehen
zwei Silberflecken: Der Strahl wird in zwei diskrete
Strahlen aufgespaltet.

Wir wollen hier auf vereinfachte Weise plausibel ma-
chen, dass man die Aufspaltung in zwei diskrete Strah-
len mit der klassischen Theorie nicht verstehen kann.
Wir gehen davon aus, dass die Ag-Atome einen Drehim-
puls und ein magnetisches Moment $\vec{\mu}$ besitzen ("Elektrizität und Mag-
netismus" S. 132/133). Es handelt sich um das Spinmoment des
äussersten Elektrons. (den Kernspin wollen wir bei diesen Be-
trachtungen aus dem Spiele lassen, um das Problem
nicht allzusehr zu komplizieren.) Auf einen Dipol $\vec{\mu}$ in
einem inhomogenen Felde \vec{B} wirkt nicht nur ein Dreh-
moment $\vec{M} = \vec{\mu} \times \vec{B}$ ("Elektrizität und Magnetismus" S. 131), sondern
auch eine resultierende Kraft \vec{F}_{res} . Im Falle des elek-
trischen Dipols \vec{p} in einem inhomogenen elektrischen Fel-
de \vec{E} ist dies leicht einzusehen: Infolge des Feldgradienten
wirkt auf das positive Ende des Dipols nicht diesel-
be Kraft wie auf das negative Ende. Die resultierende



Kraft ist die Vektorsumme

$$\vec{F}_{res} = q\vec{E}(\vec{r}+\vec{l}) - q\vec{E}(\vec{r}), \text{ in Komponenten:}$$

$$F_x = q[E_x(\vec{r}+\vec{l}) - E_x(\vec{r})], \text{ und analog}$$

für F_y und F_z .

Nun ist l bei einem atomaren

Dipol sehr klein im Vergleich zur Distanz, innerhalb welcher sich der Vektor \vec{E} wesentlich ändert, sodass man schreiben kann

$$\vec{F}_x = q \vec{l} \cdot \text{grad } E_x = \vec{p} \cdot \text{grad } E_x = p_x \frac{\partial E_x}{\partial x} + p_y \frac{\partial E_x}{\partial y} + p_z \frac{\partial E_x}{\partial z}$$

und analog
$$\vec{F}_y = \vec{p} \cdot \text{grad } E_y = p_x \frac{\partial E_y}{\partial x} + p_y \frac{\partial E_y}{\partial y} + p_z \frac{\partial E_y}{\partial z}$$

$$\vec{F}_z = \vec{p} \cdot \text{grad } E_z = p_x \frac{\partial E_z}{\partial x} + p_y \frac{\partial E_z}{\partial y} + p_z \frac{\partial E_z}{\partial z}$$

In der Stenographie der Vektoranalysis schreibt man

$$\vec{F}_{\text{res}} = (\vec{p} \cdot \text{grad}) \vec{E} \text{ und spricht " } \vec{p} \text{ Vektorgradient } \vec{E} \text{ " .}$$

Dem Vektor \vec{p} wird durch diese Operation der Vektor \vec{F} zugeordnet. Die Zuordnung ist linear, d.h. es handelt sich um einen Tensor zweiter Stufe. Er wird Feldgradient genannt. (Vgl. "Mechanik und Wellenlehre" S. 140/141.)

Da das magnetische Moment in Bezug auf Kraftwirkungen analog zum elektrischen Dipolmoment definiert ist ("Elektrizität und Magnetismus" S. 52 und 131), darf die Formel für die resultierende Kraft auf den magnetischen Fall umgeschrieben werden: $\vec{F}_{\text{res}} = (\vec{\mu} \cdot \text{grad}) \vec{B}$.

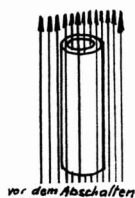
Die Kraft \vec{F}_{res} hängt also von der Orientierung des des Dipols ab. Beim Austritt aus dem Ofen kommen im Atomstrahl alle Orientierungen der magnetischen Momente $\vec{\mu}$ mit gleicher Häufigkeit vor. Im Magnetfeld beginnen die Atome zu präzessieren, denn sie sind wegen ihres Drehimpulses als Kreisel aufzufassen, auf die ein Drehmoment $\vec{\mu} \times \vec{B}$ wirkt ("Mechanik und Wellenlehre" S. 164-166). Die resultierende Kraft \vec{F}_{res} ist über die Präzessionsbewegung zu mitteln bei der Berechnung der Ablenkung des Atoms. (Der Präzessionskegel wird in rund 10^{-10} sec durchlaufen, während die Aufenthaltsdauer der Atome im Magnetfeld bei thermischen Geschwindigkeiten von der Größenordnung 10^{-8} sec ist). Bei ursprünglich zufälliger

Orientierung der magnetischen Momente (und der damit gekoppelten Drehimpulse) würde also nach klassischen Vorstellungen der Atomstrahl im inhomogenen Felde nach allen Seiten auseinanderlaufen. Da das Experiment eine Aufspaltung in zwei diskrete Strahlen zeigt, muss man annehmen, dass das magnetische Moment der Ag-Atome oder der entsprechende Drehimpuls nur zwei Orientierungen einnehmen kann im Magnetfeld.

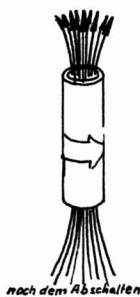
Historische Anmerkung: Stern und Gerlach kamen nicht von ungefähr auf die Idee, dieses Experiment durchzuführen. A. Sommerfeld hatte auf Grund spektroskopischer Daten die "Richtungsquantelung" vorgeschlagen.

1.7.3. Diskrete Werte des magnetischen Flusses.

Fairbank führte im Jahre 1961 folgendes Experiment durch:

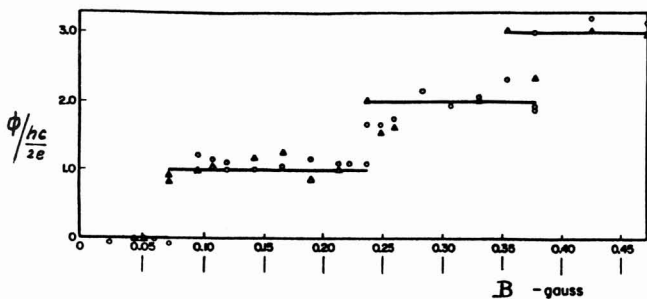


Ein kleiner Hohlzylinder aus Zinn befindet sich in einem Induktionsfeld \vec{B} parallel zu seiner Achse. In diesem Felde wird der Hohlzylinder abgekühlt unter die kritische Temperatur, bei der er supraleitend wird. Dann wird das Feld \vec{B} abgeschaltet. Dadurch wird im Zylinder ein Kreisstrom induziert, der nicht abklingt, da das Material supraleitend geworden ist. Als Folge dieses Dauerstromes existiert ein magnetischer Feldfluss Φ durch den Hohlzylinder hindurch. Wenn man den Supraleiter einfach als Material vom Widerstand null betrachten könnte, dann wäre dieser Fluss Φ gleich dem Fluss des ursprünglichen Feldes durch den Zylinder; denn dieser Fluss muss konstant



sein, weil eine Flussänderung einen unendlich grossen Kreisstrom im Zylinder zur Folge hätte. Im Experiment wurde der Fluss bestimmt, indem eine Induktionsspule über dem Hohlzylinder geschoben und das Zeitintegral der induzierten Spannung gemessen wurde. Das Experiment wurde für sehr viele Werte des ursprünglich angelegten äusseren Feldes \vec{B} durchgeführt. Der nach dem Abschalten des Feldes \vec{B} gemessene Fluss Φ wurde als Funktion der ursprünglichen Feldstärke B aufgetragen. Es zeigte sich, dass Φ nicht proportional ist zu B , sondern nur die diskreten Werte

$$\Phi = n \frac{hc}{2e} \quad \text{mit } n = 0, 1, 2, 3 \dots \text{ annimmt.}$$



Dies bedeutet, dass die Supraleitung ein Quantenphänomen ist, und dass man Supraleiter nicht einfach als Materialien mit verschwindendem elek-

trischem Widerstand auffassen darf.

1.8. Die Heisenberg'sche Unschärferelation

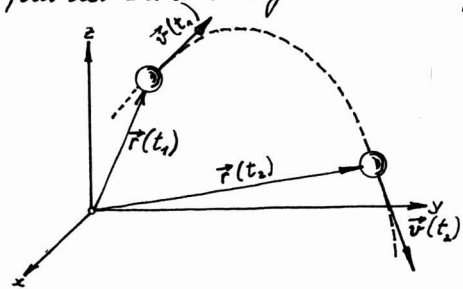
1.8.1. Das Wesen der Unschärferelation

Die Beugung der de Broglie Wellen wurde auf S. 67/68 als Evidenz dafür genommen, dass man im Falle atomarer Teilchen nicht immer genau wissen kann, wohin sie sich bewegen. Man muss sich mit Wahrscheinlichkeitsaussagen begnügen. Die Heisenberg'sche Unschärferelation

umreist die prinzipiellen Grenzen der Genauigkeit der Information, die man über ein Teilchen (bzw. über ein System) haben kann.

Die Bewegung eines makroskopischen Körpers:

Betrachte als Beispiel einen Tennisball, der sich im Gravitationsfeld der Erde bewegt. Es ist experimentell möglich, zu einer mit



grosser Genauigkeit bekannten Zeit t_1 den Ort mit grosser Präzision zu bestimmen, z.B. durch Photographie mit einem sehr kurz dauernden Lichtblitz. Auch der Geschwindigkeitsvektor \vec{v}

kann mit grosser Genauigkeit zur "selben" Zeit bestimmt werden z.B. durch drei Ortsbestimmungen zur Zeit $t_1 - \Delta t$, t_1 und $t_1 + \Delta t$, wobei Δt ein kurzes, genau bekanntes Zeitintervall sein soll. Die Störung der Bahn des Tennisballs durch den Strahlungsdruck ist vernachlässigbar. Wenn Ort und Geschwindigkeit zur Zeit t_1 bekannt sind, kann man mit Hilfe der klassischen Mechanik Ort und Geschwindigkeit für einen beliebigen späteren (oder früheren) Zeitpunkt t_2 berechnen. Es ist auch möglich die Theorie, d.h. die klassische Mechanik zu prüfen, indem man Lage und Geschwindigkeit des Tennisballs im Zeitpunkt t_2 mit den oben beschriebenen Methoden misst. Man findet beim Tennisball sehr gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment und sagt dann: "Die klassische Mechanik ist eine gute Theorie zur Beschreibung der Bewegung eines makroskopischen Körpers."

Die Bewegung atomarer Teilchen:

Die Messung des Ortes und der Geschwindigkeit eines atomaren Teilchens, z.B. eines Elektrons, ist eine viel problematischere Angelegenheit, da der Ablauf der Bewegung stärker gestört wird als im

Fälle makroskopischer Körper. Man könnte nun argumentieren, dass man bei atomaren Teilchen eben nicht messen, sondern nur rechnen sollte. Nehmen wir einmal an, wir hätten eine vollkommene Theorie, welche die Bewegung genau und deterministisch beschreiben könnte, etwa im Sinne der klassischen Mechanik. Eine solche Theorie wäre völlig unnütz; denn es gäbe kein Experiment, auf welches man sie anwenden könnte, und welches sie prüfen würde. Der Bewegungsablauf wird ja nicht nur bei der Bestimmung der Anfangsbedingungen, sondern auch bei der Messung des Bewegungszustandes in einem späteren Zeitpunkt gestört.

Eine Theorie, die man grundsätzlich nicht prüfen kann, ist niemals Gegenstand der Physik. Die klassische Mechanik ist damit nicht immer eine sinnvolle Theorie, wenn es um die Beschreibung der Bewegung atomarer Teilchen geht.

Zusammenfassend kann man sagen:

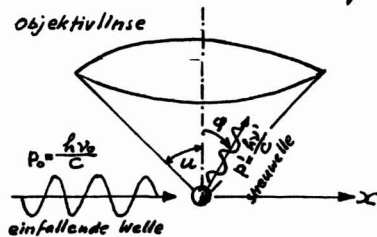
Es gibt eine natürliche Grenze der Präzision der Beobachtungen und der Kleinheit der Störung, die durch die Beobachtung verursacht wird. Diese Grenze liegt in der Natur der Dinge und hat mit der Unzulänglichkeit der Messmethode und der Messapparatur nichts zu tun.

Damit ist dem Beobachter die Stellung eines "deus ex machina" entzogen, und es ist sinnlos, zu fragen, wie sich das atomare Objekt "unbeobachtet" verhält. Es hat nicht an Versuchen gefehlt, diese Einsicht der Physiker auf andere Ebenen der Erkenntnis zu übertragen, z.B. auf die Psychologie.

1.8.2. Gedankenexperimente zur Illustration der Unschärferelation

Messung einer Ortskoordinate eines Elektrons (Niels Bohr 1928)

Die x -Koordinate eines freien Elektrons soll dadurch bestimmt werden, dass man Licht auf das Elektron einstrahlt und mit Hilfe eines Mikroskops feststellt, woher die vom Elektron gestreute Welle kommt.



Die Unbestimmtheit des Ortes ist durch die Abbé'sche Abbildungstheorie gegeben ("Mechanik und Wellenlehre" S. 288-290).

Damit man unterscheiden kann, ob das Elektron bei x oder bei $x + \Delta x$ liegt, muss folgende Bedingung erfüllt sein:

$$\sin u > \frac{\lambda'}{\Delta x}, \text{ also } \Delta x > \frac{\lambda'}{\sin u}$$

λ' bedeutet die Wellenlänge der gestreuten Strahlung.

Was kann man aussagen über den Impuls des Elektrons? Wir nehmen an, dass es einen "deus ex machina" gebe, der weiss, dass das Elektron ursprünglich in Ruhe war, und fragen dann: Was kann der Physiker darüber wissen?

Die experimentelle Anordnung ist so beschaffen, dass Licht der Frequenz ν_0 parallel zur x -Achse einfällt. Damit das Photon gestreut wird, muss es mit dem Elektron zusammenstossen. Da das Elektron frei ist, bleibt der Impuls des Systems Elektron + Photon erhalten. Für die x -Komponente gilt nach der Skizze

$$\frac{h\nu_0}{c} = \frac{h\nu'}{c} \sin \varphi + p_{x,el}$$

Man kann nicht feststellen, durch welche Zone der Linse das Licht hindurchgegangen ist. Wenn man eine Blende anbringen würde, um dies herauszufinden, würde das Auflösungsvermö-

gen des Mikroskops beeinträchtigt. Über den Winkel φ kann man nur sagen, dass er zwischen $-u$ und $+u$ liegen muss. Aus der Impulserhaltung ergibt sich damit ein Spielraum, eine Unbestimmtheit der x -Komponente des Impulses des Elektrons der Grösse

$$\Delta p_{xe} = \frac{2\hbar\nu'}{c} \sin u = \frac{2\hbar \sin u}{\lambda'}$$

Zwischen der Unbestimmtheit Δx des Ortes und der Unbestimmtheit Δp_x des Impulses des betrachteten Teilchens besteht damit der folgende Zusammenhang

$$\Delta x \Delta p_x > 2\hbar$$

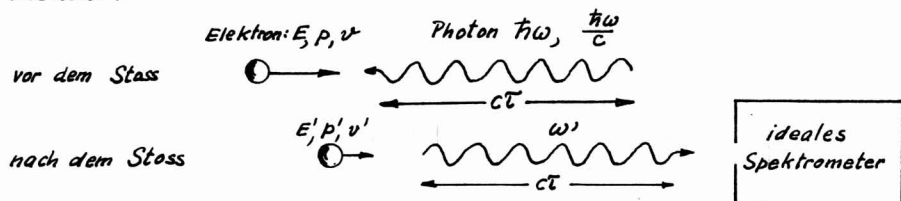
Wenn man die Koordinate x eines Teilchens auf Δx genau misst, wird es demmassen gestört, dass die x -Komponente seines Impulses um Δp_x unbestimmt wird, wobei: $\Delta x \Delta p_x > 2\hbar$ *) . Die Eigenschaften der Messapparatur, nämlich die Apertur des Mikroskops und die Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes, gehen gar nicht ein: Die Unbestimmtheitsbeziehung liegt in der Natur der Dinge.

Messung des Impulses eines Elektrons.

Der Impuls p eines bewegten Elektrons, auf das keine äusseren Kräfte wirken, soll experimentell bestimmt werden auf folgende Weise: Man sendet ihm ein Photon bekannter Energie $\hbar\nu$ entgegen, lässt dieses mit dem Elektron frontal kollidieren und misst die Energie $\hbar\nu'$ des zurückgestreuten Photons. Aus der Energieänderung kann auf den Impuls des Elektrons geschlossen werden. Der *deus ex machina* weiss, dass sich das Elektron längs der x -Achse mit der Geschwindigkeit v bewegt, d.h. Impuls p und Energie E sind ihm genau bekannt. Wir stellen wieder die Frage: Was kann der

*) Wesentlich ist hier nur die Grössenordnung der rechten Seite der Ungleichung; denn die Definition des Auflösungsvermögens eines Mikroskops hat auch einigen Spielraum.

Physiker durch das beschriebene Experiment über das Elektron erfahren? Die Lichtquelle sendet dem Elektron Strahlung der bekannten Frequenz ω entgegen, und die Frequenz ω' der zurückgestreuten Strahlung werde mit einem Spektrometer beliebig hoher Frequenzauflösung*) untersucht.



Nach der Wellenvorstellung können wir das Photon als Wellenung der Länge $c\tau$ (Kohärenzlänge) darstellen, d. h. das Wellensignal dauert eine Zeit τ . Da keine äusseren Kräfte einwirken auf das System Elektron + Photon, bleibt der Impuls erhalten

$$p - \frac{\hbar\omega}{c} = p' + \frac{\hbar\omega'}{c} \quad (1)$$

die Energieerhaltung fordert

$$E + \hbar\omega = E' + \hbar\omega' \quad (2)$$

wobei E und E' die Energie des Photons vor bzw. nach dem Zusammenstoß bedeuten. (Ein aufmerksamer Student bemerkt an dieser Stelle vielleicht, dass (1) und (2) unvollständig sein könnten; denn das Elektron wird gebremst beim Zusammenstoß, und die Bremsstrahlung figuriert nirgends. Hier müssen wir uns auf den Compton-Effekt beziehen: Bei diesem wird das (ursprünglich ruhende) Elektron beim Zusammenstoß mit dem Photon beschleunigt, ohne dass ein entsprechendes Abstrahlungsterm hier zukommt (S. 58). Der hier diskutierte Zusammenstoß kann durch eine Galilei-Transformation auf einen Compton-Stoß am ruhenden Elektron mit $\varphi = 180^\circ$ zurückgeführt werden.)

Es ist leicht einzusehen, dass man mit dem hier beschriebenen

*) Beliebige hohe Frequenzauflösung ist gleichbedeutend mit beliebig hoher Wellenlängenauflösung. Ein Beugungsgitter mit unendlich vielen Furchen wäre ein solcher Apparat ("Mechanik und Wellenlehre" S. 237/238).

Experiment den Impuls p des Elektrons bestimmen kann: ω ist bekannt, ω' wird gemessen, ferner kennt man die Beziehung zwischen Energie und Impuls des Elektrons ($E = \frac{p^2}{2m_0}$ nicht-relativistisch, $E = c\sqrt{m_0^2 c^2 + p^2}$ relativistisch. vgl. Mechanik und Wellenl. S. 320).

Die Unschärfe der Impulsbestimmung

Wir schreiben (2) in der Form $\hbar\omega' = \hbar\omega + E - E'$ und leiten ab nach p :

$$\hbar \frac{\partial \omega'}{\partial p} = \hbar \frac{\partial \omega}{\partial p} + \frac{\partial E}{\partial p} - \frac{\partial E'}{\partial p}$$

ω kann vom Experimentator frei gewählt werden und ist damit völlig unabhängig von p . Also ist $\frac{\partial \omega}{\partial p} = 0$. Ferner ist sowohl nicht-relativistisch, als auch relativistisch $\frac{\partial E}{\partial p} = v$ und $\frac{\partial E'}{\partial p'} = v'$ (S. 74).

Sodass

$$\hbar \frac{\partial \omega'}{\partial p} = v - v' \frac{\partial p'}{\partial p} \quad (3)$$

Nach (1) ist $\frac{\partial p'}{\partial p} = 1 - \frac{\hbar(\frac{\partial \omega}{\partial p} + \frac{\partial \omega'}{\partial p})}{\omega}$, woraus mit (3)

$$v - v' = \hbar \frac{\partial \omega'}{\partial p} \left(1 - \frac{v'}{c}\right)$$

Um den Rechenaufwand zu reduzieren, nehmen wir an, dass sich das Elektron vor dem Stoss mit nichtrelativistischer Geschwindigkeit bewege ($v/c \ll 1$), und dass die Wellenlänge des verwendeten Lichtes gross sei im Verhältnis zur Compton-Wellenlänge des Elektrons. Das Elektron hat dann auch nach dem Stoss eine nichtrelativistische Geschwindigkeit, d.h. $v'/c \ll 1$. Damit wird

$$v - v' \approx \hbar \frac{\partial \omega'}{\partial p} \quad (4)$$

Eine kleine Unschärfe $\Delta\omega'$ in der Frequenzbestimmung des rückgestreuten Lichtes hätte eine Unschärfe der Bestimmung des Impulses des Elektrons zur Folge, für die mathematisch gilt

$$\Delta\omega' \approx \frac{\partial \omega'}{\partial p} \Delta p, \text{ sodass mit (4)}$$

$$v - v' \approx \hbar \frac{\Delta\omega'}{\Delta p}$$

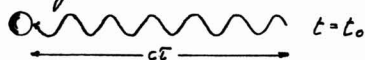
Für $\Delta\omega'$ ist die Unschärfe der Frequenzmessung einzusetzen.

Da wir ein ideales Spektrometer vorausgesetzt haben, kann $\Delta\omega'$ nur durch das Lichtsignal bedingt sein. Nach "Mechanik und Wellenlehre" S. 214/215 ist die Breite des Spektrums bei einer Dauer $2\bar{\tau}$ des Lichtsignals ungefähr gegeben durch $\Delta\omega' = \frac{2\pi}{\bar{\tau}}$. Bei der hier angenommenen Dauer $\bar{\tau}$ ist $\Delta\omega' = \frac{4\pi}{\bar{\tau}}$ einzusetzen, sodass man für die Unschärfe der Impulsmessung schreiben kann

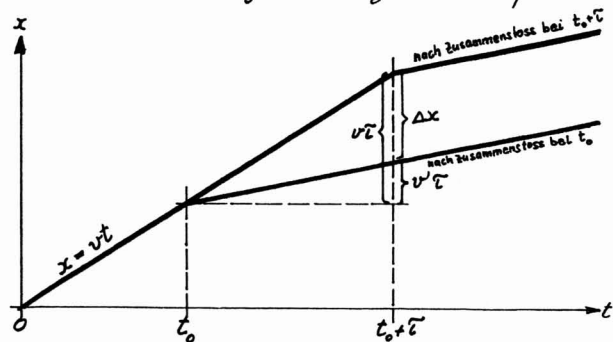
$$\Delta p \approx \frac{4\pi \hbar}{\bar{\tau}(v-v')} = \frac{2\hbar}{\bar{\tau}(v-v')} \quad (5)$$

die Unschärfe des Ortes

Zur Zeit $t = t_0$ sei die Front des Wellenzuges, der das mit dem Elektron kollidierende Photon darstellt, gerade beim Elektron angekommen:



Wann findet die Compton-Kollision statt? Das Photon sitzt irgendwo im Wellenzug. Da die Geschwindigkeit des Elektrons voraussetzungs-gemäss klein sein soll im Vergleich zur Lichtgeschwindigkeit, kann man sagen, dass der Zusammenstoß irgendwann im Zeitintervall zwischen t_0 und $t_0 + \bar{\tau}$ stattfinden wird. Die Unschärfe



des Ortes muss zu einer Zeit betrachtet werden, bei der wir sicher sind, dass der Zusammenstoß zwischen Photon und Elektron stattgefunden hat, d. h. bei $t \geq t_0 + \bar{\tau}$.

Für die beiden Grenzfälle, Zusammenstoß zur Zeit t_0 bzw. Zusammenstoß zur Zeit $t_0 + \bar{\tau}$, liegen die Orte des Elektrons um eine Strecke Δx auseinander, wobei gemäss der obigen Skizze $\Delta x = (v - v')\bar{\tau}$.

Aus Gleichung (5) folgt dann

$$\Delta x \Delta p \approx 2\hbar \quad (6)$$

Wenn man den Impuls eines Teilchens auf Δp genau bestimmt,

sind es demmassen gestört, dass man den Ort der Impulsmessung nur mit einer Unschärfe Δx angeben kann, die gegeben ist durch $\Delta x \Delta p \approx 2h$. Wenn das Spektrometer nicht ideal ist, d. h. nur ein begrenztes Auflösungsvermögen hat, ist $\Delta \omega' > \frac{4\pi}{\tau}$ und

$$\Delta x \Delta p > 2h \quad (7)$$

Die Eigenschaften der Messapparatur, nämlich die Kohärenzlänge $c\tau$ des verwendeten Lichtes und das Auflösungsvermögen des Spektrometers, gehen wieder nicht ein (vgl. S. 91). Die Gleichung (6) stellt offenbar eine minimale Unschärfe dar, die erreicht wird bei idealer Instrumentierung.

In den bisherigen Betrachtungen haben wir die Unschärfen ziemlich roh definiert. Durch sorgfältigere mathematische Behandlung kommt man zum Schluss, dass die untere Schranke nicht bei $2h$ sondern bei $\frac{1}{2}h$ liegt:

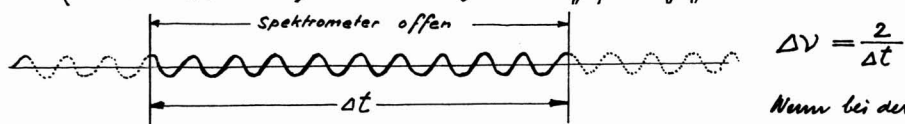
$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{1}{2}h$$

Dies ist eine Formulierung der Heisenberg'schen Unschärferelation

Die Unschärfe der Messung der Energie.

Als Beispiel betrachten wir die Messung der Energie von Lichtquanten. Die Beziehung $E = h\nu$ (S. 33) erlaubt, die Energiemessung auf eine Frequenz- oder Wellenlängenmessung zurückzuführen. Wir nehmen zunächst an, dass ein Spektrometer mit beliebig grossem Auflösungsvermögen zur Verfügung stehe. Neben der Energie interessiert uns auch der Zeitpunkt der Messung. Es ist indessen unmöglich, eine Messung in unendlich kurzer Zeit durchzuführen. Man muss also ein Zeitintervall Δt ins Auge fassen. Wir können uns vorstellen, dass ein Photoverschluss vor das Spektrometer gesetzt und während eines Zeitintervalls Δt geöffnet wird. Wenn man Glück hat, überlappt die Öffnungszeit mit dem Durchgang eines Wellenzuges. Wenn die Dauer τ des Lichtsignals grösser ist als die

Öffnungszeit Δt , gelangt im günstigsten Falle eine abgehackte Cosinus-schwingung der Dauer Δt in das Spektrometer. Dessen Frequenzspektrum hat (nach S. 94 oben) eine Breite, die ungefähr gegeben ist durch



Wenn bei der Messung einer Frequenz ν nur eine begrenzte Zeitspanne Δt zur Verfügung steht, gilt für die Unschärfe $\Delta \nu$ der Messung (bei der Verwendung eines idealen Spektrometers) die Beziehung $\Delta \nu \Delta t \approx 2$. Mit $E = h\nu$ wird damit $\Delta E \Delta t \approx 2h$. Auch dies ist eine Form der Heisenberg'schen Unschärferelation. Berücksichtigt man, dass es keine idealen Spektrometer gibt, muss man schreiben $\Delta E \Delta t > 2h$. Eine sorgfältigere Betrachtung würde zeigen, dass die untere Grenze der Unschärfe etwas tiefer liegt als $2h$:

$$\Delta E \Delta t \geq \frac{1}{2} \hbar$$

Diese Beziehung gilt nicht nur für Lichtquanten, sondern ganz allgemein.

Anmerkung: Die obige Formulierung der Heisenberg'schen Unschärferelation unterscheidet sich konzeptionell von der Formulierung auf S. 95: Wenn man schreibt $\Delta x \Delta p_x \geq \frac{1}{2} \hbar$, dann ist die Meinung, dass die Ortskoordinate x und die Impulskomponente p_x nicht gleichzeitig genau bekannt sein können. Die Formulierung $\Delta E \Delta t \geq \frac{1}{2} \hbar$ hat mit Gleichzeitigkeit nichts zu tun. Sie bedeutet: Wenn man eine Energie auf ΔE genau messen will, muss man mindestens während einer Zeitspanne Δt messen können. Dieser konzeptionelle Unterschied wird verschleiert, wenn man die zweite Formulierung aus der ersten durch die folgende Jongliererei "herleitet":

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{1}{2} \hbar ; \text{ mit } \Delta x = v \Delta t \text{ und } \Delta p = m \Delta v \text{ wird}$$

$$m v \Delta v \Delta t \geq \frac{1}{2} \hbar . \text{ Aus } E = \frac{1}{2} m v^2 \text{ folgt } \Delta E = m v \Delta v, \text{ sodass}$$

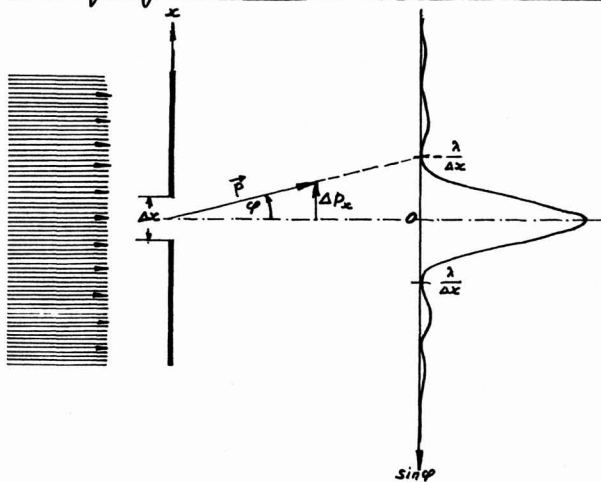
$$\Delta E \Delta t \geq \frac{1}{2} \hbar .$$

Weitere Gedankenexperimente zur Unschärferelation findet man im Büchlein von Niels Bohr: "Atomphysik und menschliche Erkenntnis".

1.8.3. de Broglie-Wellen und Unschärferelation.

Wir wollen nun zeigen, dass die Heisenberg'sche Unschärferelation sozusagen automatisch berücksichtigt wird, wenn man mit de Broglie Wellen rechnet.

a. Beugung einer Materiewelle an einem Spalt.



Aus dem Teilchenstrom, der von links auf die Ebene des Spaltes der Breite Δx auffällt, werden durch den Spalt selber Teilchen ausgesendet, deren x -Koordinate auf Δx genau bekannt ist. Vor der Selektion, d. h. auf der linken Seite des Spaltes

kennt man die x -Koordinate der Teilchen nicht, $\Delta x = \infty$. Dafür ist die x -Komponente des Impulses genau bekannt; sie verschwindet. Also ist $\Delta p_x = 0$. Nach der Selektion, d. h. auf der rechten Seite des Spaltes, gibt es Teilchen, die unter einem nicht verschwindenden Winkel φ auslaufen, also eine x -Komponente des Impulses haben. Die Wahrscheinlichkeitsverteilung ergibt sich aus der Beugung der de Broglie Welle. Weitans die meisten Teilchen fallen in den Winkelbereich $-\frac{\lambda}{\Delta x} < \sin \varphi < +\frac{\lambda}{\Delta x}$. Damit kann die in der Skizze eingezeichnete Grösse Δp_x als Unschärfe der x -Komponente des Impulses aufgefasst werden. Aus der Skizze folgt

$$\frac{\Delta p_x}{p} = \frac{\lambda}{\Delta x}, \text{ und mit der de Broglie-Beziehung } \lambda = \frac{h}{p} \text{ wird}$$

$\Delta p_x \Delta x = h$. Berücksichtigt man, dass auch einige Teilchen in die Nebenmaxima fallen, wird man schreiben

$$\Delta p_x \Delta x > h$$

Dies ist im Einklang mit der Heisenberg'schen Unschärferelation. Ob auf der rechten Seite $2\hbar$, \hbar oder der Minimalwert $\frac{1}{2}\hbar$ steht, ist insofern unwesentlich, als die Definition der Unschärfe Δp_x etwas willkürlich ist. Wichtig ist nur die Größenordnung.

b. Unschärfe des Ortes als Länge eines Wellenpaketes

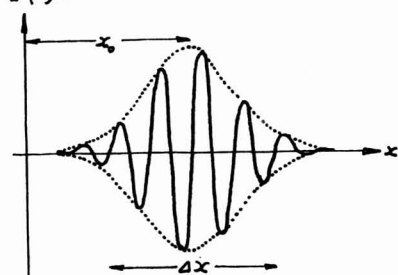
Auf S. 70/71 wurde plausibel gemacht, dass es sinnvoll ist, ein laufendes Teilchen, dessen Ortskoordinate in gewissen Grenzen bekannt ist, durch eine Wellengruppe, d.h. eine Superposition von vielen harmonischen Wellen zu beschreiben. Wenn wir ein "Auseinanderfließen" der Wellengruppe in Kauf nehmen, ist es nicht notwendig, dass die Wellenzahlen k der superponierten Wellen auf ein sehr kleines Intervall beschränkt werden (vgl. S. 71). Wir schreiben eine Superposition in der Form

$$\Psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} A(k) e^{i(kx - \omega t)} dk,$$

und betrachten dieses Wellenpaket der Einfachheit halber in einem bestimmten Zeitpunkt, z.B. bei $t=0$:

$$\Psi(x, 0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} A(k) e^{ikx} dk$$

$\Psi(x, 0)$

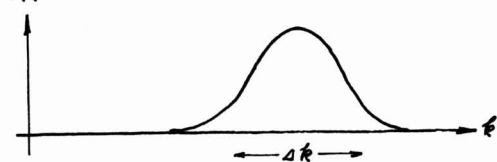


Dieses Integral stellt ein Teilchen dar, das sich zur Zeit $t=0$ in der Gegend um x_0 befindet und dessen Ortsunschärfe etwa Δx beträgt. Die Funktionen $A(k)$ und $\Psi(x, 0)$ sind offenbar Fouriertransformierte, ganz analog zu den Funktionen $A(\omega)$ und $f(t)$, die in "Mechanik und Wellenlehre" auf S.

213-217 betrachtet wurden. Die Fourier-Umkehr des Wellenpaketes ist also

$$A(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi(x, 0) e^{-ikx} dx$$

$A(k)$



Die Breite Δk des Spektrums $A(k)$ ergibt sich sofort aus der Analogie zur Beziehung zwischen den Funktionen $A(\omega)$ und $f(t)$. Zwischen der

"Breite" Δt von $f(t)$ und der Breite $\Delta \omega$ des Spektrums $A(\omega)$ fanden wir die größenordnungsmässige Beziehung $\Delta t \Delta \omega \approx 4\pi$. Die Übertragung dieses Ergebnis-

ses auf das Fourier-Paar $A(k) \leftrightarrow \Psi(x, 0)$ liefert $\Delta x \Delta k \approx 4\pi$. Bei Materiewellen gilt die de Broglie-Beziehung $p = \hbar k$ (S. 69), sodass $\Delta p = \hbar \Delta k$ und $\Delta x \Delta p \approx 2\hbar$, was wiederum bestätigt, dass die Heisenberg'sche Unschärferelation "automatisch" berücksichtigt wird, wenn man den Formalismus der Materiewellen anwendet.

Es ist nicht erstaunlich, dass dasselbe Ergebnis herauskommt, wie es aus der Beugung am Spalt hergeleitet wurde: Man kann auch die Beugung als Fourier-Transformation auffassen, wie in "Mechanik und Wellenlehre" auf S. 285-287 am Beispiel der Beugung an einem Gitter gezeigt wurde. In beiden Beispielen kommt man mit derselben Mathematik aus (Fourier-Transformation) und die einzige physikalische Beziehung, die eingeleitet ist, ist die de Broglie Beziehung $p = \hbar k$.

2. Zum Formalismus der Quantenmechanik.

Die Quantenmechanik ist eine Theorie, die die Heisenberg'sche Unschärferelation konsequent berücksichtigt. Sie kann auf verschiedene Weisen formuliert werden. In dieser Vorlesung wählen wir die Sprache der de Broglie-Wellen, die sog. "Wellenmechanik", da sie für den Anfänger, der von der Seite der Naturbeobachtung herkommt, am anschaulichsten ist. Zur Einführung des Formalismus betrachten wir zunächst ein Teilchen (Massenpunkt) mit einem einzigen Freiheitsgrad. Die Bewegung sei durch die Ortskoordinate x und den entsprechenden Impuls p beschrieben. Der Übergang zu Systemen mit mehreren Freiheitsgraden und zu kanonisch konjugierten Variablen q_k und p_k bereitet keine Schwierigkeiten.

2.1. Die Postulate der Wellenmechanik.

Der Formalismus der Quantenmechanik ist auf wenigen Postulaten aufgebaut. Diese Postulate sind keine Naturgesetze, sondern Annahmen, die allein durch ihren Erfolg gerechtfertigt sind.

2.1.1. Erstes Postulat: Wellenfunktionen.

Zu einem Teilchen (Massenpunkt) gehört eine eindeutige, quadratisch integrierbare, im allgemeinen komplexe Wellenfunktion $\Psi(x, t)$. Sie beschreibt den Zustand des Teilchens.

$\Psi^*(x, t) \Psi(x, t) dx$ ist die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen zur Zeit t zwischen x und $x+dx$ anzutreffen.

Da die Wellenfunktion quadratisch integrierbar sein soll, kann sie normiert werden. Die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen zur Zeit t irgendwo auf der x -Achse (d.h. im ersten oder im zweiten oder im dritten Abschnitt oder ... im n -ten Abschnitt dx ...) anzutreffen, ist die Summe der einzelnen Wahrscheinlichkeiten:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^*(x, t) \Psi(x, t) dx = 1 \quad (\text{Gewissheit}).$$

Die Zeit t kann hier als Parameter aufgefasst werden.

Folgerungen aus dem ersten Postulat.

Der Erwartungswert einer Funktion $f(x, t)$, die sich auf das Teilchen bezieht, ist für einen gegebenen Zeitpunkt t nach den Regeln der Wahrscheinlichkeitsrechnung gegeben durch

$$\langle f(x, t) \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \underbrace{f(x, t)}_{\text{Funktionswert}} \underbrace{\Psi^*(x, t) \Psi(x, t) dx}_{\text{Wahrscheinlichkeit für das Auftreten des Funktionswertes}}$$

Aus Gründen, die später klar werden, schreibt man dieses Integral in einer symmetrischen Form:

$$\langle f(x, t) \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^*(x, t) f(x, t) \Psi(x, t) dx$$

Beispiele für die Funktion $f(x, t)$ sind die Lagekoordinate $x(t)$ des Teilchens und seine potentielle Energie $V(x, t)$.

Eine äquivalente Darstellung der Wellenmechanik

Anstelle der Ortskoordinate x kann der entsprechende Impuls p als Variable eingeführt werden: Man postuliert eine andere, 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 $p+dp$ hat.

Auch diese Wellenfunktion ist normierbar. Der Erwartungswert einer Funktion $g(p, t)$, die sich auf das Teilchen bezieht, ist für einen festen Wert des Parameters t gegeben durch

$$\langle g(p, t) \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi^*(p, t) g(p, t) \Phi(p, t) dp$$

Beispiele für die Funktion $g(p, t)$ sind der Impuls $p(t)$ des Teilchens und seine kinetische Energie $E_{kin} = \frac{1}{2m} p^2$

Wichtige Anmerkung: Der Erwartungswert einer Funktion $F(x, p, t)$ der Ortskoordinate x und der entsprechenden Impulskoordinate p kann an dieser Stelle noch nicht hingeschrieben werden; denn nach der Heisenberg'schen Unschärferelation können Ort x und Impulskomponente p_x nicht gleichzeitig scharf bekannt sein.

2.1.2. Zweites Postulat: Die Unschärferelation

Auf S. 98/99 wurde roh skizziert, wie die Heisenberg'sche Unschärferelation im de Broglie'schen Wellenpaket enthalten ist. Dabei vereinfachten wir die Betrachtung, indem wir den Zeitpunkt $t=0$ annahmenv. Dieselbe Vereinfachung ergibt sich, wenn man ein Teilchen mit konstanter Gesamtenergie $E = \hbar\omega$ annimmt, ein Teilchen, das sich in einem zeitlich konstanten Potentialfeld bewegt. Für das Wellenpaket schreiben wir

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

Der Faktor $e^{-i\omega t}$ ist unwesentlich, da es in der Physik immer auf $\Psi^* \Psi$ ankommt (S. 69, 100). Wir schleppen ihn nicht mit und schreiben

$$\Psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} A(k) e^{ikx} dk, \text{ und für die Fourierumkehr}$$

$$A(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi(x) e^{-ikx} dx$$

Megen der de Broglie'schen Beziehung $p = \hbar k$ (S. 69) besteht ein sehr enger Zusammenhang zwischen $A(k)$ und der Wellenfunktion $\Phi(p)$: $A(k)$ ist proportional zur Amplitude des Summanden mit der Wellenzahl k im Wellenpaket, und damit auch proportional zur Amplitude des Anteils, der einem Impuls $p = \hbar k$ entspricht, d.h. proportional zu $\Phi(p)$. $\Psi(x)$ und $\Phi(p)$ sind damit auch durch eine Fouriertransformation verbunden. Wir schreiben sie möglichst symmetrisch ("Mechanik und Wellenlehre" S. 213):

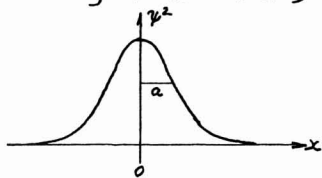
$$\Psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi(p) e^{\frac{i}{\hbar} px} dp$$

$$\Phi(p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi(x) e^{-\frac{i}{\hbar} px} dx$$

Wir erheben diese Beziehung zum Postulat: Damit ist sowohl die de Broglie-Relation als auch die Heisenberg'sche Unschärferelation in den Formalismus eingebaut:

Anschauliches Beispiel.

Betrachte eine reelle Wellenfunktion $\Psi(x)$, die so beschaffen sei, dass die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Teilchens, d.h. $\Psi^2(x)$, eine Gauss'sche Verteilung ist:



$$\Psi^2(x) = \frac{1}{a\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{x^2}{2a^2}}$$

Diese Funktion ist normiert, indem $\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^2(x) dx = 1$. Sie stellt ein Teilchen dar, das sich in der Gegend um $x=0$ herum aufhält. Es ist $\langle x \rangle = 0$.

Wir führen nun eine präzise Definition der Unschärfe Δx des Ortes ein, indem wir schreiben

$$(\Delta x)^2 = \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle. \text{ Mit } \langle x \rangle = 0 \text{ wird } (\Delta x)^2 = \langle x^2 \rangle$$

da nun $\Psi^2(x) dx$ die Wahrscheinlichkeit ist, dass man das Teilchen zwischen x und $x+dx$ antrifft, wird nach den elementaren Regeln der Wahrscheinlichkeitsrechnung (vgl. "Wärmelehre" S. 11)

$$\langle x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 \Psi^2(x) dx$$

Für die oben angeschriebene Gauss'sche Verteilung ist dieses Integral gleich dem Parameter a^2 . (Vgl. "Wärmelehre" S. 18.) Als Unschärfe des Ortes erhält man also

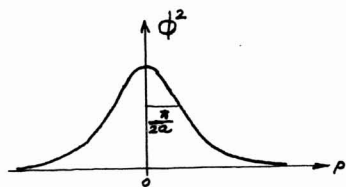
$$\boxed{\Delta x = a}$$

Mit Hilfe der Fouriertransformation gelangen wir nun von $\Psi(x)$ zu $\phi(p)$:

$$\Psi(x) = \frac{1}{\sqrt{a\sqrt{2\pi}}} e^{-\frac{x^2}{4a^2}} \rightarrow \phi(p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \cdot \frac{1}{\sqrt{a\sqrt{2\pi}}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{x^2}{4a^2}} e^{-ipx/\hbar} dx$$

die Ausführung der Integration liefert

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



die Unschärfe des Impulses definiert man analog zur Unschärfe des Ortes :

$$(\Delta p)^2 = \langle (p - \langle p \rangle)^2 \rangle$$

wobei im Beispiel $\langle p \rangle = 0$, sodass $(\Delta p)^2 = \langle p^2 \rangle$. Nun ist

$$\langle p^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} p^2 \phi^2(p) dp \quad \text{Da hier } \phi^2(p)$$

auch eine normierte Gauss'sche Verteilung ist, kann man $\langle p^2 \rangle$ ohne Rechnung hinschreiben :

$$\langle p^2 \rangle = \frac{\hbar^2}{4a^2} \quad \text{Damit ist die Unschärfe des Impulses}$$

$$\Delta p = \frac{\hbar}{2a}$$

und

$$\Delta x \Delta p = \frac{1}{2} \hbar$$

Die Gauss'sche Wahrscheinlichkeitsverteilung führt gerade auf die minimale Unschärfe (vgl. S. 95).

Verallgemeinerung auf den dreidimensionalen Raum:

Der Faktor $\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} = \hbar^{-1/2}$ in der Fouriertransformation S. 102 ist bei der Beschreibung eines Teilchens im dreidimensionalen Raum zu ersetzen durch $\hbar^{-3/2}$.

Es ist dann z.B.

$$\psi(x, y, z) = \hbar^{-3/2} \iiint_{-\infty}^{+\infty} \phi(p_x, p_y, p_z) e^{i\vec{p} \cdot \vec{r} / \hbar} dp_x dp_y dp_z$$

Analog geht die weitere Verallgemeinerung auf ein System mit n Freiheitsgraden. Der Faktor vor dem Integral ist dann $\hbar^{-n/2}$, und im Integral sind die kanonischen Koordinaten q_j und p_j einzusetzen. Das Wellenpaket verliert dann die anschauliche Bedeutung, die es bei einem Teilchen noch hat, und man ist ganz dem Formalismus ausgeliefert.

2.1.3. Operatoren

Der Erwartungswert des Impulses in der Ortsraumdarstellung.

Wenn wir den Zustand eines Teilchens durch die Wellenfunktion $\Phi(p)$ im Impulsraum beschreiben,^{*)} ist die Berechnung des Erwartungswertes des Impulses unproblematisch. Nach S. 101 ist

$$\langle p \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi^*(p) p \Phi(p) dp \quad (1)$$

Nicht ganz so einfach ist das Problem, wenn der Zustand des Teilchens durch die Wellenfunktion $\Psi(x)$ im Ortsraum beschrieben wird. Wenn man schreibt

$$\langle p \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^*(x) p \Psi(x) dx, \text{ so impliziert man, dass } p \text{ als Funktion von } x \text{ aufzufassen ist. (Wie soll man das Integral sonst ausrechnen?) Damit verstößt man aber gegen die Heisenberg'sche Unschärferelation, die aussagt, dass } x \text{ und } p \text{ nicht gleichzeitig scharf bekannt sein können. Offenbar muss man von der Impulsraumdarstellung ausgehen und dann über die Fouriertransformation im zweiten Postulat (S.102) auf die Ortsraumdarstellung übergehen. Im ersten Schritt setzen wir für } \Phi(p) \text{ in (1) die Fouriertransformierte ein}$$

$$\langle p \rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi^*(p) p \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi(x) e^{-ipx/\hbar} dx dp$$

Das Integral über x wird nach der Methode der partiellen Integration berechnet: $\int uv' dx = uv - \int u'v dx$, wobei $u(x) = \Psi(x)$ und $v'(x) = e^{-ipx/\hbar}$, sodass

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi(x) e^{-ipx/\hbar} dx = -\Psi(x) \frac{\hbar}{ip} e^{-ipx/\hbar} \Big|_{-\infty}^{+\infty} + \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial \Psi(x)}{\partial x} \frac{\hbar}{ip} e^{-ipx/\hbar} dx$$

Bei physikalischen Problemen treten nur Wellenfunktionen auf, die quadra-

^{*)} Die Zeit ist bei diesen Betrachtungen ein Parameter. Es ist nicht notwendig, ihn hinzuschreiben.

tisch integrierbar sind (normierbar) und somit im unendlich Fernen verschwinden.^{*)} Damit verschwindet der erste Summand, und es bleibt

$$\langle p \rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \iint_{(p)(x)} \Phi^*(p) \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi(x)}{\partial x} e^{-ipx/\hbar} dp dx$$

Nach S. 102 ist $\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi^*(p) e^{-ipx/\hbar} dp = \Psi^*(x)$, sodass

$$\langle p \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^*(x) \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi(x)}{\partial x} dx \quad (2)$$

Die "naïve Formel" $\langle p \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^*(x) p \Psi(x) dx$ ist falsch.

In der Ortsraumdarstellung $\Psi(x)$ wird der Erwartungswert des Impulses p berechnet, indem man in der naïven Formel den Impuls p ersetzt durch den Impulsoperator $\hat{p} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}$.

Der Erwartungswert der Ortskoordinate in der Impulsraumdarstellung.

Man geht analog vor wie oben und findet in der Impulsraumdarstellung

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi^*(p) \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Phi(p)}{\partial p} dp \quad (3)$$

Die "naïve Formel" $\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi^*(p) x \Phi(p) dp$ ist falsch.

In der Impulsraumdarstellung $\Phi(p)$ wird der Erwartungswert der Ortskoordinate x berechnet, indem man in der naïven Formel die Ortskoordinate x ersetzt durch den Ortsoperator $\hat{x} = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial p}$.

In der Ortsraumdarstellung ist der Ortsoperator trivialerweise der Faktor x , und in der Impulsraumdarstellung ist der Impulsoperator trivialerweise der Faktor p . Die Erwar-

^{*)} Die auf S. 69 hingewiesene ebene harmonische Materiewelle ist eine rein akademische, unphysikalische Konstruktion.

Erwartungswerte für Ort und Impuls können damit wie folgt geschrieben werden:

$$\begin{aligned} \langle p \rangle &= \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x) \hat{p} \psi(x) dx \\ \langle x \rangle &= \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x) x \psi(x) dx \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle p \rangle &= \int_{-\infty}^{+\infty} \phi^*(p) p \phi(p) dp \\ \langle x \rangle &= \int_{-\infty}^{+\infty} \phi^*(p) \hat{x} \phi(p) dp \end{aligned}$$

Die Operatoren wirken auf die nachfolgende Funktion. Wie die Herleitung zeigt, hat man sich bei der Anwendung der Operatoren an die auf S. 101 eingeführte Reihenfolge der Faktoren zu halten.

Der Erwartungswert von Potenzen von p und von x

Die oben durchgeführte Berechnung des Erwartungswertes des Impulses lässt sich leicht auf ganzzahlige Potenzen von p erweitern. Man findet

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

und analog

$$\langle x^n \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \phi^*(p) \left(-\frac{\hbar}{i} \right)^n \frac{\partial^n}{\partial p^n} \phi(p) dp$$

Damit sind wir auch in der Lage, den Erwartungswert von Polynomen in x oder in p auszurechnen. Weiter reicht es indessen noch nicht.

2.1.4. Beispiele von Operatoren in der Ortsraumdarstellung.

In dieser Vorlesung werden wir fast ausschliesslich die Ortsraumdarstellung benutzen und dabei nur Funktionen betrachten, in denen die Impulsbestandteile als ganzzahlige, positive

Potenzien aufstellen.

Der Impulsoperator

Beschreiben wir die Bewegung eines Massenpunktes im dreidimensionalen Raum in kartesischen Koordinaten, dann ist jeder Impulskomponente ein Operator zugeordnet:

$$\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}$$

$$\hat{p}_y = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y}$$

$$\hat{p}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z}$$

Der Erwartungswert der z-Komponente des Impulses ist

$$\langle p_z \rangle = \iiint_{\text{ganzer Raum}} \psi^*(x, y, z) \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z} \psi(x, y, z) dx dy dz, \text{ etc.}$$

Der Impuls ist ein Vektor, entsprechend ist der Impulsoperator ein Vektoroperator $\hat{\vec{p}}$. Wenn man ihn auf eine Wellenfunktion anwendet, resultiert ein Vektor.

Im Falle kanonisch konjugierter Orts- und Impulskoordinaten q_k, p_k geht man ganz analog vor:

$$\hat{p}_k = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q_k}$$

Der Hamiltonoperator.

Die Gesamtenergie eines Systems, ausgedrückt durch die verallgemeinerten Lagekoordinaten q_k und die dazu kanonisch konjugierten Impulse p_k , nennt man die Hamiltonfunktion. Der entsprechende Operator ist der Hamiltonoperator \hat{H} .

Betrachte als Beispiel die Bewegung eines Massenpunktes m im Potentialfelde V . Für fixen l es idées wählen wir kartesische Koordinaten x, y, z . Die dazu konjugierten Impulse sind die kartesischen Impulskomponenten. Wir beschränken uns auf nicht-relativistische Betrachtungen:

$$\left. \begin{aligned} p_x &= m \dot{x} \\ p_y &= m \dot{y} \\ p_z &= m \dot{z} \end{aligned} \right\} \text{Die kinetische Energie beträgt}$$

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} m (\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2) = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)$$

Die Hamiltonfunktion ist dann

$$\mathcal{H} = \underbrace{\frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)}_{\text{kinetische Energie}} + \underbrace{V(x, y, z, t)}_{\text{potentielle Energie}}$$

Damit wird der Hamiltonoperator in der Ortsraumdarstellung

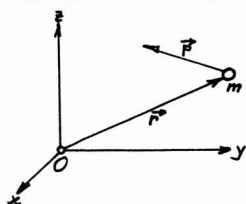
$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{i} \right)^2 \underbrace{\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)}_{\text{Laplace-Operator } \Delta} + V(x, y, z, t)$$

Die potentielle Energie ist kein Differentialoperator, da sie die Impulskomponenten nicht enthält. Sie wirkt als Faktor. Der Erwartungswert der Energie ist

$$\langle \mathcal{H} \rangle = \iiint \Psi^*(x, y, z, t) \hat{\mathcal{H}} \Psi(x, y, z, t) dx dy dz, \text{ wobei}$$

$$\hat{\mathcal{H}} \Psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi + V \Psi$$

Der Drehimpulsoperator



Der Drehimpuls \vec{L} eines Massenpunktes bezüglich des Ursprungs O ist definiert als

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$$

(„Mechanik und Wellenlehre“ S. 103).

Die kartesischen Komponenten sind

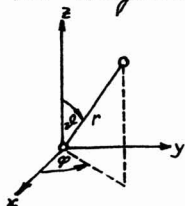
$$\left. \begin{aligned} L_x &= y p_z - z p_y \\ L_y &= z p_x - x p_z \\ L_z &= x p_y - y p_x \end{aligned} \right\} \text{Man gelangt zu den Operatoren } \hat{L}_x, \hat{L}_y \text{ und } \hat{L}_z, \text{ indem man für jede Impulskomponente den entsprechenden Operator einsetzt.}$$

Die Ortskoordinaten bleiben als Faktor stehen, da wir in der Ortsraumdarstellung rechnen. Damit wird

$$\begin{aligned} \hat{L}_x &= \frac{\hbar}{i} \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \\ \hat{L}_y &= \frac{\hbar}{i} \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \\ \hat{L}_z &= \frac{\hbar}{i} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \end{aligned}$$

Der Drehimpulsoperator \hat{L} ist ein Vektoroperator, ähnlich wie der Impulsoperator.

Die Bewegung eines Teilchens in einem Zentralfeld wird im allgemeinen in Kugelkoordinaten behandelt. Die Operatorkomponente \hat{L}_z wird dann besonders einfach, nämlich



$$\hat{L}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

Dieser Operator ist dem Impulsoperator sehr ähnlich. Man sieht die Richtigkeit dieser Formel sofort ein, wenn man auf die kartesischen Koordinaten zurückrechnet ($x = r \sin \vartheta \cos \varphi$; $y = r \sin \vartheta \sin \varphi$; $z = r \cos \vartheta$):

$$\begin{aligned} \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial \varphi} &= \frac{\hbar}{i} \left(\frac{\partial \psi}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial \varphi} + \frac{\partial \psi}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial \varphi} + \frac{\partial \psi}{\partial z} \frac{\partial z}{\partial \varphi} \right) \\ &= \frac{\hbar}{i} \left(\frac{\partial \psi}{\partial x} \underbrace{r \sin \vartheta \sin \varphi}_y + \frac{\partial \psi}{\partial y} \underbrace{r \sin \vartheta \cos \varphi}_x + \frac{\partial \psi}{\partial z} \cdot 0 \right) = \hat{L}_z \psi \end{aligned}$$

Anmerkung: Das Planck'sche Wirkungsquantum hat die Dimension des Drehimpulses. In der Quantenmechanik wird deshalb der Drehimpuls oft in Einheiten von \hbar angegeben, sodass in den obigen Formeln der Faktor \hbar entfällt.

Ein problematisches Beispiel

Im den obigen Beispielen sind wir von einer Funktion F der Lagekoordinaten und Impulse auf den zugeordneten Operator \hat{F} gelangt, indem wir die Lagekoordinaten stehen lassen und die Impuls-komponenten durch die entsprechenden Operatoren ersetzen. Der Operator \hat{F} ergab sich dabei auf eindeutige Weise. Im allgemeinen ist dies aber nicht der Fall. Betracht.

te als einfachstes Beispiel einen Massenpunkt, der sich nur längs der x -Achse bewegen kann. Die Funktion, deren Erwartungswert gesucht wird, sei $F = xp$. Durch blinde Anwendung des Operatorrezeptes wird dann

$$\langle F \rangle = \langle xp \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x) x \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \psi(x) dx$$

Nun kann man aber die Funktion auch mit vertauschten Faktoren hinschreiben $F = px$. Wendet man wiederum das Operatorrezept blindlings an, wird der Erwartungswert

$$\langle F \rangle = \langle px \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x) \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} (x \psi(x)) dx$$

Es ist offensichtlich, dass die beiden Integrale im allgemeinen nicht gleich sind. Wir werden auf diese Schwierigkeit zurückkommen müssen.

2.1.5. Eigenschaften der Operatoren.

① Die Operatoren sind linear: da die Ableitung einer Summe die Summe der Ableitungen ist, gilt

$$\begin{aligned} \hat{F}(\psi_1 + \psi_2) &= \hat{F}\psi_1 + \hat{F}\psi_2 \\ \hat{F}(C\psi) &= C\hat{F}\psi \end{aligned}$$

Operatoren, die diese Beziehungen erfüllen, nennt man linear.

② Die Operatoren sind distributiv: die Summe zweier Operatoren \hat{F} und \hat{G} ist folgendermassen definiert

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

③ Die Operatoren sind assoziativ: das Produkt zweier Operatoren ist wie folgt definiert

$$(\hat{F}\hat{G})\psi = \hat{F}(\hat{G}\psi)$$

Zuerst wird \hat{G} auf ψ angewendet. Auf das Ergebnis wird dann \hat{F} angewendet.

④ Die Operatoren sind im allgemeinen nicht kommutativ: Wir kommen zurück auf das problematische Beispiel auf S. 110. Betrachte in der Ortsraumdarstellung den Operator, der zur Funktion $x p_x$ gehört und den Operator, der zur Funktion $p_x x$ gehört.

$$\hat{x} \hat{p}_x \Psi = x \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi}{\partial x} \quad (\hat{x} = x \text{ im Ortsraum})$$

$$\hat{p}_x \hat{x} \Psi = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} (x \Psi) = \frac{\hbar}{i} \left(\Psi + x \frac{\partial \Psi}{\partial x} \right)$$

die Differenz der beiden Ausdrücke ist

$(\hat{x} \hat{p}_x - \hat{p}_x \hat{x}) \Psi = -\frac{\hbar}{i} \Psi$. Damit gilt folgende Operatorgleichung:

$$\boxed{(\hat{x} \hat{p}_x - \hat{p}_x \hat{x}) = i \hbar}$$

(Unabhängig von der Wellenfunktion auf welche die Operatoren wirken!) Diese Beziehung gilt ganz allgemein für kanonisch konjugierte Variable q_k und p_k .

Sie wird deshalb oft als "Quantisierungsrezept" bezeichnet. Die linke Seite der obigen Operatorgleichung wird als "Kommutator" der Operatoren \hat{x} und \hat{p}_x bezeichnet. Im obigen Beispiel verschwindet der Kommutator nicht, d.h. die Operatoren \hat{x} und \hat{p}_x kommutieren nicht.

In der Impulsraumdarstellung gelangt man auf dieselbe Operatorgleichung.

Es gibt auch Operatoren, deren Kommutator verschwindet. Der Zustand eines Teilchens sei in der Ortsraumdarstellung beschrieben durch $\Psi(x, y, z)$. Wir betrachten als Beispiel die Operatoren $\hat{x} = x$ und $\hat{p}_y = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y}$:

$$(\hat{x} \hat{p}_y) \Psi(x, y, z) = x \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi}{\partial y}$$

$$(\hat{p}_y \hat{x}) \Psi(x, y, z) = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y} (x \Psi) = x \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi}{\partial y}$$

Der Kommutator verschwindet.

Es ist nicht schwer zu erraten, was das Nichtverschwinden eines

Kommutators bedeutet: x und p_x können nicht gleichzeitig genau bekannt sein. Hingegen können x und p_y gleichzeitig genau bekannt sein.

Der Übergang zur klassischen Mechanik: Der Kommutator von \hat{x} und \hat{p}_x verschwindet, wenn $\hbar \rightarrow 0$. Im diesem Grenzfall können dann x und p_x gleichzeitig genau bekannt sein. Die klassische Mechanik kann als Grenzfall der Quantenmechanik für $\hbar \rightarrow 0$ betrachtet werden. Die de Broglie-Wellenlänge ist dann unendlich kurz, sodass keine Beugungserscheinungen auftreten und damit auch keine Unschärfen. (Vgl. S. 67 und 72-75).

Das Beispiel der Drehimpulskomponenten: Es sind nicht etwa nur die kanonisch konjugierten Variablen entsprechenden Operatoren, die nicht kommutieren, wie folgendes Beispiel zeigt. Man rechnet sich leicht aus, dass die Operatoren der verschiedenen Komponenten des Drehimpulses nicht kommutieren:

$$\left. \begin{aligned} \hat{L}_y \hat{L}_z - \hat{L}_z \hat{L}_y &= i\hbar \hat{L}_x \\ \hat{L}_z \hat{L}_x - \hat{L}_x \hat{L}_z &= i\hbar \hat{L}_y \\ \hat{L}_x \hat{L}_y - \hat{L}_y \hat{L}_x &= i\hbar \hat{L}_z \end{aligned} \right\} \text{ Dies bedeutet, dass es nicht möglich ist, dass zwei verschiedene Komponenten des Drehimpulses gleichzeitig genau bekannt sind.}$$

Es gibt indessen hier eine Ausnahme: Es ist möglich, dass alle Drehimpulskomponenten genau null sind.

⑤ Reelle Erwartungswerte: Wenn unser Formalismus einen physikalischen Sinn haben soll, müssen physikalisch messbare Größen, sog. Observable reell herauskommen. Beispiele sind Ortskoordinaten, Impuls, Drehimpuls, Energie oder allgemeiner reelle Funktionen von Orts- und Impulskoordinaten. Insbesondere müssen die Erwartungswerte reell sein. Einem Operator \hat{F} , der einer Observablen $F(x, p)$ entspricht, sind damit gewisse Restriktionen auferlegt. Der Erwartungswert muss

gleich seinem konjugiert komplexen sein

$$\langle F(x, p) \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \hat{F} \psi dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi \hat{F}^* \psi^* dx$$

Operatoren, die diese Bedingung erfüllen, nennt man Hermitische Operatoren oder selbstadjungierte Operatoren (Charles Hermite 1822-1901).

Als Beispiel wollen wir zeigen, dass der Impulsoperator tatsächlich Hermitisch ("hermitisch") ist:

$$\langle p_x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial x} dx \quad \text{wird am besten durch partielle}$$

Integration berechnet. Wir setzen $\psi^*(x) = u(x)$ und $\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial x} = v'$, sodass

$$\langle p_x \rangle = \underbrace{\frac{\hbar}{i} \psi^* \psi} \Big|_{-\infty}^{+\infty} - \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\hbar}{i} \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial x} dx = \underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} \psi \left(-\frac{\hbar}{i}\right) \frac{\partial \psi^*}{\partial x} dx}_{\text{dies ist das konjugiert komplexe des Integrals, von dem wir ausgegangen sind.}}$$

verschwindet, da ψ im ∞ fernem verschwindet

dies ist das konjugiert komplexe des Integrals, von dem wir ausgegangen sind.

Jeder Observablen F entspricht ein Hermitischer Operator \hat{F}

⑥ Die Hermitisierung eines Operators.

So ganz automatisch wie im obigen Beispiel geht es nicht immer, wie das folgende Beispiel illustrieren soll:

Das Produkt $F = x p_x = p_x x$ ist eine "physikalisch deutbare Funktion", nämlich das Produkt aus Ortskoordinate und Impuls. In diesem Sinne müssen wir diese Funktion als Observable betrachten. Durch Ausrechnen der Erwartungswerte $\langle x p_x \rangle$ und $\langle p_x x \rangle$ kann man sich leicht überzeugen, dass weder der Operator $\hat{F}_1 = \hat{x} \hat{p}_x$, noch der Operator $\hat{F}_2 = \hat{p}_x \hat{x}$ hermitisch ist. Zudem erhält man einen anderen Erwartungswert, je nachdem, ob man schreibt $\hat{x} \hat{p}_x$ oder $\hat{p}_x \hat{x}$ (vgl. S. 111).

der Erwartungswert des folgenden Operators ist aber reell:

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

Tatsächlich muss man diesen Operator verwenden zur Berechnung des Erwartungswertes des Produktes $x p_x$. Man muss beim Auftreten solcher Produkte den entsprechenden Operator "hermitisieren". Dieser Prozess ist nicht immer so einfach wie im obigen Beispiel.

2.1.6. Drittes Postulat: Die Schrödinger-Gleichung.

Wenn man die Wellenfunktion eines Teilchens kennt, kann man die Erwartungswerte beliebiger Observablen ausrechnen, d.h. das Verhalten des Teilchens in einem Experiment voraussagen. Die Frage ist nun: Wie findet man die Wellenfunktion? Erwin Schrödinger, Professor an der Universität Zürich (1921-1928), fand im Jahre 1926 die Antwort:

Die Wellenfunktion $\Psi(x, y, z, t)$ ist eine Lösung der folgenden Differentialgleichung:

$$\boxed{\hat{H}\Psi = -\frac{\hbar^2}{i} \frac{\partial \Psi}{\partial t}} \quad \text{zeitabhängige Schrödingergleichung}$$

Diese Gleichung kann nicht hergeleitet oder bewiesen werden. Es gibt aber plausible Argumente dafür, dass sie etwa so aussehen muss.

Für einen Massenpunkt, der sich mit nicht-relativistischer Geschwindigkeit in einem Potentialfeld $V(x, y, z, t)$ bewegt, muss man nach S. 109 schreiben:

$$\boxed{\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi - V \cdot \Psi = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi}{\partial t}}$$

Die Schrödingergleichung ist sozusagen der quantenmechanische Ersatz für die Bewegungsgleichung der klassischen Mechanik. Wir wollen nun zeigen, dass das zweite Newton'sche Gesetz mit Hilfe der Schrödingergleichung aus dem Formalismus der Quantenmechanik herausgeholt werden kann:

Betrachte die Bewegung eines Teilchens konstanter Masse m längs der x -Achse im Potential $V(x)$. Die Newton'sche Bewegungsgleichung kann geschrieben werden in der Form

$$\frac{d}{dt} p = F, \quad \text{wobei die Kraft } F \text{ gegeben ist durch}$$

$$F = -\frac{\partial V}{\partial x} \quad (\text{"Mechanik und Wellenlehre" S. 75}), \quad \text{so dass}$$

$$\boxed{\frac{d}{dt} p = -\frac{\partial V}{\partial x}}$$

Die Quantenmechanik erlaubt nur statistische Aussagen, d.h. die Berechnung von Erwartungswerten. Wir wollen nun zeigen, dass aus dem Formalismus die Gleichung

$$\boxed{\frac{d}{dt} \langle p \rangle = \left\langle -\frac{\partial V}{\partial x} \right\rangle} \quad \text{folgt.}$$

Nun berechnen zunächst $\frac{d}{dt} \langle p \rangle$, wobei $\langle p \rangle = \frac{\hbar}{i} \int \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} dx$ (vgl. S. 106). Wir müssen hier ψ als Funktion von x und t auffassen. Damit wird

$$\frac{d}{dt} \langle p \rangle = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dt} \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} dx = \frac{\hbar}{i} \left(\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial \psi^*}{\partial t} \frac{\partial \psi}{\partial x} + \psi^* \frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) dx$$

$$\underbrace{\frac{\partial \psi^*}{\partial x} \frac{\partial \psi}{\partial t}}$$

Nun benutzen wir die Schrödingergleichung

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - V(x,t) \psi \quad \text{und die konjugiert komplexe Gleichung}$$

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

durch Einsetzen dieser Ausdrücke wird dann

$$\frac{d}{dt} \langle p_x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi^*}{\partial x^2} + V \psi^* \right) \frac{\partial \psi}{\partial x} dx + \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - V \psi \right) dx$$

Diese Integrale lassen sich mit der Methode der partiellen Integration berechnen, wobei zu berücksichtigen ist, dass die Wellenfunktion $\psi(x)$ und ihre Ableitungen nach x für $x \rightarrow \infty$ verschwinden. Man erhält

$$\frac{d}{dt} \langle p \rangle = - \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \frac{\partial V}{\partial x} \psi dx = - \left\langle \frac{\partial V}{\partial x} \right\rangle \quad \text{q.e.d.}$$

Stationäre Zustände.

Ein stationärer Zustand ist dadurch gekennzeichnet, dass die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen zwischen x und $x+dx$ anzutreffen, nämlich $\psi^*(x,t) \psi(x,t) dx$ nicht von der Zeit abhängt. Ein (sehr spezielles) Beispiel dafür ist die auf S. 69 hingeschriebene ebene, harmonische Materiewelle $\psi(x,t) = A e^{i(kx - \omega t)}$. Verallgemeinern kann man schreiben

$$\psi(x,t) = u(x) e^{-i\omega t}$$

Diese Schreibweise erinnert an eine stehende Welle ("Mechanik und Wellenlehre" S. 241).

Bei einer Materiewelle ist nach S. 70 $\omega = E/\hbar$, sodass

$$\psi(x,t) = u(x) e^{-\frac{i}{\hbar} E t} \quad \text{und} \quad \psi^* \psi = u^*(x) u(x)$$

Für ein Teilchen im dreidimensionalen Raum wäre

$$\psi(x,y,z,t) = u(x,y,z) e^{-\frac{i}{\hbar} E t}$$

E ist die totale Energie des Teilchens. Bei nicht-relativistischer Rechnung ist die Summe von kinetischer und potentieller Energie einzusetzen (S. 109). Wir setzen nun die obige Wellenfunktion in die zeitabhängige Schrödingergleichung auf S. 115 ein, um herauszufinden, unter welchen Bedingungen sie

eine Lösung ist:

$$\frac{\hbar^2}{2m} \Delta (u e^{-\frac{i}{\hbar} E t}) - V \cdot u e^{-\frac{i}{\hbar} E t} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} (u e^{-\frac{i}{\hbar} E t})$$

u ist eine Funktion der Ortskoordinaten allein, sodass

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m} \Delta u - V \cdot u \right) e^{-\frac{i}{\hbar} E t} = u \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} e^{-\frac{i}{\hbar} E t} = -u e^{-\frac{i}{\hbar} E t} \left(\frac{\partial E}{\partial t} + E \right)$$

$$\frac{\hbar^2}{2m} \Delta u - V \cdot u = - \left(E + t \frac{\partial E}{\partial t} \right) u$$

Offensichtlich wird die Funktion u dann nicht von der Zeit abhängen, wenn die Gesamtenergie E konstant ist, und wenn das Potential V nicht von der Zeit abhängt. (In der klassischen Mechanik entspricht dies der Bewegung in einem zeitlich konstanten Potentialfeld.) Es bleibt dann

$$\boxed{\frac{\hbar^2}{2m} \Delta u + (E - V) u = 0} \quad \text{zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung}$$

Diese Gleichung ist völlig analog zur Differentialgleichung der stehenden Welle, $\Delta u + k^2 u = 0$ ("Mechanik und Wellenlehre" S. 241-249), die zur Berechnung der Eigenschwingung begrenzter kontinuierlicher Medien (Saite, Membran, elastischer Körper) gelöst werden muss.

Eigenschaften der Lösungen der Schrödinger-Gleichung.

① Normierbarkeit:

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

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x, t) \psi(x, t) dx \text{ ist damit endlich.}$$

Da die Schrödinger-Gleichung linear und homogen ist, darf man eine Lösung mit einem Normierungsfaktor multiplizieren. Man kann diesen so wählen, dass

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

Im Fall stationärer Zustände ist $\Psi(x, t) = u(x)e^{-\frac{i}{\hbar}Et}$, sodass auch

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

② Verhalten im unendlich Fernem:

Aus der Normierbarkeit 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:

$\Psi(x)$ und $\frac{\partial \Psi}{\partial x}$ müssen für alle x stetig, eindeutig und endlich sein. Dasselbe gilt dann auch für $u(x)$ und $\frac{du}{dx}$.

④ Superpositionsprinzip:

Da die Schrödinger-Gleichung linear und homogen ist, gilt

Eine beliebige Linearkombination von Lösungen ist auch eine Lösung.

Akademische Grenzfälle und Idealisierungen:

Die ebene, harmonische Materiewelle $\Psi(x, t) = A e^{\frac{i}{\hbar}(px - Et)}$ erfüllt die Forderungen ① und ② nicht. Sie entspricht dem Grenzfalle, in dem man überhaupt nicht weiss, wo das Teilchen ist. Dieser Grenzfalle ist konzeptionell nicht sinnlos. Wir werden im folgenden Abschnitt einen weiteren Grenzfalle kennen lernen, der konzeptionell sinnvoll ist, aber die Forderung der Stetigkeit der Ableitung von $u(x)$ verletzt.

2.1.7. Beispiele von Lösungen der Schrödingergleichung.

① Bewegung im zeitlich und räumlich konstanten Potential.

Als einfachstes Beispiel betrachten wir ein nicht-relativistisches 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 es sich dann mit einem beliebigen, konstanten Impuls von links nach rechts oder von rechts nach links, oder es bleibt irgendwo in Ruhe. Was sagt die Quantenmechanik?

Da V_0 zeitunabhängig ist, gilt die zeitunabhängige Schrödingergleichung:

$$\frac{d^2 u(x)}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - V_0) u(x) = 0$$

Die allgemeine Lösung dieser linearen, homogenen Differentialgleichung mit konstanten Koeffizienten ist wohlbekannt ("Mechanik und Wellenlehre" S. 28):

$$u(x) = A e^{ix\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E-V_0)}} + B e^{-ix\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E-V_0)}} = A e^{\frac{i}{\hbar}x\sqrt{2m(E-V_0)}} + B e^{-\frac{i}{\hbar}x\sqrt{2m(E-V_0)}}$$

Die vollständige Wellenfunktion ist

$$\Psi(x,t) = u(x) e^{-\frac{iEt}{\hbar}} = A e^{\frac{i}{\hbar}(x\sqrt{2m(E-V_0)} - Et)} + B e^{-\frac{i}{\hbar}(x\sqrt{2m(E-V_0)} + Et)}$$

Mit $E = \hbar\omega$ und $k = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2m(E-V_0)}$ ist dies die Superposition einer linkslaufenden mit einer rechtslaufenden harmonischen Welle:

$$\Psi(x,t) = A e^{i(kx - \omega t)} + B e^{i(-kx - \omega t)}$$

Nach de Broglie ist $k = \frac{p}{\hbar} = \frac{mv}{\hbar}$, und mit $E_{\text{kin}} = \frac{1}{2}mv^2$ wird

$k = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2mE_{\text{kin}}}$. Der Vergleich mit dem Ausdruck weiter oben führt auf $E_{\text{kin}} = E - V_0$, was bestätigt, dass E die Gesamtenergie des Teilchens bedeutet. Für ein Teilchen mit konstantem, längs der positiven x -Achse gerichtetem Impuls p muss man also schreiben $\Psi(x,t) = A e^{\frac{i}{\hbar}(px - Et)}$

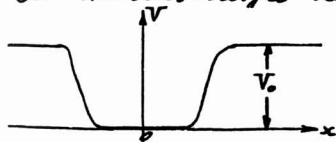
Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit $\Psi^* \Psi$ ist überall gleich gross. Obwohl diese Wellenfunktion nicht normierbar ist, hat sie einen Sinn.

② Das Wellenpaket

Ein Wellenpaket ist eine Superposition von vielen harmonischen Wellen mit verschiedenen Frequenzen und Wellenzahlen (vgl. S. 70, 71, 98). Die verschiedenen Frequenzen ω entsprechen verschiedenen Energien $\hbar \omega$. In der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung kommt aber nur eine einzige Energie E vor. Das Wellenpaket kann also nicht eine Lösung sein. Es beschreibt nicht einen stationären Zustand. Dies geht auch daraus hervor, dass es auseinanderläuft, und dass sich sein Schwerpunkt verschiebt. Es ist eine Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung.

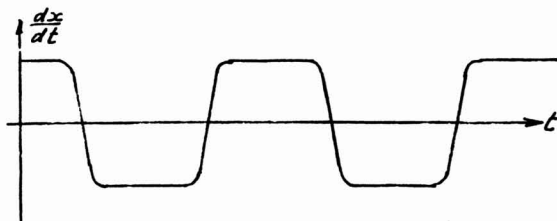
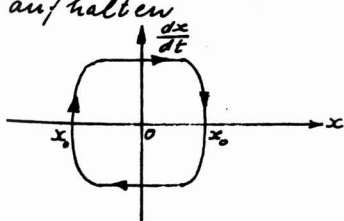
③ Das Teilchen im Potentialtopf.

Betrachte einen Massenpunkt, der sich in einem zeitlich konstanten Potential $V(x)$ bewegt. $V(x)$ habe die Gestalt eines symmetrischen Topfes der Tiefe V_0 . Die Gesamtenergie des Teilchens sei E .



Nach der klassischen Mechanik müssen zwei Fälle unterschieden werden: $E < V_0$ und $E > V_0$.

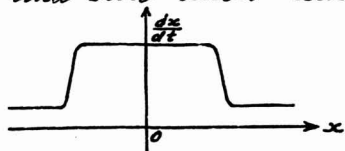
$E < V_0$: Da die kinetische Energie nur positiv sein darf, kann sich das Teilchen nur innerhalb des Topfes aufhalten.



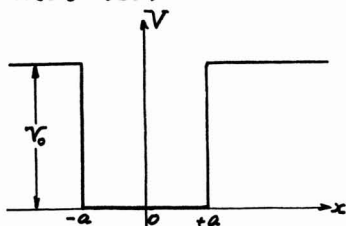
Es pendelt hin- und her, und die Umkehrpunkte lie-

gen an den Stellen x_0 , die gegeben sind durch $E = V(x_0)$

$E > V_0$: Das Teilchen kann den Topf durchqueren und sich auch ausserhalb desselben aufhalten.



Die quantenmechanische Behandlung sei nun für den Fall $E < V_0$ skizziert. Damit wir ohne Computer zu übersichtlichen Lösungen gelangen, geben wir dem Topf eine einfache Form, die allerdings etwas unphysikalisch ist:



$$V(x) = 0 \quad \text{für } |x| < a \quad (\text{I})$$

$$V(x) = V_0 \quad \text{für } |x| > a \quad (\text{II})$$

Da V zeitunabhängig ist, gilt die zeitunabhängige Schrödingergleichung:

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u^{\text{I}}}{dx^2} + E u^{\text{I}} = 0 \quad \text{für } |x| < a$$

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u^{\text{II}}}{dx^2} + (E - V_0) u^{\text{II}} = 0 \quad \text{für } |x| > a$$

Für $|x| < a$ sind $u^{\text{I}}(x)$ prop. $\cos k^{\text{I}}x$ und $u^{\text{I}}(x)$ prop. $\sin k^{\text{I}}x$ linear unabhängige Lösungen, wobei

$$k^{\text{I}} = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$$

Die allgemeine Lösung für den Bereich I ist damit die Linearkombination

$$u^{\text{I}}(x) = A \sin k^{\text{I}}x + B \cos k^{\text{I}}x$$

Da der Potentialtopf symmetrisch ist bezüglich $x=0$, darf die Aufenthaltswahrscheinlichkeit $|u^{\text{I}}(x)|^2$ nicht vom Vorzeichen von x abhängen, d.h. es ist entweder $u^{\text{I}}(x) = u^{\text{I}}(-x)$ d.h. $A=0$, oder $u^{\text{I}}(x) = -u^{\text{I}}(-x)$ d.h. $B=0$.

Für $|x| > a$ sind $u^{\text{II}}(x)$ prop. $e^{+k^{\text{II}}x}$ und $u^{\text{II}}(x)$ prop. $e^{-k^{\text{II}}x}$

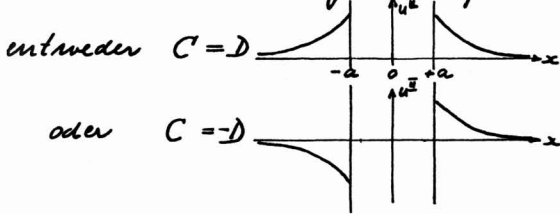
linear unabhängige Lösungen, wobei

$k^{\pm} = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(V_0 - E)}$. Da $u^{\pm}(x)$ einerseits für $x \rightarrow +\infty$ und andererseits für $x \rightarrow -\infty$ verschwinden muss, gilt

$$u^{\pm}(x) = C e^{-k^{\pm} x} \text{ für } x > a \text{ und}$$

$$u^{\pm}(x) = D e^{+k^{\pm} x} \text{ für } x < -a.$$

Da die Aufenthaltswahrscheinlichkeit $|u^{\pm}(x)|^2$ nicht vom Vorzeichen von x abhängen darf aus Symmetriegründen, ist

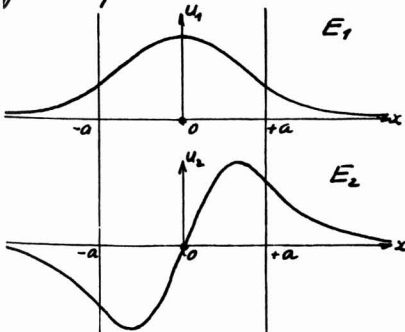


Und zwar gehört $C = D$ mit $A = 0$ und $C = -D$ mit $B = 0$ zusammen: Die Wellenfunktion ist entweder gerade oder ungerade.

Die Lösungen $u^{\pm}(x)$ sind nun bei $x = \pm a$ so aneinanderzufügen, dass die auf S. 119 geforderten Stetigkeitsbedingungen erfüllt werden, nämlich

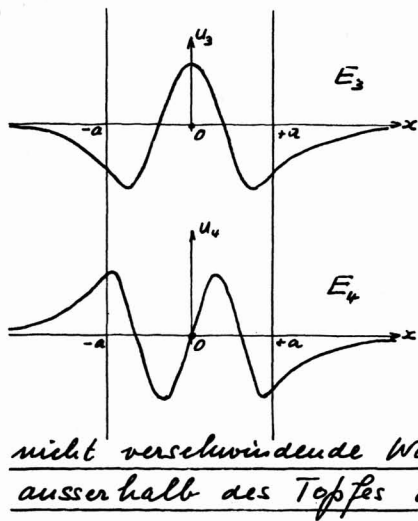
$$u^{\pm}(\pm a) = u^{\mp}(\pm a) \quad \text{und} \quad \left. \frac{du^{\pm}}{dx} \right|_{x=\pm a} = \left. \frac{du^{\mp}}{dx} \right|_{x=\pm a}$$

Es zeigt sich dabei, dass man diese Bedingungen nur für bestimmte diskrete Werte E_1, E_2, E_3, \dots der Gesamtenergie erfüllen kann. Da die Wellenzahl k mit der



Energie zunimmt, nimmt auch die Anzahl der Nullstellen der Wellenfunktionen mit der Energie zu. Nebenstehend sind einige Wellenfunktionen skizziert, wobei $E_1 < E_2 < E_3 < E_4 < V_0$.

Für die Zustände, bei denen



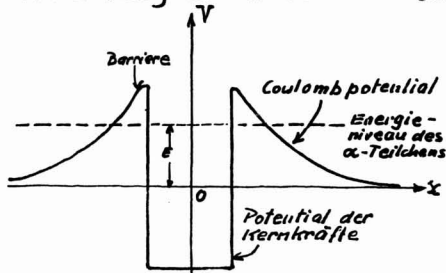
$E_i < V_0$ ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit in der Gegend des Topfes am grössten. Man spricht von gebundenen Zuständen.

Ein wichtiges Ergebnis, das die klassische Mechanik nicht liefern kann, ist folgendes:

Auch bei $E < V_0$ besteht eine nicht verschwindende Wahrscheinlichkeit, das Teilchen ausserhalb des Topfes anzutreffen.

Dieser Effekt spielt eine ungeheure Rolle in der Natur: Die Materie ist nicht stabil.

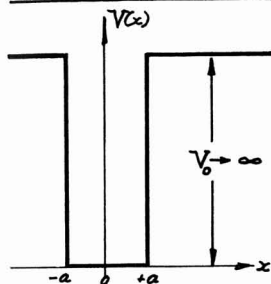
Beispiel: Im Atomkern sind α -Teilchen gebunden. Das Potential, in welchem sie sich befinden, kann man sich gemäss der nebenstehenden Skizze vorstellen. Durch die Kräfte zwischen Nucleonen (den Bausteinen des Kerns) entsteht ein tiefer Potentialtopf. Die α -Teilchen sind gebunden. Ausser-



halb des Kerns wirken die Kernkräfte nicht mehr, denn ihre Reichweite ist sehr kurz. Hier überwiegt die Coulomb-Abstossung.

Es besteht nun eine nicht-verschwindende Wahrscheinlichkeit, ein α -Teilchen des Kerns ausserhalb desselben anzutreffen: Der Kern zerfällt (α -Zerfall). Das Teilchen gräbt sich sozusagen einen "Tunnel" durch die Barriere. Man spricht deshalb vom Tunneleffekt. Der Tunneleffekt spielt z.B. auch beim Austritt von Elektronen aus Metallen eine grosse Rolle. Auch hier ist eine Barriere zu überwinden.

④ Das eingespernte Teilchen



Ein Massenpunkt, der sich längs der x -Achse bewegen kann, sei "eingespart" zwischen den Koordinaten $x = \pm a$. Dies soll heissen, dass die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen ausserhalb dieses Bereiches zu finden, verschwindet. Damit dies zutrifft, muss die potentielle Energie $V(x)$ ausserhalb dieses Bereiches unendlich gross sein, wie man folgendermassen einschauen kann:

Es sei $V(x) = 0$ für $|x| \leq a$ und $V = \infty$ für $|x| > a$. Da das Potential zeitunabhängig ist, ist die Energie eine Konstante der Bewegung. Es gilt dann die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung

$$\frac{d^2 u}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - V(x)) \cdot u = 0$$

Für $|x| > a$ ist wegen $V = \infty$ nur $u(x) = 0$ eine sinnvolle Lösung. Für $|x| \leq a$ gilt hingegen

$$\frac{d^2 u}{dx^2} + \frac{2mE}{\hbar^2} u = 0$$

Wegen $V = 0$ ist $E = E_{kin} = \frac{p^2}{2m}$. Mit $p = \hbar k$ wird $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$,

sodass $\frac{d^2 u}{dx^2} + k^2 u = 0$.

Die allgemeine Lösung dieser Differentialgleichung ist von der Form

$$u(x) = A \cos kx + B \sin kx \quad (\text{"Mechanik und Wellenlehre" S. 241})$$

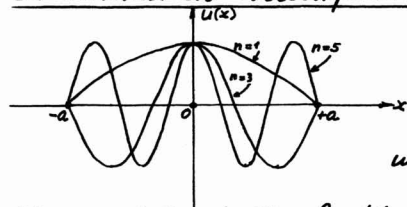
Da die Wellenfunktion $u(x)$ stetig sein muss (S. 119), verschwindet sie bei $x = \pm a$. Das mathematische Problem ist dasselbe wie bei einer Saite, die bei $x = \pm a$ eingespannt ist. Die Breite $2a$ des Bereiches muss ein ganzzahliges Vielfaches der halben Wellenlänge sein

$$n \frac{\lambda}{2} = n \frac{\pi}{k} = 2a, \quad \text{also} \quad k_n = n \frac{\pi}{2a} \quad n = 1, 2, 3 \dots$$

Nach ihrer Symmetrie bezüglich $x = 0$ fallen die Lösun-

gew $u(x)$ in zwei Klassen, da wegen den Randbedingungen entweder $A \neq 0$ und $B = 0$ oder $A = 0$ und $B \neq 0$ sein muss. Im ersten Fall (cos) spricht man von Wellenfunktionen gerader Parität: Sie gehen in sich selber über bei der Paritäts-
transformation $x \rightarrow -x$. Im zweiten Falle (sin) spricht man von Wellenfunktionen ungerader Parität: Sie wechseln das Vorzeichen bei der Paritäts-
transformation.

Die normierten Wellenfunktionen gerader Parität sind

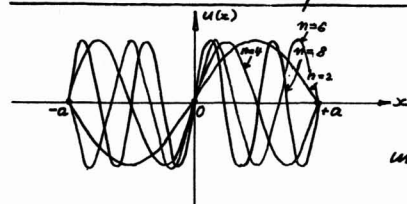


$$u_n(x) = \frac{1}{\sqrt{a}} \cos \frac{n\pi x}{2a} \quad \text{mit } n = 1, 3, 5, 7 \dots$$

$$\text{für } |x| \leq a$$

$$\text{und } u_n(x) = 0 \quad \text{für } |x| > a$$

Die normierten Wellenfunktionen ungerader Parität sind



$$u_n(x) = \frac{1}{\sqrt{a}} \sin \frac{n\pi x}{2a} \quad \text{mit } n = 2, 4, 6, 8 \dots$$

$$\text{für } |x| \leq a$$

$$\text{und } u_n(x) = 0 \quad \text{für } |x| > a$$

diese Wellenfunktionen erfüllen nicht alle Bedingungen, die man an eine Lösung der Schrödingergleichung stellt (S. 118-119), indem die Ableitung $\frac{du}{dx}$ bei $x = \pm a$ unstetig ist. Dies ist eine Folge davon, dass das angenommene Potential unphysikalisch ist. Beim Potentialtopf endlicher Tiefe tritt diese Schwierigkeit nicht auf (S. 123/124). Die obigen Wellenfunktionen sind durchaus sinnvoll, wenn man sie als Grenzfall $V_0 \rightarrow \infty$ betrachtet.

diskrete Werte der Gesamtenergie.

Mit $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ und $k_n = \frac{n\pi}{2a}$ erhält man folgende diskrete Werte der Gesamtenergie

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{2a} \right)^2 n^2 \quad n = 1, 2, 3 \dots$$

E_4 —————
 E_3 —————
 E_2 —————
 E_1 —————
 E_0 -----

Beachte, dass der tiefste Energiezustand nicht die Energie null hat: Das eingespernte Teilchen kann nicht still stehen! Schon die Unschärferelation fordert dies: Der Ort des Teilchens ist auf $|\Delta x| = a$ genau bekannt, also muss eine Unschärfe des Impulses in Kauf genommen werden.

Wenn das betrachtete Teilchen eine elektrische Ladung trägt, kann es durch Absorption eines Lichtquants von einem tieferen Energieniveau E_m in ein höheres Energieniveau E_n "gehoben" werden, wobei $\hbar\omega = E_n - E_m$. Umgekehrt kann es durch Emission eines entsprechenden Lichtquants von einem höheren Niveau in ein tieferes Niveau übergehen.

Verallgemeinerung auf drei Dimensionen

Die Behandlung eines Teilchens, das in einen Würfel der Kante $2a$ eingespernt ist, bringt nichts Neues ("Mechanik und Wellenlehre" S. 245-249). Die Energieniveaus sind dann durch drei ganze Zahlen n_1, n_2, n_3 charakterisiert:

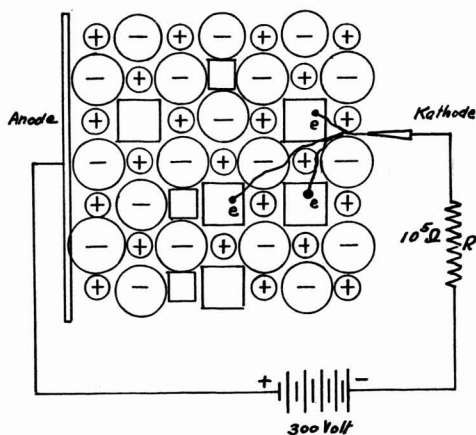
$$E_{n_1 n_2 n_3} = \frac{\hbar^2 \left(\frac{\pi}{2a}\right)^2 (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2)}{2m} \quad n_i = 1, 2, 3, \dots$$

Der Grundzustand hat die Energie $E_{111} = \frac{\hbar^2 \left(\frac{\pi}{2a}\right)^2}{2m} \cdot 3$ und der nächst höhere Zustand die Energie $E_{211} = \frac{\hbar^2 \left(\frac{\pi}{2a}\right)^2}{2m} \cdot 6$. Die Frequenz des Photons, das beim Übergang absorbiert bzw. emittiert wird, ist gegeben durch $\hbar\omega = E_{211} - E_{111} = \frac{\hbar^2 \left(\frac{\pi}{2a}\right)^2}{2m} \cdot 3$.

Ein Demonstrationsexperiment

Es ist experimentell möglich, Elektronen in kleine "Kästlein" einzusperren und die Absorption von Lichtquanten durch diese Elektronen zu beobachten: Ein Alkalihalogenidkristall, z.B. KBr, enthält bei einer Temperatur von ca. 600°C im thermodynamischen Gleichgewicht Kationenleerstellen

und Anionenleerstellen in einer Konzentration von einigen 10^{18} pro cm^3 . Wenn man den heissen Kristall zwischen eine



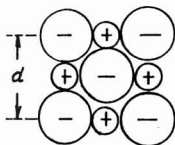
flache Anode und eine spitze Kathode bringt und eine Spannung von rund 100 Volt anlegt, verläuft die Elektrolyse auf eine besondere Weise. Aus der Kathode werden Elektronen "eingespritzt" und von den Halogenleerstellen eingefangen. Sie befinden sich dann in einem "Kästlein", das etwa so gross ist wie ein Halogen-Ion. (Die Elektromneutralität des Kristalls ist dadurch gewährleistet, dass an der Anode Halogen

abgeschieden wird.) Mit Hilfe der obigen Formel kann die Frequenz des Lichtquants abgeschätzt werden, das das Elektron vom tiefsten Energieniveau E_{111} in das nächst höhere Niveau E_{211} hebt. Für die Grösse $2a$ des Kästleins setzen wir den Durchmesser des Br^- -Ions, $3,90 \text{ \AA}$ ein:

$$\omega = \frac{\hbar}{2m} \left(\frac{\pi}{2a} \right)^2 \cdot 3 = \frac{1,05 \times 10^{-27}}{2 \times 9,1 \times 10^{-28}} \cdot \frac{9,86}{15,2 \times 10^{-16}} \cdot 3 = 1,12 \times 10^{16} \text{ sec}^{-1}$$

die entsprechende Lichtwellenlänge ist $\lambda = \frac{2\pi c}{\omega} = 1,7 \times 10^{-5} \text{ cm}$. Diese rohe Abschätzung führt auf die Grössenordnung der Wellenlängen des Lichtes. Realistischere Rechnungen ergeben Wellenlängen im sichtbaren Spektrum. Sie zeigen ferner, dass die Frequenz ω nicht scharf ist. Man kann sich etwa vorstellen, dass die Grösse der Kästlein infolge der Gitterschwingungen schwankt. Aus dem kontinuierlichen Spektrum des einfallenden weissen Lichtes wird ein Frequenzband absorbiert. Die Kristalle erscheinen dann gefärbt. Eine Halogenleestelle, die ein Elektron eingefangen hat wird als F-Zentrum ("Farbzentrum") bezeichnet.

Nach dieser einfachen Theorie müsste die Mitte der Absorptionsbande bei einer Wellenlänge liegen, die proportional ist zu $(2a)^2$. Die Experimente an der Reihe der Alkali-Halogenide zeigen, dass eine ähnliche Relation tatsächlich existiert; doch muss man für $2a$ nicht den Durchmesser des Halogen-Ions, sondern die Gitterkonstante d des Kristalls einsetzen. In Å-Einheiten findet man

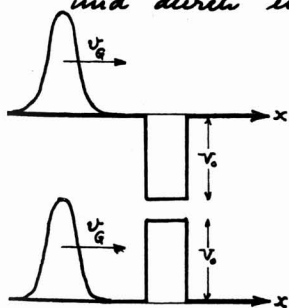


$$\lambda = 703 d^{1.84} \quad \text{der Exponent ist nahe bei 2.}$$

Die quantitative Interpretation des Faktors 703 ist schwieriger.

Die Emission von Lichtquanten lässt sich vom Auge nicht beobachten im Gegensatz zur Absorption: Wenn sich das Elektron im angeregten Zustand befindet, weitet sich das Kästlein aus. Man muss dann eine grössere Gitterkonstante in die Formel einsetzen. Die Wellenlänge der Emission liegt im nahen Ultrarot bei den meisten Alkali-Halogeniden.

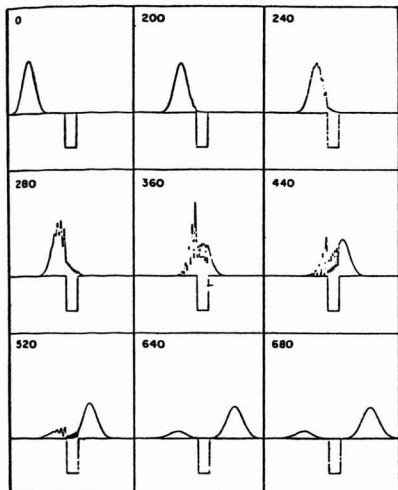
⑤ Bewegung eines Wellenpaketes durch einen Potentialtopf und durch eine Potentialbarriere hindurch.



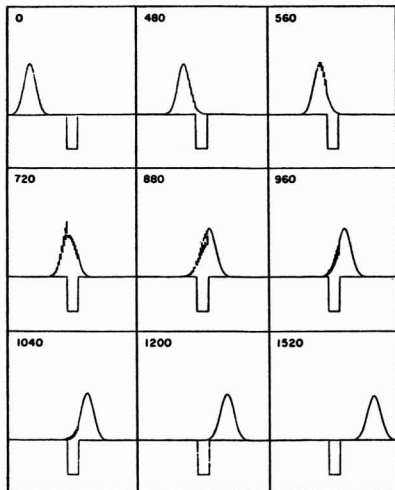
Ein Gauss'sches Wellenpaket (S. 103/104) bewege sich auf einen Potentialtopf bzw. auf eine Potentialbarriere zu. Dieses Problem lässt sich nicht mehr vom Hand lösen. Wir geben hier einige Beispiele wieder, die auf einem Computer gerechnet wurden (A. Goldberg,

H. M. Schey und J. L. Schwartz: American Journal of Physics 35, 177 (1967)). Obwohl das Potential zeitunabhängig ist, wird dieses Problem mit Hilfe der zeitabhängigen Schrödingergleichung behandelt; denn ein laufendes Wellenpaket ist keine Lösung der zeitunabhängigen Schrödingergleichung, wie auf S. 121 erklärt wurde.

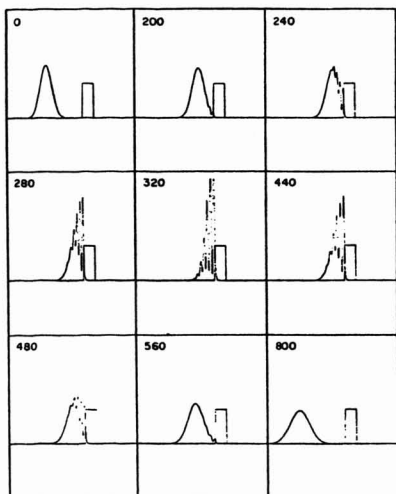
Die folgenden Bildsequenzen illustrieren, wie sich das Wellenpaket im Verlaufe der Zeit entwickelt. (Die Zahl bei jedem Bild gibt den Zeitpunkt).



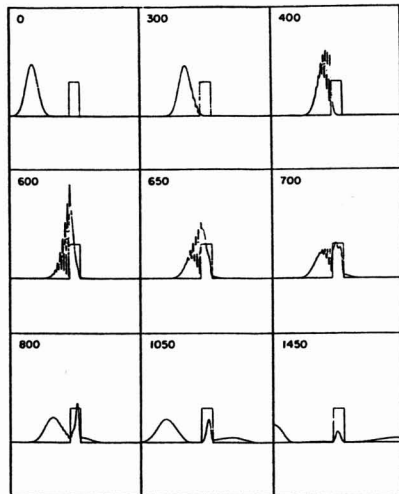
$$\langle E \rangle = \frac{1}{2}V_0$$



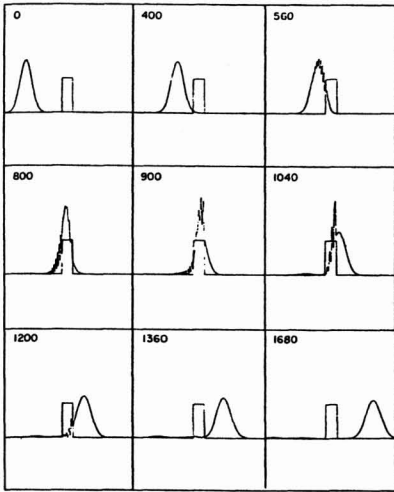
$$\langle E \rangle = 2V_0$$



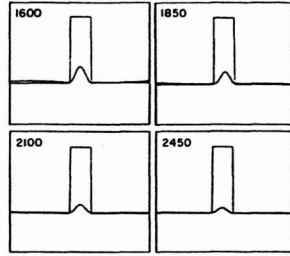
$$\langle E \rangle = \frac{1}{2}V_0$$



$$\langle E \rangle = V_0$$



$$\langle E \rangle = 2V_0$$



Detail : $\langle E \rangle = V_0$

Bei $\langle E \rangle = V_0$ bleibt ein Teil des Wellenpaketes im Potentialwall "hängen" und zerfließt erst nach einiger Zeit

Das Wellenpaket verhält sich am Potentialtopf und an der Barriere wie ein klassisches Teilchen, wenn $\langle E \rangle \gg V_0$: Es durchfährt den Topf bzw. überfährt die Barriere ohne sich im Endeffekt zu ändern. Bei $\langle E \rangle \ll V_0$ wird es sowohl vom Topf als auch von der Barriere reflektiert. Zum mindesten entspricht die Reflexion an der Barriere den klassischen Vorstellungen. Sobald jedoch $\langle E \rangle \sim \langle V_0 \rangle$ sind die Abweichungen vom klassischen Verhalten sehr drastisch.

2.2. Eigenwerte und Eigenfunktionen.

2.2.1. Scharfe und unsharp Werte von Observablen.

Die Heisenberg'sche Unschärferelation lässt auch scharfe Werte von Observablen zu, wie die folgenden beiden Beispiele illustrieren.

① Stationäre Zustände: Bei der Bewegung eines Teilchens (Massenpunktes) in einem zeitunabhängigen Potentialfeld bleibt die Gesamtenergie E konstant. Zur Messung der Energie steht damit eine beliebig lange Zeitspanne Δt zur Verfügung. Da $\Delta E \Delta t$ von der Größenordnung \hbar , also endlich, ist, verschwindet die Unschärfe ΔE der Energie. Man sagt in diesem Fall: "Die Energie hat den scharfen Wert E ."

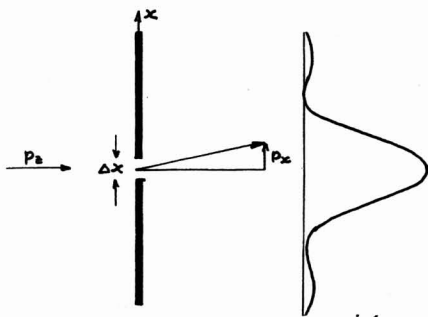
Beim eingespernten Teilchen (S. 125-127) sind verschiedene scharfe und diskrete Werte $E_n = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{2a}\right)^2 n^2$ der Energie möglich. Sie sind charakterisiert durch die "Quantenzahl" n .

② Teilchen im räumlich und zeitlich konstanten Potential (vgl. S. 120): die Lösung der Schrödingergleichung ist die ebene, harmonische Welle

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

Da der Zustand stationär ist, ist die Energie E scharf. Im Gegensatz zum Fall des eingespernten Teilchens sind die Werte, die sie annehmen kann, beliebig und nicht diskret. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte $\psi^* \psi$ ist räumlich (und zeitlich) konstant. Man weiss nicht, wo sich das Teilchen aufhält. Die Unschärfe Δx des Ortes ist unendlich. Da $\Delta x \Delta p$ von der Größenordnung \hbar , also endlich ist, verschwindet die Unschärfe Δp des Impulses p , d.h. der Impuls hat den scharfen Wert p . Dieser Wert ist auch nicht diskret.

③ Unschärfe Werte: Betrachte die Beugung einer ebenen, harmonischen Materiewelle an einem Spalt der Breite Δx (vgl. S. 97). Auf der linken Seite des Spaltes werden identische Teilchen so präpariert, dass sie sich parallel zur z -Achse bewegen, alle mit



dem gleichen Impuls $(0, 0, p_x)$. Hinter dem Spalt werden Detektoren aufgestellt, die registrieren, wie viele Teilchen in die einzelnen Winkелеlemente $\varphi \dots \varphi + d\varphi$ laufen. Obwohl die Teilchen auf der linken Seite des Spaltes alle im

selben Zustand $\Psi = A e^{\frac{i}{\hbar}(p_z - Et)}$ präpariert wurden, laufen sie hinter dem Spalt in verschiedenen Richtungen weg: Die x -Komponente des Impulses hat hinter dem Spalt keinen scharfen Wert. Die Häufigkeitsverteilung ergibt sich aus der Beugung der de Broglie Welle. Sie ist symmetrisch bezüglich φ , sodass $\langle p_x \rangle = 0$.

Definition des scharfen Wertes einer Observablen.

Für ein Teilchen im Zustand Ψ ist eine Observable F scharf, wenn bei wiederholter Messung an identischen, gleich präparierten Teilchen immer derselbe Wert F resultiert.

Mathematisch wird diese Definition wie folgt formuliert:

Der Mittelwert (über sehr viele identische, gleich präparierte Teilchen) des Quadrates der Abweichung vom Erwartungswert muss verschwinden: $\langle (F - \langle F \rangle)^2 \rangle_{\Psi} = 0$

Der untere Index Ψ soll daran erinnern, dass diese Beziehung für ein Teilchen im bestimmten Zustand Ψ gelten soll, denn es hängt vom Zustand ab, ob eine Observable einen scharfen Wert hat. (Die späteren Beispiele werden dies alles viel klarer machen).

Wir werden im Folgenden zeigen, dass sich mit Hilfe des Operatorformalismus (S. 105-115) eine einfache Bedingung angeben lässt, die erfüllt sein muss, damit eine Observable F einen scharfen Wert hat. Wir stellen uns unter die

ser Observablen eine Funktion $F(x, p)$ vor, oder allgemeiner eine Funktion $F(q_k, p_k)$. Den Parameter t kann man aus dem Spiel lassen, da man bei der Bildung der Erwartungswerte über viele Messungen an identischen, gleich präparierten Teilchen mittelt und nicht über die Zeit. Der Zustand jedes betrachteten Teilchens sei beschrieben durch seine Wellenfunktion $\Psi(x)$ im Ortsraum. Es gilt dann der Satz:

Damit eine Observable $F(x, p)$ den scharfen Wert F_0 hat, muss die Wellenfunktion $\Psi(x)$ folgende Gleichung erfüllen

$$\hat{F} \Psi(x) = F_0 \Psi(x)$$

In der Impulsraumdarstellung gilt ein völlig entsprechender Satz für die Wellenfunktion $\Phi(p)$. Beachte aber, dass der Operator \hat{F} in dieser Darstellung anders aussieht als in der Ortsraumdarstellung (vgl. S. 106/109).

Die Gleichung $\hat{F} \Psi(x) = F_0 \Psi(x)$ wird als Eigenwertgleichung bezeichnet. Sie besagt, dass sich die Wellenfunktion bis auf den F_0 reproduziert, wenn man den Operator \hat{F} auf sie anwendet. Eine Wellenfunktion Ψ , die der obigen Eigenwertgleichung genügt, ist eine Eigenfunktion des Operators \hat{F} . Der scharfe Wert F_0 der Observablen $F(x, p)$ wird Eigenwert des Operators \hat{F} genannt..

Teilbeweis des Satzes:

"Wenn die Wellenfunktion Ψ die Eigenwertgleichung $\hat{F} \Psi = F_0 \Psi$ erfüllt, dann ist das Teilchen in einem Zustand, in dem die Observable $F(x, p)$ den scharfen Wert F_0 hat."

Nach S. 133 müssen wir zeigen, dass $\langle (F - \langle F \rangle)^2 \rangle = 0$. Wir beginnen mit einer rein mathematischen Umformung:

$$\begin{aligned} \langle (F - \langle F \rangle)^2 \rangle &= \langle (F^2 - 2F\langle F \rangle + \langle F \rangle^2) \rangle = \langle F^2 \rangle - 2\langle F \rangle \langle F \rangle + \langle F \rangle^2 \\ &= \langle F^2 \rangle - 2\langle F \rangle^2 + \langle F \rangle^2 = \langle F^2 \rangle - \langle F \rangle^2. \end{aligned}$$

Damit bleibt noch zu zeigen, dass $\langle F^2 \rangle = \langle F \rangle^2$, wenn die Eigenwertgleichung gilt. Wir verifizieren dies durch Ausrechnen. In der Ortsraumdarstellung ist

$$\langle F^2 \rangle = \int \Psi^* (\hat{F})^2 \Psi dx = \int \Psi^* \hat{F} (\hat{F} \Psi) dx \quad (\text{vgl. S. 111}).$$

Nach Voraussetzung gilt die Eigenwertgleichung, sodass

$$\langle F^2 \rangle = \int \Psi^* \hat{F} F_0 \Psi dx = F_0 \int \Psi^* \hat{F} \Psi dx = F_0 \int \Psi^* F_0 \Psi dx = F_0^2 \int \Psi^* \Psi dx$$

Bei normierter Wellenfunktion Ψ ist also $\langle F^2 \rangle = F_0^2$.

Andererseits gilt

$$\langle F \rangle = \int \Psi^* \hat{F} \Psi dx = \int \Psi^* F_0 \Psi dx = F_0 \int \Psi^* \Psi dx = F_0, \text{ also}$$

$$\langle F^2 \rangle = \langle F \rangle^2 (= F_0^2) \quad \text{q.e.d.}$$

Der Zusammenhang zwischen dem Experiment und dem Formalismus lässt sich damit präziser formulieren als auf S. 133

Wenn bei wiederholter Messung der Observablen $F(x, p)$ an gleichen, im selben Zustand Ψ sich befindlichen Teilchen immer derselbe Wert F_0 herauskommt, dann gilt

- F_0 ist ein Eigenwert des Operators \hat{F} .
- Der Zustand des Teilchens wird durch die Eigenfunktion des Operators \hat{F} beschrieben, die zum Eigenwert F_0 gehört. Man sagt: Es ist im Eigenzustand des Operators \hat{F} , der zum Eigenwert F_0 gehört.

2.2.2. Beispiele von Eigenfunktionen und Eigenwerten, und das 4. Postulat.

① Eigenfunktionen des Hamiltonoperators.

Betrachte ein Teilchen, das sich in einem zeitunabhängigen Potential $V(x, y, z)$ bewegt. Seine Gesamtenergie E ist dann konstant und damit scharf messbar (S. 132), d.h. E ist ein Eigenwert des Hamiltonoperators. Die Eigenwertgleichung ist

$$\hat{H} \psi = E \psi$$

Andererseits gilt die Schrödinger-Gleichung

$$\hat{H} \psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2}$$

Aus den beiden Gleichungen folgt

$$E \psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2}$$

die allgemeine Lösung dieser Gleichung ist

$$\psi(x, y, z, t) = u(x, y, z) e^{-\frac{i}{\hbar} E t} :$$

die Eigenfunktionen des Hamiltonoperators stellen stationäre Zustände dar.

(Vgl. S. 117). Interessanterweise kann die zeitunabhängige Schrödingergleichung als Eigenwertgleichung aufgefasst werden. Wir schreiben sie in der Form (S. 118)

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta u + V \cdot u = E u \quad \text{Nach S. 109 gilt dann}$$

$$\hat{H} u = E u$$

die Wellenfunktionen $u(x, y, z)$ sind Eigenfunktionen des Hamiltonoperators.

Das eingesperrte Teilchen ist ein instruktives Beispiel für das Auftreten diskreter Eigenwerte $E_n = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{2a}\right)^2 n^2 \quad n=1, 2, 3, \dots$. Zu jedem Eigenwert E_n des Hamiltonoperators gehört eine Eigenfunktion u_n (S. 125-127).

② Eigenfunktionen des Impulsoperators.

die Eigenwertgleichung ist in Ortsraumdarstellung

$$\hat{p} \psi = p_0 \psi$$

der Einfachheit halber betrachten wir ein eindimensionales System und schreiben

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial x} = p_0 \psi(x, t)$$

Die allgemeine Lösung ist

$\Psi(x, t) = f(t) e^{\frac{i}{\hbar} P_0 x}$, wobei t als Parameter aufzufassen ist. Diese Wellenfunktion ist räumlich periodisch von $x = -\infty$ bis $x = +\infty$ und stellt ein Teilchen dar, von dem man nicht weiss, wo es ist. Dies ist im Einklang mit der Heisenberg'schen Unschärferelation: Da der Impuls einen scharfen Wert hat, ist die Unschärfe des Ortes unendlich gross (vgl. S. 132).

③ Eigenfunktionen des Operators \hat{L}_z

Der Zustand eines Massenpunktes im dreidimensionalen Raum sei in Polarkoordinaten ausgedrückt: $\Psi(r, \vartheta, \varphi)$. (Der Parameter t können wir hier aus dem Spiel lassen.)

Die Eigenwertgleichung ist

$$\hat{L}_z \Psi = L_0 \Psi, \text{ wobei } \hat{L}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad (\text{S. 110}), \text{ also}$$

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi(r, \vartheta, \varphi)}{\partial \varphi} = L_0 \Psi(r, \vartheta, \varphi). \text{ Die allgemeine Lösung ist}$$

$$\Psi(r, \vartheta, \varphi) = f(r, \vartheta) e^{\frac{i}{\hbar} L_0 \varphi}$$

Aus der Forderung der Eindeutigkeit der Wellenfunktion (S. 100) ergibt sich eine interessante und wichtige Konsequenz. Eine notwendige Bedingung für die Eindeutigkeit ist

$$\Psi(r, \vartheta, \varphi) = \Psi(r, \vartheta, \varphi + 2\pi). \text{ Damit muss gelten}$$

$$e^{\frac{i}{\hbar} L_0 \varphi} = e^{\frac{i}{\hbar} L_0 (\varphi + 2\pi)} \quad \text{dies ist erfüllt, wenn}$$

$$\frac{L_0 2\pi}{\hbar} = 2\pi m \quad \text{wobei } m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots$$

Es ist also

$$\boxed{L_0 = m \hbar} \quad \text{Die scharfen Werte sind diskret.}$$

(Man verwechsle die "Quantenzahl" m nicht mit der Masse!)

Die Eigenwerte des Operators \hat{L}_z für einen Massenpunkt sind ganzzahlige Vielfache von \hbar .

Zu jedem Eigenwert $m\hbar$ gehört eine Eigenfunktion ψ_m :

$$\psi_m(r, \vartheta, \varphi) = f_m(r, \vartheta) e^{im\varphi}$$

Nach den obigen Betrachtungen kann die z-Komponente des Drehimpulses — "falls sie scharf ist," müssen wir vorläufig noch sagen — nur die diskreten Werte $m\hbar$ mit $m=0, \pm 1, \pm 2, \dots$ annehmen. Da der Raum isotrop ist, kann man die entsprechende Aussage auch für die x- und die y-Komponente machen. Falsch wäre jedoch folgende Behauptung: Der Drehimpulsvektor hat die scharfen Komponenten $L_x = m_x \hbar$ mit $m_x = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$, $L_y = m_y \hbar$ mit $m_y = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ und $L_z = m_z \hbar$ mit $m_z = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$; denn nach S. 113 kann nur eine einzige Komponente des Drehimpulses genau bekannt sein, d. h. einen scharfen Wert haben.

Damit stellt sich die Frage: Welche Komponente des Drehimpulses ist scharf im Sinne der Definition von S. 133? Dieses Problem ist zu betrachten im Zusammenhang mit einem allgemeinen Postulat.

④ Das vierte Postulat

Das Ergebnis jeder einzelnen Messung ist ein Eigenwert.

Beim Beispiel des Drehimpulses heisst dies folgendes :

Misst man die Komponente des Drehimpulses eines Massenpunktes längs einer beliebigen vorgegebenen Achse, findet man nur diskrete Werte $m\hbar$ mit $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$. Wenn man an gleich präparierten Massenpunkten immer denselben Wert m misst, dann ist der Zustand der Teilchen ein Eigenzustand des Operators der Drehimpulskomponente längs der vorgegebenen Achse. Wenn man hingegen an gleich präparier-

ten Massenpunkten verschiedene Werte von m misst, dann ist der Zustand der Teilchen kein Eigenzustand des Operators der Drehimpulskomponente längs dieser Achse.

Es ist in der Quantenmechanik üblich, die Achse, längs der die Komponente des Drehimpulses gemessen wird, als z -Achse zu bezeichnen. Sie ist durch die experimentelle Anordnung gegeben und in diesem Sinne ausgezeichnet. Beim Experiment von Stern und Gerlach (S. 83-86) ist die z -Achse längs dem Magnetfeld gerichtet. Damit wird verständlich, dass der Atomstrahl in diskrete Strahlen aufspaltet. Um zu erklären, dass es gerade zwei Strahlen sind (bei Silber-Atomen), müssen wir etwas weiter ausholen.

⑤ Der Spin der Elementarteilchen und Atomkerne.

In der klassischen Mechanik setzt sich der Drehimpuls eines starren Körpers bezüglich eines festen Punktes O zusammen aus dem Drehimpuls bezüglich O der im Schwerpunkt konzentriert gedachten Masse und dem Drehimpuls des Körpers bezüglich seines Schwerpunktes ("Mechanik und Wellenlehre" S. 137). Die obigen quantenmechanischen Betrachtungen gelten für den Drehimpuls eines Massenpunktes bezüglich eines festen Punktes O . Man bezeichnet diesen Drehimpuls als Bahndrehimpuls. Es stellt sich hier die Frage, ob es in der Quantenmechanik auch so etwas gebe wie der Drehimpuls eines Teilchens bezüglich seines Schwerpunktes. Wir wollen uns hier auf Elementarteilchen (z.B. Elektron, Proton, Neutron, Mesonen) und auf Atomkerne beschränken; denn wir kämen in grasse Verlegenheit, wenn wir an dieser Stelle einen starren Körper quantenmechanisch definieren müssten.

Die Elementarteilchen und die Atomkerne sind keine Massenpunkte. Wenn wir aber von ihrem "Drall um den Schwerpunkt" sprechen, müssen wir die klassischen Vorstellungen ganz über Bord werfen. Dies bedeutet auch, dass man hier

den Grenzübergang zur klassischen Mechanik gar nicht durchführen kann.

Das Beispiel des Elektrons

Neben den drei Freiheitsgraden seiner Bahnbewegung hat das Elektron noch einen "inneren" Freiheitsgrad. Es verhält sich, als ob es einen Drehimpuls bezüglich seines Schwerpunktes hätte, einen sog. Spin. Wenn man dessen Komponente längs einer vorgegebenen Achse (die durch die experimentelle Anordnung bestimmt ist und mit z bezeichnet wird) misst, so erhält man entweder $+\frac{1}{2}\hbar$ oder $-\frac{1}{2}\hbar$. Man sagt, das Elektron habe den Spin $\frac{1}{2}$.

Wie mit dem Bahndrehimpuls ist auch mit dem Spin ein magnetisches Moment $\vec{\mu}$ verknüpft ("Elektrizität und Magnetismus" S. 132/133). Bei einer Messung der z -Komponente des magnetischen Momentes findet man — entsprechend den beiden diskreten Werten für die z -Komponente des Drehimpulses — entweder $\mu_z = +1.00116 \mu_{\text{Bohr}}$, oder $\mu_z = -1.00116 \mu_{\text{Bohr}}$, wobei $\mu_{\text{Bohr}} = e\hbar/2mc$.

Beim Stern-Gerlach'schen Versuch mit dem Ag-Atomstrahl spielt das magnetische Spinnmoment des äussersten Elektrons des Ag-Atoms die entscheidende Rolle: Je nachdem μ_z positiv oder negativ ist, wird ein Atom nach "oben" oder nach "unten" abgelenkt.

⑥ Eigenfunktionen und Eigenwerte des Ortsoperators.

Wie in den vorhergehenden Beispielen rechnen wir in der Ortsraumdarstellung. Damit die Observable x den scharfen Wert x_0 hat, muss die Wellenfunktion $\Psi(x)$ folgende Eigenwertgleichung befriedigen

$$\hat{x} \Psi(x) = x_0 \Psi(x)$$

In der Ortsraumdarstellung ist der Operator \hat{x} der Faktor x , sodass

$$(x - x_0) \Psi(x) = 0$$

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 $\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x)\psi(x)dx = 1$. Das heisst, dass $\psi(x)$ eine Deltafunktion ist, eine sog. Dirac'sche Deltafunktion: $\psi(x) = \delta(x - x_0)$.

Ein Beispiel für eine reelle Deltafunktion erhält man durch Grenzübergang zu einem unendlich schmalen Gauss'schen Wellenpaket

$$\psi(x) = \lim_{a \rightarrow 0} \frac{1}{\sqrt{a\sqrt{2\pi}}} e^{-\frac{(x-x_0)^2}{4a^2}} \quad (\text{vgl. S. 103}).$$

Durch Fouriertransformation findet man die entsprechende Wellenfunktion $\Phi(p)$ im Impulsraum. Der Buckel $\Phi(p)$ wird unendlich breit im Einklang mit der Heisenberg'schen Unschärferelation. Auch eine unendlich schmale Rechteckfunktion kann als Dirac'sche Deltafunktion dienen.

2.2.3. Simultane Eigenfunktionen zweier Operatoren.

Nach S. 134 hat eine Observable $F(x, p)$ den scharfen Wert F_0 , wenn der Zustand des Teilchens durch eine Wellenfunktion beschrieben wird, für die die Eigenwertgleichung $\hat{F}\psi = F_0\psi$ erfüllt ist. Folgende Frage ist naheliegend: Gibt es Zustände ψ , bei denen zwei verschiedene Observablen gleichzeitig scharf sind?

Zum Beispiel: Energie und Impuls,
Energie und Drehimpuls,
Ortskoordinate x und Impulskomponente p_y ,
Impulskomponente p_x und Impulskomponente p_y ,

das einfachste Beispiel (vgl. S. 120, 132):

$\psi(x, t) = A e^{\frac{i}{\hbar}(px - Et)}$ stellt ein Teilchen dar, das sich im zeitlich und räumlich konstanten Potential längs x bewegt. Energie E und Impuls p sind gleichzeitig scharf. Schreibt man die Wellenfunktion als Produkt $\psi(x, t) = A e^{\frac{i}{\hbar}px} \cdot e^{-\frac{i}{\hbar}Et}$,

dann sieht man sofort, dass es sich um eine simultane Eigenfunktion der Operatoren \hat{p}_x und \hat{H} handelt; denn eine Eigenfunktion von \hat{p}_x hat die allgemeine Form $\psi(x, t) = f(t) e^{\frac{i}{\hbar} p_x x}$ (S. 137) und eine Eigenfunktion von \hat{H} die allgemeine Form $\psi(x, t) = u(x) e^{-\frac{i}{\hbar} E t}$. Dieses Beispiel zeigt, dass die anfänglich gestellte Frage mit "ja" zu beantworten ist.

Damit ergibt sich die zweite Frage: Gibt es ein allgemeines Kriterium zur Entscheidung, ob zwei Observable gleichzeitig scharf sind? Intuitiv wurde dieses Problem schon auf S. 112/113 gestreift. Der allgemeine Satz lautet:

Zwei Observable F und G eines Teilchens im Zustand ψ sind dann und nur dann gleichzeitig scharf, wenn die Anwendung des Kommutators der Operatoren \hat{F} und \hat{G} auf die Wellenfunktion ψ null ergibt.

Teilbeweis: Wenn die Observablen F und G bei einem Zustand ψ scharf sind, dann kommutieren die Operatoren \hat{F} und \hat{G} bei Anwendung auf ψ :

Wenn F und G gleichzeitig scharf sind, dann gelten nach S. 134 die Eigenwertgleichungen

$$\hat{F} \psi = F_0 \psi \quad \text{und} \quad \hat{G} \psi = G_0 \psi$$

$$\hat{F} \hat{G} \psi = \hat{F} (G_0 \psi) = \hat{F} G_0 \psi = G_0 \hat{F} \psi = G_0 F_0 \psi$$

$$\hat{G} \hat{F} \psi = \hat{G} (F_0 \psi) = \hat{G} F_0 \psi = F_0 \hat{G} \psi = F_0 G_0 \psi \quad \text{q. e. d.}$$

Beispiele zur Anwendung des Satzes.

- ① \hat{x} und \hat{p}_x kommutieren nicht, und zwar für jede beliebige Wellenfunktion ψ . Es gibt keinen Zustand, bei dem x und p_x gleichzeitig scharf sind. Unschärferelation
- ② Ein weniger trivialer Fall: \hat{x} und \hat{p}_y kommutieren, und zwar für jede beliebige Wellenfunktion ψ . Aber:

Man kann keine sinnvolle Wellenfunktion hinschreiben, die einen Zustand beschreibt, in dem x und p_y gleichzeitig scharf sind.

- ③ Die Operatoren der Drehimpuls-komponenten kommutieren nicht, und zwar für jede beliebige Wellenfunktion Ψ (vgl. S. 113).
- ④ Bei der Behandlung des Wasserstoffatoms werden wir noch in weitere Beispiele Einsicht gewinnen. Insbesondere werden wir Zustände kennen lernen, in denen drei Observable gleichzeitig scharf sind, nämlich die Energie, das Quadrat des Drehimpulses und die z-Komponente des Drehimpulses.

2.2.4. Orthogonalität der Eigenfunktionen.

Man nennt zwei Funktionen $f(x)$ und $g(x)$ im Variablenbereich $a \leq x \leq b$ orthogonal, wenn

$$\int_a^b f^*(x) g(x) dx = 0$$

Beispiel: $\cos(mx)$ und $\cos(nx)$ sind bei ganzzahligem m und n im Variablenbereich $-\pi \leq x \leq +\pi$ orthogonal, wenn $m \neq n$:

$$\int_{-\pi}^{+\pi} \cos(mx) \cos(nx) dx = \begin{cases} 0 & \text{bei } m \neq n \\ \pi & \text{bei } m = n \end{cases}$$

Dasselbe gilt für $\sin(mx)$ und $\sin(nx)$. Es sind diese Orthogonalitätseigenschaften, die die Fourier-Entwicklung ermöglichen.

Auch die Wellenfunktionen Ψ haben Orthogonalitätseigenschaften:

Ψ_m und Ψ_n seien Eigenfunktionen des Hermite'schen Operators F , die zu verschiedenen Eigenwerten F_m und F_n gehören. Dann sind Ψ_m und Ψ_n orthogonal in ihrem räumlichen Existenzgebiet: $\int \Psi_m^* \Psi_n dx = 0$ bei $m \neq n$.

Bevor wir diesen Satz beweisen, wollen wir ihn mit uns bekannten Bei-

spielen illustrieren:

① Das eingespernte Teilchen (S. 125-129):

Die normierten Eigenfunktionen des Hamilton-Operators sind

$$\left. \begin{aligned} \psi_n(x, t) &= \frac{1}{\sqrt{a}} \cos\left(\frac{n\pi}{2a}x\right) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} && \text{für } n \text{ ungerade} \\ \psi_n(x, t) &= \frac{1}{\sqrt{a}} \sin\left(\frac{n\pi}{2a}x\right) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} && \text{für } n \text{ gerade} \end{aligned} \right\} \text{ mit } E_n = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n\pi}{2a}\right)^2$$

Die Orthogonalität bezieht sich auf den räumlichen Teil der Wellenfunktion. Das Existenzgebiet erstreckt sich von $-a$ bis $+a$, sodass die folgenden Integrale zu betrachten sind:

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{a} \int_{-a}^{+a} \cos\left(\frac{m\pi}{2a}x\right) \cos\left(\frac{n\pi}{2a}x\right) dx &= \begin{cases} 0 & \text{für } m \neq n \\ 1 & \text{für } m = n \end{cases} \\ \frac{1}{a} \int_{-a}^{+a} \sin\left(\frac{m\pi}{2a}x\right) \sin\left(\frac{n\pi}{2a}x\right) dx &= \begin{cases} 0 & \text{für } m \neq n \\ 1 & \text{für } m = n \end{cases} \\ \frac{1}{a} \int_{-a}^{+a} \cos\left(\frac{m\pi}{2a}x\right) \sin\left(\frac{n\pi}{2a}x\right) dx &= 0 \end{aligned} \right\} \text{ Dies sind bis auf Masstabfaktoren die Orthogonalitätsrelationen der trigonometrischen Funktionen.}$$

② Die Eigenfunktionen des Operators \hat{L}_z (S. 137/138):

Sie sind von der Form $\psi_m(r, \vartheta, \varphi) = f_m(r, \vartheta) e^{im\varphi}$, wobei $m = 0, \pm 1, \dots$. Zu jedem m gehört ein Eigenwert $L = m\hbar$. In der Produkt-Wellenfunktion ψ_m ist die Variable φ von den Variablen r und ϑ separiert. Sowohl das System der Funktionen $e^{im\varphi}$, als auch das System der Funktionen $f_m(r, \vartheta)$ muss Orthogonalitätseigenschaften haben. Die Funktionen $f_m(r, \vartheta)$ hängen vom betrachteten System ab. Wir werden sie später berechnen für das Beispiel des Wasserstoffatoms. Die Orthogonalitätseigenschaften des Systems $e^{im\varphi}$ sind leicht zu verifizieren. Es ist über den Variationsbereich der Variablen φ zu integrieren, d.h. von 0 bis 2π .

$$\int_0^{2\pi} (e^{im_1\varphi})^* e^{im_2\varphi} d\varphi = \int_0^{2\pi} e^{i(m_2 - m_1)\varphi} d\varphi = \begin{cases} 0 & \text{für } m_1 \neq m_2 \\ 2\pi & \text{für } m_1 = m_2 \end{cases}$$

Beweis des Orthogonalitätssatzes:

Die Bedingung der Hermitizität eines Operators \hat{F} wurde auf S. 114 wie folgt geschrieben:

$$\int \psi^* \hat{F} \psi dx = \int \psi \hat{F}^* \psi^* dx.$$

Man kann zeigen, dass für einen Hermitischen Operator auch folgende Beziehung gilt:

$$\int \psi_a^* \hat{F} \psi_b dx = \int \psi_b \hat{F}^* \psi_a^* dx \quad (\text{Wir geben sie hier ohne Beweis.})$$

Betrachte nun zwei Eigenfunktionen ψ_m und ψ_n des Hermitischen Operators \hat{F} , die zum Eigenwert F_m bzw. F_n gehören, d.h. es sei $\hat{F} \psi_m = F_m \psi_m$ und $\hat{F} \psi_n = F_n \psi_n$, wobei F_m und F_n reell sind, da es sich um physikalische Grössen handelt.

Nach der obigen Beziehung ist

$\int \psi_m^* \hat{F} \psi_n dx - \int \psi_n \hat{F}^* \psi_m^* dx = 0$. Mit $\hat{F}^* \psi_m^* = (\hat{F} \psi_m)^*$ wird dann unter Verwendung der Eigenwertgleichungen

$$F_n \int \psi_m^* \psi_n dx - F_m \int \psi_n \psi_m^* dx = 0.$$

$$\int \psi_m^* \psi_n dx = 0 \quad \text{g.e.d.}$$

Der Fall der Entartung.

Es kommt häufig vor, dass zu einem Eigenwert F_m eines Operators \hat{F} mehrere (verschiedene) Eigenfunktionen gehören.

Man spricht in diesem Falle von Entartung. Die Eigenfunktionen des Hamiltonoperators eines in einem Würfel eingespannten Teilchens sind ein Beispiel:

$$\psi_{n_1, n_2, n_3}(x, y, z, t) = \frac{1}{a^{3/2}} \cos\left(\frac{n_1 \pi}{2a} x\right) \cdot \cos\left(\frac{n_2 \pi}{2a} y\right) \cdot \cos\left(\frac{n_3 \pi}{2a} z\right) \cdot e^{-\frac{i}{\hbar} E_{n_1, n_2, n_3} t}$$

$$\text{wobei } E_{n_1, n_2, n_3} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{2a}\right)^2 (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2) \quad n_i = 1, 2, 3, \dots$$

Der Ursprung des Koordinatensystems liegt im Zentrum des Würfels, dessen Kantenlänge $2a$ beträgt. Der Kosinus ist zu nehmen bei ungeradzahligem n_i und der Sinus bei geradzahligem n_i .

Entartet sind sicher alle Energieniveaus bei denen minde-

stets zwei der Quantenzahlen n_i verschieden sind.

Aus dem obigen Orthogonalitätsbeweis geht hervor, dass zwei verschiedene Eigenfunktionen, die zum selben Eigenwert gehören, nicht notwendigerweise orthogonal sind. Im Falle der Entartung ist deshalb Vorsicht am Platze, wenn man von der Orthogonalität der Eigenfunktionen Gebrauch macht.

2.2.5. Lineare Kombination von Eigenfunktionen.

① Eigenfunktionen, die zum selben Eigenwert gehören

Es seien ψ_1 und ψ_2 Eigenfunktionen des Operators \hat{F} , die zum selben Eigenwert F_0 gehören:

$$\begin{array}{l} \hat{F} \psi_1 = F_0 \psi_1 \\ \hat{F} \psi_2 = F_0 \psi_2 \end{array} \quad \left| \begin{array}{l} \text{Betrachte nun eine lineare Kombination dieser} \\ \text{Eigenwertgleichungen:} \end{array} \right.$$

$$c_1 \hat{F} \psi_1 + c_2 \hat{F} \psi_2 = c_1 F_0 \psi_1 + c_2 F_0 \psi_2$$

$$\hat{F}(c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2) = F_0(c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2)$$

dies kann als Eigenwertgleichung der Wellenfunktion $\Psi = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2$ aufgefasst werden:

Eine lineare Kombination von Eigenfunktionen eines Operators \hat{F} , die zum selben Eigenwert F_0 gehören, ist wieder eine Eigenfunktion des Operators \hat{F} , und zwar gehört sie selber Eigenwert F_0 .

Eine Anwendung des Satzes: Zwei Eigenfunktionen ψ_1 und ψ_2 des Operators \hat{F} , die zum selben Eigenwert F_0 gehören, sind nicht notwendigerweise orthogonal, wie oben gezeigt wurde. Im allgemeinen ist es unbequem, mit nicht-orthogonalen Eigenfunktionen zu arbeiten. Man kann aber durch lineare Kombination von ψ_1

und ψ_2 zwei neue Eigenfunktionen Ψ_1 und Ψ_2 finden, die orthogonal sind zueinander. Ein Beispiel für ein orthogonales, normiertes Paar wäre

$$\Psi_1 = \frac{\psi_1}{\sqrt{1}} \quad \Psi_2 = \frac{\psi_2 - \psi_1 \int \psi_1^* \psi_2 dx}{\sqrt{1 - |\int \psi_1^* \psi_2 dx|^2}}$$

wie man leicht verifizieren kann.

② Eigenfunktionen, die zu verschiedenen Eigenwerten gehören

Die physikalische Bedeutung einer Eigenfunktion eines Operators \hat{F} ist nach S. 135 folgende: Sie stellt einen Zustand dar, in welchem die Observable F einen scharfen Wert hat. Wir stellen nun die Frage nach der physikalischen Bedeutung einer Linearkombination von Eigenfunktionen eines Operators \hat{F} , die zu verschiedenen Eigenwerten F_i gehören. Die Beantwortung dieser Frage führt zu einem tieferen Verständnis der Erwartungswerte und der Eigenwerte.

Wir beginnen mit einem Beispiel und betrachten die Eigenfunktionen des Hamiltonoperators für das eingespernte Teilchen. Nach S. 117 ist

$$\Psi_n(x, t) = u_n(x) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t}, \quad \text{wobei nach S. 126}$$

$$\left. \begin{aligned} u_n(x) &= \frac{1}{\sqrt{a}} \cos\left(\frac{n\pi}{2a} x\right) \text{ für } n \text{ ungerade} \\ u_n(x) &= \frac{1}{\sqrt{a}} \sin\left(\frac{n\pi}{2a} x\right) \text{ für } n \text{ gerade} \end{aligned} \right| u_n(x) = 0 \text{ für } |x| > a$$

Wir bilden nun eine Linearkombination

$$\Psi = c_1 u_1(x) e^{-\frac{i}{\hbar} E_1 t} + c_2 u_2(x) e^{-\frac{i}{\hbar} E_2 t} + \dots + c_i u_i(x) e^{-\frac{i}{\hbar} E_i t} + \dots$$

Was bedeutet sie? Jeder Summand ist eine Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung. Nach dem Superpositionsprinzip (S. 119) ist auch die Linearkombination eine Lösung und stellt damit einen Zustand dar, in dem sich das System befinden kann. Dieser Zustand kann aber nicht stationär sein: $\Psi^* \Psi$ ist zeitabhängig, da sich die Eigenwerte E_i

nach Voraussetzung unterscheiden.

Allgemeine Betrachtung

Sei F eine beliebige Observable und die Funktionen $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_i, \dots$ orthogonale Eigenfunktionen von F , die zu den Eigenwerten $F_1, F_2, \dots, F_i, \dots$ gehören, in dem Sinne, dass ψ_i zu F_i gehört. Es gelten damit die Eigenwertgleichungen $F \psi_i = F_i \psi_i$. Wir bilden eine beliebige Linearkombination

$$\Psi = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2 + \dots + c_i \psi_i + \dots \quad \text{und fragen:}$$

Welches ist der Erwartungswert der Observablen F , wenn sich das Teilchen im Zustand befindet, der durch die Wellenfunktion Ψ beschrieben wird?

Der Operator-Formalismus ist so gemeint, dass

$$\langle F \rangle = \int \Psi^* F \Psi dx = \int (c_1^* \psi_1^* + c_2^* \psi_2^* + \dots)^* F (c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2 + \dots) dx$$

Unter Benützung der Eigenwertgleichungen wird

$$\langle F \rangle = \int (c_1^* \psi_1^* + c_2^* \psi_2^* + \dots) (F_1 c_1 \psi_1 + F_2 c_2 \psi_2 + \dots) dx$$

Durch Ausmultiplizieren des Integranden und Berücksichtigung der Normierung $\int \psi_i^* \psi_i dx = 1$ und der Orthogonalität $\int \psi_i^* \psi_k dx = 0$ für $i \neq k$ wird

$$\langle F \rangle = c_1^* c_1 F_1 + c_2^* c_2 F_2 + \dots + c_i^* c_i F_i + \dots$$

Dieser Ausdruck ist der Schlüssel zur Interpretation des Zustandes Ψ . Man braucht nur elementare Begriffe der Wahrscheinlichkeitsrechnung anzuwenden: Wenn die Messung der Observablen F in statistischer Weise die Werte $F_1, F_2, \dots, F_i, \dots$ ergibt mit den entsprechenden Wahrscheinlichkeiten $w_1, w_2, \dots, w_i, \dots$, dann ist der Erwartungswert der Messung gegeben durch $\langle F \rangle = w_1 F_1 + w_2 F_2 + \dots + w_i F_i + \dots$. Der Vergleich mit dem obigen quantenmechanischen Ausdruck berechtigt uns zur folgenden Aussage:

Wenn sich ein Teilchen im Zustand befindet, der durch die Linearkombination $\Psi = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2 + \dots + c_i \psi_i + \dots$ der orthogonalen Eigenfunktionen ψ_i des Operators \hat{F} mit den Eigenwerten F_i beschrieben ist, dann ist die Wahrscheinlichkeit, dass eine Messung der Observablen F den Wert F_i liefert, gegeben durch $c_i^* c_i$.

Beachte den Zusammenhang mit dem vierten Postulat, wonach das Ergebnis jeder Messung ein Eigenwert ist (S. 138).

Der obige Satz gilt auch bei Entartungen (vgl. S. 135), vorausgesetzt, dass die zu einem entarteten Eigenwert gehörenden Eigenfunktionen orthogonal sind. Die Konstruktion solcher Eigenfunktionen ist auf S. 146/147 skizziert worden.

2.2.6. Entwicklung nach Eigenfunktionen.

Die Fourierreihe ist die Entwicklung einer periodischen Funktion nach einem speziellen orthogonalen Funktionensystem (S. 143 und "Mechanik und Wellenlehre" S. 209-213). Die Eigenfunktionen eines Hermite'schen Operators F bilden nach S. 145 auch ein orthogonales Funktionensystem. Wenn dieses vollständig ist, dann lässt sich jeder Zustand Ψ , in welchem sich das betrachtete quantenmechanische System befinden kann, als Linearkombination dieser Eigenfunktionen schreiben. Im allgemeinen wird diese Reihe unendlich viele Glieder haben: Man spricht von einer Entwicklung der Wellenfunktion Ψ nach Eigenfunktionen des Operators F . In dieser Vorlesung betrachten wir nur besonders einfache Hermite'sche Operatoren, für welche die Bedingung der Vollständigkeit des Systems der Eigenfunktionen

erfüllt ist. Die auf S. 149 beschriebene Interpretation der Koeffizienten c_i gilt selbstverständlich auch hier, d.h. $c_i^* c_i$ ist die Wahrscheinlichkeit, dass man bei einer Messung der Observablen F den Wert F_i erhält.

Beispiele.

① Eine Entwicklung nach Eigenfunktionen des Hamilton-Operators.

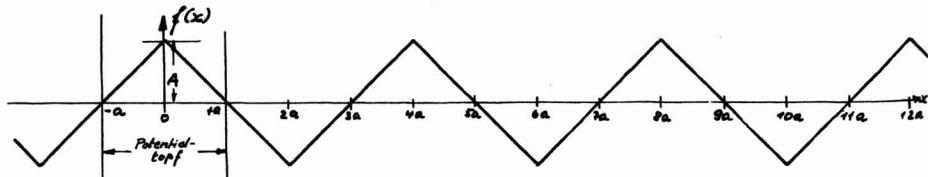
Betrachte den Fall des eingespannten Teilchens in einer Dimension (S. 125-127). Es sei in einem nicht-stationären Zustand^{*)} und zwar sei dieser zur Zeit $t=0$ durch die skizzierte Dreiecksfunktion gegeben. (Beachte, dass es keinen Zustand gibt, bei dem die Wellenfunktion für $|x| > a$ nicht verschwindet.) Die Eigenfunktionen des Hamilton-Operators sind von der Form

$$\Psi_n(x, t) = u_n(x) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t}, \text{ wobei } E_n = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n\pi}{2a} \right)^2 \text{ und}$$

$$\begin{aligned} u_n(x) &= \frac{1}{\sqrt{a}} \cos\left(\frac{n\pi}{2a} x\right) \text{ für } n \text{ ungerade} \\ u_n(x) &= \frac{1}{\sqrt{a}} \sin\left(\frac{n\pi}{2a} x\right) \text{ für } n \text{ gerade} \end{aligned} \quad \left| \quad \text{und } u(x) = 0 \text{ für } |x| > a \right.$$

das Eigenwertspektrum ist in diesen Beispiel diskret.

Zunächst treiben wir nur Mathematik. Analog zur Behandlung der Schwingungen der gezupften Saite (Mechanik und Wellenlehre S. 243) denken wir uns die Wellenfunktion $\Psi(x, 0)$ periodisch fortgesetzt:



Die Fourier-Entwicklung dieser Funktion ist

$$f(x) = \frac{8A}{\pi^2} \left[\cos\left(\frac{\pi}{2a} x\right) + \frac{1}{3^2} \cos\left(\frac{3\pi}{2a} x\right) + \frac{1}{5^2} \cos\left(\frac{5\pi}{2a} x\right) + \dots \right]$$

^{*)} Wenn es in einem stationären Zustand wäre, bestünde die "Entwicklung" nach Eigenfunktionen des Hamilton-Operators aus nur einem Glied, eben der Eigenfunktion, die diesen Zustand beschreibt.

Und nun kommt die Physik: Um zur Wellenfunktion $\Psi(x, 0)$ zu gelangen, die für $|x| > a$ verschwindet, müssen wir in der obigen Fourier-Reihe die Funktionen $\cos(\frac{n\pi}{2a}x)$ ersetzen durch die Eigenfunktionen $u_n(x)$ des Hamilton-Operators, denn diese verschwinden für $|x| > a$.*) Es ist dann

$$\Psi(x, 0) = \text{const.} \cdot \left[u_1(x) + \frac{1}{3^2} u_3(x) + \frac{1}{5^2} u_5(x) + \dots \right] \quad \text{und}$$

$$\bar{\Psi}(x, t) = \text{const.} \cdot \left[u_1(x) e^{-\frac{i}{\hbar} E_1 t} + \frac{1}{3^2} u_3(x) e^{-\frac{i}{\hbar} E_3 t} + \dots \right] \quad \text{vgl. S. 144}$$

② Eine Entwicklung nach Eigenfunktionen des Impulsoperators \hat{p}_x .

Wenn man den Parameter t weglässt, sind die Eigenfunktionen von \hat{p}_x bei einem eindimensionalen Problem von der Form

$$\Psi(x) = A e^{\frac{i}{\hbar} p x} \quad (\text{S. 137})$$

Der Eigenwert p kann beliebige Werte annehmen: Das Eigenwertspektrum ist in diesem Beispiel kontinuierlich. Die Entwicklung einer nicht-periodischen Wellenfunktion $\Psi(x)$ nach Eigenfunktionen von \hat{p}_x ist keine Summe mit diskreten Summanden, sondern ein Integral, nämlich das auf S. 102 zur Formulierung der Unschärferelation hingeschriebene Fourier-Integral

$$\Psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} \phi(p) e^{\frac{i}{\hbar} p x} dp$$

Der auf S. 149 formulierte Satz über die Interpretation der Koeffizienten der Entwicklung lässt sich an diesem Beispiel besonders

*) Es gibt Studenten, die an dieser Stelle fragen, warum man den Weg über die periodische Fortsetzung der Wellenfunktion $\Psi(x, 0)$ einschlagen muss, und nicht einfach die ursprünglich hingezzeichnete, nicht periodische Dreiecksfunktion als (räumliches) Fourierintegral darstellt.

Die Antwort ist einfach: Im Fourierintegral steckt ein kontinuierliches Raumfrequenzspektrum, während die Eigenfunktionen nur die diskreten, durch die Beziehung $n \frac{\hbar}{2} = 2a$ bestimmten Raumfrequenzen zulassen. Die Analogie zum Problem der Seite ist vollkommen.

leicht einsehen: Offensichtlich spielt hier $\Phi(p)$ die Rolle dieser Koeffizienten; denn $\Phi^*(p)\Phi(p)dp$ ist die Wahrscheinlichkeit, dass der Impuls im Spielraum zwischen p und $p+dp$ liegt.

2.3. Verallgemeinerung auf Systeme mit vielen Freiheitsgraden.

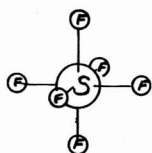
Der Formalismus, der hier am Beispiel der Bewegung eines Massenpunktes entwickelt wurde, gilt für Systeme mit beliebig vielen Freiheitsgraden. An die Stelle von x und p_x , etc., treten dann die kanonisch konjugierten Variablen q_k und p_k . Im allgemeinen stellen diese nicht den Ort und Impuls eines Teilchens des Systems dar:

Der Formalismus der Quantenmechanik gilt im Konfigurationsraum.

Damit ist einem Teilchen des Systems nicht mehr eine Materiewelle zugeordnet: Die Frage, ob ein Teilchen wirklich eine Welle sei, ist gegenstandslos.

3. Der harmonische Oszillator.

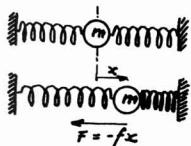
Es gibt sehr viele Systeme in der Natur, die in erster Näherung als lineare Schwingungssysteme ("Mechanik und Wellenlehre" S. 193-205) betrachtet werden können. Nehmen wir als Beispiel ein SF_6 -Molekül. Bei einer kleinen Deformation des Moleküls, d.h.



bei einer kleinen Auslenkung der Atome aus der Gleichgewichtslage, ist die potentielle Energie in erster Näherung eine quadratische Form der Auslenkungen. Man kann dann Linearcombinationen q_i der Lagekoordinaten der einzelnen Atome finden, für welche die Differentialgleichung des harmonischen Oszillators gilt:

$$\ddot{q}_i + \omega_i^2 q_i = 0$$

Die q_i sind die Normalkoordinaten und die ω_i die Eigenfrequenzen. Die Normalkoordinaten und die dazu konjugierten Impulse dürfen in den Formalismus der Quantenmechanik eingesetzt werden. Die einzelnen Normalschwingungen entsprechen unabhängigen harmonischen Oszillatoren. Es genügt deshalb, an dieser Stelle den eindimensionalen harmonischen Oszillator zu betrachten.



Die rücktreibende Kraft ist $F = -fx$, das Potential also $V(x) = \frac{1}{2}fx^2$. Es hängt nicht explizite von der Zeit ab, sodass stationäre Zustände existieren, die nach S. 117, 136

dargestellt werden durch eine Wellenfunktion der Form

$$\Psi(x, t) = u(x) e^{-\frac{i}{\hbar}Et}$$

Dies ist eine Eigenfunktion des Hamiltonoperators mit dem Eigenwert E . Die Funktion $u(x)$ ist eine Lösung der

zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung (S. 118)

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u}{dx^2} + (E - V(x)) u = 0 \quad \text{umgeordnet und } V(x) = \frac{1}{2} f x^2 \text{ eingesetzt}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u}{dx^2} + \frac{1}{2} f x^2 u = E u$$

Damit in den folgenden Betrachtungen die Ausdrücke möglichst übersichtlich werden, gehen wir zur dimensionslosen Schrödinger-Gleichung über. Zunächst machen wir die Koeffizienten dimensionslos, indem wir durch die Energie $\hbar \omega = \hbar \sqrt{\frac{f}{m}}$ dividieren und damit den dimensionslosen Energie-Eigenwert $\epsilon = \frac{E}{\hbar \omega}$ einführen. Es wird dann

$$\frac{1}{2} \left(-\frac{\hbar}{\sqrt{fm}} \frac{d^2 u}{dx^2} + \frac{\sqrt{fm}}{\hbar} x^2 u \right) = \epsilon u$$

durch die Transformation $x^2 = \frac{\hbar}{\sqrt{fm}} y^2$ wird die dimensionslose Ortskoordinate y eingeführt. Die Schrödinger-Gleichung ist dann

$$\frac{1}{2} \left(-\frac{d^2 u}{dy^2} + y^2 u \right) = \epsilon u \quad (1)$$

Wir definieren nun zwei Operatoren $a_+ = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(y - \frac{d}{dy} \right)$ und $a_- = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(y + \frac{d}{dy} \right)$. Die Anwendung des Produktes $a_+ a_-$ auf $u(y)$ ergibt

$$\frac{1}{2} \left(y - \frac{d}{dy} \right) \left(y + \frac{d}{dy} \right) u = \frac{1}{2} \left[y^2 u + y \frac{du}{dy} - \frac{d}{dy} (y u) - \frac{d^2 u}{dy^2} \right] = \frac{1}{2} \left(y^2 u - \frac{d^2 u}{dy^2} - u \right)$$

die dimensionslose Schrödinger-Gleichung (1) lässt sich damit in folgender Form schreiben

$$(2) \quad a_+ a_- u = \left(\epsilon - \frac{1}{2} \right) u \quad . \quad \text{Hätten wir das Produkt } a_- a_+ \text{ betrachtet, so wäre}$$

$$(3) \quad a_- a_+ u = \left(\epsilon + \frac{1}{2} \right) u \quad \text{herausgekommen. Sowohl (2) als auch (3) stellen die dimensionslose Schrödinger-Gleichung dar.}$$

Sei $u_\epsilon(y)$ eine Lösung, die zum Energie-Eigenwert ϵ gehört. Wende das Operatorprodukt $a_+ a_- a_+$ auf diese Lösung an. Wegen (3) ist das Ergebnis

$$a_+ a_- a_+ u_\epsilon = a_+ \left(\epsilon + \frac{1}{2} \right) u_\epsilon = \left(\epsilon + \frac{1}{2} \right) a_+ u_\epsilon, \quad \text{oder etwas anders geschrieben}$$

$$a_+ a_- a_+ u_\epsilon = \left[\left(\epsilon + 1 \right) - \frac{1}{2} \right] a_+ u_\epsilon$$

Wir definieren nun eine Funktion $v(y) = a_+ u_\epsilon(y)$, sodass

$$a_+ a_- v = \left[\left(\epsilon + 1 \right) - \frac{1}{2} \right] v$$

Der Vergleich mit (2) zeigt, dass auch v eine Lösung der Schrödinger-Gleichung ist, und zwar eine Lösung, die zum Energie-Eigenwert $\varepsilon+1$ gehört. Wir können also schreiben $v = u_{\varepsilon+1}$ und

$$(4) \quad a_+ u_\varepsilon = u_{\varepsilon+1} \quad *)$$

Die Anwendung des Operators a_+ auf u_ε führt auf einen Eigenzustand (des Hamiltonoperators), der einem um ein Energiequantum $\hbar\omega$ erhöhten Eigenwert der Energie entspricht. Der Operator a_+ ist ein Erzeugungsoperator.

Man kann nun eine ganz analoge Betrachtung machen, indem man das Operatorprodukt $a_- a_+$ auf die Eigenfunktion $u_\varepsilon(y)$ des Hamiltonoperators anwendet. Nach (2) ist

$$a_- a_+ a_- u_\varepsilon = (\varepsilon - \frac{1}{2}) a_- u_\varepsilon = \left[(\varepsilon - 1) + \frac{1}{2} \right] a_- u_\varepsilon$$

Wir definieren eine Funktion $w(y) = a_- u_\varepsilon$, sodass

$$a_- a_+ w = \left[(\varepsilon - 1) + \frac{1}{2} \right] w$$

Der Vergleich mit (3) zeigt dann, dass $w = u_{\varepsilon-1}$, womit

$$(5) \quad a_- u_\varepsilon = u_{\varepsilon-1} \quad *)$$

Mit dem gleichen Recht, wie wir a_+ als Erzeugungsoperator bezeichnet haben, können wir a_- als Vernichtungsoperator bezeichnen. Die Operatoren a_+ und a_- sind nicht hermitisch; sie entsprechen nicht einer Observablen im Sinne von S. 113. Sie kommutieren auch nicht, wie aus (2) und (3) folgt:

$(a_+ a_- - a_- a_+) u = -u$, für jede Eigenfunktion u des Hamiltonoperators des harmonischen Oszillators.

*) Über die Normierungsfrage setzen wir uns hier hinweg, denn sie ist unwesentlich. Man kann immer noch nachträglich normieren (S. 113). Bei der Anwendung von a_+ oder a_- auf eine normierte Eigenfunktion u_ε entsteht im allgemeinen keine normierte Eigenfunktion.

die Leiter der Energie-Eigenwerte.

Wenn wir den Operator a_- anwenden auf eine Eigenfunktion u , die zum Energie-Eigenwert ε gehört, so resultiert eine Eigenfunktion, die zum Energie-Eigenwert $\varepsilon-1$ gehört. Dieses Spiel kann nicht beliebig oft wiederholt werden; denn die Gesamtenergie eines harmonischen Oszillators kann nicht negativ werden (zum mindesten nach klassischen Vorstellungen). Also muss man einmal bei der Eigenfunktion u_0 anlangen, die zum tiefsten Energie-Eigenwert ε_0 gehört. Diese Eigenfunktion u_0 beschreibt den Grundzustand. Die Anwendung des Operators a_- auf u_0 muss null ergeben; denn sonst würde das Spiel weiter gehen:

$$a_- u_0 = 0 \text{ heisst } \frac{1}{\sqrt{2}} \left(y + \frac{d}{dy} \right) u_0 = 0, \text{ also } \frac{du_0}{dy} = -y u_0$$

Die Lösung dieser Differentialgleichung ist $u_0(y) = C e^{-\frac{1}{2}y^2}$. Sie erfüllt alle Anforderungen die man an eine physikalisch sinnvolle Wellenfunktion stellt (S. 118/119). Insbesondere ist sie quadratisch integrierbar, also normierbar.

Der Eigenwert ε_0 ergibt sich wie folgt: Mit $a_- u_0 = 0$ ist auch $a_+ a_- u_0 = 0$. Diese Gleichung ist die Schrödinger-Gleichung (2) mit eingesetzter Wellenfunktion des Grundzustandes:

$$a_+ a_- u_0 = \left(\varepsilon_0 - \frac{1}{2} \right) u_0$$

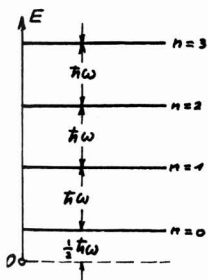
Damit ist $(\varepsilon_0 - \frac{1}{2}) = 0$, also $\varepsilon_0 = \frac{1}{2}$. Durch sukzessive Anwendung von a_+ kann man nun gemäss (4) Eigenfunktionen erzeugen, die zu den Eigenwerten $\varepsilon_1 = \frac{1}{2} + 1$, $\varepsilon_2 = \frac{1}{2} + 2$, \dots $\varepsilon_n = \frac{1}{2} + n$ gehören. Es stellt sich hier die Frage, ob man auf diese Weise alle Eigenfunktionen und Energie-Eigenwerte für den harmonischen Oszillator erhält. Tatsächlich ist es so.*) Der strenge Beweis sprengt den Rahmen dieser Vorlesung und intuitive Argumente sind unbe-

*) Bevor die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren grosse Mode wurden, hat man die Schrödinger-Gleichung weniger elegant gelöst. Dafür war leichter einzusehen, dass man alle Lösungen erhielt.

bedeutend.

Erinnern wir uns daran, dass die Energie in der dimensionslosen Darstellung in Einheiten $\hbar\omega = \hbar\sqrt{\frac{F}{m}}$ ausgedrückt ist, so können wir sagen:

Die Eigenwerte des Hamiltonoperators haben beim harmonischen Oszillator die diskreten Werte $E_n = (\frac{1}{2} + n)\hbar\omega$ mit $n = 0, 1, 2, 3 \dots$ wobei ω die klassische Eigenfrequenz bedeutet.



was man misst, sind immer Eigenwerte (S. 138) oder Differenzen zwischen Eigenwerten (S. 80).

Es ist deshalb nicht falsch, wenn man sagt, der harmonische Oszillator könne nur die diskreten Energien $E_n = (\frac{1}{2} + n)\hbar\omega$ haben. Beachte, dass die tiefste Energie nicht verschwindet: Nach der Quanten-

theorie kann der harmonische Oszillator nicht still stehen. Er hat eine sog. "Nullpunktsenergie" $\frac{1}{2}\hbar\omega$.

(Auch beim eingesperren Teilchen haben wir eine Nullpunktsenergie gefunden. Sie beträgt $E_1 = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{2a}\right)^2$ (vgl. S. 126).

Eine Nullpunktsenergie ist im Grunde genommen zu erwarten, und zwar wegen der Heisenberg'schen Unschärferelation $\Delta x \Delta p \approx \hbar$: Wenn man weiß, dass sich das Teilchen in einem Gebiet Δx aufhält, dann ist eine Unschärfe Δp des Impulses in Kauf zu nehmen. Eine solche bedingt aber, dass sich das Teilchen bewegt.

Die Eigenfunktionen $u_n(y)$.

Wir charakterisieren im folgenden die Eigenfunktionen durch die oben eingeführte "Quantenzahl" n . Die Eigenfunktion für den Grundzustand $u_0(y)$ ist bekannt, und durch sukzessive Anwendung des Operators $a_+ = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(y - \frac{d}{dy} \right)$ erhält man die angeregten Zustände $u_n(y)$:

$$u_0(y) = \{1\} e^{-\frac{1}{2}y^2}$$

$$u_1(y) = a_+ u_0(y) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(y - \frac{d}{dy} \right) e^{-\frac{1}{2}y^2} = \frac{1}{\sqrt{2}} \{2y\} e^{-\frac{1}{2}y^2}$$

$$u_2(y) = a_+ u_1(y) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(y - \frac{d}{dy} \right) \frac{1}{\sqrt{2}} \{2y\} e^{-\frac{1}{2}y^2} = \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \right)^2 \{-2 + 4y^2\} e^{-\frac{1}{2}y^2}$$

$$u_3(y) = a_+ u_2(y) = \dots = \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \right)^3 \{-12y + 8y^3\} e^{-\frac{1}{2}y^2}$$

$$u_4(y) = a_+ u_3(y) = \dots = \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \right)^4 \{12 - 48y^2 + 16y^4\} e^{-\frac{1}{2}y^2}$$

⋮

Die Polynome in den geschweiften Klammern werden Hermite'sche Polynome genannt und mit $H_n(y)$ bezeichnet. Sie erfüllen die Differentialgleichung

$$H_n'' - 2y H_n' + 2n H_n = 0$$

und die Rekursionsformel

$$y H_n = n H_{n-1} + \frac{1}{2} H_{n+1}$$

Sie sind entweder gerade oder ungerade. Die Symmetrie des Systems erfordert dies: Es muss gelten

$|u(y)|^2 = |u(-y)|^2$; also bei obigen reellen Funktionen

$u(y) = u(-y)$ oder $u(y) = -u(-y)$ (vgl. S. 122)

Die normierten Eigenfunktionen $u_n(x)$.

Damit die Anschaulichkeit nicht verloren geht, kehren wir zur ursprünglichen Lage koordinate x zurück. Wir schreiben $y = \alpha x$ wobei nach S. 154 $\alpha^2 = \frac{f m}{\hbar}$. Die normierten Eigenfunktionen sind

$$u_0(x) = \left(\frac{\alpha}{2^0 0! \sqrt{\pi}} \right)^{1/2} e^{-\alpha^2 x^2 / 2}$$

$$u_1(x) = \left(\frac{\alpha}{2^1 1! \sqrt{\pi}} \right)^{1/2} 2\alpha x e^{-\alpha^2 x^2 / 2}$$

$$u_2(x) = \left(\frac{\alpha}{2^2 2! \sqrt{\pi}} \right)^{1/2} (-2 + 4\alpha^2 x^2) e^{-\alpha^2 x^2 / 2}$$

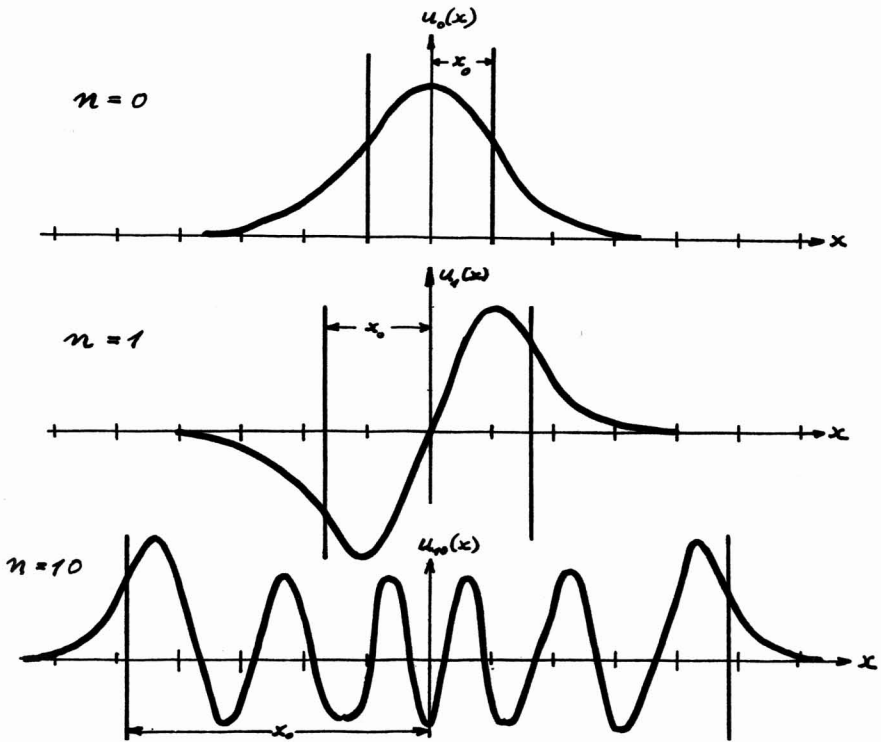
$$u_3(x) = \left(\frac{\alpha}{2^3 3! \sqrt{\pi}} \right)^{1/2} (-12\alpha x + 8\alpha^3 x^3) e^{-\alpha^2 x^2 / 2}$$

⋮

$$u_n(x) = \left(\frac{\alpha}{2^n n! \sqrt{\pi}} \right)^{1/2} H_n(\alpha x) e^{-\alpha^2 x^2 / 2}$$

Da die Eigenfunktionen reell sind, ist die graphische Darstellung besonders einfach. Damit wir uns unter der Koordinate x etwas vorstellen können, ist in den Skizzen die Amplitude x_0 angegeben, die der harmonische Oszillator nach der klassischen Mechanik hat, wenn seine Energie gleich E_n ist:

$$\left. \begin{array}{l} \text{klassische Mechanik: } E = \frac{1}{2} m x_0^2 \omega^2 \\ \text{Quantenmechanik: } E_n = \left(\frac{1}{2} + n\right) \hbar \omega \end{array} \right\} x_0 = \left(\frac{2 \hbar}{m \omega}\right)^{1/2} \cdot \left(\frac{1}{2} + n\right)^{1/2}$$

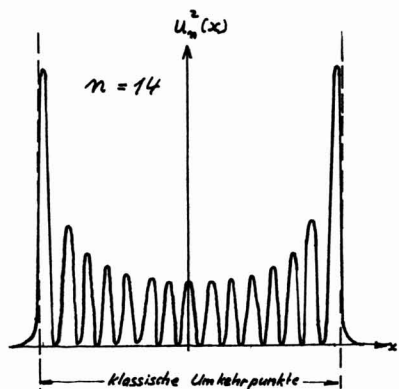


Je grösser die Anzahl der Nullstellen der Eigenfunktion ist, umso höher liegt der Eigenwert der Energie. Dieselbe Regel gilt beim eingesperrten Teilchen. Sie gilt allgemein bei eindimensionalen Problemen.

Der Grenzfall hoher Quantenzahlen.

Nach der klassischen Mechanik nimmt beim harmonischen Oszillator die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Massenpunktes ge-

gen die Umkehrpunkte hin monoton zu, denn sie ist umgekehrt proportional zur Geschwindigkeit. Die Quantenmechanik liefert etwas ganz anderes. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit $|u(x)|^2$ oszilliert. Die Höhe der Maxima nimmt gegen die klassischen Umkehrpunkte hin zu, und zwar im Falle hoher Quantenzahlen in ähnlicher Weise wie die klassische Aufenthaltswahrscheinlichkeit.



Wenn man nicht genau hinschaut, sieht die quantenmechanische Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei hohen Quantenzahlen aus wie die klassische Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Dies ist nicht erstaunlich: Ein makroskopisches Federpendel mit der Masse 1gr, das mit der Frequenz $\omega = 1 \text{ sec}^{-1}$ und der Amplitude $x_0 = 1 \text{ cm}$ schwingt, hat eine Quantenzahl n von der Grössenordnung 10^{26} . Die Zahl der Nullstellen der Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Schwingbereich ist gleich gross. Die Nullstellen sind niemals auflösbar in diesem Fall.

Der Zusammenhang mit dem "Planck'schen Resonator".

Für die Energie einer elektromagnetischen Eigenschwingung eines Hohlraumes postulierte Planck die Werte $n\hbar\omega$, während unsere Behandlung des materiellen Oszillators $(\frac{1}{2} + n)\hbar\omega$ ergab. Dies ist kein Widerspruch. Wir können uns auf den Standpunkt stellen, dass die Energie, die in der elektromagnetischen Eigenschwingung der Frequenz ω steckt, letztendlich aus materiellen Oszillatoren der Frequenz ω stammt, die durch Emission eines Photons der Energie $\hbar\omega = E_n - E_{n-1}$ vom Zustand $u_n(x)$ in den Zustand $u_{n-1}(x)$ übergehen. Tiefer können wir an dieser Stelle noch nicht schürfen.

4. Das Wasserstoff-Atom

Das Verständnis des einfachsten Atoms, nämlich des Wasserstoffatoms ist eine der Grundlagen des Verständnisses aller Atome und der chemischen Welt, die uns umgibt. Die theoretische Behandlung des Wasserstoffatoms ist zudem eine der schönsten Illustrationen zur Anwendung der Quantenmechanik, und viele Begriffe, die dabei erarbeitet werden, lassen sich auf andere Systeme übertragen.

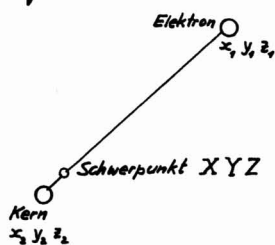
Im diesem Kapitel geben wir eine vereinfachte Behandlung des Problems:

- Das Elektron wird als nicht-relativistisches Teilchen betrachtet.
- Der Spin des Elektrons und das damit verbundene magnetische Moment wird vernachlässigt. Auch der Spin des Protons und das damit verbundene magnetische Moment wird weggelassen.
- Das H-Atom wird als völlig "abgeschlossenes" System betrachtet. Dies ist nicht streng richtig, und zwar im folgenden Sinne: Das Elektron ist ein geladenes Teilchen und lässt infolgedessen bei seiner Bewegung sozusagen "Spuren im Äther" zurück. In moderner Ausdrucksweise sagt man: Das Atom ist mit dem quantisierten Strahlungsfeld gekoppelt. Die Korrekturen, die diese Kopplung mit sich bringt, die sog. quantenelektrodynamischen Korrekturen können in dieser Vorlesung nicht behandelt werden.

Die Eigenfunktionen und Eigenwerte, die aus unserer Näherung resultieren, sind schon sehr genau, auch wenn sie nicht alle Phänomene erklären können.

4.1. Die Schrödinger-Gleichung für das Wasserstoff-Atom.

Das Wasserstoff-Atom besteht aus einem Kern (Proton) mit der Masse m_K und der Ladung $+e$ und aus einem Elektron mit der Masse m_e und der Ladung $-e$. Es handelt sich also um ein Zweikörperproblem. Durch Einführung des Begriffes der reduzierten Masse lässt sich ein Zweikörperproblem auf ein Einkörperproblem zurückführen wie in "Mechanik und Wellenlehre" S. 120/121 gezeigt wurde. Wir tun hier dasselbe noch einmal, legen aber unser Augenmerk auf die kinetische Energie des Systems.



Schwerpunkt :

$$X = \frac{m_e x_1 + m_K x_2}{m_e + m_K}$$

$$Y = \frac{m_e y_1 + m_K y_2}{m_e + m_K}$$

$$Z = \frac{m_e z_1 + m_K z_2}{m_e + m_K}$$

Relativkoordinaten Elektron-Kern

$$x = x_1 - x_2$$

$$y = y_1 - y_2$$

$$z = z_1 - z_2$$

Durch einfache Umformung wird

$$x_1 = X + \frac{m_K}{m_e + m_K} x$$

$$x_2 = X - \frac{m_e}{m_e + m_K} x$$

$$y_1 = Y + \frac{m_K}{m_e + m_K} y$$

$$y_2 = Y - \frac{m_e}{m_e + m_K} y$$

$$z_1 = Z + \frac{m_K}{m_e + m_K} z$$

$$z_2 = Z - \frac{m_e}{m_e + m_K} z$$

Die kinetische Energie des Systems

$$E_{kin} = \frac{1}{2} m_e (\dot{x}_1^2 + \dot{y}_1^2 + \dot{z}_1^2) + \frac{1}{2} m_K (\dot{x}_2^2 + \dot{y}_2^2 + \dot{z}_2^2) \quad \text{wird dann}$$

$$E_{kin} = \frac{1}{2} (m_e + m_K) (\dot{X}^2 + \dot{Y}^2 + \dot{Z}^2) + \frac{1}{2} \frac{m_e m_K}{m_e + m_K} (\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2)$$

kinetische Energie der Bewegung des Schwerpunktes

kinetische Energie der Relativbewegung

Der Schwerpunkt bewegt sich gleichförmig, wenn keine Kraft von aussen auf das Atom einwirkt ("Mechanik und Wellenlehre" S. 88). Wir betrachten das Atom im Schwerpunktsystem. Wegen der Galilei-Invarianz (ibid. S. 34) werden seine Eigenschaften dadurch nicht geändert. Die Energie der Bewegung des Schwerpunktes entfällt.

Durch Einführung der reduzierten Masse $m_r = \frac{m_e m_K}{m_e + m_K}$ wird

$$E_{Kin} = \frac{1}{2} m_r (\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2)$$

Es treten nur die Relativkoordinaten auf. Beachte, dass die reduzierte Masse nur sehr wenig von der Elektronenmasse abweicht, da $m_K = 1836 m_e$ im Falle des Wasserstoffs.

Die potentielle Energie ist die Coulombenergie. Sie hängt auch nur von den Relativkoordinaten, nämlich vom Abstand r des Elektrons vom Mittelpunkt des Kerns, ab. Wir setzen

$$V(r) = -\frac{e^2}{r}$$

Die Normierung der potentiellen Energie ist dieselbe wie beim Kepler-Problem. Sie verschwindet, wenn sich das Elektron im unendlich Fernen aufhält. Die gebundenen Zustände haben dann nach der klassischen Mechanik eine negative totale Energie. Dasselbe gilt für die quantenmechanische Behandlung. Im übrigen ist die Normierung des Potentials gänzlich irrelevant.

Wenn Kern und Elektron als Punktladung betrachtet werden können, gilt der obige Ausdruck für alle Abstände r . Wenn z.B. der Kern einen endlichen Radius r_0 hat, dann ist die $1/r$ -Abhängigkeit als Approximation zu betrachten, die nur dann angewendet werden darf, wenn die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons innerhalb r_0 vernachlässigbar ist. Im Falle des H-Atoms ist die $1/r$ -Approximation für alle Zustände des Elektrons gerechtfertigt.

Die Relativkoordinaten dürfen in dem Formalismus der Quantenmechanik eingesetzt werden, wenn man zugleich die reduzierte Masse einsetzt. Wegen $m_K \gg m_e$ liegt der Schwerpunkt des Systems sehr nahe beim Kern, und die reduzierte Masse kann durch die Elektronenmasse approximiert werden. Die Relativkoordinaten können in guter Näherung als die Koordinaten des Elektrons und die Wellenfunktion als Wellenfunktion des Elektrons betrachtet werden.

Das Problem wird in Kugelkoordinaten behandelt. Da die potentielle Energie nicht explizit von der Zeit abhängt, ist

die Gesamtenergie E eine Konstante, sodass stationäre Zustände existieren. Sie sind von der Form

$$\Psi(r, \vartheta, \varphi, t) = u(r, \vartheta, \varphi) e^{-\frac{i}{\hbar} Et} \quad (\text{vgl. S. 117})$$

Die Funktion $u(r, \vartheta, \varphi)$ muss die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung befriedigen

$$\Delta u + \frac{2m_e}{\hbar^2} \left(E + \frac{e^2}{r} \right) u = 0$$

Man darf sich nun nicht zum Schluss verleiten lassen, dass alle Lösungen kugelsymmetrisch sein müssen, weil die potentielle Energie kugelsymmetrisch ist. In der klassischen Mechanik ist dies leicht einzusehen: Beim Kepler-Problem ("Mechanik und Wellenlehre" S. 111 - 118) ist die Bahn ein Kegelschnitt, der durch die Anfangsbedingungen bestimmt ist. Beim entsprechenden quantenmechanischen Problem können wir die Anfangsbedingungen im Sinne der klassischen Mechanik nicht wissen, und zudem hat die Frage nach dem Verhalten des "unbeobachteten" Objektes keinen Sinn (vgl. S. 88/89). Wenn wir etwas erfahren wollen über den Zustand des Elektrons, müssen wir ein Experiment machen. Man könnte z.B. eine elektromagnetische Welle gegebener Frequenz und Polarisation auf gleich präparierte Wasserstoff-Atome senden und die Veränderung beobachten, die die Welle bei der Wechselwirkung mit den Atomen erfährt. Durch dieses Experiment ist sicher eine Koordinatenachse ausgezeichnet. Bei linear polarisierter Strahlung wäre es die Oszillationsachse des E-Vektors der Welle; bei zirkular polarisierter Strahlung die Achse, um die der E-Vektor (bzw. der B-Vektor) rotiert. Zu diesem quantenmechanischen Problem gibt es ein klassisches Analogon:

Die Eigenschwingungen einer im Zentrum oder am Rand fixierten elastischen Kreisscheibe sind nicht notwendigerweise kreissymmetrisch. Die Chladni'schen Klangfiguren zeigen, dass es Knotenlinien geben kann, die nicht konzentrische Kreise sind: Es kommt darauf an, wie die Scheibe angeregt wird, d.h. wo man mit dem Geigenbogen streicht, und welchen Punkt man eventuell festhält ("Mechanik und Wellenlehre" S. 247/248).

Durch Umrechnung des Laplace-Operators auf Kugelkoordinaten wird die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung

$$\frac{\partial^2 u}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial u}{\partial r} + \frac{1}{r^2 \sin^2 \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin^2 \vartheta \frac{\partial u}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 u}{\partial \varphi^2} + \frac{2m_e}{\hbar^2} \left(E + \frac{e^2}{r} \right) u = 0$$

4.2. Die Separierung der Variablen und die azimutale Funktion $\Phi(\varphi)$.

Die Mathematiker lehren uns, dass die Lösungen der obigen Gleichung als Produkt geschrieben werden können

$$u(r, \vartheta, \varphi) = R(r) \Theta(\vartheta) \Phi(\varphi)$$

und zwar nicht nur für ein $1/r$ -Potential, sondern auch für ein allgemeines kugelsymmetrisches Potential $V(r)$.

Durch Einsetzen des Produktes in die Schrödinger-Gleichung wird

$$R'' \Theta \Phi + \frac{2}{r} R' \Theta \Phi + \frac{R \Phi}{r^2 \sin^2 \vartheta} \frac{d}{d\vartheta} (\sin^2 \vartheta \Theta') + \frac{R \Theta}{r^2 \sin^2 \vartheta} \Phi'' + \frac{2m_e}{\hbar^2} \left(E + \frac{e^2}{r} \right) R \Theta \Phi = 0$$

Multiplikation mit $\frac{r^2}{R \Theta \Phi}$ gibt nach geeigneter Umordnung

$$\underbrace{\frac{r^2}{R} \left[R'' + \frac{2}{r} R' + \frac{2m_e}{\hbar^2} \left(E + \frac{e^2}{r} \right) R \right]}_{\text{Funktion von } r \text{ allein}} + \underbrace{\left[\frac{1}{\Theta \sin^2 \vartheta} \frac{d}{d\vartheta} (\sin^2 \vartheta \Theta') + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\Phi''}{\Phi} \right]}_{\text{Funktion von } \vartheta \text{ und } \varphi} = 0$$

Diese Gleichung muss für alle Werte von r , ϑ und φ im Variablenbereich gelten. Um dies zu erfüllen, setzt man das r -abhängige Glied gleich einer Konstanten λ , und das ϑ, φ -abhängige Glied gleich $-\lambda$. (Wir werden später zeigen, dass die Separationskonstante λ eine wichtige physikalische Bedeutung hat). Damit erhalten wir zwei Gleichungen:

Das erste Glied führt auf die radiale Gleichung

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} + \left[\frac{2m_e}{\hbar^2} \left(E + \frac{e^2}{r} \right) - \frac{\lambda}{r^2} \right] R = 0,$$

das zweite Glied auf die winkelabhängige Gleichung

$$\underbrace{\frac{\sin \vartheta}{\theta} \frac{d}{d\vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{d\Theta}{d\vartheta} \right)}_{\text{Funktion von } \vartheta \text{ allein}} + \lambda \sin^2 \vartheta + \underbrace{\frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2}}_{\text{Funktion von } \varphi \text{ allein}} = 0$$

Die Funktion $\Phi(\varphi)$ ist leicht zu finden. Das Atom soll voraussetzungsgemäss in einem stationären Zustand sein. Es wirken keine äusseren Kräfte. Das Elektron bewegt sich in einem Zentralfeld. Das Moment der Kraft bezüglich des Zentrums, d.h. des Ursprungs O des Koordinatensystems, verschwindet. Der Drehimpuls bezüglich O ist damit konstant (Mechanik und Wellenlehre S. 109). Die z-Achse sei definiert als Achse längs der die Komponente des Drehimpulses scharf ist. Die Wellenfunktion $u(r, \vartheta, \varphi)$ ist also eine Eigenfunktion des Operators \hat{L}_z und damit nach S. 138 von der Form

$$u(r, \vartheta, \varphi) = f_m(r, \vartheta) e^{im\varphi} \quad \text{mit } m = 0, \pm 1, \pm 2 \dots, \text{ sodass}$$

$$\boxed{\Phi(\varphi) = N e^{im\varphi}} \quad , \text{ wobei } N \text{ ein geeigneter Normierungsfaktor ist.}$$

$$\text{damit ist } \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} / \Phi = -m^2$$

4.3. Die zonale Funktion $\Theta(\vartheta)$

Nach oben gilt

$$\frac{\sin \vartheta}{\theta} \frac{d}{d\vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{d\Theta}{d\vartheta} \right) + \lambda \sin^2 \vartheta = m^2, \quad \text{multipliziert mit } \frac{\theta}{\sin^2 \vartheta}$$

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{d\Theta}{d\vartheta} \right) + \left(\lambda - \frac{m^2}{\sin^2 \vartheta} \right) \Theta = 0, \quad \text{ausdifferenziert}$$

$$\frac{1}{\sin \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{d^2 \Theta}{d\vartheta^2} + \cos \vartheta \frac{d\Theta}{d\vartheta} \right) + \left(\lambda - \frac{m^2}{\sin^2 \vartheta} \right) \Theta = 0$$

Wir betrachten nun Θ als Funktion einer neuen Variablen $\xi = \cos\vartheta$. Mit $\frac{d\Theta}{d\vartheta} = \frac{d\Theta}{d\xi} \cdot \frac{d\xi}{d\vartheta}$ etc. wird dann

$$(1 - \xi^2) \frac{d^2\Theta}{d\xi^2} - 2\xi \frac{d\Theta}{d\xi} + \left(\lambda - \frac{m^2}{1 - \xi^2} \right) \Theta = 0$$

Dies ist die Differentialgleichung der zugeordneten Legendre'schen Kugelfunktionen 1. Art $P_l^{(m)}(\xi)$.

a) Der Spezialfall $m=0$: $(1 - \xi^2) \frac{d^2\Theta}{d\xi^2} - 2\xi \frac{d\Theta}{d\xi} + \lambda \Theta = 0$

Die Lösungen dieser Gleichung sind die Legendre'schen Kugelfunktionen 1. Art (die sog. zonalen Kugelfunktionen) $P_l(\xi)$. Man findet sie mit Hilfe eines Potenzreihenansatzes:

$P_l(\xi) = \sum_{s=0}^l a_s \xi^s$. Durch Einsetzen in die Differentialgleichung erhält man eine Potenzreihe, die für alle Werte von ξ verschwinden muss. Dies ist nur dann der Fall, wenn jeder Koeffizient verschwindet. Für den Koeffizienten von ξ^s erhält man damit die Gleichung:

$$(s+2)(s+1)a_{s+2} - s(s-1)a_s - 2sa_s + \lambda a_s = 0$$

Daraus ergibt sich die Rekursionsformel

$a_{s+2} = \frac{s(s+1) - \lambda}{(s+2)(s+1)} a_s$, welche einerseits alle Koeffizienten a_i der geraden Potenzen des Ansatzes untereinander, und andererseits alle Koeffizienten der ungeraden Potenzen untereinander verknüpft. Man erhält deshalb (ähnlich wie beim harmonischen Oszillator (S. 158)) entweder nur gerade oder nur ungerade Potenzen.

Damit die Lösung physikalisch sinnvoll ist, darf sie nicht divergieren (S. 118/119). Wir untersuchen deshalb das Verhalten der Reihe für den maximalen Wert, den ξ annehmen kann, d. h. für $\xi = 1$. Für $s \rightarrow \infty$ würde $a_{s+2}/a_s \rightarrow 1$. Die Potenzreihe würde damit divergieren für $\xi \rightarrow 1$. Eine nähere Betrachtung würde zeigen, dass die Divergenz logarithmisch wäre.

damit für den ganzen Variationsbereich der Variablen ξ eine physikalisch sinnvolle Wellenfunktion resultiert, muss die Potenzreihe $P_\ell(\xi)$ abbrechen. Nennen wir die höchste Potenz $s = \ell$. Es muss also $a_{\ell+2}$ verschwinden. Nach der Rekursionsformel ist dies der Fall, wenn $\lambda = \ell(\ell+1)$. Wir benutzen nun nicht mehr den Parameter λ zur Charakterisierung der Lösung, sondern die ganze positive Zahl ℓ . Offenbar existiert nur für die diskreten Werte $\lambda = \ell(\ell+1)$ eine physikalisch sinnvolle Wellenfunktion.

Man schlägt die Kugelfunktionen am besten in einem Tabellenwerk nach.^{*)} Für die Legendre'schen Kugelfunktionen erster Art findet man:

$$P_0(\xi) = 1$$

$$P_1(\xi) = \xi$$

$$P_2(\xi) = \frac{1}{2}(-1 + 3\xi^2)$$

$$P_3(\xi) = \frac{1}{2}(-3\xi + 5\xi^3)$$

$$P_4(\xi) = \frac{1}{8}(3 - 30\xi^2 + 35\xi^4)$$

⋮

$$P_\ell(\xi) = \frac{1}{2^\ell \ell!} \frac{d^\ell}{d\xi^\ell} (\xi^2 - 1)^\ell$$

die Polynome $P_\ell(\xi)$ sind reell, und sie haben Orthogonalitätseigenschaften:

$$\int_{-1}^{+1} P_\ell(\xi) P_{\ell'}(\xi) d\xi = \begin{cases} 0 & \text{für } \ell \neq \ell' \\ \frac{2}{2\ell+1} & \text{für } \ell = \ell' \end{cases}$$

Versieht man die Polynome $P_\ell(\xi)$ noch mit dem Faktor $\left(\frac{2\ell+1}{2}\right)^{1/2}$, dann sind sie normiert.

b) die physikalische Bedeutung des Separationsparameters $\lambda = \ell(\ell+1)$

den Separationsparameter hat nicht nur im Spezialfall $m=0$ die diskreten Werte $\ell(\ell+1)$, sondern ganz allgemein: die gesuchte Funktion $u(\ell, \vartheta, \phi)$ ist eine Eigenfunktion des Operators L^2 , und die Eigenwerte sind $\hbar^2 \ell(\ell+1)$.

^{*)} Für Physiker besonders empfohlen sei "Handbook of Mathematical Functions", herausgegeben von M. Abramowitz und I. A. Stegun (Dover Publications).

Bevor man den Beweis antreibt, muss man sich über die Darstellung des Operators \hat{L}^2 im Klaren sein. Dazu geht man von der klassischen Beziehung $L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2$ aus. Nach S. 144 ist dann $\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2$. Es genügt, die einzelnen Summanden zu betrachten. Als Beispiel wählen wir L_x^2 . Bei der Bildung von \hat{L}_x^2 spielt die Reihenfolge der Faktoren keine Rolle. Es kommt nicht darauf an, ob man schreibt $L_x = yP_z - zP_y$, oder $L_x = P_z y - z P_y$, etc.; denn die auftretenden Ortsoperatoren kommutieren mit den auftretenden Impulsoperatoren (S. 112). Wichtig ist hingegen, dass man sich bei der Bildung des Operators \hat{L}_x^2 an die gewählte Reihenfolge hält und schreibt

$$\hat{L}_x^2 = (yP_z - zP_y)(yP_z - zP_y) = yP_z y P_z + zP_y z P_y - yP_z z P_y - zP_y y P_z, \quad \text{bzw.}$$

$$\hat{L}_x^2 = (P_z y - z P_y)(P_z y - z P_y) = P_z y P_z y + z P_y z P_y - P_z y z P_y - z P_y P_z y, \quad \text{etc.}$$

der entsprechende Operator ist immer derselbe, nämlich

$$\hat{L}_x^2 = \left(\frac{\hbar^2}{i^2} \left[\left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \right] \right) = \hat{L}_x \hat{L}_x = (\hat{L}_x)^2,$$

wie man sich leicht überzeugt.

Zum Beweis der Behauptung auf S. 168 müssen wir zeigen, dass

$$\hat{L}^2 u(r, \vartheta, \varphi) = \hbar^2 \ell(\ell+1) u(r, \vartheta, \varphi)$$

die Umrechnung auf Kugelkoordinaten gibt

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \left(\sin^2 \vartheta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \vartheta^2} \right]$$

Dieser Ausdruck ist schon in der winkelabhängigen Gleichung auf S. 166 enthalten:

$$\frac{\sin \vartheta}{\vartheta} \frac{d}{d\vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{d\Theta}{d\vartheta} \right) + \lambda \sin^2 \vartheta + \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} = 0 \quad \text{Multiplikation mit}$$

$$-\frac{R \Theta \Phi}{\sin^2 \vartheta} \frac{\hbar^2}{\hbar^2} \quad \text{führt auf}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2} \left[R \Phi \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{d}{d\vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{d}{d\vartheta} \right) + R \Theta \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} \right] = \frac{\hbar^2}{2} \lambda R \Theta \Phi ,$$

wobei nach S. 168 $\lambda = \ell(\ell+1)$. Mit $u = R \Theta \Phi$ wird nun

$$\boxed{\hat{L}^2 u = \hbar^2 \ell(\ell+1) u \quad \text{g. e. d.}}$$

Beachte, dass das Potential kugelsymmetrisch sein muss, damit diese Eigenwertgleichung gilt; dann nur dann gilt die Produktdarstellung $u = R \Theta \Phi$. Damit kann man sagen:

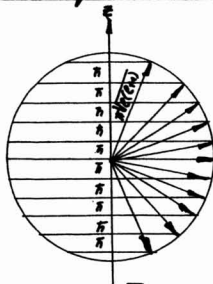
Das Quadrat des Drehimpulses eines Teilchens, das sich in einem kugelsymmetrischen Potentialfeld bewegt, kann nur die diskreten Eigenwerte $\hbar^2 \ell(\ell+1)$ mit $\ell = 0, 1, 2, \dots$ annehmen.

Die gesuchten Wellenfunktionen $u(r, \vartheta, \varphi)$ sind also simultane Eigenfunktionen von drei Operatoren:

von \hat{H} ; denn davon sind wir ausgegangen,
 von \hat{L}_z , wie sich aus der Diskussion von $\Phi(\varphi)$ ergab,
 von \hat{L}^2 , wie oben bewiesen wurde.

Diese drei Operatoren müssen kommutieren bei der Anwendung auf $u(r, \vartheta, \varphi)$ (vgl. S. 112/113 und 142).

Die möglichen Werte der Quantenzahl m :



Das Quadrat des Drehimpulses hat bei gegebener Quantenzahl ℓ den scharfen Wert $L^2 = \hbar^2 \ell(\ell+1)$. Der Betrag des Drehimpulsvektors hat den scharfen Wert $L = \hbar \sqrt{\ell(\ell+1)}$. Die z -Komponente kann andersorts nur die scharfen Werte $L_z = m\hbar$ haben. Wie

aus der Figur hervorgeht, sind für einen gegebenen ℓ -Wert (in der Zeichnung $\ell=5$) nur m -Werte möglich, für die $|m| \leq \ell$:

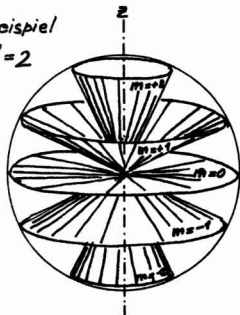
$$\boxed{m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \ell}$$

$2\ell+1$ Werte

Die Unbestimmtheit des Drehimpulsvektors:

Mit $L = \hbar \sqrt{\ell(\ell+1)}$ und $L_z = m\hbar$ (wobei ℓ und m ganze Zahlen sein müssen) kann der Vektor \vec{L} nie in die z -Achse fallen. Dies ist im Einklang damit, dass nur eine einzige Komponente des Drehimpulses (hier die z -Komponente) scharf sein kann (vgl. S. 113 und 143): Wenn \vec{L} in die z -Achse fallen würde, dann wären L_x und L_y genau null, also scharf.

Beispiel
 $\ell=2$



Der Vektor \vec{L} muss bei gegebenem ℓ in eine der (für das Beispiel $\ell=2$ skizzierten) Kegelflächen fallen. Da $L_z = m\hbar$ scharf ist, kann man wissen, in welche Kegelfläche \vec{L} fällt. Was man nicht wissen kann, ist, wo \vec{L} in der Kegelfläche liegt.

c) Die allgemeine Lösung $\Theta(\vartheta)$

Die Lösungen der allgemeinen Differentialgleichung für $\Theta(\vartheta)$ auf S. 166 sind die zugeordneten Legendre'schen Kugelfunktionen erster Art, $P_\ell^{m'}(\xi)$. Man kann sie gewinnen aus den auf S. 168 aufgeführten Legendre'schen Kugelfunktionen erster Art mit Hilfe der Beziehung

$$P_\ell^{m'}(\xi) = (1 - \xi^2)^{\frac{|m|}{2}} \frac{d^{|m|} P_\ell(\xi)}{d\xi^{|m|}}$$

da $P_\ell(\xi)$ vom Grade ℓ ist, ist diese Beziehung nur bei $m \leq \ell$ sinnvoll, was auch aus der Figur auf S. 170 hervorgeht.

Beispiele

$$P_0^0 = 1$$

$$P_1^1(\xi) = (1 - \xi^2)^{\frac{1}{2}} = \sin \vartheta$$

$$P_2^2(\xi) = 3(1 - \xi^2)^{\frac{1}{2}} \xi = 3 \sin \vartheta \cos \vartheta = \frac{3}{2} \sin 2\vartheta$$

$$P_2^2(\xi) = 3(1 - \xi^2) = 3 \sin^2 \vartheta = \frac{3}{2} (1 - \cos 2\vartheta)$$

$$P_3^1(\xi) = \frac{3}{2}(1-\xi^2)^{\frac{3}{2}}(5\xi^2-1) = \frac{3}{8}(\sin^2\vartheta + 5\sin 3\vartheta)$$

$$P_3^2(\xi) = 15(1-\xi^2)\xi = \frac{15}{4}(\cos\vartheta - \cos 3\vartheta)$$

$$P_3^3(\xi) = 15(1-\xi^2)^{\frac{3}{2}} = \frac{15}{4}(3\sin\vartheta - \sin 3\vartheta)$$

⋮

Die Funktionen $P_\ell^{lm}(\xi)$ sind reell und haben folgende Orthogonalitätseigenschaft:

$$\int_{-1}^{+1} P_\ell^{lm}(\xi) P_{\ell'}^{l'm'}(\xi) d\xi = \begin{cases} 0 & \text{für } \ell \neq \ell' \\ \frac{2}{2\ell+1} \frac{(\ell+|m|)!}{(\ell-|m|)!} & \text{für } \ell = \ell' \end{cases}$$

Der Normierungsfaktor ist also

$$N_{\ell,m} = \left\{ \frac{2}{2\ell+1} \frac{(\ell+|m|)!}{(\ell-|m|)!} \right\}^{1/2}$$

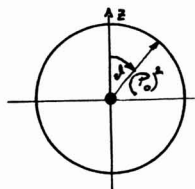
Die normierte Funktion $\Theta(\vartheta)$ ist damit

$$\Theta_\ell^{lm}(\vartheta) = N_{\ell,m} P_\ell^{lm}(\xi), \quad \text{wobei } \xi = \cos\vartheta$$

Zur Veranschaulichung dieser Funktionen tragen wir die ϑ -Abhängigkeit der Aufenthaltswahrscheinlichkeit u^*u des Elektrons in Polardiagrammen auf für verschiedene Werte von ℓ und die dazugehörigen Werte von m . Nach S. 165/166 ist u^*u proportional zu $|\Theta(\vartheta)|^2$, also proportional zu $[P_\ell^{lm}(\xi)]^2$.

$\ell = 0$: Es gibt nur eine einzige Möglichkeit, nämlich $m = 0$, d. h. $P_0^{00}(\xi) = P_0^0 = 1$.

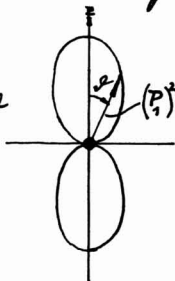
Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit ist unabhängig von ϑ . Das Polardiagramm ist ein Kreis.



$\ell = 1$: Es gibt zwei Möglichkeiten, $m = 0$ und $|m| = 1$:

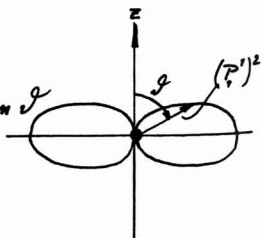
$m = 0$

$$P_1^0(\xi) = \xi = \cos\vartheta$$



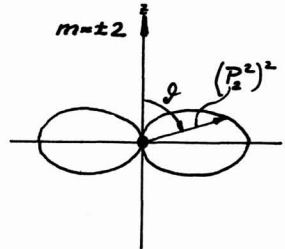
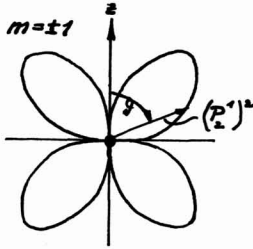
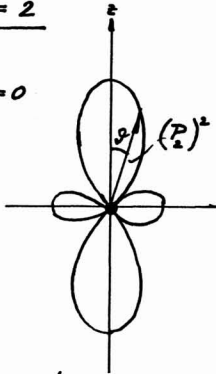
$m = \pm 1$

$$P_1^1(\xi) = (1-\xi^2)^{1/2} = \sin\vartheta$$



$$l = 2$$

$$m = 0$$



Anmerkung:

In der winkelabhängigen Gleichung (S. 166) tritt die potentielle Energie $V(r)$ nicht auf. Die winkelabhängigen Funktionen $\phi(\varphi)$ und $\Theta(\vartheta)$, die wir berechnet haben, gelten für beliebige Potentiale, solange diese kugelsymmetrisch sind.

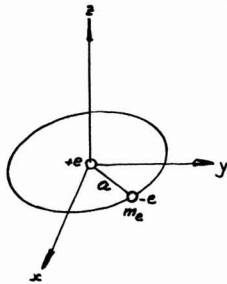
4.4. Die radiale Funktion $R(r)$

In der radialen Gleichung tritt der Energieeigenwert auf sowie die Länge r . Die Lösungen werden deshalb Auskunft geben über die Energie des Atoms und über dessen Grösse.

4.4.1. Der Bohr'sche Radius und die Rydberg-Energie

Dem Atom ist ein natürliches Längenmass und ein natürliches Energiemass angepasst in folgendem Sinne: Der Radius des Gebietes, in dem sich das Elektron vorzugsweise aufhält, ist von der Grössenordnung dieses Längenmasses, und die vorkommenden Energien sind von der Grössenordnung dieses Energiemasses.

Die natürlichen Masse, die sog. "Atomeneinheiten" können aus einer einfachen halbklassischen Betrachtung gewonnen werden. Das Elektron durchlaufe mit der Winkelgeschwindigkeit ω eine Kreisbahn vom Radius a in der xy -Ebene um den Kern, den wir als fest betrachten ($m_K \rightarrow \infty$). Der kleinste von null verschiedene Betrag der z -Komponente des Drehimpulses beträgt nach S. 137 \hbar . Wir setzen also $L_z = m_e a^2 \omega = \hbar$. Die Coulombanziehung zwischen Kern und Elektron bewirkt die Zentripetalbeschleunigung $a\omega^2$, sodass $m_e a \omega^2 = \frac{e^2}{a^2}$, woraus



$$a = \frac{\hbar^2}{m_e e^2}$$

Diese Länge wird Bohr'scher Radius genannt. Es ist $a = 0,529 \times 10^{-8} \text{ cm}$.

Die kinetische Energie des umlaufenden Elektrons ist $\frac{1}{2} m_e v^2 = \frac{1}{2} m_e a^2 \omega^2 = \frac{L_z^2}{2m_e a^2} = \frac{m_e e^4}{2\hbar^2}$. Die potentielle Energie beträgt

$V(a) = -\frac{e^2}{a} = -\frac{m_e e^4}{\hbar^2}$. Die Totale Energie ist also negativ, nämlich $E = -\frac{m_e e^4}{2\hbar^2}$. Der Betrag dieser Energie wird Rydbergenergie genannt

$$R_\infty = \frac{m_e e^4}{2\hbar^2}$$

$$R_\infty = 2,180 \times 10^{-11} \text{ erg} = 13,606 \text{ eV}$$

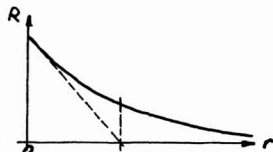
Der Index ∞ soll andeuten, dass $m_K \rightarrow \infty$ angenommen wurde. Wenn man diese Annahme nicht macht, ist die reduzierte Masse $m_r = \frac{m_e m_K}{m_e + m_K}$ einzusetzen.

Diese naiven Betrachtungen sind nicht sehr stichhaltig. Wir wollen deshalb zeigen, dass der Bohr'sche Radius und die Rydbergenergie aus der radialen Gleichung herausgeholt werden können. Betrachte den Zustand des Atoms, in welchem der Betrag des Drehimpulses, nämlich $\hbar \sqrt{\ell(\ell+1)}$, am kleinsten ist, d.h. den Fall $\ell = 0$ (vgl. S. 170). Der Separationsparameter $\lambda = \ell(\ell+1)$ (S. 166) verschwindet, und die

radiale Gleichung wird

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} + \frac{2m_r}{\hbar^2} \left(E + \frac{e^2}{r} \right) R = 0$$

Die Funktion $R(r) = e^{-r/a_0}$ ist eine spezielle Lösung.



Im charakteristischen Abstand r_0 vom Zentrum ist $R(r)$ auf den e -ten Teil abgeklungen. Durch Einsetzen des Ansatzes erhält man die Gleichung

$$\left\{ \frac{1}{r_0^2} - \frac{2}{r_0 r} + \frac{2m_r}{\hbar^2} \left(E + \frac{e^2}{r} \right) \right\} e^{-r/r_0} = 0$$

Die Differentialgleichung muss für alle Werte r erfüllt sein. Also muss die geschweifte Klammer für alle Werte von r verschwinden. Dies ist nur dann möglich, wenn der r -abhängige Teil gleich einer Konstanten A und der r -unabhängige Teil gleich $-A$ ist. Einerseits ist also

$$\frac{1}{r_0^2} \left(-\frac{2}{r_0} + \frac{2m_r e^2}{\hbar^2} \right) = A. \quad A \text{ kann nur dann konstant sein,}$$

wenn die Klammer verschwindet, also ist $A = 0$ und

$$r_0 = \frac{\hbar^2}{m_r e^2}. \quad \text{Andererseits ist}$$

$$\frac{1}{r_0^2} + \frac{2m_r E}{\hbar^2} = -A = 0, \quad \text{also } E = -\frac{\hbar^2}{2m_r r_0^2} = -\frac{m_r e^4}{2\hbar^2}$$

Mit $m_r \rightarrow m_e$, d.h. $m_N \rightarrow \infty$, ist r_0 mit dem Bohr'schen Radius und $|E|$ mit der Rydbergenergie R_∞ zu identifizieren.

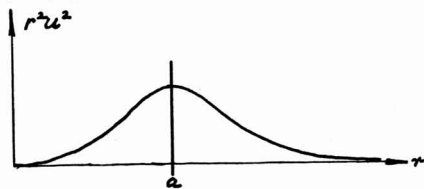
Diskussion der speziellen Lösung $R(r) = e^{-r/a}$

Der Energieeigenwert E ist negativ, d.h. diese Lösung beschreibt einen gebundenen Zustand. Wir werden später sehen, dass es sich um den Zustand tiefster Energie, d.h. um den Grundzustand handelt. Es ist nicht schwer, die gesamte Wellenfunktion $u(r, \vartheta, \varphi)$ zu finden:

Nach Voraussetzung ist $l = 0$; also ist auch $m = 0$ (S. 170). Damit wird $\phi(\varphi) = \text{const.}$ (S. 166) und

$\Theta(\vartheta)$ prop. $P_0^0(\frac{\vartheta}{2}) = 1 = \text{const.}$. Damit ist $u(r, \vartheta, \varphi) = N e^{-r/a}$, wenn wir den Normierungsfaktor mit N bezeichnen. Die Wellenfunktion ist kugelsymmetrisch, und die Wahrscheinlichkeit, das Elektron irgendwo zwischen r und $r+dr$ anzutreffen, d.h. im Volumenelement $d\vec{r} = 4\pi r^2 dr$, ist

$$\psi^* \psi d\vec{r} = u^* u d\vec{r} = u^2 d\vec{r} = \text{const. } r^2 e^{-2r/a}$$



Das Maximum dieser Funktion liegt bei $r = a$. Es besteht somit ein Zusammenhang zwischen der naiven Betrachtung

und der quantenmechanischen Lösung. Man darf ihn aber nicht zu ernst nehmen, denn die z -Komponente des Drehimpulses ist \hbar in der naiven Betrachtung statt null.

4.4.2. Die Lösung der radialen Gleichung für negative Energie

Wir betrachten zunächst nur gebundene Zustände, d.h. den Fall negativer Gesamtenergie. Es ist vorteilhaft, die radiale Gleichung dimensionslos zu machen, indem man den Bohrschen Radius als Längeneinheit und die Rydbergenergie als Energieeinheit einführt. Die Konstanten e , \hbar und m_e treten dann nicht mehr auf, und es wird

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} + \left(E + \frac{2}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) R = 0$$

(Wir verzichten hier darauf, für die dimensionslosen Größen E und r eine neue Bezeichnung einzuführen.)

durch Einführung einer neuen Funktion $P(r) = r R(r)$ lässt sich diese Gleichung noch etwas vereinfachen:

$$\frac{d^2 P}{dr^2} + \left(E + \frac{2}{r} - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \right) P = 0$$

(Beachte, dass die Funktion $P(r)$ mit den Legendre'schen Kugelfunktionen $P(\xi)$ nichts zu tun hat.)

Um zu einem Lösungsansatz zu gelangen, betrachten wir zunächst asymptotische Lösungen:

a) Für $r \ll 1$ kann die Differentialgleichung approximiert werden durch

$$\frac{d^2 P}{dr^2} - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} P = 0$$

Diese Gleichung hat zwei Lösungen, nämlich

$$P(r) = r^{\ell+1} \text{ und } P(r) = r^{-\ell}$$

Die zweite Lösung scheidet aus, da die Funktion $R(r) = \frac{1}{r} P(r)$ quadratisch integrierbar sein muss (vgl. S. 100, 165).

b) Für $r \gg 1$ kann die Differentialgleichung approximiert werden durch

$$\frac{d^2 P}{dr^2} + EP = 0$$

Die allgemeine Lösung ist $P(r) = c_1 e^{r\sqrt{E}} + c_2 e^{-r\sqrt{E}}$. Der Exponent ist reell im hier betrachteten Fall. Die physikalisch sinnvolle Lösung muss quadratisch integrierbar sein, d.h. man setzt $c_1 = 0$ und betrachtet die Lösung $P(r) = c_2 e^{-r\sqrt{E}}$.

Ansatz für die allgemeine Lösung:

$$P(r) = \underbrace{r^{(\ell+1)}}_{\text{Verhalten für } r \ll 1} \underbrace{e^{-r\sqrt{E}}}_{\text{Verhalten für } r \gg 1} \underbrace{\sum_{s=0}^{\ell} A_s r^s}_{\text{Polynom}} \text{ erfüllt das oben gefundene}$$

asymptotische Verhalten für $r \gg 1$, und zum mindesten bei $A_0 \neq 0$ auch für $r \ll 1$.

Das Polynom $\sum A_s r^s$ lässt sich finden, indem man den Ansatz in die Differentialgleichung (auf S. 177 oben) einsetzt. Man erhält auf diese Weise das Produkt eines Polynoms mit der Exponentialfunktion $e^{-r\sqrt{E}}$, welches für alle Werte von r verschwinden muss, da die Differentialgleichung für alle Werte von r gelten soll. Da die Exponentialfunktion nicht verschwindet, müssen im Polynom die Koeffizienten für jede Potenz von r verschwinden, (vgl. auch S. 167/168). Man erhält dann folgende Rekursionsformel für die Koeffizienten des Polynoms $\sum A_s r^s$:

$$A_s = - \frac{2\{1 - (l+s)\sqrt{E}\}}{(l+s)(l+s+1) - l(l-1)} A_{s-1}$$

Im Gegensatz zu den Legendre'schen Kugelfunktionen (S. 168) führt hier die Rekursionsformel auf den Koeffizienten der nächst höheren Potenz. Es treten also in den Polynomen gleichzeitig gerade und ungerade Potenzen von r auf. (Mathematisch hängt dies damit zusammen, dass die radiale Gleichung nicht in sich selber übergeht, wenn man r durch $-r$ ersetzt. Was die Physik anbetrifft, so ist r immer positiv.)

Eine nähere Betrachtung zeigt, dass das Polynom divergieren würde wie $e^{2r\sqrt{E}}$ für $r \rightarrow \infty$, wenn es nicht abbräche. Die Funktion $P(r)$ würde damit divergieren wie $e^{r\sqrt{E}}$, und $R(r)$ wäre physikalisch nicht sinnvoll. Das Polynom muss also abbrechen.

Die Rekursionsformel ist so beschaffen, dass das Polynom abbrächen kann (ganz analog zu S. 168): Das Abbrechen des Polynoms ist nicht etwa eine Approximation oder eine Vernachlässigung, sondern ein strenges Vorgehen zum Auffinden der physikalisch sinnvollen Lösungen. Die Koeffizienten des Polynoms sind ja so konstruiert worden,

dass die Funktion $P(r)$ die Differentialgleichung erfüllt.

Nennen wir die höchste im Polynom auftretende Potenz $k-1$, d.h. $A_{k-1} \neq 0$ und $A_k = 0$. Nach der Rekursionsformel ist also

$$1 - (l+k)\sqrt{-E} = 0, \text{ also } E = -\frac{1}{(l+k)^2}$$

Sowohl l wie auch k sind ganze, positive Zahlen. Wir führen nun eine neue ganze Zahl $n = l+k$ ein und schreiben

$$E = -\frac{1}{n^2} \quad \text{Eigenwerte der Energie ausgedrückt in Rydbergeinheiten (vgl. S. 173/174)}$$

Im gebundenen Zustand hat das Elektron nur diskrete Eigenwerte der Energie. Welche Werte von n sind möglich?

Der tiefst mögliche Grad des Polynoms ist $k-1=0$, d.h. $k_{\min}=1$. Denken wir uns n vorgegeben, dann ist wegen $n=l+k$ der maximale Wert, den l annehmen kann, gegeben durch

$$l_{\max} = n - 1$$

Der minimale Wert, den n annehmen kann, ist $n_{\min} = l_{\min} + k_{\min}$. Nun ist nach S. 170 $l_{\min} = 0$ und nach oben $k_{\min} = 1$, sodass $n_{\min} = 1$:

n kann nur die Werte 1, 2, 3, ... annehmen

Die Zahl n wird Hauptquantenzahl genannt.

Die Polynome $\sum_k A_k r^k$ sind vom Grade $k-1 = n-l-1$. Die Zahl n charakterisiert die Energie und die Zahl l den Betrag des Drehimpulses (S. 170). Es ist also sinnvoll, die Polynome zu charakterisieren durch die Indizes n und l . Durch die Substitution $x = \frac{2r}{n} = 2r\sqrt{-E}$

erhält man die zugeordneten Laguerre'schen Polynome

$$L_{n,l}^{2l+1} = B_0 + B_1 x + B_2 x^2 + \dots + B_{n-l-1} x^{n-l-1}$$

(Der Grad des Polynoms ist die Differenz zwischen dem unteren und dem oberen Index, $(n+l)-(2l+1) = n-l-1$). Die Rekursionsformel für die Koeffizienten B_j ist ähnlich wie für die Koeffizienten A_s (S. 178):

$$B_j = -\frac{n-l-j}{(l+j)(l+j+1) - l(l+1)} B_{j-1}$$

Für die Koeffizienten erhält man

$$B_j = (-1)^{j+1} \frac{[(n+l)!]^2}{(n-l-1-j)! (2l+1+j)! j!}$$

Wir kehren nun zurück zum Ansatz auf S. 177 für die allgemeine Lösung:

$P(r) = r^{(l+1)} e^{-r\sqrt{E}} \sum A_s r^s$, wobei wir nun wissen, dass die höchste im Polynom auftretende Potenz $n-l-1$ ist, und dass $\sqrt{E} = \frac{1}{n}$. Damit können wir schreiben

$$P_{n,l}(r) = N_{n,l} r^{(l+1)} e^{-r/n} L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{r}{n}\right)$$

$N_{n,l}$ ist ein geeigneter Normierungsfaktor. Diese Funktionen haben Orthogonalitätseigenschaften bezüglich der Hauptquantenzahl n :

$$\int_0^\infty P_{n,l}(r) P_{n',l}(r) dr = \begin{cases} 0 & \text{bei } n \neq n' \\ 1 & \text{bei } n = n' \end{cases}$$

Der Zusammenhang mit der ursprünglichen radialen Funktion ist nach S. 177 gegeben durch

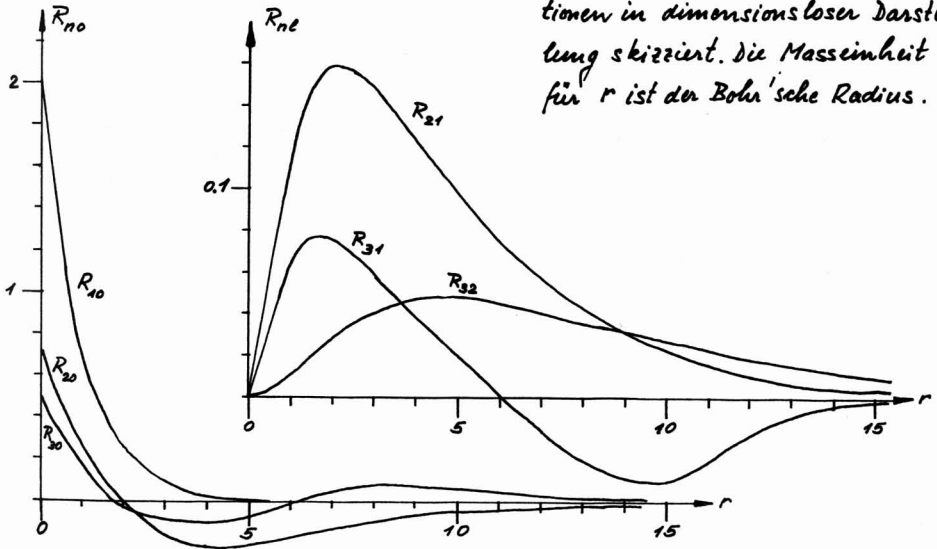
$$P_{n,l}(r) = r R_{n,l}(r), \text{ sodass}$$

$$\int_0^\infty R_{n,l}(r) R_{n',l}(r) r^2 dr = \begin{cases} 0 & \text{bei } n \neq n' \\ 1 & \text{bei } n = n' \end{cases}$$

Diskussion der radialen Funktion $R_{nl}(r)$:

$$R_{nl} = \frac{1}{r} P_{nl}(r) = N_{nl} r^l e^{-r/n} L_{n-l-1}^{2l+1} \left(\frac{2r}{n} \right)$$

L_{n-l-1}^{2l+1} ist vom Grade $n-l-1$ und kann maximal $n-l-1$ Nullstellen bei $r \neq 0$ haben. Eine solche Nullstelle entspricht einer "Knotenkugel." Wegen dem Faktor r^l sind die Wellenfunktionen mit $l=0$ die einzigen mit einer Nullstelle bei $r=0$. Der Faktor $e^{-r/n}$ bewirkt, dass alle Wellenfunktionen bei $r \rightarrow \infty$ verschwinden. Als Beispiele seien einige radiale Funktionen in dimensionsloser Darstellung skizziert. Die Masseinheit für r ist der Bohr'sche Radius.



Anmerkungen :

- 1) Die radiale Funktion $R(r)$ gilt nur für $V(r)$ prop. $-\frac{1}{r}$, im Gegensatz zu den Funktionen $\Theta(\vartheta)$ und $\Phi(\varphi)$, die für beliebige kugelsymmetrische Potentiale gelten.
- 2) Ist die Kernladung Ze (statt e), dann sind die in Rydberg-Einheiten gemessenen Eigenwerte der Energie

$E_n = -\frac{Z^2}{n^2}$ (statt $-\frac{1}{n^2}$), und an die Stelle des Längengrasses $a = \frac{\hbar^2}{m_e e^2}$ tritt die Länge $\frac{a}{Z}$. Die Wellenfunktion "schrumpft" zusammen im Raum um einen Faktor Z . Die inneren Elektronen von Atomen mit grosser

Kernladungszahl sind näher beim Kern als das Elektron des Wasserstoffatoms.

4.5. Diskussion der Wellenfunktionen für gebundene Zustände.

4.5.1. Entartung, Nomenklatur und Niveau-Schema.

Die Eigenfunktionen $u(r, \vartheta, \varphi)$ werden durch die drei Quantenzahlen n, l und m charakterisiert. Die Anzahl der Quantenzahlen entspricht der Anzahl der Freiheitsgrade des Elektrons. (Man erinnere sich daran, dass die Eigenfunktionen des Hamiltonoperators für das in einem Würfel eingesperrte Teilchen ebenfalls durch 3 Quantenzahlen charakterisiert wurden. S. 127).

$$u_{nlm} = R_{nl}(r) \Theta_l^{(m)}(\vartheta) \Phi_m(\varphi)$$

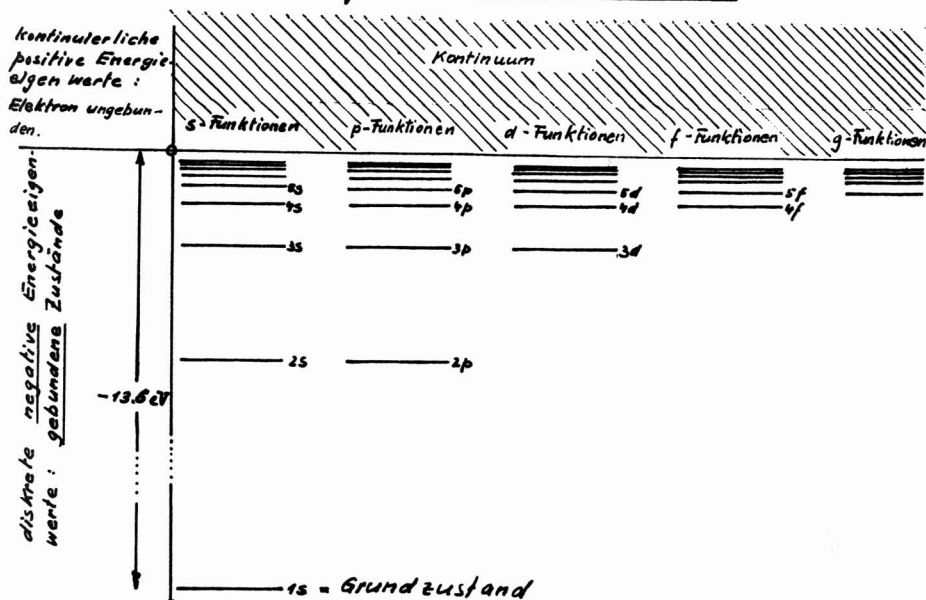
Für ein $1/r$ -Potential (und nur für ein solches) hängt der Eigenwert des Hamiltonoperators nur von der Hauptquantenzahl n ab. Zu einer gegebenen Hauptquantenzahl n gibt es nach S. 179 n mögliche Werte von l , nämlich $l = 0, 1, 2 \dots (n-1)$. Zu jedem gegebenen l gibt es nach S. 170 $(2l+1)$ mögliche Werte von m , nämlich $m = 0, \pm 1, \pm 2 \dots \pm l$. Die Anzahl der Eigenfunktionen, die zu einem bestimmten Eigenwert E_n gehören, ist damit $\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2$. Wir haben also einen Fall der Entartung vor uns (vgl. S. 145).

Die Bezeichnung der Zustände bzw. der Eigenfunktionen des Elektrons stammt aus der alten Spektroskopie, ist aber heute noch allgemein in Gebrauch in der Physik der Atome und Moleküle:

| l | Name | Herkunft der Bezeichnung | |
|-----|------------|--------------------------|--|
| 0 | s-Funktion | sharp | } historisch aus Spektro- skopie |
| 1 | p-Funktion | principal | |
| 2 | d-Funktion | diffuse | |
| 3 | f-Funktion | fundamental | } alphabetisch fortgesetzt. |
| 4 | g-Funktion | | |
| 5 | h-Funktion | | |

Beispiele zur Nomenklatur: $2p$ bedeutet $n=2, l=1$;
 $3d$ bedeutet $n=3, l=2$; $4f$ bedeutet $n=4, l=3$; etc.

Das Schema der Energieniveaus des H-Atoms.



Experimentelle Prüfung der Abstände der Energieniveaus

Durch elektrische Entladungen in einer Röhre, die mit H_2 -Gas unter vermindertem Druck (einige mm bis 10^{-1} mm Quecksilbersäule) gefüllt ist, werden H_2 -Moleküle durch Elektronstöße dissoziiert. Von den entstehenden H-Atomen sind viele in angereg-

ten Zuständen und können durch Emission von Photonen der Energie $h\nu = E_i - E_j$ von einem höheren Niveau in ein tieferes Niveau übergehen. Nach S. 175 und 179 ist

$$E = -\frac{m_e e^4}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2}, \text{ also}$$

$$E_i - E_j = \frac{m_e e^4}{2\hbar^2} \left(\frac{1}{n_j^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) \text{ und } \frac{1}{\lambda_{ij}} = \frac{m_e e^4}{4\pi\hbar^3 c} \left(\frac{1}{n_j^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

Diese Formel wird durch die Experimente mit grosser Genauigkeit bestätigt, wie am Beispiel der "Balmer-Serie" ($n_j = 2$, $n_i = 3, 4, 5, \dots$) illustriert sei:

| | $n_i = 3$ | $n_i = 4$ | $n_i = 5$ | $n_i = 6$ | $n_i = 7$ | $n_i = 8$ | $n_i = 9$ |
|---|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| $\lambda_{\text{beobachtet}} \text{ \AA}$ | 6562.80 | 4861.33 | 4340.47 | 4101.74 | 3970.06 | 3889.00 | 3835.38 |
| $\lambda_{\text{berechnet}} \text{ \AA}$ | 6562.80 | 4861.38 | 4340.51 | 4101.78 | 3970.11 | 3889.09 | 3835.43 |

Eine historische Anmerkung.

Gesetzmässigkeiten im sichtbaren Spektrum von Geissler-Röhren, die mit Wasserstoff gefüllt waren, wurden um 1884 herum vom Basler Mittelschullehrer Johann Jakob Balmer erkannt. Er fand, dass die heute nach ihm benannte Serie mit grosser Genauigkeit durch folgende Formel dargestellt wird:

$$\frac{1}{\lambda} = \text{const.} \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right), \text{ wobei } n = 3, 4, 5, \dots$$

Um diese Zeit waren weder das Elektron noch der Atomkern entdeckt. Das erstere wurde 1897 von J.J. Thomson, der letztere 1911 von Ernest Rutherford entdeckt. Balmer war seiner Zeit weit voraus, als er 1891 ein Atommodell vorschlug, das aus einem Teilchen bestand, das auf einer Planetenbahn ein Kraftzentrum (das er "Monade" nannte) umkreiste! Balmer versuchte auch zu "quantisieren". Er nahm an, dass vom umlaufenden Teilchen eine Welle (deren Natur er nicht beschrieb) ausgehe, und dass

es auf seinem Umlauf wieder in die von ihm ausgesendete Welle hineinlaufe. Diese Idee ist sehr nahe beim ersten wellenmechanischen Modell des Wasserstoffatoms, das etwa 30 Jahre später von de Broglie skizziert wurde (vgl. S. 68). Balmer veröffentlichte diese Ideen in einer lokalen Zeitschrift in einem Aufsatz unter dem Titel "Gott, Geist und Stoff", der von den Physikern nicht gelesen wurde. Die Balmer'sche Formel wurde auf anderem Wege bekannt und spielte eine grosse Rolle in der Entwicklung der Quantenmechanik.

4.5.2. Die Normierung der Eigenfunktionen

Die Wellenfunktionen $\psi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi, t) = u_{nlm}(r, \vartheta, \varphi) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t}$ sind gleichzeitige Eigenfunktionen der Hermite'schen Operatoren \hat{H} , L_z und L^2 . Sie bilden sicher ein Orthogonalsystem. Der Faktor $e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t}$ ist insofern ganz unwesentlich, als er in die Aufenthaltswahrscheinlichkeit $\psi^* \psi$ gar nicht eingeht. Es genügt vollständig, die Funktionen $u_{nlm}(r, \vartheta, \varphi)$ zu betrachten, wenn wir uns nur für die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons im stationären Zustand interessieren. In quantitative Betrachtungen (Beispiele: Berechnung der Polarisierbarkeit, der Streuung elektromagnetischer Wellen, gewisser Aufspaltungen der Spektrallinien ...) geht häufig die absolute Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons ein: Es ist mit normierten Wellenfunktionen zu rechnen:

$$\iiint_{\text{ganzer Raum}} u^* u d\vec{r} = \iiint R_{n'l} R_{n'l} \Theta_{l, m}^* \Theta_{l, m} \Phi_{m, m}^* \Phi_{m, m} d\vec{r} = \begin{cases} 0 & \text{für } \left. \begin{array}{l} m \neq m' \text{ und/oder} \\ l \neq l' \text{ und/oder} \\ n \neq n' \end{array} \right\} \\ 1 & \text{für } \left. \begin{array}{l} n = n' \text{ und} \\ l = l' \text{ und} \\ m = m' \end{array} \right\} \text{gleichzeitig} \end{cases}$$

Da die einzelnen Funktionensysteme $R(r)$, $\Theta(\vartheta)$ und $\Phi(\varphi)$ Orthogonalsysteme sind, ist auch das Produktsystem $u = R\Theta\Phi$

ein Orthogonalsystem. Bei geeigneter Normierung der Faktoren ist auch u normiert.

a) Nach S. 180 ist das System $P_n^l(r)$ so normiert, dass

$$\int_0^{\infty} R_{n,l} R_{n',l'} r^2 dr = 1 \quad \text{für } n=n'$$

Diese Normierung muss bestehen bleiben, wenn man r nicht in Bohr'schen Radien, sondern in cm misst.

b) Die Funktionen $\Theta_l^{lm}(\vartheta) = N_{l,m} P_l^{lm}(\xi)$ sind nach S. 172 wie folgt normiert:

$$\int_{-1}^{+1} N_{l,m} P_l^{lm}(\xi) N_{l',m'} P_{l'}^{l'm'}(\xi) d\xi = 1 \quad \text{bei } l=l'$$

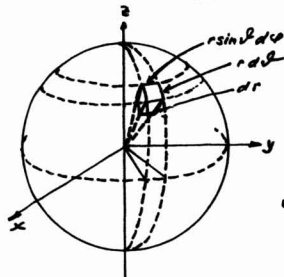
Mit $\xi = \cos \vartheta$, $d\xi = -\sin \vartheta d\vartheta$ ist damit

$$\int_0^{\pi} \Theta_l^{lm}(\vartheta) \Theta_{l'}^{l'm'}(\vartheta) \sin \vartheta d\vartheta = 1 \quad \text{bei } l=l'$$

c) Das Funktionensystem $\Phi_m^{lm}(\varphi) = N e^{im\varphi}$ (S. 166) wird mit $N = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$ so normiert, dass

$$\int_{-\pi}^{+\pi} \Phi_m^{lm}(\varphi) \Phi_{m'}^{l'm'}(\varphi) d\varphi = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{+\pi} e^{i(m'-m)\varphi} d\varphi = \begin{cases} 0 & \text{für } m' \neq m \\ 1 & \text{für } m' = m \end{cases}$$

Das Volumenelement $d\tau$ in Kugelkoordinaten ergibt sich aus der Skizze zu



$$d\tau = r \sin \vartheta d\varphi r d\vartheta dr = r^2 dr \sin \vartheta d\vartheta d\varphi$$

Damit wird $\iiint u^* u d\tau$ für $m=m'$, $l=l'$, $n=n'$

$$\underbrace{\int_0^{\infty} R_{n,l}^2 r^2 dr}_{=1} \underbrace{\int_0^{\pi} (\Theta_l^{lm})^2 \sin \vartheta d\vartheta}_{=1} \underbrace{\int_{-\pi}^{+\pi} \Phi_m^{lm} \Phi_m^{lm} d\varphi}_{=1} = 1$$

4.5.3. Porträts einiger Eigenfunktionen.

A. Die s-Funktionen.

Die s-Funktionen sind nach S. 183 definiert durch die Bedingung $l=0$. Damit ist auch $m=0$. Sowohl $\Phi(\varphi)$ als auch $\Theta(\theta)$ sind konstant (S. 166, 169): Die s-Funktionen sind kugelsymmetrisch.

Normierte s-Funktionen für Kernladung $+Ze$:

$$1s \quad u_{100} = \pi^{-1/2} \left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} e^{-Zr/a}$$

$$2s \quad u_{200} = (32\pi)^{-1/2} \left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} \left[2 - \frac{Zr}{a}\right] e^{-Zr/2a}$$

$$3s \quad u_{300} = \frac{(32\pi)^{-1/2} \left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2}}{81} \left[27 - 18\frac{Zr}{a} + 2\left(\frac{Zr}{a}\right)^2\right] e^{-Zr/3a}$$

wobei $a = \frac{\hbar^2}{m_e e^2}$

Einige wichtige Eigenschaften neben der Kugelsymmetrie sind:

- Der Betrag des Drehimpulses ist null. Beachte, dass nach der klassischen Mechanik die Elektronenbahn in diesem Falle durch den Kern hindurch liefe.
- Die s-Niveaux sind nicht entartet: Zu jedem Wert von n gehört nur eine einzige s-Funktion (S. 182)
- Die s-Funktionen sind die einzigen Eigenfunktionen, die am Ort des Kerns nicht verschwinden.

B. Die p-Funktionen

Die p-Funktionen sind definiert durch die Bedingung $l=1$. Nach S. 179 ist dann $n \geq 2$. (Es gibt keine 1p-Funktion). Die Quantenzahl m kann nach S. 170 die drei Werte $m=0, \pm 1$ annehmen. Die p-Niveaux sind also entartet.

a) Die 2p-Funktion

$$u_{nlm} = u_{21m} = R_{21}(r) \Theta_1^{m/2}(\vartheta) \Phi_m(\varphi)$$

Die radiale Funktion: In der dimensionslosen Darstellung ist nach S. 177-180

$$R_{21}(r) = \frac{1}{r} P_{21}(r) \text{ prop. } \frac{1}{r} r^{(1+1)} e^{-r/2} L_{2+1}^{2+1}\left(\frac{2r}{a}\right)$$

Das Laguerre'sche Polynom ist vom Grade $n-l-1 = 2-1-1 = 0$, also eine Konstante, sodass

$$R_{21}(r) \text{ prop. } r e^{-r/2}. \text{ Wenn man } r \text{ in } am \text{ ausdrückt, ist}$$

$$R_{21}(r) \text{ prop. } \frac{r}{a} e^{-r/2a}, \text{ wobei } a \text{ der Bohr'sche Radius bedeutet.}$$

Die zonale Funktion $\Theta_1^{m/2}(\vartheta)$ ist für $|m| = 0$ und 1 zu betrachten:

$$\Theta_1^0(\vartheta) \text{ prop. } P_1(\xi) = \xi = \cos \vartheta \quad (\text{S. 168})$$

$$\Theta_1^1(\vartheta) \text{ prop. } P_1^1(\xi) = (1-\xi^2)^{1/2} = \sin \vartheta \quad (\text{S. 171})$$

Die azimutale Funktion ist nach S. 166, 170 gegeben durch

$$\Phi_m(\varphi) \text{ prop. } e^{im\varphi} \text{ mit } m = -1, 0, +1$$

Die gesamte Wellenfunktion ist schliesslich

$$u_{210} \text{ prop. } \frac{r}{a} e^{-r/2a} \cos \vartheta$$

$$u_{21\pm 1} \text{ prop. } \frac{r}{a} e^{-r/2a} \sin \vartheta e^{\pm i\varphi}$$

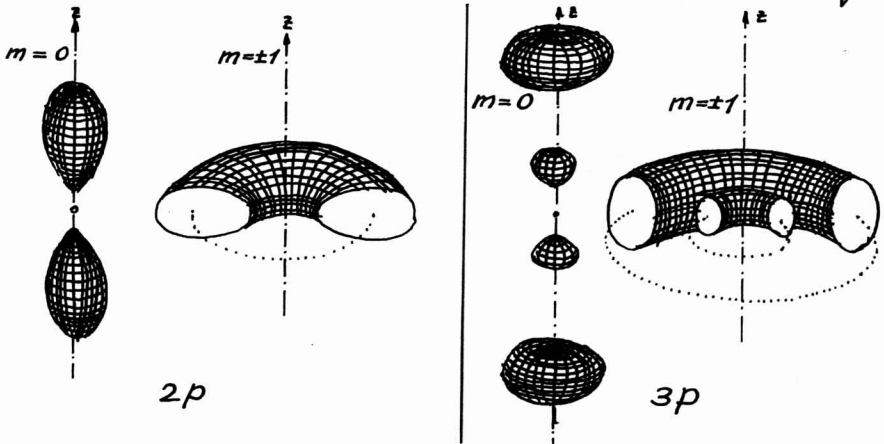
b) Normierte p-Funktionen für die Kernladung Ze.

$$2p \left\{ \begin{array}{l} u_{210} = \left(\frac{32\pi}{a^3} \right)^{1/2} \left(\frac{Z}{a} \right)^{3/2} e^{-Zr/2a} \cdot \frac{Z}{a} r \cos \vartheta = f_{21}(r) r \cos \vartheta \\ u_{21\pm 1} = \left(\frac{64\pi}{a^3} \right)^{1/2} \left(\frac{Z}{a} \right)^{3/2} e^{-Zr/2a} \cdot \frac{Z}{a} r \sin \vartheta \cdot e^{\pm i\varphi} = \frac{f_{21}(r)}{\sqrt{2}} r \sin \vartheta e^{\pm i\varphi} \end{array} \right.$$

$$3p \left\{ \begin{array}{l} u_{310} = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} e^{-Zr/3a} \left(6 - \frac{Zr}{a}\right) \frac{Z}{a} r \cos^2 \vartheta \quad \leftarrow f_{31}(r) = f_{31}(r) r \cos^2 \vartheta \\ u_{31\pm 1} = \frac{1}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} e^{-Zr/3a} \left(6 - \frac{Zr}{a}\right) \frac{Z}{a} r \sin^2 \vartheta e^{\pm i\varphi} \quad \leftarrow \frac{1}{\sqrt{2}} f_{31}(r) = \frac{f_{31}(r)}{\sqrt{2}} r \sin^2 \vartheta e^{\pm i\varphi} \end{array} \right.$$

a bedeutet der Bohr'sche Radius für die Kernladungszahl $Z=1$, d.h. $a = \frac{\hbar^2}{m_e e^2}$.

Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit u^*u lässt sich roh veranschaulichen, indem man auf Grund der Polardiagramme der zonalen Funktionen $\Theta(\vartheta)$ (S. 172) und den Darstellungen der radialen Funktionen (S. 181) die Gebiete skizziert, in welchen die Aufenthaltswahrscheinlichkeit besonders gross ist. Die unten dargestellten Körper muss man sich als diffus vorstellen (qualitative Freihandzeichnungen).



c) Eine einfache Darstellung der p -Funktionen.

Die oben eingeführten Funktionen $f_m(r)$ erlauben eine elegante Darstellung der p -Funktionen, die viele Betrachtungen erleichtert. Wir gehen zu den kartesischen Koordinaten zurück:

$$\left. \begin{array}{l} x = r \sin \vartheta \cos \varphi \\ y = r \sin \vartheta \sin \varphi \end{array} \right\} x \pm iy = r \sin \vartheta (\cos \varphi \pm i \sin \varphi) = r \sin \vartheta e^{\pm i\varphi}$$

$$z = r \cos \vartheta$$

Damit gilt für ein gegebenes n

$$u_{n10} = z \cdot f_{n1}(r), \quad u_{n11} = \frac{x+iy}{\sqrt{2}} f_{n1}(r), \quad u_{n1-1} = \frac{x-iy}{\sqrt{2}} f_{n1}(r)$$

C. Die d-Funktionen

Die d-Funktionen sind definiert durch die Bedingung $l=2$.
Es ist dann $n \geq 3$ und $m = 0, \pm 1, \pm 2$.

Die 3d-Funktion

$$u_{nlm} = u_{32m} = R_{32}(r) \Theta_2^{lm}(\vartheta) \Phi_m(\varphi)$$

Die radiale Funktion: In der dimensionslosen Darstellung ist nach S.177-180

$$R_{32}(r) = \frac{1}{r} P_{32}(r) \text{ prop. } \frac{1}{r} r^{(2+1)} e^{-r/3} L_{3+2}^{2+1}\left(\frac{2r}{3}\right)$$

Das Laguerre'sche Polynom ist vom Grade $n-l-1 = 3-2-1 = 0$, also eine Konstante, sodass

$$R_{32}(r) \text{ prop. } r^2 e^{-r/3}. \text{ Wenn man } r \text{ in } a \text{ ausdrückt, ist}$$

$$R_{32}(r) \text{ prop. } \left(\frac{r}{a}\right)^2 e^{-r/3a}, \text{ wobei } a \text{ der Bohr'sche Radius bedeutet.}$$

Die zonale Funktion $\Theta_2^{lm}(\vartheta)$ ist für $m = -1, 0, +1$ zu betrachten:

$$\Theta_2^0(\vartheta) \text{ prop. } P_2(\xi) = \frac{1}{2}(-1 + 3\xi^2) = \frac{1}{2}(-1 + 3\cos^2\vartheta) \quad (\text{S.168})$$

$$\Theta_2^1(\vartheta) \text{ prop. } P_2^1(\xi) = 3(1 - \xi^2)^{1/2} \xi = 3\sin\vartheta \cos\vartheta \quad (\text{S.171})$$

$$\Theta_2^2(\vartheta) \text{ prop. } P_2^2(\xi) = 3(1 - \xi^2) = 3\sin^2\vartheta \quad (\text{S.171})$$

Die azimuthale Funktion ist nach S.166,177 gegeben durch

$$\Phi_m(\varphi) \text{ prop. } e^{im\varphi} \text{ mit } m = -2, -1, 0, +1, +2$$

Die gesamte Wellenfunktion ist schliesslich

$$u_{320} \text{ prop. } \left(\frac{r}{a}\right)^2 e^{-r/3a} (3\cos^2\vartheta - 1)$$

$$u_{32\pm 1} \text{ prop. } \left(\frac{r}{a}\right)^2 e^{-r/3a} \sin\vartheta \cos\vartheta e^{\pm i\varphi}$$

$$u_{32\pm 2} \text{ prop. } \left(\frac{r}{a}\right)^2 e^{-r/3a} \sin^2 \vartheta e^{\pm 2i\varphi}$$

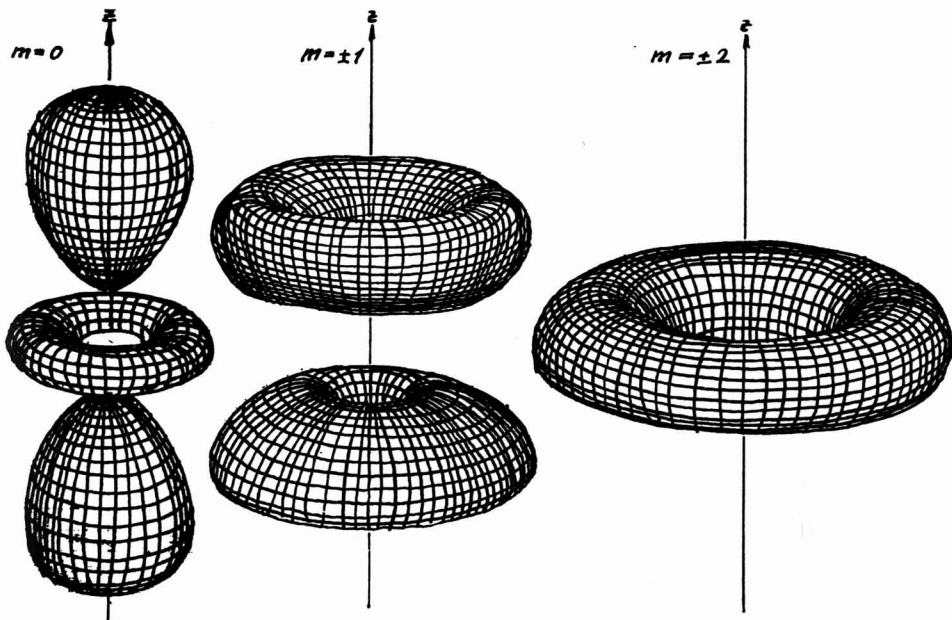
Normierte 3d-Funktionen für die Kernladung Ze:

$$u_{320} = \frac{1}{\sqrt{6}} \left[\frac{\sqrt{6}}{81} \left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} \left(\frac{Zr}{a}\right)^2 e^{-Zr/3a} \right] (3\cos^2\vartheta - 1) = \frac{f_{32}(r)}{\sqrt{6}} (3\cos^2\vartheta - 1)$$

$$u_{32\pm 1} = 1 \cdot \left[\dots \right] \sin\vartheta \cos\vartheta e^{\pm i\varphi} = \frac{f_{32}(r)}{\sqrt{32}} \sin\vartheta \cos\vartheta e^{\pm i\varphi}$$

$$u_{32\pm 2} = \frac{1}{2} \left[\dots \right] \sin^2\vartheta e^{\pm 2i\varphi} = \frac{1}{2} \frac{f_{32}(r)}{\sqrt{32}} \sin^2\vartheta e^{\pm 2i\varphi}$$

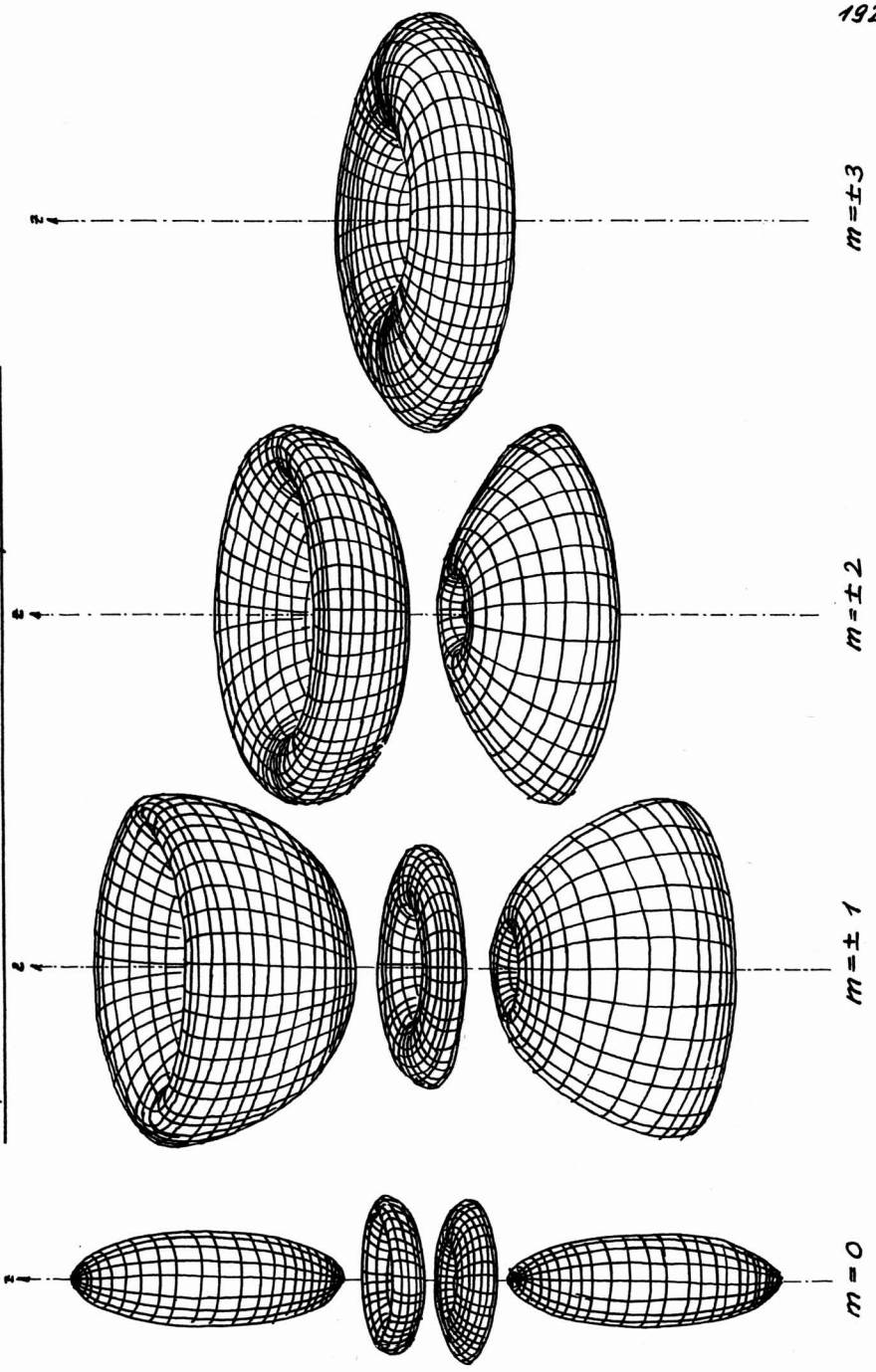
Eine qualitative Skizze der Gestalt der Gebiete, in denen die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte u^*u gross ist, ist unten wiedergegeben



D. Die f-Funktionen

Die Aufenthaltswahrscheinlichkeitswolke für die 4f-Funktionen ist auf S. 192 roh skizziert.

Anfangthaltswahrscheinlichkeiten der 4f-Zustände



E. Eine wichtige Eigenschaft der Kugelfunktionen

Betrachte als Beispiel die vier auf S. 192 dargestellten 4f-Aufenthaltswahrscheinlichkeitswolken. Man stelle sie sich als diffus vor und superponiere sie. Die Skizzen suggerieren, dass die resultierende Wolke kugelsymmetrisch sein könnte. Das Entsprechende gilt für die drei auf S. 191 skizzierten 3d-Wolken, für die 2p-Wolken und für die 3p Wolken auf S. 189. Die mathematische Formulierung dieses Befundes ist die folgende:

$$\boxed{\sum_{m=-l}^{+l} u_{nlm}^* u_{nlm} = F_{nl}(r)} \quad \text{nur von } r \text{ abhängig.}$$

Diese Beziehung ist tatsächlich richtig. Wir wollen hier den allgemeinen Beweis nicht geben, sondern zwei illustrative Beispiele:

Beispiel der p-Funktionen (s. S. 188/189)

$$\begin{aligned} & \underbrace{u_{n1-1}^* u_{n1-1}} + \underbrace{u_{n10}^* u_{n10}} + \underbrace{u_{n11}^* u_{n11}} \\ &= \frac{1}{2} f_{n1}^2(r) r^2 \sin^2 \vartheta + f_{n1}^2(r) r^2 \cos^2 \vartheta + \frac{1}{2} f_{n1}^2(r) r^2 \sin^2 \vartheta \\ &= r^2 f_{n1}^2(r) \left(\frac{1}{2} \sin^2 \vartheta + \cos^2 \vartheta + \frac{1}{2} \sin^2 \vartheta \right) = r^2 f_{n1}^2(r) \\ & \qquad \qquad \qquad \equiv 1 \end{aligned}$$

Beispiel der 3d-Funktionen (s. S. 190/191)

$$\begin{aligned} & u_{32-2}^* u_{32-2} + u_{32-1}^* u_{32-1} + u_{320}^* u_{320} + u_{321}^* u_{321} + u_{322}^* u_{322} \\ &= f_{32}^2(r) r^2 \left\{ \frac{1}{4} \sin^4 \vartheta + \sin^2 \vartheta \cos^2 \vartheta + \frac{1}{6} (3 \cos^2 \vartheta - 1)^2 + \sin^2 \vartheta \cos^2 \vartheta + \frac{1}{4} \sin^4 \vartheta \right\} \\ & \qquad \qquad \qquad \equiv \frac{5}{3} \end{aligned}$$

Diese Beziehung spielt eine Rolle bei der Berechnung der Elektronenwolke von Atomen mit mehreren Elektronen.

4.6. Die Zustände mit positiver Energie

Der Eigenwert der Energie kommt nur in der radialen Gleichung vor (S. 166, 176):

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} + \left(E + \frac{2}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) R = 0$$

Bei negativem Eigenwert E sind die Lösungen von der Form

$$R(r) \underset{nl}{\text{prop.}} r^l e^{-r\sqrt{-E}} \sum_s^{n-l-1} A_s r^s$$

und die Eigenwerte sind diskret (S. 177-178).

Bei positivem Eigenwert E ist $\sqrt{-E}$ imaginär. Die Lösungen sind dann von der Form

$$R(r) \text{ prop } r^l e^{ikr} F(\zeta) \quad \text{wobei}$$

$k^2 = E$ in der dimensionslosen Darstellung, und

$$\zeta = -2ikr$$

durch Einsetzen der Lösung in die radiale Gleichung erhält man eine Differentialgleichung für die Funktion $F(\zeta)$:

$$\zeta \frac{d^2 F}{d\zeta^2} + (2l+2-\zeta) \frac{dF}{d\zeta} - \left(l+1 + \frac{1}{ik} \right) F = 0$$

Die Lösung ist die hypergeometrische Funktion. Wesentlich ist, dass man für beliebige positive Werte von $k^2 = E$ sinnvolle Lösungen erhält. Da Mathematiker sagt:

Das Spektrum der positiven Eigenwerte ist kontinuierlich *).

*) Man verwechsle das Spektrum der Eigenwerte nicht mit den Spektrallinien.

5. Emission und Absorption elektromagnetischer Strahlung

5.1. Einleitung.

In diesem Kapitel befassen wir uns mit folgender Frage: Unter welchen Umständen geht ein System (eingespartes Teilchen, harmonischer Oszillator, Wasserstoffatom) von einem stationären Zustand in einen andern stationären Zustand über?

Die halbklassische Betrachtungsweise.

Damit stationäre Zustände existieren, darf nach den bisherigen Betrachtungen das Potential V nicht explizite von der Zeit abhängen. Ein System - im Folgenden nennen wir es einfach "Atom" - im stationären Zustand $\psi_n = u_n e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t}$ wird nach den im Kapitel 2 entwickelten Vorstellungen für alle Zeit im Zustand ψ_n bleiben, sofern es nicht irgendwie gestört wird: Ein stationärer Zustand ist keine Lösung der Schrödinger-Gleichung $\hat{H} \psi = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial t}$ mehr, wenn das Potential explizite von der Zeit abhängt. Dies könnte z.B. dadurch zustande kommen, dass dem zeitlich konstanten Potential ein zeitlich oszillierendes Störpotential überlagert wird. Ein solches könnte man dem \vec{E} -Feld einer elektromagnetischen Welle zuschreiben. Der resultierende nichtstationäre Zustand Ψ kann nach S. 149-152 entwickelt werden nach den Eigenfunktionen des Hamiltonoperators des ungestörten Systems:

$$\Psi = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2 + \dots + c_n \psi_n + \dots$$

Da man in dieser Betrachtung das Strahlungsfeld durch eine klassische elektromagnetische Welle (und nicht durch Photonen) beschreibt, und gleichzeitig das Atom

quantenmechanisch behandelt, nennt man dieses Vorgehen halbklassisch.

Die Problematik der halbklassischen Betrachtungsweise.

Nach der halbklassischen Betrachtungsweise müsste ein Atom ewig im stationären Zustand ψ_n bleiben, wenn es nicht von aussen gestört würde. Die Zustände ψ_n , die wir in den Kapiteln 3 und 4 berechnet haben, wären "echte" stationäre Zustände. Dies ist im Widerspruch mit der Erfahrung:

Beispiel: Ein Wasserstoffatom bleibt, auch wenn es ungestört ist, nur etwa 10^{-8} sec im $2p$ -Zustand ($\psi_{nlm} = \psi_{21\pm 1}$), bevor es in den Grundzustand $1s$ (ψ_{100}) übergeht unter Emission eines Photons der Energie $\hbar\omega = E_2 - E_1$. Im Grundzustand bleibt es dann allerdings beliebig lang, wenn keine Störung eintrifft, die es in einen angeregten Zustand heben kann.

Die Emission von Strahlung, die ohne Störung des Atoms auftritt, heisst spontane Emission.

Die Quantenelektrodynamik.

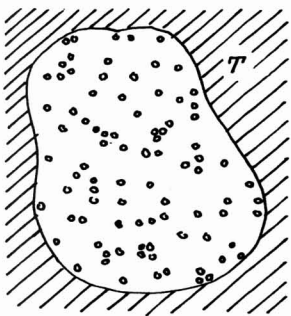
Der Grund, dass die halbklassische Betrachtung die spontane Emission nicht erklären kann ist folgender: Als quantenmechanisches System wurde nur das H-Atom betrachtet. Bei einer strengeren Behandlung muss als System das H-Atom plus das Strahlungsfeld betrachtet werden, wobei das letztere auch zu quantisieren ist. Die Quantenelektrodynamik schafft dies. Sie erklärt nicht nur die spontane Emission, sondern auch kleine, experimentell festgestellte Unterschiede zwischen Energieniveaux, die nach der elementaren Quantenmechanik beim H-Atom gleich sein sollten, wie z.B. $2s$ und $2p$ (sog. Lamb-Shift: Lamb und Rether-

(Ford 1947). Die Quantenelektrodynamik sprengt den Rahmen dieser anschaulichen Einführung für Anfänger, und es wird auf die Vorlesung Quantenmechanik II verwiesen.

Die halbklassische Behandlung der Emission und Absorption ist, vom Standpunkt der strengen Theorie aus gesehen, unbefriedigend. Trotzdem liefert sie Resultate, die in der Atomphysik und in der Chemie brauchbar sind. Albert Einstein vermochte sogar den richtigen Ausdruck für die Wahrscheinlichkeit der spontanen Emission aus der halbklassischen Betrachtung herauszuholen! Obwohl die Einstein'sche Theorie von den heutigen Theoretikern als "genialer Schwindel" bezeichnet wird, werden wir später darauf eingehen.

Besetzung der Energieniveaux im thermodynamischen Gleichgewicht

Wir denken uns ein Ensemble von quantenmechanischen Systemen; es könnten z.B. ungekoppelte harmonische Oszillatoren oder ungekoppelte H-Atome sein. Zur Berechnung der Besetzungszahlen der Niveaux im thermodynamischen Gleichgewicht geht man vom Boltzmann-Faktor aus. Das Verhältnis der Besetzungszahlen zweier nicht-entarteter Energieniveaux E_i und E_j ist gegeben durch $N_j/N_i = e^{-(E_j - E_i)/kT}$ (vgl. S. 24). Wenn zum Niveau E_i α_i Eigenfunktionen gehören und zum Niveau E_j davon α_j (Fall der Entartung), dann ist $\frac{N_j}{\alpha_j} / \frac{N_i}{\alpha_i} = e^{-(E_j - E_i)/kT}$. Die Berechnung der Besetzungszahlen auf dieser Grundlage ist nicht immer harmlos, wie das folgende akademische Beispiel zeigt:



Ein hypothetisches Gas von H-Atomen befindet sich in einem Hohlraum, dessen schwarze Wände auf der Temperatur T gehalten werden. Das thermodynamische Gleichgewicht kann sich via Hohlraumstrahlung und via Zusammenstöße der Atome mit den Wänden und untereinander einstellen. Die elektronische Energie eines H-Atoms kann nach S. 176-184 die diskreten negativen Werte $E_n = -\frac{13,6 \text{ eV}}{n^2}$ und nach S. 194 kontinuierliche positive Werte haben. Wie sieht die Besetzungstatistik der Energieniveaux aus? Wir können hier das Problem nicht

lösen, wohl aber intellektuelles Unbehagen anfangen durch Aufzeigen der Problematik:

Zunächst stellen wir fest, dass die Energieniveaux mit zunehmender Hauptquantenzahl n immer dichter liegen (S. 183). Die Niveaudichte divergiert bei $n \rightarrow \infty$, d.h. bei einer Energie, die um den endlichen Betrag von $13,6 \text{ eV}$ über der Energie des Grundzustandes liegt. Dazu kommt noch, dass die Entartung der Bahnzustände gleich n^2 ist (S. 182), also auch divergiert. Das statistische Gewicht der Niveaux $n \rightarrow \infty$ ist damit so gross, dass bei jeder Temperatur $T \neq 0$ alle Atome in Zuständen $n \rightarrow \infty$ anzutreffen wären, oder gar im Bereich des Kontinuums (ionisiert). Analoge Überlegungen könnte man aufstellen über das Valenzelektron eines Alkali-Atoms, und man käme zum selben Schluss. Aus Erfahrung weiss man aber, dass z.B. in Na-Dampf, sogar bei Temperaturen um 1000 K , meistens die meisten Atome im Grundzustand sind: Wenn man weisses Licht (kontinuierliches Spektrum) durch Na-Dampf hindurchsendet, werden gerade diejenigen Photonen herausgefiltert, die Übergänge vom Grundzustand in angeregte Zustände bewirken: Absorptionsspektren. Auch im Franck-Hertz-Experiment (S. 80) dominiert ein Übergang aus dem Grundzustand in einen angeregten Zustand.

Unsere Betrachtung, in die nur der Boltzmann-Faktor, die Dichte und die Entartung der Energieniveaux einging, kann höchstens nur dann richtig sein, wenn sich ein einziges Atom in einem unendlich grossen Hohlraum befindet; denn wir haben einen wesentlichen Punkt ignoriert: Bei $n \rightarrow \infty$ wird die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der des Elektrons unendlich gross, d.h. die Elektronenwolken verschiedener Atome überlappen dermassen, dass man sie nicht mehr als unabhängige (ungekoppelte) Systeme betrachten darf.

Tatsache ist, dass man bei nicht zu grosser Gassdichte und nicht zu hohen Temperaturen einigermaßen unabhängige Atome hat, von denen die meisten im Grundzustand sind, und dass man mit dem Boltzmann Faktor unter Vernachlässigung höherer angeregter Zustände abschätzen kann, wie viele im Grundzustand und wie viele im ersten angeregten Zustand sind.

5.2. Oszillierende Ladungsverteilungen.

Nach der klassischen Elektrodynamik strahlt eine oszillierende Ladungsverteilung elektromagnetische Wellen ab (Elektrizitätslehre S. 241-246). Dieses Konzept soll nun auf eine quantenmechanisch beschriebene Ladungsverteilung angewendet werden.

Die Ladungsverteilung nach der Quantenmechanik.

Betrachte ein Elektron, dessen Zustand durch die Wellenfunktion $\Psi(x, y, z, t)$ beschrieben sei. Die Wahrscheinlichkeit, das Elektron zur Zeit t im Volumenelement $d\vec{r}$ um den Punkt x, y, z anzutreffen, ist $\Psi^* \Psi d\vec{r}$. Da wir nicht genau wissen können, wo das Elektron ist, denken wir es "verschmiert" nach Massgabe der Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte $\Psi^* \Psi$. Die resultierende Ladungsdichteverteilung ist offensichtlich gegeben durch

$$\rho(x, y, z, t) = e \Psi^* \Psi$$

Die Integration über den ganzen Raum ergibt die Elektronenladung e , sofern Ψ normiert ist:

$$\int \rho d\vec{r} = \int e \Psi^* \Psi d\vec{r} = e \int \Psi^* \Psi d\vec{r} = e$$

Stationäre Zustände (S. 117).

Die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte $\Psi^* \Psi$ und damit die Ladungsdichte ρ hängen nicht von der Zeit ab. Nach der klassischen Elektrodynamik würde ein H-Atom, das sich in einem der im Kap. 4 diskutierten stationären Zustände befindet, keine elektromagnetische Welle aussenden, und zwar nicht nur im Grundzustand $n=1$, sondern auch in den angeregten Zuständen $n > 1$.

Nichtstationäre Zustände.

Im Sinne der halbklassischen Behandlung nehmen wir nun an, das sich das betrachtete System (Atom) in einem Strahlungsfelde befindet, das als klassische elektromagnetische Welle beschreibbar sei. Zum Potential, das nicht explizit von der Zeit abhängt ($V(r) = -\frac{e^2}{r}$ beim H-Atom, $V(x) = \frac{1}{2} \mu x^2$ beim harmonischen Oszillator) kommt dann ein "Störpotential" hinzu, das explizit von der Zeit abhängt, indem es oszilliert. Es ist damit die zeitabhängige Schrödingergleichung zu betrachten. deren Lösungen sind in diesem Falle keine stationären Zustände. Wir wollen nun an zwei Beispielen zeigen, dass gewisse nichtstationäre Zustände oszillierenden Ladungsverteilungen entsprechen.

Geladener harmonischer Oszillator.

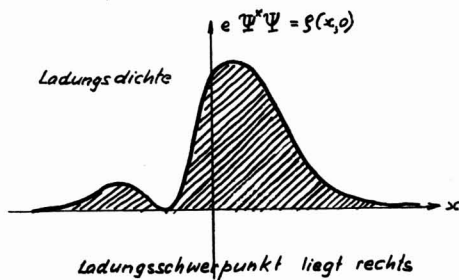
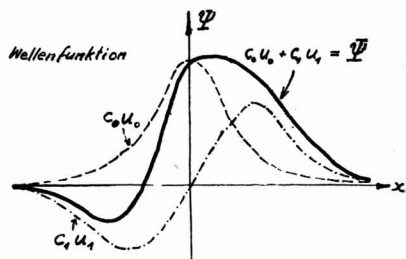
Betrachte nichtstationäre Zustände, die durch eine lineare Kombination vom Grundzustand $n=0$ und vom ersten angeregten Zustand $n=1$ beschrieben werden:

$$\Psi(x,t) = c_0 \psi_0 + c_1 \psi_1 = c_0 u_0(x) e^{-\frac{i}{\hbar} E_0 t} + c_1 u_1(x) e^{-\frac{i}{\hbar} E_1 t}$$

c_0 und c_1 seien reelle Koeffizienten. Wir betrachten nun die Wellenfunktion Ψ sowie die Ladungsverteilung $e \Psi^* \Psi$ für drei spezielle Werte des Parameters t :

$$t=0: \Psi(x,0) = c_0 u_0(x) + c_1 u_1(x)$$

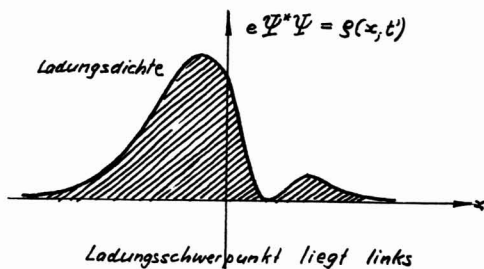
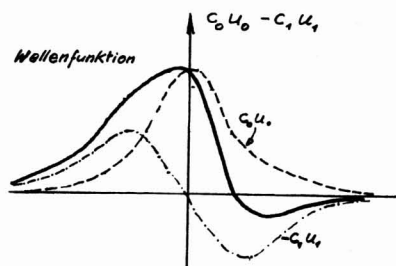
Da die Eigenfunktionen $u_n(x)$ reell sind, lässt sich $\Psi(x,0)$ leicht skizzieren



$$t' = \frac{\pi \hbar}{E_1 - E_0} : \Psi(x, t') = c_0 u_0 e^{-\frac{i}{\hbar} \frac{E_0 \pi \hbar}{E_1 - E_0}} + c_1 u_1 e^{-\frac{i}{\hbar} \frac{E_1 \pi \hbar}{E_1 - E_0}}$$

$$= e^{-\frac{i}{\hbar} \frac{\pi E_0}{E_1 - E_0}} (c_0 u_0 + c_1 u_1 e^{-i\pi}) = e^{-\frac{i}{\hbar} \frac{\pi E_0}{E_1 - E_0}} (c_0 u_0 - c_1 u_1)$$

Der Exponentialfaktor vor der Klammer ist unwesentlich, da wir uns hier nur für $\Psi^* \Psi$ interessieren.



$$t'' = \frac{2\pi \hbar}{E_1 - E_0} : \Psi(x, t'') = c_0 u_0 e^{-\frac{i}{\hbar} \frac{E_0 2\pi \hbar}{E_1 - E_0}} + c_1 u_1 e^{-\frac{i}{\hbar} \frac{E_1 2\pi \hbar}{E_1 - E_0}}$$

$$= e^{-\frac{i}{\hbar} \frac{2\pi E_0}{E_1 - E_0}} (c_0 u_0 + c_1 u_1 e^{-2\pi i}) = e^{-\frac{i}{\hbar} \frac{2\pi E_0}{E_1 - E_0}} (c_0 u_0 + c_1 u_1)$$

Die Ladungsdichte $e \Psi^* \Psi$ ist damit dieselbe wie bei $t = 0$.

Damit sind wir zu einem bedeutungsvollen Ergebnis gelangt: Im betrachteten nichtstationären Zustand pendelt der Ladungsschwerpunkt hin- und her mit der Schwingungsdauer $T = t'' - 0 = \frac{2\pi \hbar}{E_1 - E_0}$. Die Kreisfrequenz der Schwingung beträgt $\omega = \frac{2\pi}{T} = \frac{E_1 - E_0}{\hbar}$.

Nehmen wir zunächst einmal an, dass der Oszillator ursprünglich im Zustand $n = 1$ war. 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 "irgendwie" hinzu. Da das Emissionsphänomen durch das letztere verursacht wird, spricht man von induzierter Emission.

Wir können auch annehmen, dass der Oszillator ursprünglich im Zustand $n = 0$ war. Er wird dann durch den ursprünglichen Strahlungsfeld "irgendwie" ein Photon der

Energie $\hbar\omega = E_1 - E_0$ entziehen und dabei in den Zustand $n=1$ übergehen. Dieses Phänomen heisst Absorption elektromagnetischer Strahlung.

Diese Betrachtung impliziert, dass die Koeffizienten c_i in der Entwicklung des nichtstationären Zustandes Ψ nach Eigenfunktionen des Hamiltonoperators von der Zeit abhängen: Im Falle der Absorption z.B. ist der Oszillator ursprünglich im Zustande $n=0$, d.h. vor dem Eintreffen der Störung ist $c_0^* c_0 = 1$ und alle $c_i = 0$ für $i \neq 0$. Wenn die Frequenz der Störung gegeben ist durch $\hbar\omega = E_1 - E_0$, dann nimmt die Wahrscheinlichkeit $c_1^* c_1$, den Oszillator im Zustande $n=1$ anzutreffen, von null ausgehend zu.

Wasserstoff-Atom.

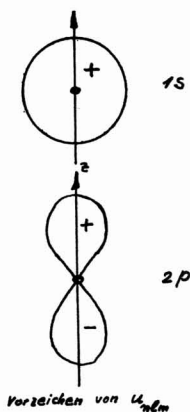
Das einfachste Beispiel einer Linearkombination von Eigenfunktionen, die einem oszillierenden Ladungsschwerpunkt entspricht, ist die Mischung einer $1s$ -Funktion mit einer $2p$ -Funktion für $m=0$:

$\psi_1 = u_{100} e^{-\frac{1}{2} E_1 t}$, wobei nach S. 187 u_{100} reell, positiv und kugelsymmetrisch ist. Die Parität von u_{100} ist gerade (vgl. S. 126)

$\psi_2 = u_{210} e^{-\frac{1}{2} E_2 t}$, wobei nach S. 190 $u_{210} = z f(r)$. Die Parität von u_{210} ist ungerade.

Betrachte nun eine Linearkombination mit reellen, positiven Koeffizienten

$$\Psi = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2 = c_1 u_1 e^{-\frac{1}{2} E_1 t} + c_2 u_2 e^{-\frac{1}{2} E_2 t}$$



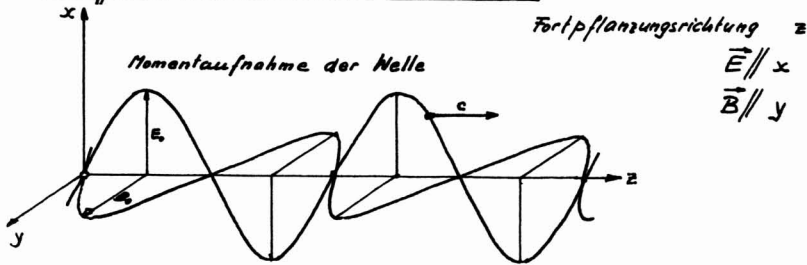
Völlig analog zum Fall des harmonischen Oszillators kann man hier zeigen, dass diese Linearkombination einem oszillierenden Ladungsschwerpunkt entspricht. Die Oszillationsachse ist die z -Achse, und die Oszillationsfrequenz ist $\omega = \frac{E_2 - E_1}{\hbar}$.

Im beschriebenen nichtstationären Zustand stellt also das H-Atom ein längs der z-Achse oszillierender Hertz'scher Dipol dar.

5.3. Halbklassische Berechnung der induzierten Emission und der Absorption.

5.3.1. Vereinfachende Annahmen.

A. Die einfallende Strahlung werde durch eine ebene elektromagnetische Welle beschrieben.



B. Der Einfluss des \vec{B} -Feldes der Welle auf die Bewegung der Elektronen werde vernachlässigt gegenüber dem Einfluss des \vec{E} -Feldes der Welle:

Wir betrachten also den Fall $\left| \frac{e}{c} [\vec{v} \times \vec{B}] \right| \ll \left| e \vec{E} \right|$. Da unsere Betrachtung mikroskopisch ist, dürfen wir Vakuum annehmen, d.h. $|\vec{E}| = |\vec{B}|$ einsetzen. Die Vernachlässigung des Einflusses des \vec{B} -Feldes ist gerechtfertigt, wenn $\frac{v}{c} \ll 1$. Beim H-Atom lässt sich $\frac{v}{c}$ abschätzen mit dem halbklassischen Modell, das auf S. 174 zur Berechnung vom Bohr'schen Radius und der Rydbergenergie herbeigezogen wurde:

$$L_z = m_e a v = \hbar \quad (\text{bei } m=1), \quad \text{und } a = \frac{\hbar^2}{m_e e^2}$$

Damit wird $\frac{v}{c} = \frac{\hbar}{m_e a c} = \frac{e^2}{\hbar c} \approx \frac{1}{137}$

die dimensionslose Konstante $\alpha = \frac{e^2}{\hbar c}$ wird Feinstrukturkonstante genannt. Sie kommt in sehr vielen Zusammenhängen in der Atomphysik vor.

Die Approximation $\frac{v}{c} \ll 1$ ist beim H-Atom zulässig, solange die Quantenzahl n keine grossen Werte annimmt.

Sie wird aber schlecht für die inneren Elektronen von Atomen mit grosser Kernladungszahl Z , da für diese der Bohr'sche Radius a zu ersetzen ist durch a/Z (vgl. S. 181).

C. Das \vec{E} -Feld der Welle soll als homogen betrachtet werden im Gebiet, wo sich das Elektron vorzugsweise aufhält.

Dies ist erfüllt, wenn die Wellenlänge der Strahlung gross ist im Vergleich zum Atomdurchmesser (Grössenordnung 10^{-8} cm). Für sichtbares Licht ist diese Approximation sehr gut (λ von der Grössenordnung 5×10^{-5} cm). Für die längs der x -Achse wirkende Störkraft schreiben wir

$F_x(t) = e E_0 \cos \omega t$, wobei E_0 die Amplitude des Feldes \vec{E} der Welle und ω deren Frequenz ist. Diese Störkraft kann man mit Hilfe der Beziehung $F_x = -\frac{\partial V'}{\partial x}$ ein Störpotential

$V'(x,t) = -e E_0 x \cos \omega t$ zuschreiben.

D. Die Störung $V'(x,t)$ sei so beschaffen, dass das Atom vom stationären Anfangszustand ψ_α in den stationären Endzustand ψ_β übergeht.

Die Betrachtungen auf S. 201 deuten an, dass dies erfüllt ist, wenn $\hbar \omega = |E_\beta - E_\alpha|$. Der nichtstationäre Zustand, in welchen das Atom durch die Störung hineinmanövriert wird, ist anzusetzen als Linearkombination von Anfangs- und Endzustand:

$$\Psi = c_\alpha \psi_\alpha + c_\beta \psi_\beta$$

Beachte, dass diese Linearkombination nicht bedeutet, dass

man das Atom in einem Zustand antrifft, der irgendwie "zwischen" ψ_α und ψ_β liegt. Sondern: Man trifft es entweder im Zustand ψ_α oder im Zustand ψ_β wobei die entsprechenden Wahrscheinlichkeiten $C_\alpha^* C_\alpha$ und $C_\beta^* C_\beta$ (S. 148/149) sich mit der Zeit ändern.

5.3.2. Die Berechnung des Überganges zwischen stationären Zuständen.

Für das ungestörte Atom ist der Hamiltonoperator

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V \quad (\text{S. 109}), \quad \text{wobei } V = \frac{1}{2} f x^2 \text{ beim harmonischen Oszillator und } V = -\frac{e^2}{r} \text{ beim Wasserstoffatom.}$$

Die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung

$$\hat{\mathcal{H}} \psi = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial t} \quad \text{gilt nach S. 115 für alle Fälle.}$$

Da V nicht explizite von der Zeit abhängt, sind die stationären Zustände

$$\psi_\alpha = u_\alpha(x, y, z) e^{-\frac{i}{\hbar} E_\alpha t} \quad \text{und} \quad \psi_\beta = u_\beta(x, y, z) e^{-\frac{i}{\hbar} E_\beta t} \quad \text{spezielle Lö-}$$

sungen. Die Linearkombination $\Psi = C_\alpha \psi_\alpha + C_\beta \psi_\beta$ mit zeitunabhängigen Koeffizienten ist auch eine Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung; denn diese ist linear und homogen.

Das zeitabhängige Störpotential $V'(x, t)$ sei nun eingeschaltet. Wir müssen es der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung einverleiben. Die stationären Zustände ψ_α und ψ_β sind keine Lösung der neuen zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung. Die Linearkombination Ψ ist indessen eine Näherungslösung, wenn die Koeffizienten C_α und C_β eine geeignete Zeitabhängigkeit haben:

Vor dem Einsetzen der Störung $V'(t)$ sei das Atom im stationären Zustand ψ_α , d.h. es sei $C_\alpha = 1$ und $C_\beta = 0$. Wegen der Störung werden die Koeffizienten C_α und C_β zeitabhängig. Wegen der auf S. 204 beschriebenen speziellen Beschaffenheit der Störung ist

$$c_{\alpha}^* c_{\alpha} + c_{\beta}^* c_{\beta} = 1.$$

Zur Berechnung der Zeitabhängigkeit von c_{β} geht man von der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung des gestörten Atoms aus. Wenn $\hat{\mathcal{H}}$ der Hamiltonoperator des ungestörten Systems ist, dann ist $\hat{\mathcal{H}} + V'(x, t)$ der Hamiltonoperator des gestörten Systems, sodass $(\hat{\mathcal{H}} + V'(x, t))\Psi = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi}{\partial t}$

Durch Einsetzen der Linearkombination $\Psi = c_{\alpha}(t) \psi_{\alpha} + c_{\beta}(t) \psi_{\beta}$ wird

$$c_{\alpha} \hat{\mathcal{H}} \psi_{\alpha} + c_{\beta} \hat{\mathcal{H}} \psi_{\beta} + c_{\alpha} V' \psi_{\alpha} + c_{\beta} V' \psi_{\beta} = -\frac{\hbar}{i} \left(c_{\alpha} \frac{\partial \psi_{\alpha}}{\partial t} + c_{\beta} \frac{\partial \psi_{\beta}}{\partial t} \right) - \frac{\hbar}{i} \left(\frac{dc_{\alpha}}{dt} \psi_{\alpha} + \frac{dc_{\beta}}{dt} \psi_{\beta} \right)$$

Nun sind ψ_{α} und ψ_{β} Lösungen der Schrödinger-Gleichung des ungestörten Systems, d.h. $\hat{\mathcal{H}} \psi_{\alpha} = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi_{\alpha}}{\partial t}$ und $\hat{\mathcal{H}} \psi_{\beta} = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi_{\beta}}{\partial t}$. Die markierten Glieder heben sich paarweise weg, und es bleibt

$$c_{\alpha} V' \psi_{\alpha} + c_{\beta} V' \psi_{\beta} = -\frac{\hbar}{i} \left(\frac{dc_{\alpha}}{dt} \psi_{\alpha} + \frac{dc_{\beta}}{dt} \psi_{\beta} \right)$$

Wir wenden nun einen Trick an, der uns erlaubt, mit Hilfe der Orthogonalität und Normierung der Eigenfunktionen ψ einen Schritt weiter zu kommen. Durch Multiplikation der Gleichung von links mit ψ_{β}^* und Integration über alle Volumenelemente $d\vec{r}$ des Raumes erhält man

$$c_{\alpha} \int_{\beta} \psi_{\beta}^* V' \psi_{\alpha} d\vec{r} + c_{\beta} \int_{\beta} \psi_{\beta}^* V' \psi_{\beta} d\vec{r} = -\frac{\hbar}{i} \left(\underbrace{\frac{dc_{\alpha}}{dt} \int_{\beta} \psi_{\beta}^* \psi_{\alpha} d\vec{r}}_0 + \frac{dc_{\beta}}{dt} \underbrace{\int_{\beta} \psi_{\beta}^* \psi_{\beta} d\vec{r}}_1 \right)$$

$$\frac{dc_{\beta}}{dt} = -\frac{i}{\hbar} \left(c_{\alpha} \int_{\beta} \psi_{\beta}^* V' \psi_{\alpha} d\vec{r} + c_{\beta} \int_{\beta} \psi_{\beta}^* V' \psi_{\beta} d\vec{r} \right)$$

5.3.3. Näherungslösung für schwache, streng monochromatische Strahlung.

Annahmen:

- ① Die Störung $V'(x, t)$ sei so klein, dass die Änderung von $c_{\alpha}^* c_{\alpha}$

und damit auch von $C_\beta^* C_\beta$ in der Zeit $1/\omega$ sehr klein sei gegen 1. Diese Bedingung ist im allgemeinen sehr gut erfüllt; denn die intra-atomare Feldstärke ist von der Größenordnung $\frac{e}{a^2}$ und damit viel grösser als die elektrische Feldstärke in einer Lichtwelle, die man unter gewöhnlichen Bedingungen antrifft.

② Bei $t = 0$ sei das Atom im Ausgangszustand ψ_α : $c_\alpha(0) = 1$, $c_\beta(0) = 0$

③ Die Störung sei so schwach, dass selbst nach sehr vielen Oszillationsperioden immer noch $c_\alpha \approx 1$ und $c_\beta \ll 1$.

Damit ist

$$\frac{dC_\beta}{dt} \approx -\frac{i}{\hbar} \int \psi_\beta^* V' \psi_\alpha d\tau = -\frac{i}{\hbar} e^{\frac{i}{\hbar}(\epsilon_\beta - \epsilon_\alpha)t} \int u_\beta^* V' u_\alpha d\tau$$

und mit $V'(x, t) = -e E_0 x \cos \omega t$

$$\frac{dC_\beta}{dt} \approx \frac{i}{\hbar} e^{\frac{i}{\hbar}(\epsilon_\beta - \epsilon_\alpha)t} E_0 \cos \omega t \cdot \underbrace{e \int u_\beta^* x u_\alpha d\tau}_{x_{\beta\alpha}}$$

Das Integral $x_{\beta\alpha} = \int u_\beta^* x u_\alpha d\tau$ wird Matrixelement des elektrischen Dipolüberganges $\alpha \rightarrow \beta$

für längs x polarisierte Strahlung genannt. Wenn das Matrixelement nicht verschwindet, dann ist der elektrische Dipolübergang "erlaubt"; wenn es verschwindet, ist er "verboten". Im ersten Fall entspricht die Linearkombination $\Psi = c_\alpha \psi_\alpha + c_\beta \psi_\beta$ einem oszillierenden Ladungsschwerpunkt. Im zweiten Fall pulsiert die Ladungsverteilung auf eine Weise, bei der der Ladungsschwerpunkt still steht.

Die Bezeichnung "Matrixelement" rührt davon her, dass man die möglichen Übergänge in einem System mit mehreren stationären Zuständen in der Form einer Matrix übersichtlich aufschreibt:

$$\begin{pmatrix} x_{11} & x_{12} & \cdots & x_{1n} \\ x_{21} & x_{22} & \cdots & x_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \end{pmatrix} = (x_{jk})$$

Aus der Integraldarstellung der Matrixelemente folgt $x_{jk} = x_{kj}^*$. Eine solche Matrix wird als Hermitesche Matrix bezeichnet.

Eine anschauliche Interpretation der Matrixelemente.

Die Diagonalelemente haben eine einfache physikalische Bedeutung: $e x_{\beta\beta} = e \int u_{\beta}^* x u_{\beta} d\tau = e \langle x \rangle$ ist der Erwartungswert der x -Komponente des elektrischen Dipolmomentes des Atoms im Zustand ψ_{β} . Für die im Kapitel 4 besprochenen stationären Zustände des Wasserstoffatoms verschwindet dieser Erwartungswert: Das H-Atom hat kein permanentes elektrisches Dipolmoment.

Die ausserdiagonalen Elemente lassen sich folgendermassen deuten: Betrachte den nicht-stationären Zustand $\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_{\alpha} + \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_{\beta}$. Der Erwartungswert des elektrischen Dipolmomentes $e x$ beträgt für diesen Zustand Ψ

$$\langle e x \rangle = e \int \Psi^* x \Psi d\tau = \frac{1}{2} e \int \psi_{\alpha}^* x \psi_{\alpha} d\tau + \frac{1}{2} e \int \{ \psi_{\beta}^* x \psi_{\alpha} + \psi_{\alpha}^* x \psi_{\beta} \} d\tau + \frac{1}{2} e \int \psi_{\beta}^* x \psi_{\beta} d\tau$$

Das erste und das letzte Integral verschwinden, sowohl für das H-Atom wie auch für den harmonischen Oszillator, da das permanente elektrische Dipolmoment verschwindet (S. 158, 182-192). Das Integral in der Mitte ist reell; denn es stellt den Realteil von $e \int \psi_{\beta}^* x \psi_{\alpha} d\tau$ dar. Mit $\psi_{\alpha} = u_{\alpha} e^{-\frac{i}{\hbar} E_{\alpha} t}$ und $\psi_{\beta} = u_{\beta} e^{-\frac{i}{\hbar} E_{\beta} t}$ ist also $\langle e x \rangle$ der Realteil von

$$e^{\frac{i}{\hbar} (E_{\beta} - E_{\alpha}) t} \cdot \underbrace{e \int u_{\beta}^* x u_{\alpha} d\tau}_{x_{\beta\alpha}} = e x_{\beta\alpha} e^{\frac{i}{\hbar} (E_{\beta} - E_{\alpha}) t} \quad \text{d.h. mit } \omega_{\beta\alpha} = \frac{E_{\beta} - E_{\alpha}}{\hbar}$$

und $x_{\beta\alpha} = |x_{\beta\alpha}| e^{i\delta}$ wird $\langle e x \rangle = |x_{\beta\alpha}| \cos(\omega_{\beta\alpha} t + \delta)$

Bei gleichen Entwicklungskoeffizienten $c_{\alpha} = c_{\beta} = \frac{1}{\sqrt{2}}$ ist $e |x_{\beta\alpha}|$ die Amplitude der Schwingung des Erwartungswertes des elektrischen Dipolmomentes. Die ausserdiagonalen Matrixelemente werden beim Wasserstoffatom also von der Grössenordnung des Bohr'schen Radius sein, sofern sie nicht verschwinden (was aus Symmetriegründen vorkommen kann). Eine notwendige, aber nicht hinreichende Bedingung, dass $x_{\beta\alpha}$ nicht verschwindet, ist folgende:

u_α und u_β müssen verschiedene Parität haben. Wenn u_α und u_β gleiche Parität haben, ist $u_\beta^* \times u_\alpha$ eine ungerade Funktion, und damit verschwindet $\int u_\beta^* \times u_\alpha dt$.

Berechnung der Zeitabhängigkeit des Koeffizienten c_β .

$c_\beta^*(t) c_\beta(t) = |c_\beta(t)|^2$ ist die Wahrscheinlichkeit, das Atom zur Zeit t im Zustande ψ_β anzutreffen (vgl. S. 205). Wir berechnen nun $|c_\beta(t)|^2$ durch Integration des auf S. 207 gegebenen Ausdruckes für $\frac{dc_\beta}{dt}$ über die Zeit.

Mit der Abkürzung $\omega_{\beta\alpha} = \frac{E_\beta - E_\alpha}{\hbar}$ wird

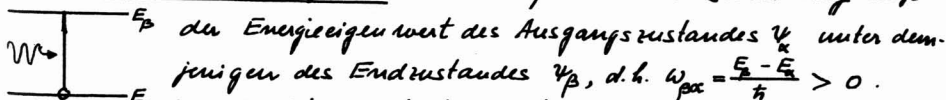
$$\frac{dc_\beta}{dt} \approx \frac{i}{\hbar} E_0 \exp_{\beta\alpha} e^{i\omega_{\beta\alpha} t} \cos \omega t = \frac{i}{2\hbar} E_0 \exp_{\beta\alpha} e^{i\omega_{\beta\alpha} t} (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t})$$

$$= \frac{i}{2\hbar} E_0 \exp_{\beta\alpha} \left(e^{i(\omega_{\beta\alpha} + \omega)t} + e^{i(\omega_{\beta\alpha} - \omega)t} \right) \quad \text{Integriert}$$

$$c_\beta(t) = \int_0^t \frac{dc_\beta}{dt} dt \approx \frac{E_0 \exp_{\beta\alpha}}{2\hbar} \left\{ \frac{e^{i(\omega_{\beta\alpha} + \omega)t} - 1}{(\omega_{\beta\alpha} + \omega)} + \frac{e^{i(\omega_{\beta\alpha} - \omega)t} - 1}{(\omega_{\beta\alpha} - \omega)} \right\}$$

Wir betrachten nun den Fall, wo die Frequenz der eingestrahlten Welle sehr nahe liegt bei $\omega_{\beta\alpha}$.

Im Falle der Absorption der einfallenden Strahlung liegt



damit ist $|\omega_{\beta\alpha} + \omega| \gg |\omega_{\beta\alpha} - \omega| = |\Delta\omega|$. Der erste Summand in der geschweiften Klammer kann vernachlässigt werden, und es bleibt

$$c_\beta(t) \approx \frac{E_0 \exp_{\beta\alpha}}{2\hbar} \frac{e^{i(\omega_{\beta\alpha} - \omega)t} - 1}{\omega_{\beta\alpha} - \omega}$$

Bei der Multiplikation mit dem konjugiert komplexen Ausdruck machen wir Gebrauch von der Identität $(e^{i\alpha} - 1)(e^{-i\alpha} - 1) = 2(1 - \cos\alpha) = 4\sin^2 \frac{\alpha}{2}$ und erhalten

$$|c_\beta(t)|^2 \approx \frac{E_0^2 e^2 |x_{\beta\alpha}|^2}{\hbar^2} \frac{\sin^2(\frac{1}{2}\Delta\omega t)}{(\Delta\omega)^2}$$

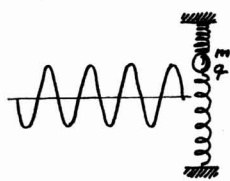
Im Falle der Emission liegt der Energieeigenwert des Ausgangszustan-

des ψ_α über demjenigen des Endzustandes ψ_β , d.h.
 $\omega_{\text{pot}} = \frac{E_\beta - E_\alpha}{\hbar} < 0$, womit $|\omega_{\text{pot}} - \omega| \gg |\omega_{\text{pot}} + \omega| = |\Delta\omega|$
 der zweite Summand in der geschweiften Klammer
 kann dann vernachlässigt werden, und es bleibt

$$C_\beta(t) \approx \frac{E_\beta - E_\alpha}{2\hbar} \cdot \frac{e^{i(\omega_{\text{pot}} + \omega)t} - 1}{\omega_{\text{pot}} + \omega}$$

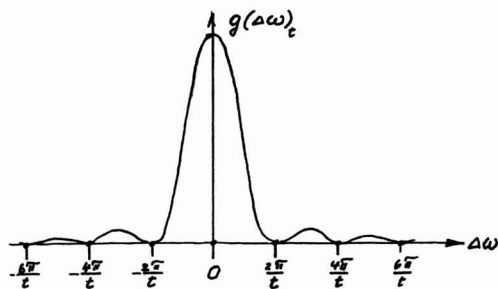
damit resultiert genau dieselbe Formel für $|C_\beta(t)|^2$ wie für die Ab-
 sorption: Absorption und induzierte Emission sind gleich wahrscheinlich.

Eine entsprechende klassische Betrachtung führt auf dasselbe Ergebnis:
 Ein geladener harmonischer Oszillator schwingt frei mit der Frequenz



ω . Ob er im Felde einer einfallenden Welle
 aufgeschaukelt wird (Fall der Absorption) oder
 gebremst (Fall der Emission), hängt von der
 Phasenlage ab. Wenn der Oszillator für eine
 gegebene Phase δ der Welle z.B. aufgeschau-
 kelt wird, wird er für die Phase $\delta + \pi$, die Gegenphase, ge-
 bremsst. Phase und Gegenphase sind statistisch betrachtet gleich
 wahrscheinlich.

Diskussion von $|C_\beta(t)|^2$: Betrachte den Faktor $g(\Delta\omega, t) = \frac{\sin^2(\frac{1}{2}\Delta\omega t)}{(\Delta\omega)^2}$ zu-
 nächst als Funktion von $\Delta\omega$ mit t als Parameter.



Da wir monochromatische Strah-
 lung betrachten, müssen wir
 annehmen, dass die Störung
 schon vor unendlich langer
 Zeit begann; denn eine
 Cosinus-schwingung endlicher
 Zeitdauer hätte ein Spektrum

endlicher Breite. Wenn wir die Dauer der Störung gegen unendlich
 streben lassen, müssen wir die Stör-Amplitude gegen null stre-
 ben lassen, damit die Voraussetzungen, die der Approximation zu
 Grunde liegen, nicht verletzt werden (S. 206/207). Die halbclassische
 Behandlungsweise erzeugt notgedrungen intellektuelles Unbehagen!

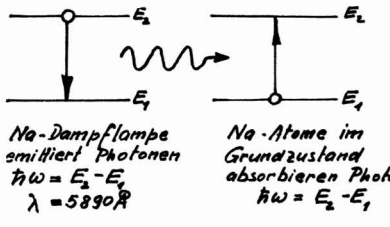
Die oben skizzierte Funktion wird dann längs der Abszisse "zusammengeschoben" und ist nur noch bei $\Delta\omega = 0$ von null verschieden. $|C_p|^2$ ist damit nur von null verschieden, wenn $|\omega_{p\alpha}| = \omega$, d.h. wenn

$\hbar\omega = |E_p - E_\alpha|$ dies ist die Bohr'sche Frequenzbedingung.

(Man kann dieses Ergebnis als nachträgliche Rechtfertigung des Ansatzes $\Psi = c_\alpha \psi_\alpha + c_p \psi_p$ auffassen. Vgl. S. 204).

Demonstrationsexperimente.

① Resonanzabsorption: Das orange-gelbe Licht einer Na-Dampflampe entspricht einem Übergang des Na-Atoms von einem angeregten Zustand in den Grundzustand. Dieses Licht



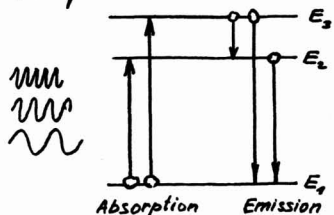
wird durch Na-Dampf selektiv absorbiert. Ein Na-Dampf enthaltendes Volumen wirft im Lichte einer Na-Dampflampe einen Schatten. Ein solches Volumen lässt sich auf einfache Weise realisieren, indem man in

die Flamme eines Bunsen-Brenners NaCl-Lösung sprüht. Die Flamme nimmt die Farbe des Lichtes der Na-Dampflampe an, enthält aber viel mehr Na-Atome im Grundzustand als in angeregten Zuständen, sodass das Licht der Na-Dampflampe fast vollständig absorbiert wird. Im Lichte einer Hg-Dampflampe oder einer Kohlebogenlampe wirft die Flamme keinen Schatten.

Das analoge Experiment lässt sich mit der 2536 Å Linie einer Quecksilberdampflampe durchführen. Zur Beobachtung muss ein Fluoreszenzschirm benutzt werden, da die Spektrallinie im Ultraviolett liegt. Der Bunsenbrenner wird bei diesem Experiment nicht gebraucht: Die Schatten der Dampfschwaden, die von handwarmem Quecksilber abgegeben werden, sind leicht von Auge zu beobachten. Dies ist eine einfache und ziemlich empfindliche Methode zum Nachweis von Quecksilberdampf.

② Beobachtung der Emission:

Na-Dampf wird mit dem weissen Licht einer Bogenlampe bestrahlt. Die im weissen Licht enthaltenen Photonen mit bestimmten Energien, z.B.



neuen mit bestimmten Energien, z.B. $h\omega_{12} = E_2 - E_1$, $h\omega_{13} = E_3 - E_1$, werden absorbiert, indem sie Na-Atome vom Grundniveau E_1 in angeregte Niveaux E_2 und E_3 heben.

Aus den angeregten Niveaux fallen die Atome in den Grundzustand zurück unter Aussendung verschiedener Frequenzen, wie ω_{23} , ω_{13} und ω_{12} . Die entstehende Farbenmischung wird vom Auge als grün empfunden. Nimmt man K-Dampf, dann ist die Farbe der Emissionsmischung weinrot.

Wenn Atome durch einfallendes Licht in angeregte Zustände gehoben werden und aus diesen Zuständen durch Emission von Licht in Zustände tieferer Energie übergehen, dann spricht man von Fluoreszenz.

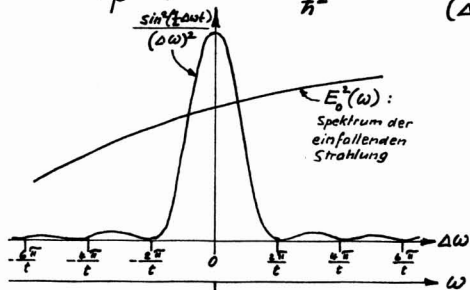
In den kommerziellen Fluoreszenzlampen werden die Atome des auf der Glaswand aufgebrachtten Stoffes durch das ultraviolette Licht einer elektrischen Entladung im Hg-Dampf angeregt, nämlich durch die 2536 Å-Linie. Die Emission liegt im sichtbaren Spektrum.

5.3.4. Näherung für nicht-monochromatische Strahlung.

Das eingestrahelte Licht habe ein kontinuierliches Spektrum. Die Intensität im Frequenzbereich zwischen ω und $\omega + d\omega$ sei $I(\omega)d\omega$. Die Intensität ist proportional zum Amplitudenquadrat der elektrischen (bzw. magnetischen) Feldstärke der Welle. Der Beitrag des obigen Frequenzbereichs zum Amplitudenquadrat an

elektrischen Feldstärke werde deshalb geschrieben als $E_0^2(\omega) d\omega$ *) Der Beitrag zu $|c_\beta(t)|^2$ ist dann nach S. 209

$$d|c_\beta(t)|^2 \approx \frac{E_0^2(\omega) e^2 |x_{\beta\alpha}|^2 \sin^2(\frac{1}{2}\Delta\omega t)}{\hbar^2 (\Delta\omega)^2} d\omega$$



Bei der Integration über ω darf $E_0^2(\omega)$ ersetzt werden durch den festen Wert $E_0^2(\omega_{\beta\alpha})$, wenn man annimmt, dass die nicht-monochromatische Störung längere Zeit dauert. Es wird dann

$$|c_\beta(t)|^2 = \int d|c_\beta|^2 \approx \frac{E_0^2(\omega_{\beta\alpha}) e^2 |x_{\beta\alpha}|^2}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2(\frac{1}{2}\Delta\omega t)}{(\Delta\omega)^2} d(\Delta\omega) = \frac{E_0^2(\omega_{\beta\alpha}) e^2 |x_{\beta\alpha}|^2}{4\hbar^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2(\frac{1}{2}\Delta\omega t)}{(\frac{1}{2}\Delta\omega t)^2} d(\Delta\omega)$$

mit der Substitution $\frac{1}{2}\Delta\omega t = \xi$, $d(\Delta\omega) = \frac{2}{t} d\xi$ wird

$$|c_\beta(t)|^2 \approx \frac{E_0^2(\omega_{\beta\alpha}) e^2 |x_{\beta\alpha}|^2 \cdot 2t}{4\hbar^2} \underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2 \xi}{\xi^2} d\xi}_{\pi} = \frac{\pi E_0^2(\omega_{\beta\alpha}) e^2 |x_{\beta\alpha}|^2}{2\hbar^2} t$$

Die Wahrscheinlichkeit, das System im Zustand ψ_β anzutreffen, nimmt linear zu mit der Zeit. Dies ermöglicht die Definition einer "Übergangswahrscheinlichkeit pro sec".

Eine große Zahl N_α von gleichen Atomen im stationären Zustand ψ_α befinden sich in einem homogenen Strahlungsfeld. Der \vec{E} -Vektor sei längs x gerichtet, und das Amplitudenquadrat im Frequenzbereich zwischen ω und $\omega+d\omega$ sei $E_0^2(\omega)d\omega$. Die Anzahl der Übergänge in den stationären Zustand ψ_β , die pro sec stattfinden, ist $N_\alpha W_{\alpha\beta}$, wobei $W_{\alpha\beta} = |c_\beta(t)|^2/t$, also

$$W_{\alpha\beta} \approx \frac{\pi E_0^2(\omega_{\beta\alpha}) e^2 |x_{\beta\alpha}|^2}{2\hbar^2} \quad \text{"Übergangswahrscheinlichkeit pro sec."}$$

*) Nicht monochromatische Strahlung ist inkohärent. Die Beiträge der Intensitäten der Spektralelemente dürfen addiert werden (*Mechanik und Wellenlehre S. 263-265).

5.4. Auswahlregeln für elektrische Dipolübergänge.

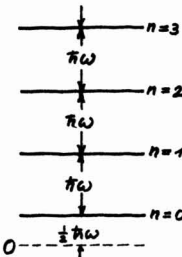
Die sog. "Auswahlregeln" geben die Bedingungen an, die erfüllt sein müssen, damit ein Matrixelement nicht verschwindet. Eine notwendige Bedingung für einen elektrischen Dipolübergang konnte schon auf S. 209 gegeben werden:

Anfangszustand und Endzustand müssen verschiedene Parität haben.

Für zwei wichtige Beispiele sollen nun die notwendigen und hinreichenden Bedingungen für elektrische Dipolübergänge erarbeitet werden.

5.4.1. Auswahlregeln und Dipolmatrixelemente für den ein-dimensionalen harmonischen Oszillator.

Nach S. 156/157 ist der Abstand benachbarter Energieniveaux unabhängig von der Quantenzahl n und beträgt $\hbar\omega$, wobei ω die klassische Schwingfrequenz bedeutet. Die Eigenfunktionen des Hamiltonoperators, d.h. die stationären Zustände, haben gerade bzw. ungerade Parität, je nachdem n gerade oder ungerade ist.



Die Paritätsregel allein ließe also die Frequenzen $\omega, 3\omega, 5\omega, 7\omega \dots$ der emittierten bzw. absorbierten Strahlung zu. Dies ist befreudend aus folgendem Grunde: Wenn man zu sehr hohen Quantenzahlen n übergeht, sollte sich der quantenmechanische Oszillator verhalten wie ein klassischer harmonischer Oszillator. Von diesem weiß man aber, dass er nur Strahlung der Frequenz ω emittieren bzw. absorbieren kann. Es ist deshalb zu vermuten, dass die Quantensprünge beim harmonischen Oszillator nur zwischen benachbarten Energieniveaux er-

folgen. Die entsprechende Auswahlregel wäre $\Delta n = \pm 1$. Durch Berechnung der Matrixelemente wollen wir uns überzeugen, dass dies tatsächlich richtig ist. Nach S. 207 müssen wir schreiben

$$x_{n_2 n_1} = \int_{-\infty}^{+\infty} u_{n_2}^* x u_{n_1} dx.$$

Die Eigenfunktionen u_n des Hamilton-Operators können nach S. 158 in folgender Form geschrieben werden

$$u_n(x) = N_n e^{-\frac{1}{2}y^2} H_n(y), \text{ wobei } y = \alpha x \text{ mit } \alpha^2 = \sqrt{fm}/\hbar$$

und $N_n = \left(\frac{\alpha}{\pi^{1/2} 2^n n!} \right)^{1/2}$. Das Matrixelement wird damit

$$x_{n_2 n_1} = N_{n_2} N_{n_1} \frac{1}{\alpha} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{1}{2}y^2} H_{n_2}(y) \cdot y \cdot e^{-\frac{1}{2}y^2} H_{n_1}(y) dx$$

Damit wir bei der Berechnung dieses Integrals von den Orthogonalitätseigenschaften der Eigenfunktionen u_n Gebrauch machen können, benutzen wir die Rekursionsformel für die Hermite'schen Polynome, die auf S. 158 gegeben wurde:

$$y H_n(y) = n H_{n-1}(y) + \frac{1}{2} H_{n+1}(y). \quad \text{Es wird dann}$$

$$x_{n_2 n_1} = N_{n_2} N_{n_1} \frac{1}{\alpha} \int_{-\infty}^{+\infty} \left\{ \underbrace{e^{-\frac{1}{2}y^2} H_{n_2}(y)}_{\frac{1}{N_{n_2}} u_{n_2}(x)} \cdot \underbrace{e^{-\frac{1}{2}y^2} H_{n_1}(y)}_{\frac{1}{N_{n_1}} u_{n_1}(x)} + \underbrace{e^{-\frac{1}{2}y^2} H_{n_2}(y)}_{\frac{1}{N_{n_2}} u_{n_2}(x)} \cdot \underbrace{\frac{1}{2} e^{-\frac{1}{2}y^2} H_{n_1}(y)}_{\frac{1}{2N_{n_1}} u_{n_1}(x)} \right\} dx$$

die Orthogonalität der Funktionen u_n lässt zwei Möglichkeiten zu, für die das Matrixelement nicht verschwindet:

$n_2 = n_1 - 1$ und $n_2 = n_1 + 1$. Die Auswahlregel für elektrische Dipolstrahlung ist beim harmonischen Oszillator

$$\boxed{\Delta n = \pm 1}, \text{ wie vermutet wurde.}$$

Wir berechnen nun das Matrixelement für den Übergang $n_1 = n+1 \rightarrow n_2 = n$. Der zweite Summand im obigen Integral verschwindet dann, und es bleibt:

$$x_{n,n+1} = N_n N_{n+1} \frac{1}{\alpha} \int_{-\frac{1}{N_n} u_n(x)}^{+\infty} e^{-\frac{1}{2} y^2} H_n(y) (n+1) \underbrace{e^{-\frac{1}{2} y^2} H_n(y)}_{\frac{1}{N_n} u_n(x)} dx = \frac{N_{n+1}}{N_n} \cdot \frac{n+1}{\alpha} \underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} u_n^2 dx}_1$$

durch Einsetzen der Normierungsfaktoren wird schliesslich

$$x_{n,n+1} = \left(\frac{2^n n!}{2^{n+1} (n+1)!} \right)^{1/2} \frac{n+1}{\alpha} = \left(\frac{n+1}{2} \right)^{1/2} \cdot \frac{1}{\alpha}, \text{ und mit } \alpha^2 = \frac{\sqrt{4m}}{\hbar} = \frac{m\omega}{\hbar}$$

$$\boxed{x_{n,n+1}^2 = \frac{\hbar}{2m\omega} (n+1)}$$

Dieses Matrixelement gilt nach S. 199 nicht nur für den Übergang $n+1 \rightarrow n$, sondern auch für den Übergang $n \rightarrow n+1$.

5.4.2. Die Auswahlregeln beim Wasserstoff-Atom.

In den bisherigen Betrachtungen wurde angenommen, dass das elektrische Feld der Welle längs der x -Achse oszilliert. Im Beispiel des harmonischen Oszillators war die x -Achse die Oszillationsachse der Masse m . In einem dreidimensionalen System sind die Komponenten der Oszillation des Ladungsschwerpunktes längs x , y und z zu betrachten. Das Dipolmatrixelement ist ein Vektor, dessen Komponenten gegeben sind durch

$$x_{\beta\alpha} = \int u_{\beta}^* x u_{\alpha} d\tau$$

$$y_{\beta\alpha} = \int u_{\beta}^* y u_{\alpha} d\tau$$

$$z_{\beta\alpha} = \int u_{\beta}^* z u_{\alpha} d\tau$$

Beim Wasserstoff-Atom kann man den Ausgangszustand α durch die drei Quantenzahlen n, l, m und den Endzustand durch n', l', m' charakterisieren. Entsprechend der Anzahl der Freiheitsgrade werden die Auswahlregeln aus drei Bedingungen bestehen. Wir gehen aus von den Eigenfunktionen $u_{n\ell m}(r, \vartheta, \varphi)$ und berechnen deshalb die Komponenten des Matrixelementes in Kugelkoordinaten, indem wir setzen

$$\begin{array}{l} x = r \sin \vartheta \cos \varphi \\ y = r \sin \vartheta \sin \varphi \\ z = r \cos \vartheta \end{array} \quad \left| \quad d\vec{r} = r^2 dr \sin \vartheta d\vartheta d\varphi \right. \quad \left. \begin{array}{l} \sin \varphi = \frac{e^{i\varphi} - e^{-i\varphi}}{2i} \\ \cos \varphi = \frac{e^{i\varphi} + e^{-i\varphi}}{2} \end{array} \right.$$

Mit $U_{nlm} = R_{nl}(r) \Theta_{l}^{m'}(\vartheta) \Phi_m(\varphi)$, wobei $\Phi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}$ wird

$$x_{\beta\alpha} = \int_{r=0}^{\infty} R_{n'l'} R_{nl} r^3 dr \int_{\vartheta=0}^{\pi} \Theta_{l'}^{m'} \Theta_l^{m} \sin^2 \vartheta d\vartheta \int_{\varphi=-\pi}^{+\pi} \left\{ e^{i(-m'+m+1)\varphi} + e^{i(-m'+m-1)\varphi} \right\} d\varphi$$

$$y_{\beta\alpha} = \int_{r=0}^{\infty} R_{n'l'} R_{nl} r^3 dr \int_{\vartheta=0}^{\pi} \Theta_{l'}^{m'} \Theta_l^{m} \sin^2 \vartheta d\vartheta \int_{\varphi=-\pi}^{+\pi} \left\{ e^{i(-m'+m+1)\varphi} - e^{i(-m'+m-1)\varphi} \right\} d\varphi$$

$$z_{\beta\alpha} = \int_{r=0}^{\infty} R_{n'l'} R_{nl} r^3 dr \int_{\vartheta=0}^{\pi} \Theta_{l'}^{m'} \Theta_l^{m} \cos \vartheta \sin \vartheta d\vartheta \int_{\varphi=-\pi}^{+\pi} e^{i(-m'+m)\varphi} d\varphi$$

a. Der Fall linear polarisierter Strahlung.

Beim freien Wasserstoffatom ist eine einzige Achse ausgezeichnet, die z-Achse.^{*)} Sie ist durch das Experiment bestimmt, das man an den Atomen durchführt (vgl. S. 164). Im vorliegenden Falle ist das Atom in einem oszillierenden \vec{E} -Feld. Nach den Voraussetzungen, die unserer Näherung zu Grunde liegen (S. 204), soll dieses Feld im Volumen, in dem sich das Elektron mit grosser Wahrscheinlichkeit aufhält, als homogen betrachtet werden. Was das E-Feld anbelangt, ist also nur dessen Schwingungsachse ausgezeichnet. Man wird deshalb die z-Achse parallel zu \vec{E} wählen. Der elektrische Dipol oszilliert längs der z-Achse, d.h. es ist die Komponente $z_{\beta\alpha}$ des Dipolmatrixelementes zu betrachten. Damit ist auch erklärt, warum man die z-Achse nicht parallel zum B-Feld der Welle wählt.

Damit $z_{\beta\alpha}$ nicht verschwindet, müssen alle drei Faktoren im obigen Ausdruck von null verschieden sein. Für den dritten Faktor gilt

$$\frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{+\pi} e^{i(-m'+m)\varphi} d\varphi = \begin{cases} 0 & \text{bei } m' \neq m \\ 1 & \text{bei } m' = m \end{cases}$$

^{*)} Unter einem freien Atom verstehen wir ein Atom, das nicht in ein Molekül oder in einen Kristall eingebaut ist.

Eine notwendige Bedingung für einen elektrischen Dipolübergang bei linear polarisierter Strahlung ist also $\Delta m = 0$.

Der zweite Faktor ist damit nur noch für den Fall $m' = m$ zu diskutieren. Mit $\Theta_l^{lm}(\vartheta) = N_{lm} P_l^{lm}(\xi)$ und $\xi = \cos\vartheta$, $d\xi = -\sin\vartheta d\vartheta$ wird

$$\int_{\vartheta=0}^{\pi} \Theta_{l'}^{l'm'} \Theta_l^{lm} \underbrace{\cos\vartheta \sin\vartheta d\vartheta}_{-d\xi} = -N_{l'm'} N_{lm} \int_{\xi=1}^{-1} P_{l'}^{l'm'}(\xi) P_l^{lm}(\xi) \xi d\xi$$

Bei der Berechnung dieses Integrals geht man vor wie im analogen Fall des harmonischen Oszillators (S. 215). Man benützt folgende Rekursionsformel für die zugeordneten Legendre'schen Kugelfunktionen:

$$\xi P_l^{lm}(\xi) = \underbrace{\frac{l+m}{2l+1}}_{c_1} P_{l-1}^{lm}(\xi) - \underbrace{\frac{l-m+1}{2l+1}}_{c_2} P_{l+1}^{lm}(\xi) \quad \text{Damit wird das Integral}$$

$\int_{-1}^{+1} P_{l'}^{l'm'} \left\{ c_1 P_{l-1}^{lm} - c_2 P_{l+1}^{lm} \right\} d\xi$. Aus der Orthogonalität des Systems der Funktionen P_l^{lm} (S. 172) ergibt sich als notwendige Bedingung, dass das Integral nicht verschwindet, $l' = l \pm 1$, d.h. $\Delta l = \pm 1$.

Es ist noch zu zeigen, dass diese Bedingung auch hinreichend ist, d.h. dass nicht etwa die Koeffizienten c_1 bzw. c_2 verschwinden:

Im Falle $l' = l - 1$ ist zu zeigen, dass c_1 nicht verschwindet: $c_1 = 0$ würde heissen $m = -l$. Nach dem Übergang in den Endzustand ist $m' = m = -l$ wegen $\Delta m = 0$. Andererseits ist im Endzustand $l' = l - 1$. Damit wäre aber $|m'| > l'$, was nach S. 170 nicht sein kann. Im Falle $l' = l + 1$ ist zu zeigen, dass c_2 nicht verschwindet: $c_2 = 0$ würde bedeuten $m = l + 1$, was nicht möglich ist.

Beachte, dass die Regel $\Delta l = \pm 1$ die notwendige Änderung der Parität (S. 209/209) gewährt. Die Wellenfunktionen haben nämlich gerade Parität für gerades l und ungerade Parität für ungerades l , wie die Betrachtung der Funktionen $\Theta_l^{lm}(\vartheta) = P_l^{lm}(\xi)$ auf S. 168 - 172 zeigt.

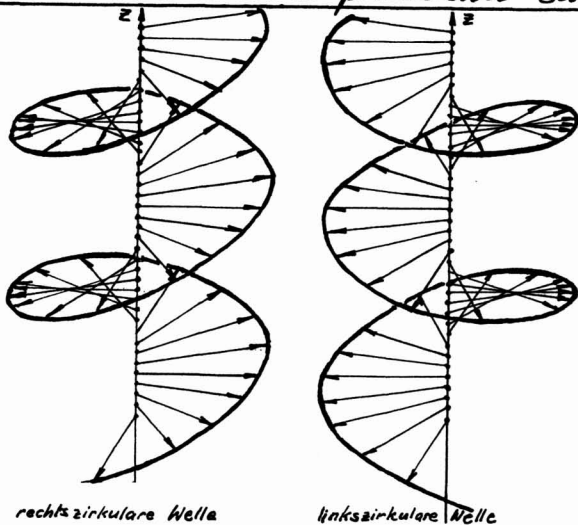
Das radiale Integral im Ausdruck für Z_{px} enthält keine Auswahlregel.

Zusammengefasst :

Bei linear polarisierter einfallender Strahlung sind die Bedingungen für einen elektrischen Dipolübergang :
 $\Delta m = 0$, $\Delta l = \pm 1$, Δn beliebig.

Anmerkung : Die Bedingungen $\Delta m = 0$ und $\Delta l = \pm 1$ gelten für jedes kugelsymmetrische Potential, da sie aus den Funktionen $\Phi(\varphi)$ und $\Theta(\vartheta)$ folgen (S. 173). Bei kugelsymmetrischen Potentialen, die nicht wie $1/r$ variieren, hängt der Eigenwert des Hamilton-Operators nicht nur von der Hauptquantenzahl n , sondern auch noch von l ab, d.h. Δn kann in diesem Falle null sein.

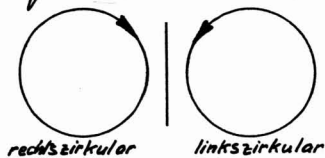
b. Der Fall zirkular polarisierter Strahlung.



Die nebenstehenden Skizzen stellen Momentaufnahmen der E-Vektoren zirkular polarisierter Wellen dar. Bei einer rechtszirkularen Welle liegen die Spitzen der Vektoren auf einer Rechtsschraube und bei einer linkszirkularen Welle auf einer Linksschraube wenn die Welle sich in der positiven z -Richtung

fortpflanzt, verschiebt sich die skizzierte Anordnung translatorisch in dieser Richtung. Die E-Vektoren sind parallel zur xy -Ebene. In einer gegebenen Ebene $z = \text{const.}$ wird dann ein rotierender \vec{E} -Vektor von konstantem Betrag E_0 festgestellt. Blickt man der Welle entgegen, dann dreht sich der Vektor bei der rechtszirkularen Welle im Uhr-

zeigersinn und bei der linkszirkularen Welle im Gegenzeigersinn. Beachte, dass eine Welle rechtszirkular bzw. linkszirkular bleibt, wenn man die Fortpflanzungsrichtung umkehrt. Durch Spiegelung an einer beliebigen Ebene hingegen geht eine rechtszirkuläre Welle in eine linkszirkuläre Welle über. Die ausgezeichnete Achse ist offensichtlich parallel zur Fortpflanzungsrichtung. In einer bestimmten Ebene $z = \text{const}$ oszillieren die Komponenten E_x und E_y harmonisch. Das betrachtete Atom sei bei $z = 0$, und wir setzen



Drehung des \vec{E} -Vektors bei Blick gegen die Welle in einer Ebene $z = \text{const}$.

für eine linkszirkuläre Welle längs $+z$ $E_x = E_0 \cos \omega t$ $E_y = E_0 \sin \omega t$
 für eine rechtszirkuläre Welle längs $+z$ $E_x = E_0 \cos \omega t$ $E_y = -E_0 \sin \omega t$

Aus Symmetriegründen muss die Drehung des E -Vektors das Atom in einen nichtstationären Zustand bringen, bei dem der Erwartungswert des elektrischen Dipolmomentes in der xy -Ebene liegt und bei konstantem Betrag rotiert. Wir nehmen an, dass die Bohr'sche Frequenzbedingung $\omega = \omega_{\text{pot}}$ erfüllt sei. Bei gleichen Koeffizienten in der Linearkombination von Ausgangs- und Endzustand wäre dann für eine linkszirkuläre Welle längs $+z$ nach S.208:

$$\langle e_x \rangle = e |x_{\text{pot}}| \cos(\omega_{\text{pot}} t + \delta)$$

$$\langle e_y \rangle = e |y_{\text{pot}}| \sin(\omega_{\text{pot}} t + \delta) = e |y_{\text{pot}}| \cos(\omega_{\text{pot}} t + \delta - \frac{\pi}{2})$$

Der Phasenwinkel δ soll andeuten, dass die Drehung des Erwartungswertes des Dipolmomentes nicht notwendigerweise in Phase ist mit der Drehung des E -Vektors. Aus Symmetriegründen müssen $|\langle e_x \rangle|$ und $|\langle e_y \rangle|$ gleich sein und sich als Realteil derselben komplexen Zahl darstellen lassen:

$$\left. \begin{aligned} \langle e_x \rangle &= \text{Realteil von } e x_{\text{pot}} e^{i(\omega_{\text{pot}} t + \delta)} \\ \langle e_y \rangle &= \text{Realteil von } e y_{\text{pot}} e^{i(\omega_{\text{pot}} t + \delta)} e^{-i\frac{\pi}{2}} \end{aligned} \right\} \text{ also } x_{\text{pot}} = -i y_{\text{pot}}$$

Für eine rechtszirkuläre Welle wird analog $x_{px} = i y_{px}$.

Eine notwendige Bedingung, dass x_{px} und y_{px} nicht verschwinden, ergibt sich aus den Ausdrücken auf S. 217. Sowohl die radialen als auch die zonalen Integrale stimmen überein für x_{px} und y_{px} , sodass man schreiben kann

$$x_{px} = C \frac{1}{2 \cdot 2\pi} \int_{\varphi=-\pi}^{+\pi} \left\{ e^{i(-m'+m+1)\varphi} + e^{i(-m'+m-1)\varphi} \right\} d\varphi$$

$$y_{px} = C \frac{1}{2i \cdot 2\pi} \int_{\varphi=-\pi}^{+\pi} \left\{ e^{i(-m'+m+1)\varphi} - e^{i(-m'+m-1)\varphi} \right\} d\varphi$$

Da m und m' ganzzahlig sind, gibt es nur zwei Fälle, für die x_{px} und y_{px} nicht verschwinden, nämlich

$$-m'+m+1 = 0, \text{ also } \Delta m = m' - m = +1, \quad \text{und}$$

$$-m'+m-1 = 0, \text{ also } \Delta m = m' - m = -1$$

$\Delta m = +1$ entspricht $x_{px} = i y_{px}$, also einer rechtszirkulären Welle, die sich nach $+z$ fortpflanzt, und $\Delta m = -1$ entspricht einer linkszirkulären Welle mit derselben Fortpflanzungsrichtung. Da der Drehsinn des Erwartungswertes des elektrischen Dipolmomentes mit dem Drehsinn des E-Vektors übereinstimmt, entspricht $\Delta m = +1$ auch einer linkszirkulären Welle, die sich nach $-z$ fortpflanzt und $\Delta m = -1$ einer rechtszirkulären Welle mit dieser Fortpflanzungsrichtung. Das zonale Integral (S. 217) liefert die Bedingung $\Delta l = \pm 1$, wie man analog zu S. 218 leicht zeigen kann. Das radiale Integral enthält keine Auswahlregeln

Bei zirkular polarisierter Strahlung sind die Bedingungen für einen elektrischen Dipolübergang

$$\Delta m = \pm 1 \quad \Delta l = \pm 1 \quad \Delta n \text{ beliebig.}$$

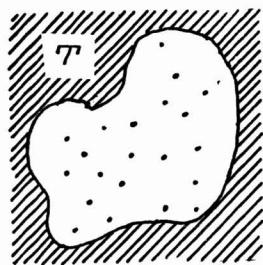
5.5. Die Einstein - Koeffizienten.

(Albert Einstein 1917).

Wir wollen hier zeigen, wie Albert Einstein die spontane Emission in die halbklassische Strahlungstheorie hineinschmuggelte.

5.5.1. Atome im Planck'schem Strahlungsfeld.

Wir kehren zurück zum Problem des thermischen Gleichgewichtes (S. 197), und zwar interessieren wir uns für einen Weg, auf dem es sich einstellen kann:



Betrachte als Beispiel einen grossen Hohlraum mit schwarzen Wänden auf der Temperatur T , in welchem sich H -Atome befinden. Wir interessieren uns für die elektronischen Eigenzustände ψ_n , aber nicht für die Bewegung der Atome.

Um unnötigen Schwierigkeiten aus dem Wege zu gehen, sei angenommen, dass die Atome weder unter sich noch mit den Wänden des Hohlraumes zusammenstossen. Auch soll ihr Beitrag zum Strahlungsfeld vernachlässigt werden. Im Hohlraum herrscht im thermischen Gleichgewicht die durch das Planck'sche Strahlungsgesetz gegebene Energiedichte. Der Beitrag des Frequenzbereiches zwischen ω und $\omega d\omega$ zur Energiedichte ist nach S. 20

$$u(\omega) d\omega = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} \cdot \frac{h\omega}{e^{\frac{h\omega}{kT}} - 1} \cdot d\omega$$

Das Strahlungsfeld ist isotrop.

a. Absorption und induzierte Emission.

Die Wärmestrahlung induziert Übergänge zwischen den

stationären Zuständen der Atome. Im Ausdruck für die Übergangswahrscheinlichkeit auf S. 213 kommt nicht die spektrale Energiedichte $u(\omega)$ des isotropen Strahlungsfeldes vor, sondern eine Grösse $E_o^2(\omega)$ für polarisierte Strahlung. Im inkohärenten thermischen Strahlungsfeld können die durch die einzelnen Komponenten von \vec{E} induzierten Übergänge als unabhängig betrachtet werden. Wir schreiben sie einzeln auf:

$$W_{\alpha\beta}^{(\omega)} \approx \frac{\pi E_{o_x}^2(\omega_{\beta\alpha}) e^2 |x_{\beta\alpha}|^2}{2\hbar^2} \quad W_{\alpha\beta}^{(y)} \approx \frac{\pi E_{o_y}^2(\omega_{\beta\alpha}) e^2 |y_{\beta\alpha}|^2}{2\hbar^2} \quad W_{\alpha\beta}^{(z)} \approx \frac{\pi E_{o_z}^2(\omega_{\beta\alpha}) e^2 |z_{\beta\alpha}|^2}{2\hbar^2}$$

Die Energiedichte des elektromagnetischen Feldes im Vakuum ist $\frac{1}{8\pi}(E^2 + B^2)$. Für eine längs x polarisierte und längs z fortschreitende elektromagnetische Welle ist $E_x = B_y$, d.h. die Energiedichte kann geschrieben werden als $\frac{1}{4\pi} E_x^2$. Für den Spektralbereich zwischen ω und $\omega + d\omega$ kann der Anteil, der von den x -Komponenten geliefert wird, geschrieben werden als

$$u_x(\omega) d\omega = \frac{1}{4\pi} E_x^2(\omega) d\omega.$$

Mit $E_x = E_{o_x} \cos \omega t$ ist im Zeitmittel $\overline{E_x^2} = \frac{1}{2} E_{o_x}^2$, sodass

$$u_x(\omega) d\omega = \frac{1}{8\pi} E_{o_x}^2(\omega) d\omega, \text{ und analog für } y \text{ und } z.$$

Im isotropen Strahlungsfeld ist $u_x = u_y = u_z = \frac{1}{3} u$, also

$$E_{o_x}^2(\omega) = E_{o_y}^2(\omega) = E_{o_z}^2(\omega) = \frac{8\pi}{3} u(\omega).$$

Damit wird die totale Übergangswahrscheinlichkeit pro sec

$$\boxed{N_{\alpha\beta} = N_{\alpha\beta}^{(\omega)} + N_{\alpha\beta}^{(y)} + N_{\alpha\beta}^{(z)} \approx \frac{4\pi^2 e^2}{3\hbar^2} E^2 \left(|x_{\beta\alpha}|^2 + |y_{\beta\alpha}|^2 + |z_{\beta\alpha}|^2 \right) u(\omega_{\beta\alpha}) = \frac{B_{\beta\alpha}}{\rho_{\beta\alpha}} \cdot u(\omega_{\beta\alpha})}$$

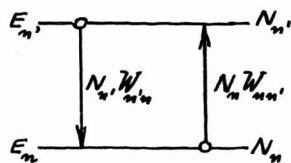
$B_{\beta\alpha} = \frac{4\pi^2 e^2}{3\hbar} E^2 \left(|x_{\beta\alpha}|^2 + |y_{\beta\alpha}|^2 + |z_{\beta\alpha}|^2 \right)$ ist der Einstein'sche Koeffizient für induzierte Emission und für Absorption. Ganz allgemein ist er definiert durch die Beziehung $N_{\alpha\beta} = B_{\beta\alpha} u(\omega_{\beta\alpha})$, wobei $u(\omega_{\beta\alpha})$ die spektrale Energiedichte im isotropen Strahlungsfeld bedeutet.

Nach S. 210 sind Absorption und induzierte Emission gleich wahrscheinlich, d.h. $N_{\alpha\beta}$ hängt nicht davon ab, ob man den Zustand mit dem höheren oder tieferen Energieeigenwert als Ausgangszustand α nimmt. Im folgenden wird das untere Niveau mit n

und das obere mit n' bezeichnet. Das Vorzeichen der Frequenz geht nicht in das Zeitmittel der Energiedichte ein. Wir setzen $\omega_{n'n} = \frac{E_{n'} - E_n}{\hbar}$ sodass $u(\omega_{n'n}) = u(\omega_{nn'})$. Mit $\underbrace{W_{nn'}}_{\text{Absorption}} = \underbrace{W_{n'n}}_{\text{induzierte Emission}}$ wird

$$B_{n'n} = B_{n'n'}$$

Wir wollen nun untersuchen, wie die Atome im Planck'schen Strahlungsfeld durch Absorption und induzierte Emission auf die verschiedenen Energieniveaus "verteilt" werden. Betrachte zunächst Atome, die nur zwei Energieniveaus E_n und $E_{n'}$ haben. Seien N_n und $N_{n'}$ die Anzahlen der Atome in den entsprechenden Niveaus.



Die Anzahl der Atome, die pro sec den Übergang $n' \rightarrow n$ machen, ist dann

$$N_{n'} W_{n'n} = N_{n'} B_{n'n} u(\omega_{n'n}), \text{ und ana-}$$

log wird für den Übergang $n \rightarrow n'$

$$N_n W_{nn'} = N_n B_{nn'} u(\omega_{nn'})$$

Das thermische Gleichgewicht ist dadurch definiert, dass die Besetzungszahlen N_i zeitlich konstant sind. Dies trifft dann zu, wenn pro sec gleichviele Atome den Übergang $n' \rightarrow n$ wie den Übergang $n \rightarrow n'$ machen:

$$N_{n'} B_{n'n} u(\omega_{n'n}) = N_n B_{nn'} u(\omega_{nn'}) \text{ woraus mit } B_{n'n} = B_{nn'}$$

$N_{n'} = N_n$. durch Absorption und induzierte Emission werden beide Niveaus gleich besetzt. Die entsprechende Rechnung für ein System mit vielen Niveaus führt zum Ergebnis, dass im Gleichgewicht alle Niveaus gleich besetzt sind! Dies ist im Widerspruch mit der Erfahrung und der Theorie der Wärme:

Das Bevölkerungsverhältnis zweier Niveaus im thermischen Gleichgewicht, das im vorliegenden Falle durch das Planck'sche Strahlungsfeld vermittelt wird, sollte durch den Boltzmann-Faktor gegeben sein (S. 24). Betrachte als Beispiel zwei nichtentartete Niveaus:

$$N_n / N_n = e^{-(E_n - E_n) / kT}$$

Es ist also $N_n > N_{n'}$, und nicht $N_n = N_{n'}$.*

Diese Diskrepanz hat ihren Ursprung nicht in den rechnerischen Vereinfachungen, die wir gemacht haben. Sie ist fundamentaler Natur, wie auf S. 196 angedeutet wurde:

b. Spontane Emission

Damit das untere Niveau stärker bevölkert wird müssen zusätzliche Übergänge vom höheren ins tiefere Niveau angenommen werden. Die entsprechende Übergangswahrscheinlichkeit pro sec ist unabhängig von der Strahlung, die auf das Atom einfällt. Dieser Prozess wird spontane Emission genannt. Albert Einstein definierte einen Koeffizienten $A_{n'n}$ für spontane Emission:

Von N_n Atomen im angeregten Zustand mit der Energie E_n , gehen pro Sekunde $N_n A_{n'n}$ Atome durch spontane Emission eines Photons der Energie $E_n - E_n$ in den Zustand mit der tieferen Energie E_n über.

Wie gross muss $A_{n'n}$ im thermodynamischen Gleichgewicht sein, damit die allgemein gültige, von der Wärmelehre geforderte Boltzmann-Verteilung resultiert:

$$\frac{N_n}{N_n} = e^{-(E_n - E_n) / kT} = e^{-\hbar \omega_{n'n} / kT}$$

Gleichgewicht bedeutet $\underbrace{N_n B_{n'n} u(\omega_{n'n})}_{\text{pro sec von oben nach unten durch induzierte und spontane Emission}} + \underbrace{N_n A_{n'n}}_{\text{pro sec von unten nach oben durch Absorption}} = N_n B_{n'n} u(\omega_{n'n})$

Die Auflösung dieser Gleichung nach dem Einstein'schen Koeffizienten $A_{n'n}$ führt unter Benützung der Boltzmann-Verteilung, der Beziehung $B_{n'n} = B_{n'n}$ (S. 224) und des Ausdrucks für die spektrale Energiedichte $u(\omega)$ von S. 222 auf $A_{n'n} = \frac{\hbar \omega_{n'n}^3}{\pi^2 c^3} B_{n'n}$. Mit dem auf S. 223

* Die Berücksichtigung eventueller Entartungen ist völlig uninteressant. Sie erhöht nur die Zahl der zu betrachtenden Niveaux, Matrixelemente und Einstein-Koeffizienten. Die Schlussfolgerungen sind dieselben.

berechneten Ausdruck für den Einstein'schen Koeffizienten $B_{\rho\sigma}$ wird

$$A_{n'n} = \frac{4\omega_{n'n}^3}{3\hbar c^3} e^2 \left(|x_{n'n}|^2 + |y_{n'n}|^2 + |z_{n'n}|^2 \right)$$

Wichtig ist, dass die Übergangsrate für spontane Emission mit der dritten Potenz der Frequenz $\omega_{n'n}$ zunimmt. Nach der Definition auf S. 225 kann $A_{n'n}^{-1}$ interpretiert werden als mittlere Lebensdauer des Zustandes n' für den Fall, dass keine Strahlung auf das Atom trifft.

Die Grössenordnung von $A_{n'n}$ und die natürliche Breite der Spektrallinien.

Die Frequenzen $\omega = 2\pi c/\lambda$ sind im sichtbaren Spektrum ($\lambda \approx 5000 \text{ \AA}$) von der Grössenordnung $4 \times 10^{15} \text{ sec}^{-1}$. Der Betrag der Matrixelemente ist beim Wasserstoff-Atom von der Grössenordnung vom Bohr'schen Radius, 10^{-8} cm . Mit $e = 4.8 \times 10^{-10}$ stattd. wird die Grössenordnung von $A_{n'n}$

$$A_{n'n} \approx \frac{4 \times 64 \times 10^{45} \times 23 \times 10^{-20} \times 10^{-16}}{3 \times 10^{-27} \times 27 \times 10^{30}} = 0.7 \times 10^8 \text{ sec}^{-1}$$

Die mittlere Lebensdauer $\Delta t = A_{n'n}^{-1}$ eines angeregten Zustandes ist von der Grössenordnung 10^{-8} sec , wenn dieser durch einen elektrischen Dipolübergang bei optischen Frequenzen in einen Zustand tieferen Energie übergehen kann.

Die Zeit, die zur Messung der Energie $E_{n'}$ des angeregten Zustandes zur Verfügung steht, ist damit auf $\Delta t = A_{n'n}^{-1}$ beschränkt. Nach S. 95/96 bewirkt dies eine Unschärfe der Energiemessung, deren Grössenordnung gegeben ist durch $\Delta E \Delta t \approx \hbar$. Nehmen wir an, dass der Endzustand der Grundzustand sei, dessen Lebensdauer beliebig gross sein kann, dann hat die Energie der emittierten Photonen eine Verteilung der Breite $\Delta E \approx \frac{\hbar}{\Delta t}$. Die Unschärfe der Fre-

quenz ist $\Delta\omega = \Delta E/h$. Sie wird natürliche Linienbreite genannt.

Die natürliche Linienbreite $\Delta\omega$ ist von der Grössenordnung $A_{n'n}$

Weitere Beiträge zur Verbreiterung der Spektrallinien

Die im Emissionsspektrum einer gewöhnlichen Gasentladungslampe auftretenden Spektrallinien haben aus folgenden Gründen eine grössere Breite als $A_{n'n}$:

- ① Die Lebensdauer der angeregten Zustände wird herabgesetzt durch die Zusammenstösse zwischen den Atomen. (Bei 0°C und 1 Atmosphäre ist die Stossfrequenz in Stickstoffgas von der Grössenordnung $5 \times 10^9 \text{ sec}^{-1}$.)
- ② Die Atome in einem Gas bewegen sich. Das mittlere Geschwindigkeitsquadrat ist gegeben durch $\langle \frac{1}{2}mv^2 \rangle = \frac{3}{2}kT$. Für Stickstoff bei Zimmertemperatur ist $\sqrt{\langle v^2 \rangle} \approx 10^5 \text{ cm sec}^{-1}$. Der Dopplereffekt darf bei solchen Geschwindigkeiten nicht vernachlässigt werden. Wenn sich das strahlende Atom in der Beobachtungsrichtung bewegt, beträgt die Dopplerverschiebung in der Näherung $v/c \ll 1$ $|\Delta\omega| = \omega_{n'n} \frac{v}{c}$ ('Mechanik und Wellenlehre' S.320-323). Bei optischen Frequenzen $\omega \approx 4 \times 10^{15} \text{ sec}^{-1}$ wird dann $\Delta\omega \approx 10^{10} \text{ sec}^{-1}$.

Stossverbreiterung und Dopplerverbreiterung sind im allgemeinen grösser als die natürliche Linienbreite bei optischen Übergängen.

5.5.2. Ein wesentlicher Unterschied zwischen spontaner und induzierter Emission.

Ein akademisches Beispiel zur spontanen Emission.

Betrachte ein System von Wasserstoff-Atomen, die so weit voneinander entfernt sind, dass die Wechselwirkung über das Strahlungsfeld vernachlässigbar ist. Durch einen "deus ex machina" seien alle Atome des Systems in den $2p$ -Zustand gebracht worden. Von aussen soll auf das System keine Strahlung einwirken. Die Atome können dann nur durch spontane Emission in den Grundzustand $1s$ übergehen. Charakteristisch für die spontane Emission sind die folgenden Eigenschaften:

- 1) Der Polarisationszustand ist zufällig, da ursprünglich keine Störung vorhanden ist, die die z -Achse des Atoms festlegt.
- 2) Die Emissionsrichtung des Photons ist zufällig.
- 3) Der Zeitpunkt der Emission ist zufällig.

Die vom System spontan emittierte Gesamtstrahlung besteht aus vielen unkorrelierten Wellenzügen: Die spontane Emission liefert inkohärente Strahlung.

Ein akademisches Beispiel zur induzierter Emission.

Auf das oben beschriebene System werde eine ebene Welle der Frequenz $\omega_{\text{pos}} = \frac{|E_p - E_u|}{\hbar}$ eingestrahlt, sodass induzierte Emission auftritt. Sie kommt zur spontanen Emission hinzu, sozusagen als Konkurrenzprozess. Ob die spontanen oder die induzierten Übergänge überwiegen, hängt in diesem Beispiel von der Intensität der einfallenden Welle ab.

Die charakteristischen Eigenschaften der induzierten Emission sind:

Sie ist in Phase mit der einfallenden Welle.

Sie hat dieselbe Polarisation.

Sie hat dieselbe Fortpflanzungsrichtung.

Die einfallende Welle wird beim Durchgang durch die angeregte Ansammlung von Atomen verstärkt. Es entstehen nicht viele unkorrelierte Teilwellen, sondern eine einzige kohärente Welle:

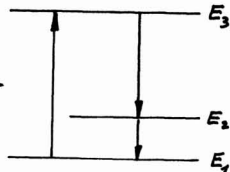
Die induzierte Emission liefert kohärente Strahlung.

Dieser Effekt wird im LASER ausgenutzt:

Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation.

Eine Methode zur Realisierung kohärenter Verstärkung.

Eine notwendige Bedingung für kohärente Verstärkung ist, dass mehr Atome in einem oberen Energie-Niveau sind als in einem tieferen Niveau; denn sonst würde die Absorption die induzierte Emission überwiegen, und die Welle würde geschwächt. Es gibt viele Kunstgriffe, um Atome in angeregten Zuständen anzureichern. Häufig benutzt wird das folgende Prinzip, das sich auf sehr viele Weisen abwandeln lässt:



Man arbeitet mit drei Energie-Niveaux

$E_1 < E_2 < E_3$. Das Niveau E_1 entspricht dem

Grundzustand. Für $kT \ll E_2 - E_1$ sind

im thermischen Gleichgewicht fast alle Atome im Grundniveau E_1 . Durch Einstrahlung mit der Frequenz $\omega_{31} = \frac{E_3 - E_1}{\hbar}$ kann das Niveau E_3 auf Kosten des Niveaus E_1 bevölkert werden. Im Grenzfall sehr intensiver Einstrahlung kann die spontane Emission vernachlässigt werden, und die Bevölkerungen der Niveaux E_1 und E_3 gleichen sich einander an (vgl. S. 224). Damit ist es möglich, dass E_3 stärker bevölkert wird als E_2 . Wenn der Übergang $E_3 \rightarrow E_2$ nicht verboten ist, wird Strahlung der Frequenz $\omega_{32} = \frac{E_3 - E_2}{\hbar}$ ko-

härent verstärkt.

Ein Verstärker kann Schwingungen erzeugen, wenn man zwischen Eingang und Ausgang eine geeignete Rückkopplung anbringt ("Mechanik und Wellenlehre" S. 190/192). Wenn man das beschriebene, "optisch gepumpte" Atomsystem zwischen zwei parallele Spiegel bringt, wird eine hin- und herlaufende Welle der Frequenz ω_{32} aufgeschaukelt, solange $N_3 > N_2$. Im ersten LASER wurden die Energieniveaux von Cr^{+3} -Ionen benützt, die in Korund, Al_2O_3 , eingebaut waren und den farblosen Korund zum Rubin machen.

Historische Bemerkungen.

Dem LASER vorangegangen ist der MASER:

Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation. Der erste MASER wurde im 1951 von Townes konzipiert und 1954 realisiert. Townes arbeitete nicht mit elektronischen Übergängen, sondern mit einem elektrischen Dipolübergang im Schwingungsspektrum des NH_3 -Moleküls bei $\nu_0 = 2,387 \times 10^{10} \text{ sec}^{-1}$. Bei Zimmertemperatur ist $kT \gg h\nu_0$, sodass das Bevölkerungsverhältnis $e^{-h\nu_0/kT}$ der Niveaux des MASER-Überganges nahezu eins beträgt. Mit einer Molekularstrahl-Methode können die Moleküle im oberen Niveau räumlich getrennt werden von denen im tieferen Niveau. Die ersten werden in einem Hohlraumresonator geleitet, der auf die Frequenz ν_0 abgestimmt ist.

Die Grundzüge der induzierten und spontanen Emission wurden von Einstein im 1917 erkannt. Im den 30-er Jahren waren Spektroskopie und Technologie soweit fortgeschritten, dass man LASER hätte bauen können. Es fehlte die Idee. Diese kam viel später aus dem Gebiete der Mikrowellen-Spektroskopie, das mit Hilfe der im zweiten Weltkrieg entwickelten Radar-Technik grosse Fortschritte machte. Im Mikrowellen-Gebiet ($\nu \sim 10^{10} \text{ sec}^{-1}$) ist die spontane Emission wegen dem Faktor ν^3 (S. 226) viel weniger wahrscheinlich als im optischen Spektrum ($\nu \sim 6 \times 10^{14} \text{ sec}^{-1}$), sodass die induzierte Emission viel eher in Erscheinung tritt.

5.6. Das Bohr'sche Korrespondenzprinzip.

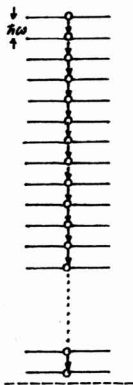
Man gelangt von der Quantenmechanik zur klassischen Mechanik, indem man die Heisenberg'sche Unschärfe bzw. das Planck'sche Wirkungsquantum formal gegen null streben lässt. (Vgl. S. 113, 67/68, 75). Das Bohr'sche Korrespondenzprinzip beleuchtet diesen Zusammenhang. Es ist manchmal eine Hilfe zur Lösung der Schrödinger-Gleichung und eine Kontrolle. Wir illustrieren hier das Prinzip an zwei Beispielen aus der Theorie der Abstrahlung:

5.6.1. Die spontane Emission beim harmonischen Oszillator und der Grenzübergang zur klassischen Theorie.

Die halbklassische Theorie der Emission und Absorption, wie sie in dieser Vorlesung entwickelt wurde, erhebt der Schönheit und der Eleganz, wie dies bei jeder provisorischen Theorie der Fall ist. Die Approximationen und Grenzübergänge, die bei der Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeit $W_{\alpha\beta}$ gemacht wurden, sind nicht alle sehr transparent. Und die spontane Emission wurde auf dem Umweg über den Boltzmann-Faktor hereingebracht, obwohl sie direkt mit der Temperatur nichts zu tun haben kann! Trotzdem sind die Formeln, die wir für die spontane und die induzierte Emission hergeleitet haben, in der gewöhnlichen Atomphysik sehr gut brauchbar. Sie sind nicht etwa um einen Faktor 2 oder π falsch. Um dies plausibel zu machen, berechnen wir die spontane Emission des harmonischen Oszillators im Grenzfall $\hbar \rightarrow 0$, was nach S. 160 dem Grenzfall $n \rightarrow \infty$ entspricht.

Die halbklassische Strahlungstheorie wäre sicher falsch, wenn beim Grenzübergang ein Ergebnis herauskäme, das mit

der klassisch berechneten Abstrahlung eines geladenen harmonischen Oszillators nicht in Übereinstimmung wäre. (Es wäre aber gefährlich, im Falle einer Übereinstimmung zu schliessen, dass die halb-klassische Strahlungstheorie vollständig richtig sei!)



Betrachte einen geladenen harmonischen Oszillator in einem Zustand mit einer sehr hohen Quantenzahl. Durch spontane Emission von Photonen der Energie $\hbar\omega$ wird er auf der Energie-Leiter Sprasse um Sprasse hinuntersteigen. Die Auswahlregel verbietet ihm, Sprassen zu überspringen (S. 215). Nach der Definition des Einstein'schen Koeffizienten A (S. 225) steigt er pro sec $A_{n+1,n}$ Sprassen hinunter. Man kann diesem Oszillator einen Q -Faktor zuordnen gemäss der Definition, die in "Mechanik und Wellenlehre" auf S. 180 gegeben wurde

$$Q = \frac{\text{Energie des Oszillators}}{\text{Energieverlust in der Zeit } \frac{1}{\omega}}$$

die Energie des Oszillators ist nach S. 157 $E_{n+1/2} = (n+1/2)\hbar\omega$, sodass

$$Q = \frac{(n+1/2)\hbar\omega}{A_{n+1,n} \cdot \hbar\omega \cdot \frac{1}{\omega}} = \frac{(n+1/2)\omega}{A_{n+1,n}}$$

Für die Ladung q ist nach S. 226 $A_{n+1,n} = \frac{4\omega^3 q^2}{3\hbar c^3} |x_{n+1,n}|^2$, und nach

$$\text{S. 216 } |x_{n+1,n}|^2 = \frac{\hbar}{2m\omega} (n+1), \text{ womit } Q = \frac{3mc^3}{2q^2\omega} \frac{(n+1/2)}{(n+1)}$$

der Grenzübergang $n \rightarrow \infty$ liefert also $Q = \frac{3mc^3}{2q^2\omega}$

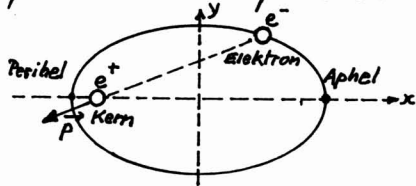
dieses auf halb-klassischem Wege erhaltene Resultat stimmt genau überein mit dem ganz-klassischen Resultat: die Energie des harmonischen Oszillators ist bei der Amplitude x_0 gegeben durch $E = \frac{1}{2} m x_0^2 \omega^2$ ("Mechanik und Wellenlehre" S. 177) und die pro sec abgestrahlte Energie ist $\bar{N} = \frac{\omega^4 (x_0 q)^2}{3 c^3}$ ("Elektrizität und Magnetismus" S. 246), womit

$$Q = \frac{\frac{1}{2} m x_0^2 \omega^2}{\frac{\omega^4 (x_0 q)^2}{3 c^3} \frac{1}{\omega}} = \frac{3mc^3}{2q^2\omega} \quad \text{Damit wäre diese Probe bestanden!}$$

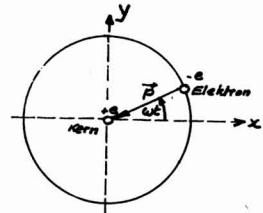
die spontane Emission entspricht der klassischen Strahlungsdämpfung.

5.6.2. Das Emissionsspektrum des Wasserstoffatoms im Grenzfall hoher Hauptquantenzahl

Nach der klassischen Mechanik würde das Elektron des Wasserstoffatoms im gebundenen Zustand und bei Vernachlässigung des Energieverlustes infolge Abstrahlung eine Kepler'sche Ellipsenbahn durchlaufen ("Mechanik und Wellenlehre" S. 111-118), in deren einem Brennpunkt der Schwerpunkt des Atoms liegt, den man in guter Näherung mit der Lage des Kerns identifizieren darf (S. 163). Dieses Atom hätte ein elektrisches Dipolmoment \vec{p} , dessen Richtung und Betrag sich periodisch ändern als Funktion der Zeit. Die Amplitude des abgestrahlten



Feldes \vec{E} (bzw. \vec{B}) ist im wesentlichen proportional zu $\ddot{\vec{p}}$ ("Elektrizität und Magnetismus" S. 245). Man darf annehmen, dass der abstrahlungsbedingte Energieverlust bei einem Umlauf klein ist im Vergleich zur kinetischen Energie des Elektrons, sodass die Kepler'sche Ellipse eine gute Näherung darstellt für die klassische Bahnkurve. (Der Beweis wäre aufwendig.)



Im Spezialfall der Kreisbewegung schwingen die x-Komponente und die y-Komponente des elektrischen Dipolmomentes harmonisch mit der Frequenz ω . Das abgestrahlte Wellenfeld ist also monochromatisch.

Komplizierter ist der Fall der Ellipsenbahn: $\vec{p}(t)$ ist zwar immer noch periodisch, aber weder die x- noch die y-Komponente schwingt harmonisch. Bezeichnen wir die Umlaufzeit mit T und definieren wir eine "Grundfrequenz" $\omega = \frac{2\pi}{T}$, dann werden die Fourierreihen, die $\ddot{p}_x(t)$ und $\ddot{p}_y(t)$ darstellen, die Frequenzen $\omega, 2\omega, 3\omega, \dots$ enthalten

Nach der Quantenmechanik sind die Eigenwerte der Energie des Elektrons gegeben durch

$$E_n = -\frac{m_e e^4}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2}, \text{ wobei } n = 1, 2, 3, \dots \text{ (S. 184), und die Frequenz der}$$

der emittierten bzw. absorbierten Strahlung ist

$$\omega_{n_i, n_j} = \frac{m_e e^4}{2\hbar^3} \left(\frac{1}{n_j^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

Beim Übergang zur klassischen Mechanik muss man die Energie konstant halten und \hbar gegen null streben lassen, d.h. den Fall sehr hoher Quantenzahlen n betrachten. (Vgl. auch S. 160). Wir haben

$$\frac{1}{n_j^2} - \frac{1}{n_i^2} = \frac{1}{n_j^2} - \frac{1}{(n_j + \Delta n)^2} = \frac{1}{n_j^2} \left[1 - \frac{1}{1 + 2\frac{\Delta n}{n_j} + \left(\frac{\Delta n}{n_j}\right)^2} \right]$$

Mit $n_i, n_j \gg 1$ und $n_i - n_j = \Delta n \ll n_i, n_j$ wird dies annähernd zu


$$\frac{1}{n_j^2} \left[1 - \left(1 - 2\frac{\Delta n}{n_j} \right) \right] = \frac{2}{n_j^2} \Delta n$$

Da $\Delta n = 1, 2, 3, \dots$ kann man sagen, dass bei einem gegebenen Ausgangszustand j die absorbierten (bzw. abgestrahlten) Frequenzen im ganzzahligen Vielfachen einer Grundfrequenz sind. Das Korrespondenzprinzip funktioniert!

5.7. Erhaltungssätze

5.7.1. Energie- und Impulserhaltung

Ein Photon geeigneter Energie treffe auf ein freies, ruhendes Atom im Grundzustand Ψ_α und werde absorbiert, indem es das Atom in den angeregten Zustand Ψ_β hebt. Bei diesem Prozess müssen Energie und Impuls erhalten bleiben. Das Atom wird sich also nach der Absorption des Photons bewegen, da das letztere den Impuls $p = \frac{\hbar\omega}{c}$ hatte. Aus diesem Grunde muss die Energie des Photons grösser sein als $E_\beta - E_\alpha$:

| | | | |
|--|-----------------|---------------------|--|
| | Ausgangszustand | Endzustand | |
| | —○— E_β | —○— E_β | |
|  | —○— E_α | —○— E_α | Energieerhaltung: |
| Photon | Atom | Atom | $\hbar\omega + E_\alpha = E_\beta + \frac{1}{2}Mv^2 \quad (1)$ |
| $E = \hbar\omega$ | Masse M | Masse M | Impulserhaltung: |
| $p = \frac{\hbar\omega}{c}$ | in Ruhe | Geschwindigkeit v | $\frac{\hbar\omega}{c} + 0 = Mv \quad (2)$ |

Aus (2) folgt $v = \frac{\hbar\omega}{Mc}$. Eingesetzt in (1) :

$$\hbar\omega + E_\alpha = E_\beta + \frac{1}{2}M\left(\frac{\hbar\omega}{Mc}\right)^2 = E_\beta + \frac{1}{2}\frac{(\hbar\omega)^2}{Mc^2}$$

$$(\hbar\omega)^2 - 2Mc^2\hbar\omega + 2Mc^2(E_\beta - E_\alpha) = 0$$

$$\hbar\omega = Mc^2 \pm \sqrt{M^2c^4 - 2Mc^2(E_\beta - E_\alpha)}$$

das positive Vorzeichen ist keine sinnvolle Lösung. Sie entspräche etwa der doppelten Ruheenergie des Atomkerns ($Mc^2 \approx 10^9 \text{ eV}$ beim Proton).

$$\hbar\omega = Mc^2 \left(1 - \sqrt{1 - \frac{2(E_\beta - E_\alpha)}{Mc^2}}\right). \quad E_\beta - E_\alpha \text{ ist beim H-Atom von}$$

der Grössenordnung 10 eV (S. 183), sodass $\frac{E_\beta - E_\alpha}{Mc^2} = \epsilon \approx 10^{-8}$. Bei der Entwicklung der Wurzel kann man also nach wenigen Gliedern abbrechen: $\sqrt{1 - 2\epsilon} = 1 - \epsilon - \frac{1}{2}\epsilon^2 - \dots$. Damit wird

$$\hbar\omega = (E_\beta - E_\alpha) + \frac{1}{2}\frac{(E_\beta - E_\alpha)^2}{Mc^2} + \dots$$

Bei $(E_\beta - E_\alpha) \approx 10 \text{ eV}$ ist der Korrekturterm rund 10^{-8} mal kleiner als $(E_\beta - E_\alpha)$. Die Frequenzkorrektur ist noch innerhalb der natürlichen Linienbreite (vgl. S. 226).

Dieselbe Korrektur für die Photonenenergie gilt bei der Emission, wenn man wiederum voraussetzt, dass das Atom ursprünglich in Ruhe ist und sich frei bewegen kann.

5.7.2. Drehimpulserhaltung bei Emission und Absorption.

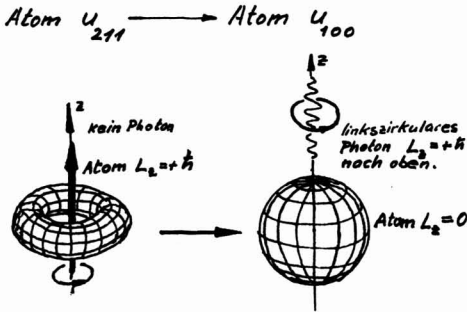
Betrachte als Beispiel ein H-Atom, das ursprünglich im angeregten Zustand $u_{2,1,1}$ (2p-Zustand mit $m=+1$) sei und durch spontane Emission eines Photons in den Grundzustand $u_{1,0,0}$ (1s-Zustand) übergehe. Vor der Emission des Photons ist die z-Komponente des Drehimpulses des Atoms $L_z = +\hbar$, und nach der Emission ist sie null. Da auf

das System kein äusseres Drehmoment einwirkt, bleibt der Gesamtdrehimpuls erhalten ("Mechanik und Wellenlehre" S.109). Das emittierte Photon hat also einen Drehimpuls, dessen z -Komponente $+\hbar$ beträgt. Dieser Drehimpuls kann nicht von der Bahn des Photons herrühren, da es sich parallel zur z -Achse bewegt. Nach S.221 ist es entweder linkszirkular und in der $+z$ -Richtung emittiert, oder rechtszirkular und in der $-z$ -Richtung emittiert.

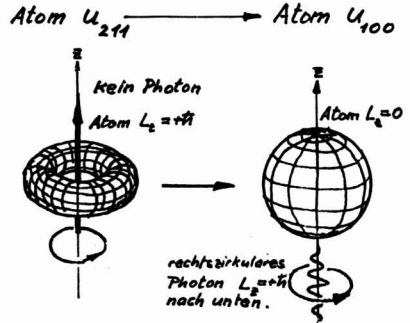
Symmetrie betrachtungen.

Erhaltungssätze haben immer mit der Symmetrie der Natur zu tun. Betrachte folgende 4 Situationen, die alle der Erhaltung des Drehimpulses entsprechen:

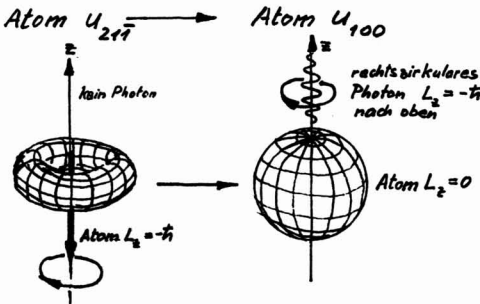
Situation ①



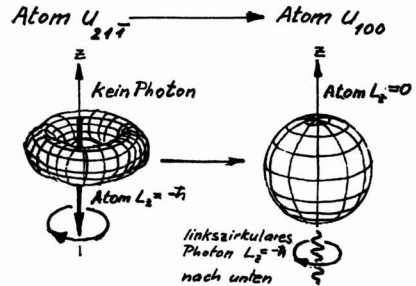
Situation ②



Situation ③



Situation ④



Der Drehpfeil beim Atom im $2p$ -Zustand gibt dem Umlaufsinus des Elektrons an und der Drehpfeil beim Photon den Umlaufsinus des E -Vektors. Nach den Betrachtungen auf S.220/221

müssen diese Drehsinne innerhalb jeder Situation übereinstimmen.

Wir stellen nun rein physikalische Symmetrie betrachtungen an über die Übergangswahrscheinlichkeiten in den vier skizzierten Situationen, und zwar ohne die entsprechenden mathematischen Formeln in den Abschnitten 5.4.2. und 5.5.1 zu konsultieren: Die Situation ④ ist offensichtlich nichts anderes als die auf den Kopf gestellte Situation ①. (Der Schraubensinn bleibt erhalten, wenn man eine Schraube auf den Kopf stellt.) Es ist deshalb evident, dass die Übergangswahrscheinlichkeiten $W_{④}$ und $W_{①}$ gleich sind. Analog ist die Situation ③ die auf den Kopf gestellte Situation ②, d.h. die entsprechenden Übergangswahrscheinlichkeiten $W_{③}$ und $W_{②}$ sind unter sich auch gleich:

evident ist: $\left\{ \begin{array}{l} W_{①} = W_{④} \\ W_{②} = W_{③} \end{array} \right\}$; denn der Raum ist isotrop.

Damit stellt sich die Frage: Sind $W_{①}$ und $W_{②}$ auch gleich? Und das ist nicht evident. Sie sind nun gleich auf Grund eines neuen Postulates, des Postulates der Paritätsinvarianz (Raumumkehrinvarianz):

Die Paritätstransformation \hat{P} führt \vec{r} in $-\vec{r}$ über. Das Postulat lautet:

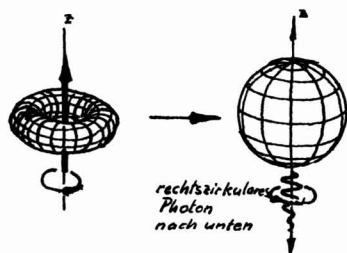
Wendet man auf einen physikalischen Vorgang die Paritätstransformation \hat{P} an, dann erhält man wieder einen möglichen physikalischen Vorgang; und zwar verläuft er nach derselben Gesetzmässigkeit wie der Vorgang, von dem man ausgegangen ist.

durch die Paritätstransformation (Raumumkehrtransformation) werden polare Vektoren (Verschiebungen, Geschwindigkeiten,

Beschleunigungen, Kräfte, Impulse, elektrische Felder, ...) umgekehrt, während achsiale Vektoren (Drehimpulse, Drehmomente, magnetische Felder, ...) invariant sind, da sie als Vektorprodukt von zwei polaren Vektoren aufgefasst werden können ($\vec{M} = \vec{r} \times \vec{F}$, $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$, $d\vec{B} = \frac{1}{c} \frac{d\vec{x} \times \vec{r}}{r^3}$). Anderserseits aber geht bei der Paritätstransformation eine Rechtsschraube in eine Linksschraube über und umgekehrt, wie man anhand der Skizzen auf S. 219 überlegen kann.

Wir wenden nun die Paritätstransformation auf die Situation ① an. Der Drehimpuls und damit L_z bleibt als axialer Vektor unverändert. Die Emissionsrichtung wird als polarer Vektor umgekehrt. Dazu ändert der Schraubensinn. Das Ergebnis ist unten skizziert:

Situation ① nach Paritätstransformation



Diese Situation ist nun identisch mit der Situation ②, d.h. die Übergangswahrscheinlichkeit beim dargestellten Emissionsvorgang ist $W(2)$. Wegen der Paritätsinvarianz muss sie aber auch gleich $W(1)$ sein.

Das Postulat der Paritätsinvarianz fordert also:

Die Wahrscheinlichkeit, dass ein zirkular polarisiertes Photon in der Richtung $+z$ emittiert wird, ist gleich der Wahrscheinlichkeit, dass ein umgekehrt zirkular polarisiertes Photon in der Richtung $-z$ emittiert wird.

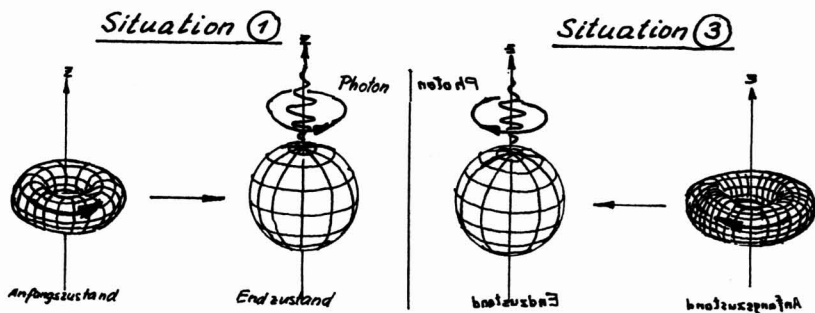
Eine andere Formulierung des Postulates der Paritätsinvarianz.

Die Raumumkehr ist nicht immer unmittelbar anschaulich. Wenn man aber nach der Raumumkehr noch eine Drehung um 180° macht, dann erhält man das

an einer Ebene gespiegelte Bild der ursprünglichen Situation. Dass bei einer Drehung des Raumes um 180° die physikalischen Vorgänge invariant sind, darf als evident betrachtet werden. Damit kann das Postulat der Paritätsinvarianz auch folgendermassen formuliert werden:

Das Spiegelbild eines physikalischen Vorganges ist wieder ein möglicher physikalischer Vorgang, und zwar verläuft er mit derselben Gesetzmässigkeit wie der Vorgang, von dem man ausgegangen ist.

In unserem Beispiel ist die Situation (3) das Spiegelbild der Situation (1) (und (4) das Spiegelbild von (2)):



Die Paritätsinvarianz ist ein Postulat, das man etwa auf die Stufe der Postulate der Quantenmechanik stellen könnte: Es ist allein durch den Erfolg bei der Erklärung physikalischer Phänomene zu rechtfertigen. Tatsächlich hat man bis jetzt keine Evidenz dafür, dass es bei der Emission oder Absorption von Photonen versagen könnte:

Die Paritätsinvarianz gilt bei elektromagnetischen Wechselwirkungen.

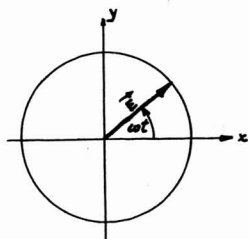
Bis zum Jahre 1956 galt es als selbstverständlich, dass die Paritätsinvarianz für alle Prozesse gelte. Dann aber zeigten die Theoretiker T.D. Lee und C.N. Yang, dass sie nicht erfüllt sein muss bei Prozessen, bei denen die sog. schwachen Wechselwirkungen

eine Rolle spielen. (Vgl. "Mechanik und Wellenlehre" S. 22).

5.7.3. Der Drehimpuls und die Zustände des Photons.

Aus den Auswahlregeln (S. 221) geht hervor, dass das zirkular polarisierte Photon einen Drehimpuls hat, dessen z -Komponente $+\hbar$ und $-\hbar$ betragen kann. Dieses Ergebnis lässt sich auch auf andere Weise einsehen, wenn man akzeptiert, dass die Energie des Photons $\hbar\omega$ beträgt.*) Wir folgen den Feynman Lectures:

Pour fixer les idées betrachten wir eine linkszirkuläre Welle, die sich in der $+z$ -Richtung fortbewegt. Der Vektor \vec{E} rotiert dann in jeder Ebene $z = \text{const}$ im positiven Sinne (S. 219/220). Diese Welle falle

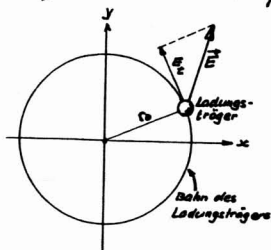


senkrecht auf die Oberfläche des Halbraumes $z \geq 0$, der mit einem isotropen, homogenen, leitenden Material gefüllt sei. Die Leitfähigkeit kann so gewählt werden, dass keine Reflexion stattfindet und die Strahlung vollständig absorbiert wird. (Es besteht eine vollkommene

Analogie zur Doppelleitung, die durch den Wellenwiderstand abgeschlossen ist. (Vgl. "Elektrizität und Magnetismus" S. 219/220.) Das rotierende \vec{E} -Feld der Welle kann aufgefasst werden als Superposition eines längs x oszillierenden Feldes mit einem längs y oszillierenden Feldes gleicher Frequenz und Amplitude, aber mit 90° Phasenverschiebung. Die x -Komponente bewirkt eine Oszillation der Ladungsträger längs x und die y -Komponente eine um 90° phasenverschobene Oszillation längs y . Die Ladungsträger werden also eine Kreisbahn beschreiben mit der Winkelgeschwindigkeit

*) Die Situation ist analog zum Fall des Impulses: Aus dem aus der klassischen Elektrodynamik folgenden Strahlungsdruck und der Beziehung $E = h\nu$ folgt der Impuls $\frac{h\nu}{c}$ (vgl. S. 51/52).

ω , wobei ω die Frequenz der Welle ist. Das Feld \vec{E} und damit die Kraft $\vec{F} = q\vec{E}$ auf einen Ladungsträger hat eine Komponente längs der Bahn des Ladungsträgers. Die vom Strahlungsfeld am Ladungsträger geleistete Arbeit beträgt pro sec $\frac{dA}{dt} = qE_z v_0 \omega$ ("Mechanik und Wellenlehre" S. 72).

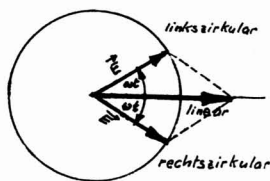


Nach dem Drallsatz (ibid. S. 105) gilt für die

Zunahme des Drehimpulses $\frac{dL_z}{dt} = qE_z r_0$, sodass $\frac{dL_z}{dA} = \frac{1}{\omega}$ const. und $L_z = \frac{A}{\omega}$. Setzen wir hier für die vom Strahlungsfeld geleistete Arbeit die Energie $h\omega$ eines Photons ein, folgt $L_z = h$. Das Photon hat bei seiner Absorption durch das Material das Drehimpulsquantum h auf dieses übertragen.

Das linear polarisierte Photon

Eine linear polarisierte Welle kann dargestellt werden als Superposition einer linkszirkularen Welle mit einer rechtszirkularen Welle mit gleicher Fortpflanzungsrichtung, Amplitude, Frequenz und Fortpflanzungsgeschwindigkeit. Entsprechend kann ein linear polarisiertes Photon aufgefasst werden als Linear kombination von zwei entgegengesetzt zirkular polarisierten Photonen, die sich in derselben Richtung fortpflanzen. Im Gegensatz zum H-Atom im p -Zustand, das in 3 orthogonalen (also linear unabhängigen) Zuständen $m = -1, 0, +1$ existiert, hat das Photon nur zwei linear unabhängige Zustände. Dies hängt damit zusammen, dass die Ruhemasse des Photons verschwindet (vgl. S. 76). Als orthogonale Basis kann man die zirkular polarisierten Zustände $L_z = +h$ und $L_z = -h$ oder zwei senkrecht aufeinanderstehende linear polarisierte Zustände nehmen. Ein Zustand $l = 1$ kann dem Photon also nicht zugeschrieben werden.



Energieerhaltung bei zirkular polarisierter Strahlung.

Die "Rotationsenergie" des Atoms ist im Gegensatz zu seiner Translationsenergie in den Energieeigenwerten inbegriffen. Bei zirkular polarisierten Photonen kommt also keine weitere Energiekorrektur hinzu. Es bleibt bei der auf S. 234/235 berechneten Translationskorrektur.

5.8. Spektren.

Was man heute über die Elektronenhülle der Atome weiß, ist zum grossen Teil aus der Beobachtung der Emissions- und Absorptionsspektren gewonnen worden, d.h. aus der Beobachtung von Übergängen zwischen den stationären Zuständen der Elektronen. Man kann sich auf den Standpunkt stellen, dass die Frequenzen und Intensitäten der Spektrallinien alle Information über die Elektronenhülle enthalten. Man kann tatsächlich die Quantenmechanik mit Hilfe von Matrizen (vgl. S. 207) formulieren (Werner Heisenberg, um 1925).

5.8. 1. Die Spektralserien des Wasserstoff-Atoms.

Das H-Atom stellt insofern einen Spezialfall dar, als das Potential des Elektrons proportional ist zu $1/r$. Dies hat zur Folge, dass die Eigenwerte der Energie nur von der Hauptquantenzahl n abhängen: In Rydberg-Einheiten ist $E_n = -\frac{1}{n^2}$ (vgl. S. 179).

Nach S. 219 und 221 lauten die Auswahlregeln für elektrische Dipolübergänge

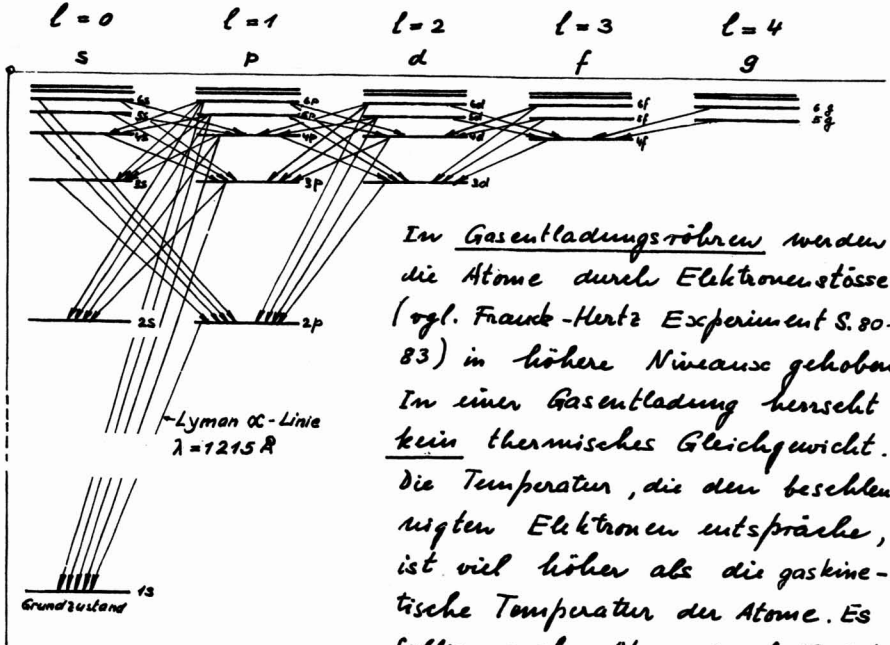
$$\Delta n \text{ beliebig}$$

$$\Delta l = \pm 1$$

$$\Delta m = 0 \text{ für linear polarisierte Strahlung}$$

$\Delta m = \pm 1$ für zirkular polarisierte Strahlung.

Da keine Einschränkung bezüglich Δn auftritt, kommen alle Energiedifferenzen im Spektrum vor:



In Gasentladungsröhren werden die Atome durch Elektronenstöße (vgl. Franck-Hertz Experiment S. 80-83) in höhere Niveaux gehoben. In einer Gasentladung herrscht kein thermisches Gleichgewicht. Die Temperatur, die den beschleunigten Elektronen entspricht, ist viel höher als die gaskinetische Temperatur der Atome. Es fallen mehr Atome durch Emission

von Photonen von höheren in tiefere Niveaux, als durch Absorption von tieferen in höhere Niveaux gehoben werden. Die Beschleunigungsspannung der Elektronen beträgt in der Regel einige 10^2 oder 10^3 Volt, sodass alle möglichen Spektrallinien emittiert werden können.

Die Emissionslinien werden in Spektralserien zusammengefasst. Für den Endzustand $n=1$ liegen alle Linien im fernem Ultraviolett, für $n=2$ im sichtbaren Teil des Spektrums, für $n=3$ im Ultrarot, etc.

| Name der Serie | Endzustand | Spektralgebiet |
|------------------|------------|----------------|
| Lyman - Serie | $n=1$ | Ultraviolett |
| Balmer - Serie | $n=2$ | sichtbar |
| Paschen - Serie | $n=3$ | nahes Ultrarot |
| Brackett - Serie | $n=4$ | Ultrarot |
| Pfund - Serie | $n=5$ | Ultrarot |

Als Übergangsmechanismus haben wir bis anhin nur elektrische Dipolstrahlung ins Auge gefasst. Es wäre zu untersuchen, ob nicht auch Pulsationen der Ladungswolke, bei denen der Ladungsschwerpunkt nicht oszilliert, zur Abstrahlung elektromagnetischer Wellen führen: "Elektrische Multipolstrahlung". Ferner strahlen auch oszillierende magnetische Dipole: "Magnetische Dipolstrahlung" ("Elektrizität und Magnetismus" S. 247/248). Eine Diskussion dieser Möglichkeiten sprengt den Rahmen dieser Vorlesung. Im optischen Spektrum des Wasserstoffatoms dominiert die elektrische Dipolstrahlung vollständig.

Da das Matrixelement für den elektrischen Dipolübergang $2s \rightarrow 1s$ verschwindet, ist die Lebensdauer des $2s$ -Zustandes eines ungestörten Wasserstoffatoms besonders gross. Trotzdem wird in einer Gasentladung der $2s$ -Zustand nicht stark angereichert. Ein Atom im $2s$ -Zustand kann z.B. durch Absorption eines Photons, das ein anderes Atom beim erlaubten Dipolübergang $4s \rightarrow 2p$ emittiert hat, in den Zustand $4p$ gehoben werden, von dem aus es durch erlaubte Dipolübergänge in Kaskaden über $3d$ und $2p$ in den Grundzustand zurückfällt. Auch Zusammenstöße mit anderen Atomen und eventuell auch mit freien Elektronen können helfen, ein Atom vom $2s$ -Zustand in den Grundzustand zu bringen, sofern die Erhaltung von Energie, Impuls und Drehimpuls gewährleistet ist.

Im Absorptionsspektrum würde bei Zimmertemperatur bei einem hypothetischen Gas von H-Atomen die Lyman-Serie dominieren, da die Atome gemäss dem Boltzmann Faktor praktisch alle im Grundzustand sind (vgl. S. 197/198). Es ist denkbar, dass nach einiger Zeit der metastabile $2s$ -Zustand etwas bevölkert würde, sodass man auch die Balmer-Linien beobachten könnte. Im Laboratorium scheitert das Experiment daran, dass man ein kaltes atomares Gas der notwendigen Dichte gar nicht herstellen kann, da sich H_2 -Moleküle bilden. Im Absorptionsspektrum von Fixstern-Atmosphären ist jedoch die Balmer-Serie leicht festzustellen.

5.8.2. Wasserstoff-ähnliche Atome

Wir betrachten als Beispiel das Na-Atom. Die Kernladungszahl ist $Z=11$. Im Grundzustand des Atoms sind die 11 Elektronen in folgenden stationären Zuständen:

| | | |
|-------|-----------------|---|
| zwei | 1s - Elektronen | } diese <u>Elektronenkonfiguration</u> kann mit dem Pauli'schen Ausschlussprinzip erklärt werden. |
| zwei | 2s - Elektronen | |
| sechs | 2p - Elektronen | |
| ein | 3s - Elektron | |

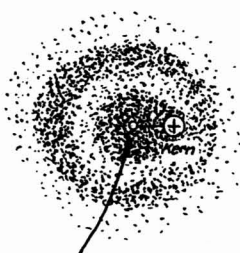
Die 10 Elektronen mit den Hauptquantenzahlen $n=1$ und $n=2$ bilden mit dem Kern zusammen den Atomrumpf. Die Ladungsdichteverteilung im Rumpf ist kugelsymmetrisch, wenn das elfte Elektron in einem kugelsymmetrischen Zustand ist, oder wenn man seinen Einfluss vernachlässigen kann. Es ist klar, dass die s-Elektronen einer kugelsymmetrischen Ladungsverteilung entsprechen (S. 187). Mit den 2p-Elektronen verhält es sich folgendermassen: Es sind je zwei in den Zuständen $m=-1$, $m=0$ und $m=+1$. Nach S. 193 ist die resultierende Ladungsverteilung kugelsymmetrisch*).

Nun wird das elfte Elektron an den Atomrumpf herangebracht. Als mittlere Näherung nehmen wir zunächst an, dass dessen Ladungsverteilung dadurch nicht beeinflusst werde. Man kann dem Rumpf auch einen Radius zuschreiben, ausserhalb dessen die Ladungsdichte rasch abnimmt. Wenn das Elektron ausserhalb des Rumpfes ist, wirkt dieses nach den Gesetzen der Elektrosta-

*) Man soll ja nicht glauben, dass der schöne Satz auf S. 193 über die Kugelfunktionen hier die Physik erklärt: Das physikalische Wunder besteht doch darin, dass man bei einem Vielelektronen-Problem überhaupt noch von s-, p-, d- und f-Elektronen sprechen kann. Man denke daran, dass sich die Elektronen infolge ihrer Coulombabstossung nicht unabhängig voneinander bewegen!

tek ("Elektrizität und Magnetismus" S. 20-24) wie eine Punktladung $+e$. Die Kernladung ist abgeschirmt durch die 10 Rumpfelektronen. Die potentielle Energie des l -ten Elektrons ist ausserhalb des Rumpfes gegeben durch $V(r) \approx -\frac{e^2}{r}$.^{*)} Wenn das l -te Elektron in den Rumpf eintaucht, so reduziert sich die Abschirmung. Im Grenzfall, wo der Abstand vom Kern klein ist im Vergleich zu $\frac{a}{Z}$ ($a = \text{Bohr'scher Radius} = \frac{\hbar^2}{me^2}$, $Z = \text{Kernladungszahl}$, vgl. S. 181), ist die Abschirmung vernachlässigbar, sodass $V(r) \approx -\frac{Ze^2}{r}$.

Die Annahme eines unbeeinflussbaren (starrten) Atomrumpfes ist eine sehr rohe Approximation. Man muss mindestens noch einen Schritt weitergehen: der Rumpf wird im elektrischen Felde des l -ten Elektrons polarisiert. Der Kern fällt nicht mehr mit dem Zentrum der Ladungswolke der Rumpfelektronen zusammen. Der Atomrumpf hat dann zusätz-



Ladungsschwerpunkt der Rumpfelektronen

$-e$
allfres
Elektron

lich zu seiner Ladung $+e$ noch ein elektrisches Dipolmoment \vec{p} , dessen Betrag annähernd proportional ist zur elektrischen Feldstärke $\frac{e}{r^2}$, die vom l -ten Elektron im "Zentrum" des Rumpfes erzeugt wird.

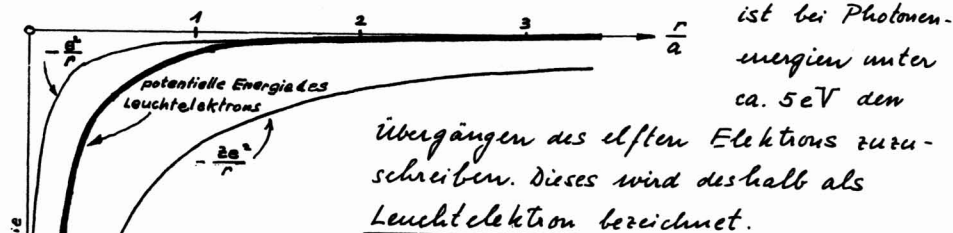
Als Näherung nehmen wir einen Punktdipol im Zentrum an. Die von diesem erzeugte Feldstärke ist von der Grössenordnung

p/r^3 im Abstand r . Wenn r der Abstand des l -ten Elektrons ist, ist p prop. $1/r^2$. Die Feldstärke, die dieser induzierte Dipol am Ort des l -ten Elektrons erzeugt ist also proportional zu $1/r^5$. Die potentielle Energie dieses Elektrons hat also einen Term, der mit $-1/r^4$ geht. Wenn die Rumpfpolarisation der Bewegung des l -ten Elektrons ohne Verzögerung folgen kann, darf der $1/r^4$ -Term in die Schrödingergleichung für das l -te Elektron aufgenommen werden. Tatsächlich darf man dies anneh-

*) Beachte, dass wir hier im Gegensatz zur Elektrizitätslehre die potentielle Energie des betrachteten Elektrons mit V bezeichnen und nicht das elektrostatische Potential.

men und einen entsprechenden kugelsymmetrischen Term ansetzen. Ein solches heuristisches Vorgehen trägt zum tieferen Verständnis des Verhaltens von Vielelektronensystemen nicht viel bei. Es ist im besten Falle ein Mittel um die berechneten Spektren an die experimentellen anzupassen.

Wesentlich ist für uns hier folgendes: Das elfte Elektron hat eine potentielle Energie V , die nur von r abhängt und qualitativ gemäss der folgenden Skizze verläuft. Das Spektrum des Na-Atoms



Zu einem qualitativen Verständnis der Spektralserien des Na-Atoms (und der anderen Alkali-Atome) gelangt man, indem man folgende Tatsachen berücksichtigt:

① Das Potentialfeld, in dem sich das Leuchtelektron bewegt, ist kugelsymmetrisch. Damit gilt für dessen Wellenfunktion der Produktansatz $u(r, \vartheta, \varphi) = R(r) \Theta(\vartheta) \Phi(\varphi)$ (S.165). Die winkelabhängigen Funktionen sind nach S. 173 dieselben wie für das Wasserstoffatom, und die Quantenzahlen l und m haben dieselbe Bedeutung: $\hbar^2 l(l+1)$ ist der Eigenwert von \hat{L}^2 und $\hbar m$ der Eigenwert von \hat{L}_z .

② Das Potential des Leuchtelektrons ist nicht proportional zu $-\frac{1}{r}$. Die radialen Funktionen $R(r)$ unterscheiden sich von denjenigen des H-Atoms. Eine dritte Quantenzahl n muss auch auftreten, denn das Elektron hat keinen Freiheitsgrad eingebüsst. Die Energieeigenwerte sind aber nicht mehr gegeben durch die einfache Beziehung

$$E_n = -\frac{m_e e^4}{2\hbar^2} \cdot \frac{1}{n^2}$$

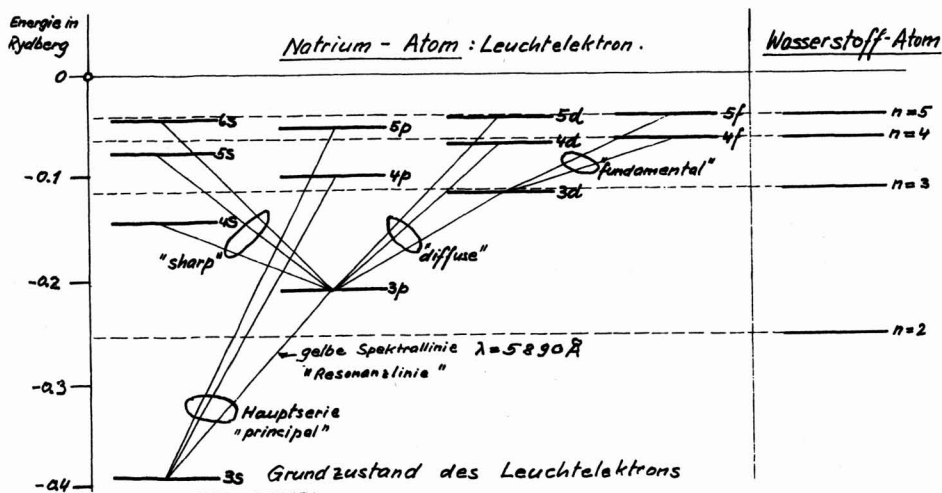
Sie liegen tiefer, da das Potential tiefer liegt. Zudem hängen sie noch von der Quantenzahl l ab. Man kann dies wie folgt einsehen:

Die Wahrscheinlichkeit, dass man das Leuchtelektron irgendwo in der Kugelschale zwischen r und $r+dr$ antrifft, ist nach S.185/186 gegeben durch

$$R_{nl}(r) r^2 dr \int_0^\pi \underbrace{\left(\Theta_l^{ml}(\vartheta) \right)^2 \sin \vartheta d\vartheta}_1 \int_0^{2\pi} \underbrace{\Phi(\varphi) \Phi^*(\varphi) d\varphi}_1 = R_{nl}(r) r^2 dr$$

Bei der Betrachtung der radialen Funktionen für das H-Atom auf S.181 erkennt man, dass mit steigenden Quantenzahlen n und l die Wahrscheinlichkeit, das Elektron weiter aussen anzutreffen, zunimmt.

Qualitativ ist dasselbe zu erwarten für das Leuchtelektron des Na-Atoms. Der Grundzustand ist $3s$ ($n=3, l=0$). Mit steigenden Quantenzahlen n und l hält sich das Leuchtelektron immer mehr in dem Gebiete auf, wo die potentielle Energie durch $-\frac{e^2}{r}$ approximiert werden kann, und die radialen Funktionen R_{nl} des H-Atoms werden bessere Näherungen. Entsprechend werden die Energieeigenwerte des H-Atoms $E_n = -\frac{R_y}{n^2}$ ($R_y = \text{Rydbergkonstante} = \frac{m_e e^4}{2\hbar^2}$) immer bessere Näherungen. Die grösste Abweichung der Energieeigenwerte von denjenigen für das H-Atom sind bei den s -Zuständen zu erwarten. Die dem Spektrum entnommenen Daten sind unten skizziert.



Als Näherungsformel für die Energieeigenwerte des Leuchtatoms kann man schreiben $E_n = -\frac{R_H}{(n-\Delta)^2}$, wobei Δ nur von l abhängt. In der untenstehenden Tabelle sind die Δ -Werte aufgeführt, die sich aus den gemessenen Spektren des Na-Atoms ergeben:

| | l | $n=3$ | $n=4$ | $n=5$ | $n=6$ | $n=7$ |
|---|-----|-------|-------|--------|--------|--------|
| s | 0 | 1,373 | 1,357 | 1,352 | 1,349 | 1,348 |
| p | 1 | 0,883 | 0,867 | 0,862 | 0,859 | 0,858 |
| d | 2 | 0,010 | 0,011 | 0,013 | 0,011 | 0,009 |
| f | 3 | | 0,000 | -0,001 | -0,008 | -0,015 |

die Größe Δ wird "Quantendefekt" genannt.

6. Das magnetische Bahnmoment des Atoms

6.1. Ströme im Atom.

Um einen quantenmechanischen Ausdruck für die elektrische Stromdichte \vec{j} zu gewinnen, gehen wir von der Kontinuitätsgleichung aus:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\operatorname{div} \vec{j} \quad (\text{Elektrizität und Magnetismus" S. 90})$$

Dies ist eine Formulierung der Ladungserhaltung. Sie gilt lokal in voller Schärfe ("Elektrizität und Magnetismus" S. 5). Man sündigt nicht wider die Heisenberg'sche Unschärferelation, wenn man die quantenmechanische Ladungsdichte $\rho = e \Psi^* \Psi$ (S. 199) einsetzt. Ψ ist eine Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung, und Ψ^* eine Lösung der entsprechenden konjugiert komplexen Gleichung:

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta \Psi + V \cdot \Psi &= i \hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \\ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta \Psi^* + V \cdot \Psi^* &= -i \hbar \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} \end{aligned}$$

Multiplikation der ersten Gleichung mit Ψ^* und der zweiten mit $-\Psi$ führt auf:

$$\frac{\hbar^2}{2m_e} (\psi \Delta \psi^* - \psi^* \Delta \psi) = i\hbar \left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} + \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial t} \right)$$

Die Klammer auf der linken Seite ist identisch mit $\operatorname{div}(\psi \operatorname{grad} \psi^* - \psi^* \operatorname{grad} \psi)$, und die Klammer rechts ist $\frac{\partial}{\partial t}(\psi^* \psi)$. Durch Multiplikation der Gleichung mit $-\frac{ie}{\hbar}$ wird

$$-\frac{ie\hbar}{2m_e} \operatorname{div}(\psi \operatorname{grad} \psi^* - \psi^* \operatorname{grad} \psi) = e \frac{\partial}{\partial t}(\psi^* \psi) = \frac{\partial \rho}{\partial t}$$

Der Vergleich mit der Kontinuitätsgleichung zeigt, dass folgender Ausdruck als Stromdichte zu betrachten ist:

$$\vec{j} = \frac{ie\hbar}{2m_e} (\psi \operatorname{grad} \psi^* - \psi^* \operatorname{grad} \psi) \quad (1)$$

Damit der Strom \vec{j} nicht verschwindet, muss die Wellenfunktion komplex sein. Im speziellen Fall stationärer Zustände ist $\psi = u \cdot e^{-\frac{i}{\hbar} E t}$, sodass

$$\vec{j} = \frac{ie\hbar}{2m_e} (u \operatorname{grad} u^* - u^* \operatorname{grad} u) \quad (2)$$

Anwendung auf die stationären Zustände eines Elektrons in einem kugelsymmetrischen Potentialfeld:

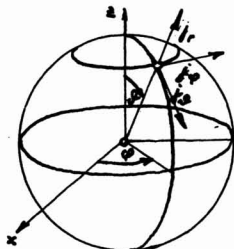
$$u_{nlm}(r, \vartheta, \varphi) = \underbrace{R_{nl}(r)}_{\text{reell}} \cdot \underbrace{\Theta_l^m(\vartheta)}_{\text{reell}} \cdot \underbrace{\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}}_{\text{komplex bei } m \neq 0}$$

Nur wenn die z-Komponente des Drehimpulses nicht verschwindet, fließen Ströme. Wir berechnen sie nach der Formel (2). Die Komponenten des Gradientenoperators sind in Kugelkoordinaten:

radial $\frac{\partial}{\partial r}$, zonal $\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \vartheta}$, azimuthal $\frac{1}{r \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \varphi}$. Die entsprechenden Kom-

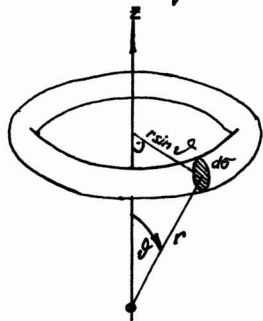
ponenten der Stromdichte sind j_r , j_ϑ und j_φ . Da die Funktionen $R_{nl}(r)$ und $\Theta_l^m(\vartheta)$ reell sind, ergibt sich sofort $j_r = 0$ und $j_\vartheta = 0$. Für j_φ erhält man

$$j_\varphi = \frac{ie\hbar}{2m_e} R_{nl}^2(\vartheta) \frac{1}{r \sin \vartheta} \frac{1}{2\pi} \left[e^{im\varphi} (-im) e^{-im\varphi} - e^{-im\varphi} (im) e^{im\varphi} \right] \text{ also } -2im \Phi^* \Phi$$



$$j_\varphi = \frac{e\hbar m}{m_e r \sin \vartheta} u^* u$$

Das magnetische Moment $\vec{\mu}$ dieses azimutalen Kreisstromes ist längs der z-Achse gerichtet. Der Beitrag des skizzierten Kreisstromfadens vom infinitesimalen Querschnitt $d\sigma$ und Radius $r \sin\vartheta$ zum magnetischen Moment ist nach "Elektrizität und Magnetismus" S. 131 gegeben durch



$$d\mu_z = \frac{ie\omega d\sigma}{c} \frac{1}{2} (r \sin\vartheta)^2 = \frac{e\hbar m}{2m_e c} \underbrace{u^* u \cdot 2\pi r \sin\vartheta d\sigma}$$

Der Ausdruck über der geschweiften Klammer ist das Volumen des betrachteten Stromfadens. Die Integration über alle Kreisstromfäden ist gleichbedeutend der Integration über den ganzen Raum, sodass

$$\boxed{\mu_z = \frac{e\hbar m}{2m_e c} \int u^* u d\tau} = \boxed{\frac{e\hbar}{2m_e c} \cdot m} \quad \text{wobei } m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

Die z-Komponente des magnetischen Momentes ist ein ganzzahliges Vielfaches des sog. Bohr'schen Magnetons

$$\mu_{\text{Bohr}} = \frac{e\hbar}{2m_e c} = 0,927 \times 10^{-20} \text{ erg/Gauss.}$$

Mit $L_z = m\hbar$ kann man schreiben

$$\boxed{\mu_z = \frac{e}{2m_e c} L_z}$$

Diese Beziehung enthält das Planck'sche Wirkungsquantum nicht und ist deshalb auch auf Grund der klassischen Mechanik und der Elektrodynamik verständlich ("Elektrizität und Magnetismus" S. 132). Die klassische Beziehung

$\vec{\mu} = \frac{e}{2m_e c} \vec{L}$ kann als Operatorgleichung in die Quantenmechanik übernommen werden. Der Vektoroperator des magnetischen Momentes der Bahn eines Teilchens der Ladung q und Masse m_q ist definiert als

$$\boxed{\hat{\vec{\mu}} = \frac{q}{2m_q c} \hat{\vec{L}}} \quad \text{"magneto-mechanischer Parallelismus"}$$

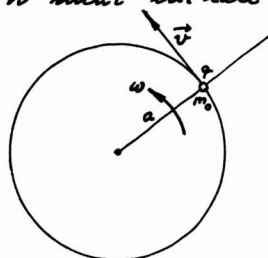
Dies gilt bei festgehaltenem Atomkern. Man überlege sich, welchen Einfluss die Kernbewegung auf das magnetische Moment hat!

6.2. Der Einfluss eines Magnetfeldes auf das Spektrum eines Atoms: der Zeeman-Effekt.

6.2.1. Historische Bemerkungen

Im Jahre 1862, also 35 Jahre vor der "Entdeckung" des Elektrons, stellte Michael Faraday die Frage: "Welchen Einfluss hat ein Magnetfeld auf das Linienspektrum, das von Gasflammen emittiert wird, die durch Alkali- und andere Salze "gefärbt" werden. Das Auflösungsvermögen seines einfachen Prismenspektroskopes genügte nicht, um einen Effekt zu finden. Es war Faraday's letztes Experiment. Er litt bereits an schwerem Gedächtnisschwund infolge schlechter Durchblutung des Gehirns. Er starb daran 1867. Erst 1896 wurde das Experiment wieder aufgegriffen von Pieter Zeeman (1865-1943). Er fand zunächst eine Verbreiterung der Spektrallinien. Er deutete diese als Aufspaltung in mehrere Linien und vermochte die Größenordnung anzugeben.

H.A. Lorentz gab 1896 (also bevor man erkannte, dass das Elektron ein Bestandteil des Atoms ist, und vor der Entdeckung des Wirkungsquantums h durch Planck) eine Interpretation der Zeeman'schen Aufspaltung. Sie traf den Nagel auf den Kopf, und zwar gerade darum, weil $\frac{h^2}{L}$ h nicht enthält. Lorentz nahm an, dass in Atomen Teilchen mit der Ladung q und der Masse m_0 kreisen auf einer Bahn mit einem bestimmten Radius a . Die Zentripetalbeschleunigung $a\omega^2$ soll durch eine Zentripetalkraft Z (unbekanntes Ursprungs) erzeugt werden. Wenn sich nun dieses Atom in einem Felde \vec{B} senkrecht zur Bahnebene befindet, wirkt die Lorentzkraft $\vec{F}_L = \frac{q}{c} [\vec{v} \times \vec{B}]$ in radialer Richtung



nach aussen oder nach innen, je nach dem Umlaufsinne des Teilchens. Damit dieses auf seiner Bahn bleibt, muss im ersten Fall die Winkelgeschwindigkeit ω (d.h. die Kreisfrequenz des Umlaufes) verkleinert, im zweiten Fall vergrößert werden:

Die Winkelgeschwindigkeit ohne Magnetfeld sei ω , mit Magnetfeld $\omega \pm \delta\omega$. Die Änderung der Zentripetalkraft ist $\delta Z \approx 2m_0 a \omega \delta\omega$. Sie muss gleich der Lorentzkraft $F_L = \frac{q}{c} v B = \frac{q}{c} a \omega B$ sein, sodass

$$2m_0 a \omega \delta\omega \approx \frac{q}{c} a \omega B \quad \text{woraus} \quad \delta\omega \approx \frac{qB}{2m_0 c}$$

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 Lorentz'schen Theorie aus der experimentellen Abschätzung der Zeeman-Aufspaltung $\delta\omega$ ergab, und fand (innerhalb der damals recht grossen Fehlerschranken) Übereinstimmung. Seit jener Zeit weiss man, dass das Elektron ein Bestandteil des Atoms ist.

6.2.2. Eine angenäherte Berechnung des Zeeman-Effektes.

Die Lorentz'sche Interpretation kann im Zeitalter der Quantenmechanik nicht mehr ganz befriedigen. Um den Zeeman-Effekt gründlicher zu verstehen, müssten wir das Wasserstoffatom durchrechnen unter Einschluss der Lorentz-Kraft $\vec{F}_L = \frac{q}{c} [\vec{v} \times \vec{B}]$. Diese geschwindigkeitsabhängige Kraft \vec{F}_L kann nicht als Gradient eines skalaren Potentials $V(x, y, z)$ dargestellt werden. Der bis dahin behandelte Formalismus erlaubt uns nicht, den Hamiltonoperator \hat{H} (vgl.S.109)

und damit die Schrödingergleichung hinschreiben. Eine nähere Betrachtung würde zeigen, dass man für ein geladenes Teilchen im Magnetfeld \vec{B} schreiben muss

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m_e} \left\{ \left(p_x - \frac{e}{c} A_x \right)^2 + \left(p_y - \frac{e}{c} A_y \right)^2 + \left(p_z - \frac{e}{c} A_z \right)^2 \right\} + V(x, y, z)$$

Die Größen A_i sind die Komponenten des Vektorpotentials des Feldes \vec{B} , definiert durch $\vec{B} = \text{rot } \vec{A}$ ("Elektrizität und Magnetismus" S. 107). In der Ortsraumdarstellung sind sie als Faktoren zu behandeln, analog wie das skalare Potential $V(x, y, z)$. Wir wollen hier nicht auf diesen Hamiltonoperator eingehen, sondern eine vereinfachte Berechnung präsentieren, die der Näherung erster Ordnung der korrekten Behandlung entspricht. Diese Näherung kann wie folgt charakterisiert werden:

Die Lorentz-Kraft soll so klein sein im Vergleich zur Coulombanziehung zwischen Elektron und Kern, dass man den Einfluss des B -Feldes auf die Elektronenbahn, d.h. auf die Wellenfunktion vernachlässigen darf. Wir werden am Ende der Rechnung verifizieren, dass dies zutrifft bei den magnetischen Feldstärken, die von einem gewöhnlichen Laboratoriumsmagneten erzeugt werden. Wir werden auch zeigen, dass diese Näherung bedeutet, dass die Verschiebung der Energieniveaus durch das B -Feld bei den im Laboratorium erzeugbaren Feldstärken klein ist im Vergleich zur Rydbergenergie Ry (S. 174/175).

Die z -Achse des Atoms ist bei unserer Betrachtung zunächst durch die Richtung des \vec{B} -Feldes festgelegt. Im Sinne der ersten Näherung vernachlässigen wir die Veränderung des magnetischen Momentes des Atoms durch das \vec{B} -Feld, d.h. wir setzen

$$\mu_z = \frac{e\hbar}{2m_e c} m, \quad \text{wobei } m = \underbrace{0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l}_{2l+1 \text{ mögliche Werte}} \quad (\text{S. 170})$$

Wir betrachten damit das Atom als (permanenten) magnetischen Dipol $\vec{\mu}$ im Felde \vec{B} . Zur Energie $E_n = -\frac{Ry}{n^2}$ bzw. $-\frac{Ry}{(n-\Delta)^2}$, die es ohne \vec{B} -Feld hätte, kommt noch die

Energie des magnetischen Dipols $\vec{\mu}$ im Felde \vec{B} hinzu. Diese zusätzliche Energie beträgt $-\vec{\mu} \cdot \vec{B}$. Da die z-Achse parallel zu \vec{B} gelegt werden muss, hat man

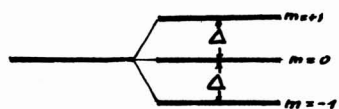
$$-\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -\mu_z B = -\frac{e\hbar}{2m_e c} \cdot m B \quad \text{Dies ist die sog. Zeeman-Energie.}$$

Ohne \vec{B} -Feld hängen die Energieniveaus des Atoms nicht von der Quantenzahl m ab, sind also $(2l+1)$ -fach entartet. diese Entartung wird nun aufgehoben durch das \vec{B} -Feld.

Die verschiedenen Niveaus (vgl. S. 243, 248) spalten wie folgt auf:

s-Niveaus: $l = 0$, also $m = 0$, werden nicht beeinflusst.

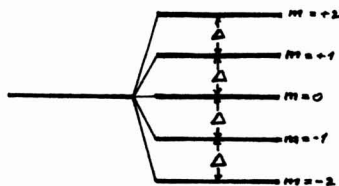
p-Niveaus: $l = 1$, also $m = -1, 0, +1$, spalten auf in



drei Niveaus mit dem Abstand

$$\Delta = \frac{e\hbar}{2m_e c} \cdot B$$

d-Niveaus: $l = 2$, also $m = -2, -1, 0, +1, +2$ spalten auf in



fünf Niveaus mit demselben Abstand

$$\Delta = \frac{e\hbar}{2m_e c} \cdot B$$

Nachprüfung der Gültigkeit der ersten Näherung:

Größenordnung der Zeeman-Aufspaltung:

Mit einem gewöhnlichen Laboratoriumsmagneten erreicht man leicht 10^4 Gauss:

$$\Delta = \mu_{\text{Bohr}} \cdot B = 0,927 \cdot 10^{-20} \cdot 10^4 \text{ erg} = 0,927 \cdot 10^{-16} \text{ erg} = 0,58 \cdot 10^{-4} \text{ eV.}$$

Dieser Wert ist klein im Vergleich zur Rydbergenergie $Ry = \frac{m_e e^4}{2\hbar^2} = 13,6 \text{ eV}$.

Dies ist gleichbedeutend damit, dass die Lorentzkraft klein ist im Vergleich zur Coulombkraft:

Die Coulombkraft ist beim H-Atom von der Grössenordnung $F_c = \frac{e^2}{a^2}$, wobei für a der Bohr'sche Radius $a = \frac{\hbar^2}{m_e e^2}$ einzusetzen ist, sodass $F_c = \frac{m_e^2 e^6}{\hbar^4}$. Die Elektronengeschwindigkeit ist nach S. 203 von der Grössenordnung $v = \frac{e^2}{\hbar}$, und die Lorentzkraft $F_L = \frac{e}{c} v B = \frac{e^3}{c \hbar} B$. Die Bedingung $F_L \ll F_c$ ist also $\frac{e^3}{c \hbar} B \ll \frac{m_e^2 e^6}{\hbar^4}$. Multiplikation mit $\frac{\hbar^2}{2 m_e e^2}$ gibt

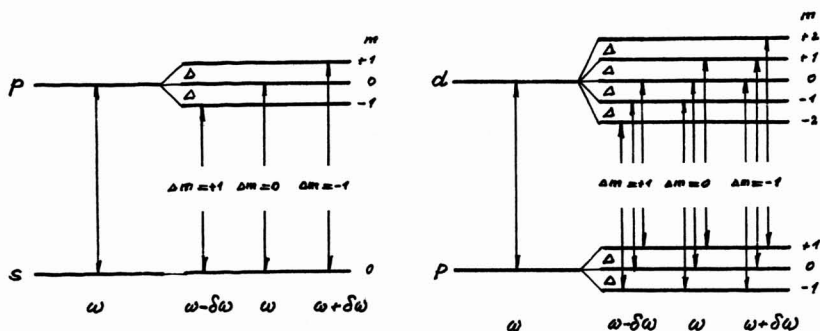
$$\underbrace{\frac{e \hbar}{2 m_e c} B}_{\text{Zeeman-Energie}} \ll \underbrace{\frac{m_e e^4}{2 \hbar^2}}_{\text{Rydbergenergie}}$$

6.2.3. Die Zeeman-Aufspaltung der Spektrallinien.

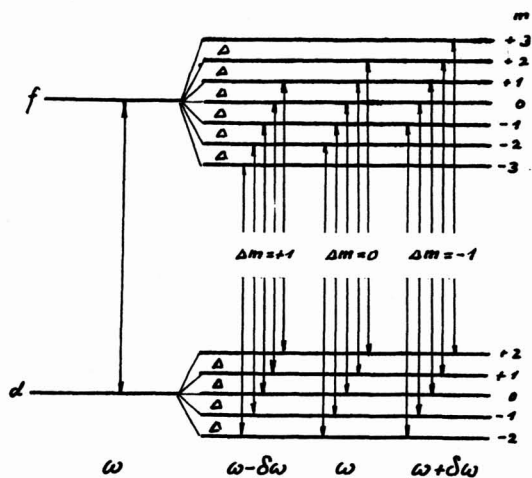
Die Aufspaltung der Energieniveaus hat eine Aufspaltung der Spektrallinien zur Folge. In der hier diskutierten Näherung haben wir die Störung der Eigenfunktionen $U_{n\ell m}(r, \vartheta, \varphi)$ durch das äussere Magnetfeld vernachlässigt. Damit können wir auch die Auswahlregeln (S. 216-221) übernehmen. Für elektrische Dipolstrahlung gilt:

$$\Delta n \text{ beliebig, } \Delta \ell = \pm 1, \quad \Delta m = \begin{cases} 0 & \text{für linear polarisiertes Licht} \\ \pm 1 & \text{für zirkular polarisiertes Licht} \end{cases}$$

Beispiele für elektrische Dipolübergänge



Die angegebenen Vorzeichen von Δm entsprechen der Emission.



Da der Abstand Δ benachbarter Zeeman-Niveaus unabhängig ist von l und n , spalten die Frequenzen der erlaubten elektrischen Dipolübergänge immer in drei Frequenzen auf: Lorentz'sches Triplett.

Ist die Frequenz der Spektrallinie ohne B -Feld

ω , dann sind die Frequenzen im Lorentz'schen Triplett

$$\omega - \delta\omega, \quad \omega, \quad \omega + \delta\omega \quad \text{wobei} \quad \delta\omega = \frac{\Delta}{h} = \frac{e}{2m_e c} \cdot B,$$

wie H.A. Lorentz schon auf klassischem Wege herausfand (vgl. S. 252). Wenn das Lorentz'sche Triplett auftritt, dann spricht man vom "normalen" Zeeman-Effekt ^{*)}. Die Gründe für diese Bezeichnung sind rein historisch. Wir werden später sehen, dass der normale Zeeman-Effekt bei Atomen mit nur einem Leuchtelektron gar nicht auf treten kann: Der Spin des Elektrons und das damit verbundene magnetische Moment (vgl. S. 138-140) wurde nicht in unsere einfache Betrachtung einbezogen. Beim wirklichen (anomalen ^{*)} Zeeman-Effekt sind indessen die Aufspaltungen der Energieniveaus auch von der Größenordnung $\mu_{\text{Bohr}} \cdot B$; denn die z -Komponente des magnetischen Spinnmomentes ist von derselben Größenordnung wie diejenige des Bahnmomentes.

Experimente zur Demonstration des Zeeman-Effektes.

Die relative Frequenzverschiebung $\delta\omega/\omega$, die man mit einem

^{*)} Wenn in der Physik von einem "anomalen" Effekt die Rede ist, so heisst dies meistens, dass man den Effekt mindestens zur Zeit seiner Entdeckung oder Benennung nicht verstand.

gewöhnlichen Laboratoriumsmagneten erreichen kann, ist nach S.255 von der Grössenordnung 10^{-4} . Man braucht ein Spektroskop mit hohem Auflösungsvermögen, um sie zu messen. Qualitativ lässt sich die Zeeman Aufspaltung ohne Spektroskop demonstrieren mit Hilfe des Phänomens der Resonanzabsorption (S.211):

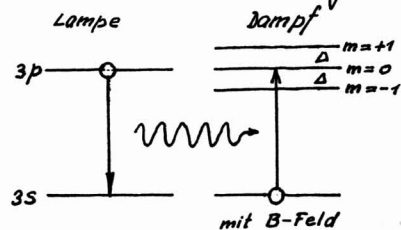
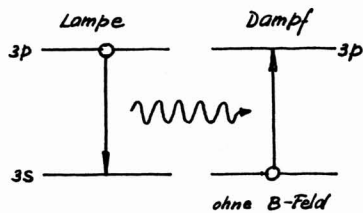
Als Lichtquelle dient eine Na-Dampf Lampe. Sie befindet sich ausserhalb des Magnetfeldes. In ihrem Spektrum dominiert die gelbe Linie mit $\lambda = 5890 \text{ \AA}$, die dem Übergang vom angeregten Zustand $3p$ des Leuchtelektrons in den Grundzustand $3s$ entspricht (S.248). Zwischen den Polen eines Elektromagneten befindet sich ein Na-Dampfstrahl. Dieser kann dadurch erzeugt werden, dass man in die Luftzufuhr eines Gasbrenners zerstäubte NaCl-Lösung einbläst. Wenn der Magnet ausgeschaltet ist, wirft die gefärbte Flamme des

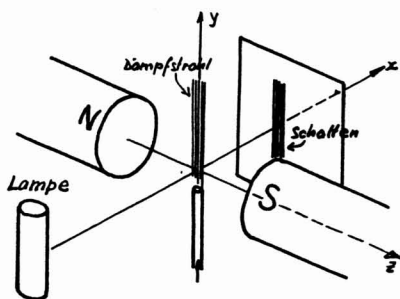
Brenners einen Schatten, indem die von der Lampe ausgesendeten Photonen die Atome im Dampf vom Grundzustand $3s$ in den angeregten Zustand $3p$ heben. Aus didaktischen Gründen diskutieren wir das Experiment im Rahmen der

Theorie des normalen Zeeman Effektes, d.h. wir denken uns den Spin weg. Der $3p$ -Zustand ist dann dreifach entartet, indem die Unterniveaux $m = -1, 0, +1$ zusammenfallen. Das einfallende Licht kann die Atome in alle drei Unterniveaux bringen. Bei eingeschaltetem

Magnet ist die Entartung des $3p$ -Niveaus aufgehoben, und das einfallende Licht kann die Atome nur noch in das Unterniveau $m = 0$ bringen. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Photon absorbiert wird, ist damit kleiner geworden, d.h. der Schatten hellt sich auf.

Dieses Experiment erlaubt auch eine Demonstration des Einflusses der Polarisation des einfallenden Lichtes: Wenn der Vek-





ten \vec{E} parallel zur Magnetfeldachse z schwingt, was man mit einem Polarisoidfilter leicht erreichen kann, ist die Aufhellung des Schattens beim Einschalten des Magnetfeldes bedeutend kleiner, als bei Polarisation längs y .

Das analoge Experiment lässt sich auch mit der Resonanzlinie des Quecksilberatoms bei $\lambda = 2536 \text{ \AA}$ (4.86 eV , vgl. S. 83) durchführen. Sie entspricht ebenfalls einem $p-s$ -Übergang. Diese Spektrallinie dominiert im Spektrum einer "bakterientötenden" Quecksilberdampf Lampe. Ein Quecksilberdampfstrahl, der diese Spektrallinie genügend stark absorbiert, wird erhalten, indem man Luft über die Oberfläche von Quecksilber auf einer Temperatur von ca. 90°C streichen lässt. Der Schatten wird auf einem ultraviolett-empfindlichen Fluoreszenzschirm beobachtet.

6.2.4. Die Polarisation der Zeeman-Linien, das Problem der z -Achse und die Unzulänglichkeit der halbklassischen Strahlungstheorie.

Wir kehren zurück zum Lorentz'schen Triplett. Die Auswahlregeln (S. 256) implizieren, dass die Polarisations-eigenschaften der Linien im Lorentz'schen Triplett verschieden sind. Wir wollen hier zeigen, dass uns die halbklassische Strahlungstheorie, bei der man nicht von den Zuständen des Photons spricht (vgl. S. 241), sondern von linear und zirkular polarisierten elektromagnetischen Wellen, in konzeptionelle Schwierigkeiten führt: Sie ist konzeptionell falsch, obwohl sie viele Phänomene erklärt.

Bei der Herleitung der Auswahlregeln (S. 217-221) haben wir uns auf dem Standpunkt gestellt, dass die z -Achse des Atoms

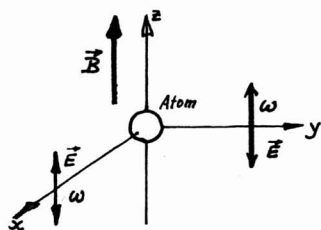
durch die Beobachtung der emittierten oder einfallenden Strahlung gegeben sei. Wenn der \vec{E} -Vektor längs einer bestimmten Achse schwingt, dann wird die z-Achse des Atoms parallel dazu gewählt; wenn sich andersorts eine zirkular polarisierte Welle längs einer Achse fortplant, so wird diese als z-Achse des Atoms bezeichnet. Beim Zeeman-Experiment kommt nun die Richtung des Feldes \vec{B} hinzu. Auf S. 254 haben wir die z-Achse des Atoms "zunächst" längs \vec{B} gewählt. Unsere halbklassischen Betrachtungen können uns in ein schwieriges Dilemma führen, wie folgende Beispiele zeigen:

Wie ist die z-Achse zu legen, wenn zirkular polarisierte Strahlung senkrecht zu \vec{B} einfällt, und wie, wenn der \vec{E} -Vektor bei linear polarisierter Strahlung senkrecht zu \vec{B} schwingt? Wie steht es bei allgemeiner Fortplantungsrichtung und Polarisation?

Ein tieferes Verständnis ist nur möglich, wenn man sich von der halbklassischen Theorie abwendet und die quantenmechanischen Zustände des Photons betrachtet. Eine solche Behandlung sprengt den Rahmen dieser Vorlesung.

Die halbklassische Theorie liefert beim normalen Zeeman-Effekt (der im Grunde genommen rein hypothetisch ist) in folgenden, weniger problematischen Fällen die richtige Antwort:

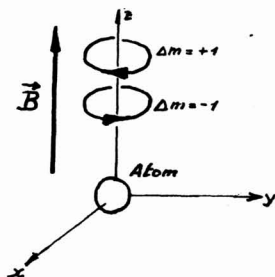
a) Linear polarisiertes Licht mit $\vec{E} \parallel \vec{B}$.



mit $z \parallel \vec{E} \parallel \vec{B}$ existiert das Dilemma nicht. Es gilt die Auswahlregel $\Delta m = 0$. Es wird die unverschobene Frequenz ω emittiert bzw. absorbiert. Für diese Strahlung ist das Atom nicht verstimmte. Im auf S. 258 beschriebenen Experiment würde der Schatten nicht aufhellen beim Ein-

schalten des Magnetfeldes. (Beim winklichen Zeeman-Effekt im Na-Dampf wird eine schwache Aufspaltung beobachtet.)

b) Zirkular polarisiertes Licht mit Fortpflanzungsrichtung längs \vec{B} .

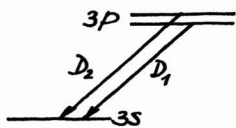


Man legt $z \parallel \vec{B}$. Gemäss den Auswahlregeln ist die längs $+z$ laufende Welle linkszirkular oder rechtszirkular, je nachdem $\Delta m = -1$ oder $\Delta m = +1$. Die entsprechenden Frequenzen sind gegenüber dem Fall $\vec{B} = 0$ verschoben, und zwar entgegengesetzt um $|\Delta\omega| = \frac{e}{2m_e c} B$.

7. Der Spin des Elektrons.

7.1. Spin-Quantenzahl, Spin-Variable und Spin-Funktion.

Nach der bisher behandelten Theorie müssten die Spektrallinien, die den in den Schemata auf S. 243 und 248 eingezeichneten Übergängen entsprechen, monochromatisch sein, wenn man von der Linienbreite (S. 226) absieht. Dies stimmt nicht mit dem Experiment überein, wie z.B. die Untersuchung der gelben Linie der Natriumdampf Lampe mit einem einfachen Prismenspektroskop an den Tag bringt. Diese Linie entspricht dem Übergang $3p \rightarrow 3s$. In der Spektroskopie ist sie unter dem Namen Na D-Linie bekannt. Das Experiment zeigt, dass sie aus zwei Linien besteht, D_1 mit $\lambda = 5896 \text{ \AA}$ und D_2 mit $\lambda = 5890 \text{ \AA}$. Die Untersuchung der verschiedenen Übergänge $np - 3s$ zeigt lauter Dubletts, deren Aufspaltung mit steigender Hauptquantenzahl n systematisch abnimmt. Aus der Systematik kann man schliessen, dass es die p-Niveaux sind, die aufgespalten sind, und nicht etwa das $3s$ -Niveau.



Ganz allgemein findet man bei wasserstoffähnlichen Atomen, dass alle Niveaux, die Zuständen mit $l \neq 0$ entsprechen, in zwei Niveaux aufgespalten sind. (Beim H-Atom ist diese Aufspaltung auch vorhanden, aber es dominieren andere Aufspaltungseffekte, die wir hier nicht diskutieren können.)

Die Aufspaltung im oben diskutierten Beispiel wird als Feinstruktur bezeichnet. Sie ist ein Anzeichen dafür, dass die drei Quantenzahlen n , l und m , die den drei Freiheitsgraden eines Massenpunktes entsprechen, nicht genügen zur Beschreibung des Zustandes eines

Elektrons.

Es muss eine vierte Quantenzahl, m_s , eingeführt werden.

Die Doublets 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 nicht als Massenpunkt betrachten dürfte. Wenn es ein dreidimensionaler oder zweidimensionaler starrer Körper wäre, dann kämen noch drei Freiheitsgrade der Rotation um den Schwerpunkt hinzu ("Mechanik und Wellenlehre" S. 129), was zu drei zusätzlichen Quantenzahlen Anlass gäbe. Die einzelne zusätzliche Quantenzahl m_s kann mit klassischen Vorstellungen nicht ohne weiteres in Zusammenhang gebracht werden. Sie entspricht irgendwie einem "inneren" Freiheitsgrad des Elektrons. Goudsmit und Uhlenbeck formulierten 1925 die Hypothese des Elektronenspins:

Das Elektron verhält sich als ob es einen Eigendrehimpuls hätte, dessen z-Komponente zwei diskrete Werte annehmen kann.

Dieser Eigendrehimpuls wird Spin genannt und mit \vec{S} bezeichnet. Im Formalismus der Quantenmechanik wird der Spin \vec{S} konsequent wie ein Drehimpuls behandelt, und zwar im Sinne der folgenden 7 Punkte:

Bahndrehimpuls \vec{L} Spin \vec{S}

① Eigenwert der z-Komponente

$L_z = m\hbar$, wobei m $(2l+1)$ Werte annehmen kann.

$S_z = m_s\hbar$, wobei m_s $(2s+1)$ Werte annehmen kann: Nach der Hypothese ist $(2s+1) = 2$, also

l kann folgende Werte annehmen:

Bahndrehimpuls \vec{L} Spin \vec{S}

$l = 0, 1, 2 \dots (n-1)$
 n mögliche Werte für l .
 $m = -l, \dots, 0, \dots, +l$

$s = \frac{1}{2}$
 ein einziger möglicher Wert für s
 $m_s = -\frac{1}{2}$ und $m_s = +\frac{1}{2}$
 "Das Elektron hat den Spin $\frac{1}{2}$ "

② Eigenwert des Quadrates

$$L^2 = \hbar^2 l(l+1)$$

$$S^2 = \hbar^2 s(s+1) = \frac{3}{4} \hbar^2$$

③ Operatoren und Wellenfunktionen

\hat{L} ist ein Differentialoperator

$$\left. \begin{aligned} \hat{L}_x &= \frac{\hbar}{i} \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \\ \hat{L}_y &= \frac{\hbar}{i} \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \\ \hat{L}_z &= \frac{\hbar}{i} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \text{Wirkt auf} \\ \text{die Bahn-} \\ \text{funktion} \\ \psi(x, y, z, t) \end{array}$$

\hat{S} lässt sich nicht durch einen Differentialoperator darstellen. Dem inneren Freiheitsgrad des Elektrons entspricht nicht eine Raumkoordinate, sondern eine klassisch nicht deutbare Spinvariable σ . Analog wie zu den Ortsvariablen x, y, z die Bahnfunktion ψ gehört, gehört zur Spinvariablen σ eine Spinfunktion $\chi(\sigma)$. Der Spinoperator \hat{S} wirkt auf diese Spinfunktion.

④ Kommutationsregeln.

Die Heisenberg'sche Unschärferelation steckt in den Kommutationsregeln (vgl. S. 112/113 und 141/142). Diese sind sozusagen eine physikalische Charakterisierung der Operatoren. Wenn der Spin konsequent als Drehimpuls behandelt werden soll, gelten für den Vektoroperator \hat{S} , den Spinoperator, dieselben Kommutationsregeln wie für den Vektoroperator \hat{L} .

$$\begin{aligned} \hat{L}_y \hat{L}_z - \hat{L}_z \hat{L}_y &= i\hbar \hat{L}_x \\ \hat{L}_z \hat{L}_x - \hat{L}_x \hat{L}_z &= i\hbar \hat{L}_y \\ \hat{L}_x \hat{L}_y - \hat{L}_y \hat{L}_x &= i\hbar \hat{L}_z \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \hat{S}_y \hat{S}_z - \hat{S}_z \hat{S}_y &= i\hbar \hat{S}_x \\ \hat{S}_z \hat{S}_x - \hat{S}_x \hat{S}_z &= i\hbar \hat{S}_y \\ \hat{S}_x \hat{S}_y - \hat{S}_y \hat{S}_x &= i\hbar \hat{S}_z \end{aligned}$$

Bahndrehimpuls \vec{L} Spin \vec{S}

| |
|--|
| ⑤ Eigenwertgleichungen und Eigenfunktionen |
|--|

$$\hat{L}_z \psi_{nlm} = m\hbar \psi_{nlm}$$

Für ein gegebenes l gibt es $2l+1$ Eigenfunktionen von \hat{L}_z

$$\hat{L}^2 \psi_{nlm} = \hbar^2 l(l+1) \psi_{nlm}$$

Die Bahnguantenzahlen n, l, m können verändert werden, z.B. durch die Einstrahlung von Photonen

Bei grossen Quantenzahlen n, l nähert sich $\psi^* \psi$ der klassischen Aufenthaltswahrscheinlichkeit: Korrespondenzprinzip.

$$\hat{S}_z \chi_{m_s} = m_s \hbar \chi_{m_s}$$

Es gibt nur zwei Eigenfunktionen von \hat{S}_z entsprechend den beiden Werten $m_s = \pm \frac{1}{2}$:

$\chi_{+\frac{1}{2}}$ "Spin nach oben"

$\chi_{-\frac{1}{2}}$ "Spin nach unten"

Pauli bezeichnete diese beiden Eigenzustände mit α und β

$$\hat{S}^2 \chi_{m_s} = \hbar^2 s(s+1) \chi_{m_s}$$

Die Quantenzahl s ist unveränderlich: $s = \frac{1}{2}$ ist ein Merkmal des Elektrons. Es erübrigt sich also, die Eigenfunktion χ noch mit dem Index s zu versehen

Der Übergang zu hohen Quantenzahlen ist nicht möglich. Der Spin hat kein klassisches Analogon (vgl. S. 139/140)

| |
|--------------------------|
| ⑥ Das magnetische Moment |
|--------------------------|

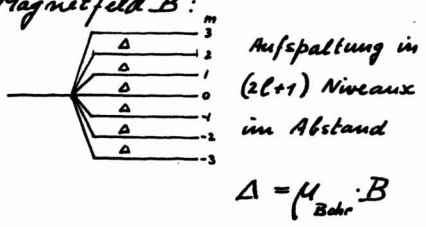
Obwohl der Spin klassisch nicht erfassbar ist, ist es manchmal ganz nützlich, wenn man sich unter dem Elektron ein rotierendes geladenes Kügelchen vorstellt. Auf Grund dieser Vorstellung erwartet man z.B. ein magnetisches Moment und einen magneto-mechanischen Parallelismus. Es zeigt sich indessen, dass die Analogie zum Bahnmoment ihre Grenzen hat:

| Bahndrehimpuls \vec{L} | Spin \vec{S} |
|---|---|
| magnetisches Bahnmoment: | magnetisches Spinnmoment: |
| $\mu_z = \mu_{\text{Bohr}} \cdot m$ mit $m = -l, \dots, 0, \dots, +l$ | $\mu_z^{(s)} = g_0 \mu_{\text{Bohr}} \cdot m_s$ mit $m_s = \pm \frac{1}{2}$ und $g_0 = 2.00231923$ |

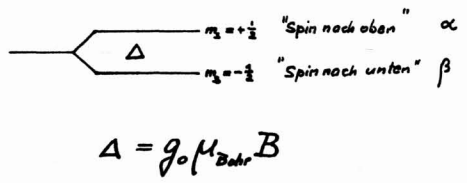
das Verhältnis vom Drehimpuls zum magnetischen Moment, das sog. gyromagnetische Verhältnis ist beim Spin des Elektrons fast genau halb so gross wie bei der Bahn.

⑦ Zeeman - Aufspaltung

Elektron ohne Spin im Bahnzustand mit gegebenem l im Magnetfeld B :



freies Elektron mit Spin im Magnetfeld B :



g_0 ist der spektroskopische Aufspaltungsfaktor des freien Elektrons

Die Quantenzahl $s = \frac{1}{2}$ ist unveränderlich^{*)}. Hingegen sind Übergänge zwischen den Zuständen $m_s = +\frac{1}{2}$ und $m_s = -\frac{1}{2}$ möglich. Sie können durch das oszillierende \vec{B} -Feld einer elektromagnetischen Welle induziert werden. Es handelt sich um einen magnetischen Dipolübergang. (Das Entsprechende gilt übrigens auch für Übergänge zwischen den Zeeman-Niveaux der Bahnzustände.)

^{*)} Aus diesem Grunde kann man nicht sagen, dass s einem Freiheitsgrad des Elektrons entspricht. Wenn man s ändert hat man kein Elektron mehr.

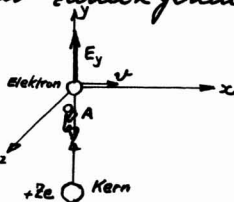
Das Elektron ist nicht das einzige Elementarteilchen mit Spin. Das Proton und das Neutron, zum Beispiel, haben auch den Spin $\frac{1}{2}$. Die magnetischen Momente dieser beiden Teilchen sind nicht gleich, aber beide von der Grössenordnung des Kernmagnetons $\mu_K = \frac{e\hbar}{2Mc}$. M bedeutet die Masse des Protons. Das Kernmagneton ist also 1836 mal kleiner als das Bohr'sche Magneton. Interessant ist, dass das Neutron, obwohl es ungeladen ist, ein magnetisches Moment hat.

Manche Atomkerne haben einen Spin. Es gibt Kerne mit ganzzahligem ($1, 2, 3, \dots$) und Kerne mit halbzahligen ($\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots$) Spin. Alle Atomkerne mit Spin haben auch ein magnetisches Moment, das von der Grössenordnung des Kernmagnetons ist. Das Verhältnis vom Spin zum magnetischen Moment, das sog. gyromagnetische Verhältnis, hängt von der Kernsorte ab.

Dem Photon soll man nicht den Spin 1 zuschreiben. Die Gründe sind auf S. 241 skizziert worden.

7.2. Die Spin - Bahn - Kopplung.

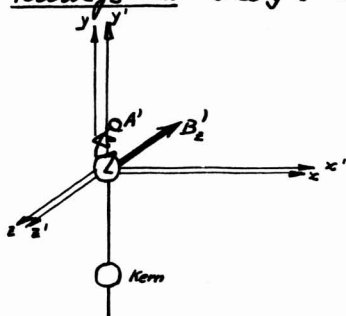
Wir wollen nun zeigen, wie man die Aufspaltung der Niveaus $l \neq 0$ beim H-Atom und bei H-ähnlichen Atomen erklären kann mit der Hypothese des Spins und des magnetischen Momentes des Elektrons. Dazu müssen wir zum Problem der Relativität elektrischer und magnetischer Felder zurückgehen (Elektrizitätslehre S. 110):



der Atomkern ruhe im System $Oxyz$ auf der y -Achse. Das Elektron befinde sich im betrachteten Augenblick im Ursprung. Um unnötige Komplikationen zu vermeiden,

sei angenommen, dass die Geschwindigkeit in diesem Moment längs x gerichtet sei. Der im System $Oxyz$ ruhende Beobachter A sagt dann, dass der Kern ein elektrisches Feld \vec{E} erzeuge, das im Ursprung O parallel zur y -Achse gerichtet sei und den Betrag $E_y = \frac{2e}{r^2}$ habe. Wir nehmen an, dass der Kern kein magnetisches Moment habe und deshalb für diesen Beobachter kein magnetisches Feld erzeuge.

Wir fragen nun nach dem (vom Kern erzeugten) Feld, welches ein Beobachter A' feststellt, der im momentanen Ruhesystem $O'x'y'z'$ des Elektrons sitzt. Die Anwendung der Transformationsformeln ("Elektrizität und Magnetismus" S. 112) gibt:



$$B_x' = B_x = 0$$

$$B_y' = \frac{1}{\sqrt{1-v^2/c^2}} \left(B_y + \frac{1}{c} v E_z \right) = 0$$

$$B_z' = \frac{1}{\sqrt{1-v^2/c^2}} \left(B_z - \frac{1}{c} v E_y \right) \approx -\frac{1}{c} v E_y \quad \text{in}$$

guter Näherung, da $v^2/c^2 \approx \frac{1}{137^2} \ll 1$ nach S. 203. Der Beobachter A' stellt also ein Feld \vec{B}' fest, das senkrecht steht auf \vec{v} und \vec{E} . Im allgemeinen Fall wird man dieses durch ein Vektorprodukt ausdrücken und schreiben $\vec{B}' = \frac{1}{c} [\vec{E} \times \vec{v}]$, oder mit Einführung des Impulses $\vec{p} = m_0 \vec{v}$

$$\vec{B}' = \frac{1}{m_0 c} [\vec{E} \times \vec{p}].$$

Das elektrische Feld ist in der Näherung $v^2/c^2 \ll 1$ dasselbe wie für den Beobachter A :

$$E_x' = E_x = 0, \quad E_y' = \frac{1}{\sqrt{1-v^2/c^2}} \left(E_y - \frac{1}{c} v B_z \right) \approx E_y$$

$$E_z' = \frac{1}{\sqrt{1-v^2/c^2}} \left(E_z + \frac{1}{c} v B_y \right) = 0$$

Das Feld \vec{B}' , in welchem sich das Elektron befindet, hat zur Folge, dass seine beiden Spinzustände, die man durch

die Spinquantenzahl $m_s = \pm \frac{1}{2}$ charakterisieren kann (S. 264/265) verschiedene Energie haben. Die Energiedifferenz Δ beträgt

$$\Delta = g_0 \mu_{\text{Bohr}} B' = g_0 \frac{e\hbar}{2m_e c} \cdot \frac{1}{m_e c} \cdot \left| \vec{E} \times \vec{p} \right|$$

Dieser Ausdruck ist nicht korrekt, da wir angenommen haben, dass sich das Elektron geradlinig bewege. Da es einen kleinen Kreislauf darstellt wegen seines Spins, spielt es eine Rolle, ob es geradeaus läuft oder den Atomkern umkreist, wie von Thomas um 1926 gezeigt wurde. Die Berücksichtigung der sog. Thomas-Präzession reduziert die Aufspaltung Δ um einen Faktor zwei. (Eine anschauliche und verständliche Herleitung dieses Faktors findet man im Buch von Heber und Staub.)

Die korrekte Formel für die Aufspaltung ist

$$\Delta = \frac{g_0}{2} \mu_{\text{Bohr}} \cdot B' = \frac{g_0}{2} \frac{e\hbar}{2m_e^2 c^2} \left| \vec{E} \times \vec{p} \right|$$

Zur Zeit der Entdeckung des Elektronenspins herrschte anfänglich eine grosse Konfusion, da der Faktor g_0 sehr nahe bei 2 liegt (S. 266) und sich gegen den Thomas-Faktor wegkürzen lässt.

Die Energiedifferenz Δ wird Spin-Bahn-Aufspaltung genannt. Sie erklärt die Aufspaltung der Na-D-Linie.

Die Grössenordnung der Spin-Bahn-Aufspaltung beim Wasserstoffatom kann man sich überlegen am näheren Atommodell, bei dem das Elektron den Kern umkreist auf einer Kreisbahn mit dem Bohr'schen Radius $a = \frac{\hbar^2}{m_e e^2}$, wobei $L_z = \hbar$. Der Betrag des Impulses ist dann $p = \frac{L_z}{a} = \frac{\hbar}{a}$, und für den Betrag des elektrischen Feldes ist $E = \frac{e}{a^2}$ einzusetzen. Damit ist

$$\Delta = \frac{g_0}{2} \frac{e\hbar}{2m_e^2 c^2} \cdot \frac{e}{a^2} \cdot \frac{\hbar}{a} = \frac{g_0}{2} \underbrace{\frac{m_e e^4}{2\hbar^2}}_{\approx 1 \text{ Rydberg-energie}} \underbrace{\left(\frac{e^2}{\hbar c}\right)^2}_{\left(\frac{1}{137}\right)^2} \approx \frac{\text{Rydbergenergie}}{137^2}$$

Da man diese Aufspaltung "Feinstruktur" nennt, wird

die Bezeichnung "Feinstrukturkonstante" für die dimensionslose Grösse $\frac{e^2}{\hbar c}$ verständlich (vgl. S. 203).

Wesentlich ist, dass die Spin-Bahn-Aufspaltung zunimmt mit der Stärke des elektrischen Feldes, in dem sich das Elektron bewegt. Ein Elektron, das einen Kern mit hoher Ladungszahl Z umkreist, kann eine sehr grosse Spin-Bahn-Aufspaltung haben. Dieser Effekt kann schon beim Leuchtelektron der wasserstoff-ähnlichen Atome festgestellt werden: die Kernladung wird nur teilweise durch die Rumpfelektronen abgeschirmt (S. 245-249). Bei den schwereren Alkaliatomen bewegt sich das Leuchtelektron in einem stärkeren elektrischen Feld als in den leichteren Alkaliatomen: die Spin-Bahn-Aufspaltung nimmt mit der Kernladung zu.

Auf Grund der einfachen klassischen Betrachtungen auf S. 267-269 erwartet man auch, dass die Spin-Bahn-Aufspaltung verschwindet, wenn der Bahndrehimpuls \vec{L} , bzw. sein Quadrat und damit die Quantenzahl l verschwindet. Tatsächlich trifft dies zu: die Spin-Bahn-Aufspaltung verschwindet für s-Zustände. Beachte, dass es nicht genügt die z-Komponente des Bahndrehimpulses null zu setzen.

7.3. Einbau der Spin-Variablen in die Wellenfunktion

Betrachte die Bewegung eines spinbegabten Elektrons. Zu den drei Ortsvariablen x, y, z kommt nun noch die klassisch nicht deutbare, abstrakte Spin-Variablen σ hinzu (vgl. S. 264/265). Diese kann nur zwei "Werte" annehmen. Wir bezeichnen diese beiden Werte rein abstrakt mit "plus" und "minus". Wir hätten auch "Anna" und "Berta" sagen können. Diese Zweiwertigkeit widerspiegelt sich in den beiden Eigenwerten des Operators \hat{S}_z , nämlich $+\frac{1}{2}\hbar$

und $-\frac{1}{2}\hbar$. Da das Ergebnis jeder Messung ein Eigenwert ist (S. 138 und 148/149), kann man sagen, dass S_z nur die beiden Werte $+\frac{1}{2}\hbar$ und $-\frac{1}{2}\hbar$ haben kann. Eine Funktion χ der Spinvariablen σ ist ebenso abstrakt wie die Spinvariable σ .

Konsequenterweise müssen wir nun den Zustand des Elektrons charakterisieren durch eine Wellenfunktion $\Psi(x, y, z, \sigma, t)$, welche die Spinvariable enthält und folgendermassen zu deuten ist: $\Psi^* \Psi dx dy dz$ ist die Wahrscheinlichkeit, dass man das Elektron zur Zeit t im Volumenelement $dx dy dz$ bei x, y, z antrifft, und zwar mit dem Wert σ der Spin-Variablen. Die Wahrscheinlichkeit, dass man das Elektron im besagten Volumenelement antrifft entweder mit dem Wert "plus" oder mit dem Wert "minus" der Spinvariablen σ ist

$$\Psi^*(x, y, z, +, t) \Psi(x, y, z, +, t) dx dy dz + \Psi^*(x, y, z, -, t) \Psi(x, y, z, -, t) dx dy dz$$

Das Integral über den ganzen Ortsraum gibt eins, die Gewissheit.

Mit der Einführung der Spinvariablen σ in die Wellenfunktion Ψ stellen sich sofort folgende Fragen:

- 1) Wie hängt die Spinfunktion $\chi(\sigma)$ mit $\Psi(x, y, z, \sigma, t)$ zusammen?
- 2) Wie berechnet man Erwartungswerte, Eigenwerte und Eigenfunktionen?
- 3) Darf man die Spin-Variable σ als unabhängige Variable betrachten?

Der Fall vernachlässigter Spin - Bahn - Kopplung.

Zu einem tieferen Verständnis des spinbehafteten Elektrons gelangt man nur durch relativistische Betrachtungen (Dirac - Gleichung), und diese gehen über den Rahmen dieser Einführung hinaus. Wir wollen die Spin - Bahn - Kopplung vernachlässigen, damit die Spin-Variable σ von den Ortsvariablen x, y, z unabhängig ist. Es ist nützlich, an dieser Stelle eine Hilfsbetrachtung einzuschleiben:

Unabhängige Variable und Produkt-Wellenfunktionen:

Wir lassen zunächst das abstrakte Problem des Spins auf der Seite und betrachten als Beispiel einen Massenzentrum, der sich in der xy -Ebene bewegt in einem Potential, das nicht explizite von der Zeit abhängt und geschrieben werden kann als $V(x, y) = V_1(x) + V_2(y)$. Dies bedeutet, dass die x -Komponente der Bewegung unabhängig ist von der y -Komponente. Die stationären Zustände erhält man durch Lösen der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung (S. 118)

$$\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right) + (E - V_1(x) - V_2(y)) u = 0$$

Wir spalten nun den Energieeigenwert E in zwei Anteile E_1 und E_2 auf und schreiben

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + (E_1 - V_1(x)) u + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + (E_2 - V_2(y)) u = 0.$$

Sei $u_1(x)$ eine Lösung von $\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u_1(x)}{dx^2} + (E_1 - V_1(x)) u_1(x) = 0$

und $u_2(y)$ eine Lösung von $\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u_2(y)}{dy^2} + (E_2 - V_2(y)) u_2(y) = 0$.

Die Produkt-Wellenfunktion $u(x, y) = u_1(x) u_2(y)$ ist dann offensichtlich eine Lösung der Schrödinger-Gleichung, von der wir ausgegangen sind, und zwar eine Lösung, die zum Energieeigenwert $E = E_1 + E_2$ gehört.

Was hier an einem einfachen Beispiel demonstriert wurde, lässt sich leicht allgemeiner formulieren. Die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung kann nach S. 136 als Eigenwertgleichung geschrieben werden:

$$\hat{H} u = E u$$

Betrachte den Spezialfall, wo sich \hat{H} darstellen lässt als Summe zweier Operatoren: $\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2$, wobei die Variablen, die in \hat{H}_1 vorkommen, nicht in \hat{H}_2 vorkommen und umgekehrt. u_1 sei eine Funktion der ersten Gruppe der Variablen und erfülle die Eigenwertgleichung $\hat{H}_1 u_1 = E_1 u_1$. u_2 sei eine Funktion der zweiten Gruppe der Variablen und er-

fülle die Eigenwertgleichung $\hat{H}_2 u_2 = E_2 u_2$. Es ist dann

$$\left. \begin{aligned} \hat{H}_1(u_1 u_2) &= (\hat{H}_1 u_1) \cdot u_2 = E_1 u_1 u_2 \\ \hat{H}_2(u_1 u_2) &= (\hat{H}_2 u_2) \cdot u_1 = E_2 u_1 u_2 \end{aligned} \right\} \underbrace{(\hat{H}_1 + \hat{H}_2)}_{\hat{H}} (u_1 u_2) = \underbrace{(E_1 + E_2)}_E \underbrace{(u_1 u_2)}_u$$

Wenn sich der Hamiltonoperator in der beschriebenen Weise in Summanden zerlegen lässt, sind die Variablengruppen unabhängig voneinander. Die Verallgemeinerung auf beliebig viele Variablengruppen ist trivial.

Man kann noch weiter verallgemeinern: Diese Betrachtungen sind nicht auf den Hamiltonoperator beschränkt. Man kann von einer beliebigen Eigenwertgleichung $\hat{F} \psi = F \psi$ ausgehen und völlig analoge Schlüsse ziehen.

Wir übertragen nun diese Erkenntnisse formal auf das Elektron des Wasserstoff-Atoms oder auf das Leuchtelektron eines wasserstoffähnlichen Atoms. Bei vernachlässigter Spin-Bahn-Kopplung stellen die Ortskoordinaten r, ϑ, φ die eine Variablengruppe dar, und die Spinkoordinate σ ist die zweite Gruppe. Wir betrachten den stationären Zustand

$$\Psi = U(r, \vartheta, \varphi, \sigma) e^{-\frac{i}{\hbar} E t}, \text{ wobei } U \text{ folgende Produkt-Wellenfunktion sei}$$

$$U_{nlm m_s} = u_{nlm}(r, \vartheta, \varphi) \chi_{m_s}$$

Dies ist sicher eine Eigenfunktion des Hamiltonoperators, der (wegen der vernachlässigten Spin-Bahn-Kopplung) die Spinvariable σ gar nicht enthält und nur auf die Bahnfunktion u_{nlm} wirkt.

$$\hat{H} U_{nlm m_s} = E u_{nlm} \cdot \chi_{m_s} = E U_{nlm m_s}$$

Ganz analog findet man, dass $U_{nlm m_s}$ auch Eigenfunktion folgender Operatoren ist:

\hat{S}_z wirkt nur auf die Spinfunktion, sodass nach S. 265

$$\hat{S}_z U_{nlm m_s} = u_{nlm} \underbrace{m_s \hbar}_{\text{Eigenwert}} \chi_{m_s} = \underbrace{m_s \hbar}_E U_{nlm m_s}$$

\hat{L}_z wirkt nur auf die Bahnfunktion

$$\hat{L}_z U_{nlm m_s} = m \hbar U_{nlm} \chi_{m_s} = \underbrace{m \hbar}_{\text{Eigenwert}} U_{nlm m_s}$$

\hat{S}^2 wirkt nur auf die Spin-Funktion

$$\hat{S}^2 U_{nlm m_s} = U_{nlm} s(s+1) \hbar^2 \chi_{m_s} = \underbrace{s(s+1) \hbar^2}_{\text{Eigenwert}} U_{nlm m_s}$$

\hat{L}^2 wirkt nur auf die Bahnfunktion

$$\hat{L}^2 U_{nlm m_s} = l(l+1) \hbar^2 U_{nlm} \chi_{m_s} = \underbrace{l(l+1) \hbar^2}_{\text{Eigenwert}} U_{nlm m_s}$$

Der totale Drehimpuls \vec{J} eines Eielektron-Systems.

Der totale Drehimpuls des Elektrons bezüglich des Atom Schwerpunktes (der praktisch mit dem Kern zusammenfällt) setzt sich zusammen aus dem Bahndrehimpuls \vec{L} und dem Spin \vec{S} , analog wie in der klassischen Mechanik:

$$\boxed{\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}} \quad \text{damit ist auch } J_z = L_z + S_z$$

Die Produktfunktionen $U_{nlm m_s} = U_{nlm} \chi_{m_s}$ sind auch Eigenfunktionen von J_z :

$$\hat{J}_z U_{nlm m_s} = (\hat{L}_z + \hat{S}_z) U_{nlm m_s} = \hat{L}_z U_{nlm m_s} + \hat{S}_z U_{nlm m_s} = \underbrace{(m + m_s) \hbar}_{\text{Eigenwert}} U_{nlm m_s}$$

$$\hat{J}_z U_{nlm m_s} = m_j \hbar U_{nlm m_s} \quad \text{mit } m_j = m + m_s$$

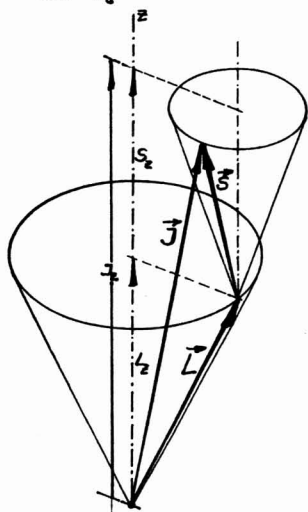
\hat{J}_z ist also scharf für ein Elektron, dessen Zustand durch diese Produktwellenfunktion gegeben ist.

Beispiel: Bei einem p-Zustand ($l=1$, $m = -1, 0, +1$) kann m_j folgende Werte annehmen:

| m | -1 | 0 | +1 |
|-------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| m_s | $-\frac{1}{2}$ $+\frac{1}{2}$ | $-\frac{1}{2}$ $+\frac{1}{2}$ | $-\frac{1}{2}$ $+\frac{1}{2}$ |
| m_j | $-\frac{3}{2}$ $-\frac{1}{2}$ | $-\frac{1}{2}$ $+\frac{1}{2}$ | $+\frac{1}{2}$ $+\frac{3}{2}$ |

Ein schwerwiegender Mangel der Produktwellenfunktionen $u_{nlm} \chi_{m_s}$.

Die oben eingeführten Produkt-Wellenfunktionen sind nicht Eigenfunktionen des Operators \hat{J}^2 , d.h. die Länge des Vektors \vec{J} hat keinen scharfen Wert, wenn das Elektron im Zustand $u_{nlm} \chi_{m_s} = u_{nlm} \chi_{m_s}$ ist. Man kann dies ohne Rechnung auf anschauliche Weise einschauen. Nach der Unschärferelation kann nur eine einzige Komponente des Drehimpulses scharf sein (S.113). Im betrachteten Zustand $u_{nlm} \chi_{m_s}$ ist es die z-Komponente, und zwar ist die z-Komponente von \vec{L} und die z-Komponente von \vec{S} scharf. Messungen von \vec{L} an Atomen, die alle im Zustand $u_{nlm} \chi_{m_s}$ präpariert wurden, ergeben immer wieder eine andere Mantellinie des \vec{L} -Kegels (S.171), und unabhängig davon (unabhängig, weil die Spin-Bahn-Kopplung vernachlässigt wurde) ergeben Messungen von \vec{S} immer wieder eine andere Mantellinie des \vec{S} -Kegels.



Die Länge des Vektors $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ hat jedes Mal einen anderen Wert, obwohl $J_z = L_z + S_z$ scharf ist.

Wenn keine Drehmomente von aussen auf das System einwirken, muss es Zustände geben, bei denen das Quadrat des gesamten Drehimpulses \vec{J} konstant ist, in Analogie zum Fall des Bahndrehimpulses \vec{L} (vgl. S.170), und zwar gleichgültig, ob die Spin-Bahn-Kopplung wirkt oder nicht. Wir haben einfach ein quantenmechanisches System mit kugelsymmetrischer potentieller Energie. Der Eigenwert von J^2 ist in diesem Falle $j(j+1)\hbar^2$, wobei j eine neue Quantenzahl des Systems ist, die analog ist zur Quantenzahl l des spinlosen Elektrons. Die gesuchten Eigenzustände von \hat{J}^2 sind lineare Kombinationen der Produkt-Wellenfunktionen $u_{nlm} \chi_{m_s}$

$$U_{nljm_j} = \sum_{m, m_s} \alpha_{m, m_s} u_{nlm} \chi_{m_s} \quad \text{Wir geben dies ohne Beweis. Die Koeffi-}$$

zienten $\alpha_{m m_s}$ sind die sog. Clebsch-Gordan-Koeffizienten. Die Summe enthält nur zwei Summanden, denn es ist $m + m_s = m_j$ und $m_s = \pm \frac{1}{2}$:

$$U_{nlj m_j} = \alpha_{m_j - \frac{1}{2}, \frac{1}{2}} U_{nl m_j - \frac{1}{2}} \chi_{\frac{1}{2}} + \alpha_{m_j + \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}} U_{nl m_j + \frac{1}{2}} \chi_{-\frac{1}{2}}$$

Diese Funktion ist nicht nur Eigenfunktion von \hat{J}^2 , sondern auch Eigenfunktion von folgenden Operatoren

a) vom Hamilton-Operator: Die Funktionen $U_{nlm} \chi_{m_s}$ sind nach S. 273 Eigenfunktionen des Hamiltonoperators. Der Energie-Eigenwert hängt weder von m noch von m_s ab, denn die Spin-Bahn-Kopplung wurde bei der Konstruktion vernachlässigt. Die Linearkombination U enthält also nur Eigenfunktionen, die zum gleichen Energieeigenwert gehören. Im übrigen sei auf S. 146 verwiesen.

$$b) \hat{L}^2 U_{nlj m_j} = l(l+1) \hbar^2 U_{nlj m_j} \quad (\text{trivial nach S. 274})$$

$$c) \hat{S}^2 U_{nlj m_j} = s(s+1) \hbar^2 U_{nlj m_j} \quad (\text{trivial, da } s = \frac{1}{2} \text{ unveränderlich ist})$$

$$d) \hat{J}_z U_{nlj m_j} = m_j \hbar U_{nlj m_j} \quad (\text{es tritt nur ein einziger Wert } m_j \text{ in der Summe auf}).$$

Der nächste Schritt besteht nun darin, dass man die Spin-Bahn-Kopplung als Störung einführt und die gestörte Wellenfunktion entwickelt nach den Eigenfunktionen $U_{nlj m_j}$, die nach S. 143 ein Orthogonalsystem bilden. Wir wollen diese Rechnung hier nicht durchführen.

8. Das Ausschluss-Prinzip von Pauli

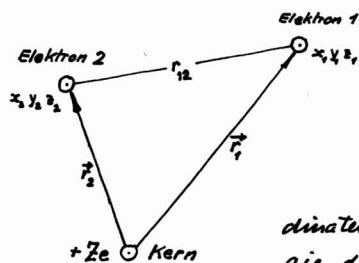
Wolfgang Pauli (1900 - 1958), 1925

Die bisher behandelten Betrachtungen enthalten noch nicht alle "Prinzipien" oder "Postulate", welche zum Verständnis des Atombaues und der damit zusammenhängenden Probleme nötig sind. Ein fundamentales neues Prinzip, das Pauli'sche Ausschluss-Prinzip, muss hinzukommen.

Dieses Prinzip kann nicht hergeleitet werden aus allgemeineren Prinzipien, Postulaten oder Annahmen: Es folgt aus der Naturbeobachtung und ist in diesem Sinne ein Naturgesetz. So wenig wie man die Existenz des Spins des Elektrons mit Sicherheit aus einer einzelnen experimentellen Tatsache (etwa aus der Aufspaltung der Na-D-Linie) folgern kann, so wenig folgt das Ausschluss-Prinzip aus einer einzelnen Beobachtung. Es waren spektroskopische Daten und das periodische System der Elemente, welche Pauli zur Entdeckung des Ausschluss-Prinzips führten. Es liegen bis heute keine Beobachtungen vor, die auf eine Verletzung des Prinzips hinweisen.

8.1. Die Austauschsymmetrie

8.1.1. Illustration der Austauschsymmetrie am Zweielektronen-Problem ohne Spin.



Betrachte zwei Elektronen, die sich im Coulombfeld eines Atomkerns mit der Ladung $+Ze$ bewegen. Der Kern werde als fest betrachtet und als Ursprung des Koordinatensystems genommen. Die potentielle Energie der Elektronen setzt sich zusammen aus

der potentiellen Energie im Coulombfeld des Atomkerns

$$V(r_1) = -\frac{Ze^2}{r_1} = V(x_1, y_1, z_1) \text{ für das Elektron 1}$$

$$V(r_2) = -\frac{Ze^2}{r_2} = V(x_2, y_2, z_2) \text{ für das Elektron 2}$$

und der potentiellen Energie der Coulomb-Wechselwirkung zwischen den beiden Elektronen

$$V_{12} = +\frac{e^2}{r_{12}} = V_{12}(x_1-x_2, y_1-y_2, z_1-z_2)$$

die Impulse der Elektronen seien

$$\vec{p}_1 = \begin{pmatrix} p_{x_1} \\ p_{y_1} \\ p_{z_1} \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \vec{p}_2 = \begin{pmatrix} p_{x_2} \\ p_{y_2} \\ p_{z_2} \end{pmatrix}$$

die Hamilton-Funktion für das System der beiden Elektronen ist

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m_e} (p_{x_1}^2 + p_{y_1}^2 + p_{z_1}^2) + \frac{1}{2m_e} (p_{x_2}^2 + p_{y_2}^2 + p_{z_2}^2) \\ + V(x_1, y_1, z_1) + V(x_2, y_2, z_2) + V_{12}(x_1-x_2, y_1-y_2, z_1-z_2)$$

Der Formalismus der Quantenmechanik kann auf den sechsdimensionalen Konfigurationsraum des betrachteten Systems angewendet werden. Wir betrachten eine Wellenfunktion $\Psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2; t)$

$\Psi^* \Psi dx_1 dy_1 dz_1 dx_2 dy_2 dz_2$ ist die Wahrscheinlichkeit, das Elektron 1 zur Zeit t bei \vec{r}_1 im Volumenelement $dx_1 dy_1 dz_1$ und gleichzeitig das Elektron 2 bei \vec{r}_2 im Volumenelement $dx_2 dy_2 dz_2$ anzutreffen.

Da die potentielle Energie die Zeit nicht explizite enthält, existieren stationäre Zustände. Die entsprechenden Wellenfunktionen sind Eigenfunktionen des Hamilton-Operators (S. 136). Sie sind von der Form

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2; t) = u(\vec{r}_1, \vec{r}_2) e^{-\frac{i}{\hbar} E t}$$

$u(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ ist eine Lösung der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung

$$\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2} \right) u + \frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_2^2} \right) u + [E - V(r_1) - V(r_2) - V_{12}(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)] u = 0$$

Das Lösen dieser Gleichung ist erschwert wegen dem Wechselschwirkungsterm V_{12} . Als nullte Näherung soll nun die Wechselwirkung der beiden Elektronen vernachlässigt werden. Der Hamiltonoperator des Systems lässt sich dann darstellen als Summe zweier unabhängiger Hamiltonoperatoren im Sinne der Betrachtungen von S. 272/273. Jedes Elektron hat dann seine eigene Schrödinger-Gleichung. Die Lösungen sind bekannt: Es sind die Eigenfunktionen für das Wasserstoffatom für die Kernladung Ze (S. 187-191)

| | Elektron 1 | Elektron 2 |
|----------------------------|--|--|
| Stationärer Zustand u | $u_a(\vec{r}_1)$ | $u_b(\vec{r}_2)$ |
| Beispiel für Quantenzahlen | n_a, l_a, m_a | n_b, l_b, m_b |
| Eigenwert der Energie | E_a | E_b |
| Schrödinger-Gleichung | $\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta u_a(\vec{r}_1) + [E_a - V(r_1)] u_a(\vec{r}_1) = 0$ | $\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta u_b(\vec{r}_2) + [E_b - V(r_2)] u_b(\vec{r}_2) = 0$ |

Die Produktwellenfunktionen $u(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = u_a(\vec{r}_1) u_b(\vec{r}_2)$ sind in dieser Näherung Lösungen der Schrödinger-Gleichung im sechsdimensionalen Konfigurationsraum x, y, z, x_2, y_2, z_2 , und zwar gehören sie zum Energieeigenwert $E = E_a + E_b$.

Die Forderung der Austauschsymmetrie der Wellenfunktionen.

Die Quantenmechanik beschäftigt sich nun mit Sachverhalten, die man grundsätzlich nachprüfen kann (S. 88/89). Die Unschärferelation verhindert, dass man die Bewegung eines Elektrons genau verfolgen kann. Als unmittelbare Konsequenz ergibt sich daraus, dass man die beiden Elektronen im betrachteten Atom nicht "auseinanderhalten", unterscheiden kann! Die mathematische Form der Wellenfunktion $u(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ muss diesem Umstande Rechnung tragen:

Bei Vertauschung der beiden Elektronen, d.h. der Indizes 1 und 2, darf sich $u^* u$ nicht ändern.

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 dieselbe Funktion der Variablen $x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2$ wie die Ausgangsfunktion, es sei denn, dass $n_a = n_b$, $l_a = l_b$ und $m_a = m_b$. Andererseits kann man sich leicht überzeugen, dass die Produktwellenfunktion mit den vertauschten Indizes (immer in der Näherung $V_{12} = 0$) auch eine Eigenfunktion des Hamiltonoperators ist und zum selben Energieeigenwert $E = E_a + E_b$ gehört wie die Ausgangsfunktion: Vor der Vertauschung ist $\Psi(1,2) = u_a(\vec{r}_1) \cdot u_b(\vec{r}_2) \cdot e^{-\frac{i}{\hbar}(E_a + E_b)t}$ und nach der Vertauschung ist $\Psi(2,1) = u_a(\vec{r}_2) u_b(\vec{r}_1) \cdot e^{-\frac{i}{\hbar}(E_a + E_b)t}$

Nach dem Hilfssatz auf S. 146 ist dann eine beliebige Linearkombination der beiden Produktwellenfunktionen $\Psi(1,2)$ und $\Psi(2,1)$ wieder eine Eigenfunktion des Hamiltonoperators, die zum Eigenwert $E = E_a + E_b$ gehört. Da der Exponentialfaktor $e^{-\frac{i}{\hbar}(E_a + E_b)t}$ von der Vertauschung nicht berührt wird, genügt es, den raumabhängigen Faktor von Ψ zu betrachten.

Folgende Linearkombinationen der Produktwellenfunktionen genügen der Forderung der Austauschsymmetrie:

$$u_a(\vec{r}_1) u_b(\vec{r}_2) + u_a(\vec{r}_2) u_b(\vec{r}_1) \quad \text{symmetrische Kombination}$$

$$u_a(\vec{r}_1) u_b(\vec{r}_2) - u_a(\vec{r}_2) u_b(\vec{r}_1) \quad \text{antisymmetrische Kombination}$$

Die symmetrische Kombination bleibt unverändert bei der Vertauschung der Indizes 1 und 2. (Man pflegt zu sagen: "bei der Vertauschung der beiden Teilchen"). Die antisymmetrische Kombination wechselt das Vorzeichen. $\Psi^* \Psi$ wird also bei beiden Kombinationen durch die Vertauschung nicht berührt. Beide erfüllen die Forderung der Austauschsymmetrie.

8.1.2. Allgemeinerer Formulierung der Austauschsymmetrie.

Die Forderung der Austauschsymmetrie muss natürlich auch im Falle wechschwingender Elektronen erfüllt sein; denn diese lassen sich genau so wenig unterscheiden wie unabhängige Elektronen. Allerdings kann man dann nicht mehr mit den im Abschnitt 8.1.1. benutzten Produktwellenfunktionen operieren. Es gibt aber auch im allgemeinen Fall symmetrische Wellenfunktionen (bleiben unverändert bei der Vertauschung zweier Elektronen) und antisymmetrische Wellenfunktionen (ändern das Vorzeichen bei der Vertauschung zweier Elektronen).

Schliesslich sind auch noch die Spinkoordinaten σ_1 und σ_2 in die Wellenfunktionen hineinzunehmen (S. 270-276). Die Gesamtwellenfunktion muss unter Einschluss der Spinkoordinaten entweder symmetrisch oder antisymmetrisch sein, wenn die Forderung der Austauschsymmetrie erfüllt sein soll.

8.2. Formulierungen des Pauli - Prinzips.

Im Falle von Systemen von Elektronen muss man eine antisymmetrische Wellenfunktion hinschreiben, damit die Theorie mit dem Experiment übereinstimmt.

Diese allgemeine und abstrakte Formulierung wird für den Anfänger sofort anschaulich, wenn man sie auf das Beispiel von zwei Elektronen anwendet, deren Wechschwingung vernachlässigt wird. Die antisymmetrische Kombination der Produktwellenfunktionen

$$u_a(\vec{r}_1, \sigma_1) u_b(\vec{r}_2, \sigma_2) - u_a(\vec{r}_2, \sigma_2) u_b(\vec{r}_1, \sigma_1)$$

verschwindet identisch, wenn u_a und u_b dieselbe Funktion darstellen, d. h. wenn die vier Quantenzahlen n_a, l_a, m_a, m_{s_a} des einen Elektrons mit den entsprechenden vier Quantenzahlen n_b, l_b, m_b, m_{s_b} des andern Elektrons übereinstimmen. Dies bedeutet, dass ein solcher Zustand des Systems der beiden Elektronen nicht vorkommt. Daraus ergibt sich folgende spezielle Formulierung des Pauli'schen Ausschlussprinzips:

Es kommt nicht vor, dass in einem Atom alle vier Quantenzahlen n, l, m, m_s eines Elektrons übereinstimmen mit den entsprechenden Quantenzahlen eines zweiten Elektrons.

Diese spezielle Formulierung ist nützlich bei qualitativen Betrachtungen, wenn die Wechselschwingung der Elektronen als kleine Störung aufgefasst werden kann. Sie hat damit enge Grenzen. Insbesondere muss man bedenken, dass das System zweier wechselschwingender Elektronen nicht durch die acht Quantenzahlen $n_a, l_a, m_a, m_{s_a}, n_b, l_b, m_b, m_{s_b}$ charakterisiert werden kann.

Allgemeine Regel zur Behandlung von Systemen gleicher Teilchen.

Bei Systemen von Teilchen mit halbzahligem Spin s ist eine Wellenfunktion zu nehmen, die antisymmetrisch ist bezüglich der Vertauschung zweier Teilchen.

Bei Systemen von Teilchen mit ganzzahligem Spin s ist eine Wellenfunktion zu nehmen, die symmetrisch ist bezüglich der Vertauschung zweier Teilchen.

Teilchen mit halbzahligem Spin werden Fermi-Teilchen genannt. Mehrere Elementarteilchen haben den Spin $s = \frac{1}{2}$, z.B. das Elektron, das Proton, das Neutron, Myonen, Was $s = \frac{1}{2}$

bedeutet, wurde am Beispiel des Elektrons erklärt (S. 264/265).

Die Verallgemeinerung auf höhere Spins ist trivial, wenn man vom magnetischen Moment absieht. Die Quantenzahl m_s kann alle halbzahlichen Werte annehmen von $-s$ bis $+s$. Es gibt viele Atomkerne mit halbzahlichen Spins zwischen $s = \frac{1}{2}$ und $s = \frac{9}{2}$. Atomkerne sind keine Elementarteilchen (mit Ausnahme des Protons). Sie haben eine innere Struktur.

Beispiele von Atomkernen mit halbzahligem Spin sind: ${}^3\text{He} (\frac{1}{2})$, ${}^7\text{Li} (\frac{3}{2})$, ${}^{10}\text{O} (\frac{5}{2})$, ${}^{45}\text{Sc} (\frac{7}{2})$, ${}^{203}\text{Tl} (\frac{1}{2})$, ${}^{209}\text{Bi} (\frac{9}{2})$.

Teilchen mit ganzzahligem Spin werden Bose-Teilchen genannt:

Unter den Elementarteilchen haben die Mesonen den Spin null. Man-

che Atomkerne haben ganzzahligem Spin zwischen 0 und 6:

${}^4\text{He} (0)$, $\text{D} (1)$, ${}^{10}\text{B} (3)$, ${}^{60}\text{V} (6)$, ${}^{234}\text{U} (0)$. Die Quantenzahl m_s

kann alle ganzzahlichen Werte annehmen von $-s$ bis $+s$.

8.3. Das periodische System der Elemente.

Mit Hilfe der speziellen Formulierung des Pauli-Prinzips auf S. 282 kann man eine erste Einsicht gewinnen in das periodische System der Elemente:

8.3.1. Die Elektronenzahl der Edelgas-Atome.

Die Ordnungszahlen der Edelgase sind durch folgende Zahlenreihe gegeben:

$$Z = 2 \left(\underbrace{1^2 + 2^2}_{\text{He} (2)} + \underbrace{2^2 + 2^2 + 3^2}_{\text{Ne} (10)} + \underbrace{3^2 + 3^2 + 4^2}_{\text{Ar} (18)} + \underbrace{4^2 + 4^2 + 5^2}_{\text{Kr} (36)} + \underbrace{5^2 + 5^2 + 6^2}_{\text{Xe} (54)} + \underbrace{6^2 + 6^2 + 7^2}_{\text{Rn} (86)} \right)$$

Diese Beziehung wurde schon im letzten Jahrhundert erkannt von Rydberg.

Da die Edelgase chemisch inert sind, deutet diese Zahlenreihe an, dass Konfigurationen von $2\lambda^2$ Elektronen möglicherweise besonders "stabil" sind. Man kann dies nun damit in Zusammenhang bringen, dass es für ein einzelnes Elektron zu einer gegebenen Hauptquantenzahl n n^2 verschiedene Eigenfunktionen $U_{n\ell m}$ (ℓ, ℓ, ℓ) gibt (S. 182) und — weil die Quantenzahl m_s des Elektrons zwei Werte $+\frac{1}{2}$ und $-\frac{1}{2}$ annehmen kann — $2n^2$ verschiedene Eigenfunktionen $U_{n\ell m m_s}$ im Sinne von S. 293/294.

Man könnte also versuchsweise annehmen, dass die Zahl λ mit der Hauptquantenzahl n zu identifizieren sei, und dass jeder Zustand $U_{n\ell m m_s}$ von einem einzigen Elektron besetzt sei, ganz im Sinne des Pauli-Prinzips. Diese Interpretation hat etwas Richtiges an sich. Da aber in der Zahlenreihe 2^2 und 3^2 je zweimal vorkommen, kann die Identifikation von λ mit n höchstens bis zum Neon stimmen.

Das Helium-Atom hat nach dieser Interpretation im Grundzustand zwei $1s$ Elektronen. Für beide ist $n=1$, also $\ell=0$ und $m=0$. Sie müssen sich daher in der Quantenzahl m_s unterscheiden, damit das Ausschluss-Prinzip erfüllt ist, d.h. für das eine Elektron ist $m_s = +\frac{1}{2}$ und für das andere $m_s = -\frac{1}{2}$. Zwei Elektronen, deren Zustände sich nur in der Spin-Quantenzahl m_s unterscheiden, nennt man gepaarte Elektronen. Wir müssen an dieser Stelle aber darauf aufmerksam machen, dass man damit noch weit von einem vollen Verständnis des Helium-Atoms entfernt ist (Vgl. S. 282).

Das Neon-Atom hat nach dieser Betrachtungsweise im Grundzustand folgende Elektronenkonfiguration:

$$\left. \begin{array}{l} \text{zwei } 1s \text{ Elektronen (gepaart)} \\ \text{zwei } 2s \text{ Elektronen (gepaart)} \\ \text{sechs } 2p \text{ Elektronen (3 Paare)} \end{array} \right\} \begin{array}{l} 2 \times 1^2 \\ 2 \times 2^2 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{zwei } 1s \text{ Elektronen (gepaart)} \\ \text{zwei } 2s \text{ Elektronen (gepaart)} \\ \text{sechs } 2p \text{ Elektronen (3 Paare)} \end{array}} \right\} 10 \text{ Elektronen}$$

Die allgemein akzeptierte Notation für diese Elektronenkonfiguration ist $1s^2 2s^2 2p^6$. Der obere Index gibt die Zahl der Elektronen im betreffen-

den Bahnzustand. Die Elektronen mit derselben Hauptquantenzahl n werden zu einer "Elektronenschale" zusammengefasst.

- $n = 1$ K-Schale
 $n = 2$ L-Schale
 $n = 3$ M-Schale , etc.

Beim Neon-Atom ist sowohl die K-Schale als auch die L-Schale vollständig gefüllt: Wegen $l_{\max} = n-1$ (S. 179) und dem Pauli-Prinzip sind keine weiteren Elektronen zugelassen. Tatsächlich ist diese Konfiguration in der Natur beim Neon realisiert.

Wenn es in diesem Stile weiter ginge, hätte das nächste Edelgas folgende Elektronenkonfiguration

| | | | | |
|-------------------------------|----------------|----------|---|---------------|
| zwei 1s-Elektronen (gepaart) | 2×1^2 | K-Schale | } | 28 Elektronen |
| zwei 2s-Elektronen (gepaart) | 2×2^2 | L-Schale | | |
| sechs 2p-Elektronen (3 Paare) | | | | |
| zwei 3s-Elektronen (gepaart) | 2×3^2 | M-Schale | | |
| sechs 3p-Elektronen (3 Paare) | | | | |
| zehn 3d-Elektronen (5 Paare) | | | | |

Wir wissen, dass dies nicht stimmt. Es gibt kein Edelgas mit $Z=28$. Argon hat nur 18 Elektronen. Das Pauli-Prinzip ist nicht etwa verletzt, sondern wir sind viel zu naiv vorgegangen: Beim "Einfüllen" der Elektronen in die Zustände U_{nlm} , haben wir die Energie der resultierenden Konfiguration gänzlich ausser Acht gelassen! Der Grundzustand muss der Konfiguration mit der niedrigsten Energie entsprechen. Wir haben fälschlicherweise stillschweigend angenommen, dass jede Elektronenschale mit der maximal möglichen Zahl von $2n^2$ gefüllt werde, und dass erst dann die weiter einzufüllenden Elektronen ihren Platz in der Schale $n+1$ einnehmen. Wir müssen also etwas tiefer schürfen:

8.3.2. Die Energie des Grundzustandes der Konfigurationen.

$Z = 1$, Wasserstoff, H.

Der Grundzustand ist $1s$ (S. 183). Die Energie, die aufgewendet werden muss, um das Elektron aus dem Grundzustand ins Unendliche zu transportieren beträgt $13,6 \text{ eV}$. Die Ionisationsenergie ist in diesem Spezialfall die Rydbergenergie.

$Z = 2$, Helium, He.

Im Grundzustand des He-Atoms sind beide Elektronen im $1s$ Zustand, wobei die Spins wegen des Pauli-Prinzips gepaart sind. Dieser Grundzustand ist nicht selbstverständlich: Es könnte doch sein, dass das zweite Elektron in einem Zustand mit $n=2$ wäre. Die Energie der Coulombwechselwirkung $V_{12} = +\frac{e^2}{r_{12}}$ zwischen den beiden Elektronen würde dadurch vermindert, da sie im Mittel weiter voneinander entfernt wären (s. Radialfunktionen auf S. 181). Diese Verminderung würde indessen zu teuer bezahlt, nämlich durch eine grosse Erhöhung der kinetischen und potentiellen Energie des zweiten Elektrons!

(Man könnte vielleicht auch fragen, ob die Energie der magnetischen Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen den Spinmomenten $\vec{\mu}$ der beiden Elektronen eine Rolle spielt: Das Feld des magnetischen Dipols $\vec{\mu}$ des einen Elektrons am Orte des zweiten Elektrons beträgt $\vec{B} = \frac{3(\vec{\mu} \cdot \vec{r}_{12})\vec{r}_{12} - r_{12}^2 \vec{\mu}}{r_{12}^5}$ (Elektrizitätslehre S. 242). Die daraus resultierende Zusatzenergie $-\vec{\mu} \cdot \vec{B}$ ist von der Grössenordnung μ^2/r_{12}^3 . Für μ ist nach S. 266 das Bohr'sche Magneton und für r_{12} etwa der Bohr'sche Radius einzusetzen. Man erhält rund $5 \times 10^{-4} \text{ eV}$. Dies ist sehr klein gegen die Coulombenergie $V_{12} = \frac{e^2}{r_{12}}$. Die magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen den Elektronen spielt also keine wichtige Rolle.)

Mehr als zwei Elektronen haben wegen des Ausschluss-Prinzips in der Schale $n=1$, der K-Schale, nicht Platz. Die Konfiguration $1s^2$ ist sehr stabil. He geht nicht gerne chemische Verbindungen ein. Die Energie, die man aufwenden muss, um eines der Elektronen ins Unendliche zu befördern und das zweite Elektron im Grundzustand $1s$ des resultierenden He^+ -Ions zurückzulassen, beträgt $24,6 \text{ eV}$. Ihre Berechnung erfordert eine quantitative Behandlung des Problems zweier wechselwirkender Elektronen und sprengt den Rahmen dieser Vorlesung. Leicht zu berechnen ist die Ionisationsenergie des He^+ -Ions: die Energie zur Abtrennung des einzigen Elektrons beträgt nach S. 181 $\frac{Z^2}{n^2}$ Rydberg-Einheiten. Mit $Z=2$ und $n=1$ sind dies $4 \times 13,6 \text{ eV} = 54,4 \text{ eV}$.

$Z=3$, Lithium, Li.

Li ist ein wasserstoffähnliches Atom. Es hat zwei Rumpfelektronen in der Konfiguration $1s^2$. Das dritte Elektron muss wegen dem Ausschlussprinzip in eine neue Schale eingefüllt werden. Die Analyse des Absorptionsspektrums zeigt, dass der Grundzustand des dritten Elektrons, des Leuchtelektrons, ein $2s$ -Zustand ist. Warum der Zustand $2p$ als Grundzustand nicht in Frage kommt, wurde auf S. 248 am analogen Fall des Na-Atoms diskutiert.

Eine sehr rohe Abschätzung der Ionisationsenergie ergibt sich auf dem folgenden Wege: Der Atomrumpf hat die resultierende Ladung $+e$. Wenn sich das Leuchtelektron im Grundzustand ganz außerhalb des Rumpfes aufhalten würde, wäre die Arbeit, die man aufwenden müsste, um es ins unendlich Ferne zu bringen, $\frac{1}{2} \text{ Rydberg-Einheiten}$, also $3,4 \text{ eV}$. Der experimentelle (spektroskopische) Wert ist $5,4 \text{ eV}$. Das $2s$ -Elektron hat eine nichtverschwindende Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Innern des Atomrumpfes und "sieht" deshalb eine grössere positive Ladung als $+e$.

$Z = 4$, Beryllium, Be.

Die Elektronenkonfiguration des Grundzustandes ist folgende

zwei $1s$ -Elektronen (gepaart) : gefüllte K -Schale.

zwei $2s$ -Elektronen (gepaart)

Die Arbeit, die aufgewendet werden muss, um eines der beiden $2s$ -Elektronen ins unendlich Ferne zu befördern, wobei das zweite $2s$ -Elektron im Grundzustand $2s$ sein soll, beträgt $9,3 \text{ eV}$. Beachte, dass diese Ionisationsenergie höher ist als bei Li. Dies hängt damit zusammen, dass zwei gepaarte s -Elektronen eine ziemlich "stabile" Konfiguration bilden, wie schon am Beispiel des Heliums gefunden wurde. Be ist trotzdem kein Edelgas.

 $Z = 5$, Bor, B.

Zur Konfiguration des Berylliums kommt noch ein $2p$ -Elektron hinzu. Die Ionisationsenergie beträgt $8,3 \text{ eV}$.

 $Z = 6$, Kohlenstoff, C.

Zur Konfiguration des Bors gesellt sich noch ein zweites $2p$ -Elektron. Damit stellt sich eine interessante Frage:

Wenn die beiden $2p$ -Elektronen im selben Bahnzustand sind, d.h. wenn ihre magnetischen Quantenzahlen m übereinstimmen, dann müssen sie nach dem Pauli Prinzip verschiedene Spinzahlen m_s haben, d.h. gepaart sein (vgl. He). Wenn sie jedoch verschiedene magnetische Quantenzahlen haben, dann können sie dieselbe Spinzahl m_s haben. Man spricht dann von "parallelen" Spins.

Der Grundzustand des C-Atoms entspricht der zweiten Möglichkeit. Dies wird plausibel, wenn man die auf S. 189 skizzierten Ladungsverteilungen betrachtet. Wählt man z.B. für das eine Elektron $m=0$ und für das andere $m=+1$, dann ist ihr mittlerer Abstand grösser,

als wenn beide entweder im Zustand $m = 0$ oder beide im Zustand $m = +1$ wären. Die Coulombenergie ihrer Wechselwirkung wird dadurch vermindert.

Wir sind hier in der Vereinfachung an die Grenze des Erlaubten gegangen! Insbesondere haben wir uns um die Frage herumgedrückt, ob die Spins im diskutierten Falle parallel sein müssen. Es ist notwendig, hier auf die Bemerkung auf S. 282 zu verweisen: Man kommt um eine tiefere Behandlung des Zweielektronenproblems nicht herum.

Das Kohlenstoff-Atom liefert uns ein Beispiel für die erste Hund'sche Regel. Auf der Stufe des provisorischen Verständnisses, das wir in dieser Einführungsverlesung anbieten können, kann man diese Regel wie folgt formulieren:

Elektronen mit gleicher Bahnquantenzahl l , die sich auf die verschiedenen magnetischen Subzustände m verteilen ($-l \leq m \leq +l$) ordnen sich im Grundzustand so an, dass die maximal mögliche Zahl paralleler Spins resultiert.

dies ist eine Regel und kein Naturgesetz. Sie gilt z.B. nicht für ein System von zwei Elektronen, wie das Beispiel des He-Atoms zeigt (S. 286).

$Z = 7$, Stickstoff, N.

Die drei $2p$ -Elektronen sind in verschiedenen magnetischen Subzuständen m und haben parallele Spins, wie es der ersten Hund'schen Regel entspricht.

$Z = 8$, Sauerstoff, O.

Die Konfiguration des Grundzustandes ist $1s^2 2s^2 2p^4$. Da p -Zustände nur 3-fach entartet sind (S. 182) müssen gepaarte $2p$ -Elektronen auftreten. Die Ionisationsenergie beträgt $13,6 \text{ eV}$. Sie ist kleiner als bei N ($14,5 \text{ eV}$), was mit der Coulombabstossung der $2p$ -Elektronen in gleichen magnetischen Bahn-Subzuständen zusammenhängt.

Z = 11, Natrium, Na.

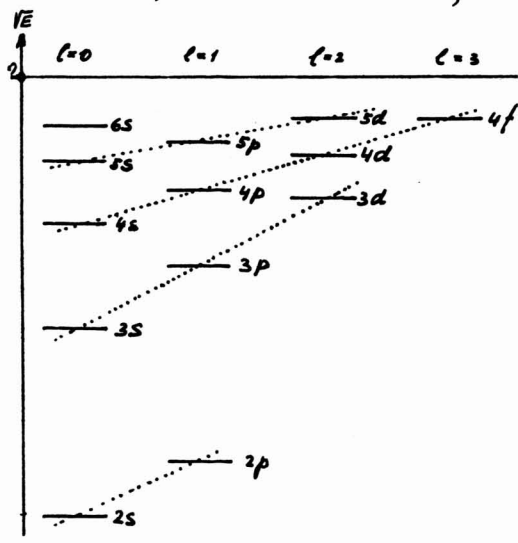
Der Rumpf hat die Konfiguration von Ne (vgl. S. 245, 284). Das elfte Elektron muss wegen des Pauli-Prinzips in einer neuen Schale eingefüllt werden. Es ist das früher diskutierte Leichtelektron dieses wasserstoffähnlichen Atoms.

Natrium bis Argon:

Die M-Schale wird vorerst in analoger Weise aufgefüllt wie die L-Schale, bis man beim Argon mit der Konfiguration $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ angelangt ist. Diese Konfiguration ist ganz ähnlich wie diejenige des Neons. Argon ist deshalb auch ein Edelgas, obwohl die M-Schale nicht vollständig aufgefüllt ist. (Gemäss dem Pauli-Prinzip hätten noch 10 3d-Elektronen in der M-Schale Platz.) Mit Ausnahme des Heliums haben alle Edelgase in der äussersten Schale zwei ns- und sechs np-Elektronen.

Z = 19, Kalium, K.

Kalium ist ein wasserstoffähnliches Atom, dessen Rumpf die Argon-Konfiguration aufweist. Der Grundzustand des neunzehnten Elektrons, des Leichtelektrons, ist 4s. Es lohnt sich, darüber



nachzudenken, warum der Grundzustand des Leichtelektrons 4s und nicht 3d ist. Die Gründe wurden bei der Diskussion der Energieeigenwerte des Leichtelektrons wasserstoffähnlicher Atome (S. 247/248) gegeben: Das elektrostatische Feld, das von der Ladungsverteilung des Rumpfes erzeugt wird, ist so beschaffen, dass die Eigenwerte der Energie eines zu-

sätzlichen Elektrons bei gegebener Hauptquantenzahl n mit steigender Quantenzahl l zunehmen, wie in der obigen Skizze (die aus den Feynman-Lectures stammt) illustriert ist.

Man darf sich aber nicht der Illusion hingeben, dass man auf Grund solcher einfacher Betrachtungen die Konfigurationen der Grundzustände aller Atome verstehen könne. Im Vielelektronen-Systemen sind die energetischen Verhältnisse nicht so leicht zu überblicken wie beim Leichtelektron wasserstoffähnlicher Atome.

| Z | Element | K-Schale | L-Schale | | M-Schale | | | N-Schale | | | | | |
|----|---------------|----------|----------|----|----------|----|----|----------|----|----|----|----|--|
| | | | 1s | 2s | 2p | 3s | 3p | 3d | 4s | 4p | 4d | 4f | |
| 1 | Wasserstoff H | 1 | | | | | | | | | | | |
| 2 | Helium He | 2 | | | | | | | | | | | |
| 3 | Lithium Li | 2 | 1 | | | | | | | | | | |
| 4 | Beryllium Be | 2 | 2 | | | | | | | | | | |
| 5 | Bor B | 2 | 2 | 1 | | | | | | | | | |
| 6 | Kohlenstoff C | 2 | 2 | 2 | | | | | | | | | |
| 7 | Stickstoff N | 2 | 2 | 3 | | | | | | | | | |
| 8 | Sauerstoff O | 2 | 2 | 4 | | | | | | | | | |
| 9 | Fluor F | 2 | 2 | 5 | | | | | | | | | |
| 10 | Neon Ne | 2 | 2 | 6 | | | | | | | | | |
| 11 | Natrium Na | 2 | 2 | 6 | 1 | | | | | | | | |
| 12 | Magnesium Mg | 2 | 2 | 6 | 2 | | | | | | | | |
| 13 | Aluminium Al | 2 | 2 | 6 | 2 | 1 | | | | | | | |
| 14 | Silizium Si | 2 | 2 | 6 | 2 | 2 | | | | | | | |
| 15 | Phosphor P | 2 | 2 | 6 | 2 | 3 | | | | | | | |
| 16 | Schwefel S | 2 | 2 | 6 | 2 | 4 | | | | | | | |
| 17 | Chlor Cl | 2 | 2 | 6 | 2 | 5 | | | | | | | |
| 18 | Argon Ar | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | | | | | | | |
| 19 | Kalium K | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | | | | 1 | | | |
| 20 | Kalzium Ca | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | | | | | 2 | | |
| 21 | Scandium Sc | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 1 | | | | 2 | | |
| 22 | Titan Ti | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 2 | | | | 2 | | |
| 23 | Vanadium V | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 3 | | | | 2 | | |
| 24 | Chrom Cr | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 5 | | | | 1 | | |
| 25 | Mangan Mn | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 5 | | | | 2 | | |
| 26 | Eisen Fe | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 6 | | | | 2 | | |
| 27 | Kobalt Co | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 7 | | | | 2 | | |
| 28 | Nickel Ni | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 8 | | | | 2 | | |
| 29 | Kupfer Cu | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 10 | | | | 1 | | |
| 30 | Zink Zn | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 10 | | | | 2 | | |
| 31 | Gallium Ga | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 10 | | | 2 | 1 | | |
| 32 | Germanium Ge | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 10 | | | 2 | 2 | | |

| Z | K-, L- M- Schale voll | | N- Schale | | | | O- Schale | | | | | 6s | |
|----|--------------------------|----|-----------|----|----|-----|-----------|----|----|-----|----|----|-----|
| | | | 4s | 4p | 4d | 4f | 5s | 5p | 5d | 5f | 5g | | |
| 33 | Arsen | As | 2 | 3 | | | | | | | | | |
| 34 | Selen | Se | 2 | 4 | | | | | | | | | |
| 35 | Brom | Br | 2 | 5 | | | | | | | | | |
| 36 | Krypton | Kr | 2 | 6 | | | | | | | | | |
| 37 | Rubidium | Rb | 2 | 6 | | | | 1 | | | | | |
| 38 | Strontium | Sr | 2 | 6 | | | | 2 | | | | | |
| 39 | Yttrium | Y | 2 | 6 | 1 | | | 2 | | | | | |
| 40 | Zirkon | Zr | 2 | 6 | 2 | | | 2 | | | | | |
| 41 | Niob | Nb | 2 | 6 | 4 | | | 1 | | | | | |
| 42 | Molybdän | Mo | 2 | 6 | 5 | | | 1 | | | | | |
| 43 | Technetium | Tc | 2 | 6 | 5 | | | 2 | | | | | |
| 44 | Ruthenium | Ru | 2 | 6 | 7 | | | 1 | | | | | |
| 45 | Rhodium | Rh | 2 | 6 | 8 | | | 1 | | | | | |
| 46 | Palladium | Pd | 2 | 6 | 10 | | | | | | | | |
| 47 | Silber | Ag | 2 | 6 | 10 | | | 1 | | | | | |
| 48 | Cadmium | Cd | 2 | 6 | 10 | | | 2 | | | | | |
| 49 | Indium | In | 2 | 6 | 10 | | | 2 | 1 | | | | |
| 50 | Zinn | Sn | 2 | 6 | 10 | | | 2 | 2 | | | | |
| 51 | Antimon | Sb | 2 | 6 | 10 | | | 2 | 3 | | | | |
| 52 | Tellur | Te | 2 | 6 | 10 | | | 2 | 4 | | | | |
| 53 | Jod | I | 2 | 6 | 10 | | | 2 | 5 | | | | |
| 54 | Xenon | Xe | 2 | 6 | 10 | | | 2 | 6 | | | | |
| 55 | Cäsium | Cs | 2 | 6 | 10 | | | 2 | 6 | | | | 1 |
| 56 | Barium | Ba | 2 | 6 | 10 | | | 2 | 6 | | | | 2 |
| 57 | Lanthan | La | 2 | 6 | 10 | | | 2 | 6 | 1 | | | 2 |
| 58 | Cer | Ce | 2 | 6 | 10 | 1 | | 2 | 6 | 1 | | | 2 |
| 59 | Praseodym | Pr | 2 | 6 | 10 | 3 | | 2 | 6 | | | | 2 |
| 60 | Neodym | Nd | 2 | 6 | 10 | 4 | | 2 | 6 | | | | 2 |
| 61 | Promethium | Pm | 2 | 6 | 10 | 5 | | 2 | 6 | (0) | | | (2) |
| 62 | Samarium | Sm | 2 | 6 | 10 | 6 | | 2 | 6 | | | | 2 |
| 63 | Europium | Eu | 2 | 6 | 10 | (7) | | 2 | 6 | | | | (2) |
| 64 | Gadolinium | Gd | 2 | 6 | 10 | 7 | | 2 | 6 | (1) | | | (2) |

seltene Erden