

---

# Physik IV

Atome, Moleküle, Wärmestatistik

---

**Vorlesungsskript zur Vorlesung im SS 2003**

Prof. Dr. Rudolf Gross

Walther-Meissner-Institut

Bayerische Akademie der Wissenschaften

und

Lehrstuhl für Technische Physik (E23)

Technische Universität München

Walther-Meissner-Strasse 8

D-85748 Garching

Rudolf.Gross@wmi.badw.de



# Inhaltsverzeichnis

<b>Vorwort</b>	<b>xiii</b>
<b>I Physik der Atome und Moleküle</b>	<b>1</b>
<b>1 Einführung in die Quantenphysik</b>	<b>3</b>
1.1 Der Welle-Teilchen Dualismus . . . . .	4
1.1.1 Dualismus des Lichtes . . . . .	4
1.1.2 Dualismus der Materie . . . . .	6
1.2 Materiewellen und Wellenfunktionen . . . . .	10
1.2.1 Wellenpakete . . . . .	11
1.2.2 Die Heisenbergsche Unschärferelation . . . . .	13
1.2.3 Messprozess und Observable . . . . .	17
1.2.4 Dispersion von Materiewellen . . . . .	17
1.2.5 Gegenüberstellung Quantenphysik – klassische Physik . . . . .	19
1.3 Grundlagen der Quantenmechanik . . . . .	22
1.3.1 Schrödinger-Gleichung und Materiewellen . . . . .	22
1.3.2 Operatoren . . . . .	29
1.3.3 Erwartungswerte . . . . .	33
1.3.4 Eigenwerte und Eigenfunktionen . . . . .	34
1.3.5 Zulässige Operatoren . . . . .	36
1.3.6 Vertiefungsthema: Quantenmechanische Bewegungsgleichung . . . . .	37
1.3.7 Vertiefungsthema: Vertauschungsrelationen und Heisenbergsche Unschärferelation . . . . .	38
1.3.8 Anwendungen . . . . .	40
1.4 Ununterscheidbarkeit . . . . .	41
1.5 Fermionen und Bosonen . . . . .	45

1.5.1	Der Spin von Quantenteilchen . . . . .	45
1.5.2	Quantenteilchen mit ganz- und halbzahligem Spin . . . . .	46
1.6	Austauschsymmetrie und Pauli-Verbot . . . . .	48
1.6.1	Die Austauschsymmetrie . . . . .	48
1.6.2	Das Pauli-Verbot . . . . .	50
1.7	Vertiefungsthema: Zur Axiomatik der Quantenmechanik . . . . .	52
<b>2</b>	<b>Aufbau der Atome</b>	<b>57</b>
2.1	Historisches . . . . .	58
2.2	Experimenteller Nachweis der Existenz von Atomen . . . . .	59
2.3	Größe, Masse und elektrischer Aufbau von Atomen . . . . .	63
2.3.1	Größe von Atomen . . . . .	63
2.3.2	Der elektrische Aufbau von Atomen . . . . .	64
2.3.3	Bestimmung der Atommasse . . . . .	65
2.4	Die Struktur von Atomen . . . . .	69
2.4.1	Geschichtliche Entwicklung . . . . .	69
2.4.2	Grundlagen zu Streuexperimenten . . . . .	71
<b>3</b>	<b>Das Einelektronenatom</b>	<b>81</b>
3.1	Experimentelle Grundlagen . . . . .	82
3.1.1	Spektralanalyse . . . . .	82
3.1.2	Anregung von Atomen . . . . .	83
3.1.3	Das Spektrum des Wasserstoffs . . . . .	84
3.2	Das Bohrsche Atommodell . . . . .	88
3.3	Die Schrödinger-Gleichung für Einelektronenatome . . . . .	94
3.3.1	Schwerpunkt- und Relativbewegung . . . . .	94
3.3.2	Teilchen im kugelsymmetrischen Potenzial . . . . .	96
3.3.3	Winkelabhängigkeit . . . . .	98
3.3.4	Der Drehimpuls . . . . .	106
3.3.5	Die Radialabhängigkeit . . . . .	113
3.3.6	Quantenzahlen . . . . .	119
3.3.7	Aufenthaltswahrscheinlichkeiten . . . . .	122
3.4	Der Elektronenspin . . . . .	125
3.4.1	Experimentelle Fakten . . . . .	125
3.4.2	Vertiefungsthema: Theoretische Beschreibung des Spins . . . . .	127

<b>4</b>	<b>Das Wasserstoffatom</b>	<b>135</b>
4.1	Experimentelle Befunde . . . . .	136
4.2	Relativistische Korrektur der Energieniveaus . . . . .	137
4.3	Die Spin-Bahn-Kopplung: Feinstruktur . . . . .	139
4.3.1	Der Spin-Bahn-Kopplungsterm . . . . .	139
4.3.2	Der Gesamtdrehimpuls . . . . .	141
4.3.3	Energieniveaus des Wasserstoffatoms bei Spin-Bahn-Kopplung . . . . .	143
4.3.4	Die Feinstruktur beim Wasserstoffatom . . . . .	145
4.4	Die Lamb-Shift . . . . .	148
4.5	Die Hyperfeinstruktur . . . . .	154
4.6	Das Wasserstoffatom im Magnetfeld: Normaler Zeeman-Effekt . . . . .	159
4.6.1	Klassisches Teilchen im Magnetfeld . . . . .	159
4.6.2	Vertiefungsthema: Quantenmechanische Beschreibung . . . . .	165
4.7	Anomaler Zeeman- und Paschen-Back-Effekt . . . . .	168
4.7.1	Der anomale Zeeman-Effekt . . . . .	168
4.7.2	Der Paschen-Back-Effekt . . . . .	172
4.8	Der Stark-Effekt . . . . .	175
4.9	Vollständiges Termschema des Wasserstoffatoms . . . . .	176
4.10	Vertiefungsthemen . . . . .	178
4.10.1	Das Modell des Elektrons . . . . .	178
4.10.2	Vertiefungsthema: Das Korrespondenzprinzip . . . . .	180
<b>5</b>	<b>Wasserstoffähnliche Systeme</b>	<b>185</b>
5.1	$\text{He}^+$ , $\text{Li}^{++}$ und $\text{Be}^{+++}$ . . . . .	186
5.2	Die schweren Wasserstoffisotope . . . . .	187
5.3	Rydbergatome . . . . .	188
5.4	Exotische Atome . . . . .	191
5.4.1	Myonische Atome . . . . .	191
5.4.2	Anti-Wasserstoff . . . . .	193
5.4.3	Positronium . . . . .	194
5.5	Quarkonium . . . . .	196
5.6	Exzitonen . . . . .	196

<b>6</b>	<b>Übergänge zwischen Energieniveaus</b>	<b>199</b>
6.1	Übergangswahrscheinlichkeiten . . . . .	200
6.1.1	Spontane und stimulierte Übergänge . . . . .	200
6.2	Lebensdauer angeregter Zustände . . . . .	205
6.3	Linienbreiten von Spektrallinien . . . . .	208
6.3.1	Natürliche Linienbreite . . . . .	209
6.3.2	Dopplerverbreiterung . . . . .	211
6.3.3	Stoßverbreiterung . . . . .	213
6.4	Übergangsmatrixelemente . . . . .	217
6.4.1	Parität . . . . .	219
6.4.2	Auswahlregeln . . . . .	221
6.4.3	Auswahlregeln für die Bahndrehimpulsquantenzahl – Paritätsauswahlregeln . . .	222
6.4.4	Auswahlregeln für die magnetische Quantenzahl . . . . .	223
6.4.5	Auswahlregeln für die Spinquantenzahl . . . . .	227
6.4.6	Stärke des Dipolübergangs . . . . .	228
6.4.7	Vertiefungsthema: Multipol-Übergänge höherer Ordnung . . . . .	232
6.4.8	Vertiefungsthema: Zwei-Photonen-Übergänge . . . . .	232
6.4.9	Vertiefungsthema: Spektrales Lochbrennen . . . . .	234
<b>7</b>	<b>Mehrelektronenatome</b>	<b>237</b>
7.1	Das Heliumatom . . . . .	238
7.1.1	Die Zentralfeldnäherung . . . . .	239
7.1.2	Symmetrie der Wellenfunktion . . . . .	243
7.2	Numerische Methoden und Näherungsverfahren . . . . .	249
7.2.1	Das Modell unabhängiger Elektronen . . . . .	249
7.2.2	Das Hartree-Verfahren . . . . .	250
7.3	Der Gesamtdrehimpuls . . . . .	252
7.3.1	Die <b>L-S</b> - oder Russel-Saunders-Kopplung . . . . .	252
7.3.2	Die <b>j-j</b> -Kopplung . . . . .	253
7.3.3	Termschema bei L-S-Kopplung . . . . .	255
7.3.4	Beispiele für Drehimpulskopplungen und Termschemata . . . . .	256
7.4	Der Grundzustand des Vielelektronenatoms – Hundzsche Regeln . . . . .	258

7.5	Vertiefungsthema: Atomarer Magnetismus . . . . .	261
7.6	Die Elektronenstruktur von Vielelektronenatomen . . . . .	262
7.6.1	Schalen und Unterschalen . . . . .	263
7.6.2	Aufbau der Atomhülle mit zunehmender Kernladungszahl . . . . .	265
7.6.3	Das Periodensystem der Elemente . . . . .	270
7.7	Spektren der Mehrelektronenatomen . . . . .	273
7.7.1	Termschema des Heliumatoms . . . . .	273
7.7.2	Alkalimetalle . . . . .	275
7.7.3	Erdalkalimetalle . . . . .	278
<b>8</b>	<b>Angeregte Atomzustände</b>	<b>281</b>
8.1	Einfachanregungen . . . . .	283
8.1.1	Anregung und Rekombination durch Stoßprozesse . . . . .	284
8.2	Komplexere Anregungsprozesse . . . . .	286
8.2.1	Anregung mehrerer Elektronen – Autoionisation . . . . .	286
8.2.2	Innerschalenanregungen . . . . .	287
8.3	Röntgenstrahlung . . . . .	289
8.3.1	Erzeugung von Röntgenstrahlung . . . . .	290
8.3.2	Das Röntgenspektrum . . . . .	292
8.3.3	Die Feinstruktur der Röntgenlinien . . . . .	301
8.3.4	Vertiefungsthema: Streuung und Absorption von Röntgenstrahlung . . . . .	303
8.3.5	Vertiefungsthema: Röntgenfluoreszenz . . . . .	307
8.3.6	Vertiefungsthema: Monochromatisierung von Röntgenstrahlung . . . . .	308
<b>9</b>	<b>Moleküle</b>	<b>313</b>
9.1	Das Einelektronen-Molekül — $H_2^+$ -Molekülion . . . . .	316
9.1.1	Die Schrödinger-Gleichung des Einelektronenmoleküls . . . . .	316
9.1.2	Die adiabatische Näherung . . . . .	317
9.1.3	Lösung der elektronischen Wellengleichung . . . . .	318
9.2	Das Vielelektronen-Molekül — $H_2$ -Molekül . . . . .	328
9.2.1	Die Molekülorbitalnäherung . . . . .	328
9.2.2	Die Heitler-London Näherung . . . . .	330

9.2.3	Vergleich der Näherungen . . . . .	332
9.3	Elektronische Zustände zweiatomiger Moleküle . . . . .	335
9.3.1	Symmetrieeigenschaften . . . . .	336
9.3.2	Elektronenkonfiguration und spektroskopische Symbole . . . . .	336
9.3.3	Valenzelektronen . . . . .	339
9.3.4	Vertiefungsthema: Excimere . . . . .	339
9.4	Die Molekülbindung . . . . .	341
9.5	Die Kernbewegung . . . . .	345
9.5.1	Der starre Rotator . . . . .	346
9.5.2	Molekülschwingungen . . . . .	348
9.6	Hybridisierung . . . . .	353
9.6.1	Das Wassermolekül . . . . .	353
9.6.2	sp-, sp <sup>2</sup> - und sp <sup>3</sup> -Hybridisierung . . . . .	354
<b>II</b>	<b>Wärme-statistik</b>	<b>363</b>
<b>10</b>	<b>Grundlagen der Wärmelehre</b>	<b>367</b>
10.1	Systeme, Phasen und Gleichgewicht . . . . .	368
10.1.1	Systeme . . . . .	368
10.1.2	Phasen . . . . .	368
10.1.3	Gleichgewicht . . . . .	369
10.2	Zustandsgrößen . . . . .	371
10.2.1	Definitionen . . . . .	371
10.2.2	Die Temperatur . . . . .	373
10.2.3	Der Druck . . . . .	373
10.2.4	Teilchenzahl, Stoffmenge und Avogadrozahl . . . . .	374
10.2.5	Die Entropie . . . . .	375
10.3	Die thermodynamischen Potenziale . . . . .	376
10.3.1	Prinzip der maximalen Entropie und minimalen Energie . . . . .	376
10.3.2	Innere Energie als Potenzial . . . . .	376
10.3.3	Entropie als thermodynamisches Potenzial . . . . .	377
10.3.4	Die freie Energie oder das Helmholtz-Potenzial . . . . .	377
10.3.5	Die Enthalpie . . . . .	378

10.3.6	Die freie Enthalpie oder das Gibbsche Potenzial . . . . .	379
10.3.7	Die Maxwell-Relationen . . . . .	380
10.3.8	Thermodynamische Stabilität . . . . .	381
10.4	Die kinetische Gastheorie . . . . .	383
10.4.1	Druck und Temperatur . . . . .	383
10.4.2	Die Maxwell-Boltzmann-Verteilung . . . . .	384
10.4.3	Freiheitsgrade . . . . .	385
10.4.4	Der Gleichverteilungssatz . . . . .	386
10.5	Energieformen, Zustandsänderungen und Hauptsätze . . . . .	387
10.5.1	Energieformen . . . . .	387
10.5.2	Energieumwandlung . . . . .	390
10.5.3	Die Wärmekapazität . . . . .	391
10.5.4	Zustandsänderungen . . . . .	392
10.5.5	Die thermodynamischen Hauptsätze . . . . .	397
<b>11</b>	<b>Statistische Beschreibung</b>	<b>401</b>
11.1	Grundbegriffe der Statistik . . . . .	404
11.1.1	Wahrscheinlichkeiten . . . . .	404
11.1.2	Mittelwert, Mittelwert der Abweichung, Schwankung . . . . .	406
11.2	Phasenraum und Verteilungen . . . . .	408
11.2.1	Mikro- und Makrozustände . . . . .	408
11.2.2	Der Phasenraum . . . . .	408
11.2.3	Verteilungen . . . . .	409
11.3	Das Spin-1/2 System . . . . .	412
11.3.1	Die Magnetisierung . . . . .	413
11.3.2	Entartung der Zustände . . . . .	414
11.3.3	Statistische Eigenschaften der Magnetisierung . . . . .	416
11.3.4	Die Gauß-Verteilung für große N . . . . .	418
11.3.5	Die Energie des Spin-1/2-Systems . . . . .	419
11.4	Grundlegende Annahmen der Wärmephysik . . . . .	421
11.4.1	Zeitmittel und Scharmittel . . . . .	423
11.5	Systeme in thermischem Kontakt . . . . .	426
11.6	Entropie, Temperatur und chemisches Potenzial . . . . .	433
11.6.1	Entropie . . . . .	433

11.6.2	Statistische Definition der Temperatur . . . . .	435
11.6.3	Statistische Definition des chemischen Potentials . . . . .	435
11.6.4	Der 3. Hauptsatz . . . . .	436
11.6.5	Der 2. Hauptsatz . . . . .	436
11.6.6	Wärmefluss . . . . .	437
11.6.7	Teilchenfluss . . . . .	438
11.6.8	Zusammenhang zwischen statistischen und thermodynamischen Größen . . . . .	438
11.7	Der Zeitpfeil . . . . .	442
11.8	Magnetische Kühlung . . . . .	443
<b>12</b>	<b>Verteilungsfunktionen</b>	<b>449</b>
12.1	Repräsentative Ensembles . . . . .	450
12.1.1	Abgeschlossenes System . . . . .	450
12.1.2	System in Kontakt mit einem Wärmereservoir . . . . .	451
12.1.3	System in Kontakt mit einem Wärme- und Teilchenreservoir . . . . .	451
12.2	Gibbs- und Boltzmann-Faktoren . . . . .	452
12.2.1	Der Gibbs-Faktor . . . . .	454
12.2.2	Der Boltzmann-Faktor . . . . .	454
12.3	Zustandssummen und Mittelwerte . . . . .	457
12.3.1	Große Zustandssumme . . . . .	457
12.3.2	Mittelwerte . . . . .	457
12.3.3	Zustandssumme . . . . .	459
12.3.4	Verteilungsfunktionen und ihre Eigenschaften . . . . .	462
12.4	Anwendungen der Verteilungsfunktionen . . . . .	464
12.4.1	Das ideale einatomige Gas . . . . .	464
12.4.2	Gültigkeit der klassischen Näherung . . . . .	467
12.4.3	Vertiefungsthema: Der Gleichverteilungssatz . . . . .	469
12.5	Die Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung . . . . .	472
12.5.1	Verteilung des Geschwindigkeitsbetrages . . . . .	474
12.5.2	Verteilung einer Geschwindigkeitskomponente . . . . .	477
12.5.3	Vertiefungsthema: Die barometrische Höhenformel . . . . .	479
12.5.4	Vertiefungsthema: Thermalisierung . . . . .	480

<b>13 Quantenstatistik</b>	<b>487</b>
13.1 Identische Teilchen . . . . .	488
13.1.1 Klassischer Fall: Maxwell-Boltzmann-Statistik . . . . .	488
13.1.2 Quantenmechanischer Fall . . . . .	488
13.2 Die quantenmechanischen Verteilungsfunktionen . . . . .	491
13.2.1 Quantenstatistische Beschreibung . . . . .	491
13.2.2 Photonen-Statistik . . . . .	494
13.2.3 Die Fermi-Dirac-Statistik . . . . .	495
13.2.4 Die Bose-Einstein-Statistik . . . . .	498
13.2.5 Quantenstatistik im klassischen Grenzfall . . . . .	500
13.3 Die Zustandsdichte . . . . .	503
13.3.1 Vertiefungsthema: Das freie Elektronengas . . . . .	506
13.3.2 Das Photonengas . . . . .	510
13.4 Vertiefungsthema: Die Bose-Einstein Kondensation . . . . .	513
13.4.1 Historische Entwicklung . . . . .	513
13.4.2 Temperatur der Bose-Einstein Kondensation . . . . .	514
13.4.3 Realisierung eines Bose-Einstein Kondensats . . . . .	520
13.4.4 Beobachtung der Bose-Einstein Kondensation . . . . .	525
13.4.5 Atomlaser und Kohärenz . . . . .	526
 <b>III Anhang</b>	 <b>531</b>
A Rutherfordsche Streuformel . . . . .	533
B Krummlinige Koordinaten . . . . .	538
C $\hat{L}_i, \hat{L}^2$ in Kugelkoordinaten . . . . .	544
D Vertauschungsrelationen $\hat{L}_i, \hat{L}^2$ . . . . .	546
E Heliumatom . . . . .	548
E.1 Korrigierte Ionisierungsenergie . . . . .	551
F Potenzialkurve für das $\text{H}_2^+$ -Molekül . . . . .	553
G Literatur . . . . .	557
H SI-Einheiten . . . . .	559
H.1 Geschichte des SI Systems . . . . .	559
H.2 Die SI Basiseinheiten . . . . .	561

H.3	Einige von den SI Einheiten abgeleitete Einheiten . . . . .	562
H.4	Vorsätze . . . . .	564
H.5	Abgeleitete Einheiten und Umrechnungsfaktoren . . . . .	565
I	Physikalische Konstanten . . . . .	569

# Vorwort

Das vorliegende Skript richtet sich an Studierende des 4. Semesters des Experimentalphysikkurses Physik I bis IV an der Technischen Universität München. Mit dem behandelten Stoff wird der Zyklus der Grundvorlesungen zur Experimentalphysik abgeschlossen. Der Zyklus beginnt mit der Behandlung der klassischen Physik (klassische Mechanik: Physik I; klassische Elektrodynamik: Physik II). Im Rahmen der Physik I wird dabei auch eine phänomenologische Behandlung der Wärmelehre gegeben. Im Rahmen der Physik III wird dann bei der Diskussion der Optik eine Einführung in die Quantenphysik gegeben. Diese Einführung in die Welt der Quantenphänomene ist eine wesentliche Voraussetzung für das Verständnis des Stoffes von Physik IV. Die im Rahmen der Physik IV diskutierte Atom- und Molekülphysik kann nämlich nicht mit den in Physik I und II behandelten Gesetzen der klassischen Physik beschrieben werden, sondern bedarf einer quantenmechanischen Behandlung. Allerdings ist die strenge quantenmechanische Behandlung der Atom- und Molekülphysik sicherlich der entsprechenden Theorievorlesung vorbehalten. Wir werden deshalb an einigen Stellen gezwungen sein, semi-quantitative Modelle zu benutzen, um einige Sachverhalte anschaulich zu erklären. Dies mag einerseits unbefriedigend erscheinen, da Physikstudenten an rigorose, logisch aufgebaute Erklärungen gewohnt sind. Andererseits ist der Nutzen der verwendeten anschaulichen Modellvorstellungen nicht zu unterschätzen. Die physikalische Intuition vieler großer Physiker basierte letztendlich auf solchen semi-quantitativen Modellen. Die historische Entwicklung in der Physik verlief in vielen Fällen zunächst über die Entwicklung von anschaulichen Verfahrensregeln, die dann erst später theoretisch exakt begründet wurden. Zusätzlich zur Atom- und Molekülphysik wird im Rahmen von Physik IV auch eine Behandlung der Grundzüge der Kernphysik und der statistischen Wärmephysik gegeben, wobei bei letzterer die Quantenstatistik stark betont werden soll. Dieser Teil baut auf der phänomenologischen Behandlung der Wärmelehre in Physik I auf.

Der erste Teil des Grundkurses Physik IV befasst sich mit der Atom- und Molekülphysik. Die Physik von Atomen und Molekülen ist ein zentrales Element der modernen Naturwissenschaften. Sie ist Ausgangspunkt der Chemie und unerlässlich für das Verständnis der Lebenswissenschaften ("Life Sciences"). Ebenso sind die moderne Materialforschung, Mikroelektronik, Nanotechnologie, Biotechnologie, Lebensmittelforschung, Pharmazie und Medizin, um nur einige wenige Beispiele zu nennen, ohne ein grundlegendes Verständnis der Atome und Moleküle undenkbar. Die Beschäftigung mit der Physik der Atome und Moleküle ist deshalb von fundamentaler Bedeutung. Desweiteren liefert die Atom- und Molekülphysik methodisch einen ausgezeichneten Zugang zur quantenmechanischen Denkweise. Wir haben uns bereits im Rahmen der Physik III bei der Einführung in die Quantenphysik die wesentlichen konzeptionellen Grundlagen für das Verständnis der Atome und Moleküle erarbeitet. Es geht uns nun darum, diese Grundlagen weiter zu vertiefen und konkret zur Beschreibung der Eigenschaften von Atomen und Molekülen anzuwenden. Es sei bereits hier darauf hingewiesen, dass die Atomphysik ein so umfangreiches und aktuelles Forschungsgebiet ist, dass sie im Rahmen des 4. Teils des Grundkurses zur Experimentalphysik bei weitem nicht umfassend behandelt werden kann. Wir werden uns deshalb darauf beschränken, einen Einstieg in dieses große Gebiet zu vermitteln. Dabei wird der Diskussion des Wasserstoffatoms eine zentrale Rolle zukommen. Das Wasserstoffatom kann als eines der wichtigsten Modellsysteme der Physik betrachtet werden. Dem Wasserstoffatom kommt allein deshalb eine große

Bedeutung zu, da etwa 92% aller Kerne im Universum in Form von Wasserstoff vorliegen. Das Wasserstoffatom ist heute bis in die kleinsten Details hinein einer analytischen Beschreibung zugänglich, was es erlaubt, hochentwickelte theoretische Modelle experimentell zu überprüfen. Wir wollen in Anbetracht der Breite des Gebiets nur einen Einblick in die wesentlichen Konzepte gewähren. Dazu gehört das Verständnis von Eigenfunktionen und deren Erwartungswerten sowie das Studium symmetriebrechender Störungen in Form von magnetischen Feldern.

Bei den Mehrelektronenatomen sind wir mit Systemen konfrontiert, die einer exakten Behandlung nicht mehr zugänglich sind. Die Reduktion des Problems auf Einelektronenorbitale mit Hilfe der Zentralfeldnäherung steht als Konzept im Mittelpunkt unserer Diskussion. Dieser Zugang führt uns unter anderem auf das Periodensystem der Elemente. Die chemische Bindung von Atomen zu Molekülen wird hauptsächlich am Beispiel des  $H_2^+$ -Ions diskutiert. Unser Ziel ist hierbei auch, ein grundlegendes Verständnis für den quantenmechanischen Bindungsmechanismus zu entwickeln. Dies ist schon am einfachsten aller Moleküle möglich. Neben der Bindung werden auch die Schwingungs- und Rotationsanregungen kurz gestreift.

Der zweite Teil von Physik IV befasst sich mit der statistischen Beschreibung von physikalischen Systemen, insbesondere quantenmechanischen Systemen. Dabei wollen wir uns die Konzepte erarbeiten, die es uns erlauben, die Wahrscheinlichkeit anzugeben, mit der bei einer Temperatur  $T$  die verschiedenen Zustände im Atom, Molekül und Schwingungsfeld besetzt sind. Dieser Teil betont stark die Quantenstatistik und erweitert die im Rahmen von Physik I gegebene phänomenologische Beschreibung der Wärmelehre und die Kenntnisse, die wir bereits bei der Diskussion der Strahlungsgesetze im Rahmen von Physik III erworben haben.

Im letzten Teil von Physik IV wollen wir kurz einige Grundzüge der Kernphysik vorstellen. Dies geschieht einerseits deshalb, weil in den Spezialvorlesungen zur Kernphysik diese Grundzüge meist als bekannt vorausgesetzt werden. Andererseits gibt es mehrere Studienrichtungen, bei denen keine höhersemestrigen Vorlesungen zur Kernphysik vorgesehen sind. In diesem Fall sollten durch die hier gegebene Einführung wenigstens die Grundlagen zum Aufbau der Kerne und einiger wichtiger experimenteller Methoden vermittelt werden.

Dieses Skript ist zum Gebrauch neben der Vorlesung gedacht. Es enthält mehr Stoff, als man in einer vierstündigen Vorlesung behandeln kann. Es sind für die interessierten Studenten einige Fragestellungen detaillierter behandelt, als dies in einer einführenden Vorlesung möglich ist. Diese Teile sind als *Vertiefungsthemen* markiert. Die zentralen Gebiete sind allerdings so ausgewählt, dass weiterführende Vorlesungen im Hauptstudium darauf aufbauen können. Natürlich ist die Stoffauswahl immer teilweise durch die individuelle Wichtung des Authors bestimmt. Der Author hofft, dass die hier getroffene Auswahl einen guten Überblick über die Physik der Atome, Moleküle und Kerne sowie die Wärmestatistik gibt.

Das Skript entstand aus einer Vorlesung an der Technischen Universität München im Sommersemester 2002 und 2003. Das Vorlesungsskript wurde im Laufe der Vorlesung des Sommersemesters 2002 begonnen und in Sommersemester 2003 vervollständigt. Es enthält deshalb in seiner jetzigen Version 1.0 ohne Zweifel noch mehrere Fehler. Der Autor ist für Hinweise auf solche Fehler dankbar (e-mail: Rudolf.Gross@wmi.badw.de).

Garching, März 2003

Rudolf Gross

## **Teil I**

# **Physik der Atome und Moleküle**



# Kapitel 1

## Einführung in die Quantenphysik

Zu Beginn des 20. Jahrhunderts gab es mehrere experimentelle Ergebnisse, die nicht mehr im Rahmen der “klassischen Physik” erklärt werden konnten und Anlass zur Entwicklung der Quantenphysik gaben. Die wichtigsten Beispiele dafür, nämlich die Diskrepanz zwischen theoretisch vorhergesagter und experimentell gemessener Spektralverteilung der Hohlraumstrahlung, der photoelektrische Effekt, der Compton-Effekt oder der Franck-Hertz-Versuch wurden bereits im Rahmen von Physik III vorgestellt. Es zeigte sich, dass sowohl das Teilchenbild der klassischen Mechanik, das für jedes Teilchen bei bekannten Anfangsbedingungen eine wohldefinierte Bahn vorhersagt, als auch das Wellenbild, das für elektromagnetische Wellen durch die Maxwell-Gleichungen vollständig beschrieben wird, einer kritischen Revision bedarf, wenn man in den Bereich mikroskopischer Teilchen vordringt. In diesem Kapitel wiederholen wir zunächst die bereits im Rahmen der Physik III eingeführten grundlegenden Konzepte der Quantenphysik und fassen die wichtigsten Eigenschaften von Quantenteilchen zusammen. Dieser Abschnitt dient also zu einer Vertiefung der Grundlagen zur Quantenphysik.

Wir haben bei der Diskussion von Quantenphänomenen in Physik III bereits gesehen, dass klassische Teilchen wie z.B. das *Elektron* Welleneigenschaften besitzen. Umgekehrt zeigen klassische Wellen wie z.B. Lichtwellen auch Teilcheneigenschaften. Wir haben diese Lichtteilchen als *Photonen* bezeichnet. Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass im Rahmen des Vorlesungskurses Physik I bis IV die Eigenschaften klassischer Teilchen und Wellen im Rahmen von Physik I und II behandelt wurden. Eine ausführliche Darstellung der Welleneigenschaften des Lichts und eine Einführung in die Quantenphysik erfolgte dann im Rahmen der Physik III.

In diesem Kapitel wird anschließend an die Diskussion des Welle-Teilchen Dualismus und die Diskussion von Materiewellen eine Einführung in die Grundlagen der Quantenmechanik gegeben, die für die Diskussion des weiteren Stoffes von Physik IV essentiell sind. Dabei werden einige Sachverhalte, die bereits im Rahmen von Physik III diskutiert wurden, wiederholt und vertieft. Aufbauend auf den experimentellen Fakten sollen in diesem Abschnitt die Grundzüge der Quantenmechanik nur in dem Umfang skizziert werden, wie es für das Verständnis der diskutierten Beobachtungen erforderlich ist. Dementsprechend ist die Darstellung in Breite und Tiefe angelegt. Sie soll lediglich an die quantenmechanischen Gedankengänge gewöhnen, nicht jedoch eine strenge Theorie ersetzen. Dies wird im Rahmen der theoretischen Quantenmechanik getan.<sup>1</sup>

---

<sup>1</sup>siehe z.B.

F. Schwabl: *Quantenmechanik*, Springer Verlag Berlin (1993)

oder

H. Haken, H. C. Wolf: *Atom- und Quantenphysik*, Springer Verlag Berlin (1996).

## 1.1 Der Welle-Teilchen Dualismus

### 1.1.1 Dualismus des Lichtes

#### Licht als klassische elektromagnetische Welle

Im 18. Jahrhundert gab es einen langen Streit über die Natur des Lichtes.<sup>2</sup> Während **Isaac Newton** und seine Anhänger postulierten, dass Licht aus Partikeln besteht (Erklärung der geradlinigen Ausbreitung und des Brechungsgesetzes), vertraten **Christiaan Huygens** und andere die Auffassung, dass Licht eine Welle wäre (Erklärung von Beugung, Brechung, und Interferenz). Das Wellenmodell des Lichtes schien sich endgültig durchzusetzen, als **Heinrich Hertz** die elektromagnetischen Wellen entdeckte und dadurch klar wurde, dass sichtbares Licht nur ein auf den Wellenlängenbereich von etwa 400 bis 700 nm begrenzter Spezialfall elektromagnetischer Wellen ist. Licht wurde als elektromagnetische Welle beschrieben, die eine Lösung der elektromagnetischen Wellengleichungen

$$\nabla^2 \mathbf{E} - \varepsilon \mu \varepsilon_0 \mu_0 \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = \nabla^2 \mathbf{E} - \frac{1}{v_{\text{ph}}^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = 0 \quad (1.1.1)$$

$$\nabla^2 \mathbf{H} - \varepsilon \mu \varepsilon_0 \mu_0 \frac{\partial^2 \mathbf{H}}{\partial t^2} = \nabla^2 \mathbf{H} - \frac{1}{v_{\text{ph}}^2} \frac{\partial^2 \mathbf{H}}{\partial t^2} = 0 . \quad (1.1.2)$$

ist, die aus den Maxwell-Gleichungen abgeleitet werden können. Hierbei ist  $\varepsilon_0$  die elektrische Feldkonstante,  $\varepsilon$  die Dielektrizitätskonstante,  $\mu_0$  die magnetische Feldkonstante,  $\mu$  die Permeabilität,  $\mathbf{E}$  die elektrische Feldstärke,  $\mathbf{H}$  die magnetische Feldstärke und  $v_{\text{ph}}$  die Phasengeschwindigkeit der Welle. Eine Lösung der Wellengleichung ist die ebene Welle

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0 \exp[i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t + \phi)] . \quad (1.1.3)$$

Hierbei ist  $\mathbf{k}$  der Wellenvektor,  $\omega = 2\pi\nu$  die Kreisfrequenz und  $\phi$  eine Phasenkonstante. Die Wellenlänge ist durch  $\lambda = 2\pi/|\mathbf{k}| = c/n\nu = 2\pi c/n\omega = 2\pi v_{\text{ph}}/\omega$  gegeben, wobei  $n = \sqrt{\varepsilon\mu}$  der Brechungsindex und  $c = 1/\sqrt{\varepsilon_0\mu_0} = 2.9979 \times 10^8 \text{ m/s}$  die Vakuum-Lichtgeschwindigkeit ist.

Mit Hilfe der Maxwell-Gleichungen ließen sich lange Zeit alle bekannten elektrischen und optischen Phänomene im Rahmen einer Wellentheorie quantitativ richtig beschreiben. Erste Hinweise auf eine Korrektur der Annahme einer kontinuierlichen Energie des elektromagnetischen Feldes kamen dann aus der experimentellen Untersuchung der Hohlraumstrahlung und deren theoretischer Deutung.

#### Der Teilchencharakter des Lichtes

Um 1900 wurden experimentelle Ergebnisse bekannt, die der Auffassung von Licht als klassischer Welle widersprachen. Neben dem Spektrum der Hohlraumstrahlung war dies vor allem der *Photoeffekt*.<sup>3</sup> Es wurde beobachtet, dass die kinetische Energie von Elektronen, die durch Lichteinstrahlung aus der Atomhülle ausgelöst werden, durch

<sup>2</sup>siehe z.B. F. Rosenberger, *Isaac Newton und seine physikalischen Prinzipien*, Wissenschaftliche Verlagsanstalt Leipzig, (1997).

<sup>3</sup>Eine ausführliche Behandlung der Hohlraumstrahlung und des Photoeffekts wurde in Physik III gegeben.

$$E_{\text{kin}} = \hbar\omega - E_B \quad (1.1.4)$$

beschrieben werden kann. Hierbei ist  $\omega$  die Frequenz des einfallenden Lichtes,  $E_B$  die atomare Bindungsenergie des Elektrons<sup>4</sup> und  $\hbar = 1.0546 \times 10^{-34} \text{Js}$  die Planck'sche Konstante. Dieses Ergebnis ist unabhängig von der Intensität des eingestrahlenen Lichtes und widerspricht klar dem klassischen Wellenbild des Lichtes. Hier würde man einen kontinuierlichen Energieübertrag erwarten, der mit wachsender Intensität zunimmt, da sowohl die Energiedichte des elektromagnetischen Feldes

$$u_{\text{em}} = \epsilon_0 E^2 = \frac{1}{2} \epsilon_0 (\epsilon_0 E^2 + \mu_0 H^2)$$

als auch die Intensität

$$I = c \epsilon_0 E^2$$

kontinuierliche Funktionen der Feldstärke sind.

Einen weiteren sehr deutlichen Hinweis auf die Unzulänglichkeit des Wellenmodells des Lichtes lieferte der von **Arthur Holly Compton** im Jahr 1922 entdeckte *Compton-Effekt* (siehe Physik III).

**Albert Einstein** gelang es im Jahr 1905 durch die Einführung der Photonenhypothese eine schlüssige Erklärung für die beobachteten experimentellen Fakten zu liefern. Er knüpfte dabei an Aspekte der Lichttheorie von **Newton** an und nahm an, dass die vom Licht mitgeführte Energie nicht wie bei einer klassischen Welle kontinuierlich im Raum verteilt ist, sondern diskontinuierlich oder *gequantelt*. Die physikalischen Objekte, denen die einzelnen Energieportionen oder *Energiequanten* zuzuordnen sind, nannte Einstein *Lichtquanten* oder *Photonen*. Er berücksichtigte dabei die Quantenhypothese von **Planck**, die besagt, dass ein harmonischer Oszillator nur diskrete Energiezustände einzunehmen vermag, die sich um ganzzahlige Vielfache von  $h\nu$  unterscheiden. Im Photonenmodell wird die "körnige" Energiestruktur des Lichtes und damit die teilchenartige Eigenschaft mit der dem Wellenmodell entlehnten Größe Frequenz verknüpft. Einstein postulierte:

Licht besteht aus Photonen (Lichtquanten) der Energie

$$E = h\nu = \hbar\omega \quad (1.1.5)$$

mit

$$h = 2\pi\hbar = 6.626\,068\,76(52) \times 10^{-34} \text{ J s}$$

$$= 4.135\,667\,27 \times 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{s}$$

Photonen besitzen keine Ruhemasse und bewegen sich mit Lichtgeschwindigkeit.

Im Einzelprozess kann also Lichtenergie nur als ein Vielfaches des Energiequantens  $E = \hbar\omega$  auf Materie übertragen werden. Dem Lichtquant oder Photon kommen damit Teilcheneigenschaften zu, da den lokalisierten Energieübertrag auf ein einzelnes Materieteilchen das Wellenbild nicht beschreiben kann. Im Rahmen eines Teilchenbildes lassen sich dagegen die beobachteten experimentellen Tatsachen zwanglos erklären (siehe hierzu Physik III).

Mit  $E = mc^2$  und  $E = \hbar\omega$  erhält man für die relativistische Masse des Photons

<sup>4</sup>Beim Auslösen von Elektronen aus einem Metall tritt an die Stelle der Bindungsenergie  $E_B$  die Austrittsarbeit  $W_A$ , siehe hierzu auch Physik III).

$$m = \frac{\hbar\omega}{c^2} . \quad (1.1.6)$$

Mit  $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$  und  $v = c$  ergibt sich für den Impuls des Photons

$$\mathbf{p} = \frac{\hbar\omega}{c} \hat{\mathbf{c}} = \hbar \frac{2\pi}{\lambda} \hat{\mathbf{c}} = \hbar\mathbf{k} . \quad (1.1.7)$$

Es sei hier angemerkt, dass dieser Gedanke Einsteins wissenschaftlich äußerst revolutionär war und zuerst von vielen Physikern strikt abgelehnt wurde.<sup>5</sup> Die Anwendung des relativistischen Energie- und Impulssatzes auf die Streuung eines Photons mit der Energie  $E = \hbar\omega$  und Impuls  $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$  an einem schwach gebundenen Elektron des Streumaterials liefert den bereits im Rahmen von Physik III besprochenen Compton-Effekt.

### Komplementarität von Wellen- und Teilcheneigenschaften

Wir haben bereits bei der Diskussion von Quantenphänomenen im Rahmen von Physik III gesehen, dass die Frage, ob nun die Auffassung von **Huygens** und **Fresnel** über das Licht (Wellenhypothese) oder diejenige von **Einstein** (Photonenhypothese) richtig ist, falsch formuliert ist. Vielmehr ist festzuhalten, dass mit beiden Modellvorstellungen verschiedenen Eigenschaften des physikalischen Objektes Licht beschrieben werden. Licht zeigt Wellen- und Teilchencharakter je nach Art der Experimente, die man mit ihm durchführt. Widersprüche treten nur dann auf, wenn man Licht sowohl mit einer klassischen Welle als auch mit einem klassischen Teilchen identifiziert, da man dann die teilweise widersprüchlichen Aussagen dieser beiden Modelle auf das Licht überträgt. Nach **Bohr** bezeichnet man die Eigenschaften, die sich gegenseitig ausschließen, als *komplementär*.<sup>6</sup>

Zusammenfassend können wir folgenden Sachverhalt nochmals betonen:

Licht ist weder Welle noch Teilchen. Es ist ein physikalisches Objekt, für das uns die klassischen Vorstellungen fehlen.

#### 1.1.2 Dualismus der Materie

Die Eigenschaften des Lichtes und der elektromagnetischen Wellen sind weder allein durch ein klassisches Wellen- noch allein durch ein Teilchenmodell vollständig zu erfassen. Diese Schlussfolgerung trifft auch auf alle physikalischen Objekte mit einer von Null verschiedenen Ruhemasse zu, also z.B. auf Elektronen, Neutronen, Atome oder Moleküle.

<sup>5</sup>So schrieb z.B. Max Planck am 3. Juli 1913 in seinem Gutachten zur Aufnahme von A. Einstein in die Preußische Akademie der Wissenschaften u.a.: „....., dass er in seinen Spekulationen gelegentlich auch einmal über das Ziel hinausgeschossen sein mag, wie zum Beispiel in seiner Hypothese der Lichtquanten, wird man ihm nicht allzusehr anrechnen dürfen. Denn ohne Risiko zu wagen, lässt sich auch in der exaktesten Wissenschaft keine wirkliche Neuerung einführen. ...“ 1921 erhielt Einstein für diese Erkenntnis den Nobelpreis für Physik.

<sup>6</sup>Komplementaritätsprinzip, formuliert von **Niels Bohr** im Jahr 1927.

## Klassische Teilchen

Die statischen und dynamischen Eigenschaften von Teilchen im Raum lassen sich im Rahmen der klassischen Physik beschreiben. Die Bewegung von Teilchen lässt sich durch lokalisierte Bahnen beschreiben, die man entsprechend den Gesetzen von **Isaac Newton** (im nicht-relativistischen Grenzfall) oder **Albert Einstein** (im relativistischen Grenzfall) beliebig genau berechnen kann, falls man die Anfangsbedingungen und die auf die Teilchen wirkenden Kräfte kennt. Dies stimmt mit unserer Alltagserfahrung, die sich meist auf makroskopische Systeme bezieht, überein. Für Teilchen mit atomaren Dimensionen werden allerdings Eigenschaften beobachtet, die dem klassischen Teilchenbild völlig widersprechen. So kann man Beugungs- und Interferenzeffekte beobachten, wie bereits in Physik III ausführlich diskutiert wurde. Dies ist ein klarer Hinweis darauf, dass mikroskopische Teilchen auch Welleneigenschaften besitzen.

## Der Wellencharakter von Teilchen

**Louis de Broglie** machte 1924 den Vorschlag, die duale Beziehung  $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$  zwischen Teilchen- und Wellenbild, die sich bei Licht gut bewährt hatte, auch auf mikroskopische Teilchen wie Elektronen oder Neutronen zu übertragen, deren Wellencharakter bis dahin allerdings noch nie beobachtet wurde.<sup>7</sup>

Wendet man die Beziehung  $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$  auf Teilchen der Masse  $m$  an, die sich mit der Geschwindigkeit  $v_T$  bewegen, so muss man im dualen Modell wegen  $k = 2\pi/\lambda$  den Teilchen die *de Broglie Wellenlänge*

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv_T} = \frac{h}{\sqrt{2mE_{\text{kin}}}} \quad \text{de Broglie Beziehung} \quad (1.1.8)$$

zuordnen. Die Herleitung von (1.1.8) trägt hypothetischen Charakter. De Broglie konnte die Existenz von Materiewellen nicht aus einer gesicherten Theorie ableiten, wie dies z.B. für elektromagnetische Wellen aus den Maxwell-Gleichungen möglich ist. Deshalb war der experimentelle Nachweis von Materiewellen sehr wichtig. **Davisson** und **Germer**<sup>8</sup> gelang dies 1927 durch den Nachweis der Beugung von niederenergetischen Elektronenstrahlen auf Kristalloberflächen. 1928 wies dann **Thomson** die Elektronenbeugung beim Durchstrahlen von dünnen Metallfolien nach.

Bis heute wurde eine Vielzahl von Beugungs- und Interferenzexperimente mit Materiewellen außer mit Elektronen vor allem mit Neutronen sowie H- und He-Atomen durchgeführt. 1991 gelang es z.B. **Mlynek** mit Hilfe eines Materiewellen-Interferometers, die Beugung von He-Atomen am Doppelspalt nachzuweisen. Heute wissen wir, dass die Wellenhypothese von de Broglie gleichermaßen für schwere und leichte Atome gilt, wir können deshalb ohne Einschränkung folgende Feststellung treffen:<sup>9</sup>

<sup>7</sup>Für diese Arbeit erhielt de Broglie 1929 den Nobelpreis für Physik.

<sup>8</sup>Clinton Joseph Davisson (1881-1958), Nobelpreis für Physik 1937; Lester Halbert Germer (1896-1971).

<sup>9</sup>Zur Herleitung der Beziehung zwischen Phasen- und Teilchengeschwindigkeit gilt:

(a) nicht-relativistische Teilchen:

Es gilt

$$v_{\text{ph}} = \frac{\omega(k)}{k} = \frac{E(k)}{\hbar k} = \frac{E(p)}{p} = \frac{\frac{\hbar^2 k^2}{2m}}{\hbar k} = \frac{\hbar k}{2m}.$$

Für die Teilchen (bzw. Gruppengeschwindigkeit) gilt

$$v_T = \frac{\partial E(p)}{\partial p} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E(k)}{\partial k} = \frac{p}{m} = \frac{\hbar k}{m} = 2v_{\text{ph}}.$$

(b) relativistische Teilchen:

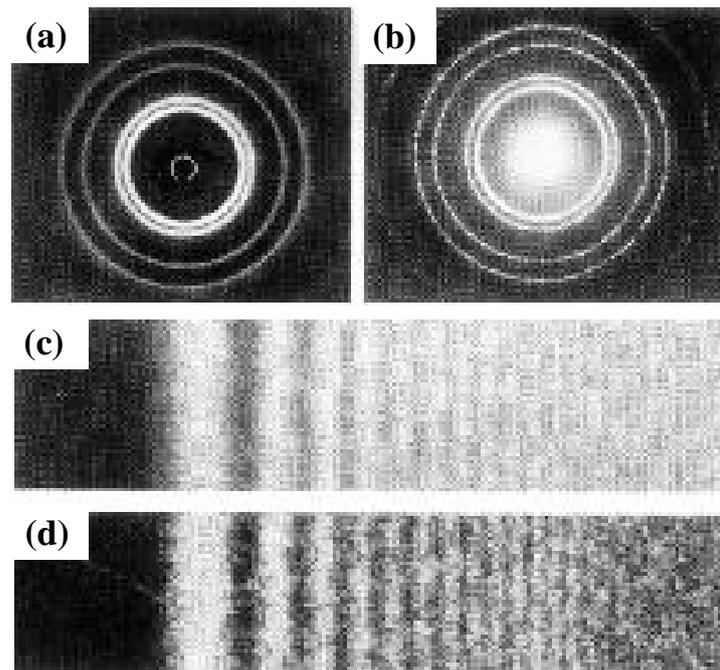


Abbildung 1.1: Oben: Vergleich der Elektronenbeugung (a) und der Röntgenbeugung (b) beim Durchstrahlen einer dünnen Metallfolie. Unten: Vergleich der Elektronen (c) und der Lichtbeugung (d) an der Kante eines MgO-Einkristalls. Der Abstand  $r_0$  zur Photoplatte wurde so eingestellt, dass das Produkt  $r_0\lambda$  in (c) und (d) gleich groß ist (aus H. Raether: Elektroneninterferenzen, in *Handbuch der Physik*, Bd. 32, 443 (1957)).

Bewegt sich ein Objekt mit nicht verschwindender Ruhemasse mit dem Impuls  $p = mv_T$ , dann kann ihm eine Materiewelle der Wellenlänge  $\lambda$ , der Kreisfrequenz  $\omega$  und der Phasengeschwindigkeit  $v_{\text{ph}}$  zugeordnet werden:

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad \omega = \frac{E}{\hbar} \quad v_{\text{ph}} = \frac{c^2}{v_T} . \quad (1.1.9)$$

Ein überzeugendes Beispiel für den Wellencharakter von mikroskopischen Teilchen ist in Abb. 1.1 gezeigt. In Abb. 1.1a und b wird die Elektronenbeugung und Röntgenbeugung an einer dünnen Metallfolie dargestellt, wobei die Energie  $eU_B$  ( $e$  ist die Ladung des Elektrons,  $U_B$  die Beschleunigungsspannung)

Es muss die volle Dispersionsrelation aus der Dirac-Gleichung benutzt werden. Es gilt

$$E(p) = \sqrt{m_0^2 c^4 + p^2 c^2} = \sqrt{m_0^2 c^4 + \frac{m_0^2 v^2}{\beta^2} c^2} = m_0 c^2 \sqrt{1 + \frac{v^2/c^2}{\beta^2}} = \frac{m_0 c^2}{\beta} = mc^2$$

mit  $\beta^2 = 1 - \frac{v^2}{c^2}$ . Für die Phasengeschwindigkeit erhält man damit

$$v_{\text{ph}} = \frac{E(p)}{p} = \frac{mc^2}{mv_T} = \frac{c^2}{v_T} .$$

Andererseits lässt sich zeigen, dass

$$v_{\text{gr}} = \frac{\partial E}{\partial p} = \frac{p}{m} = v_T .$$

Das heißt, es gilt

$$v_{\text{ph}} v_{\text{gr}} = c^2 .$$

der Elektronen so gewählt wurde, dass die de Broglie Wellenlänge der Elektronen ( $\lambda = h/\sqrt{2meU_B}$ ) der Wellenlänge der Röntgenstrahlung entspricht. Man erkennt, dass mit Materiewellen (Elektronen) und "klassischen elektromagnetischen Wellen" (Röntgenstrahlung) ein identisches Ergebnis erhalten wird. In Abb. 1.1c und d wird die Beugung von Licht und Elektronenwellen an der Kante eines MgO-Kristalls verglichen. Dabei wurde der Abstand  $r_0$  der Photoplatte so eingestellt, dass in beiden Fällen das Produkt  $r_0\lambda$  gleich groß ist und damit wiederum für Materiewelle und klassische Welle gleiche Beugungsbilder erhalten werden.

Zum Vergleich sind in Tabelle 1.1 die Teilchen- und Welleneigenschaften von Teilchen mit endlicher Ruhemasse  $m_0$  und von Photonen gegenübergestellt.

	Eigenschaft	Teilchen: $m_0 \neq 0$	Photon
Teilchen- Eigenschaft	Ruhemasse	$m_0$	0
	Geschwindigkeit	$v_T$	$c$
	Masse	$m$	$m = E/c^2$
	Impuls	$p = mv_T$	$p = E/c$
	Energie	$E = mc^2 = \sqrt{p^2c^2 + (m_0c^2)^2}$	$E = mc^2$
	Drehimpuls	$\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$	$\mathbf{s} = \pm\hbar$
Wellen- Eigenschaften	Frequenz	$\omega = E/\hbar = mc^2/\hbar$	$\omega = E/\hbar$
	Wellenlänge	$\lambda = h/p$	$\lambda = hc/E = c/v$
	Phasengeschwindigkeit	$v_{ph} = c^2/v_T$	$v_{ph} = c$
	Gruppengeschwindigkeit	$v_{gr} = v_T$	$v_{gr} = c$
	Energie	$E = \hbar\omega$	$E = \hbar\omega$

Tabelle 1.1: Vergleich der Teilchen- und Welleneigenschaften von Teilchen mit endlicher Ruhemasse und von Photonen.

## 1.2 Materiewellen und Wellenfunktionen

In der klassischen Physik wird ein physikalisches Objekt stets nur entweder als Teilchen oder als Welle beschrieben. Die Objekte der Quantenwelt zeigen dagegen sowohl Teilchen- als auch Wellencharakter. Weder das Teilchen- noch das Wellenmodell ist in der Lage, eine vollständige Beschreibung zu liefern. Das heißt, jedes der beiden Modelle kann nur einige Eigenschaften der physikalischen Objekte richtig beschreiben. Teilchen- und Wellenmodell enthalten damit Elemente, die zur Beschreibung der beobachteten physikalischen Erscheinung notwendig sind, aber auch Elemente, die der experimentellen Erfahrung nicht entsprechen. Die sich daraus ergebende Problematik äußert sich in den bereits erwähnten Widersprüchen und wird als *Komplementarität* bezeichnet. Wichtig ist, dass die Komplementarität von Teilchen- und Welleneigenschaften nicht nur eine Problematik des Lichts, sondern von allen physikalischen Objekten ist.

Wir wollen nun zunächst die Wellenbeschreibung eines freien, nichtrelativistischen Teilchens mit der Masse  $m$ , das sich mit der Geschwindigkeit  $v_T$  in  $x$ -Richtung bewegen soll, vertiefen. Wir wählen für die *Materiewelle* eine zur Lichtwelle analoge Darstellung:

$$\Psi(x,t) = \Psi_0 \exp[i(kx - \omega t)] = \Psi_0 \exp\left[\frac{i}{\hbar}(px - Et)\right]. \quad (1.2.1)$$

Hierbei ist die Frequenz  $\omega$  der Materiewelle mit der kinetischen Energie  $E = E_{\text{kin}} = p^2/2m$  des Teilchens ( $E_{\text{pot}} = 0$  für freies Teilchen) durch  $\omega = E/\hbar$  verknüpft. Sowohl für Materiewellen als auch Lichtwellen gelten ferner die Beziehungen

$$E = \hbar\omega \quad \text{und} \quad \mathbf{p} = \hbar\mathbf{k} \quad (1.2.2)$$

mit  $|\mathbf{k}| = 2\pi/\lambda$ . Es besteht jedoch ein wichtiger Unterschied bezüglich der Phasengeschwindigkeit  $v_{\text{ph}}$ , die man aus der Bedingung

$$\frac{d}{dt}(kx - \omega t) = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{dx}{dt} = v_{\text{ph}} = \frac{\omega}{k} \quad (1.2.3)$$

für die Bewegung eines Punktes konstanter Phase erhält. Während für elektromagnetische Wellen wegen  $k = \omega/c$  die Phasengeschwindigkeit  $v_{\text{ph}} = c = \text{const.}$  ist, d.h. die Dispersion von elektromagnetischen Wellen im Vakuum gleich Null ist, gilt dies für Materiewellen nicht.

Aus (1.2.2) erhält man mit  $E = E_{\text{kin}} = p^2/2m$  für ein freies Teilchen (das Teilchen bewegt sich im konstanten Potenzial  $V$ ) unter Benutzung von  $p = \hbar k$  und  $\omega = E/\hbar$

$$\begin{aligned} \omega = \frac{\hbar}{2m} k^2 & \Rightarrow v_{\text{ph}} = \frac{\omega}{k} = \frac{\hbar}{2m} k \\ & \Rightarrow \frac{dv_{\text{ph}}}{d\omega} = \frac{1}{k} \neq 0 \end{aligned} \quad (1.2.4)$$

Die Phasengeschwindigkeit der Materiewelle hängt also vom Wellenvektor  $k$ , d.h. vom Impuls des Teilchens ab. Mit der Teilchengeschwindigkeit  $v_T = p/m = \hbar k/m$  folgt dann<sup>10</sup>

Materiewellen zeigen Dispersion und ihre Phasengeschwindigkeit

$$v_{\text{ph}} = \frac{1}{2} v_T . \quad (1.2.5)$$

ist gleich der halben Teilchengeschwindigkeit.

Wir sehen also, dass die Materiewelle (1.2.1) nur sehr eingeschränkt zur Beschreibung der Teilchenbewegung geeignet ist, zumal die ebene Welle (1.2.1) sich ja im ganzen Raum ausbreitet. Im Gegensatz dazu ist das Teilchen wenigstens ungefähr an einer Stelle lokalisiert. Diesen Mangel kann man durch Einführung von Wellenpaketen beheben. Wellenpakete wurden bereits in der Physik III eingeführt. Im folgenden Abschnitt werden die wichtigsten Aspekte kurz rekapituliert.

### 1.2.1 Wellenpakete

Bei einer Überlagerung von unendlich vielen Wellen, deren Frequenzen  $\omega$  im Intervall  $\omega = \omega_0 \pm \Delta\omega$  und deren Wellenzahlen im Intervall  $k = k_0 \pm \Delta k$  liegen, erhält man

$$\Psi(x, t) = \int_{k_0 - \Delta k}^{k_0 + \Delta k} \Psi_0(k) \exp[i(kx - \omega t)] dk . \quad (1.2.6)$$

Wenn  $\Delta k \ll k_0$  gilt, kann man die Funktion  $\omega(k)$  in eine Taylorreihe

$$\omega(k) = \omega_0 + \left( \frac{d\omega}{dk} \right)_{k=k_0} \cdot (k - k_0) + \dots \quad (1.2.7)$$

entwickeln, deren höhere Glieder vernachlässigt werden können. Wenn sich ferner die Amplitude in dem engen Intervall  $2\Delta k$  nicht ändert, können wir  $\Psi_0(k)$  durch  $\Psi_0(k_0)$  ersetzen und erhalten durch Einsetzen von (1.2.7) in (1.2.6) unter Benutzung der Abkürzungen

$$K = k - k_0 \quad \text{und} \quad u = x - (d\omega/dk)_{k_0} t$$

den Ausdruck

$$\Psi(x, t) = \Psi_0(k_0) \exp[i(k_0 x - \omega_0 t)] \int_{-\Delta k}^{+\Delta k} \exp[iuK] dK . \quad (1.2.8)$$

Durch Ausführen der Integration erhält man

<sup>10</sup>Für den relativistischen Fall erhält man  $v_{\text{ph}} v_T = c^2$ , siehe hierzu Seite 7.

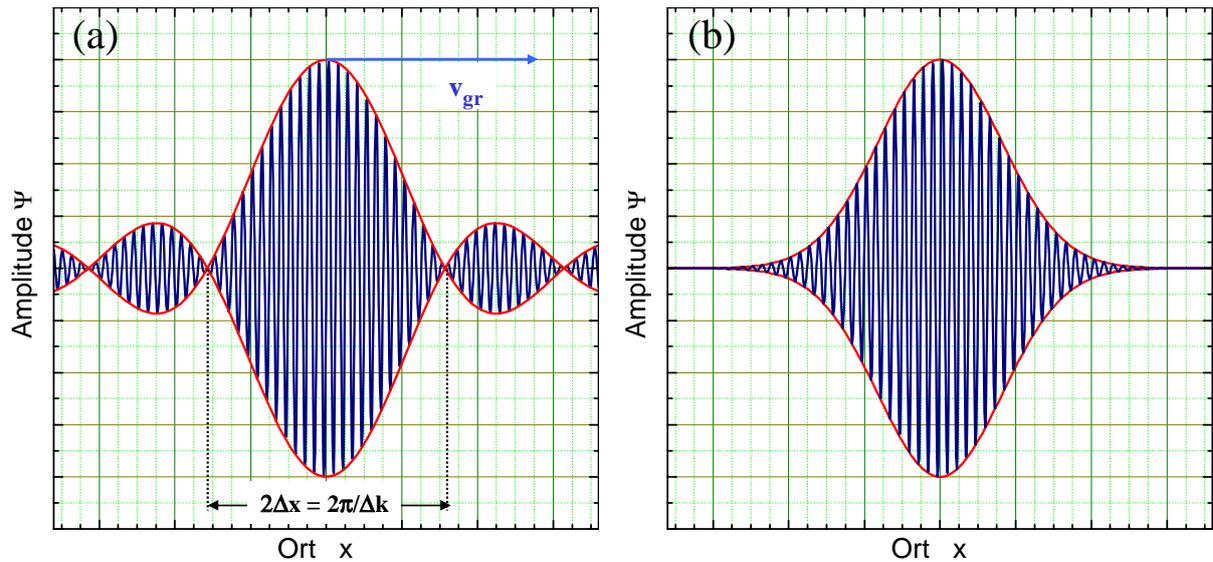


Abbildung 1.2: Wellenpaket als Überlagerung von unendlich vielen Wellen mit Frequenzen  $\omega$  im Bereich  $\omega_0 \pm \Delta\omega$  und konstanten Amplituden  $\Psi(k) = \Psi_0(k_0)$  (a) und einer Gauss-förmigen Amplitudenverteilung nach (1.2.14).

$$\Psi(x,t) = A(x,t) \exp[i(k_0 x - \omega_0 t)] \quad (1.2.9)$$

mit

$$A(x,t) = 2\Psi_0(k_0) \frac{\sin(u\Delta k)}{u} . \quad (1.2.10)$$

Die Funktion  $\Psi(x,t)$  beschreibt also eine ebene Welle, deren Amplitude  $A$  bei  $u = 0$ , also bei  $x_{\max} = (d\omega/dk)_{k_0} t$  ein Maximum hat (siehe Abb. 1.2). Wir bezeichnen diese Funktion  $\Psi(x,t)$  als Wellenpaket. Die Funktion (1.2.10) hat Nullstellen die ersten Nullstellen bei  $u\Delta k = \pm\pi$ , das heißt der Abstand zwischen den beiden ersten Nullstellen ist  $2\Delta u = 2\pi/\Delta k$ . Für eine feste Zeit  $t = t_0$  erhalten wir damit  $2\Delta x = 2\pi/\Delta k$ .

Die genaue Form des Wellenpakets hängt von der Größe des Intervalls  $\Delta k$  und von der Amplitudenverteilung  $\Psi_0(k)$  ab. Sein Maximum bewegt sich mit der Geschwindigkeit

$$v_{gr} = \left( \frac{d\omega}{dk} \right)_{k=k_0} \quad (1.2.11)$$

in  $x$ -Richtung. Aus den Relationen

$$\omega = \frac{E}{\hbar} = \frac{p^2}{2m\hbar} = \frac{\hbar k^2}{2m} \quad (1.2.12)$$

folgt dann

$$v_{\text{gr}} = \left( \frac{d\omega}{dk} \right)_{k_0} = \frac{\hbar k_0}{m} = \frac{p_T}{m} = v_T . \quad (1.2.13)$$

Wir können damit folgende wichtigen Punkte zusammenfassen:

- Teilchen können durch Wellenpakete beschrieben werden. Die Gruppengeschwindigkeit des Wellenpakets ist gleich der Teilchengeschwindigkeit.
- Der Wellenvektor  $\mathbf{k}_0$  des Gruppenzentrums bestimmt den Teilchenimpuls  $\mathbf{p}_T = \hbar\mathbf{k}_0$ .
- Im Gegensatz zur ebenen Welle ist das Wellenpaket räumlich lokalisiert. Seine Amplitude hat nur in einem beschränkten Raumgebiet  $\Delta x$  eine große Amplitude. Für die Fußbreite des zentralen Maximums erhält man wegen  $\Delta k \leq 2k_0$  die Beziehung  $\Delta x = 4\pi/\Delta k \geq 2\pi/k_0 = \lambda$ . Die Breite des Wellenpakets ist also mindestens so groß wie die de Broglie Wellenlänge.

Es sei hier noch darauf hingewiesen, dass die zusätzlichen Nebenmaxima in Abb. 1.2a verschwinden, wenn man für die Amplitudenverteilung der Teilwellen eine Gauss-Verteilung

$$\Psi_0(k) = \Psi_0(k_0) \exp\left(-\frac{(k-k_0)^2}{2(\Delta k)^2}\right) \quad (1.2.14)$$

annimmt (siehe Abb. 1.2b).

Obwohl es zunächst so aussieht, als ob wir das Wellenpaket als geeignetes Wellenmodell des Teilchens betrachten können, treten bei näherer Betrachtung doch folgende Probleme auf:

- Die Funktion  $\Psi(x,t)$  kann komplexe und auch negative Werte annehmen, die nicht unmittelbar mit einer Messgröße verknüpft werden können.
- Die Breite des Wellenpakets wird aufgrund der Dispersion der Materiewellen im Laufe der Zeit größer (siehe unten). Es verändert also im Gegensatz zu einem klassischen Teilchen bei der Ausbreitung im Raum seine Form.
- Ein elementares Teilchen wie das Elektron stellen wir uns als unteilbar vor. Ein Wellenpaket kann dagegen mit Hilfe eines Strahlteilers in zwei Komponenten aufgeteilt werden, die sich dann in verschiedene Richtungen weiterbewegen.

Diese Schwierigkeiten bewogen **Max Born** 1927 dazu, eine statistische Deutung der Materiewellen zu geben, die im Abschnitt 1.3.1 vorgestellt wird.

## 1.2.2 Die Heisenbergsche Unschärferelation

Wir betrachten ein Wellenpaket mit einer Gauss-förmigen Amplitudenverteilung

$$\Psi_0(k) = \Psi_0 \exp[-2\sigma^2(k-k_0)^2] . \quad (1.2.15)$$

Mit dieser Amplitudenverteilung erhalten wir aus (1.2.6) für den Zeitpunkt  $t = 0$  die Wellenfunktion

$$\Psi(x,0) = \left(\frac{1}{2\pi\sigma^2}\right)^{1/4} \exp\left(-\frac{x^2}{4\sigma^2}\right) \exp(ik_0x) . \quad (1.2.16)$$

Das Absolutquadrat dieser so normierten Wellenfunktion ist

$$|\Psi(x,0)|^2 = \left(\frac{1}{2\pi\sigma^2}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma^2}\right) \quad (1.2.17)$$

und erfüllt die Normierungsbedingung

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi(x,0)|^2 dx = 1 . \quad (1.2.18)$$

Das Wellenpaket (1.2.16) hat seine maximale Amplitude bei  $x = 0$ . Bei  $x_{1/e} = \pm\sqrt{2}\sigma$  ist die Wahrscheinlichkeitsdichte  $|\Psi(x,0)|^2$  auf  $1/\sqrt{e}$  ihres Maximalwertes abgefallen. Man definiert üblicherweise das Intervall  $\Delta x = \sqrt{2}\sigma$  als die Breite des Wellenpakets bzw.  $2\Delta x = 2\sqrt{2}\sigma$  als die volle Breite.<sup>11</sup>

Nach (1.2.15) setzt sich das Wellenpaket aus ebenen Wellen mit einer Amplitudenverteilung  $\Psi_0(k)$  zusammen. Die Breite  $\Delta k$  der Amplitudenverteilung beträgt entsprechend  $\Delta k = 1/\sqrt{2}\sigma$ , die volle Breite  $2/\sqrt{2}\sigma$ . Damit erhalten wir das folgende wichtige Ergebnis:

Das Produkt aus räumlicher Breite  $\Delta x$  des Wellenpakets und der Breite  $\Delta k$  des Wellenzahlintervalls der das Wellenpaket bildenden Materiewellen ist

$$\Delta x \Delta k = 1 . \quad (1.2.19)$$

Mit der de Broglie Beziehung  $p_x = \hbar k$  für den Impuls des Teilchens, das sich in  $x$ -Richtung bewegt, ergibt sich aus (1.2.19)

$$\Delta p_x \Delta x = \hbar . \quad (1.2.20)$$

<sup>11</sup>Im Gegensatz dazu bezeichnet die **Full Width at Half Maximum** (FWHM) die volle Breite der Kurve bei halbem Funktionswert. Wir können leicht zeigen, dass  $\text{FWHM} = \sqrt{8 \ln 2} \sigma$ .

**Werner Heisenberg (1901 -1976), Nobelpreis für Physik 1932:**

**Werner Heisenberg** wurde am 5. Dezember 1901 in Würzburg geboren. Er war der Sohn von Dr. August Heisenberg und seiner Frau Annie Wecklein. Sein Vater wurde später Professor für Griechische Sprachen an der Universität München.

Heisenberg ging bis 1920 in München zur Schule und begann dann an der Ludwig-Maximilians Universität München bei Sommerfeld, Wien, Pringsheim, und Rosenthal zu studieren. Im Winter 1922-1923 ging er nach Göttingen, um bei Max Born, Franck, und Hilbert Physik zu studieren. 1923 promovierte er an der Universität München und wurde dann Assistent bei Max Born an der Universität Göttingen, wo er 1924 die Lehrbefugnis erhielt. Von 1924 bis 1925 arbeitete er mit Niels Bohr an der Universität Kopenhagen, von wo er im Sommer 1925 nach Göttingen zurückkehrte. 1926 wurde er im Alter von 26 zum Professor für Theoretische Physik an der Universität Leipzig ernannt. 1941 wurde er dann Professor für Physik an der Universität Berlin und Direktor des dortigen Kaiser-Wilhelm-Instituts für Physik.

Nach dem 2. Weltkrieg reorganisierte Heisenberg mit einigen Kollegen das Institut für Physik in Göttingen, das dann in Max-Planck-Institut für Physik umbenannt wurde. 1955 war Heisenberg mit dem Umzug des Max-Planck-Instituts für Physik nach München beschäftigt. Immer noch Direktor diesen Instituts ging er mit ihm nach München und wurde dort im Jahr 1958 zum Professor für Physik an der Universität München ernannt. Sein Institut wurde dann in Max-Planck-Institut für Physik und Astrophysik umbenannt.

Heisenberg's Name wird immer mit seiner Theorie zur Quantenmechanik, die er 1925 im Alter von 23 Jahren publizierte, verbunden bleiben. Für diese Theorie erhielt er 1932 den Nobelpreis für Physik. Später formulierte Heisenberg die nach ihm benannte Unschärferelation. Nach 1957 beschäftigte sich Heisenberg hauptsächlich mit Problemen der Plasmaphysik.

Als er 1953 Präsident der Alexander von Humboldt Stiftung wurde, setzte er sich sehr für Weiterentwicklung dieser Stiftung ein. Eines seiner Hobbies war klassische Musik: Er war ein sehr guter Pianist. 1937 heiratete Heisenberg Elisabeth Schumacher. Sie hatten sieben Kinder.

Werner Heisenberg starb 1976.



Man kann zeigen, dass ein Gauss-förmiges Wellenpaket das minimale Produkt  $\Delta p_x \Delta x$  hat und sich für alle anderen Amplitudenverteilungen größere Werte ergeben. Wir kommen damit zu einer Aussage, die erstmals von **Werner Heisenberg** formuliert wurde und nach ihm *Heisenbergsche Unschärferelation* genannt wird:

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \hbar . \quad (1.2.21)$$

Die Beziehung besagt, dass das Produkt aus der Unbestimmtheit  $\Delta x$  der Ortsbestimmung und der Impulsunschärfe  $\Delta p_x$ , gegeben durch die Breite der Impulsverteilung der das Wellenpaket aufbauenden Teilwellen, immer größer oder gleich  $\hbar$  ist.<sup>12</sup> Entsprechende Unschärferelationen für Ort und Impuls gelten auch für die y- und z-Komponenten.

Basierend auf der Heisenbergschen Unschärferelation kann man formal zwischen einer *Makrophysik* und einer *Mikrophysik* unterscheiden. Bei ersterer ist die Unschärfe stets so klein, dass sie unterhalb der Messgenauigkeit liegt. Die Heisenbergsche Unschärferelation braucht dann nicht beachtet werden. Ort und Impuls sind gleichzeitig mit großer Exaktheit messbar. In diesem Fall macht es z.B. Sinn, von

<sup>12</sup>Es sei hier darauf hingewiesen, dass als Breite  $\Delta x$  einer Gauss-Verteilung oft auch das Intervall zwischen den beiden Punkten gewählt wird, bei denen die Funktion auf  $1/e$  statt auf  $1/\sqrt{e}$  ihres Maximalwertes abgesunken ist. In diesem Fall ergibt sich  $\Delta x \Delta p_x \geq 4\sqrt{2}\hbar$ . Wählt man als Breite des Wellenpakets die Nullstellen auf beiden Seiten des zentralen Maximums (siehe Abb. 1.2a), so erhält man  $\Delta x \Delta p_x \geq \hbar$ . Man sieht, dass der Zahlenwert für die untere Grenze des Produkts  $\Delta x \Delta p_x$  von der genauen Definition der Ortsunschärfe und der entsprechenden Impulsunschärfe abhängt. Abb. 1.3 zeigt, dass eine große Ortsunschärfe mit einer kleinen Impulsunschärfe und umgekehrt verbunden ist.

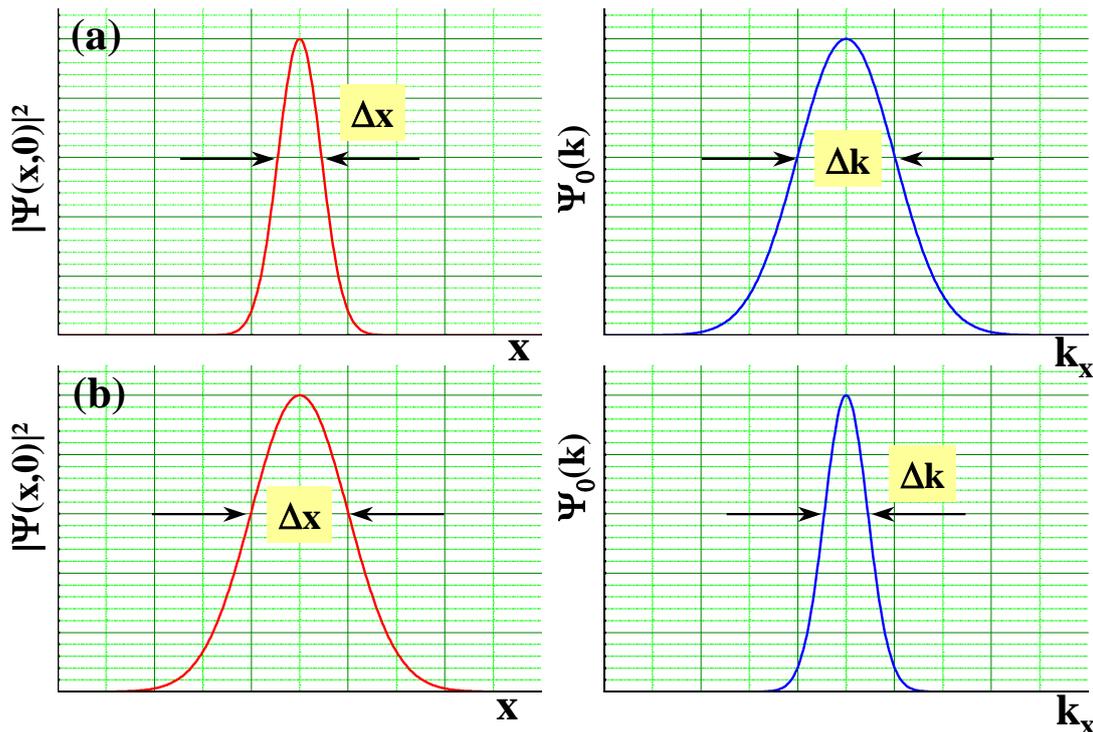


Abbildung 1.3: Darstellung der Unschärferelation durch die Orts- und Impulsunschärfen von zwei Wellenpaketen mit kleiner (a) und großer Ortsunschärfe (b).

einer Bahn bei der Bewegung eines Teilchens zu sprechen. Mit letzterer bezeichnet man den Teilbereich der Physik, in dem die Heisenbergsche Unschärferelation berücksichtigt werden muss. Der Bahnbegriff macht hier keinen Sinn mehr.

Wir wollen die Ausführungen zur Makro- und Mikrophysik durch Beispiele belegen. Ein freies Objekt der Masse  $m$  soll zur Zeit  $t = 0$  auf den Bereich  $x_0 \pm \Delta x_0$  lokalisiert sein. Die Frage ist nun, auf welchen Bereich  $x_0 \pm \Delta x$  es sich nach der Zeit  $t = 1$  sec ausgedehnt hat. Nach Heisenberg gilt  $m\Delta v\Delta x_0 = \hbar$  oder  $\Delta v = \hbar/m\Delta x_0$ , woraus für den gesamten Unschärfbereich nach  $t$  Sekunden  $\Delta x = t\Delta v = \hbar t/m\Delta x_0$  folgt. Wählt man  $m = 1$  g und reduziert  $\Delta x_0$  durch eine sehr genaue Ortsmessung auf  $1 \mu\text{m}$ , so wird diese Lokalisierung nach 1 s um  $\Delta x \sim 10^{-25}$  m verändert. Diese Veränderung ist um viele Größenordnungen kleiner als die verfügbare Messgenauigkeit, sie wird also vom Beobachter gar nicht bemerkt. Handelt es sich dagegen bei dem betrachteten Objekt um ein freies Elektron mit Masse  $m = 9.1 \times 10^{-31}$  kg, dass zur Zeit  $t = 0$  auf einen Bereich von  $\Delta x_0 = 10^{-10}$  m (Atomradius) lokalisiert werden kann, so kann man das Elektron nach 1 s im Bereich  $x_0 \pm \Delta x = x_0 \pm 1000$  km finden. Die Kenntnis über den genauen Aufenthaltsort des mikroskopischen Objekts Elektron geht also im Laufe der Zeit verloren.

### Energie-Zeit Unschärferelation

Betrachtet man ein Wellenpaket wieder als eine Überlagerung von Teilwellen entsprechend (1.1.9), integriert jetzt aber nicht über das  $k$ -Intervall  $\Delta k$  sondern über das Frequenzintervall  $\Delta\omega$ , so lässt sich entsprechend zur Ort-Impuls-Unschärferelation eine Energie-Zeit-Unschärferelation ableiten (siehe hierzu auch Physik III):

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar . \quad (1.2.22)$$

Die Energie-Zeit-Unschärferelation besagt, dass zu einer beliebig genauen Energiebestimmung beliebig viel Zeit zur Verfügung stehen muss. Nur ein völlig stationärer Zustand kann deshalb eine scharfe Energie  $E$  besitzen. Nichtstationäre Zustände sind grundsätzlich hinsichtlich ihrer Energieeigenwerte unscharf.

### 1.2.3 Messprozess und Observable

In der klassischen Physik (z.B. klassische Mechanik) setzte man voraus, dass die bei einer Messung auftretende Störung im Prinzip unter jede gewünschte Schranke reduziert werden kann. Diese Voraussetzung widerspricht allerdings dem Messvorgang in der Quantenphysik. Die Heisenbergsche Unschärferelation zeigt, dass die im Bereich der Mikrophysik nicht mehr zu vernachlässigenden, durch den Messprozess auftretenden Störungen von prinzipieller Natur sind und nichts mit Messfehlern zu tun haben. Der zur Realisierung der Messung notwendige Wechselwirkungsprozess gehört selbst mit zur physikalischen Erscheinung und bestimmt diese mit. Das heißt, in der Mikrophysik wird das Ergebnis der Messung stets durch die Wechselwirkung mit der Messapparatur beeinflusst. Der Messprozess selbst ändert also den Zustand des zu messenden Systems.

Dies trifft für den Bereich der Makrophysik nicht zu. Um diesen Unterschied zwischen Mikro- und Makrophysik herauszuheben, benutzt man in der Mikrophysik nicht mehr den Begriff *physikalische Größe*, sondern den der *Observablen*. Man unterscheidet dabei verträglich und unverträgliche Observable:

Zwei Observable heißen komplementär oder unverträglich zueinander, wenn bei ihrer gleichzeitigen Messung die Genauigkeit ihrer Messwerte durch die Heisenbergsche Unschärferelation eingeschränkt ist.

Um den Einfluss des Messprozesses klarer zu machen, betrachten wir ein aktuelles Beispiel: die Messung von Gravitationswellen mit Hilfe eines an Federn aufgehängten schweren Metallzylinders (etwa 10 Tonnen). Gravitationswellen, die z.B. bei der Explosion eines Sterns (Supernova) entstehen, würden eine periodische Kontraktion und Expansion des Zylinders um etwa  $10^{-21}$  m bewirken (theoretische Vorhersage). Um diese Längenänderung zu messen, muss die Messungengenauigkeit bei der Ortsmessung mindestens  $\Delta x = 10^{-21}$  m sein. Durch diese sehr genau Messung wird aber eine Impulsunschärfe von  $\Delta p = \hbar/\Delta x$  bewirkt. Das heißt, war der Zylinder ursprünglich in Ruhe, so erhält er durch die Messung eine endliche Geschwindigkeit  $v = \Delta p/m = \hbar/\Delta x m$ . Die Periode der Gravitationswelle ist etwa  $\tau = 10^{-3}$  sec. In dieser Zeit verursacht die endliche Geschwindigkeit eine Ortsveränderung von  $\Delta x_m = v\tau = \hbar\tau/\Delta x m$ . Mit  $m = 10^4$  kg und  $\tau = 10^{-3}$  s erhält man  $\Delta x_m \simeq 10^{-20}$  m, was oberhalb der erforderlichen Messgenauigkeit liegt. Die durch die Unschärferelation bewirkte Ortsunschärfe ist also größer als die zu erwartende Verschiebung durch die Gravitationswelle. Einen Ausweg bildet die Verwendung einer größeren Masse und die Mittelung über viele Messdaten.

### 1.2.4 Dispersion von Materiewellen

Nach (1.2.13) besteht zwischen der Gruppengeschwindigkeit  $v_{\text{gr}}$  eines Wellenpakets und dem Impuls  $p$  des entsprechenden Teilchens die Beziehung

$$v_{\text{gr}} = p/m . \quad (1.2.23)$$

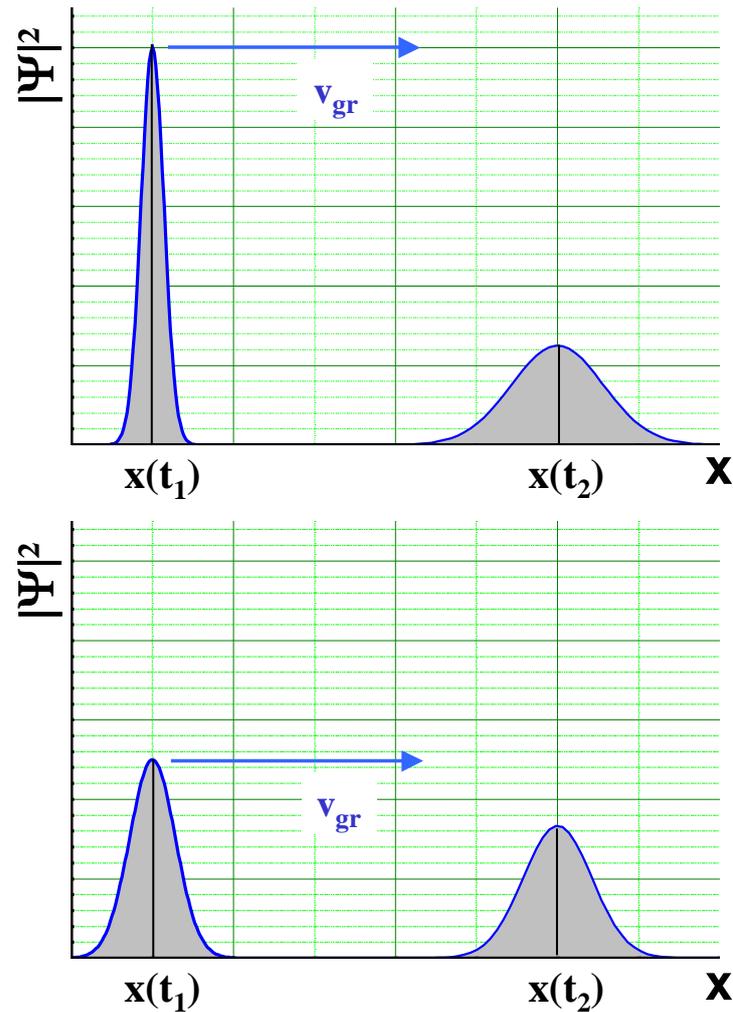


Abbildung 1.4: Auseinanderlaufen eines Wellenpakets bei anfänglich kleiner (a) und bei großer (b) Ortsunschärfe.

Da der Anfangsimpuls des Teilchens nur mit einer Unschärfe  $\Delta p$  bestimmt werden kann, ergibt sich eine Unschärfe

$$\Delta v_{\text{gr}} = \frac{1}{m} \Delta p = \frac{1}{m} \frac{\hbar}{\Delta x_0}, \quad (1.2.24)$$

wobei  $\Delta x_0$  die ursprüngliche Breite des Wellenpakets, d.h. die Unschärfe der Ortsbestimmung ist. Die Unschärfe  $\Delta x(t)$ , mit der man zu einem späteren Zeitpunkt den Ort des Teilchens bestimmen kann, wächst aufgrund der Unschärfe der Gruppengeschwindigkeit mit der Zeit an:

$$\Delta x(t) = \Delta v_{\text{gr}} \cdot t + \Delta x_0 = \frac{\hbar}{m \Delta x_0} t + \Delta x_0. \quad (1.2.25)$$

Die Fläche unter dem Wellenpaket bleibt dabei wegen der Normierungsbedingung gleich (siehe Abb. 1.4). Die Zunahme der Breite  $\Delta x$  ist um so größer, je schmaler die ursprüngliche Breite  $\Delta x_0$  war,

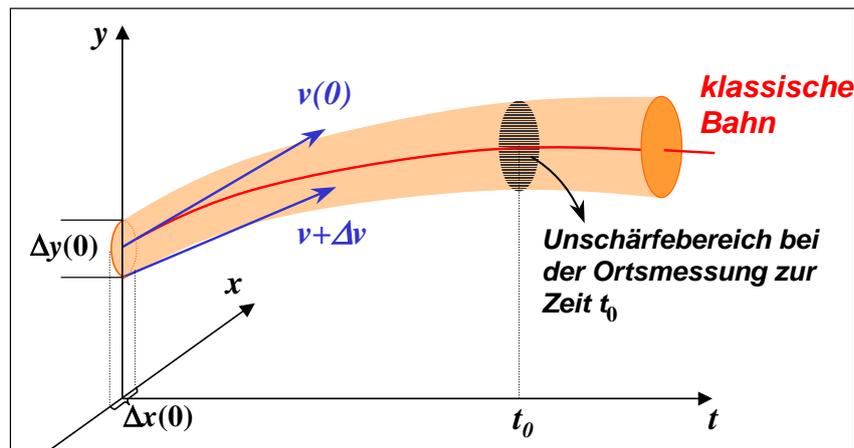


Abbildung 1.5: Unbestimmtheitsgrenzen der Teilchenbahn durch die Unschärferelation.

weil dann die ursprüngliche Impulsbreite und damit die Unschärfe der Gruppengeschwindigkeit besonders groß ist. Insgesamt sehen wir, dass die Lokalisierbarkeit des Teilchens im Laufe der Zeit abnimmt. Das Gebiet, in dem es sich aufhalten kann, wird mit der Zeit größer.

### 1.2.5 Gegenüberstellung Quantenphysik – klassische Physik

Wir wollen in diesem Unterabschnitt kurz zusammenfassen, was die klassische Physik von der Quantenphysik unterscheidet. Wir haben bisher an vielen Beispielen vor allem den Welle-Teilchen-Dualismus herausgearbeitet. Wir wollen diesen Dualismus hier zusammenfassend nochmals verdeutlichen, um die Essenz der quantenphysikalischen Beschreibung herauszuarbeiten und um nochmals klarzumachen, dass Wellen- und Teilchen-Modell keine widersprüchlichen, sondern *komplementäre Beschreibungen der Natur* sind.

#### Klassische Teilchenbahnen – quantenphysikalische Wahrscheinlichkeitsdichten

In der klassischen Physik kann die Bewegung von Teilchen mit *Teilchenbahnen* beschrieben werden, die bei bekannten Anfangsbedingungen und auf das Teilchen wirkenden Kräften im Prinzip für alle Zeiten angegeben werden können.<sup>13</sup> In der Quantenphysik existiert durch die zusätzliche Unschärferelationen eine prinzipielle Beschränkung der Berechenbarkeit der zeitlichen Entwicklung eines Systems. An die Stelle der Angabe von exakten Bahnen einzelner Teilchen treten *Wahrscheinlichkeitsaussagen* (siehe Abb. 1.5 und Abschnitt 1.3.1). Ferner ändert der Messprozess den Zustand des Mikrosystems entscheidend. Die Ortsunschärfe eines Teilchens entspricht der de Broglie Wellenlänge  $\lambda = h/p$ . Während diese Wellenlänge für Mikroteilchen eine entscheidende Rolle spielt, ist sie für Makroteilchen mit großer Masse vernachlässigbar klein.

#### Interferenzerscheinungen

Für Licht und mikroskopische Teilchen können Interferenzerscheinungen beobachtet werden. Die Interferenzerscheinungen bei Licht und Teilchenwellen resultieren aus der prinzipiellen Unkenntnis des genauen Weges durch die Interferenzanordnung.

<sup>13</sup>Bei nichtlinearen Systemen hängen die Bahnen allerdings sehr empfindlich von den Anfangsbedingungen ab, so dass bereits kleinste Änderungen der Anfangsbedingungen zu exponentiell anwachsenden Abweichungen der Teilchenbahnen führen (chaotische Bahnen).

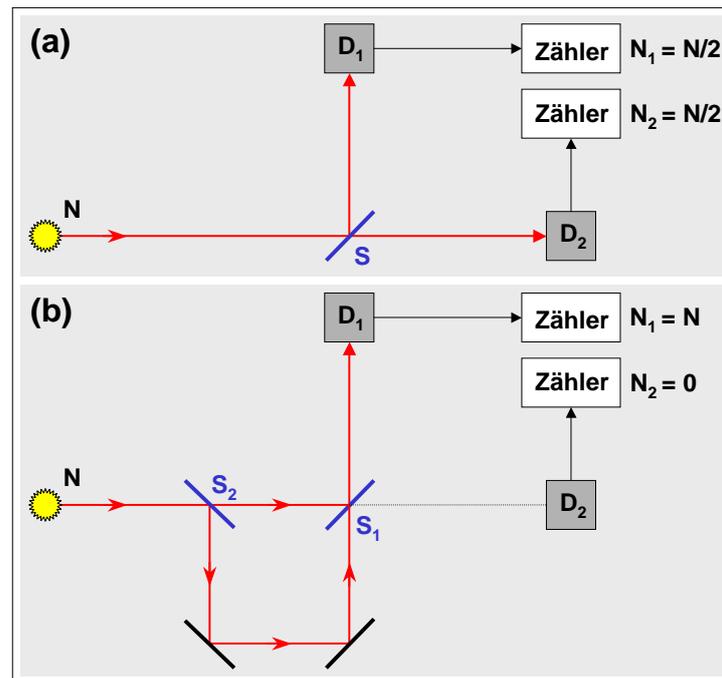


Abbildung 1.6: Die Rolle des Strahlteilers mit (a) und ohne (b) Interferenz.

Für makroskopische Teilchen können Interferenzerscheinungen nicht beobachtet werden. Dies liegt aber an deren extrem kleiner de Broglie Wellenlänge und nicht an einer prinzipiellen physikalischen Ursache.

### Die Rolle des Messprozesses

Bei der quantenmechanischen Beschreibung der Messung von Ort und Impuls beeinflusst der Messprozess den Zustand des zu messenden Systems.

### Bedeutung der Quantenphysik für das Naturverständnis

Die Quantenphysik kann viele experimentelle Tatsachen (Stabilität der Atome, Beugung von Elektronen, Photoeffekt, Schwarzkörperstrahlung) befriedigend beantworten. In ihrer Erweiterung zur Quantenelektrodynamik befinden sich ihre Aussagen in völliger Übereinstimmung mit allen bisherigen experimentellen Ergebnissen.

Die Wahrscheinlichkeitsinterpretation und die Unschärferelation in der Quantenphysik haben bedeutsame philosophische Konsequenzen. Das zukünftige Verhalten eines Mikroteilchens ist nicht völlig durch seine Vergangenheit bestimmt, wie dies ja in der klassischen Mechanik der Fall ist. Erstens kann der Anfangszustand nicht exakt bestimmt werden und zweitens hat auch der Endzustand eine Wahrscheinlichkeitsverteilung um den von der klassischen Physik vorausgesagten Wert.

Ein wichtiger Aspekt betrifft auch die Rolle des Experimentators bei einem Messprozess. Durch die Messung einer Größe beeinflusst der Experimentator immer die zu dieser Größe komplementäre Größe. Durch die Messung wird also der Zustand des Systems geändert. Dadurch kann das untersuchte System nicht mehr getrennt vom Experimentator betrachtet werden. Dies führt, wie durch folgendes Beispiel gezeigt, zu erstaunlichen Ergebnissen:

Ein Lichtstrahl wird an einem Strahlteiler  $S$  in zwei gleich intensive Teilstrahlen aufgeteilt und dann von zwei Detektoren  $D_1$  und  $D_2$  analysiert (siehe Abb. 1.6). Jeder der Detektoren zählt die statistisch auftreffenden Photonen und misst im zeitlichen Mittel die gleiche Anzahl. Da ein Photon aber nicht teilbar ist, kommt es entweder an Detektor 1 oder Detektor 2 an, d.h. sie müssen statistisch verteilt entweder von  $S$  reflektiert oder durch  $S$  transmittiert werden. Jetzt wird ein zweiter Strahlteiler eingebracht. Durch unterschiedliche Phasendifferenzen durch die unterschiedlichen Laufwege der Teilstrahlen in Abb. 1.6b beobachtet man nur eine endliche Intensität an  $D_1$  (konstruktive Interferenz), während  $D_2$  keine Photonen detektiert (destruktive Interferenz). Dies wird auch beobachtet, wenn die Lichtintensität so gering ist, dass immer nur ein Photon sich in der ganzen Anordnung befindet. Es stellt sich dann die Frage, woher die Photonen wissen, dass sie jetzt nur einen Weg, nämlich zum Detektor 1 gehen dürfen. Dieses Experiment zeigt, dass man Photonen keinen Weg zuordnen kann, sondern nur eine Nachweiswahrscheinlichkeit am Detektor. Eine Zuordnung des Weges würde  $\Delta x$  endlich machen und dadurch auch eine endliche Impulsunschärfe der Photonen verursachen, die wiederum die Interferenzerscheinung beeinflussen würde.

## 1.3 Grundlagen der Quantenmechanik

In den vorangegangenen Abschnitten haben wir meist nur qualitative Überlegungen gemacht. Durch Analogieschlüsse haben wir eine Übertragung des Wellenbilds auf Teilchen vorgenommen. Wir wollen uns jetzt mit einer quantitativen Analyse befassen. Quantitative Überlegungen zur Physik von Quantenteilchen können aber nur dann zu befriedigenden Resultaten führen, wenn die Natur der betrachteten mikroskopischen Objekte in ihrem Unterschied zu den Makroobjekten Berücksichtigung findet. Dies geschieht in der *Quantentheorie*. Ebenso wie das Verständnis der verschiedenen Teilgebiete der klassischen Physik ein Eingehen auf die Begriffssysteme und die Axiomatik der Newton'schen Mechanik, der Thermodynamik und der Elektrodynamik erfordert, können die Gebiete der Quantenphysik nicht losgelöst von der quantentheoretischen Betrachtungsweise verstanden werden. Wir wollen deshalb in diesem Abschnitt die Grundgedanken und Begriffe der *nichtrelativistischen Quantenmechanik* darlegen, mit der viele von der klassischen Vorstellung abweichende Eigenschaften von Atomen, Molekülen und auch Elementarteilchen erklärt werden können.

Wir werden uns im Wesentlichen auf die Schrödinger-Darstellung der Quantenmechanik, der so genannten Wellenmechanik beschränken. Die Schrödinger-Gleichung ist nicht Lorentz-invariant, d.h. sie beschreibt nur nichtrelativistische Teilchen. Gewisse Eigenschaften von Quantenteilchen, speziell im Zusammenhang mit deren magnetischem Verhalten, werden durch diese nichtrelativistische Beschreibung nicht richtig wiedergegeben. Das relativistische Pendant zur Schrödinger-Gleichung ist die *Dirac-Gleichung*. Ihre Lösung ist allerdings mathematisch viel aufwändiger und wir wollen hier darauf nicht eingehen. Wir werden uns mit dem Schrödinger-Formalismus zufrieden geben und wenden notwendige relativistische Korrekturen nachträglich an. Es sei hier aber darauf hingewiesen, dass die Dirac-Gleichung ganz grundlegende Eigenschaften von Quantenteilchen wie etwa den Spin und die Existenz von Antiteilchen beinhaltet. Dies zeigt deutlich, dass die Forderung nach Lorentz-Invarianz eine fundamentale Bedingung für die richtige Beschreibung der physikalischen Zusammenhänge ist.

Wir haben bereits gesehen, dass wir wegen der Unschärferelation Ort und Impuls eines mikroskopischen Teilchens nicht mit beliebiger Genauigkeit gleichzeitig angeben können. Anstelle der klassischen Teilchenbahn, die für einen Massenpunkt durch eine wohldefinierte Raumkurve  $\mathbf{r}(t)$  dargestellt werden kann, tritt die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen zu einem Zeitpunkt  $t$  in einem Volumenelement  $dV$  zu finden. Wir werden sehen, dass das eigentlich Neue an der Quantenphysik die Beschreibung von klassischen Teilchen durch eine so genannte *Zustandsfunktionen* ist. Die deterministische Beschreibung der zeitlichen Entwicklung von Ort und Impuls wird dabei ersetzt durch eine statistische Beschreibung, in deren Rahmen man lediglich Wahrscheinlichkeiten für die Ergebnisse von Messungen angeben kann. Wir werden in diesem Abschnitt zeigen, wie die Zustandsfunktion berechnet werden kann. Wir werden ferner anhand von einfachen Beispielen die physikalischen Grundlagen der Quantenmechanik und ihre Unterschiede zur klassischen Mechanik illustrieren.

### 1.3.1 Schrödinger-Gleichung und Materiewellen

#### Die Schrödinger-Gleichung

Ausgehend von der Existenz der Materiewellen gab **Erwin Schrödinger** im Jahr 1926 durch gewisse Analogieschlüsse zur Wellenoptik den Anstoß zur Entwicklung der *Wellenmechanik*, indem er zunächst versuchte, eine klassische Feldtheorie für Quantenobjekte zu entwickeln. Nach Schrödinger können Materiewellen durch die wellenförmige Ausbreitung einer *Zustandsfunktion*  $\Psi(\mathbf{r}, t)$  beschrieben werden, wobei für diese analog zur Wellenoptik die Beziehungen

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = A \exp[i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)] = A \exp\left[\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p} \cdot \mathbf{r} - Et)\right] \quad (1.3.1)$$

gilt.

Wir betrachten zunächst den Fall eines freien Teilchens, für das die potentielle Energie  $E_{\text{pot}}$  gleich Null ist und deshalb  $E = E_{\text{kin}}$  gilt. Aufgrund der Analogie zur Wellenoptik liegt es ferner nahe, von der Wellengleichung

$$\nabla^2 \Psi - \frac{1}{v_{\text{ph}}^2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} = 0 \quad (1.3.2)$$

für Wellen mit der Phasengeschwindigkeit  $v_{\text{ph}}$  auszugehen. Bei stationären Problemen, bei denen  $\mathbf{p}$  und  $E$  nicht von der Zeit abhängen, lässt sich die Wellenfunktion in einen vom Ort abhängigen Anteil  $\Psi(\mathbf{r}, 0) = A \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$  und einen von der Zeit abhängigen Phasenfaktor  $\exp(-i\omega t)$  aufspalten, so dass wir

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \Psi(\mathbf{r}, 0) \exp(-i\omega t) \quad (1.3.3)$$

schreiben können. Geht man mit diesem Ansatz in die Wellengleichung, so erhält man wegen

$$k^2 = \frac{\omega^2}{v_{\text{ph}}^2} = \frac{p^2}{\hbar^2} = \frac{2mE_{\text{kin}}}{\hbar^2} = \frac{2m\omega}{\hbar} \quad (1.3.4)$$

die Gleichung

$$\nabla^2 \Psi = -k^2 \Psi = -\frac{2mE_{\text{kin}}}{\hbar^2} \Psi. \quad (1.3.5)$$

Im allgemeinen Fall kann sich das Teilchen in einem Potenzial  $V$  bewegen. Ist das Potenzial konservativ, so können wir jedem Raumpunkt eine potentielle Energie  $E_{\text{pot}}$  zuordnen, wobei die Gesamtenergie  $E = E_{\text{kin}} + E_{\text{pot}}$  konstant ist. Mit  $E_{\text{kin}} = E - E_{\text{pot}}$  erhalten wir dann aus (1.3.5) die *stationäre Schrödinger-Gleichung*<sup>14</sup>

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + E_{\text{pot}} \right) \Psi(\mathbf{r}) = E \Psi(\mathbf{r}) \quad (1.3.6)$$

<sup>14</sup>Diese Gleichung stellt das quantenmechanische Analogon zum Energiesatz  $E_{\text{kin}} + E_{\text{pot}} = E$  dar.

Differenziert man (1.3.1) partiell nach der Zeit, so erhält man

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t) = E_{\text{kin}} \Psi(\mathbf{r}, t), \quad (1.3.7)$$

woraus wir mit (1.3.5) die zeitabhängige Gleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(\mathbf{r}, t) \quad (1.3.8)$$

erhalten. Für nichtstationäre Probleme (d.h.  $E_{\text{kin}} = E_{\text{kin}}(t)$  und  $p = p(t)$ ) lässt sich  $\partial^2 \Psi / \partial t^2$  nicht mehr als  $-\omega^2 \Psi$  schreiben und damit aus der Wellengleichung für die Materiewellen für Teilchen herleiten. Schrödinger postulierte nun, dass auch bei einer zeitabhängigen potentiellen Energie die Gleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t) = \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + E_{\text{pot}}(\mathbf{r}, t) \right) \Psi(\mathbf{r}, t) \quad (1.3.9)$$

gelten soll. Diese allgemeine *zeitabhängige Schrödinger-Gleichung* wurde von Schrödinger erstmals 1926 angegeben (siehe hierzu auch Physik III). Sie ist mittlerweile durch unzählige Experimente bestätigt worden und stellt die Grundgleichung der Quantenmechanik dar.

Es sei hier auf einige wichtige Sachverhalte hingewiesen:

- Erstens ist festzuhalten, dass die Schrödinger-Gleichung eine Differenzialgleichung erster Ordnung in der Zeit und zweiter Ordnung im Ort ist. Ort und Zeit werden deshalb nicht gleichwertig behandelt. Sie kann daher nicht relativistisch invariant sein. Dies verwundert uns nicht, basierte doch unsere Motivation der Schrödinger-Gleichung auf der nicht-relativistischen Energie-Impuls Beziehung  $E = p^2/2m$ . Relativistische Verallgemeinerungen der Schrödinger-Gleichung wurden relativ früh vorgeschlagen. Dabei boten sich zwei Wege an. Es galt entweder eine Gleichung zu finden, die nur zweite Ableitungen enthält (Klein-Gordon-Gleichung), oder aber eine Gleichung die sich auch beim Ort mit den ersten Ableitungen begnügt (Dirac-Gleichung). Beide Wege haben physikalisch ihre Berechtigung und führen auf Wellengleichungen für Bosonen und Fermionen. Diese Gleichungen, die übrigens automatisch die Antiteilchen sowie den Spin implizieren, sollen hier nicht diskutiert werden (üblicherweise werden diese Gleichungen in den Theorievorlesungen zur Quantenmechanik diskutiert).
- Ein zweiter wichtiger Punkt ist, dass die Schrödinger-Gleichung die Masse als Parameter enthält. Sie bezieht sich daher auf ein System, in dem die Teilchenzahl erhalten ist.
- Drittens enthält die Schrödinger-Gleichung explizit die Größe  $\hbar$ . Dies ist bei der Wellengleichung des elektromagnetischen Feldes nicht der Fall (vergleiche (1.1.1)).
- Im Unterschied zur linearen Dispersionsrelation  $\omega(k) = ck$  elektromagnetischer Wellen gilt für Materiewellen wegen  $E = \hbar\omega = p^2/2m$  und  $p = \hbar k$  eine *quadratische Dispersionsrelation*  $\omega(k) = (\hbar/2m) \cdot k^2$ .

**Erwin Schrödinger (1887 -1961), Nobelpreis für Physik 1933:**

**Erwin Schrödinger** wurde am 12. August 1887 in Wien geboren. Nach der Schulausbildung am k. u. k. Akademischen Gymnasium in Wien studierte Schrödinger Mathematik und Physik in Wien. 1910 wurde er mit einer Arbeit "über die Leitung der Elektrizität auf der Oberfläche von Isolatoren an feuchter Luft" promoviert und begann als Assistent am 2. Physikalischen Institut der Universität Wien. Hier habilitierte er sich im Jahre 1914. Anschließend nahm er als Offizier der Festungsartillerie am ersten Weltkrieg teil. Nach mehreren Aufenthalten an verschiedenen deutschsprachigen Universitäten (Wien und Jena, Dozent; Stuttgart, Extraordinarius; Breslau, Ordinarius) ging er 1921 an die Universität Zürich und übernahm nach Albert Einstein und Max von Laue den Lehrstuhl für Physik. Am 1. Oktober 1927 folgte er einem Ruf auf den Lehrstuhl für Theoretische Physik der Universität Berlin und wurde somit Nachfolger von Max Planck. Die Machtergreifung Hitlers im Jahre 1933 war für Deutschland nicht nur in politischer, sondern auch in wissenschaftlicher Hinsicht ein Wendepunkt. In den ersten Wochen des Naziregimes wurden tausende Gelehrte infolge politischer und rassistischer Verfolgung aus ihren Ämtern entlassen. Die Zerschlagung Berlins als physikalische Hochburg einerseits, eine zutiefst bürgerlich-humanistische und antifaschistische Grundhaltung Schrödingers andererseits, veranlassten ihn im Oktober zur Emigration nach Oxford. Kurz darauf erhielt er die Nachricht, dass ihm zusammen mit dem Engländer Paul Dirac der Nobelpreis für Physik des Jahres 1933 (in Anerkennung der Entdeckung und Anwendung neuer fruchtbarer Formulierungen der Atomtheorie) zugesprochen worden war. Nach drei Jahren des Exils zog es ihn 1936 an die Universität Graz. Nach Anschluß Österreichs an Hitlerdeutschland im Jahre 1938 wurde Schrödinger aber frist- und pensionslos aus dem Grazer Ordinariat entlassen, wonach er fluchtartig das Land verließ. Nach Aufenthalt in Oxford und Belgien ging er im Oktober 1939 an das Institute for Advanced Studies in Dublin, wo er bis 1956 tätig war. Im April 1956 kehrte er nach Wien zurück, trat wenige Tage nach seiner Ankunft ein "ad personam Ordinariat für Theoretische Physik" an. 1957 erfolgte Schrödingers Emeritierung. Er schied aber erst nach einem so genannten Ehrenjahr 1958 aus dem Dienst aus. Seine letzten Lebensjahre verlebte er relativ zurückgezogen im Alpendorf Alpbach, in Tirol.



Erwin Schrödinger verstarb am 04. Januar 1961 in Wien.

- Gleichung (1.3.6) und (1.3.8) sind lineare homogene Differentialgleichungen. Deshalb können verschiedene Lösungen linear überlagert werden (*Superpositionsprinzip*). Das heißt, sind  $\Psi_1$  und  $\Psi_2$  Lösungen der Schrödinger-Gleichung, so ist es auch  $\Psi_3 = a\Psi_1 + b\Psi_2$ .
- Schließlich ist die Schrödinger-Gleichung komplex und damit auch deren Lösungen. Zwar hat auch die Wellengleichung des elektromagnetischen Feldes komplexe Lösungen, wir können aber immer reelle physikalische Wellenfelder durch Linearkombinationen erhalten.<sup>15</sup> Im Photonenbild impliziert dies die Kombination von Quanten mit entgegengesetzten Impulsen.

Die Schrödinger-Gleichung wurde aus Analogiebetrachtungen gewonnen. Ihre echte Bedeutung wird erst durch die folgenden Abschnitte deutlich. Durch den Grenzübergang  $\hbar \rightarrow 0$  können aus der Schrödinger-Gleichung die Gesetze der klassischen Mechanik hergeleitet werden. D.h. es kann immer dann die klassische Mechanik Anwendung finden, wenn Wirkungen von der Größenordnung der Planck-Konstanten vernachlässigbar sind. Damit ist die klassische Mechanik ein Grenzfall der Quantenmechanik und nicht umgekehrt. Die Gesetze der Quantenmechanik können also nicht aus denjenigen der klassischen Mechanik heraus begründet werden.

<sup>15</sup>Die komplexe Schreibweise der elektromagnetischen Wellen ist nur zur Vereinfachung der Winkelfunktion und deshalb lediglich eine mathematische Bequemlichkeit aber keine inhärente Eigenschaft. Die komplexe Natur der Zustandsfunktion  $\Psi(\mathbf{r}, t)$  spiegelt wider, dass  $\Psi(\mathbf{r}, t)$  nicht die reale physikalische Bedeutung zukommt wie etwa der elektrischen Feldstärke  $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ .

## Lösungen der stationären Schrödinger-Gleichung

Für einige einfache, eindimensionale Probleme (z.B. Teilchen im unendlich hohen Potenzialtopf und harmonischen Oszillatorpotenzial, Durchgang durch Potenzienschwelle) wurden die Lösungen der Schrödinger-Gleichung bereits in der Physik III abgeleitet. Auf eine Diskussion dieser Lösungen wird deshalb hier verzichtet.

## Die Interpretation der Zustandsfunktion

Bisher wissen wir nur, dass die Zustandsfunktion  $\Psi(\mathbf{r}, t)$  eine Lösung der Schrödinger-Gleichung ist. Wie aber muss diese Lösung physikalisch interpretiert werden? Die erste Interpretation gab Schrödinger selbst und basiert auf dem Begriffsbild der klassischen Physik. Die Wellenoptik verknüpft nämlich mit dem Absolutquadrat der Amplituden  $|E|^2 = E^*E$  die Intensität einer Welle. Es stellte sich deshalb die Frage, ob nicht auch die Größe  $|\Psi|^2 = \Psi^*\Psi$  einer messbaren Eigenschaft des mit der Zustandsfunktion beschriebenen Quantenobjekts zugeordnet werden kann. Um diese Frage zu klären, können wir einen Teilchenstrom voneinander unabhängiger, nicht wechselwirkender Teilchen<sup>16</sup> betrachten und uns die Frage stellen, wie viele Objekte  $dN$  sich zu einer bestimmten Zeit  $t$  in einem bestimmten Volumen  $dV$  befinden.

Wir haben bereits in Physik III gesehen, dass wir aus der Schrödinger-Gleichung eine Art Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_T + \nabla \cdot \mathbf{J}_T = 0 \quad (1.3.10)$$

mit

$$\mathbf{J} = \left[ \frac{\hbar}{2mi} (\Psi^* \nabla \Psi - \Psi \nabla \Psi^*) \right] \quad (1.3.11)$$

und

$$\rho_T \equiv |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 = \Psi^*(\mathbf{r}, t) \Psi(\mathbf{r}, t) \quad (1.3.12)$$

ableiten können. Interpretiert man  $\mathbf{J}_T$  als Teilchenstromdichte, das heißt den Teilchenstrom durch die ein Volumen  $dV$  einschließende Oberfläche, dann entspricht (1.3.10) der Kontinuitätsgleichung der Elektrodynamik. Die Größe  $\rho_T = \Psi^*\Psi$  entspricht dann der Teilchenzahldichte.<sup>17</sup>

<sup>16</sup>Die Schrödinger-Gleichung enthält keine Wechselwirkungsterme.

<sup>17</sup>Man erkennt dies, wenn man (1.3.10) über ein endliches Volumen integriert

$$\int_V \nabla \cdot \mathbf{J}_T dV = - \frac{\partial}{\partial t} \int_V \rho_T dV$$

und das linke Integral mit Hilfe des Gaußschen Satzes in ein Oberflächenintegral über die das Volumen umschließende Oberfläche  $A$  überführt:

$$\oint_A \mathbf{J}_T dA = - \frac{\partial}{\partial t} \int_V \rho_T dV.$$

Das rechte Integral gibt die zeitliche Änderung der Teilchenzahl im Volumen  $V$  an. Diese kann nur durch einen Teilchenfluss durch die das Volumen umschließende Oberfläche erfolgen. Deshalb gibt  $\mathbf{J}_T$  eine Teilchenströmung und  $\rho_T$  eine Teilchendichte an.

**Max Born (1882 - 1970), Nobelpreis für Physik 1954:**

**Max Born** wurde am 11. Dezember 1882 in Breslau geboren. Als Sohn einer wohlhabenden Familie konnte er sein Studium, frei von Geldsorgen, breit anlegen. So orientierte er sich zunächst in Breslau, Heidelberg und Zürich in diversen Studiengängen, bis er 1904 ein Mathematikstudium in Göttingen begann. Nach der Promotion im Jahre 1906 bildete er sich in Breslau und Cambridge in Physik weiter. 1908 kehrte er an die Universität Göttingen zurück und habilitierte sich 1909. Er untersuchte 1912 theoretisch die möglichen Schwingungen der Atome in einem Gitter und leitete daraus den Verlauf der spezifischen Wärme als Funktion der Temperatur mit Benutzung der Quantentheorie ab. Albert Einstein hatte schon mit einer sehr groben Annahme über die Schwingungen den Verlauf bei tiefen Temperaturen dargestellt, doch die Ergebnisse von Max Born entsprachen den Messungen viel besser. 1914 wurde er an die Universität Berlin als außerordentlicher Professor für theoretische Physik und kinetische Theorie fester Körper berufen. Durch sein Buch "Dynamik der Kristallgitter", das 1915 erschien gilt er als Begründer der Kristallgittertheorie. 1918 vereinbarte er mit dem in Frankfurt in einer vergleichbaren Stellung wirkenden Max von Laue einen Tausch der Lehrstühle. So wechselte Max von Laue 1919 an das Kaiser Wilhelm Institut für Physik in Berlin und Max Born nach Frankfurt. Hier war Otto Stern Privatdozent und wurde Borns Assistent.



1921 erhielt er einen Ruf an die Universität Göttingen. Hier arbeitete er mit James Franck und Robert Pohl zusammen. Gemeinsam mit seinen Assistenten verfasste er 1925 eine umfassende Theorie der atomaren Erscheinungen, der so genannten Quantenmechanik. Mit der Machtübernahme durch die Nationalsozialisten in Deutschland wurde er 1933 aufgrund seiner jüdischen Abstammung zwangsweise beurlaubt. Über Zwischenstationen in Südtirol, Indien und Cambridge erhielt er 1936 einen Ruf nach Edingburgh. 1939 erhielt er die britische Staatsbürgerschaft. 1953 trat er von seinem Lehrstuhl zurück und kehrte 1954 nach Deutschland zurück. Im selben Jahr wird er mit dem Nobelpreis für Physik für seine Arbeiten zur Quantenmechanik und Kristallgittertheorie ausgezeichnet. Seine Arbeiten über die Quantentheorie werden jedoch von seinem Freund Albert Einstein nicht anerkannt.

Am 5. Januar verstirbt er in Göttingen.

Aus der eben beschriebenen Interpretation der Zustandsfunktion ergeben sich aber Widersprüche zur Erfahrung. Betrachtet man z.B. einen Strom von Elektronen, so enthält ein Volumen  $\Delta V$  die Ladung  $\Delta q = e\Psi^*\Psi\Delta V$ . Es lässt sich aber stets ein  $\Delta V$  finden, so dass  $\Delta q < e$  wird, d.h. ein Ergebnis, das dem experimentellen Befund der Existenz der Elementarladung widerspricht. Auf ähnliche Widersprüche trifft man bei der Analyse von Elektroneninterferenzen (z.B. Beugung am Doppelspalt). Diese Überlegungen zeigen, dass die Zustandsfunktion nicht im klassischen Sinne als Feldfunktion verstanden werden kann und damit das Geschehen im Quantenbereich nicht in einem klassischen Wellenbild zu beschreiben ist. Die Zustandsfunktion  $\Psi$  stellt zwar bezüglich des mathematischen Formalismus ein Feld dar, physikalisch fehlen aber  $\Psi$  wesentliche Eigenschaften, die ein Feld charakterisieren.  $\Psi$  ist insbesondere keine physikalische Größe und damit auch nicht, wie es für eine Feldgröße in jedem Raumpunkt zu fordern ist, messbar. Wir stellen also fest, dass die Interpretation von  $\Psi^*\Psi$  als Teilchenzahldichte zu Widersprüchen mit der Erfahrung führt.

Wir haben bereits wiederholt darauf hingewiesen, dass im Quantenbereich weder ein Teilchenbild noch ein Wellenbild allein ausreichend ist. So können Beugung und Interferenzerscheinungen von Elektronen oder Neutronen nur im Wellenbild gedeutet werden. Photoeffekt oder Compton-Effekt dagegen nur im Teilchenbild. Weiterhin zeigten Doppelspaltexperimente mit Photonen oder Elektronen (siehe Physik III), dass diese zwar mit sich selbst interferieren können, aber immer nur als ganzes von einem Detektor registriert werden können. Es muss deshalb für den Quantenbereich ein Modell entwickelt werden, in dem nur die der Quantenwelt angepassten Züge der beiden klassischen Modellvorstellungen enthalten sind. Die Doppelspaltexperimente zeigen, dass im Quantenbereich grundsätzlich nur Wahrscheinlichkeitsaussagen gemacht werden können. Es ist deshalb naheliegend, die Zustandsfunktion  $\Psi$  nach **Max Born** (1926) als *Wahrscheinlichkeitsdichteamplitude* aufzufassen. Der Ausdruck  $\Psi^*\Psi dV$  gibt dann die Wahrscheinlichkeit dafür an, dass man das Quantenobjekt zur Zeit  $t$  im Volumen  $dV$  findet. Da das

Quantenobjekt sich irgendwo im Raum befinden muss, ergibt sich daraus die *Normierungsbedingung*

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^* \Psi dV = \int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi|^2 dV = 1 . \quad (1.3.13)$$

Wir erhalten damit folgende Interpretation der Zustandsfunktion:

$|\Psi(\mathbf{r}, t)|^2$  ist die Wahrscheinlichkeitsdichte dafür, dass man bei einer Ortsmessung zur Zeit  $t$  das Quantenobjekt am Ort  $\mathbf{r}$  findet. Für die Wahrscheinlichkeit  $W(\mathbf{r}, t)dV$  das Quantenobjekt zur Zeit  $t$  im Volumen  $dV$  zu finden gilt:

$$W(\mathbf{r}, t)dV = |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 dV . \quad (1.3.14)$$

Die statistische Interpretation der Zustandsfunktion darf nun nicht so interpretiert werden, dass man mit *einem* Teilchen Statistik treiben kann. Vielmehr wird aus den Wahrscheinlichkeitsaussagen auf den Zustand einer Vielzahl von gleichartigen, nicht wechselwirkenden Quantenobjekten, d.h auf den Zustand einer *quantenmechanischen Gesamtheit* geschlossen. Diese statistische Deutung trägt der Tatsache Rechnung, dass die experimentellen Ergebnisse Mittelwerte über viele Einzelereignisse sind.

### Energieeigenwerte und Eigenfunktionen

Die zeitliche Änderung eines quantenmechanischen Systems wird durch die Schrödinger-Gleichung (1.3.9) bestimmt. In vielen Fällen interessieren aber nur stationäre Zustände. Dies gilt insbesondere dann, wenn das Potenzial  $V(\mathbf{r})$  nicht explizit zeitabhängig ist. In diesem Fall faktorisiert die Lösungsfunktion in einen orts- und zeitabhängigen Anteil, d.h. sie lässt sich als Produkt  $\Psi(\mathbf{r}, t) = \Psi(\mathbf{r}, 0) \exp(-i\omega t)$  schreiben (siehe Physik III). Die stationären Zustände werden durch die komplexe Amplitude  $\Psi(\mathbf{r})$  der Zustandsfunktion  $\Psi(\mathbf{r}, t)$  beschrieben, die der *stationären Schrödinger-Gleichung* oder *Energieeigenwertgleichung*

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + E_{\text{pot}}(\mathbf{r}) \right) \Psi(\mathbf{r}) = E \Psi(\mathbf{r}) \quad (1.3.15)$$

gehört.

Die Energieeigenwertgleichung hat vielfach nur für bestimmte, diskret liegende Werte  $E_k$  der Energie physikalisch sinnvolle Lösungen. Dies resultiert daraus, dass die Lösungsfunktionen  $\Psi_k$  zusätzlichen Bedingungen (Randbedingungen) unterliegen. Dadurch werden die Eigenfunktionen und Energieeigenwerte des Systems bestimmt:

Die speziellen Energiewerte  $E_k$ , für die stationäre Lösungen der Energieeigenwertgleichung existieren, heißen Energieeigenwerte, die zugehörigen Lösungsfunktionen  $\Psi_k$  Eigenfunktionen.

Es sei hier ohne Beweis festgehalten, dass die zu verschiedenen Energieeigenwerten  $E_k \neq E_l$  gehörenden Eigenfunktionen  $\Psi_k$  und  $\Psi_l$  zueinander *orthogonal* sind. Bei entsprechender Normierung gilt also

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_l^* \Psi_k dV = \delta_{kl} . \quad (1.3.16)$$

Dies gilt allerdings nur dann, wenn zu jedem Energieeigenwert  $E_k$  nur eine Eigenfunktion  $\Psi_k$  existiert. Dies kann, muss aber nicht der Fall sein. Aus diesem Grund wird der Begriff *Entartung* eingeführt:

Existieren zu einem Energieeigenwert  $E_k$  die  $m$  linear unabhängigen Eigenfunktionen  $\Psi_{ki}$  ( $i = 1, 2, \dots, m$ ), d.h. existieren  $m$  Eigenfunktionen, für die

$$\sum_{i=1}^m c_i \Psi_{ki} = 0 \quad (1.3.17)$$

nur dann gilt, wenn sämtliche  $c_i = 0$  sind, dann heißt der Eigenwert  $(m - 1)$ -fach entartet.

Die zu einem  $(m - 1)$ -fach entarteten Eigenwert gehörenden Eigenfunktionen lassen sich wegen ihrer linearen Unabhängigkeit orthogonalisieren und normalisieren. Die Gesamtheit aller orthonormierten Eigenfunktionen bildet ein *vollständiges Funktionensystem*, nach dem die Zustandsfunktion entwickelbar ist:

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \sum_{k=0}^{\infty} c_k(t) \Psi_k(\mathbf{r}) \quad (1.3.18)$$

### Gegenüberstellung von klassischer Welle und quantenmechanischer Zustandsfunktion

In Tabelle 1.2 sind einige wichtige Eigenschaften der quantenmechanischen Zustandsfunktion  $\Psi(\mathbf{r}, t)$  den entsprechenden Eigenschaften einer klassischen Welle  $f(\mathbf{r}, t)$  nochmals gegenübergestellt.

### 1.3.2 Operatoren

Im vorangegangenen Abschnitt wurde zur Beschreibung von Quantenteilchen die Schrödinger-Gleichung abgeleitet. Aus ihrer Lösung lassen sich statistische Aussagen über die Energiezustände von Quantenobjekten machen. Um die Tatsache zu unterstreichen, dass sich bei der Messung an einem mikroskopischen Objekt dessen Zustand selbst beeinflusst wird, haben wir den Begriff "*physikalische Größe*" durch den Begriff "*Observable*" ersetzt. Unter einer Observablen  $A$  verstehen wir eine beobachtbare, durch eine Messvorschrift definierte physikalische Größe. Der Formalismus der Quantenmechanik versetzt uns in die Lage, Angaben über die bei der Messung einer Observablen  $A$  prinzipiell möglichen Messwerte  $A_i$  zu machen und über den zu erwartenden Messwert statistische Aussagen zu treffen. Hierzu ist in der Quantenmechanik die Verwendung von *Operatoren* zur Beschreibung von Observablen charakteristisch. Die in der klassischen Physik übliche Auffassung von einer physikalischen Größe als einer reellen Funktion anderer physikalischer Größe, z.B.  $E_{\text{kin}} = f(\mathbf{p}) = \mathbf{p}^2/2m$ , ist dafür zu eng, weil eine reelle Funktion nur reelle Zahlen miteinander verknüpft. Der übergeordnete Begriff Operator beschreibt dagegen die Zuordnung zwischen zwei Teilmengen aus zwei beliebigen abstrakten Räumen.

In der Schrödingerschen Wellenmechanik geht man davon aus, dass der Zustand eines Systems durch eine komplexe Zustandsfunktion  $\Psi$  beschrieben werden kann. Die Zustandsfunktion stellt aber selbst keine

klassische Welle	quantenmechanische Zustandsfunktion
Größe, die sich wellenförmig ausbreitet $f(\mathbf{r}, t) = f_0(\mathbf{r}) \exp[i\omega t]$	Zustandsfunktion $\Psi(\mathbf{r}, t) = \Psi_0(\mathbf{r}) \exp[i\omega t]$
Dispersionsbeziehung $k^2 = \frac{\omega^2}{v_{\text{ph}}^2} = \frac{4\pi^2}{\lambda^2}$	Dispersionsbeziehung $k^2 = \frac{2m(E - V)}{\hbar^2} = \frac{2m\omega}{\hbar}$
Wellengleichung $\nabla^2 f - \frac{1}{v_{\text{ph}}^2} \frac{\partial^2 f}{\partial t^2} = 0$	Schrödinger-Gleichung $\left( \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - V \right) \Psi + i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = 0$
stationäre Wellengleichung $\nabla^2 f_0 + k^2 f_0 = 0$	stationäre Schrödinger-Gleichung $\nabla^2 \Psi_0 + \frac{2m}{\hbar^2} (E - V) \Psi_0 = 0$
$f_0$ ist als Amplitude der Welle eine messbare Größe	$\Psi_0$ kann als Wahrscheinlichkeitsamplitude keiner messbaren Größe zugeordnet werden
$ f ^2$ ist proportional zur Intensität	$ \Psi ^2 dV$ ist die Wahrscheinlichkeit dafür, das Quantenobjekt im Volumenelement $dV$ zu finden

Tabelle 1.2: Gegenüberstellung der Eigenschaften einer klassischen Welle und der quantenmechanischen Zustandsfunktion.

physikalische Größe bzw. Observable dar, sondern wird vielmehr über die Schrödinger-Gleichung mit der physikalischen Begriffswelt verknüpft. Im mathematischen Formalismus der Quantenmechanik wird nun jeder physikalischen Observablen  $A$  ein Operator  $\hat{A}$  zugeordnet, der auf die Wellenfunktion wirkt, um eine möglichst allgemeine und zweckmäßige Beschreibung zu erhalten. Wir werden weiter unten noch sehen, dass aus physikalischen Gründen nur lineare hermitesche Operatoren in Frage kommen. Die Eigenwerte dieser Operatoren sind dann reell und mit den experimentell zugänglichen Messwerten einer Observablen identisch.

Bevor wir einzelne Operatoren diskutieren, wollen wir uns an den klassischen Hamilton-Formalismus<sup>18</sup> erinnern. Die Hamiltonschen Bewegungsgleichungen eines mechanischen Systems lauten

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = \frac{\partial H}{\partial p_i} \quad \frac{\partial p_i}{\partial t} = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \quad i = 1, 2, 3, \dots, f, \quad (1.3.19)$$

<sup>18</sup>William Rowan Hamilton (1805 - 1865).

wobei  $q_i$  und  $p_i$  die verallgemeinerten Lage- und Impulskoordinaten und  $f$  die Anzahl der mechanischen Freiheitsgrade sind. Die *Hamilton-Funktion* ist durch

$$H(q_i, p_i, t) = \sum_{i=1}^f \frac{\partial q_i}{\partial t} p_i - L(q_i, \partial q_i / \partial t, t) \quad (1.3.20)$$

gegeben, wobei  $L$  die *Lagrange-Funktion*<sup>19</sup>

$$L(q_i, \partial q_i / \partial t, t) = E_{\text{kin}} \left( \frac{\partial q_1}{\partial t}(t), \dots, \frac{\partial q_f}{\partial t}(t) \right) - E_{\text{pot}}(q_1(t), \dots, q_f(t)) \quad (1.3.21)$$

ist. Liegen nur konservative Kräfte vor, dann ist  $H$  mit der Gesamtenergie  $E$  identisch.<sup>20</sup>

Um von der klassischen Beschreibung zu einer zweckmäßigen Darstellung der Gesetzmäßigkeiten im Bereich der Quantenphysik zu gelangen, führen wir folgende Operatoren ein:

$$\hat{\mathbf{p}}_i \equiv -i\hbar \frac{\partial}{\partial q_i} \quad \text{Impulsoperator} \quad (1.3.22)$$

$$\hat{\mathbf{q}}_i \equiv q_i \quad \text{Ortsoperator} \quad (1.3.23)$$

$$\hat{\mathbf{H}} \equiv H(\hat{\mathbf{q}}_i, \hat{\mathbf{p}}_i, t) \quad \text{Hamilton-Operator} \quad (1.3.24)$$

$$\hat{\mathbf{E}} \equiv -i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \quad \text{Energieoperator} \quad (1.3.25)$$

Der Energieoperator  $\hat{\mathbf{E}} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$  repräsentiert in der Quantenmechanik die Observable Energie, während der Hamilton-Operator ihren funktionellen Zusammenhang mit dem Orts- und Impulsoperator des Objektes darstellt.

Nach der obigen Definition sind einem freien Mikroobjekt ( $f = 3$ ) der Impulsoperator

$$\hat{\mathbf{p}} = \hat{p}_x + \hat{p}_y + \hat{p}_z = -i\hbar \left( \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial z} \right) = i\hbar \nabla \quad (1.3.26)$$

und der Operator der potentiellen Energie

$$\hat{E}_{\text{pot}} = V(\mathbf{r}) \quad (1.3.27)$$

zuzuordnen. Damit erhalten wir aus der klassischen Hamilton-Funktion als Hamilton-Operator für das Quantenobjekt im nichtrelativistischen Grenzfall

<sup>19</sup>Joseph-Louis Lagrange (1736 - 1812).

<sup>20</sup>Die Hamilton-Funktion eines Teilchens mit Impuls  $\mathbf{p}$ , der kinetischen Energie  $E_{\text{kin}} = p^2/2m$  und der potentiellen Energie  $E_{\text{pot}}$  schreibt sich demnach nach dem Energieerhaltungssatz der klassischen Mechanik  $H = E = p^2/2m + E_{\text{pot}}$ .

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + \hat{E}_{\text{pot}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) . \quad (1.3.28)$$

Damit lassen sich die Schrödinger-Gleichung (1.3.9) und die Energieeigenwertgleichung (1.3.15) in Operatorschreibweise als

$$\hat{H} \Psi = \hat{E} \Psi \quad (1.3.29)$$

$$\hat{H} \Psi_k = E_k \Psi_k \quad (1.3.30)$$

ausdrücken. Wir gewinnen also die Schrödinger-Gleichung aus den Gesetzen der klassischen Physik, indem wir die klassische Hamilton-Funktion durch den Hamilton-Operator ersetzen und diesen entsprechend (1.3.29) auf die Zustandsfunktion anwenden. Dieses Vorgehen erscheint zunächst formal, kann aber auf jede beliebige Observable erweitert werden.

Zur praktischen Handhabung müssen wir natürlich jeder Observablen  $A$  auch den zugehörigen Operator  $\hat{A}$  zuordnen können. Dabei nutzen wir aus, dass jedes mechanische System durch Angabe seiner Orts- und Impulskoordinaten bestimmt ist und man aus der klassischen Physik zumeist für jede physikalische Größe die Funktion  $A(p_i, q_i, t)$  kennt. Mit dieser Funktion erhalten wir den zugehörigen quantenmechanischen Operator über die Vorschrift

$$\hat{A} = \hat{A}(\hat{p}_i, \hat{q}_i, t) . \quad (1.3.31)$$

Aus der klassischen Definition des Drehimpulses  $\mathbf{L}$  (bezogen auf den Nullpunkt  $\mathbf{r} = 0$ ) eines Teilchens mit Masse  $m$  und Geschwindigkeit  $\mathbf{v}$

$$\mathbf{L} = m(\mathbf{r} \times \mathbf{v}) = \mathbf{r} \times \mathbf{p} \quad (1.3.32)$$

folgt über die Vorschrift (1.3.31) mit der Definition des Impulsoperators der *Drehimpulsoperator*

$$\hat{\mathbf{L}} = -i\hbar(\mathbf{r} \times \nabla) . \quad (1.3.33)$$

In kartesischen Koordinaten erhält man

$$\hat{L}_x = -i\hbar \left( y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \quad (1.3.34)$$

$$\hat{L}_y = -i\hbar \left( z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \quad (1.3.35)$$

$$\hat{L}_z = -i\hbar \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \quad (1.3.36)$$

In Tabelle 1.3 sind einige physikalische Größen  $A$  mit ihren zugehörigen Operatoren  $\hat{A}$  zusammengefasst.

Physikalische Größe $A$	Operator $\hat{A}$
Ortsvektor $\mathbf{r}$	$\hat{\mathbf{r}}$
potentielle Energie $E_{\text{pot}}$	$\hat{E}_{\text{pot}} = V(\mathbf{r})$
kinetische Energie $E_{\text{kin}}$	$\hat{E}_{\text{kin}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2$
Gesamtenergie $E = E_{\text{kin}} + E_{\text{pot}}$	$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r})$
Impuls $\mathbf{p}$	$\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar \nabla$
Drehimpuls $\mathbf{L}$	$\hat{\mathbf{L}} = -i\hbar (\mathbf{r} \times \nabla)$
$z$ -Komponente des Drehimpulses $L_z$	$\hat{L}_z = -i\hbar \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)$

Tabelle 1.3: Physikalische Messgrößen mit ihren Operatoren im Ortsraum.

### 1.3.3 Erwartungswerte

Bei der Beschreibung der statistischen Eigenschaften eines Vielteilchensystems benutzt man in der klassischen Physik zur Definition von Mittelwerten den Begriff der *Verteilungsfunktion*. So wird z.B. die mittlere Geschwindigkeit  $\bar{v}$  eines Systems von Teilchen mit einer Geschwindigkeitsverteilung  $f(v)$  durch

$$\bar{v} = \frac{\int_{v=0}^{\infty} v \cdot f(v) dv}{\int_{v=0}^{\infty} f(v) dv} = \int_{v=0}^{\infty} v \cdot f(v) dv \quad (1.3.37)$$

gegeben. Hierbei gibt  $f(v)dv$  die Wahrscheinlichkeit dafür an, dass ein Teilchen eine Geschwindigkeit im Geschwindigkeitsintervall zwischen  $v$  und  $v + dv$  besitzt. Das Integral dieser Wahrscheinlichkeit über alle Geschwindigkeiten muss natürlich eins ergeben. Analog können wir den *Mittelwert* von  $v^2$  oder das *mittlere Geschwindigkeitsquadrat* zu

$$\overline{v^2} = \int_{v=0}^{\infty} v^2 \cdot f(v) dv \quad (1.3.38)$$

angeben.

In der Quantenmechanik wird die Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen im Intervall zwischen  $\mathbf{r}$  und  $\mathbf{r} + d\mathbf{r}$  zu finden, durch  $|\Psi(\mathbf{r})|^2$  bestimmt. Wir können deshalb den Mittelwert

$$\bar{\mathbf{r}} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \mathbf{r} \cdot |\Psi(\mathbf{r})|^2 dV}{\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi(\mathbf{r})|^2 dV} = \int_{-\infty}^{\infty} \mathbf{r} \cdot |\Psi(\mathbf{r})|^2 dV = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* \hat{\mathbf{r}} \Psi dV \quad (1.3.39)$$

als *Erwartungswert* für den Ort  $\mathbf{r}$  eines Teilchens auffassen. Da durch (1.3.39) also kein Mittelwert sondern ein Erwartungswert für eine Observable definiert wird, werden wir die Schreibweise

$$\langle \mathbf{r} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* \hat{\mathbf{r}} \Psi dV \quad (1.3.40)$$

für den Erwartungswert verwenden. An Stelle der exakten Ortsangabe in der klassischen Physik tritt in der Quantenphysik also eine Wahrscheinlichkeitsangabe. Machen wir eine Reihe von Messungen des Ortes  $\mathbf{r}$  eines Teilchens, das durch seine stationäre Zustandsfunktion  $\Psi(\mathbf{r})$  beschrieben wird, so erhalten wir eine Verteilung der Messgröße  $\mathbf{r}$  um den Mittelwert. Wichtig ist, dass diese Verteilung nicht durch statistische Messfehler zustande kommt, sondern durch die Tatsache, dass der Ort des Teilchens aufgrund der Unschärferelation eine endliche Unschärfe  $\Delta r \geq \hbar/\Delta p$  besitzt.

Allgemein erhalten wir für den Erwartungswert einer Observablen  $A$  mit der Zustandsfunktion  $\Psi(\mathbf{r})$  den Ausdruck

$$\langle A \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* \hat{A} \Psi dV, \quad (1.3.41)$$

wobei  $\hat{A}$  der zur physikalischen Observablen  $A$  zugeordnete *Operator* heißt.<sup>21</sup> Wir können also folgende allgemeine Definition geben:

Der Erwartungswert einer physikalischen Messgröße (Observablen) eines Teilchens ist der Mittelwert dieser Größe, gebildet mit der Zustandsfunktion des Teilchens.

Der Erwartungswert der Observable  $A$  im Zustand  $\Psi$  repräsentiert den Mittelwert der Messwerte dieser Observablen an einem System, das sich im Zustand  $\Psi$  befindet.

### 1.3.4 Eigenwerte und Eigenfunktionen

Wir haben bereits bei der Diskussion der Schrödinger-Gleichung die Begriffe Energieeigenwerte und Eigenfunktionen eingeführt. Wir wollen diese Diskussion jetzt auf beliebige Operatoren erweitern. Wenn bei der Anwendung des Operators  $\hat{A}$  auf eine Zustandsfunktion  $\Psi_k$  sich diese Funktion bis auf einen konstanten Faktor  $A_k$  reproduziert, d.h. wenn

$$\hat{A}\Psi_k = A_k\Psi_k \quad (1.3.42)$$

<sup>21</sup> Bewegt sich z.B. ein Elektron, das durch die Zustandsfunktion  $\Psi$  beschrieben wird, in einem elektrostatischen Potenzial  $\phi(r)$ , so können wir seine mittlere potentielle Energie zu

$$\langle E_{\text{pot}} \rangle = -e \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(\mathbf{r}) \phi(R) \Psi(\mathbf{r}) dV$$

angeben.

gilt, so nennt man die Funktion  $\Psi_k$  eine *Eigenfunktion* zum Operator  $\hat{A}$  und die Konstante  $A_k$  einen *Eigenwert*. In diesem Fall folgt aus (1.3.41)

$$\langle A \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_k^* \hat{A} \Psi_k dV = A_k \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_k^* \Psi_k dV = A_k . \quad (1.3.43)$$

Wir sehen also, dass der Erwartungswert  $\langle A \rangle$  des Operators  $\hat{A}$  gebildet mit seiner Eigenfunktion  $\Psi_k$  gleich dem Eigenwert  $A_k$  ist, welcher wohldefiniert und ‘‘scharf’’ ist. Die quadratische Schwankung

$$\begin{aligned} \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2 &= \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_k^* \hat{A}^2 \Psi_k dV - \left( \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_k^* \hat{A} \Psi_k dV \right)^2 \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_k^* \hat{A} \cdot \hat{A} \Psi_k dV - A_k^2 \left( \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_k^* \Psi_k dV \right)^2 \\ &= A_k^2 \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_k^* \Psi_k dV - A_k^2 \left( \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_k^* \Psi_k dV \right)^2 \\ &= 0 \end{aligned} \quad (1.3.44)$$

wird in diesem Fall Null, da  $\int \Psi_k^* \Psi_k dV = 1$ . Nun gilt ganz allgemein für die mittlere quadratische Abweichung einer Messgröße von ihrem Mittelwert

$$\begin{aligned} \langle \Delta A^2 \rangle &= \langle (A - \langle A \rangle)^2 \rangle = \langle A^2 \rangle + \langle A \rangle^2 - \langle 2A \cdot \langle A \rangle \rangle \\ &= \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2 = 0 , \end{aligned} \quad (1.3.45)$$

da  $\langle A \cdot \langle A \rangle \rangle = \langle A \rangle^2$ . Daraus können wir folgenden wichtigen Schluss ziehen:

Wenn die Zustandsfunktion  $\Psi_k$  eine Eigenfunktion zum Operator  $\hat{A}$  ist, dann wird die mittlere quadratische Schwankung der zugehörigen Messgröße  $A_k$  gleich Null. Das System befindet sich also in einem Zustand, in dem die Messgröße  $A_k$  zeitlich konstant bleibt, und man deshalb, abgesehen von Messfehlern, immer den gleichen Wert von  $A_k$  misst.

Die Energie eines stationären Zustands ergibt sich als Eigenwert des Hamilton-Operators. Die stationäre Schrödinger-Gleichung lautet dann

$$\hat{H} \Psi_k = E_k \Psi . \quad (1.3.46)$$

Wir weisen hier nochmals darauf hin, dass die zu verschiedenen Eigenwerten  $A_i \neq A_k$  gehörenden Eigenfunktionen  $\Psi_i$  und  $\Psi_k$  orthogonal sind (vergleiche (1.3.16)). Die Eigenfunktionen bilden ein vollständiges orthonormiertes Funktionensystem. Die Zustandsfunktion ist dann nach den Eigenfunktionen entwickelbar:

$$\Psi = \sum_{k=0}^{\infty} c_k(t) \Psi_k . \quad (1.3.47)$$

### Entartung

Gibt es zu einem Eigenwert  $A_k$  einer Observablen mehrere Eigenfunktionen  $\Psi_{k1}, \Psi_{k2} \dots \Psi_{km}$ , so nennen wir den Eigenwert  $A_k$   $(m-1)$ -fach entartet (vergleiche (1.3.17)).

### Parität

Die Parität  $\Pi$  einer Wellenfunktion  $\Psi$  charakterisiert ihr Verhalten bei Spiegelung am Koordinatensprung,  $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$ . Es gilt

$$\Psi(-\mathbf{r}) = \Psi(\mathbf{r}) \quad \Pi = +1 \quad \text{gerade Parität} \quad (1.3.48)$$

$$\Psi(-\mathbf{r}) = -\Psi(\mathbf{r}) \quad \Pi = -1 \quad \text{ungerade Parität} \quad (1.3.49)$$

### 1.3.5 Zulässige Operatoren

Wir wollen nun noch überlegen, welche Operatoren für physikalische Observable in Betracht kommen. Die Linearität der Schrödinger-Gleichung erfordert, dass für jede Observable das Superpositionsprinzip gilt, d.h. es muss

$$\widehat{A}(\Psi_1 + \Psi_2) = \widehat{A}\Psi_1 + \widehat{A}\Psi_2 . \quad (1.3.50)$$

gelten. Es kommen also nur *lineare Operatoren* in Frage.

Weil  $A$  eine Observable sein soll, müssen wir ferner fordern, dass die Messwerte  $A_k$  reell sind, d.h.  $A_k^* = A_k$ . Wir können deshalb nur solche Operatoren für physikalische Größen zulassen, die reelle Eigenwerte haben. Dies ist für *hermitesche Operatoren* erfüllt.<sup>22</sup>

<sup>22</sup>Ein Operator heißt linear wenn er die Bedingung  $\widehat{A} \sum_k \Psi_k = \sum_k \widehat{A} \Psi_k$  erfüllt. Gilt für einen linearen Operator  $\int \Psi^* \widehat{A} \Psi dV = \int \Psi \widehat{A}^* \Psi^* dV = \int (\widehat{A} \Psi)^* \Psi dV$ , dann heißt er hermitesch (nach Charles Hermite: 1822-1901).

### Matrixdarstellung von Operatoren

In der durch die Funktionen  $\Psi_i, i = 1, \dots, N$  gegebenen Basis kann der Operator  $\hat{A}$  durch die Matrixelemente

$$A_{ik} = \int \Psi_i^* \hat{A} \Psi_k dV \quad i, k = 1, \dots, N \quad (1.3.51)$$

dargestellt werden. Da die zulässigen Operatoren hermitesch sind, werden Observable in der Quantenmechanik durch *hermitesche Matrizen* dargestellt, für die  $A_{ik}^* = A_{ki}$  gilt. Die quadratische Matrix (1.3.51) wird diagonal, wenn als Basis die orthonormierten Eigenfunktionen  $\Psi_n$  verwendet werden. Als Diagonalelemente treten dann die Eigenwerte  $A_n$  der Observablen, d.h. die möglichen Messwerte auf.

### 1.3.6 Vertiefungsthema: Quantenmechanische Bewegungsgleichung

Wir wollen in diesem Abschnitt die zeitliche Änderung

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{A} \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^* \frac{d\hat{A}}{dt} \Psi dV \quad (1.3.52)$$

des Erwartungswerts  $\langle \hat{A} \rangle$  einer Observablen  $A$  betrachten. Die zeitliche Änderung des Erwartungswerts kann auch durch zeitliche Differentiation des Erwartungswerts  $\langle \hat{A} \rangle$  gewonnen werden. Durch Ausführen der Differentiation erhalten wir

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle \hat{A} \rangle &= \frac{d}{dt} \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^* \hat{A} \Psi dV \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} \hat{A} \Psi dV + \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^* \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \Psi dV + \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^* \hat{A} \frac{\partial \Psi}{\partial t} dV . \end{aligned} \quad (1.3.53)$$

Durch Benutzen der Schrödinger-Gleichung

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} \hat{H} \Psi \quad \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} = \frac{i}{\hbar} \hat{H} \Psi^* \quad (1.3.54)$$

erhalten wir weiter

$$\frac{d}{dt}\langle\hat{A}\rangle = \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} \hat{H}\Psi^* \hat{A} \Psi dV + \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^* \frac{\partial\hat{A}}{\partial t} \Psi dV - \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^* \hat{A} \hat{H} \Psi dV . \quad (1.3.55)$$

Aufgrund der Hermitizität des Hamilton-Operators folgt

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \hat{H}\Psi^* \hat{A} \Psi dV = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^* \hat{H} \hat{A} \Psi dV \quad (1.3.56)$$

und damit

$$\frac{d}{dt}\langle\hat{A}\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^* \left( \frac{i}{\hbar} (\hat{H}\hat{A} - \hat{A}\hat{H}) + \frac{\partial\hat{A}}{\partial t} \right) \Psi dV . \quad (1.3.57)$$

Vergleichen wir (1.3.57) mit (1.3.52), so sehen wir, dass wir der zeitlichen Änderung der Observablen  $A$  den Operator

$$\frac{d}{dt}\langle\hat{A}\rangle = \frac{i}{\hbar} (\hat{H}\hat{A} - \hat{A}\hat{H}) + \frac{\partial\hat{A}}{\partial t} \quad (1.3.58)$$

zuordnen können. Der Ausdruck (1.3.58) gestattet es, die zeitliche Änderung jedes Operators und damit die zeitliche Änderung der Messwerte der Observablen zu bestimmen. Man nennt diesen Ausdruck deshalb *allgemeine Bewegungsgleichung der Quantenmechanik*.

Im Allgemeinen ist der Kommutator  $[\hat{H}, \hat{A}] = \hat{H}\hat{A} - \hat{A}\hat{H} \neq 0$ . Nur der Kommutator vertauschbarer Operatoren verschwindet. Hängt der Operator  $\hat{A}$  nicht explizit von der Zeit ab ( $\partial\hat{A}/\partial t = 0$ ) und ist der Kommutator  $[\hat{H}, \hat{A}] = 0$ , das heißt  $\hat{A}$  vertauscht mit dem Hamilton-Operator  $\hat{H}$ , dann ist  $\frac{d\hat{A}}{dt} = 0$ . Die Observable  $A$  ist dann wie eine Erhaltungsgröße der klassischen Mechanik zeitlich konstant, wir sprechen von einer *Erhaltungsobservablen*.

### 1.3.7 Vertiefungsthema:

#### Vertauschungsrelationen und Heisenbergsche Unschärferelation

Das Produkt  $\hat{A}\hat{B}$  zweier Operatoren  $\hat{A}$  und  $\hat{B}$  ist im Allgemeinen nicht kommutativ,  $\hat{A}\hat{B} \neq \hat{B}\hat{A}$ . Man sagt dann, dass die Operatoren nicht vertauschbar sind. Zur Charakterisierung der Vertauschbarkeit von Operatoren verwenden wir den Begriff *Kommutator*:

$$[\hat{A}, \hat{B}] = -[\hat{B}, \hat{A}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} \quad \text{Kommutator von } \hat{A} \text{ und } \hat{B} \quad (1.3.59)$$

Wir sehen, dass nur der Kommutator vertauschbarer Operatoren verschwindet.

Wir wollen nun zwei Operatoren  $\hat{A}$  und  $\hat{B}$  betrachten, die das gleiche System von Eigenfunktionen  $\Psi_k$  besitzen. Es gilt dann

$$\hat{A}\Psi_k = A_k\Psi_k \qquad \hat{B}\Psi_k = B_k\Psi_k . \quad (1.3.60)$$

Durch nochmalige Anwendung von  $\hat{A}$  und  $\hat{B}$  erhalten wir

$$\hat{B}\hat{A}\Psi_k = \hat{B}A_k\Psi_k = A_k\hat{B}\Psi_k = A_kB_k\Psi_k \quad (1.3.61)$$

$$\hat{A}\hat{B}\Psi_k = \hat{A}B_k\Psi_k = B_k\hat{A}\Psi_k = B_kA_k\Psi_k , \quad (1.3.62)$$

woraus wir durch Subtraktion der beiden Gleichungen

$$(\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A})\Psi_k = [\hat{A}, \hat{B}]\Psi_k = 0 \quad (1.3.63)$$

erhalten. Hierbei haben wir ausgenutzt, dass  $A_k$  und  $B_k$  reelle Zahlen sind und deshalb  $A_kB_k = B_kA_k$  gilt. Da diese Beziehung für alle  $\Psi_k$  gilt, folgt insgesamt

$$(\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}) = [\hat{A}, \hat{B}] = 0 . \quad (1.3.64)$$

Auch die Umkehrung dieses Satzes kann bewiesen werden und wir können festhalten:

Zwei Observable besitzen das gleiche System von Eigenfunktionen, wenn die ihnen zugeordneten Operatoren vertauschbar sind. Die Observablen sind dann gleichzeitig scharf messbar.

Wir wollen für die zugehörigen Observablen eine besondere Bezeichnung einführen:

Die zwei vertauschbaren (nichtvertauschbaren) Operatoren zugeordneten Observablen bezeichnen wir als verträgliche (nichtverträgliche) Observable.

Wir wollen hier ferner ohne Beweis folgende Tatsache festhalten:<sup>23</sup>

Verträgliche Observable sind mit beliebiger Genauigkeit gleichzeitig messbar.  
 Nichtverträgliche Observable sind gleichzeitig nicht mit beliebiger Genauigkeit messbar.  
 Die untere Grenze wird durch die Heisenbergsche Unschärferelation

$$\Delta A \Delta B \geq \frac{1}{2} |\langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle|$$

gegeben.

<sup>23</sup>Der Beweis für diese Aussage kann in den Lehrbüchern zur Quantenmechanik gefunden werden.

Für die Ortsoperatoren  $\hat{q}_i$  und die Impulsoperatoren  $\hat{p}_i$  gelten die Vertauschungsrelationen<sup>24</sup>

$$\hat{p}_i \hat{q}_k - \hat{q}_k \hat{p}_i = \begin{cases} -i\hbar & \text{für } i = k \\ 0 & \text{für } i \neq k \end{cases} \quad (1.3.65)$$

$$\hat{p}_i \hat{p}_k - \hat{p}_k \hat{p}_i = 0 \quad (1.3.66)$$

$$\hat{q}_i \hat{q}_k - \hat{q}_k \hat{q}_i = 0 \quad (1.3.67)$$

Es lässt sich ferner zeigen, dass der Impulsoperator und der Hamilton-Operator vertauschbar sind. Es kann ebenfalls gezeigt werden (siehe Abschnitt 3.3.4), dass für kugelsymmetrische Probleme der Hamilton-Operator mit  $\hat{\mathbf{L}}^2$  und  $\hat{\mathbf{L}}_z$  vertauscht, d.h.  $[\hat{\mathbf{H}}, \hat{\mathbf{L}}_z] = 0$  und  $[\hat{\mathbf{H}}, \hat{\mathbf{L}}^2] = 0$ .

### 1.3.8 Anwendungen

Wir haben bisher die wesentlichen Gedankengänge der Quantenmechanik erörtert. Der einzige Beweis für die Richtigkeit der gemachten Aussagen ist der Vergleich der aus der Quantenmechanik gefolgerten Gesetzmäßigkeiten mit den experimentellen Befunden. Bisher gibt es kein Experiment, das die Gültigkeit der Quantenmechanik in Zweifel gezogen hätte.

Die Übereinstimmung von theoretischen Vorhersagen und experimentellen Befunden kann explizit an Beispielen nachvollzogen werden. Einfache Beispiele wie das freie Teilchen, das Teilchen im eindimensionalen Potenzialtopf, der lineare harmonische Oszillator oder das Tunneln durch eine Potentialschwelle wurden bereits im Rahmen der Physik III diskutiert und sollen deshalb hier nicht mehr wiederholt werden.

<sup>24</sup>Mit  $\hat{p}_i = -i\hbar \frac{\partial}{\partial q_i}$  erhalten wir

$$\hat{p}_i \hat{A} \Psi = -i\hbar \frac{\partial \hat{A}}{\partial q_i} \Psi + \hat{A} (-i\hbar) \frac{\partial \Psi}{\partial q_i}$$

und damit

$$\frac{\partial \hat{A}}{\partial q_i} = \frac{i}{\hbar} (\hat{p}_i \hat{A} - \hat{A} \hat{p}_i) = \frac{i}{\hbar} [\hat{p}_i, \hat{A}].$$

Setzen wir für den beliebigen Operator  $\hat{A}$  den Ortsoperator  $\hat{q}_j$  ein, so erhalten wir

$$\frac{\partial \hat{q}_j}{\partial q_i} = \frac{i}{\hbar} [\hat{p}_i, \hat{q}_j].$$

Für  $i = j$  erhalten wir  $\frac{\partial \hat{q}_i}{\partial q_i} = 1$  und damit

$$[\hat{p}_i, \hat{q}_i] = -i\hbar.$$

Für  $i \neq j$  wird  $\frac{\partial \hat{q}_i}{\partial q_j} = 0$  und damit

$$[\hat{p}_i, \hat{q}_j] = 0.$$

## 1.4 Ununterscheidbarkeit

In der klassischen Physik wird häufig von unterscheidbaren Teilchen ausgegangen. So wird z.B. bei der Berechnung der Boltzmann-Verteilung von den Voraussetzung ausgegangen, dass die eine statistische Gesamtheit bildenden gleichartigen Teilsysteme (z.B. Elektronen, Protonen, Neutronen) physikalisch prinzipiell *unterscheidbar* sind. Die basiert auf der Annahme, dass klassisch der Ort und Impuls eines Teilchens zur gleichen Zeit beliebig genau gemessen werden kann. Nach der Impuls-Orts-Unschärferelation ist diese Aussage aber für Quantenobjekte nicht mehr haltbar. In der Quantenphysik zeigt es sich vielmehr, dass die *Ununterscheidbarkeit* von zwei identischen Teilchen wie z.B. zwei Elektronen eine wesentliche Eigenschaft dieser Teilchen darstellt. Dies führt z.B. zu Abweichungen von den Aussagen der Boltzmann-Statistik für Quantenobjekte. Diese Erkenntnis führte zur Entwicklung der Quantenstatistiken (Fermi-Dirac- und Bose-Einstein-Statistik, siehe Kapitel 13).

Wir wollen zunächst die Probleme und die Folgerungen aus der Ununterscheidbarkeit von Quantenteilchen anhand des in Abb. 1.7 gezeigten Experiments veranschaulichen. Die Quellen  $Q_1$  und  $Q_2$  senden identische Teilchen (z.B. Elektronen oder  $\alpha$ -Teilchen) aus, die dann in der Streuzone  $Z$  miteinander kollidieren und dadurch von ihrer ursprünglichen Flugbahn abgelenkt werden. Der Nachweis der Teilchen erfolgt mit Hilfe des Detektors  $D$ , der unter dem Winkel  $\theta$  zur Achse  $\overline{Q_1Q_2}$  aufgestellt ist. Zur Vereinfachung machen wir alle Betrachtungen im Schwerpunktsystem.

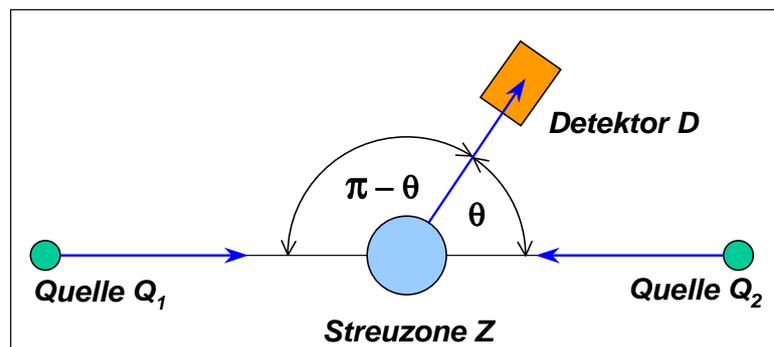


Abbildung 1.7: Anordnung zur Messung der Winkelverteilung zweier aneinander gestreuer, identischer Teilchen.

Es gibt offenbar zwei Möglichkeiten, wie ein gestreutes Teilchen in den Detektor gelangen kann (siehe Abb. 1.8):

- Teilchen 1 wird an Teilchen 2 um den Winkel  $\theta$  gestreut.
- Teilchen 2 wird an Teilchen 1 um den Winkel  $\pi - \theta$  gestreut.

Wie kann man nun zwischen diesen beiden Streuprozessen unterscheiden? Hierzu gibt es zwei Möglichkeiten:

1. Der Detektor ist in der Lage zu erkennen, ob es sich bei dem Nachweis um Teilchen 1 oder Teilchen 2 handelt.
2. Durch geeignete Hilfsmittel werden zu jedem Zeitpunkt die Orts- und Impulskoordinaten der beiden Teilchen bestimmt, so dass ihre Bahnen rekonstruiert werden können.

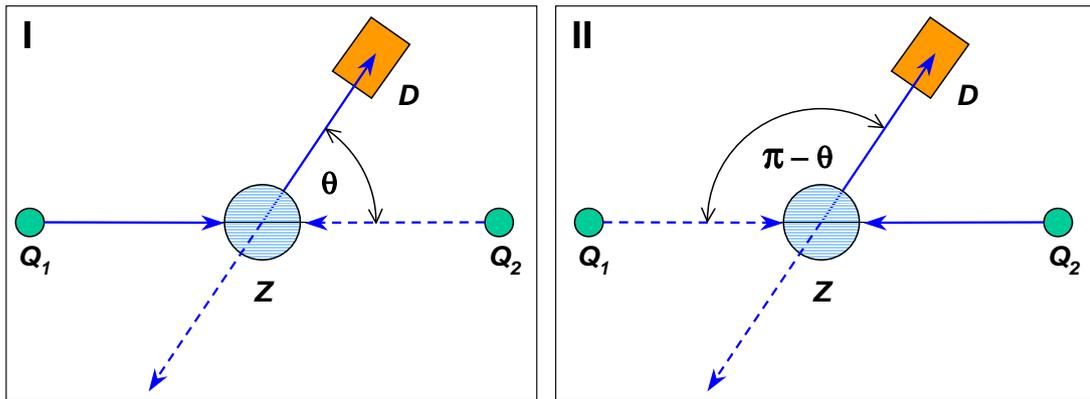


Abbildung 1.8: Streuung zweier identischer Teilchen aneinander.

Für klassische Teilchen ist Bedingung 1 ohne Probleme zu erfüllen. Zum Beispiel könnten wir anderweitig ununterscheidbare Kugeln farblich markieren. Auch Bedingung 2 können wir für klassische Teilchen erfüllen.

Wie sieht es nun für Quantenteilchen aus? Wir können Bedingung 1 erfüllen, wenn die beiden Teilchen unterschiedlich in einem Eigenwert sind, der auf den Streuprozess keinen Einfluss hat, aber am Detektor registriert werden kann. Eine solche Möglichkeit bietet z.B. im Falle eines Elektrons dessen  $z$ -Komponente des Spins. Die Spin-Spin-Wechselwirkung innerhalb der Streuzone ist verschwindend klein, die Streuung erfolgt praktisch ausschließlich am Coulomb-Potenzial der Elektronen. Damit bleibt die Ausrichtung der Spins erhalten. Wir benutzen also als Quellen zwei Stern-Gerlach Apparaturen, die Teilchen mit einer festen Orientierung der  $z$ -Komponente des Spins erzeugen, d.h. wir verwenden zwei spin-polarisierte Teilstrahlen. Für Elektronen sind nur zwei Einstellmöglichkeiten  $S_z = +\hbar/2$  und  $S_z = -\hbar/2$  möglich. Vor den Detektor schalten wir einen Stern-Gerlach-Filter, der nur Teilchen mit einer bestimmten Orientierung von  $S_z$  durchlässt. Die experimentelle Anordnung dafür ist in Abb. 1.9 skizziert.

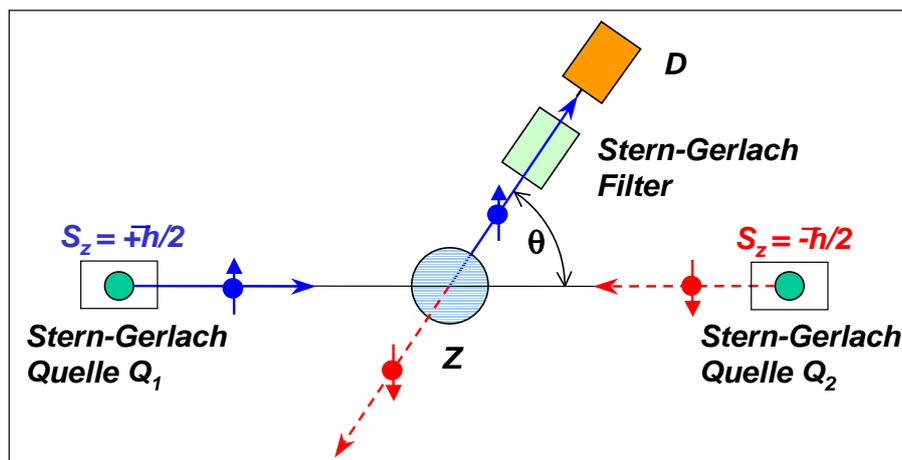


Abbildung 1.9: Streuung zweier Teilchen mit orientiertem Spin  $S_z = \pm\hbar/2$ .

Schalten wir in diesem Beispiel den Stern-Gerlach-Filter auf  $S_z = +\hbar/2$ , so stammen die nachgewiesenen Elektronen aus Quelle  $Q_1$  und die Streuung erfolgte um den Winkel  $\theta$ . Schalten man den Stern-Gerlach-Filter dagegen auf  $S_z = -\hbar/2$ , so war der Streuwinkel  $\pi - \theta$ . Sind nun aber die beiden Quantenteilchen ununterscheidbar, was der Fall ist, wenn Teilchen 1 und 2 die gleiche Spinrichtung haben, so kann der Detektor nicht mehr zwischen den beiden Fällen I und II in Abb. 1.8 unterscheiden. Dasselbe gilt natürlich auch, wenn wir gar keine Stern-Gerlach-Apparatur verwenden würden, wenn also  $Q_1$  und  $Q_2$

unpolarisierte Strahlung aussenden.

Die Möglichkeit 2 zur Unterscheidung der beiden Streuparameter ist für Quantenteilchen aufgrund der Heisenbergschen Unschärferelation generell nicht gegeben.

Insgesamt finden wir also, dass für identische Quantenteilchen, d.h. für Teilchen, die in all ihren Quantenzahlen übereinstimmen, durch eine physikalische Messung nicht unterschieden werden kann, ob die Streuung um  $\theta$  oder  $\pi - \theta$  erfolgt ist.

Streuprozesse kennzeichnet man gewöhnlich durch eine Streuamplitude  $f(\theta)$ . Dabei gilt, dass die Wahrscheinlichkeit der Streuung um einen Winkel  $\theta$  proportional zum Absolutquadrat  $|f(\theta)|^2$  der Streuamplitude ist. Liegt eine Unterscheidungsmöglichkeit zweier Teilchen vor, so ist die im Detektor registrierte Gesamtstreuintensität  $P$  durch die Summe der Absolutquadrate der einzelnen Streuamplituden gegeben, da die beiden Streuprozesse I und II völlig unkorreliert sind. Es gilt dann

Für unterscheidbare Teilchen ist die Gesamtstreuintensität durch die Summe der Einzelstreuintensitäten der möglichen Prozesse gegeben.

$$P_u = |f(\theta)|^2 + |f(\pi - \theta)|^2 = P_1 + P_2 . \quad (1.4.1)$$

Für den Fall, dass die beiden Streuprozesse I und II nicht unterschieden werden können (identische Teilchen), ist die Streuung um  $\theta$  und  $\pi - \theta$  ein und derselbe Streuvorgang. Es liegt volle Korrelation der Streuvorgänge vor. Dies bedeutet, dass die beiden entsprechenden Streuamplituden  $f(\theta)$  und  $f(\pi - \theta)$  erst addiert oder subtrahiert werden müssen, bevor zur Berechnung der Gesamtstreuintensität das Betragsquadrat der Gesamtstreuamplitude gebildet werden darf (auf das Vorzeichen gehen wir im nächsten Abschnitt ein). Es gilt dann

Bei der Streuung ununterscheidbarer Teilchen ist in der Gesamtstreuintensität zusätzlich ein Interferenzterm  $I$  zwischen den verschiedenen Einzelstreuprozessen zu berücksichtigen.

$$\begin{aligned} P_i &= |f(\theta) \pm f(\pi - \theta)|^2 = |f(\theta)|^2 + |f(\pi - \theta)|^2 \pm I \\ &= P_1 + P_2 \pm I . \end{aligned} \quad (1.4.2)$$

Um den Unterschied zwischen den Streuintensitäten im Fall von Streuung ununterscheidbarer und unterscheidbarer Teilchen deutlich zu machen, betrachten wir die Streuamplitude für  $\theta = \pi/2$ . Wir erhalten

$$\begin{aligned} \text{identische Teilchen:} & \quad P_i = 4|f(\pi/2)|^2 & \quad \text{für positives Vorzeichen} \\ \text{identische Teilchen:} & \quad P_i = 0 & \quad \text{für negatives Vorzeichen} \\ \text{unterscheidbare Teilchen:} & \quad P_u = 2|f(\pi/2)|^2 & \quad . \end{aligned} \quad (1.4.3)$$

### Rutherford- und Mott-Streuung

Für elastische Streuung am Coulomb-Potenzial erhält man nach **Rutherford** die Streuamplitude (siehe Abschnitt 2.4.1)

$$f(\theta) \propto \frac{1}{\sin^2(\theta/2)} . \quad (1.4.4)$$

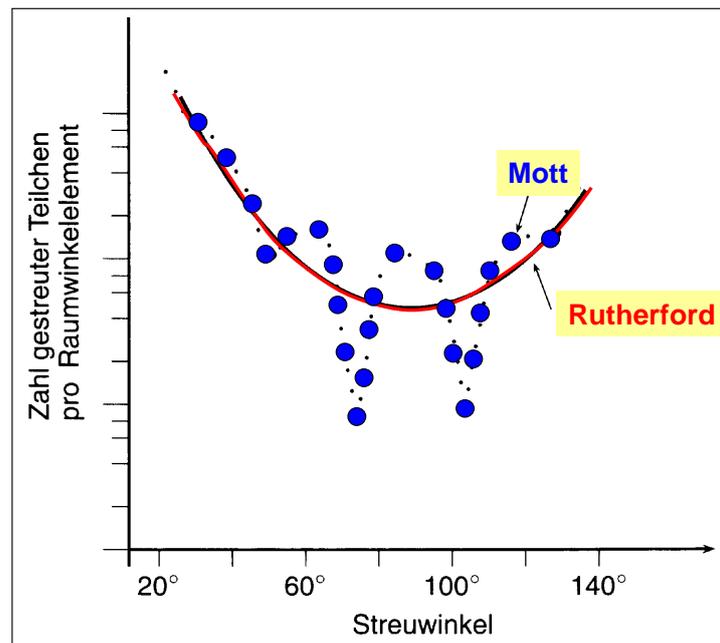


Abbildung 1.10: Winkelabhängigkeit der Streuwahrscheinlichkeit im Schwerpunktsystem für die Streuung von  $^{12}\text{C}$  an  $^{12}\text{C}$  Kernen. Die Messpunkte zeigen deutlich das Interferenzverhalten.

Sind die Teilchen unterscheidbar, so folgt

$$P_R(\theta) \propto \frac{1}{\sin^4(\theta/2)} + \frac{1}{\cos^4(\theta/2)}. \quad (1.4.5)$$

Dies ist eine glatte Winkelabhängigkeit der Streuwahrscheinlichkeit symmetrisch zu  $\theta = \pi/2$  (falls die beiden Teilchen die gleiche Masse haben).

Sind die Teilchen jedoch ununterscheidbar, so tritt ein zusätzlicher Interferenzterm auf und wir erhalten

$$P_M(\theta) \propto P_R(\theta) \pm I(\theta)f(\theta)f(\pi - \theta). \quad (1.4.6)$$

Man spricht von *Mott-Streuung*. Auf die Berechnung von  $I(\theta)$  wollen wir hier nicht eingehen. Wie wir im nächsten Abschnitt sehen werden, sind die Spineigenschaften der beteiligten Teilchen entscheidend. Generell beobachtet man, dass die Streuintensität oszillatorisches Verhalten als Funktion des Streuwinkels besitzt, wie dies für Interferenzterme typisch ist (siehe hierzu Abb. 1.10).

## 1.5 Fermionen und Bosonen

### 1.5.1 Der Spin von Quantenteilchen

Quantenteilchen können neben dem Bahndrehimpuls eine weitere dreimpulsartige Eigenschaft, den Spin  $\mathbf{S}$  besitzen. Der Spin wird oft als ein Eigendrehimpuls der Teilchens dargestellt. Dies ist zwar hilfreich für die Anschauung, aber nicht korrekt. So besitzen z.B. die Fundamentarteilchen (Leptonen, Quarks) keine räumliche Ausdehnung (echte Massepunkte), aber dennoch einen Spin. Für ein punktförmiges Teilchen macht aber ein Eigendrehimpuls keinen Sinn. Wir geben deshalb folgende Definition für den Spin eines Quantenteilchens:

Der Spin ist eine Quanteneigenschaft, die an der Drehimpulserhaltung teilnimmt und sich wie ein Drehimpuls transformiert, aber kein klassisches Analogon besitzt.

Der Spin ist im Schrödinger-Formalismus nicht enthalten, er erscheint jedoch zwanglos aus der Anwendung der Dirac-Gleichung. Der Spin ist also eine an die Lorentz-Invarianz gekoppelte Quanteneigenschaft. Gemäß den Bedingungen für quantenmechanische Drehimpulse (siehe hierzu Physik III und Abschnitt 3.3.4, eine ausführlichere Diskussion des Spins erfolgt später in Abschnitt 3.4) finden wir für den Betrag des Spinvektors

$$|\mathbf{S}| = S = \sqrt{s(s+1)} \hbar \quad (1.5.1)$$

und seine z-Komponente

#### Enrico Fermi (1901 - 1954), Nobelpreis für Physik 1938:

**Enrico Fermi** wurde am 29. September 1901 in Rom geboren. Er ist bekannt für seine Beiträge zur Kernphysik und Entwicklung der Quantenmechanik.

Fermi studierte an der Universität Pisa, wo er 1922 graduierte. Er wurde anschließend für 2 Jahre Dozent an der Universität von Florenz und dann Professor für theoretische Physik in Rom. Im Jahr 1934 begann Fermi an der Universität von Rom Experimente, in denen er eine Reihe von Elementen mit Neutronen beschoss. Er entdeckte, dass langsame Neutronen besonders effektiv bei der Erzeugung radioaktiver Elemente sind. Da er nicht realisierte, dass er Atome gespalten hat, verkündete Fermi die Erzeugung von Elementen jenseits des Urans. Fermi erhielt 1938 für seine Arbeiten zu nuklearen Prozessen den Nobelpreis für Physik. Ebenfalls im Jahr 1938 führten Lise Meitner und Otto Frisch ähnliche Experimente durch, bei denen sie Uran spalteten. Sie bezeichneten diesen Prozess als Kernspaltung.

1938 verließ Fermi Italien. Der offizielle Grund war, dass er um die Sicherheit seiner hebräischen Frau fürchtete. Die inoffizielle Geschichte war, dass er Geld für die Fortsetzung seiner kernphysikalischen Forschungsarbeiten brauchte. Fermi war einer der vielen Intellektuellen, die nach dem Aufkommen des Nationalsozialismus in Deutschland Europa verließen. Fermi ließ sich 1939 in den USA nieder und wurde Professor an der Columbia University in New York.

Fermi setzte seine Experimente zur Kernspaltung dort fort. 1940 bestätigte Fermi's Arbeitsgruppe, dass die Absorption eines Neutrons durch einen Uran-Kern diesen spalten kann, wobei mehrere Neutronen und eine Menge Energie freigesetzt werden. Damit war eine potentielle nukleare Kettenreaktion in den Bereich der Möglichen gerückt.

1942 wurde Fermi mit dem Manhattan Projekt an der University of Chicago betraut. Seine Arbeitsgruppe erzeugte die erste nukleare Kettenreaktion. Das Projekt wurde 1944 nach New Mexico verlegt und am 16. Juli 1945 wurde die erste Atombombe auf der Alamogordo Air Base gezündet.

Nach dem 2. Weltkrieg setzte Fermi seinen Pionierarbeiten zur Kern und Teilchenphysik fort. Er starb am 28. November 1954 an Krebs.



**Satyendranath Bose (1894 - 1974):**

**Satyendranath Bose** wurde am 1. Januar 1894 in Kalkutta, Indien, geboren. Er studierte an der Universität Kalkutta, wo er von 1916 an auch lehrte. Von 1921 bis 1945 war er Dozent an der University of Dacca und kehrte dann nach Kalkutta zurück (1945-56). Er leistete wichtige Beiträge zur Quantentheorie, insbesondere zum Planck'schen Strahlungsgesetz.

Bose schickte seinen wohlbekannten Artikel "Planck's Law and the Hypothesis of Light Quanta" im Jahr 1924 direkt zu Einstein. Er schrieb in dem Begleitbrief: *Respected Sir, I have ventured to send you the accompanying article for your perusal and opinion. You will see that I have tried to deduce the coefficient .. in Planck's law independent of classical electrodynamics.* Die Arbeit wurde von Einstein mit Enthusiasmus aufgenommen, da er sofort erkannte, dass Bose einen wesentlichen Einspruch gegen seine Quantenhypothese des Lichtes aus dem Weg geräumt hatte. Der Artikel wurde durch Einstein ins Deutsche übersetzt und bei der Zeitschrift für Physik eingereicht. Einstein erweiterte Bose's Betrachtung auf Materieteilchen und publizierte mehrere Artikel über diese Erweiterung.

Bose publizierte auch mehrere Artikel zur statistischen Mechanik die zur Bose-Einstein Statistik führten. Dirac prägte daraufhin den Ausdruck "Boson" für Teilchen, die dieser Statistik gehorchen.

Bose starb am 4. Februar 1974 in Kalkutta.



$$S_z = m_s \hbar \quad \text{mit } m_s = -s, -(s-1), \dots, +(s-1), s . \quad (1.5.2)$$

Hierbei ist  $m_s$  die Orientierungsquantenzahl. Sind  $|\mathbf{S}|$  und  $S_z$  festgelegt, so bleiben  $S_x$  und  $S_y$  unbestimmt.

Der Stern-Gerlach-Versuch hat gezeigt, dass das Elektron  $s = 1/2$  und somit  $m_s = -1/2, +1/2$  besitzt. Da es nur zwei Einstellmöglichkeiten für die  $z$ -Komponente gibt, spricht man oft lax von Spin  $\uparrow$  ("auf") und Spin  $\downarrow$  ("ab") Elektronen, obwohl ja der Spinvektor niemals die Länge  $\hbar/2$  haben kann und somit niemals parallel oder antiparallel zur  $z$ -Achse steht. Die Fundamentalbausteine der Materie, Leptonen und Quarks, besitzen alle halbzahligen Spin. In zusammengesetzten Teilchen kann durch antiparallele Kopplung der Spins der Gesamtspin Null entstehen. Ein Beispiel hierfür ist das  $\pi$ -Meson, das aus einem Quark-Antiquark-Paar besteht (z.B.  $\pi^- = u\bar{d}$ ).

Im Gegensatz dazu besitzen Photonen eine ganzzahlige Spinquantenzahl ( $s = 1$ ) (siehe hierzu Physik III). Es gibt also sowohl Quantenteilchen mit *halbzahligem* und solche mit *ganzzahligem* Spin. Wir werden sehen, dass der Spin einen entscheidenden Einfluss auf die Streuintensität für identische Teilchen hat.

### 1.5.2 Quantenteilchen mit ganz- und halbzahligem Spin

Wir haben gesehen, dass die Streuintensität für identische Teilchen durch (vergleiche (1.4.2))

$$P_i(\theta) = |f(\theta) \pm f(\pi - \theta)|^2 \quad (1.5.3)$$

gegeben ist. Es zeigt sich, dass beide Vorzeichen vorkommen und dass das Vorzeichen davon abhängt, ob die identischen Teilchen halbzahligen oder ganzzahligen Spin besitzen. Es gilt:

$$\text{Teilchen mit ganzzahligem Spin: } P_i(\theta) = |f(\theta) + f(\pi - \theta)|^2 \quad (1.5.4)$$

$$\text{Teilchen mit halbzahligem Spin: } P_i(\theta) = |f(\theta) - f(\pi - \theta)|^2 . \quad (1.5.5)$$

Bei Teilchen mit ganzzahligem Spin sprechen wir von Bosonen,<sup>a</sup> bei Teilchen mit halbzahligem Spin von Fermionen.<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Benannt nach dem indischen Physiker Satyendranath Bose.

<sup>b</sup>Benannt nach dem italienischen Physiker Enrico Fermi.

Die Berechnung des Interferenzterms bei der Mott-Streuung hängt also davon ab, ob wir es mit Bosonen oder Fermionen zu tun haben. Als weitere Schwierigkeit kommt hinzu, dass wir unterscheiden müssen, ob wir es mit polarisierten Teilchenstrahlen zu tun haben oder nicht.<sup>25</sup> Der in Abb. 1.10 gezeigte Fall ist relativ einfach, da es sich bei den verwendeten <sup>12</sup>C-Kernen um Bosonen mit  $s = 0$  handelt.

<sup>25</sup>Für eine ausführlichere Darstellung dieses Problems siehe **R. P. Feynman**, *Vorlesungen über Physik*, 4. Auflage, Band III, Kapitel 3 und 4, Oldenbourg Verlag, München (1996).

## 1.6 Austauschsymmetrie und Pauli-Verbot

### 1.6.1 Die Austauschsymmetrie

Der fundamentale Unterschied zwischen Fermionen und Bosonen macht sich in einer weiteren wichtigen Größe bemerkbar, der so genannten *Austauschsymmetrie* der Wellenfunktion. Diese wollen wir im Folgenden kurz erläutern.

Gegeben sei ein System von zwei identischen Quantenteilchen 1 und 2 mit den Koordinaten  $\mathbf{r}_1$  und  $\mathbf{r}_2$ . Die Zustandsfunktion, die dieses System beschreibt, sei  $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ . Für den Fall, dass zwischen den Teilchen keine Wechselwirkung besteht, zerfällt die Schrödinger-Gleichung in zwei unabhängige Teile und die Gesamtwellenfunktion kann als Produkt der beiden Teilchen beschrieben werden:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \Psi_a(\mathbf{r}_1) \cdot \Psi_b(\mathbf{r}_2) . \quad (1.6.1)$$

Dabei definieren  $a$  und  $b$  die Quantenzustände der beiden Teilchen. Wir vertauschen nun die Teilchen 1 und 2, das heißt, wir bilden  $\Psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)$ . Da es sich um identische Teilchen handelt, darf sich an der Zustandsfunktion nichts ändern, was durch den Ansatz (1.6.1) auch gewährleistet wird. Eine physikalische Bedeutung kommt aber nur dem Absolutquadrat der Zustandsfunktion bei, also muss  $|\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)|^2 = |\Psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)|^2$  sein. Hierfür gibt es aber zwei Möglichkeiten:

$$\text{symmetrischer Austausch: } \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = +\Psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) \quad (1.6.2)$$

$$\text{antisymmetrischer Austausch: } \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -\Psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) . \quad (1.6.3)$$

Ob symmetrischer oder antisymmetrischer Austausch vorliegt, hängt vom Spin des Quantenteilchens ab. Er ist symmetrisch für ganzzahligen Spin (Bosonen) und antisymmetrisch für halbzahligen Spin (Fermionen).

Der Produktansatz (1.6.1) liefert nicht das gewünschte Austauschverhalten. Es ist vielmehr erforderlich, die Linearkombination

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = C [\Psi_a(\mathbf{r}_1) \cdot \Psi_b(\mathbf{r}_2) \pm \Psi_a(\mathbf{r}_2) \cdot \Psi_b(\mathbf{r}_1)] \quad (1.6.4)$$

zu bilden, um die Gesamtwellenfunktion zu erhalten.  $C$  ist hierbei ein Normierungsfaktor. Für Bosonen gilt das Plus-, für Fermionen das Minuszeichen.

Insgesamt sehen wir, dass mit dem Spin ein grundsätzlich unterschiedliches Verhalten von Quantenteilchen verbunden ist. Im nächsten Abschnitt werden wir noch einen weiteren Unterschied im Verhalten von Bosonen und Fermionen kennenlernen, der aus der Austauschsymmetrie folgt. Wir haben bereits erwähnt, dass im Schrödinger-Formalismus der Spin eines Teilchens gar nicht enthalten ist. Um den Spin eines Teilchens zu berücksichtigen, müssen wir die Zustandsfunktion eines Teilchens als das Produkt einer Ortsfunktion  $\Psi(\mathbf{r})$ , die aus der Schrödinger-Gleichung folgt, und einer Spinfunktion  $\tau$ , die den Spinzustand charakterisiert, schreiben:

$$\Phi(\mathbf{r}, \sigma) = \Psi(\mathbf{r}) \cdot \tau(m_s) . \quad (1.6.5)$$

Für das Elektron kann die Spinfunktion  $\tau$  nur zwei Eigenwerte  $\sigma_{\uparrow} = +\hbar/2$  und  $\sigma_{\downarrow} = -\hbar/2$  annehmen (siehe hierzu Abschnitt 3.4).

Entscheidend ist nun, dass die Gesamtzustandsfunktion  $\Phi(1, 2) = \Psi(1, 2)\tau(1, 2)$  das richtige Austauschverhalten zeigt. Hierbei charakterisieren die beiden Zahlen die beiden Teilchen in ihren Zuständen. Es kommt also auf die Austauschsymmetrie von  $\Phi$  an, die den Spin mit einschließt, und nicht auf diejenige von  $\Psi$ , die nur den Ort enthält. Für Bosonen und Fermionen gilt:

$$\text{symmetrischer Austausch: } \Phi(1, 2) = +\Phi(2, 1) \quad \text{für Bosonen} \quad (1.6.6)$$

$$\text{antisymmetrischer Austausch: } \Phi(1, 2) = -\Phi(2, 1) \quad \text{für Fermionen.} \quad (1.6.7)$$

Wichtig ist, dass für ein System aus gleichartigen Mikroobjekten die Zustandsfunktionen entweder alle symmetrisch oder alle antisymmetrisch sein müssen. Wäre das nicht der Fall, dann könnten durch die Überlagerung symmetrischer und antisymmetrischer Zustände solche entstehen, die weder das eine noch das andere Symmetrieverhalten zeigen und damit dem Prinzip der Ununterscheidbarkeit widersprechen würden. Welche der beiden Möglichkeiten vorliegt, hängt von der Art der Teilchen ab. Aus der relativistischen Quantenmechanik lässt sich begründen, dass dafür der Spin maßgebend ist. Teilchen mit halbzahligen Spin (*Fermionen*) sind antisymmetrische Zustandsfunktionen, solchen mit ganzzahligen Spin einschließlich dem Wert Null (*Bosonen*) sind symmetrische Zustandsfunktionen zuzuordnen.

Zur Illustration betrachten wir noch ein System aus drei Fermionen 1, 2 und 3 in den Zuständen  $i, k$  und  $l$ . Die zugehörigen Zustandsfunktionen seien  $\Phi_i(1)$ ,  $\Phi_k(2)$  und  $\Phi_l(3)$ . Wir müssen jetzt die Zustandsfunktion  $\Phi(1, 2, 3)$  des Gesamtsystems finden. Es liegt zunächst nahe  $\Phi(1, 2, 3) = \Phi_i(1) \cdot \Phi_k(2) \cdot \Phi_l(3)$  zu setzen. Wir müssen aber noch berücksichtigen, dass jede Vertauschung zweier beliebiger Teilchen ebenso wie  $\Phi(1, 2, 3)$  eine Lösung der dem Problem entsprechenden Eigenwertgleichung sein muss. Es existieren also wegen der sechs möglichen Permutationen sechs spezielle Lösungen  $\Phi$ , die bezüglich der Vertauschung weder symmetrisch noch antisymmetrisch sind. Die allgemeine Lösung  $\Phi_a$  ist nun eine Linearkombination der speziellen Lösungen, die aber (für Fermionen) der Antisymmetriebedingung genügen müssen. Das ist erfüllt, wenn sich bei jeder Permutation das Vorzeichen umkehrt:

$$\begin{aligned} \Phi_a(1, 2, 3) = & \Phi_i(1) \cdot \Phi_k(2) \cdot \Phi_l(3) - \Phi_i(1) \cdot \Phi_k(3) \cdot \Phi_l(2) + \Phi_i(2) \cdot \Phi_k(3) \cdot \Phi_l(1) - \\ & \Phi_i(3) \cdot \Phi_k(2) \cdot \Phi_l(1) + \Phi_i(3) \cdot \Phi_k(1) \cdot \Phi_l(2) - \Phi_i(2) \cdot \Phi_k(1) \cdot \Phi_l(3) . \end{aligned} \quad (1.6.8)$$

Diese Gleichung lässt sich auch als Determinante schreiben:

$$\Phi_a(1, 2, 3) = \begin{vmatrix} \Phi_i(1) & \Phi_i(2) & \Phi_i(3) \\ \Phi_k(1) & \Phi_k(2) & \Phi_k(3) \\ \Phi_l(1) & \Phi_l(2) & \Phi_l(3) \end{vmatrix} . \quad (1.6.9)$$

### Wolfgang Pauli (1900 - 1958), Nobelpreis für Physik 1945:

Wolfgang Pauli wurde am 25. April 1900 in Wien geboren.

Grundschule und Gymnasium besuchte er in seiner Geburtsstadt. Nach bestandener Matura zog er nach München und schrieb sich an der dortigen Ludwig-Maximilian-Universität ein. Hier hörte er Physik bei Wilhelm Wien und Arnold Sommerfeld. Sommerfeld übertrug Pauli die zusammenfassende Darstellung der Relativitätstheorie für die Enzyklopädie der Mathematischen Wissenschaften, welche er als Student des 5. Semesters abschloss. Noch 1921 erschien es als eigenständiges Buch und wurde ein Klassiker. Ebenfalls 1921 wurde er promoviert und ging für ein Semester als Assistent zu Max Born nach Göttingen. Ab 1922 war er dann als Assistent bei Wilhelm Lenz in Hamburg tätig. Hier lieferte er 1924 das *Ausschließungsprinzip* (heute als Pauli-Prinzip bekannt) und damit die Erklärung für den Schalenbau der Elektronen im Periodischen System der Elemente. 1945 wurde ihm hierfür der Nobelpreis verliehen.

Die 1926 von Pauli zur Erklärung des Paramagnetismus eingeführten Spin-Matrizen bildeten den Ausgangspunkt für die 1928 von Dirac aufgestellte relativistische Wellengleichung des Elektrons. 1927 zeigte Pauli auf, wie der Elektronenspin, der bis dahin nicht unmittelbar in die Quantentheorie einbezogen war, durch Erweiterung der Schrödinger-Gleichung berücksichtigt werden konnte. 1928 erhielt Wolfgang Pauli einen Ruf an die ETH Zürich. Bei der Suche nach einer Erklärung der Kernbindungskräfte postulierte er bereits 1930 ein neutrales (später Neutrino genanntes) Teilchen, dessen Existenz erst 1956 experimentell nachgewiesen werden konnte. Sein Aufenthalt in Zürich wurde durch Professuren am Institute for Advanced Study in Princeton in den Jahren 1935/36 und 1940 bis 1946 unterbrochen. Hier wurde er 1946 amerikanischer Staatsbürger kehrte jedoch noch im gleichen Jahr endgültig nach Zürich zurück, wo er 1949 zusätzlich die Schweizer Staatsbürgerschaft annahm. Bis zu seinem Tode gehört er der Eidgenössischen Technischen Hochschule an.

Wolfgang Pauli verstarb am 15. Dezember 1958 in Zürich.



Für ein System aus  $N$  Fermionen erhält man statt einer Determinante dritter eine solche  $N$ -ter Ordnung. Die Determinante ändert bei Vertauschen von zwei Spalten oder zwei Zeilen ihr Vorzeichen. Auf die Spalten der Slater-Determinante angewandt garantiert diese Eigenschaft die Antisymmetrie der Wellenfunktion bei Teilchenpermutation. Des weiteren ist die Determinante Null, falls zwei Zeilen oder Spalten identisch sind. Aus dieser Determinantendarstellung ist ersichtlich, dass die Zustandsfunktion  $\Phi_a$  für das Gesamtsystem verschwindet, wenn zwei Fermionen die gleiche Zustandsfunktion besitzen.

### 1.6.2 Das Pauli-Verbot

Bereits aus (1.6.4) erkennen wir, dass wir aus dem antisymmetrischen Austauschverhalten für zwei Fermionen im gleichen Quantenzustand ( $a = b$ )  $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1) = 0$  erhalten. Das heißt, die Wahrscheinlichkeit dafür, zwei Fermionen im gleichen Quantenzustand ( $a = b$ ) am gleichen Ort ( $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2$ ) zu finden, ist gleich Null. Für Bosonen gilt dagegen  $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1) = 2C\Psi_a^2$ .

Pauli hat diesen Sachverhalt unter Berücksichtigung des Spins allgemeiner formuliert:

Pauli-Verbot für Fermionen:

In einem abgeschlossenen System können keine zwei Fermionen existieren, die einen völlig identischen Satz von Quantenzahlen besitzen.

Das Pauli-Verbot gilt insbesondere für Elektronen, die mit  $s = 1/2$  ja Fermionen sind, und beeinflusst somit entscheidend den Aufbau der Atome und die Physik von Festkörpern.<sup>26</sup> Für Bosonen gilt dieses

<sup>26</sup>Pauli hat das Pauli-Verbot zunächst rein empirisch aus dem Aufbau der Atome abgeleitet. Die Verbindung zum antisymmetrischen Austauschverhalten konnte erst später gezeigt werden.

	<b>Fermionen</b>	<b>Bosonen</b>
Spinquantenzahl	halbzahlig	ganzzahlig
Streu-Interferenz	$ f(\theta) - f(\pi - \theta) ^2$	$ f(\theta) + f(\pi - \theta) ^2$
Austauschsymmetrie	antisymmetrisch	symmetrisch
Pauli-Verbot	wirksam	nicht wirksam

Tabelle 1.4: Eigenschaften von Fermionen und Bosonen.

Pauli-Verbot nicht. Mehrere Bosonen können in einem abgeschlossenen System identisch bezüglich aller ihrer Quantenzahlen sein.

## 1.7 Vertiefungsthema: Zur Axiomatik der Quantenmechanik

Wir haben in den vorangegangenen Abschnitten einen Formalismus entwickelt, mit dem wir die Eigenschaften von Quantenobjekten beschreiben können. Dabei sind wir so vorgegangen, dass die experimentell beobachteten Eigenschaften richtig wiedergegeben werden konnten. Diese Eigenschaften sind insbesondere (i) die Quantelung der Energie und anderer Observabler, (ii) die Wechselwirkung des Quantenobjekts mit der Messapparatur beim Messprozess und (iii) die prinzipielle Ununterscheidbarkeit gleichartiger Quantenobjekte. Wir haben also heuristisch einen Formalismus entwickelt, aus dem wir Ergebnisse ableiten konnten, die mit der experimentellen Erfahrung übereinstimmen. Für die Entwicklung einer fundierten theoretischen Beschreibung ist es aber unerlässlich, den Ausgangspunkt der Theorie axiomatisch zu formulieren.

Wir haben bereits gesehen, dass zur Entwicklung einer Quantentheorie ein erweiterter mathematischer Formalismus notwendig ist. Im Gegensatz zur klassischen Physik, wo die physikalischen Größen auf einfache Art der Messung zugänglich sind und ihr Wertevorrat dem Raum der reellen Zahlen entspricht, sind in der Quantenmechanik die ein System charakterisierenden Zustandsfunktionen  $\Psi$  und die verschiedenen Operatoren  $\hat{A}$  nicht unmittelbar durch eine Messung zu erfassen. Durch eine Messung erhält man nur die reellen Eigenwerte  $A_k$  der Operatoren (weshalb nur hermitesche Operatoren zulässig sind) und die Wahrscheinlichkeiten mit denen diese Eigenwerte auftreten. Die fundamentale Verschiedenheit des Messprozesses in der klassischen und der Quantenphysik wird dadurch ausgedrückt, dass zwischen verträglichen und nichtverträglichen Observablen unterschieden wird. Während man in der klassischen Physik annimmt, dass das Messobjekt einseitig auf die Messapparatur einwirkt, liegt in der Quantenphysik eine *wechselseitige Beeinflussung* von Messobjekt und Messapparatur vor.

Die Zustandsfunktionen  $\Psi$  werden in der Quantenmechanik im Allgemeinen als *Zustandsvektoren*  $|\Psi\rangle$  eines *Hilbert-Raumes* aufgefasst.<sup>27</sup> Dies ist zulässig, da die Menge der Zustandsfunktionen alle Eigenschaften aufweist, durch die ein Hilbert-Raum definiert ist (Linearität, Normierung, Vollständigkeit, unbegrenzte Dimensionszahl). In der theoretischen Quantenmechanik hat sich die Betrachtung der quantenphysikalischen Zusammenhänge mit Hilfe von Zustandsvektoren im Hilbert-Raum durchgesetzt. Sie erfordert allerdings eine fundierte mathematische Basis, die wir hier nicht etablieren wollen. Wir werden deshalb im Folgenden bei der wellenmechanischen Form der Begriffsbildung bleiben.

### Axiomensystem der Quantentheorie

Wir wollen auf der Basis der in den vorangegangenen Abschnitten dargelegten Gesetzmäßigkeiten ein *Axiomensystem der Quantentheorie* ableiten. Dieses hat für die Quantenmechanik dieselbe Bedeutung wie die *Newtonschen Axiome* für die klassische Mechanik, wie die *Hauptsätze der Thermodynamik* für die phänomenologische Thermodynamik, wie die *Maxwellschen Gleichungen* für die klassische Elektrodynamik, wie die *Gleichwertigkeit der Inertialsysteme* für die spezielle Relativitätstheorie oder wie das *Einsteinsche Äquivalenzprinzip* für die allgemeine Relativitätstheorie.

Das Axiomensystem der Quantentheorie besteht aus folgenden Axiomen:

1. Den Observablen  $A$  eines physikalischen Systems müssen lineare hermitesche Operatoren  $\hat{A}$  eines Hilbert-Raumes zugeordnet werden, die ein vollständiges System von Eigenfunktionen besitzen. Besteht zwischen zwei Observablen  $A$  und  $B$  ein durch eine stetige Funktion  $f$  gegebener Zusammenhang,  $B = f(A)$ , so besteht dieser Zusammenhang auch zwischen den Operatoren:  $\hat{B} = f(\hat{A})$ .

<sup>27</sup>David Hilbert (1862 – 1943).

2. Die einem physikalischen System zugeordneten verallgemeinerten Orts- und Impulskordinaten genügen den Vertauschungsrelationen

$$\widehat{p}_i \widehat{q}_k - \widehat{q}_k \widehat{p}_i = \begin{cases} -i\hbar & \text{für } i = k \\ 0 & \text{für } i \neq k \end{cases} \quad (1.7.1)$$

$$\widehat{p}_i \widehat{p}_k - \widehat{p}_k \widehat{p}_i = 0 \quad (1.7.2)$$

$$\widehat{q}_i \widehat{q}_k - \widehat{q}_k \widehat{q}_i = 0 \quad (1.7.3)$$

3. Existiert in einem Quantensystem ein Hamilton-Operator  $\widehat{H}$ , so ist der zeitlichen Änderung  $dA/dt$  einer Observablen  $A$  der Operator

$$\frac{d}{dt} \langle \widehat{A} \rangle = \frac{i}{\hbar} (\widehat{H} \widehat{A} - \widehat{A} \widehat{H}) + \frac{\partial \widehat{A}}{\partial t} \quad (1.7.4)$$

zuzuordnen.

4. Der Erwartungswert  $\langle A \rangle$  einer Observablen  $A$  für ein System im Zustand  $\Psi$  ist durch

$$\langle A \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^* \widehat{A} \Psi \, dV \quad (1.7.5)$$

gegeben.

Nach Axiom 1 muss in der Quantentheorie dem Ortsvektor  $\mathbf{q}$  der Ortsoperator  $\widehat{\mathbf{q}}$ , einer klassischen Feldgröße  $\mathbf{u}$  der Operator  $\widehat{\mathbf{u}}$  zugeordnet werden. Die Quantisierung der klassischen Teilchenvorstellung führt deshalb zu dem gleichen Ergebnis wie die Quantisierung der klassischen Feldvorstellung. Diese Äquivalenz macht klar, dass in der Quantenmechanik das Problem des Welle-Teilchen-Dualismus nicht existent ist. Die Quantenmechanik berücksichtigt den Dualismus und kann entweder durch Quantisierung der klassischen Mechanik (dies wurde zuerst 1925 von Heisenberg gezeigt) oder durch die Quantisierung der klassischen Wellentheorie (dies wurde zuerst 1926 von Schrödinger gezeigt) erhalten werden.

### Relativistische Erweiterungen

Die relativistische Erweiterung der nichtrelativistischen Schrödinger-Gleichung gelang 1927 **Paul Andrien Maurice Dirac** (siehe hierzu auch Seite 130). Die von ihm entwickelte *Dirac-Gleichung* stellt eine relativistische Wellengleichung dar. Ein wichtiges Ergebnis der Diracschen Theorie war die zwanglose Erklärung der Existenz des Elektronenspins. Als weitere Folgerung ergaben sich aus dieser Theorie die Energiewerte

$$E = \pm \sqrt{m_0^2 c^4 + p^2 c^2},$$

das heißt, sowohl positive als auch negative Werte. Bei einer nichtrelativistischen Betrachtung treten dagegen für freie Teilchen nur kontinuierliche Energiezustände mit Werten  $E \geq m_0 c^2$  auf. Dirac nahm an,

dass die Zustände mit negativer Energie alle besetzt sind, so dass z.B. Elektronen mit einer positiven Energie aufgrund des Pauli-Verbots nicht in diese Zustände übergehen können. Haben wir ein Photon mit einer Energie größer  $2m_0c^2$  zur Verfügung, so können wir ein Elektron aus dem Bereich negativer Energien in den Bereich positiver Energien bringen. Im Bereich negativer Energien bleibt dann ein positiv geladenes Loch zurück. Diese Leerstelle nennen wir *Positron*. Insgesamt haben wir mit dem energiereichen Photon ein *Elektron-Positron-Paar* erzeugt. Wir nennen diesen Prozess *Paarbildung*. Das Elektron-Positron-Paar ist allerdings nicht stabil, es zerstrahlt vielmehr nach sehr kurzer Zeit (ca.  $10^{-8}$ s) unter Abgabe eines Photons. Wir sprechen von *Paarvernichtung*. Solche Prozesse werden tatsächlich beobachtet.

Die Dirac-Gleichung kann prinzipiell auf alle Objekte mit einer von Null verschiedenen Ruhemasse und einem halbzahligen Spin, also auf Fermionen angewendet werden.

### Quantenelektrodynamik

In der Diracschen Theorie ist das Elektron gegenüber dem Positron ausgezeichnet. Die von **Feynman**, **Schwinger**, und **Tomonaga** entwickelte Quantenelektrodynamik (QED) beseitigt diesen Mangel durch eine völlig symmetrische Beschreibung durch Berücksichtigung der Wechselwirkung zwischen Elektron und Positron. Die QED ist eine streng relativistische Theorie.<sup>28</sup> Das die Wechselwirkung beschreibende Feld wird im Gegensatz zur Dirac-Gleichung nicht mehr durch Potenzialfelder beschrieben, sondern ebenfalls der Quantisierung unterworfen. Die Photonen werden zu Quanten des elektromagnetischen Feldes, Emissions- und Absorptionsprozesse werden durch Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren beschrieben. Die Ergebnisse der QED stehen in hervorragender Übereinstimmung mit dem Experiment. Durch die Wechselwirkung zwischen Elektron und Strahlungsfeld kann u.a. die Abweichung des magnetischen Moments des Elektrons von  $\mu_B$  (bzw. die Abweichung des Spin-g-Faktors von 2) und die Lamb-Shift (siehe Abschnitt 4.4) erklärt werden.

### Quantenfeldtheorie

Die QED erfasst nur die elektromagnetische Wechselwirkung der Quantenteilchen. Sie ist deshalb eine spezielle *Quantenfeldtheorie*. Mittlerweile wurden auch Quantenfeldtheorien für die der starken und der schwachen Wechselwirkung unterliegenden Quantenobjekte entwickelt. Während die Quantenmechanik heute als abgeschlossen gilt, trifft dies für die Quantenfeldtheorien nicht zu. Insbesondere sind die Theorien, die die starke und schwache Wechselwirkung der Teilchen erfassen, noch nicht vollständig entwickelt.

<sup>28</sup>siehe z.B. R. P. Feynman, *Quantenelektrodynamik*, Oldenbourg Verlag (1997).

## Zusammenfassung

### Welle-Teilchen-Dualismus

- Das Verhalten von mikroskopischen Objekten kann nicht mit klassischen Teilchen oder Wellen alleine beschrieben werden. Mikroskopische Objekte zeigen sowohl Teilchen- als auch Wellencharakter.
- Komplementaritätsprinzip (Bohr 1927):

In einem Experiment können Teilchen- und Welleneigenschaften von mikroskopischen Objekten niemals gleichzeitig beobachtet werden. Teilchen und Welle schließen sich gegenseitig aus – sie sind *komplementär*.

### Materiewellen und Wellenfunktionen

- Elektronen und andere massebehaftete Teilchen besitzen Wellencharakter, der experimentell durch Beugungs- und Interferenzeffekte nachgewiesen werden kann (z.B. Elektronenbeugung). Über die de Broglie Beziehungen

$$\lambda = \frac{h}{|\mathbf{p}|}$$

und

$$\omega = \frac{E}{\hbar}$$

können Teilchen mit Impuls  $\mathbf{p}$  und Energie  $E$  eine Wellenlänge  $\lambda$  bzw. ein Wellenvektor  $\mathbf{k}$  und eine Frequenz  $\omega$  zugeordnet werden.

- Materiewellen zeigen Dispersion, d.h. ihre Phasengeschwindigkeit  $v_{\text{ph}}$  hängt von der Frequenz ab:

$$v_{\text{ph}} = \frac{\omega(k)}{k} = \frac{\hbar k}{2m}$$

- Teilchen können als Wellenpakete beschrieben werden. Die Teilchengeschwindigkeit  $v_{\text{T}}$  ist gleich der Gruppengeschwindigkeit  $v_{\text{gr}}$  des Wellenpakets. Es gilt  $v_{\text{gr}} \cdot v_{\text{ph}} = c^2$ .
- Wahrscheinlichkeitsinterpretation der Wellenfunktion:

Das Absolutquadrat  $|\Psi(\mathbf{r}, t)|^2$  der Materiewellenfunktion gibt die Wahrscheinlichkeit dafür an, ein Teilchen zur Zeit  $t$  in einem Volumenelement  $dV$  um den Ort  $\mathbf{r}$  zu finden.

- Heisenbergsche Unschärfe-Beziehung:

Ort und Impuls eines Teilchens können nicht gleichzeitig beliebig genau gemessen werden. Die Heisenbergsche Unschärfe-Beziehung

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \hbar$$

gibt eine untere Schranke für die Unschärfen des Orts und des Impulses bei gleichzeitiger Messung an.

Eine Unschärfe-Beziehung besteht auch für Energie und Zeit:

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar.$$

### Operatoren, Erwartungswerte, Eigenwerte, Eigenfunktionen

- Den Observablen  $A$  eines physikalischen Systems müssen in der Quantentheorie hermitesche lineare Operatoren  $\hat{A}$  zugeordnet werden, die auf die Zustandsfunktion  $\Psi$  wirken.
- Die möglichen Messwerte (Eigenwerte)  $A_k$  werden durch die Eigenwertgleichung

$$\hat{A}\Psi_k = A_k\Psi_k$$

bestimmt.

- Der Erwartungswert der Observablen  $A$  ist durch

$$\langle A \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^* \hat{A} \Psi dV$$

gegeben.

- Die Eigenfunktionen  $\Psi_k$  bilden ein vollständiges orthonormiertes Funktionensystem:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_i^* \Psi_k dV = \delta_{ik}.$$

Die Zustandsfunktion  $\Psi$  ist nach den Eigenfunktionen entwickelbar:

$$\Psi = \sum_{k=0}^{\infty} c_k \Psi_k.$$

### Unterscheidbarkeit, Austauschsymmetrie, Pauli-Verbot

- Quantenteilchen mit einem identischen Satz von Quantenzahlen (identische Teilchen) sind prinzipiell nicht voneinander unterscheidbar.
- Klassische Teilchen sind unterscheidbar. Als klassische Teilchen können wir solche auffassen, bei denen die Unschärfe von Orts- und Impulskoordinaten vernachlässigbar klein gegen die Koordinatenwerte selbst sind.
- Bei Quantenteilchen muss zwischen Bosonen (ganzzahliger Spin) und Fermionen (halbzahliger Spin) unterschieden werden.
- Fermionen unterliegen im Gegensatz zu Bosonen dem Pauli-Verbot.

## Kapitel 2

# Aufbau der Atome

Atome sind die Bausteine der Moleküle und der festen Körper, aus denen alle makroskopische Materie besteht. Heute wissen wir, dass Atome aus einem Atomkern, der die elektrische Ladung  $+Ze$  trägt, und einer Elektronenhülle, die aus insgesamt  $Z$  Elektronen zusammengesetzt ist, besteht. Hierbei ist  $e$  der Betrag der Elementarladung und  $Z$  die *Kernladungszahl*. Letztere ist identisch mit der *Ordnungszahl* des jeweiligen Elements im Periodensystem der Elemente. Atome sind elektrisch neutral, d.h. die positive Ladung des Kerns ist vom Betrag her exakt identisch mit der negativen Ladung der Elektronenhülle. Dies ist eine rein experimentelle Erfahrung, eine theoretische Begründung dafür gibt es nicht. Atome, die ein Elektron mehr gebunden haben, also  $(Z + 1)$  Elektronen besitzen, bezeichnet man als einfach negativ geladene *Ionen*. Mehrfach negativ geladene Ionen sind nicht stabil. Entsprechend bezeichnen wir Atome, die ein oder mehrere Elektronen verloren haben, als einfach oder mehrfach positiv geladene Ionen.

Eine genaue Vorstellung von der Größe und dem Aufbau der Atome haben wir erst im Laufe der etwa letzten 100 Jahre entwickelt. Unsere heutige Kenntnis basiert auf einer langen Entwicklung, die bis in die Antike zurückgeht und oft von großen Irrtümern begleitet wurde. Erst im Laufe des 19. Jahrhunderts wurden durch immer detailliertere Experimente und theoretische Modelle klare Belege für die Existenz der atomaren Struktur der Materie gefunden. Dennoch zweifelten viele bekannte Chemiker (z.B. Wilhelm Ostwald: 1853-1932) und Physiker (z.B. Ernst Mach: 1838-1916) lange Zeit die Existenz von Atomen an und akzeptierten sie lediglich als Arbeitshypothese.

Wir wollen in diesem Kapitel einen Überblick über die wichtigsten experimentellen Hinweise auf die Existenz von Atomen geben und experimentelle Methoden zur quantitativen Bestimmung von Atomeigenschaften vorstellen.

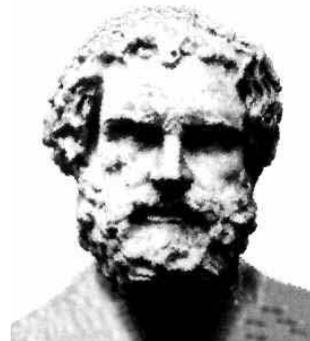
## 2.1 Historisches

Die ältesten uns bekannten Vorstellungen zur atomaren Struktur der Materie stammen von dem griechischen Naturphilosophen **Leukipp** und seinem Schüler **Demokrit** (etwa 460 - 370 v.Chr.). Sie waren der Überzeugung, dass alle Naturkörper aus unendlich kleinen, raumfüllenden, gänzlich unteilbaren Teilchen bestehen. Sie bezeichneten diese Teilchen als *Atome* (vom griechischen atomos = unteilbar).

**Platon** (427 - 347 v.Chr.) ging mit seinen Vorstellungen zum Aufbau der Materie etwas weiter. Er griff die Vorstellung der 4 Grundelemente wieder auf. Er ordnete diesen Grundelementen (Feuer, Luft, Wasser, Erde) reguläre geometrische Körper zu, die von regelmäßigen, symmetrischen Dreiecken und Vierecken begrenzt werden (Tetraeder, Oktaeder, Ikosaeder, Würfel). Die platonische Lehre führt die Atome also nicht auf Stoffliches zurück, sondern auf rein mathematische Bauformen.

Eine moderne Vorstellung der Atome wurde erst im 17. Jahrhundert im Wesentlichen durch Chemiker entwickelt. Durch eine genaue Wägung ihrer Stoffe vor und nach Reaktionen fanden **John Dalton** (1766 - 1844) und **Joseph-Louis Proust** (1754 - 1826) heraus, dass ihre Experimente am einfachsten dadurch erklärt werden konnten, dass alle Stoffe aus Atomen bestehen, die sich zu Molekülen verbinden. Die Atomhypothese bekam dann in den Physikern **Rudolf Julius Clausius** (1822-1888), **James Clerk Maxwell** (1831-1879) und **Ludwig Boltzmann** (1844-1906) mächtige Unterstützer. Sie konnten mit Hilfe der kinetischen Gastheorie die makroskopischen Eigenschaften von Gasen wie Druck, Temperatur oder spezifische Wärme auf Atome zurückführen, die unterschiedliche kinetische Energie besitzen und durch Stöße miteinander wechselwirken.

Im 20. Jahrhundert gelang dann die Bestimmung der Atomgröße und der Atomstruktur durch Streuexperimente. Eine ausführliche Diskussion dieser Streuexperimente wird in Abschnitt 2.4 folgen. Die vollständige theoretische Beschreibung der Eigenschaften von Atomen gelang nach etwa 1930 durch die Entwicklung der Quantentheorie.



*Demokrit von Abdera (etwa 460 - 370 v.Chr.)*

## 2.2 Experimenteller Nachweis der Existenz von Atomen

### Dalton: Das Gesetz der konstanten Proportionen

Die ersten experimentellen Untersuchungen, die zu einer über die spekulativen Hypothesen der griechischen Philosophen hinausgehenden Vorstellung vom Aufbau der Materie führten, wurden von Chemikern durchgeführt. Nach mehreren Vorarbeiten über die Mengenverhältnisse der Reaktanden und Reaktionsprodukte bei chemischen Reaktionen erkannte der englische Chemiker **John Dalton** (1766-1844), dass das Massenverhältnis der Stoffe, aus denen die chemische Verbindung gebildet wird, für jede Verbindung eindeutig und konstant ist (1. Daltonsches Gesetz). Beispiele hierfür sind u.a. die Verbindungen HCl oder H<sub>2</sub>O. Man findet stets unabhängig von der Größe der Ausgangsmassen für das Verhältnis der umgesetzten Massen den gleichen Wert:  $m_{\text{Cl}} : m_{\text{H}} \simeq 35 : 1$  bzw.  $m_{\text{O}} : m_{\text{H}} \simeq 16 : 2$ . Bilden zwei Elemente verschiedenartige Verbindungen miteinander, so lassen sich die Quotienten aus ihren Massen als ganzzahlige Vielfache eines kleinsten Massenverhältnisses darstellen (2. Daltonsches Gesetz). Ein typisches Beispiel hierfür sind verschiedene Verbindungen von Sauerstoff und Stickstoff: N<sub>2</sub>O:  $m_{\text{O}}/m_{\text{N}} \simeq 16/28 = x$ ; NO:  $m_{\text{O}}/m_{\text{N}} \simeq 16/14 = 2x$ ; N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:  $m_{\text{O}}/m_{\text{N}} \simeq 48/28 = 3x$ ; NO<sub>2</sub>:  $m_{\text{O}}/m_{\text{N}} \simeq 32/14 = 4x$ ; N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:  $m_{\text{O}}/m_{\text{N}} \simeq 80/28 = 5x$ .

Aus diesen experimentellen Ergebnissen entwickelte Dalton 1803 seine Atomhypothese, wonach das "Wesen chemischer Umwandlungen in der Vereinigung oder Trennung von Atomen" besteht:

- Alle elementaren Stoffe (chemische Elemente) bestehen aus kleinsten Teilchen, die chemisch nicht weiter zerlegbar sind.
- Alle Atome desselben Elements sind in Qualität, Größe und Masse gleich. Sie unterscheiden sich aber in diesen Eigenschaften von den Atomen anderer Elemente.
- Wenn chemische Elemente eine Verbindung eingehen, so vereinigen sich immer die Atome der beteiligten Elemente, die zueinander in einem ganzzahligen Verhältnis stehen.

Da es in den damaligen Experimenten vor allem um Massenverhältnisse und nicht so sehr um absolute Massen ging, bezog Dalton alle Atommassen auf die des leichtesten Atoms (H-Atom). Er bezeichnete die relative Masse eines Atoms,  $m/m_{\text{H}}$ , als das *Atomgewicht*. **Jöns Jakob Berzelius** begann 1814 für viele Elemente die Atomgewichte durch sorgfältige Messungen genau zu bestimmen.

Heute wird nicht das H-Atom sondern das Kohlenstoff-Isotop <sup>12</sup>C, das in der Natur mit 98.9% am häufigsten vorkommende Kohlenstoff-Isotop (eine Diskussion der Isotopie folgt in Abschnitt 2.3.3) ist, als Vergleichsatom gewählt. Statt des Atomgewichts wird die *atomare Masseneinheit* AME benutzt:



John Dalton (1766 – 1844)

$$\begin{aligned}
 1 \text{ AME} &\equiv \frac{1}{12} m(^{12}\text{C}) = 1.660\,538\,73(13) \times 10^{-27} \text{ kg} \\
 &= 1 \text{ Dalton} .
 \end{aligned}
 \tag{2.2.1}$$

Mit der atomaren Masseneinheit können wir die *relative Atommasse*  $A_r(X)$  eines Elements  $X$  und die *relative Isotopenmasse* eines bestimmten Isotops  $^iX$  des Elements  $X$  definieren:

$$A_r(X) \equiv \frac{m_a(X)}{AME} \quad \text{relative Atommasse} \quad (2.2.2)$$

$$A_r({}^iX) \equiv \frac{m_a({}^iX)}{AME} \quad \text{relative Isotopenmasse} \quad (2.2.3)$$

Hierbei ist  $m_a(X)$  die Masse, die einem Atom des Elements  $X$  im Mittel für das natürlich vorkommende Isotopengemisch zugeordnet werden kann. Die Zahl  $A_r$  wird auch als *Massenzahl* eines Elements bezeichnet.

### Gay-Lussac: Das Mol

**Joseph Louis Gay-Lussac** (1778-1850) und **Alexander von Humboldt** (1769-1859) entdeckten 1805, dass sich gasförmiger Sauerstoff und Wasserstoff bei gleichem Druck immer im Verhältnis von 1:2 Volumenteilen zu Wasser verbindet. Nach späteren Experimenten mit anderen Gasen stellte Gay-Lussac sein *Gesetz der konstanten Proportionen* auf:

Vereinigen sich zwei oder mehrere Gase restlos zu einer chemischen Verbindung, so stehen ihre Volumina bei gleichem Druck und gleicher Temperatur im Verhältnis ganzer Zahlen zueinander.

**Amadeo Avogadro** (1776-1856) erklärte diese Beobachtung 1811 durch die Einführung des Molekülbegriffes:

Ein Molekül ist das kleinste Teilchen eines Gases, das noch die chemischen Eigenschaften dieses Gases besitzt. Ein Molekül besteht aus zwei oder mehr Atomen.

Basierend auf den Ergebnissen von Gay-Lussac stellte Avogadro ferner folgende Hypothese auf: Bei gleichem Druck und gleicher Temperatur enthalten gleiche Volumina verschiedener Gase jeweils die gleiche Anzahl von Molekülen. Mit dieser Hypothese können Reaktionsgleichungen von Gasen erklärt werden, z.B.  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \Rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ . Die Gesamtmasse  $M$  eines Gasvolumens  $V$  mit  $N$  Molekülen ist dann



Links: Joseph Louis Gay-Lussac (1778 – 1850),  
rechts: Amadeo Avogadro (1776 – 1856)

$$M = N \cdot m \Rightarrow \frac{M_1}{m_1} = \frac{M_2}{m_2} \Rightarrow \frac{M_1}{M_2} = \frac{m_1}{m_2} \quad (\text{2.2.4})$$

Gleiche Volumina verschiedener Gase haben also Gewichtsverhältnisse, die den Massenverhältnissen der einzelnen Atome entsprechen. Es erweist sich deshalb als zweckmäßig, eine neu einzuführende *Stoffmenge* zu definieren, mit der die Anzahl gleichartiger Objekte (Atome, Moleküle) in einem System erfasst werden kann. Da die Festlegung der Größe Stoffmenge unabhängig von der Definition anderer Größen

ist, wird sie als Grundgrößenart betrachtet. Als zugehörige Basiseinheit wird das *Molvolumen* eingeführt. Seine heutige allgemeine Definition, die auch für nicht-gasförmige Stoffe gilt, lautet:

Ein Mol ist die Stoffmenge, die ebenso viele Teilchen (Atome oder Moleküle) enthält wie 12 g Kohlenstoff  $^{12}\text{C}$ .

Die Zahl  $N_A$  der Atome in der Stoffmenge 1 mol heißt *Avogadro-Konstante* (oder oft auch Loschmidt-Zahl nach dem österreichischen Physiker **Joseph Loschmidt** genannt, der  $N_A$  als erster aus makroskopischen Gasdaten berechnete). Ihr experimenteller Wert ist:

$$N_A = 6.022\,141\,99(47) \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \quad \text{Avogadro-Konstante} \quad (2.2.5)$$

Die Masse pro Mol Kohlenstoff  $^{12}\text{C}$  ist mit dieser Definition durch

$$m_{\text{mol}}(^{12}\text{C}) = 12 \text{ g/mol} = A_r(^{12}\text{C}) \text{ [g/mol]}$$

gegeben. Für ein beliebiges Element  $X$  gilt

$$m_{\text{mol}}(X) = \frac{m_a(X)}{\text{AME}} \text{AME} \cdot N_A = A_r \text{ [g/mol]} \quad (2.2.6)$$

da  $\text{AME} \cdot N_A = 1 \text{ g}$ . Mit Hilfe der Avogadro-Konstanten kann ferner für ein Element  $X$  bei bekannter Massenzahl  $A_r$  die Atommasse ermittelt werden zu

$$m_a(X) = \frac{A_r(X) \text{ [g/mol]}}{N_A} \quad (2.2.7)$$

Die Avogadro-Konstante kann man mit verschiedenen Methoden bestimmen, auf die wir hier nicht näher eingehen wollen. Man kann z.B. aus den Gasgesetzen die Gaskonstante  $R$  bestimmen und aus der barometrischen Höhenformel, der Diffusion oder aus Torsionsschwingungen die Boltzmann-Konstante  $k_B$  ermitteln. Die Avogadro-Konstante erhält man dann zu  $N_A = R/k_B$ . Eine zweite Möglichkeit besteht in der Bestimmung der Faraday-Konstanten  $F$  durch Elektrolyse und in der Bestimmung der Elementarladung  $e$  mit Hilfe des Millikan-Versuchs. Man erhält dann  $N_A = F/e$ . Eine weitere Möglichkeit besteht in der genauen Bestimmung der Gitterkonstanten  $a$  eines z.B. kubischen Einkristalls mit Hilfe von Röntgenbeugung. Die Avogadro-Konstante erhält man dann zu  $N_A = V_M/a^3$ .

Präzisionsmessungen der Atom- und Molekülmassen erfolgen heute mit Massenspektrographen. Diese ermöglichen eine Massenbestimmung bis zu einer Größenordnung von  $10^{-33} \text{ kg}$ .

### Direkte Sichtbarmachung von Atomen

Heute gibt es eine Vielzahl von Mikroskopietechniken, mit deren Hilfe es möglich ist, einzelne Atome direkt sichtbar zu machen. Diese Techniken wurden erst in der 2. Hälfte des 20. Jahrhunderts entwickelt. Im Einzelnen sind folgende Techniken zu nennen:

1. Das Feldionenmikroskop,
2. das Transmissionselektronenmikroskop,

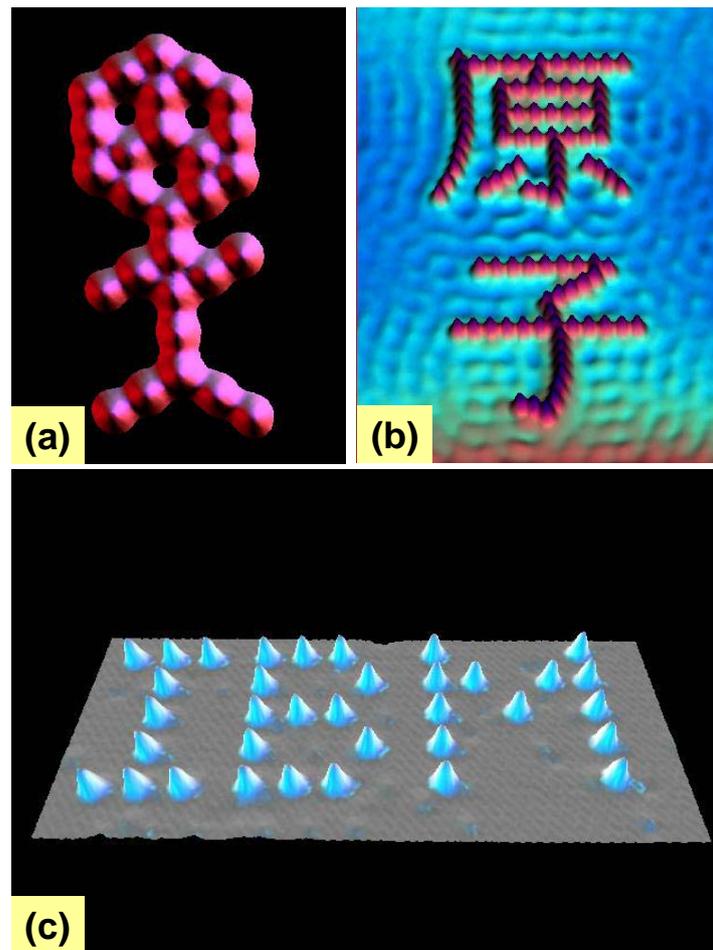


Abbildung 2.1: Sichtbarmachung von einzelnen Atomen auf Metalloberflächen mit Hilfe der Rastertunnelmikroskopie: (a) Der Kohlenmonoxid-Mann auf einer Pt (111) Oberfläche. (b) Das Kanji-Schriftzeichen für Atom aus Eisenatomen auf einer Cu (111) Oberfläche. (c) Das Firmenlogo von IBM geschrieben mit Xenonatomen auf einer Ni (110) Oberfläche (Quelle: Eigler, Lutz, Zeppenfeld, IBM Research Division, Almaden).

3. das Rastertunnelmikroskop und

4. das Rasterkraftmikroskop.

Als Beispiel für die Abbildung einzelner Atome ist in Abb. 2.1 die Abbildung von verschiedenen Atomen auf Metalloberflächen mit Hilfe der Rastertunnelmikroskopie gezeigt. In den letzten Jahren hat man gelernt, verschiedene Atome gezielt auf Oberflächen mit Hilfe des Rastertunnelmikroskops zu positionieren und dadurch künstliche Strukturen aus einzelnen Atomen zu erzeugen, die man hinterher mit dem Rastertunnelmikroskop sichtbar machen kann. Dies gelingt allerdings nur bei sehr tiefen Temperaturen (typischerweise 4 K und weniger), da bei Raumtemperatur die Atome entweder auf der Oberfläche diffundieren würden oder diese sogar thermisch aktiviert wieder verlassen könnten.

## 2.3 Größe, Masse und elektrischer Aufbau von Atomen

### 2.3.1 Größe von Atomen

Es gibt eine Vielzahl von experimentellen Methoden, mit denen man Aussagen über die Größe von Atomen gewinnen kann. Wir wollen hier nur die wichtigsten Methoden vorstellen und ihre prinzipielle Funktionsweise diskutieren. Eine obere Grenze für das Volumen  $V_a$  eines Atoms kann man immer aus dem Molvolumen  $V_M$  und der Avogadrokonstante  $N_A$  gewinnen. Es gilt  $V_a \leq V_M/N_A$  und damit für den Radius

$$r_a \leq \left( \frac{3V_M}{4\pi N_A} \right)^{1/3} . \quad (2.3.1)$$

Eine weitere Möglichkeit, das Atomvolumen abzuschätzen, bietet die *Van der Waals Gleichung*

$$\left( p + \frac{a}{V_M^2} \right) (V_M - b) = RT . \quad (2.3.2)$$

Hierbei ist  $V_M$  das Volumen, das ein mol eines Gases beim Druck  $p$  und der Temperatur  $T$  einnimmt. Die Größe  $b = 4N_A V_a$  gibt das vierfache Eigenvolumen aller  $N_A$  Atome im Volumen  $V_M$  an. Bei Kenntnis der Avogadro-Konstanten  $N_A$  kann man die Größe  $b$  durch Messung der  $p(T)$ -Kurven bei konstantem Volumen ermitteln und damit  $V_a = b/4N_A$  bestimmen.

Eine dritte Abschätzungsmöglichkeit für die Atomgröße erlaubt die Analyse der Transportkoeffizienten von Gasen. Die Transportkoeffizienten werden maßgeblich durch die mittlere freie Weglänge  $\Lambda$  der Atome in einem Gas bestimmt, die man wie folgt schreiben kann<sup>1</sup>

$$\Lambda = \frac{1}{n\sigma} = \frac{k_B T}{\sqrt{2} p \sigma} . \quad (2.3.3)$$

Hierbei ist  $p = nk_B T$  der Gasdruck und  $\sigma$  der Streuquerschnitt. Im einfachsten Fall, für den Stoß zweier starrer Kugeln mit Radius  $r_0$ , ist der Streuquerschnitt durch  $\sigma = 4\pi r_0^2$  gegeben. Man kann leicht zeigen, dass der Wärmeleitungskoeffizient von Gasen z.B. umgekehrt proportional zum Streuquerschnitt ist. Durch eine Messung kann also  $\sigma$  und damit der Atomradius zu

$$r_a = \sqrt{\frac{k_B T}{4 \pi p \Lambda}} \quad (2.3.4)$$

abgeschätzt werden.

<sup>1</sup>Für eine Herleitung dieses Ausdruckes sei auf die einschlägigen Lehrbücher verwiesen.

Eine vierte Möglichkeit, die Größe von Atomen abzuschätzen, bieten Beugungsmethoden (Röntgen-, Elektronen- oder Neutronenbeugung) mit denen man die Netzebenenabstände und die Kristallstruktur in einem regelmäßigen Kristall sehr genau bestimmen kann. Insgesamt kann dadurch das Volumen bestimmt werden, das ein einzelnes Atom in einem Kristall ausfüllt. Nimmt man an, dass Atome starre Kugeln sind, so muss man noch für die spezielle Kristallstruktur einen Füllfaktor (z.B. 0.52 für einen einfach kubischen, 0.68 für einen kubisch raumzentrierten und 0.74 für einen kubisch flächenzentrierten Kristall) ermitteln und kann dann den Atomdurchmesser bestimmen.

Insgesamt ergeben die eben beschriebenen Methoden alle die gleiche Größenordnung für den Atomradius, aber dennoch verschiedene Werte. Dies liegt natürlich insbesondere daran, dass Atome nicht als starre Kugeln betrachtet werden können. Das reale Atom muss vielmehr für die verschiedenen Prozesse durch ein Wechselwirkungspotenzial beschrieben werden, das einen weitreichenden Anteil hat. Deshalb liefern die verschiedenen experimentellen Methoden nur Werte, die in ihrer Größenordnung übereinstimmen. Die so abgeschätzte Größenordnung für den Atomradius liegt bei  $10^{-10}\text{m}$  oder 1 Ångström.

### 2.3.2 Der elektrische Aufbau von Atomen

Bis zum Ende des 19. Jahrhunderts wurde durch viele Experimente (Elektrolyse, Gasentladungen, Ionisation, Hall-Effekt, etc.) klar, dass sich Atome aus geladenen Teilchen zusammensetzen. Man kann z.B. Luft zwischen die geladenen Platten eines Kondensators bringen. Der Ausschlag eines mit den Platten verbundenen Elektrometers bleibt längere Zeit erhalten, da sich die Luft zwischen den Platten als Nichtleiter erweist. Erwärmt man aber die Luft mit einer Kerze oder bestrahlt sie mit Röntgenstrahlung, dann verändert sich der Ausschlag des Elektrometers sehr schnell: der Kondensator wird entladen. Nach dem Ladungserhaltungssatz müssen sich demnach die Atome der Luft durch Zufuhr von Energie in elektrisch geladene Partikel teilen lassen.

Solche Experimente führten zusammen mit der Vorstellung, dass Materie aus Atomen besteht, zu folgender Hypothese:

Atome sind aus elektrisch geladenen Teilchen aufgebaut und können somit nicht unteilbar sein. Die elektrisch geladenen Bausteine der Atome haben Masse und Ladung. Es gibt sowohl positiv als auch negativ geladene Bestandteile der Atome.

Viele Experimente zielten dann darauf ab zu klären, welche Eigenschaften die geladenen Bestandteile der Atome haben, wie die Atome zusammengehalten werden, wie die Bestandteile im Atom angeordnet sind, oder wie sich mit Atommodellen die makroskopischen Eigenschaften der Materie erklären lassen. Da die Coulomb-Kraft zwischen Ladungen um viele Größenordnungen größer als die Gravitationskraft ist, wurde vermutet, dass die Atome durch elektrische Kräfte zusammengehalten werden.

Zur Bestimmung des elektrischen Aufbaus der Atome wurden hauptsächlich folgende Messungen durchgeführt:

- **Untersuchung von Kathoden- und Kanalstrahlen:**

Durch die Untersuchung von Kathoden- und Kanalstrahlen konnte das Verhältnis  $e/m$  von Masse und Ladung der Teilchen bestimmt werden. Von **J. J. Thomson** wurde 1895 der erste Kathodenstrahloszillograph entwickelt und damit  $e/m$  von Elektronen bestimmt. Die Analyse von Kanalstrahlen durch **Wilhelm Wien** zeigte im Jahr 1897, dass in Kanalstrahlen der Wert von  $e/m$  sowohl positiv als auch negativ ist und dass diese aus positiv und negativ geladenen Ionen bestehen.

- **Messung der Elementarladung:**

**J. J. Thomson** konnte 1899 mit Hilfe der von seinem Schüler **Charles Wilson** entwickelten Nebelkammer erstmals die Ladung des Elektrons bestimmen. Er konnte den Wert zu  $10^{-19}\text{C}$  abschätzen.

Einen viel genaueren Wert ergab dann die von **Robert Andrews Millikan** im Jahr 1910 entwickelte Öltröpfchenmethode (siehe Physik III). Der heute akzeptierte Wert der Ladung des Elektrons ist

$$e = 1.602\,176\,462(63) \times 10^{-19} \text{ C} \quad \text{Elementarladung} \quad (2.3.5)$$

### 2.3.3 Bestimmung der Atommasse

Die einfachste Methode zur Bestimmung der Atommasse verwendet die Kenntnis der Avogadro-Konstante. Misst man die Masse  $M$  eines Mols eines atomaren Gases, so ist die Masse  $m_a$  des Atoms durch

$$m_a = \frac{M}{N_A} \quad (2.3.6)$$

gegeben. Kennt man die relative Massenzahl  $A_r = m_a / \frac{1}{12} m(^{12}\text{C})$ , so ergibt sich die absolute Masse zu (vergleiche (2.2.7))

$$m_a = \frac{A_r}{N_A} [\text{g}] \quad (2.3.7)$$

Diese Bestimmung der Masse von Atomen durch Wägung wurde hauptsächlich von Chemikern angewendet.

### Massenspektrographie

Eine elegante, hauptsächlich von Physikern verwendete Methode zur Bestimmung der Atommasse basiert auf der Bewegung von ionisierten Atomen in gekreuzten elektrischen und magnetischen Feldern. Hierauf beruht die heute sehr häufig eingesetzte Methode der *Massenspektrometrie*. Die Trajektorie eines einfach geladenen Ions der Geschwindigkeit  $\mathbf{v} = (v_x, 0, 0)$  in einem homogenen elektrischen Feld  $\mathbf{E} = (0, E_y, 0)$  ist in Abb. 2.2 gezeigt. Die Kraft in  $y$ -Richtung ist

$$F_y = m \frac{d^2 y}{dt^2} = e E_y \quad (2.3.8)$$

Daraus ergibt sich die Ablenkung in  $y$ -Richtung nach dem Durchfliegen der Strecke  $\ell$  in  $x$ -Richtung

$$y = \frac{1}{2} \frac{e E_y}{m} t^2 = \frac{1}{2} \frac{e E_y}{m} \frac{\ell^2}{|\mathbf{v}|^2} \quad \Rightarrow \quad y \propto \frac{1}{m |\mathbf{v}|^2} \quad (2.3.9)$$

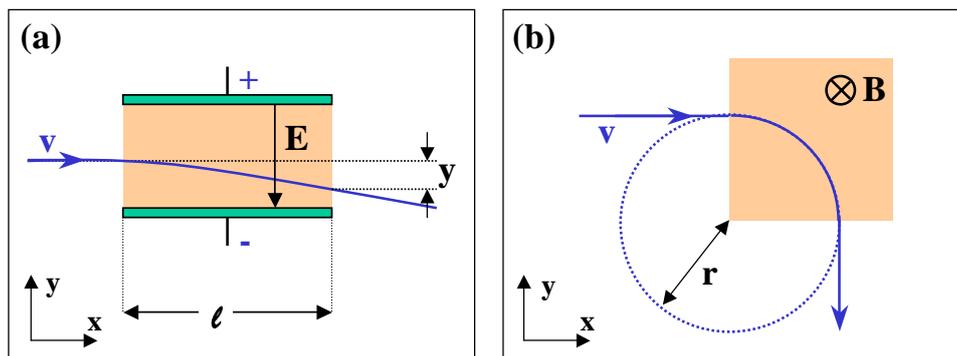


Abbildung 2.2: Ablenkung eines Ions in einem elektrischen (a) und einem magnetischen Feld (b).

In einem homogenen Magnetfeld  $\mathbf{B} = B_z$ , das senkrecht zum Geschwindigkeitsvektor  $\mathbf{v}$  ist ( $z$ -Richtung), beschreibt das Ion aufgrund der Lorentz-Kraft  $\mathbf{F} = e\mathbf{v} \times \mathbf{B} = e|\mathbf{v}|B_z$  eine Kreisbahn mit dem Radius  $r = \frac{m|\mathbf{v}|}{eB_z}$ .<sup>2</sup> Für die Ablenkung gilt analog:

$$y = \frac{1}{2} \frac{e|\mathbf{v}|B_z}{m} t^2 = \frac{1}{2} \frac{e|\mathbf{v}|B_z}{m} \frac{\ell^2}{|\mathbf{v}|^2} = \frac{1}{2} \frac{eB_z \ell^2}{m|\mathbf{v}|} \quad \Rightarrow \quad y \propto \frac{1}{m|\mathbf{v}|}. \quad (2.3.10)$$

Die Analyse zeigt, dass die Ablenkung eines geladenen Teilchens durch ein elektrisches Feld umgekehrt proportional zu seiner kinetischen Energie ist, während sie im magnetischen Feld umgekehrt proportional zu seinem Impuls ist. Entsprechend kann die Ablenkung im elektrischen Feld zur Energiemessung und die im magnetischen Feld zur Impulsbestimmung benutzt werden.

**Arthur Schuster** (1851 - 1924) benutzte im Jahr 1902 die Ablenkung von Elektronen in einem magnetischen Feld zur Bestimmung von  $e/m$ . Aus dem Radius  $r = mv/eB$  der Kreisbahn erhielt er

$$\frac{e}{m} = \frac{v}{rB}.$$

Die Geschwindigkeit der Elektronen wurde dabei durch die Potenzialdifferenz  $U_B$  bestimmt, die die Elektronen zur Beschleunigung durchlaufen haben.

Für die Bestimmung der spezifischen Ladung von Ionen ist diese Methode allerdings schlecht geeignet. Da die Ionen im Vergleich zu Elektronen eine viel größere Masse haben, benötigt man, um etwa gleiche Bahnradien zu erhalten, entweder wesentlich größere Magnetfelder oder wesentlich kleiner Geschwindigkeiten. Die Erzeugung sehr großer Magnetfelder bereitet technische Probleme, die Verwendung von sehr kleinen Geschwindigkeiten erhöht die Messfehler, da dann die Geschwindigkeitsstreuung der Ionen (z.B. aufgrund von Stoßprozessen, thermischer Bewegung) stark ins Gewicht fällt. Deshalb muss eine verfeinerte Technik verwendet werden. **Joseph John Thomson**<sup>3</sup> schlug deshalb vor, dem homogenen Magnetfeld ein homogenes elektrische Feld gleicher Richtung zu überlagern. Nach dieser Grundidee baute **William Aston**<sup>4</sup> im Jahr 1919 den ersten *Massenspektrographen*. Da die Ionen auf der Ebene

<sup>2</sup>Setzt man die Lorentz-Kraft  $F = evB$  gleich der Zentrifugalkraft  $F = mv^2/r$ , so folgt für den Radius  $r = mv/eB$ .

<sup>3</sup>**Joseph John Thomson** (1857 - 1939), Nobelpreis für Physik 1906.

<sup>4</sup>**William Aston** (1877 - 1945), Nobelpreis für Physik 1922.

senkrecht zur Einfallrichtung unabhängig vom Betrag ihrer Einfallsgeschwindigkeit eine Parabel beschreiben, deren Parameter der reziproken spezifischen Ladung des Ions proportional ist, wurde dieses Instrument *Parabelmassenspektrograph* genannt.

Durch die Kombination von gekreuzten elektrischen und magnetischen Feldern lässt sich die Masse wie folgt bestimmen:

1. Man misst die Ablenkung  $y$  durch ein elektrisches Feld und anschließend durch ein magnetisches Feld. Dadurch kann man die Geschwindigkeit  $v$  eliminieren und erhält aus (2.3.9) und (2.3.10) die Masse.
2. Man wählt die Geschwindigkeit des Teilchens so, dass es in den gekreuzten elektrischen und magnetischen Feldern nicht abgelenkt wird (*Wien Filter*). Dies ist genau dann der Fall, wenn

$$e|\mathbf{E}| = e|\mathbf{v}||\mathbf{B}|, \text{ also } |\mathbf{v}| = \frac{|\mathbf{E}|}{|\mathbf{B}|}. \quad (2.3.11)$$

Damit ist die Geschwindigkeit festgelegt. Aus einer weiteren Ablenkung in einem homogenen Magnetfeld ergibt sich dann die Masse.

Seit der Entwicklung des Parabelspektrographen durch J. J. Thomson wurden Massenspektrometer in vielfältiger Weise weiterentwickelt und lassen heute eine genaue Massenbestimmung von Atomen und Molekülen zu. Moderne Massenspektrometer sind im Gegensatz zum ursprünglichen Parabelspektrographen von Thomson als fokussierende Systeme aufgebaut, bei denen alle Ionen mit gleicher Masse aber unterschiedlichen Geschwindigkeiten auf einen Punkt (z.B. die Eintrittsblende eines Detektors) fokussiert werden. Man erreicht heute Genauigkeiten im Bereich von  $10^{-7}$ .

### Massenmessungen und Isotopie

Bei Untersuchungen mit genauen Massenspektrographen zeigte es sich, dass bestimmte chemische Elemente aus einem Gemisch von Atomen mit unterschiedlichen Massen bestehen. Man nannte die Anteile mit verschiedenen Massen *Isotope* eines Elements. Die verschiedenen Isotope eines Elements haben die gleiche Kernladungszahl  $Z$  und die gleiche Zahl von Elektronen. Die die Elektronenkonfiguration die chemischen Eigenschaften der Elemente bestimmt, haben die Isotope eines Elements auch die gleichen chemischen Eigenschaften, unterscheiden sich aber um kleine ganzzahlige Vielfache der atomaren Masseneinheit. In der Natur kommen stabile Isotope vor, aber auch solche, die nach einer bestimmten mittleren Lebensdauer zerfallen.

Für die Atome benutzt man heute folgende Nomenklatur



Hierbei bezeichnet "X" das chemische Element, das aus  $Z$  Protonen und Elektronen und  $N$  Neutronen besteht. Wir nennen  $A = Z + N$  die Massenzahl des Atomkerns. Verschiedene Isotope eines chemischen Elements haben gleiche Protonen- bzw. Kernladungszahl  $Z$ , aber unterschiedliche Neutronen- und damit unterschiedliche Massenzahlen.

Das Element Wasserstoff besitzt drei Isotope. Sie werden unterschiedlich benannt:  ${}^1\text{H}\equiv\text{H}$  wird als *Protium* oder leichter Wasserstoff,  ${}^2\text{H}\equiv\text{D}$  als *Deuterium* oder schwerer Wasserstoff und  ${}^3\text{H}\equiv\text{T}$  als *Tritium* oder überschwerer Wasserstoff bezeichnet. Ihre positiven Ionen, d.h. ihre Kerne heißen *Proton*, *Deuteron* und *Triton*. Im natürlichen Wasserstoff kommt Deuterium zu 0.015% und Tritium nur zu weniger als  $10^{-10}\%$  vor. Tritium ist radioaktiv und zerfällt mit einer Halbwertszeit von 12,262 Jahren. Es wird in der obersten Atmosphärenschicht durch Einwirkung von Neutronen der Höhenstrahlung auf Stickstoffkerne gebildet.

Die Isotopentrennung ist für viele physikalische Experiment und technische Zwecke wichtig. Zur Isotopentrennung werden z.B. Massenspektrographen, Ultrazentrifugen oder Diffusionsprozesse eingesetzt.

## 2.4 Die Struktur von Atomen

### 2.4.1 Gechichtliche Entwicklung

Die bisher diskutierten Experimente gaben Aufschluss über die Größe und Massen der Atome. Die Ionisierbarkeit von Gasen und die elektrolytische Dissoziation zeigten ferner, dass Atome aus Elektronen mit negativer Ladung und kleiner Masse und Atomkernen mit positiver Ladung und großer Masse aufgebaut sind. Allerdings konnten die bisherigen Experimente keinen Aufschluss darüber geben, wie die Atome aufgebaut sind, das heißt, wie die negativen und positiven Ladungen im Atom verteilt sind. Der innere Aufbau von Atomen konnte erst durch Streuversuche geklärt werden.

#### Streuversuche von Lenard

Zu Beginn des 20. Jahrhunderts standen außer den Kathodenstrahlen (Elektronen) als natürliche geladene Teilchen die von radioaktiven Substanzen emittierten  $\alpha$ -Teilchen mit der Ladung  $q_\alpha = +2e$ , der Masse  $m_\alpha = m_{\text{He}}$  und der Energie  $E_\alpha = 1 - 9 \text{ MeV}$  zur Verfügung.

Den ersten direkten Nachweis für ihre Struktur lieferten 1903 die Streuversuche von **Philipp von Lenard**<sup>5</sup>. Er beschoss in einem Vakuumgefäß einige  $\mu\text{m}$  dicke Metallfolien mit Elektronen variabler Energie und bestimmte den Anteil der durch die Folien hindurchtretenden Elektronen. Für Elektronen mit einer Energie von weniger als  $10 \text{ keV}$  fand er den Radius des aus gaskinetischen Experimenten bestimmten Wirkungsquerschnittes der Atome von etwa  $1 \text{ \AA}$  gut bestätigt. Der Radius der streuenden Zentren verkleinerte sich aber für Elektronen mit höherer Energie auf etwa  $10^{-15} \text{ m}$ . Wegen diesen kleinen Streuquerschnittes wurden die Folien auch als *Lenard-Fenster* bezeichnet.

Mit der Vorstellung, dass Atome kompakte Kugeln mit einem Radius von etwa  $10^{-10} \text{ m}$  sind, war dieses Ergebnis nicht vereinbar, da bei den verwendeten Folien etwa  $10^5$  Atomschichten hintereinander liegen und sich deshalb deren Wirkungsquerschnitte mehrfach überdecken. Die Atome müssen deshalb vielmehr große Hohlräume besitzen. Lenard nahm deshalb an, dass die Masse der Atome fast ausschließlich im Zentrum der Atome vereinigt ist und der übrige Raum durch elektrische Felder ausgefüllt ist. Als Ursache dieser Felder wurden positive und negative Ladungen im Kern angesehen.

#### Das Thomson'sche Atommodell

**J. J. Thomson** schlug ein Atommodell vor, bei dem jedes Atom aus  $Z$  negativ geladenen Elektronen und  $Z$  positiven Ladungen besteht und deshalb insgesamt neutral ist. Für die räumliche Verteilung schlug er ein *Rosinenkuchenmodell* vor, bei dem alle Ladungen im Atom mit Radius  $R$  statistisch verteilt sein sollten. Diese Anordnung von positiven und negativen Ladungen kann als Plasma betrachtet werden, für das man eine Plasmafrequenz<sup>6</sup>

$$\omega_p = \sqrt{\frac{n_e e^2}{\epsilon_0 m}} = \sqrt{\frac{3Ze^2}{4\pi\epsilon_0 m_e R^3}} \quad (2.4.1)$$

erwarten würde. Würde man die Thomson'schen Atome mit Licht bestrahlen, so würde man Resonanzen im Absorptionsspektrum bei der Frequenz  $\omega_p$  und ihren Harmonischen erwarten. Die erwarteten

<sup>5</sup>**Philipp von Lenard** (1862 – 1947), Nobelpreis für Physik 1905.

<sup>6</sup>In einem Plasma können die positiven und negativen Ladungen kollektive gegeneinander schwingen. Die charakteristische Frequenz ist die Plasmafrequenz.

Frequenzen stimmten allerdings nicht mit dem Experiment überein. Dies war ein erster experimenteller Hinweis dafür, dass das Thomson'sche Atommodell nicht richtig sein kann.

Das stärkste Argument gegen das Thomson'sche Atommodell lieferten Streuexperimente, die nicht die erwartete Winkelverteilung lieferten. Berechnet man die Streuung eines geladenen Teilchen an einer kugelförmigen, homogenen Ladungsverteilung mit Radius  $R$ , so erwartet man für die Streuung von 5 MeV  $\alpha$ -Teilchen an Goldatomen ( $Z = 79$ ) einen mittleren Streuwinkel von nur  $\bar{\vartheta} \sim 1.8 \times 10^{-4}$  rad. Nimmt man ferner an, dass in einer einige  $\mu\text{m}$  dicken Goldfolie bei einem Durchmesser der Atome von etwa  $1 \text{ \AA}$  Mehrfachstreuung auftritt, so wird der erwartete mittlere Streuwinkel noch wesentlich kleiner. Wir werden im nächsten Abschnitt sehen, dass diese Erwartung nicht mit den Streuversuchen von **Rutherford**, **Geiger** und **Marsden** durchgeführten Streuexperimenten übereinstimmt.

### Streuversuche von Rutherford

Der genaue innere Aufbau der Atome wurde einige Jahre später (1906-1913) durch die Streuexperimente von **Ernest Rutherford**<sup>7</sup> und Mitarbeitern geklärt. Rutherford beschoss Goldfolien mit  $\alpha$ -Teilchen und bestimmte zunächst die möglichen Streuwinkel und die Energien der gestreuten  $\alpha$ -Teilchen. Die Experimente zeigten klar, dass auch sehr große Streuwinkel bis  $\vartheta = 180^\circ$  auftreten. Dies war zunächst sehr überraschend, weil es dem Thomson'schen Atommodell völlig widersprach.

Die Streuexperimente zeigten ferner, dass die Energie der gestreuten  $\alpha$ -Teilchen etwa gleich der Energie der einfallenden Teilchen ist. Ferner traten Streuwinkel größer  $90^\circ$  auf. In Analogie zum Stoß in der klassischen Mechanik schloss er, dass aufgrund des sehr kleinen Energieverlusts der  $\alpha$ -Teilchen die Masse  $m_K$  der Stoßpartner in der Goldfolie groß gegenüber der Masse der  $\alpha$ -Teilchen sein muss. Er bezeichnet die Stoßpartner als *Atomkerne*. Da die zweifach positiv geladenen  $\alpha$ -Teilchen von den Atomkernen abgestoßen wurden, mussten diese ebenfalls positiv geladen sein. Da die Atome aber insgesamt elektrisch neutral sind, nahm Rutherford an, dass die Atomkerne eine positive Ladung  $Ze$  besitzen und von  $Z$  negativen Elementarladungen umgeben sind. Die Masse dieser negativ geladenen Hülle musste allerdings sehr klein sein, weshalb für sie nur Elektronen in Frage kamen. Rutherford konnte aus seinen Experimenten auch bereits den maximalen Radius  $R_{\text{max}}$  des Atomkerns abschätzen. Bei einem Stoßwinkel von  $180^\circ$  wird die gesamte kinetische Energie  $W_{\text{kin}}$  der verwendeten  $\alpha$ -Teilchen (in Rutherfords Experiment  $W_{\text{kin}} = 5.5 \text{ MeV}$ ) ausschließlich zur Überwindung der Coulomb-Abstoßung aufgewendet. Wir können also schreiben

$$W_{\text{kin}} = \frac{Ze \cdot 2e}{4\pi\epsilon_0 R_{\text{max}}},$$

woraus wir mit  $Z = 79$  für Gold den Atomkernradius der Goldatome zu

$$R_{\text{max}}^{\text{Au}} \leq 4.1 \times 10^{-14} \text{ m}$$

abschätzen können.

### Das Rutherfordsche Atommodell

Aufgrund seiner Experimente konnte Rutherford folgende Hypothese für den Aufbau der Atome aufstellen:

<sup>7</sup>Ernest Rutherford (1871-1937), Nobelpreis für Physik 1908.

**Ernest Rutherford (1871 - 1937), Nobelpreis für Chemie 1908:**

**Ernest Rutherford** wurde am 30. August 1871 in Brightwater, Neuseeland geboren.

Nach außergewöhnlichen schulischen Leistungen studierte er von 1890 bis 1894 in Christchurch (Neuseeland) und von 1895 bis 1898 am Cavendish-Laboratorium in Cambridge (England). Die Entdeckung der Radioaktivität durch Antoine Henri Becquerel im Februar 1896 gab seiner Laufbahn eine bestimmende Richtung. Im Sommer 1898 erhielt er eine Berufung als Professor für Physik an die McGill-Universität in Montreal, Kanada. Hier untersuchte er die ionisierende Wirkung radioaktiver Strahlung auf Gase. Außerdem stellte er eine These über den Atomzerfall auf und identifizierte die Alphastrahlung als Heliumionen. 1902 erkannte er die Radioaktivität als Element-Umwandlung und formulierte das radioaktive Zerfallsgesetz. 1903 gelang ihm die Ablenkung von  $\alpha$ -Teilchen im starken Magnetfeld und er wies deren positive Ladung nach. Dass es sich um zweifach positiv geladene Heliumionen handelt, zeigten 1908 die beiden Mitarbeiter Rutherfords, Hans Geiger und Thomas Royds. 1907 kehrte Rutherford nach England auf den Langworthy-Lehrstuhl in Manchester zurück. Für die Untersuchungen über den Zerfall der Elemente und die Chemie der radioaktiven Materie erhielt er 1908 den Nobelpreis für Chemie.



Rutherford arbeitete u.a. mit Radium, das ihm die Wiener Akademie der Wissenschaften lieh. Hans Geiger und Ernest Marsden entdeckten 1911 in Rutherfords Labor, dass einige  $\alpha$ -Teilchen beim Durchstrahlen einer sehr dünnen Goldfolie stark abgelenkt werden. Daraus entwickelte er 1911 eine Streuformel sowie ein Atommodell, das auch heute noch in Schulen gelehrt wird. Niels Henrik Bohr entwickelte das Rutherford'sche Atommodell 1913 unter Berücksichtigung der klassischen Elektrodynamik fort; Henry Moseley schloss aus den Frequenzen radioaktiver Strahlen auf die Kernladungszahl der sie aussendenden Substanzen und ordnete sie demgemäß in das Periodensystem der Elemente.

Rutherford wurde 1914 zum Ritter geschlagen. 1919 gelang ihm die erste künstlich erzielte Kernumwandlung durch Beschießen von Stickstoff mit  $\alpha$ -Teilchen. Im gleichen Jahr wurde Rutherford Direktor des Cavendish - Laboratoriums in Cambridge und hatte nach 1920 auch einen Lehrstuhl an der Royal Institution of Great Britain in London inne. Im Jahre 1925 wurde er zum Präsidenten der Royal Society gewählt und 1931 zum Lord ernannt (Lord Rutherford of Nelson).

Ernest Rutherford verstarb am 19. Oktober 1937 in Cambridge und wurde in Westminster Abbey nahe dem Grabe Newtons bestattet.

- Die Atome bestehen aus einem Atomkern und einer Atomhülle.
- Die Atomhülle ist negativ geladen und besteht aus Elektronen, sie wird deshalb auch *Elektronenhülle* genannt.
- Der Atomkern ist positiv geladen und vereinigt fast die Gesamte Atommasse in sich.
- Der Radius des Atomkerns beträgt weniger als etwa  $10^{-14}$ m.

Ausgehend von seiner Atomhypothese hat Rutherford die Anzahl der  $\alpha$ -Teilchen berechnet, die pro Zeiteinheit in einen bestimmten Winkelbereich gestreut werden, und die theoretischen Vorhersagen mit seinen Experimenten verglichen. Streuexperimente liefern ganz allgemein Aufschluss über den Verlauf des Wechselwirkungspotenzials zwischen zwei Atomen  $A$  und  $B$ , der von der Ladungsverteilung der Elektronen in  $A$  und  $B$  abhängt. Wir wollen deshalb im Folgenden auf Streuexperimente und den aus ihnen entstandenen Modellen zum Aufbau der Atome näher eingehen.

### 2.4.2 Grundlagen zu Streuexperimenten

Wir betrachten einen Strahl von Teilchen der Sorte  $A$ , der auf eine dünne Schicht mit der Dicke  $dx$  trifft, die aus Atomen der Sorte  $B$  und der Dichte  $n_B$  besteht (siehe Abb. 2.3). Der Teilchenfluss, d.h. die Zahl

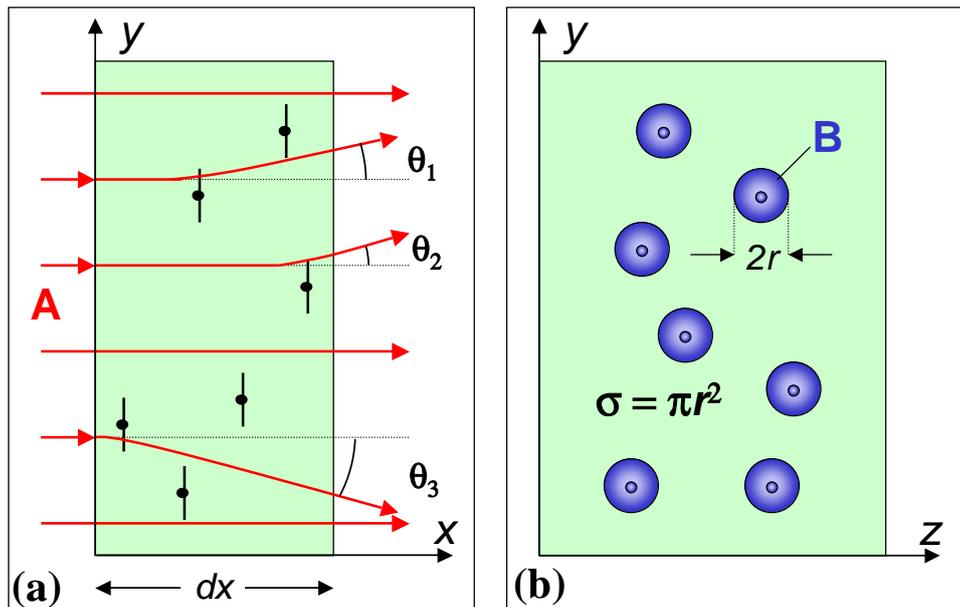


Abbildung 2.3: (a) Streuung von Atomen A an Atomen B mit der Dichte  $n_B$  in einer Schicht der Dicke  $dx$ . (b) Schematische Darstellung zur Definition des Streuquerschnitts.

der Teilchen pro Zeit, bezeichnen wir mit  $dN_A/dt = \dot{N}_A$ . Ein Teil  $d\dot{N}_A^{\text{str}}$  der Teilchen A wechselwirkt pro Zeiteinheit mit den Teilchen B im Target und wird dadurch aus seiner ursprünglichen Flugrichtung ( $x$ -Richtung) abgelenkt. Die Größe der Ablenkung hängt vom Wechselwirkungspotenzial  $V(r)$  zwischen A und B vom Abstand  $r$  zwischen A und B, von den Massen  $m_A$  und  $m_B$  sowie der Relativgeschwindigkeit  $\mathbf{v}_A - \mathbf{v}_B$  ab.

Wir wollen annehmen, dass die Dicke  $dx$  des Targets klein genug ist, so dass keine Mehrfachstreuungsprozesse auftreten, d.h. jedes Teilchen A wird höchstens einmal gestreut. Wir definieren ferner den *integralen Streuquerschnitt*  $\sigma$  für die Streuung von A an B als diejenige Fläche  $\sigma = \pi r^2$  um ein Streuatom B, durch die ein Teilchen fliegen muss, damit es noch um einen Winkel  $\theta \geq \theta_0$  abgelenkt wird. Hierbei ist  $\theta_0$  ein kleinster, gerade noch nachweisbarer Winkel. Da der Streuquerschnitt vor allem Bedeutung für mikrophysikalische Wechselwirkungen besitzt und  $\sigma$  hier immer sehr kleinen Flächen entspricht, benutzt man für  $\sigma$  meistens die Maßeinheit 1 Barn = 1 b =  $10^{-28}\text{m}^2$ . Allgemein können wir den integralen Streuquerschnitt wie folgt definieren:

$$\sigma = \frac{\text{Zahl der gestreuten Teilchen pro Zeiteinheit}}{\text{Zahl der einfallenden Teilchen pro Zeiteinheit und Fläche}} = \frac{d\dot{N}_A^{\text{str}}}{\dot{N}_A/F} \quad (2.4.2)$$

Entlang der Strecke  $dx$  ändert sich aufgrund der Streuung der Teilchenfluss der Teilchen A um

$$d\dot{N}_A = -d\dot{N}_A^{\text{str}} = -\frac{\dot{N}_A \sigma}{F} \cdot N_B = -\dot{N}_A \sigma n_B dx \quad (2.4.3)$$

Hierbei ist  $N_B$  die Anzahl der Streuer in der Dicke  $dx$ , die sich aus der Dichte  $n_B$  der Streuer durch Multiplikation mit dem Streuvolumen  $F dx$  ergibt, wobei  $F$  die Querschnittsfläche des streuenden Objekts senkrecht zur Richtung der einfallenden Teilchen A. Teilt man durch  $\dot{N}_A$  und integriert über  $x$ , so erhält man die nach der Strecke  $x$  verbliebene Teilchenflussdichte zu

$$\dot{N}_A = \dot{N}_{A0} \exp(-n_B \sigma x) \quad \text{mit} \quad \dot{N}_{A0} = \dot{N}_A(x=0) . \quad (2.4.4)$$

Der Ausdruck zeigt, dass der *integrale Streuquerschnitt*  $\sigma$  mit der mittleren freien Weglänge über

$$\Lambda = \frac{1}{\sigma n_B} \quad (2.4.5)$$

zusammenhängt.

In Abb. 2.4a ist eine experimentelle Anordnung zur Bestimmung des integralen Streuquerschnitts gezeigt. Ein Teilchenstrahl wird dabei durch zwei Blenden 1 und 2 kollimiert und tritt dann durch eine dünne Folie aus Atomen der Sorte  $B$ . Hinter der Blende 3 registriert ein Detektor die Anzahl der Teilchen  $A$ , die um einen Winkel kleiner als  $\theta_0$  abgelenkt wurden. Misst man nun  $\dot{N}_A$  mit dieser Anordnung als Funktion der Dicke  $x$  der Folie, so kann man bei bekannter Teilchendichte  $n_B$  in der Folie den integralen Streuquerschnitt  $\sigma$  bestimmen.

Während man bei der Bestimmung des integralen Streuquerschnitts  $\sigma$  die Abnahme der nicht gestreuten Teilchen misst, werden zur Messung des *differentiellen Wirkungsquerschnittes* die Teilchen detektiert, die um einen bestimmten Winkel  $\theta$  abgelenkt wurden. Der differentielle Wirkungsquerschnitt ist allgemein wie folgt definiert:

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\Omega} &= \frac{\text{Zahl der gestreuten Teilchen pro Zeiteinheit und Raumwinkel}}{\text{Zahl der einfallenden Teilchen pro Zeiteinheit und Fläche}} \\ &= \frac{d\dot{N}_A^{\text{str}}/\Delta\Omega}{\dot{N}_A/F} . \end{aligned} \quad (2.4.6)$$

Wir betrachten nun die Zahl  $\Delta\dot{N}_A^{\text{str}}(\theta, \Delta\Omega)$  der entlang der Strecke  $dx$  pro Zeiteinheit in den Raumwinkel  $\Delta\Omega$  um den Winkel  $\theta$  gestreuten Teilchen. Sie ist mit (2.4.6) gegeben durch

$$\Delta\dot{N}_A^{\text{str}} = \frac{\dot{N}_A}{F} \cdot N_B \cdot \frac{d\sigma}{d\Omega} \Delta\Omega = \dot{N}_A \cdot n_B dx \cdot \frac{d\sigma}{d\Omega} \Delta\Omega . \quad (2.4.7)$$

Hierbei ist wiederum  $F$  die Querschnittsfläche,  $dx$  die Länge des Streuvolumens  $V = F dx$  und  $N_B = n_B V = n_B F dx$  die Zahl der Streuer im Streuvolumen. Im Gegensatz zu  $d\dot{N}_A^{\text{str}}$  (Teilchen pro Zeiteinheit) ist die Größe  $\Delta\dot{N}_A^{\text{str}}$  jetzt eine Teilchenzahl pro Zeiteinheit und Raumwinkel, da wir jetzt die Gesamtzahl der in das Raumwinkelement  $\Delta\Omega$  gestreuten Teilchen betrachten.

Um den differentiellen Streuquerschnitt zu messen, verwendet man die in Abb. 2.4b gezeigte Anordnung. Zwei durch Blenden kollimierte Teilchenstrahlen  $A$  und  $B$  kreuzen sich im Streuvolumen  $V = F dx$ . Die in den Raumwinkel  $\Delta\Omega$  gestreuten Teilchen werden mit einem Detektor der Fläche  $A_D = R^2 \Delta\Omega$  in einem Abstand  $R$  vom Streuvolumen detektiert. Der differentielle Streuquerschnitt  $d\sigma/d\Omega$  enthält Informationen über das Wechselwirkungspotenzial  $E_{\text{pot}}(r)$  zwischen den Teilchen  $A$  und  $B$  im Abstand  $r$ . Wir wollen deshalb untersuchen, wie  $d\sigma/d\Omega$  mit  $E_{\text{pot}}(r)$  zusammenhängt.

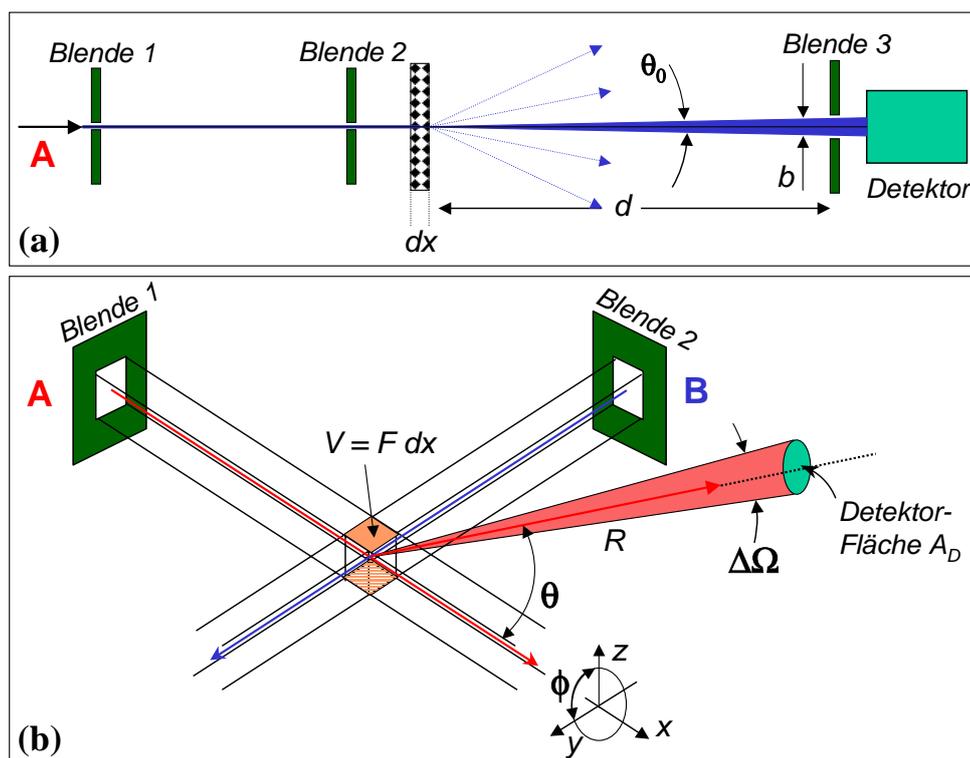


Abbildung 2.4: (a) Messung des integralen Streuquerschnitts  $\sigma$ . (b) Messung des differentiellen Streuquerschnitts  $d\sigma/d\Omega$ .

### Klassische Streutheorie

Es wurde bereits im Rahmen der Physik I diskutiert, dass die Streuung von zwei Teilchen mit Massen  $m_1$  und  $m_2$  sowie Geschwindigkeiten  $\mathbf{v}_1$  und  $\mathbf{v}_2$  mit einem gegenseitigen Wechselwirkungspotenzial  $V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$  völlig äquivalent im Schwerpunktsystem dargestellt werden kann und zwar durch die Bewegung eines Teilchens A mit der reduzierten Masse

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (2.4.8)$$

und der Relativgeschwindigkeit

$$\mathbf{v} = \mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2, \quad (2.4.9)$$

das sich im Potenzial  $V(r)$  bewegt. Hierbei ist  $r = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$  der Relativabstand. Man nennt diese Beschreibung auch *Potenzialstreuung*, da zur Beschreibung der Teilchenbahn außer der reduzierten Masse  $\mu$  und der Anfangsbedingung  $(\mathbf{r}_0, \mathbf{v}_0)$  der Teilchenbahn nur die Kenntnis des Potenzials  $V(r)$  notwendig ist. Wir wollen hier nur den Fall eines kugelsymmetrischen Potenzials behandeln, da in diesem Fall der Drehimpuls des Teilchens erhalten bleibt, so dass die Teilchenbahn in einer Ebene, der Streuebene, verläuft.

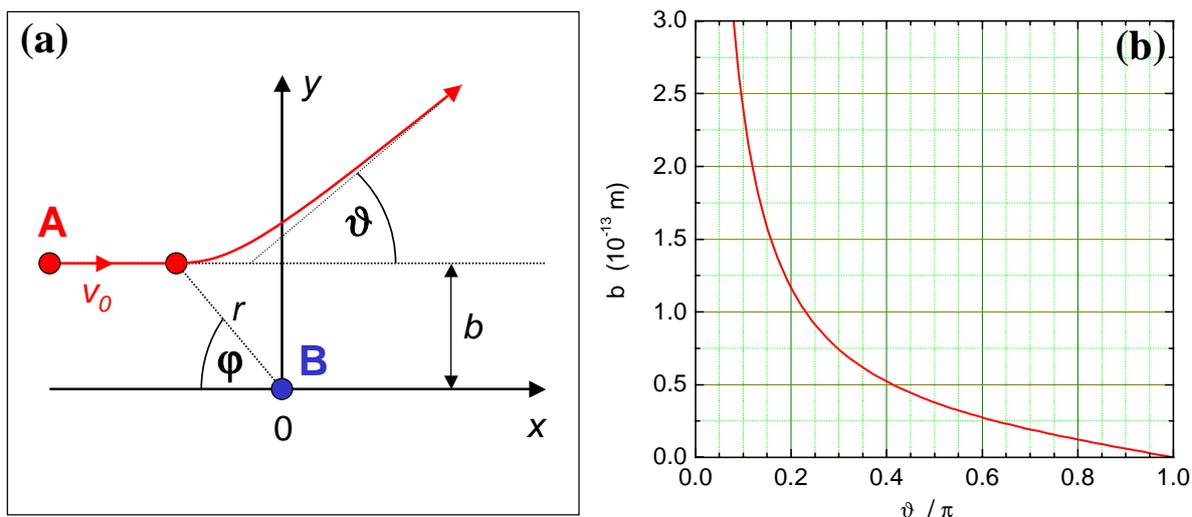


Abbildung 2.5: (a) Streuung eines Teilchens A der reduzierten Masse  $\mu$  im Potenzial  $V(r)$  mit Nullpunkt in B. (b) Ablenkfunktion von  $\alpha$ -Teilchen mit  $E_\infty = \frac{1}{2}\mu v^2 = 6$  MeV an Gold ( $Z = 79$ ).

Für ein kugelsymmetrisches Potenzial der Form

$$V(r) = \frac{k}{r} \quad (2.4.10)$$

gibt es einen eindeutigen Zusammenhang zwischen dem Streuwinkel  $\vartheta$  (wir benutzen für den Ablenkwinkel im Schwerpunktsystem  $\vartheta$ , um ihn vom Ablenkwinkel  $\theta$  im Laborsystem zu unterscheiden) und dem Stoßparameter  $b$  (zur Definition siehe Abb. 2.5). Dieser Zusammenhang wird in Anhang A hergeleitet, er lautet:

$$b = \frac{k}{\mu v^2} \cot \frac{\vartheta}{2}. \quad (2.4.11)$$

Der Stoßparameter  $b$  ist dabei der kleinste senkrechte Abstand vom Streuzentrum (siehe Abb. 2.5a). Für zwei Punktladungen mit Ladung  $Z_1 e$  und  $Z_2 e$  gilt z.B.  $k = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} (Z_1 Z_2 e^2)$ . Die Beziehung zwischen  $\vartheta$  und  $b$  wird im Allgemeinen als *Ablenkfunktion* bezeichnet und ist in Abb. 2.5b dargestellt. Zentrale Stöße mit Stoßparameter  $b = 0$  führen zu Rückstreuung ( $\vartheta = \pi$ ). Man sieht ferner, dass der Streuwinkel umso kleiner wird je größer der Stoßparameter ist. Die Ablenkfunktion  $b(\vartheta)$  hängt von der genauen Form des Potentials  $V(r)$  und der Anfangsenergie  $E_\infty = \frac{1}{2}\mu v_\infty^2$  ab.

Die Ablenkfunktion gibt den Zusammenhang zwischen dem Stoßparameter  $b$  und dem Streuwinkel  $\vartheta$  an. Letzterer ist messbar, der Stoßparameter ist dagegen unbekannt. Wir müssen nun noch diskutieren, wie man aus den gemessenen Streuquerschnitten, die eine statistische Information liefern, die Ablenkfunktion  $b(\vartheta)$  erhält, um gemessene und berechnete Kurven vergleichen zu können und damit Information über  $V(r)$  zu erhalten. Wir betrachten dazu einen parallelen Strahl von Teilchen A mit dem Fluss  $\dot{N}_A$ , die auf eine dünne Schicht von ruhenden Teilchen B fallen. Alle Teilchen A, die durch einen Kreisring mit Radius  $b$  und Dicke  $db$  um ein Atom B laufen, werden bei einem kugelsymmetrischen Wechselwirkungspotenzial um den Winkel  $\vartheta \pm d\vartheta/2$  abgelenkt (siehe Abb. 2.6). Durch den Kreisring laufen pro

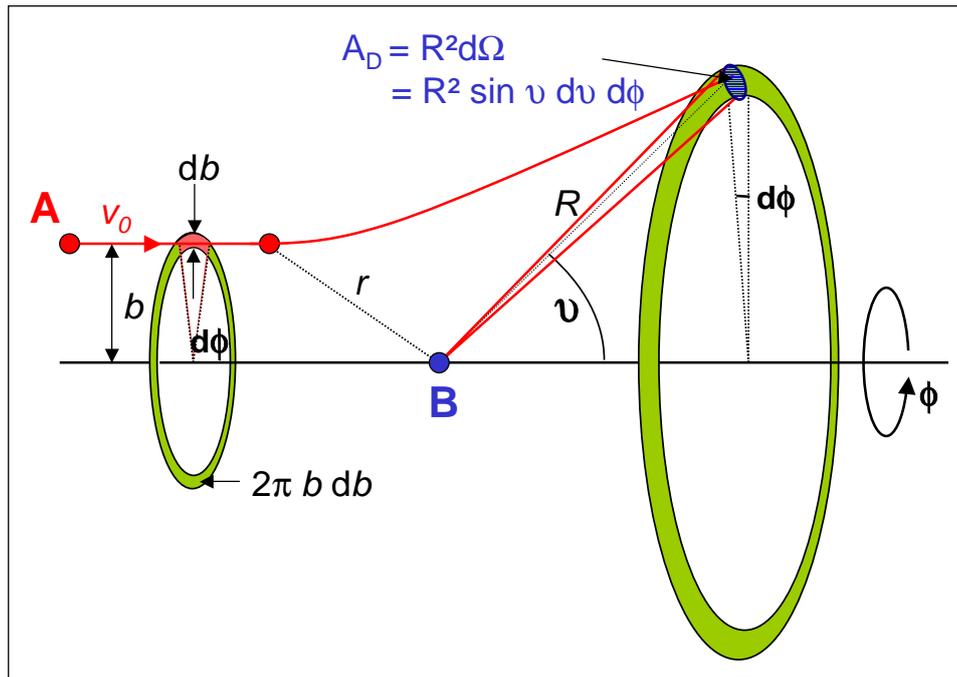


Abbildung 2.6: Zum Zusammenhang zwischen Ablenkfunktion und differentiellm Wirkungsquerschnitt.

Zeiteinheit gerade  $\dot{N}_A(b)dF = \dot{N}_A(b) \cdot 2\pi b db$  Teilchen der Sorte A. Von einem streuenden Teilchen B wird daher der Bruchteil

$$\frac{d\dot{N}_A^{\text{str}}(\vartheta \pm d\vartheta/2)}{\dot{N}_A} = \frac{\dot{N}_A \cdot dF}{\dot{N}_A \cdot F} = \frac{2\pi b db}{F} = \frac{2\pi b}{F} \frac{db}{d\vartheta} d\vartheta \quad (2.4.12)$$

der pro Zeiteinheit einfallenden Teilchen A in den Winkelbereich  $\vartheta \pm d\vartheta/2$  gestreut. Von diesen Teilchen gelangt aber nur ein kleiner Anteil in den Detektor der Fläche  $A_D = R^2 d\Omega = R^2 \sin \vartheta d\vartheta d\phi$ . Hierbei ist R der Abstand des Detektors vom Streuzentrum und  $d\Omega = \sin \vartheta d\vartheta d\phi$  ist der zur Detektorfläche gehörende Raumwinkel. Das heißt, zum Detektor gelangt nur der Bruchteil

$$\frac{d\dot{N}_A^{\text{str}}}{\dot{N}_A} \frac{d\phi}{2\pi} = \frac{b}{F} \frac{db}{d\vartheta} d\vartheta d\phi \quad (2.4.13)$$

der Teilchen A, der durch das Flächenelement  $b db d\phi$  des Kreisringes einfällt (siehe Abb. 2.6).

Von allen  $N_B = n_B V$  streuenden Teilchen B im Streuvolumen  $V = F \cdot dx$  wird also dann insgesamt der Bruchteil

$$\frac{d\dot{N}_A^{\text{str}}}{\dot{N}_A} = \frac{n_B \cdot F dx}{F} b \frac{db}{d\vartheta} d\vartheta d\phi = n_B dx b \frac{db}{d\vartheta} d\vartheta d\phi \quad (2.4.14)$$

aller einfallenden Teilchen  $A$  in den Detektor gestreut. Der Vergleich mit dem Ausdruck (2.4.7) für den differentiellen Wirkungsquerschnitt ergibt dann unter Benutzung von  $d\Omega = \sin\vartheta d\vartheta d\phi$

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = b \frac{db}{d\vartheta} \frac{1}{\sin\vartheta} . \quad (2.4.15)$$

Setzt man diesen Ausdruck für den differentiellen Wirkungsquerschnitt in (2.4.14) ein, so erhält man für den Bruchteil der zum Detektor gelangenden Teilchen den Ausdruck

$$\frac{d\dot{N}_A^{\text{str}}}{\dot{N}_A} = n_B dx \left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right) \sin\vartheta d\vartheta d\phi = \frac{N_B}{F} \left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right) d\Omega , \quad (2.4.16)$$

Wir sehen, dass der Bruchteil der zum Detektor gelangenden Teilchen proportional zur Zahl der Streuer pro Flächeneinheit, zum differentiellen Streuquerschnitt und zum mit dem Detektor abgedeckten Raumwinkelelement ist. Für ein dünnes Target ist die Zahl der aus dem Strahl herausgestreuten Teilchen klein gegenüber der Zahl der einfallenden Teilchen. Man kann deshalb  $\dot{N}_A$  dadurch bestimmen, dass man alle durch das Target in Strahlrichtung hindurchtretenden Teilchen  $A$  zählt. Die Zahl der Targetatome  $N_B = n_B F dx = n_B V$  bestimmt man durch Wägung, der Öffnungswinkel  $d\Omega$  des Detektors wird aus dessen Fläche und dem Abstand zum Target bestimmt (siehe Abb. 2.6). Den differentiellen Wirkungsquerschnitt erhält man dann durch Messung der im Detektor registrierten gestreuten Teilchen.

### Die Rutherford'sche Streuformel

Rutherford leitete mit der von ihm entwickelten Atomvorstellung (siehe oben) seine berühmte Streuformel ab, die in quantitativer Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen steht. Nehmen wir einen punktförmige, positiv geladenen Kern an, so erhalten wir mit  $k = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} (Z_1 Z_2 e^2)$  erhalten aus (2.4.11)

$$b = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 \mu v^2} \cot \frac{\vartheta}{2} \quad (2.4.17)$$

und damit<sup>8</sup>

$$\frac{db}{d\vartheta} = \frac{1}{2} \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 \mu v^2} \frac{1}{\sin^2 \vartheta/2} . \quad (2.4.18)$$

Setzt man dies in den Ausdruck (2.4.15) für den differentiellen Wirkungsquerschnitt ein, so erhält man die *Rutherford-Streuformel* zu<sup>9</sup>

<sup>8</sup>Wir benutzen  $d \cot(\vartheta/2)/d\vartheta = \frac{1}{2} \frac{1}{\sin^2(\vartheta/2)}$ .

<sup>9</sup>Hierbei benutzt man die Identität  $\sin 2x = 2 \sin x \cos x$ .

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{4} \left( \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 \mu v^2} \right)^2 \frac{1}{\sin^4 \vartheta/2} . \quad (2.4.19)$$

Mit (2.4.15) und  $d\Omega = A_D/R^2$  erhält man für den Bruchteil der zum Detektor gelangenden  $\alpha$ -Teilchen den Ausdruck

$$\frac{d\dot{N}_A^{\text{str}}}{\dot{N}_A} = \frac{1}{4} \frac{n_B dx}{R^2} \left( \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 \mu v^2} \right)^2 \frac{A_D}{\sin^4 \vartheta/2} . \quad (2.4.20)$$

Streut man leichte  $\alpha$ -Teilchen an schweren Kernen (z.B. Gold), so ist  $\mu \simeq m_\alpha$  und damit  $\mu v^2 \simeq 2E_{\text{kin}}$  und man erhält

$$\frac{d\dot{N}_A^{\text{str}}}{\dot{N}_A} = \frac{1}{4} \frac{n_B dx}{R^2} \left( \frac{Z_1 Z_2 e^2}{8\pi\epsilon_0 E_{\text{kin}}} \right)^2 \frac{A_D}{\sin^4 \vartheta/2} . \quad (2.4.21)$$

**Geiger** und **Marsden** wiesen die Proportionalität von  $\Delta\dot{N}_A$  zu  $1/E_{\text{kin}}^2$  und  $1/\sin^4 \frac{\vartheta}{2}$  für Streuwinkel zwischen  $0$  und  $150^\circ$  mit großer Genauigkeit nach. Nur bei sehr großen Streuwinkeln, also sehr kleinen Stoßparametern treten Abweichungen auf. Diese Abweichung wird anomale Rutherford-Streuung genannt und wurde bereits von Rutherford richtigerweise darauf zurückgeführt, dass der Atomkern nicht punktförmig ist, sondern eine endliche Ausdehnung  $r_K$  besitzt. Für  $r \leq r_K$  findet keine reine Coulomb-Streuung mehr statt. Es treten vielmehr in diesem Bereich auch noch zusätzlich zu den elektrostatischen Kräften die kurzreichweitigen Kernkräfte auf, die zu einer Veränderung der Streufunktion führen. Aus der Abweichung der gemessenen Streufunktion von (2.4.20) kann der Radius  $r_K$  des Atomkerns abgeschätzt werden. Man findet  $r_K \approx r_0 A^{1/3}$ , wobei  $A$  die Massenzahl des Kerns und  $r_0 \approx 1.3 \times 10^{-15} \text{ m}$  ist. Das Volumen des Atomkerns macht also nur einen Bruchteil  $(r_0/r_A)^3 \approx 10^{-15}$  des Atomvolumens aus.

Durch gleichzeitige Messung von  $d\dot{N}_A^{\text{str}}$  und  $\dot{N}_A$  konnte **Chadwick** 1920 die Identität von Kernladungszahl und Ordnungszahl des Atoms zeigen.

## Zusammenfassung

- Im Laufe der letzten etwa 200 Jahre wurden die Modellvorstellungen zu Atomen durch verfeinerte Experimentiertechniken zu quantitativen Modellen weiterentwickelt, die die meisten Beobachtungen richtig beschreiben.

- Typische Atomradien betragen 0.1 bis 0.3 nm.

- Die Avogadro-Konstante

$$N_A = 6.022\,141\,99(47) \times 10^{23}$$

gibt die Zahl der Atome bzw. Moleküle pro Mol an.

- Als atomare Masseneinheit benutzt man

$$1 \text{ AME} = \frac{1}{12} m(^{12}\text{C}) = 1.660\,538\,73(13) \times 10^{-27} \text{ kg}.$$

Die relative Atommasse oder Massenzahl eines Elements  $X$  ist

$$A_r(X) = \frac{m_a(X)}{\text{AME}}.$$

- 1 mol eines Stoffes ist die Stoffmenge, die gleich viele Atome bzw. Moleküle enthält wie 12 g Kohlenstoff  $^{12}\text{C}$ .

- Die Molmasse eines Elements  $X$  beträgt

$$m_{\text{mol}}(X) = A_r(X) \text{ [g]}.$$

- Die Atommasse eines Elements  $X$  beträgt

$$m_a(X) = \frac{A_r(X) \text{ [g]}}{N_A}.$$

- Neutrale Atome sind aus  $Z$  Elektronen mit Ladung  $-e = -1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$  und Masse  $m_e = 1/1836 \text{ AME}$  und einem wesentlich schwereren Kern mit Ladung  $+Ze$  und Masse  $A_r$  (in AME) aufgebaut.

Die positive Ladung  $Ze$  des Atomkerns wird durch die negative Ladung der Elektronenhülle aus  $Z$  Elektronen genau kompensiert.

Die Zahl  $Z$  wird Ordnungszahl, die Zahl  $A_r$  relative Atommasse oder Massenzahl genannt.

- Das Ladungs-Masse-Verhältnis  $e/m$  von Ionen kann mit Hilfe von Massenspektrometern bestimmt werden, die auf der Ablenkung der Ionen in gekreuzten elektrischen und magnetischen Feldern beruhen.

- Die Elementarladung des Elektrons kann mit Hilfe des Millikanschen Öltröpfchenversuchs gemessen werden. Sie beträgt

$$e = -1.602\,176\,462(63) \times 10^{-19} \text{ C}.$$

- Die Streuung von  $\alpha$ -Teilchen an Goldkernen hat zur Entwicklung des Rutherford'schen Atommodells geführt. Dieses Modell besagt, dass der weit überwiegende Teil der Atommasse im Atomkern vereinigt ist, dessen Kernradius

$$r_K \approx r_0 A^{1/3} \quad \text{mit} \quad r_0 \approx 1.3 \times 10^{-15} \text{ m}$$

zwischen etwa 1 und  $5 \times 10^{-15} \text{ m}$  liegt und damit um fünf Größenordnungen kleiner ist als der Atomradius  $r_A \approx 10^{-10} \text{ m}$ .



## Kapitel 3

# Das Einelektronenatom

Wir wollen in diesem Kapitel mit den bisher gewonnenen Erkenntnissen die Physik von Einelektronenatomen als einfachste aller Atome diskutieren. Bei Einelektronenatomen bewegt sich ein einzelnes Elektron im kugelsymmetrischen Zentralfeld des Atomkerns. Der prominenteste Vertreter der Einelektronenatome ist natürlich das Wasserstoffatom. Neben den Ionen  $\text{He}^+$ ,  $\text{Li}^{2+}$ , etc. ist das Wasserstoffatom das einzige neutrale Atom, für das die Schrödinger-Gleichung exakt (d.h. analytisch) gelöst werden kann. Für alle anderen Atome oder Moleküle muss man numerische Verfahren oder Näherungsmodelle verwenden.

Die wesentlichen Informationen zur Struktur von freien Atomen, d.h. von Atomen die nicht miteinander wechselwirken, erhält man zu einem überwiegenden Teil aus deren Absorptions- bzw. Emissionsspektren. Analysiert man z.B. das Emissionsspektrum von Wasserstoff, so findet man ein ausgeprägtes *Linienpektrum*. Von einem Linienpektrum spricht man, wenn die Strahlungsintensität auf wenige, sehr schmale Frequenzbereiche mit wohldefinierter Frequenz verteilt ist. Diese *Spektrallinien* sind für jede Atomart charakteristisch. Bei der genauen Untersuchung des Spektrums ist nicht nur die Frequenz der einzelnen Linien von Interesse, sondern auch deren Aufspaltung und Intensität, sowie ihre Temperatur-, Druck-, und Magnetfeldabhängigkeit von Interesse. In diesem Kapitel wollen wir uns ein umfassendes Verständnis für die Spektren von Einelektronenatomen, insbesondere von Wasserstoff, erarbeiten und damit den Grundstein für das Verständnis elektronischer Niveaus in komplexeren Atomen legen. Bei der Diskussion der einfachen Einelektronenatome können wir fast alle wichtigen Begriffe der Atomphysik, wie die Quantenzahlen und ihre physikalische Bedeutung, die Feinstruktur, den Zeemann-Effekt und das Vektormodell der Drehimpulskopplung gut verdeutlichen.

Bevor wir zur theoretischen Beschreibung von Einelektronensystemen mit Hilfe der Schrödinger-Gleichung kommen, wollen wir zuerst die wesentlichen experimentellen Beobachtungen diskutieren.

## 3.1 Experimentelle Grundlagen

### 3.1.1 Spektralanalyse

Atome und Moleküle sind generell in der Lage, durch Emission bzw. Absorption elektromagnetischer Wellen Energie auszutauschen. Die zur Emission notwendige Energie kann dabei der inneren Energie eines Körpers entzogen werden. Dies ist z.B. bei einem Temperaturstrahler (glühendes Eisen) der Fall, der sich durch Emission elektromagnetischer Strahlung abkühlt. Werden Leuchterscheinungen durch eine unmittelbare vorangegangene Energieabsorption verursacht, so spricht man von *Lumineszenz*. Wie in Tabelle 3.1 zusammengestellt ist, wird dabei durch einen Vorsatz die Art der zugeführten Energie angegeben (z.B. Photolumineszenz: Anregung durch Licht).

Bezeichnung	Art der Anregung	Beispiel
Photolumineszenz	Bestrahlung mit elektromagnetischen Wellen	Leuchtstoffröhren
Kathodolumineszenz	Elektronenbeschuss	Bildröhre
Ionolumineszenz	Ionenbeschuss	Szintillationszähler
Elektrolumineszenz	elektrische Entladung	Funken-, Bogen, Glimmentladung
Chemolumineszenz	chemische Reaktion	Verbrennungsprozesse
Tribolumineszenz	mechanische Beanspruchung, Reibung	Zerkleinern von Zuckerkristallen
Biolumineszenz	biologischer Prozess	Glühwürmchen

Tabelle 3.1: Zur Klassifizierung der verschiedenen Arten von Lumineszenz.

Als *Spektrum* einer elektromagnetischen Strahlung bezeichnen wir die Abhängigkeit der Intensität von der Frequenz bzw. Wellenlänge. Die genaue Untersuchung von Spektren trägt bis heute entscheidend zum Verständnis der Physik von Atomen und Molekülen bei und findet breite Anwendung in der Analytik. Historisch geht die Spektralanalyse auf die Arbeiten von **Kirchhoff** und **Bunsen** Mitte des 19. Jahrhunderts zurück. Prinzipiell unterscheidet man zwei Methoden. Entweder man betrachtet das *Absorptions-* oder das *Emissionsspektrum*.<sup>1</sup> Bei der Emissionsspektroskopie muss das zu untersuchende Atom zum Leuchten angeregt werden, was z.B. durch die Einstrahlung von weißem Licht, durch Elektronenstöße oder andere Mechanismen erreicht werden kann. Strahlt das System Licht genau der Frequenz aus, die es absorbiert, so spricht man von *Resonanzfluoreszenz*. Die alternative Methode besteht in der Bestimmung des Absorptionsspektrums. Das Prinzip der Emissions- und Absorptionsspektroskopie ist in Abb. 3.1 schematisch dargestellt.

Hinsichtlich der in den Spektren vorkommenden Frequenzen bzw. Wellenlängen unterscheiden wir zwischen *Linienspektren* einerseits und *kontinuierlichen Spektren* und *Bandenspektren* andererseits. Bei den Linienspektren wird eine messbare Intensität nur für wenige diskrete Frequenzen gemessen. Wir werden später sehen, dass solche Spektren von freier Atomen ausgesandt werden. In kontinuierlichen und Bandenspektren wird eine endliche Intensität für einen ausgedehnten, kontinuierlichen Wellenbereich bzw. für breite Frequenzbänder beobachtet, wobei der Übergang fließend ist. Solche Spektren werden von erhitzten Festkörpern oder von heißen Gasen unter sehr hohen Drücken ausgesandt. Die Lichtemission kommt zwar immer primär von den Atomen. Falls diese aber dicht gepackt sind, so wechselwirken sie stark miteinander, so dass sie nicht mehr als frei angesehen werden können. Daraus resultiert eine starke Verbreiterung der Linien zu Banden und schließlich zu einem Kontinuum. Eine Quelle für ein kontinuierliches Spektrum ist z.B. der schwarze Strahler.

<sup>1</sup>Beide Methoden sind von großer technologischer Bedeutung bei der Materialanalyse und kommen z.B. im Umweltschutz zum Einsatz.

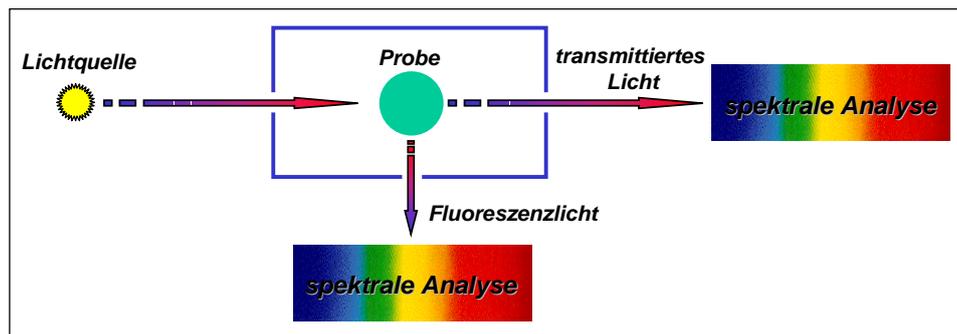


Abbildung 3.1: Prinzip der Absorptions- bzw. Fluoreszenzemissionsspektroskopie. Als Spektrograph kann z.B. ein Prisma oder Gitter benutzt werden. Die verschiedenen Möglichkeiten spektraler Zerlegung von Licht wurden in Physik III ausführlich diskutiert.

Bevor wir typische Messergebnisse vorstellen, wollen wir kurz die Einheiten auflisten, die in der Spektroskopie üblicherweise benutzt werden:

- Wellenlänge  $\lambda$  in Einheiten von m.
- Wellenzahl  $\bar{\nu} = 1/\lambda = \nu/c$  in Einheiten von  $\text{cm}^{-1}$  (hierbei ist  $c$  die Lichtgeschwindigkeit).
- Frequenz  $\nu$  in Einheiten von Hz.
- Energie  $h\nu = \hbar\omega$  in Einheiten von eV.

Wegen der für Licht gültigen Dispersionsrelation

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\bar{\nu} \quad (3.1.1)$$

erhalten wir folgende Beziehung zwischen den einzelnen Größen

$$E = 1 \text{ meV} \equiv \nu = 0.24 \text{ THz} \equiv \bar{\nu} = 8.066 \text{ cm}^{-1} \equiv \lambda = 0.125 \text{ cm} . \quad (3.1.2)$$

Zwischen Energie und Frequenz auf der einen, und Wellenlänge bzw. Wellenzahl auf der anderen Seite besteht der wesentliche Unterschied, dass erstere nicht vom Medium abhängen, während das für die Wellenlänge sehr wohl der Fall ist. Bei sehr präzisen spektroskopischen Messungen gilt es dies zu berücksichtigen.

### 3.1.2 Anregung von Atomen

Es war bereits vor der Entwicklung der Quantenphysik bekannt, dass die Emissions- und Absorptionsspektren von freien Atomen Linienspektren sind. Da das physikalische Verständnis für ihre Erklärung fehlte, wurden sie phänomenologisch beschrieben. Nach unserer Einführung in die Quantenphysik wissen wir bereits, dass wir die Wechselwirkung eines Atoms mit einer elektromagnetischen Welle durch Absorption- und Emission eines Photons mit der Energie  $E = \hbar\omega$  auffassen können. Aus den Streuexperimenten von **Rutherford** Anfang des 20. Jahrhunderts wurde ferner klar, dass Atome aus einem

positiv geladenen Kern bestehen, der von einer die Elektronen enthaltenden Hülle umgeben ist. Gegenüber der Ausdehnung der Hülle kann der Kern als in erster Näherung punktförmig betrachtet werden, er trägt aber fast die gesamte Masse des Atoms. Die Lichtaussendung von Atomen ist auf Vorgänge in der Hülle zurückzuführen. Das heißt, spektroskopische Untersuchungen an Atomen geben Auskunft über die Struktur der Elektronenhülle und die Eigenschaften der im Atom gebundenen Hüllenelektronen. Auf der Basis dieses Wissens können wir folgern, dass die Linienspektren von Atomen gleichbedeutend damit sind, dass die Hüllenelektronen nur diskrete Energiezustände einnehmen können. Bei Emissions- und Absorptionsprozessen finden Übergänge zwischen diskreten Energieniveaus  $E_i$  und  $E_k$  statt, wobei

$$|E_i - E_k| = \hbar\omega \quad (3.1.3)$$

gilt. Bei der Emission wird ein Photon emittiert und das Atom geht von einem energetische höheren Zustand  $E_k$  in eine niederenergetischeren  $E_i$  über. Bei der Absorption wird umgekehrt ein Photon absorbiert und das Atom geht von  $E_i$  in  $E_k$  über.

Es ist allgemein üblich, den energetisch niedrigsten Zustand eines Atoms als *Grundzustand*  $E_0$  zu bezeichnen. Die bei der Anregung aufgenommene Energie nennen wir *Anregungsenergie*. Die Anregungsenergie kann auf verschiedene Arten zugeführt werden:

- *optische Anregung*: Anregung durch Licht im infraroten, sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich.
- *mechanische Anregung*: Anregung durch Stöße mit Elektronen.
- *thermische Anregung*: Anregung durch Stoßprozesse zwischen den Atomen aufgrund ihrer thermischen Bewegung.

Die mechanische Anregung wurde z.B. im Franck-Hertz-Experiment (1913) benutzt, das bereits im Rahmen von Physik III beschrieben wurde.<sup>2</sup> Dieses Experiment war sehr wichtig, da es zeigte, dass Atome nicht nur optisch angeregt werden können, sondern auch mechanisch durch Elektronenstöße. Franck und Hertz konnten ferner die diskreten Energieniveaus der untersuchten Atome (Quecksilber) bestätigen.

Die thermische Anregung von Atomen ist bei Raumtemperatur sehr ineffektiv, da die mittlere thermische Energie der Atome hier nur  $\frac{3}{2}k_B T \simeq 38$  meV beträgt, während die typischen Anregungsenergien der Atome im eV-Bereich liegen. Bei sehr hohen Temperaturen, wie sie z.B. in den Atmosphären von Fixsternen wie unserer Sonne vorzufinden sind, können dagegen thermische Anregungsprozesse dominieren.

### 3.1.3 Das Spektrum des Wasserstoffs

Die Gesetzmäßigkeiten der Linienspektren der Atome waren bereits zu Beginn des 20. Jahrhunderts genau vermessen, ohne dass ein brauchbares physikalisches Modell zu ihrer Erklärung entwickelt war. Dem Wasserstoff als dem leichtesten und einfachsten aller Atome kam bei der Klärung der grundlegenden Prinzipien des Atomaufbaus eine Schlüsselrolle zu. Obwohl das Wasserstoffatom mit seinem einzelnen Elektron sicherlich das einfachste atomare System darstellt, ist seine spektroskopische Vermessung allerdings nicht trivial. Dies liegt daran, dass Wasserstoff in molekularer Form als  $H_2$  vorliegt.

<sup>2</sup>James Frank (1882 – 1964), Nobelpreis für Physik 1925.

Gustav Hertz (1887 – 1975), Nobelpreis für Physik 1925.

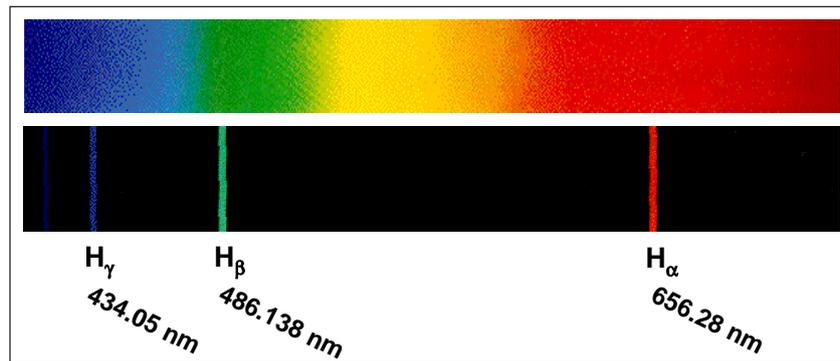


Abbildung 3.2: Linienspektrum des Wasserstoffatoms im sichtbaren Spektralbereich (unten). Oben ist zum Vergleich ein kontinuierliches Spektrum gezeigt, wie es z.B. in guter Näherung von der Sonne geliefert wird.

Wie wir später sehen werden und wie auch intuitiv sofort einleuchtet, hat die chemische Bindung Einfluss auf die elektronischen Niveaus und damit auf die gemessenen Spektren. Die zur Spektroskopie des Atoms notwendige Dissoziation des  $H_2$ -Moleküls kann z.B. durch Elektronenstoß bewirkt werden. Wegen der Schwierigkeit, atomaren Wasserstoff auf der Erde zu beobachten, spielte die astrophysikalische Erforschung eine große Rolle bei der Bestimmung der Linienspektren.<sup>3</sup>

Wie in Abb. 3.2 gezeigt ist, weist das Linienspektrum des Wasserstoffs im sichtbaren Bereich drei starke Linien auf, die mit  $H_\alpha$ ,  $H_\beta$  und  $H_\gamma$  bezeichnet werden. Die stärkste dieser Linien wurde von **Ångström** 1853 entdeckt. Diese wird als  $H_\gamma$ -Linie bezeichnet. Es gelang dem Schweizer Mathematiklehrer **Balmer**,<sup>4</sup> eine Formel für die phänomenologische Beschreibung für die beobachteten Wellenlängen dieser Linien abzuleiten, lange bevor deren Erklärung mit Hilfe der modernen Quantenmechanik gelang:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad n = 3, 4, \dots \quad (3.1.4)$$

Hierbei ist  $R_H$  die *Rydberg-Konstante*<sup>5</sup> des Wasserstoffatoms

$$\begin{aligned} R_H &= 1.096\,775\,810 \times 10^7 \text{ m}^{-1} \\ E_H = hcR_H &= 13.59 \text{ eV} . \end{aligned} \quad (3.1.5)$$

Die im sichtbaren Bereich beobachtbare Serie von Spektrallinien heißt deshalb *Balmer-Serie*.

Die Serienformel (3.1.4) gibt das Linienspektrum sehr exakt wieder. Abweichungen sind erst in der 6-ten Stelle zu beobachten. Das Spektrum der Balmer-Serie ist zu kurzen Wellenlängen hin begrenzt. Die Seriengrenze ergibt sich aus (3.1.4) zu  $\bar{\nu}_{n \rightarrow \infty} = R_H/4$ . Für Frequenzen  $\bar{\nu} > \bar{\nu}_{n \rightarrow \infty}$  beobachten wir kein Linienspektrum mehr. Das Wasserstoffatom absorbiert vielmehr kontinuierlich Licht. Aus dem generell

<sup>3</sup> Andererseits ist die Astrophysik ohne die Spektroskopie nicht denkbar. Über die Linienspektren lässt sich die Zusammensetzung der Materie im Weltall bestimmen. Desweiteren kann man auf deren Geschwindigkeitsverteilung und physikalische Umgebung schließen (Druck, Temperatur, Magnetfeld etc.).

<sup>4</sup> **Johannes Jakob Balmer** (1825 – 1898).

<sup>5</sup> **Johannes Robert Rydberg** (1854-1919), schwedischer Mathematiker und Physiker.

über Quantenzustände in Potenzialtöpfen Gelernten können wir ableiten, dass das Elektron in diesen Fällen nach der Absorption nicht mehr gebunden ist, d.h. das Atom als  $H^+$ -Ion vorliegt.

Durch eine Erweiterung der Untersuchung des Wasserstoffspektrums in den ultravioletten und infraroten Spektralbereich konnte man zeigen, dass alle beobachteten Spektrallinien in ein *Termschema* geordnet werden können. Abb. 3.3 zeigt das aus dem Wasserstoffspektrum gewonnene Termschema. Das Termschema gibt Spektrallinien als Differenzen zwischen einer kleinen Zahl von Niveaus mit festgelegter Wellenzahl  $\bar{\nu}$  bzw. festgelegter Energie  $E = hc\bar{\nu}$  wieder. Die beobachteten Spektrallinien lassen sich in ihrer Gesamtheit durch die Formel

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H \left( \frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad n > n' \quad (3.1.6)$$

mit ganzzahligem  $n'$  und  $n$  beschreiben. Man fasst Spektrallinien, die alle durch Übergänge zu einem bestimmten Endniveau  $n'$  entstehen, als Serien zusammen. Die Balmer-Serie ist dann der Spezialfall  $n' = 2$  dieser so genannten Rydberg-Serien. Die weiteren Serien lauten:

- *Lyman-Serie*,  $n' = 1$ : Diese Serie liegt im Ultravioletten; die energiereichste Linie liegt bei  $\lambda_\infty = 91.176$  nm. Die der Seriengrenze  $n \rightarrow \infty$  entsprechende Ionisierungsenergie beträgt  $E_H^{\text{ion}} = 13.59$  eV.
- *Balmer-Serie*,  $n' = 2$ : Diese Serie liegt im Sichtbaren; die energiereichste Linie liegt bei  $\lambda_\infty = 364.70$  nm.
- *Paschen-Serie*,  $n' = 3$ : Diese Serie liegt im nahen Infrarotbereich; die energiereichste Linie liegt bei  $\lambda_\infty = 820.59$  nm.
- *Brackett-Serie*,  $n' = 4$ : Diese Serie liegt im Infrarotbereich; die energiereichste Linie liegt bei  $\lambda_\infty = 1458.8$  nm.
- *Pfund-Serie*,  $n' = 5$ : Diese Serie liegt im fernen Infrarotbereich; die energiereichste Linie liegt bei  $\lambda_\infty = 2279.4$  nm.

Multiplizieren wir (3.1.6) mit  $hc$ , so erhalten wir

$$h\nu = \hbar\omega = \frac{E_H}{n'^2} - \frac{E_H}{n^2} \quad n > n' , \quad (3.1.7)$$

das heißt, wir können die Ausdrücke  $E_H/n^2$  als Energiezustände des Wasserstoffatoms auffassen. Demnach besitzt das Wasserstoffatom die Energiezustände

$$E_n = -\frac{E_H}{n^2} \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (3.1.8)$$

Es gilt stets  $E_n < 0$ , bei der Bindung des Elektrons an den Wasserstoffkern wird Bindungsenergie frei. Die Energiezustände des Wasserstoffatoms sind außer durch die Konstante  $E_H$  nur durch die ganze Zahl  $n$  bestimmt. Wir nennen diese Zahl *Hauptquantenzahl*.

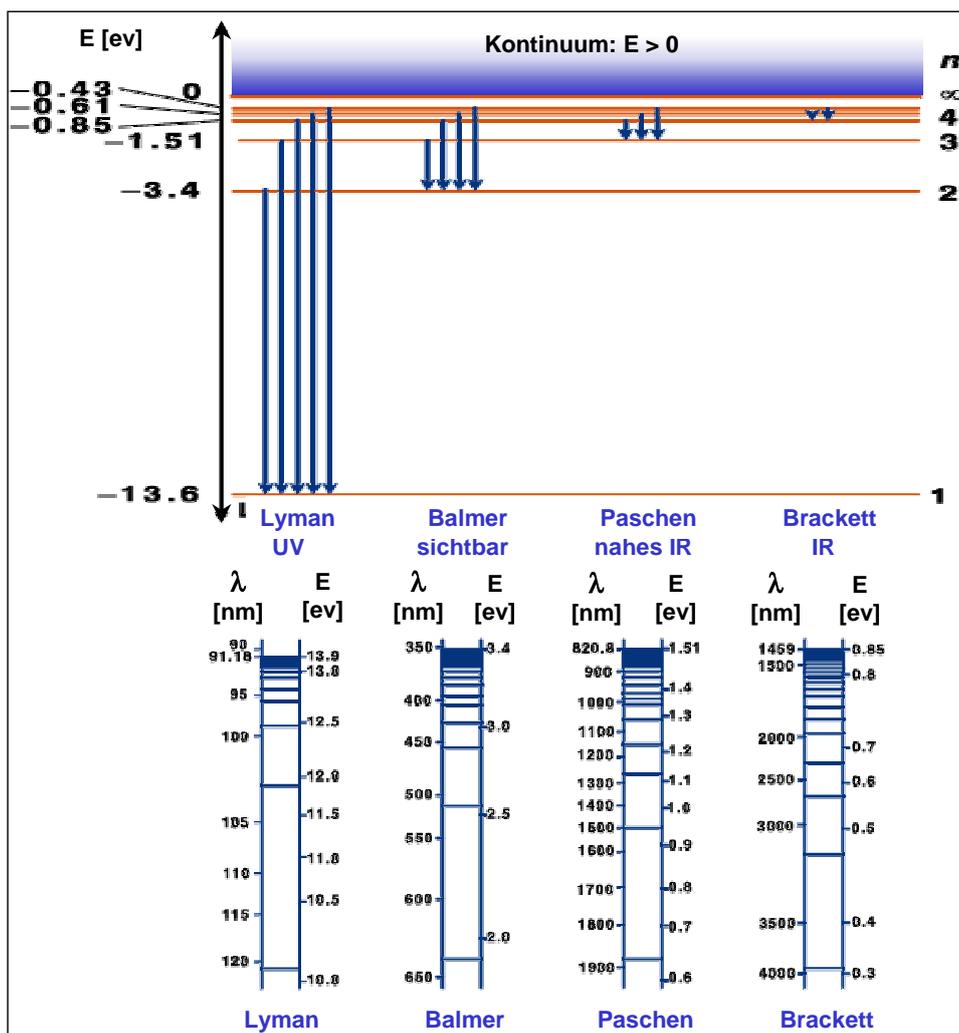


Abbildung 3.3: Termschema zum Emissionsspektrum des Wasserstoffs. An die Seriegrenze  $n = \infty$  schließt sich das Seriegrenzkontinuum an.

Es wurde bereits erwähnt, dass die experimentell gemessenen Linien bis zur fünften Stelle mit den Serienformeln übereinstimmen. Mit Spektrographen höherer Auflösung stellt man allerdings fest, dass es sich nicht um einzelne Linien handelt. Die Spektren besitzen vielmehr eine *Feinstruktur*. So spaltet z.B. die  $H_{\alpha}$ -Linie in ein Multiplett auf. Wir werden auf diese Abweichungen später im Rahmen einer genaueren Analyse noch zu sprechen kommen.

Eine weitere bemerkenswerte Tatsache ist die Abhängigkeit des Spektrums von der Masse des Kerns. Die  $H_{\beta}$ -Linie des Wasserstoffatoms unterscheidet sich z.B. von der des schweren Wasserstoffatoms, d.h. des Deuteriums  $^2\text{H}$  um  $\Delta\lambda \approx 0.1$  nm. Dies sind in etwa 0.5 Promille. Es war diese Abweichung, die zur Entdeckung des schweren Wasserstoffisotops geführt hat. Modernste H-Spektroskopie wird am Max-Planck-Institut für Quantenoptik zur Überprüfung der Quantenfeldtheorie (QED) durchgeführt. Mit hochgenauen Spektroskopiemethoden lassen sich heute sogar Aussagen über den Kernradius machen.

## 3.2 Das Bohrsche Atommodell

Die Erklärung des Wasserstoffspektrums war zu Beginn des 20. Jahrhunderts eine der großen Herausforderungen in der Physik. Hierzu war die Entwicklung eines befriedigenden Modells vom Aufbau der Atome notwendig. Neben dem Wasserstoffspektrum musste diese Modell auch die anderen experimentell gesicherten Erkenntnisse wie die *Stabilität der Atome*, das *Periodensystem der Elemente*, die *chemische Bindung* oder die *Ionisationsenergie von Atomen* erklären. Durch die Lenard-Rutherford'schen Streuversuche wurde klar, dass Atome aus einem positiv geladenen Kern und einer negativ geladenen Elektronenhülle bestehen. Rutherford schloss daraus, dass ein Atom als ein verkleinertes Planetensystem zu betrachten sei. Dieses Modell kann aber bereits zwei fundamentale Eigenschaften der Atome nicht erklären, ihre Stabilität und ihre diskreten Anregungsenergien. Aus der Elektrodynamik wissen wir nämlich, dass jedes beschleunigte geladene Teilchen – und darum handelt es sich bei einem auf einer Kreisbahn rotierenden Elektron – elektromagnetische Strahlung erzeugt<sup>6</sup> und somit kontinuierlich Energie verliert, was zwangsläufig zur Reduktion von  $r$  führen muss. Das System ist somit instabil, d.h. das klassische Elektron wandert auf einer Spiralbahn in den Kern. Ferner sind alle elliptischen Bahnen möglich, in deren einem Brennpunkt der Kern liegt. Da diese Bahnen alle unterschiedliche Energien besitzen, würde man ein kontinuierliches Anregungsspektrum erwarten.

Der entscheidende Schritt bei der Beseitigung der Unzulänglichkeiten des Rutherford'schen Atommodells gelang 1913 **Niels Bohr**. Er entwickelte ein rein mechanisches Modell des Wasserstoffatoms, in dem das Elektron auf Keplerbahnen, speziell auf einer Kreisbahn, um den Atomkern kreist. Die Gleichgewichtsbedingung für eine solche Bahn ist leicht anzugeben: Die Coulomb-Anziehung zwischen positiv geladenem Kern und der negativen Elektronenladung muss durch die Zentrifugalkraft kompensiert werden. Man muss also fordern, dass

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2} = m_e \omega^2 r = \frac{m_e v^2}{r} . \quad (3.2.1)$$

Hierbei ist  $m_e$  die Masse und  $v$  die Bahngeschwindigkeit des Elektrons,  $r$  ist der Bahnradius. Diese Bedingung erlaubt beliebige Bahnradien. Die Gesamtenergie des Elektrons auf einer Bahn mit Radius  $r$  ist

$$E(r) = E_{\text{kin}}(r) + E_{\text{pot}}(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{e^2}{2r} - \frac{e^2}{r} \right) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{2r} . \quad (3.2.2)$$

Nun wissen wir aber, dass das betrachtete System aufgrund der Abstrahlung von elektromagnetischer Strahlung nicht instabil ist: das klassische Elektron wandert auf einer Spiralbahn in den Kern. Um diese Katastrophe zu verhindern, postulierte Bohr, dass das Elektron nur ganz bestimmte Bahnen einnehmen kann, die durch

$$2\pi r_n = n \lambda \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (3.2.3)$$

<sup>6</sup>Mit Hilfe dieses Effekts wird Synchrotronstrahlung erzeugt. Dabei werden Elektronen durch elektromagnetische Felder auf mehr oder weniger kreisförmige Umlaufbahnen gezwungen. Die abgestrahlte Energie muss ständig durch Beschleunigungsfelder (Microwave cavities) nachgeliefert werden.

**Niels Hendrick Bohr (1885 - 1962) – Nobelpreis für Physik 1922:**

Niels Hendrik Bohr wurde am 7. Oktober 1885 in Kopenhagen geboren. Er studierte ab 1903 an der Universität Kopenhagen, wo er 1909 diplomierte und 1911 promoviert wurde. Im Anschluss ging er an das Cavendish Laboratory in Cambridge, um bei Joseph Thomson Kernphysik zu studieren. Doch bereits im März 1912 begab er sich an die Universität Manchester, um mit Ernest Rutherford zusammenzuarbeiten. Hier erarbeitete er die theoretischen Grundlagen für das Bohr'sche-Atommodell. 1913 wurde er Dozent an der Universität Kopenhagen. In diesem Jahr erschien auch seine epochemachende Arbeit "Die Elektronenbahnen innerhalb des Atoms" mit der er die Aufmerksamkeit der wissenschaftlichen Welt erregte. Das damit geschaffene Atommodell war richtungweisend für die ganze weitere Entwicklung der Atomphysik. Von 1914 bis 1916 war er auf Einladung Rutherfords wieder in Manchester, danach ging er als Professor nach Kopenhagen zurück. 1918 stellt er das Bohr'sche Korrespondenzprinzip auf, welches besagt, dass die Quantenmechanik im Grenzfall klassisch-mechanischen Prinzipien entspricht. 1920 wird ihm das Institut für theoretische Physik in Kopenhagen eingerichtet, dem er zeitlebens als Direktor vorstand. 1921 entwickelt Bohr das "Aufbauprinzip" und liefert damit eine theoretische Erklärung der chemischen Elemente. Die äußeren Schalen der ring- bzw. schalenförmig angeordneten Elektronen bestimmen die chemischen Eigenschaften des Atoms. 1922 erhielt er für seine Forschungen über die Feinstruktur der Atome den Nobelpreis für Physik. Er beschäftigte sich mit der Messbarkeit der elektrodynamischen Feldgrößen, mit Fragen der Kernphysik und entwickelte unter anderem das so genannte Tröpfchenmodell des Kerns sowie eine Theorie zur Kernspaltung. 1943 musste Bohr, da er jüdische Vorfahren hatte, vor den Nazis nach Schweden fliehen. Von dort wurde er vom britischen Geheimdienst in die USA geholt, um unter dem Decknamen Nicholas Baker am "Manhattan-Projekt" in Los Alamos an der Entwicklung und Herstellung der Atombombe mitzuarbeiten. Nach Kriegsende kehrte er 1945 nach Kopenhagen zurück und nahm aktiv an der Gründung des Europäischen Zentrums für Kernforschung, CERN (Conseil Européen pour la Recherche Nucléaire), in Genf teil. Mitte Juni 1950 trat Bohr mit einem offenen Brief an die Vereinten Nationen an die Öffentlichkeit. Er forderte darin einen freien Austausch aller wissenschaftlichen Informationen zwischen den Völkern, damit die aus den wissenschaftlichen Erkenntnissen gleichzeitig auftauchenden tödlichen Gefahren für die Zivilisation überwunden würden. 1957 erhielt Bohr für seine Engagement für eine friedliche Atompolitik den "U.S. Atoms for Peace Award".

Niels Bohr starb am 18. November 1962 in Kopenhagen.



gegeben sein sollen. Hierbei ist

$$\lambda = \frac{2\pi}{k} = \frac{h}{p} = \frac{h}{m_e v} \quad (3.2.4)$$

die de Broglie Wellenlänge des Elektrons. Die von Bohr postulierte *Quantisierungsbedingung* besagt, dass nur solche Bahnen erlaubt sind, für die die Umlaufbahn ein Vielfaches der de Broglie Wellenlänge  $\lambda$  ist. Da  $\lambda$  ihrerseits von  $n$  abhängt, hat dieses Problem nur einen diskreten Satz selbstkonsistenter Lösungen. Dieser Sachverhalt ist grafisch in Abb. 3.4 veranschaulicht.

Wir können die Bedingung (3.2.3) auch in der Form

$$L_n = m_e v r_n = \frac{m_e v}{\hbar} \hbar r_n = \frac{h}{\lambda} r_n = \frac{h}{2\pi} n = n\hbar \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (3.2.5)$$

schreiben. Wir sehen dadurch, dass sich die Bohrsche Quantisierung auf den Bahndrehimpuls des Elektrons  $L_n = m_e v r_n$  bezieht, der nur diskrete Werte annehmen darf (Bohr-Sommerfeldsche Quantisierung

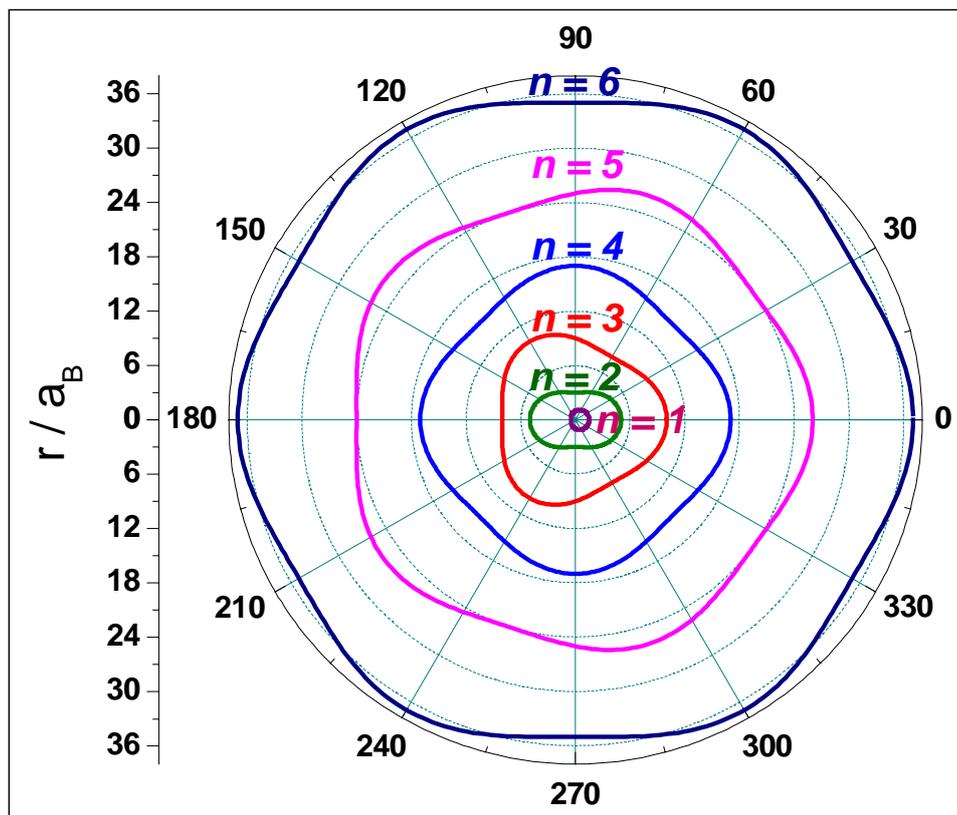


Abbildung 3.4: Zur Veranschaulichung der Quantisierungsbedingung von Bohr. Der Umfang der Orbits ist ein Vielfaches der de Broglie Wellenlängen, die natürlich ihrerseits von  $n$  abhängen. Da die Wellenlänge nicht wie die Umlaufbahn skaliert, hat dieses Problem nur einen diskreten Satz selbstkonsistenter Lösungen und zwar für  $r = n^2 Z a_B$ . Gezeigt ist der Fall  $Z = 1$  (Wasserstoffatom) von  $n = 1$  bis  $n = 6$ .

des Bahndrehimpulses).<sup>7</sup>

Setzt man die Quantisierungsbedingung in (3.2.1) ein, so folgt, dass nur die Bahnradien

$$r_n = a_B \cdot n^2 \quad (3.2.6)$$

erlaubt sind. Hierbei ist  $a_B$  der *Bohrsche Radius*. Er ist der Radius der kleinsten Bahn ( $n = 1$ ):

$$a_B = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} = 5.291\,772\,083(19) \times 10^{-11} \text{ m} . \quad (\text{Bohrscher Radius}) \quad (3.2.7)$$

Aus der Quantisierungsbedingung für den Bahndrehimpuls (3.2.5) und den Bahnradien (3.2.6) ergeben sich die erlaubten Energiezustände des Wasserstoffatoms zu

<sup>7</sup>Die verallgemeinerte Form der Quantisierungsbedingung von Bohr und Sommerfeld lässt sich mit Hilfe der so genannten Phasenintegrale in der Form  $\int p_i dq_i = n_i \hbar$  schreiben, wobei  $p_i$  und  $q_i$  zueinander konjugierte Größen sein sollen. In den diskutierten Fall ist  $p$  mit  $|L|$  und  $q$  mit  $\phi$  zu identifizieren.

$$E_n = -E_\infty \frac{1}{n^2}, \quad (\text{erlaubte Energiezustände}) \quad (3.2.8)$$

wobei

$$E_\infty = \frac{e^4 m_e}{(4\pi\epsilon_0)^2 2\hbar^2} = \frac{\hbar^2}{2m_e a_B^2} = 13.605\,691\,72(53) \text{ eV} \quad (3.2.9)$$

$$R_\infty = \frac{E_\infty}{hc} = \frac{e^4 m_e}{8\epsilon_0^2 h^3 c} = \frac{\hbar}{4\pi c m_e a_B^2} = 10\,973\,731.568\,549(83) \text{ 1/m} \quad (3.2.10)$$

die *universelle Rydberg-Energie* bzw. die *universelle Rydberg-Konstante* sind. Die Energie  $E_\infty$  ist die sich für  $n = 1$  ergebende Bindungsenergie (vergleiche Abb. 3.3). Die Energiezustände haben als gebundene Zustände negative Energie. Ein Elektron mit  $E > 0$  ist nicht mehr an den Kern gebunden, es ist ein freies Elektron, für das keine quantisierten Zustände mehr existieren. In diesem Fall kann die kinetische Energie beliebige Werte annehmen. In den Spektren erhält man deshalb oberhalb einer bestimmten Frequenz ein Kontinuumsspektrum.

Bei der Herleitung der Ausdrücke für  $E_\infty$  und  $R_\infty$  haben wir als Näherung angenommen, dass sich das Elektron um einen ortsfesten Kern bewegt. Diese Näherung ist nur dann gut, wenn die Kernmasse sehr viel größer ist als die Elektronenmasse. Da Protonen eine um etwa 1836-fach größere Masse als Elektronen haben, ist dies zwar der Fall. Aufgrund der sehr genauen spektroskopischen Methoden können aber diese feinen Effekte detektiert werden. In Wirklichkeit bewegt sich das Elektron nicht um einen ortsfesten Kern, sondern Kern und Elektron bewegen sich vielmehr um den ortsfesten gemeinsamen Schwerpunkt. Wir wissen aber bereits (vergleiche Abschnitt 2.4.2), dass wir das Zweikörperproblem auf ein Einkörperproblem zurückführen können, indem wir nicht den Massenschwerpunkt als ruhend annehmen, sondern die Masse  $m_K$  des Kerns und statt der Elektronenmasse  $m_e$  die reduzierte Masse  $\mu = m_e m_K / (m_e + m_K)$  verwenden.

Mit der reduzierten Masse  $\mu_X$  erhalten wir für einen bestimmten Kern  $X$

$$E_X = E_\infty \frac{\mu_X}{m_e} \quad (3.2.11)$$

$$R_X = R_\infty \frac{\mu_X}{m_e} . \quad (3.2.12)$$

Insbesondere folgt für Wasserstoff

$$E_H = E_\infty \frac{\mu_H}{m_e} = 13.598\,285\,86 \text{ eV} \quad (3.2.13)$$

$$R_H = R_\infty \frac{\mu_H}{m_e} = 10\,967\,758.54 \text{ 1/m} \quad (3.2.14)$$

$$r_1 = a_B \frac{m_e}{\mu_H} = 5.291\,770\,6 \times 10^{-11} \text{ m} . \quad (3.2.15)$$

Hierbei ist  $r_1$  der Radius der 1. Bohrschen Bahn des Wasserstoffatoms. Die durch  $E_n = -E_H/n^2$  gegebenen Energiezustände des Wasserstoffatoms stimmten mit dem beobachteten Termschema sehr gut

überein. Daraus folgerte Bohr, dass der Zustand mit  $n = 1$  der Grundzustand ist, in dem sich das Elektron strahlungslos um den Atomkern bewegen kann, was allerdings klassisch nicht erklärbar ist, da es sich bei der Kreisbewegung ja um eine beschleunigte Bewegung einer Ladung handelt. Wird dem Wasserstoffatom Energie zugeführt, so kann es in einen höheren Energiezustand angehoben werden. Dort ist es nicht stationär, es fällt auf eine niedrigere Bahn zurück, wobei es die Energiedifferenz  $\Delta E = E_i - E_k$  zwischen Anfangs- und Endzustand gemäß der Bedingung  $\Delta E = h\nu$  als Licht mit der Frequenz  $\nu$  bzw. mit der Wellenzahl  $\bar{\nu} = 1/\lambda = \nu/c$  abstrahlt:

$$h\nu_{ik} = \hbar\omega_{ik} = E_i - E_k = E_H \left( \frac{1}{n_k^2} - \frac{1}{n_i^2} \right). \quad (3.2.16)$$

Diese Gleichung beschreibt die Übergänge, die im in Abb. 3.3 gezeigten Termschema eingezeichnet sind. Somit konnte Bohr das beobachtete Wasserstoffspektrum erklären.

### Sommerfeldsche Erweiterung

Das Bohrsche Atommodell gibt die im Experiment beobachteten Seriengesetze für den Wasserstoff einschließlich des Zahlenwerts für die Rydberg-Konstante richtig wieder. Es zeigt ferner, dass für unterschiedliche Kernmassen unterschiedliche effektive Massen verwendet werden müssen, was zu unterschiedlichen Rydberg-Konstanten  $R_X$  führt. Trotz dieser Erfolge des Bohrschen Atommodells stoßen wir bei seiner Anwendung schnell auf Grenzen. Es zeigte sich bald, dass die Spektren von schwereren Atomen nicht mit nur einer Quantenzahl  $n$  erklärt werden können. Mit höherer Auflösung betrachtet, besitzen z.B. die Linien der Balmerreihe eine Feinstruktur. Für  $H_\alpha$  erhalten wir grob gesprochen zwei Peaks im Abstand von etwa  $0.3 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>8</sup> Sommerfeld (1868-1951) nahm diese Beobachtungen zum Anlass, das Bohrsche Modell zu erweitern. Dabei machte er wie Bohr Anleihen bei der Mechanik. Es ist eine bekannte Tatsache, dass neben Kreisbahnen auch Ellipsenbahnen zu stabilen Planetenorbits mit konstantem Drehimpuls  $L$  führen. Diese Möglichkeit forderte Sommerfeld auch für die Elektronen im Atom. Um die Ellipsenbahnen von den Kreisbahnen zu unterscheiden, bedarf es einer weiteren Quantenzahl, die wir mit der Drehimpulsquantenzahl  $l$  identifizieren können, und welche die Exzentrizität der Ellipse beschreibt. Die große Halbachse wird in diesem mechanischen Bild von  $n$  bestimmt. Da die Energie von der Exzentrizität nicht abhängt, ist dadurch a priori noch kein Fortschritt bei der Erklärung der Aufspaltung erzielt. Als Grund für diese Aufspaltung identifizierte Sommerfeld 1916 die Vernachlässigung der relativistischen Massenänderung  $m = m(v/c)$ . Bei einer elliptischen Bewegung werden in gleichen Zeiträumen gleiche Flächen überstrichen. Dies führt zu einer Beschleunigung der Elektronen in Kernnähe, was sich in einer Veränderung der Masse und somit einem kleineren Bohrschen Radius und dadurch größerer Bindungsenergie äußert. Je kleiner die kleine Halbachse der Ellipse ist, umso größer müssen die relativistischen Korrekturen sein.<sup>9</sup>

<sup>8</sup>Da die Linie selbst bei  $15\,237 \text{ cm}^{-1}$  zu finden ist, benötigt man eine relative Auflösung  $\bar{\nu}/\Delta\bar{\nu}$  von etwa 50 000. Dies entspricht der Identifikation der menschlichen Gliedmaßen aus etwa 50 km Entfernung.

<sup>9</sup>Wir wollen die Berechnung von Sommerfeld, die nur historische Bedeutung hat, hier nicht wiederholen. Das Ergebnis, welches auch in der relativistischen Quantenmechanik (Dirac-Gleichung) seine Gültigkeit beibehält, lautet (siehe hierzu Abschnitt 4.2):

$$E_{n,l} = -E_H \frac{Z^2}{n^2} \left[ 1 - \frac{Z^2\alpha^2}{n} \left( \frac{3}{4n} - \frac{1}{l+1/2} \right) + O(\alpha^3) \right].$$

Dabei haben wir die *Sommerfeldsche Feinstrukturkonstante*

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c} = 7.297353 \times 10^{-3} \approx \frac{1}{137}$$

eingeführt, welche die klassische Elektronengeschwindigkeit  $v$  auf der ersten Bohrschen Bahn in Einheiten der Lichtgeschwindigkeit  $c$  angibt. Die *Sommerfeldsche Feinstrukturkonstante*  $\alpha$  ist das Maß für die Stärke der elektromagnetischen Wechsel-

Es sei hier darauf hingewiesen, dass vom Standpunkt der modernen Quantenphysik die eben beschriebenen “mechanischen Modelle” bestenfalls eine stark vereinfachende Veranschaulichung sind. Sie sind schon deshalb nicht realistisch, da sich Elektronen als Quantenteilchen nicht streng lokalisieren lassen und der Bahnbegriff deshalb jeglichen Sinn verliert. Würde man ein Elektron auf einer Bahn mit der Genauigkeit  $\Delta x \simeq 10^{-12}\text{m}$  lokalisieren, was etwa einem hundertstel des Atomdurchmessers entspricht, so würde dies zu einer Impulsunschärfe  $\Delta p$  und in Folge einer Energieunschärfe  $(\Delta p)^2/2m_e$  von etwa  $10^4\text{eV}$  führen, was um mehrere Größenordnungen über der typischen Anregungsenergie von  $1\text{eV}$  liegt. Ferner ist die Quantisierungsbedingung von Bohr nicht richtig. Wir haben bereits gesehen (vergleiche Abschnitt 1.3.2), dass der Betrag des Drehimpulses kein ganzzahliges Vielfaches von  $\hbar$  ist. Ganzzahligkeit gilt nur für die  $z$ -Komponente des Bahndrehimpulses, aber eine Vorzugsrichtung existiert ja für das Zentralpotenzial des Kerns nicht. Um zu einer besseren Beschreibung zu gelangen, müssen wir das Problem mit Hilfe des Schrödinger-Heisenberg-Formalismus behandeln, d.h. wir müssen die Schrödinger-Gleichung für ein Teilchen im Zentralpotenzial lösen. Einige Grundzüge dazu haben wir bereits in Kapitel 1 diskutiert. Abschließend soll natürlich darauf hingewiesen werden, dass das Bohrsche Atommodell auf der Basis unseres heutigen Wissens nicht haltbar ist. Zur Zeit seiner Entwicklung (1913) stellten die Gedanken Bohrs allerdings eine konsequente Anwendung der Quantenhypothese Plancks und der Photohypothese Einsteins dar und gaben entscheidende Impulse für die Entwicklung der Atomphysik.

---

wirkung und daher in der Quantenelektrodynamik als Entwicklungskoeffizient von großer Bedeutung (die Tatsache, dass  $\alpha$  so klein ist, erlaubt eine einfache Störungsrechnung). Nur die Tatsache, dass die Elektronen im Wasserstoffatom noch keine relativistischen Geschwindigkeiten aufweisen, ermöglicht überhaupt eine Beschreibung im Rahmen der nichtrelativistischen Quantenmechanik mit Hilfe der Schrödinger-Gleichung. Die relativistische Korrektur ist von der Größenordnung  $\alpha^2 = 5 \times 10^{-5}$ . Dies erklärt die hohe Auflösung, die zur Detektion dieser Effekte erforderlich ist. Da weiterhin der Faktor  $Z^4$  eingeht, ist die Feinstruktur bei Atomen höherer Kernladungszahl  $Z$  wie z.B.  $\text{He}^+$  leichter zu beobachten.

### 3.3 Die Schrödinger-Gleichung für Einelektronenatome

Die Schrödinger-Gleichung für das System bestehend aus Elektron mit Masse  $m_e$  und Ladung  $-e$  und Atomkern mit Masse  $m_K$  und Ladung  $+Ze$  lautet

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_K} \nabla_K^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] \Psi = E\Psi . \quad (3.3.1)$$

Hierbei repräsentiert der erste Term die kinetische Energie des Elektrons, der zweite die kinetische Energie des Kerns und der dritte die potentielle Energie der Coulomb-Wechselwirkung zwischen Elektron und Kern. Die Wellenfunktion  $\Psi(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_K)$  hängt von den Koordinaten des Kerns  $\mathbf{r}_K$  und des Elektrons  $\mathbf{r}_e$  ab.

Das Lösungsverfahren für die Schrödinger-Gleichung ist aufwändig. Bei der Auffindung der quantenmechanischen Lösungen gehen wir in folgenden Schritten vor:

(i) Wir reduzieren das Zweikörperproblem wie in der klassischen Mechanik zunächst auf Schwerpunkts- und Relativbewegung.

(ii) Die Kugelsymmetrie erlaubt es dann, die Winkelabhängigkeit zu isolieren und einer allgemeinen Lösung zuzuführen. Dabei machen wir vom Konzept des Drehimpulses Gebrauch.

(iii) Wir diskutieren abschließend das Radialproblem.

Insgesamt erinnert dieses Programm stark an die Vorgehensweise bei der Beschreibung von Planetenbahnen, allerdings hier in quantenmechanischem Kleid.

#### 3.3.1 Schwerpunkt- und Relativbewegung

Wie in der klassischen Mechanik lässt sich auch in der Quantenmechanik das Zweiteilchenproblem auf zwei Einteilchenprobleme abbilden.<sup>10</sup> Dazu führen wir die reduzierte Masse

$$\mu = \frac{m_e m_K}{m_e + m_K} \quad (3.3.2)$$

sowie die Koordinaten des Schwerpunktes  $S$  (siehe Abb. 3.5)

$$\mathbf{R} = (X, Y, Z) = \frac{m_e \mathbf{r}_e + m_K \mathbf{r}_K}{M} \quad (3.3.3)$$

und den Abstand  $\mathbf{r} = (x, y, z)$

$$\mathbf{r} = (x, y, z) = \mathbf{r}_e - \mathbf{r}_K \quad (3.3.4)$$

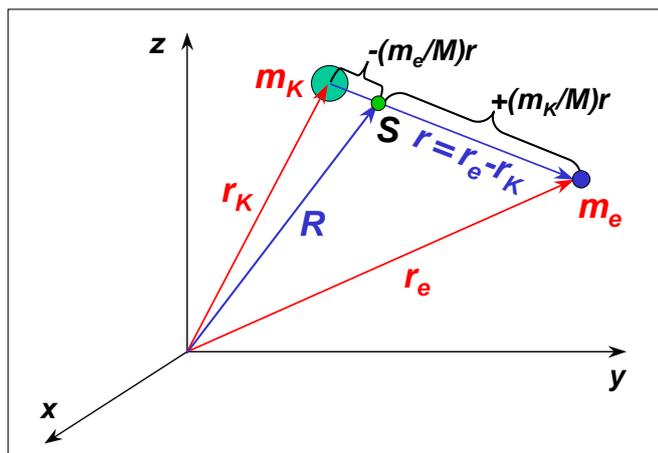


Abbildung 3.5: Darstellung der Ortsvektoren der Schrödinger-Gleichung für Eielektronensysteme.

ein, wobei  $M = m_e + m_K$ . Aufgrund der 1836-mal kleineren Masse des Elektrons, im Vergleich zum Proton als dem leichtesten Kern, stimmt  $\mu$  sehr gut mit  $m_e$  überein.

Die stationäre Schrödinger-Gleichung (3.3.1) schreibt sich in den neuen Variablen<sup>11</sup>

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_s^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_r^2 + V(\mathbf{r}) \right] \Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E \Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) . \quad (3.3.5)$$

Da das Potential nur von einer der beiden Variablen abhängt, faktorisiert die Lösungsfunktion, d.h. sie lässt sich in Form eines Produktes

$$\Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = S(\mathbf{R}) \cdot \Psi(\mathbf{r}) . \quad (3.3.6)$$

Durch  $S(\mathbf{R})$  wird die Bewegung des Schwerpunkts beschrieben. In der folgenden Betrachtung nehmen wir an, dass sich das Atom in Ruhe befinden soll, so dass wir diesen Anteil nicht weiter berücksichtigen müssen.  $\Psi(\mathbf{r})$  beschreibt die Relativbewegung zwischen Atomkern und Elektron. Hierbei ist zu beachten,

<sup>10</sup>Da es in der Quantenmechanik keine scharfen Bewegungsbahnen gibt, ist es durchaus angebracht, dieses an sich trivial erscheinende Problem noch einmal zu betrachten. Wie wir weiter unten am Beispiel des Drehimpulses zeigen werden, ist die einfache Übertragung klassischer Aussagen in die Quantenwelt mit großen Risiken verbunden.

<sup>11</sup>Die Indizes  $r$  und  $s$  deuten an, dass die Ableitungen bezüglich der Relativ- ( $\mathbf{r} = (x, y, z)$ ) und Schwerpunktskoordinaten ( $\mathbf{R} = (X, Y, Z)$ ) zu bilden sind.

Um die Schrödinger-Gleichung (3.3.1) in den Koordinaten  $\mathbf{r}$  und  $\mathbf{R}$  zu schreiben, müssen wir beachten, dass wegen  $\mathbf{r}_e = \mathbf{R} + \frac{m_K}{M} \mathbf{r}$  und  $\mathbf{r}_K = \mathbf{R} - \frac{m_e}{M} \mathbf{r}$  (siehe Abb. 3.5)

$$\frac{\partial \Psi}{\partial x_e} = \frac{\partial \Psi}{\partial X} \frac{\partial X}{\partial x_e} + \frac{\partial \Psi}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial x_e} = \frac{m_e}{M} \frac{\partial \Psi}{\partial X} + \frac{\partial \Psi}{\partial x}$$

und damit

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x_e^2} = \frac{m_e^2}{M^2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial X^2} + \frac{2m_e}{M} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial X \partial x} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2}$$

gilt. Analoge Ausdrücke erhält man für  $\frac{\partial^2 \Psi}{\partial y_e^2}$  und  $\frac{\partial^2 \Psi}{\partial z_e^2}$  sowie für  $\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x_K^2}$ ,  $\frac{\partial^2 \Psi}{\partial y_K^2}$  und  $\frac{\partial^2 \Psi}{\partial z_K^2}$ .

dass sich der Kern und das Elektron beide bezüglich eines gemeinsamen Schwerpunktes bewegen. Dieser *Mitbewegungseffekt* wird durch die reduzierte Masse  $\mu$  erfasst.

Setzt man den Lösungsansatz (3.3.6) in die Schrödinger-Gleichung ein, so erhält man die beiden separierten Gleichungen

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_s^2 S(\mathbf{R}) = E_s S(\mathbf{R}) \quad (3.3.7)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_r^2 + V(\mathbf{r})\right]\Psi(\mathbf{r}) = E_r\Psi(\mathbf{r}) . \quad (3.3.8)$$

Die Gesamtenergie  $E_g$  setzt sich damit additiv aus der inneren Energie  $E_r$  des Atoms und aus der kinetischen Energie der Schwerpunktsbewegung  $E_s$  zusammen:

$$E_g = E_r + E_s . \quad (3.3.9)$$

Für die Schwerpunktsbewegung erhalten wir eine Lösung der Form  $S(\mathbf{R}) \propto \exp(i\mathbf{k}_s \cdot \mathbf{R})$ , mit dem Wellenvektor

$$k_s = \frac{2\pi}{\lambda_s} = \frac{\sqrt{2ME_s}}{\hbar} . \quad (3.3.10)$$

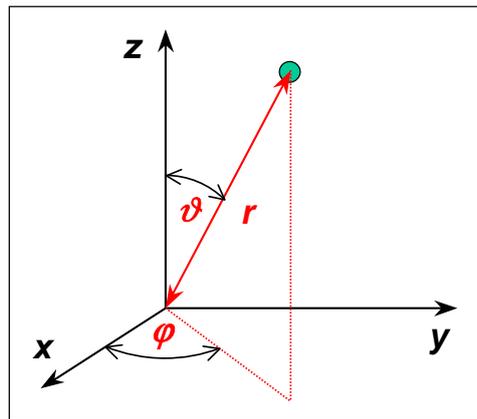
Obwohl wir die Schwerpunktsbewegung im Folgenden außer Acht lassen werden, ist sie für den Experimentator von großer Relevanz. Spektroskopie an sich bewegenden Atomen führt schon aufgrund der Dopplerverschiebung zu anderen Ergebnissen als Spektroskopie an kalten Atomen. Zusätzlich ist die Impulserhaltung zu berücksichtigen.

Für die Relativbewegung von Elektronen und Kern erhält man eine Differentialgleichung, die der Schrödinger-Gleichung eines Teilchens mit Masse  $\mu$  in einem kugelsymmetrischen Potential  $V(r)$  entspricht. Da  $m_K \gg m_e$  ist, gilt in guter Näherung  $\mu \simeq m_e$ . Die Diskussion der Relativbewegung erfordert etwas mathematischen Aufwand. Wir werden die mathematische Lösung der Schrödinger-Gleichung für die Relativbewegung ausführlich in den nächsten Abschnitten diskutieren.

### 3.3.2 Teilchen im kugelsymmetrischen Potenzial

Für ein kugelsymmetrisches Potenzial lassen sich die Eigenfunktionen der Schrödinger-Gleichung einfacher finden, wenn man statt kartesischer Koordinaten  $(x, y, z)$  Kugelkoordinaten  $(r, \vartheta, \varphi)$  verwendet (siehe Abb. 3.6). Es gilt

$$\begin{aligned} x &= r \sin \vartheta \cos \varphi & r &= \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \\ y &= r \sin \vartheta \sin \varphi & \vartheta &= \arccos \frac{z}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \\ z &= r \cos \vartheta & \varphi &= \arctan \frac{y}{x} . \end{aligned} \quad (3.3.11)$$

Abbildung 3.6: Zur Definition der Kugelkoordinaten  $(r, \vartheta, \varphi)$ .

Für den  $\nabla^2$ -Operator erhält man in Kugelkoordinaten

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \quad (3.3.12)$$

und damit für die Schrödinger-Gleichung in Kugelkoordinaten

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \Psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \sin \vartheta \frac{\partial \Psi}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \varphi^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} [E - V(r)] \Psi = 0 \quad (3.3.13)$$

Für das Potenzial (wir wählen als Beispiel das Coulomb-Potenzial) kann geschrieben werden:

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}. \quad (3.3.14)$$

Die Schrödinger-Gleichung für die Relativbewegung lautet somit

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \Psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \sin \vartheta \frac{\partial \Psi}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \varphi^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left[ E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] \Psi = 0. \quad (3.3.15)$$

Wir sehen, dass in dieser Gleichung nur Differentialquotienten nach  $r$ ,  $\vartheta$  oder  $\varphi$  auftreten. Es liegt deshalb nahe, für  $\Psi(r, \vartheta, \varphi)$  einen Lösungsansatz

$$\Psi(r, \vartheta, \varphi) = R(r) \cdot \theta(\vartheta) \cdot \phi(\varphi). \quad (3.3.16)$$

zu verwenden. Wir weisen an dieser Stelle darauf hin, dass für ein kugelsymmetrisches Potenzial der winkelabhängige Anteil unabhängig von der speziellen  $r$ -Abhängigkeit des Potenzials ist. Wir werden deshalb erst ganz allgemein den winkelabhängigen Anteil betrachten und anschließend den Radialanteil für den speziellen Fall des Coulomb-Potenzials diskutieren.

### 3.3.3 Winkelabhängigkeit

Zur Lösung des winkelabhängigen Teils der Schrödinger-Gleichung setzen wir den Produktansatz  $\Psi(r, \vartheta, \varphi) = R(r) \cdot \theta(\vartheta) \cdot \phi(\varphi)$  (vergleiche (3.3.16)) in die Schrödinger-Gleichung (3.3.15) ein. Nach Multiplikation beider Seiten mit  $r^2 \sin^2 \vartheta / \Psi$  erhalten wir

$$\frac{\sin^2 \vartheta}{R} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{\sin \vartheta}{\theta} \frac{d}{d\vartheta} \left( \sin \vartheta \frac{d\theta}{d\vartheta} \right) + \frac{2\mu}{\hbar^2} [E - V(r)] r^2 \sin^2 \vartheta = -\frac{1}{\phi} \frac{d^2 \phi}{d\varphi^2}. \quad (3.3.17)$$

Wir sehen, dass die linke Seite dieser Gleichung nur von  $r$  und  $\vartheta$ , die rechte Seite nur von  $\varphi$  abhängt. Da aber die Gleichung für beliebige Werte von  $r$ ,  $\vartheta$  und  $\varphi$  gelten soll, können wir die wichtige Schlussfolgerung ziehen, dass beide Seiten der Gleichung gleich einer Konstanten  $C_1$  sein müssen.

Für die rechte Seite der Gleichung können wir dann schreiben:

$$\frac{d^2 \phi}{d\varphi^2} = -C_1 \phi \quad (3.3.18)$$

mit der Lösungsfunktion

$$\phi = A \cdot \exp(\pm i \sqrt{C_1} \varphi). \quad (3.3.19)$$

Da die Funktion  $\phi$  im ganzen Raum eindeutig sein muss, folgt  $\phi(\varphi) = \phi(\varphi + n2\pi)$ . Daraus folgt wiederum

$$\exp(\pm i \sqrt{C_1} 2n\pi) = 1 \quad \text{oder} \quad \sqrt{C_1} = m \quad \text{mit} \quad m \in \mathbb{Z}. \quad (3.3.20)$$

Das heißt,  $m$  muss eine ganze Zahl sein. Mit der Normierung

$$\int_0^{2\pi} \phi^* \phi \, d\varphi = 1 \quad (3.3.21)$$

folgt  $A = 1/\sqrt{2\pi}$  und wir erhalten die normierten Lösungsfunktionen

$$\phi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(im\varphi) . \quad (3.3.22)$$

Man kann leicht zeigen, dass diese Lösungsfunktionen orthogonal sind, d.h. es gilt

$$\int_0^{2\pi} \phi_m^* \phi_n d\varphi = \delta_{mn} . \quad (3.3.23)$$

Die Lösungsfunktionen bilden damit im Intervall  $0 \leq \varphi \leq 2\pi$  ein orthonormiertes Funktionensystem.

Wir wollen als nächstes die Lösungsfunktionen  $\theta(\vartheta)$  bestimmen. Dazu dividieren wir die linke Seite von Gleichung (3.3.17), die ja gleich  $C_1 = m^2$  ist, durch  $\sin^2 \vartheta$  und ordnen sie so um, dass rechts nur Terme stehen, die von  $\vartheta$  abhängen, während links nur  $r$ -abhängige Terme verbleiben. Wir erhalten

$$\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2\mu}{\hbar^2} r^2 [E - V(r)] = -\frac{1}{\theta \sin \vartheta} \frac{d}{d\vartheta} \left( \sin \vartheta \frac{d\theta}{d\vartheta} \right) + \frac{m^2}{\sin^2 \vartheta} = C_2 . \quad (3.3.24)$$

Wiederum hängt die linke Seite dieser Gleichung nur von  $r$  ab, die rechte dagegen nur von  $\vartheta$ . Beide Seiten müssen deshalb gleich einer Konstanten  $C_2$  sein. Für die Funktion  $\theta(\vartheta)$  erhalten wir damit

$$\frac{1}{\theta \sin \vartheta} \frac{d}{d\vartheta} \left( \sin \vartheta \frac{d\theta}{d\vartheta} \right) - \frac{m^2}{\sin^2 \vartheta} = -C_2 . \quad (3.3.25)$$

Für den Fall  $m = 0$  geht (3.3.25) mit  $x = \cos \vartheta$  in die *Legendresche Differentialgleichung*<sup>12</sup>

$$\frac{d}{dx} \left[ (1-x^2) \frac{d\theta}{dx} \right] + C_2 \theta = 0 \quad (3.3.26)$$

über. Ihre Lösung setzen wir in Form einer Potenzreihe  $\theta = a_0 + a_1 x + a_2 x^2 + \dots$  an. Damit  $\theta$  auch für  $x = \pm 1$  endlich bleibt, darf die Reihe nur endlich viele Glieder haben. Setzt man den Potenzreihenansatz in (3.3.26) ein, so erhält man durch Vergleich der Koeffizienten gleicher Potenzen  $x^k$  die Rekursionsformel

$$a_{k+2} = a_k \frac{k(k+1) - C_2}{(k+2)(k+1)} . \quad (3.3.27)$$

<sup>12</sup>Adrien-Marie Legendre (1752 – 1833).

Soll diese Reihe nach dem  $l$ -ten Glied abbrechen, d.h. ist  $a_l x^l$  das letzte Glied der Reihe, so muss  $a_l \neq 0$  aber  $a_{l+2} = 0$  sein. Daraus folgt  $0 = a_l \frac{l(l+1) - C_2}{(l+2)(l+1)}$  oder

$$C_2 = l(l+1) \quad \text{mit } l \in \mathbb{N} . \quad (3.3.28)$$

Die reellen Lösungsfunktionen

$$\theta_l(x) = \text{const} \cdot P_l(\cos \vartheta) \quad (3.3.29)$$

der Legendreschen Differentialgleichung heißen *Legendre-Polynome*. Wegen der Eindeutigkeit der Aufenthaltswahrscheinlichkeit  $|\Psi(r, \vartheta, \varphi)|^2$  am gleichen Ort muss  $\theta^2(\vartheta) = \theta^2(\vartheta + \pi)$  gelten. Damit folgt für die Funktionen  $\theta$  die Bedingung  $\theta(\vartheta) = \pm \theta(\vartheta + \pi)$ . Jede durch die Potenzreihe  $\theta = a_0 + a_1 x + a_2 x^2 + \dots$  dargestellte Funktion enthält deshalb entweder nur gerade oder nur ungerade Potenzen von  $x = \cos \vartheta$ .

Für  $m \neq 0$  lässt sich Gleichung (3.3.26) durch die *zugeordneten Legendre-Funktionen*  $P_l^m(\cos \vartheta)$  lösen, die aus den Legendre-Funktionen  $P_l(\cos \vartheta)$  durch die Bestimmungsgleichung

$$P_l^m(\cos \vartheta) = \text{const} \cdot (1 - x^2)^{|m|/2} \frac{d^{|m|}}{dx^{|m|}} (P_l(x)) \quad (3.3.30)$$

gewonnen werden können.<sup>13</sup> Weil  $P_l(x)$  eine Potenzreihe in  $x$  bis zur Potenz  $x^l$  ist, folgt aus (3.3.30), dass  $|m| \leq l$  sein muss. Da die Zahlen  $m$  sowohl positive als auch negative ganze Zahlen sind, gilt

$$-l \leq m \leq +l . \quad (3.3.31)$$

Der konstante Vorfaktor in (3.3.30) wird wiederum durch die Normierungsbedingung

$$\int_0^\pi |P_l^m(\cos \vartheta)|^2 \sin \vartheta d\vartheta = 1 \quad (3.3.32)$$

festgelegt.

Die gesamte Winkelabhängigkeit ist durch die Produktfunktionen

<sup>13</sup>Eine ausführliche Darstellung findet man in mathematischen Formelsammlungen. Siehe z.B. *Handbook of Mathematical Functions*, M. Abramowitz und I. A. Stegun eds., Dover Publications, New York (1964).

$l$	$m$	$Y_l^m(\vartheta, \varphi)$
0	0	$\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$
1	$\pm 1$	$\mp \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \sin \vartheta e^{\pm i\varphi}$
	0	$\frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \cos \vartheta$
2	$\pm 2$	$\frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \sin^2 \vartheta e^{\pm 2i\varphi}$
	$\pm 1$	$\mp \frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \cos \vartheta \sin \vartheta e^{\pm i\varphi}$
	0	$\frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{\pi}} (2 \cos^2 \vartheta - \sin^2 \vartheta)$
3	$\pm 3$	$\mp \frac{1}{8} \sqrt{\frac{35}{\pi}} \sin^3 \vartheta e^{\pm 3i\varphi}$
	$\pm 2$	$\frac{1}{4} \sqrt{\frac{105}{2\pi}} \cos \vartheta \sin^2 \vartheta e^{\pm 2i\varphi}$
	$\pm 1$	$\mp \frac{1}{8} \sqrt{\frac{21}{\pi}} \sin \vartheta (5 \cos^2 \vartheta - 1) e^{\pm i\varphi}$
	0	$\frac{1}{4} \sqrt{\frac{7}{\pi}} (5 \cos^3 \vartheta - 3 \cos \vartheta)$

Tabelle 3.2: Kugelflächenfunktionen.

$$Y_l^m(\vartheta, \varphi) = P_l^m(\cos \vartheta) \cdot \phi_m(\varphi) \quad (3.3.33)$$

gegeben. Diese Funktionen heißen *Kugelflächenfunktionen* (siehe Tabelle 3.2). Für sie gilt entsprechend (3.3.21) und (3.3.32) die Normierungsbedingung

$$\int_{\vartheta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} |Y_l^m(\vartheta, \varphi)|^2 \sin \vartheta d\vartheta d\varphi = 1. \quad (3.3.34)$$

Die in Abb. 3.7 und 3.8 dargestellten Kugelflächenfunktionen haben folgende Bedeutung:

Das Absolutquadrat der Kugelflächenfunktionen  $|Y_l^m(\vartheta, \varphi)|^2$  gibt die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Teilchens im kugelsymmetrischen Potenzial als Funktion der Winkel  $\vartheta$  und  $\varphi$  an.

### Kugelflächenfunktionen in kartesischen Koordinaten

Oft ist es zweckmäßig, die Kugelflächenfunktionen in kartesischen Koordinaten darzustellen, wenn man z.B. die Richtung von chemischen Bindungen verdeutlichen will. Wegen  $\sin \vartheta e^{\pm i\varphi} = \frac{1}{r}(x \pm iy)$  folgt aus der Darstellung der Funktionen  $Y_l^m$  in Tabelle 3.2 für ihre Darstellung in kartesischen Koordinaten in Tabelle 3.3, z.B. für die  $p$ -Funktionen mit  $l = 1$ :

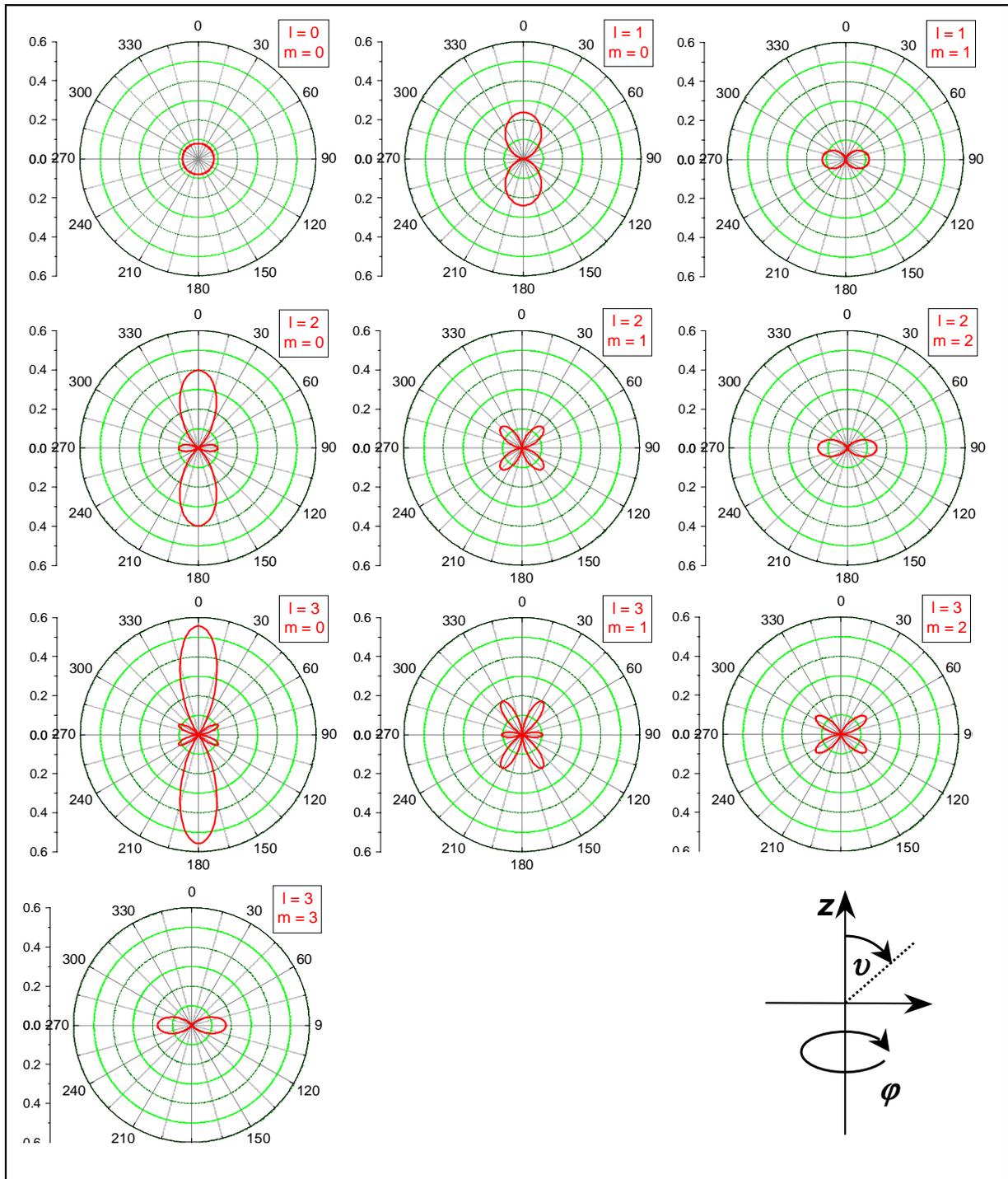


Abbildung 3.7: Polardarstellung des Absolutquadrats der normierten Kugelflächenfunktionen. Die Länge des Vektors vom Ursprung zu den Kurven gibt  $|Y_l^m(\vartheta)|^2$  für die verschiedenen Winkel  $\vartheta$  an. Alle Diagramme sind rotationssymmetrisch um die  $z$ -Achse, die hier als vertikale Achse gewählt wurde.

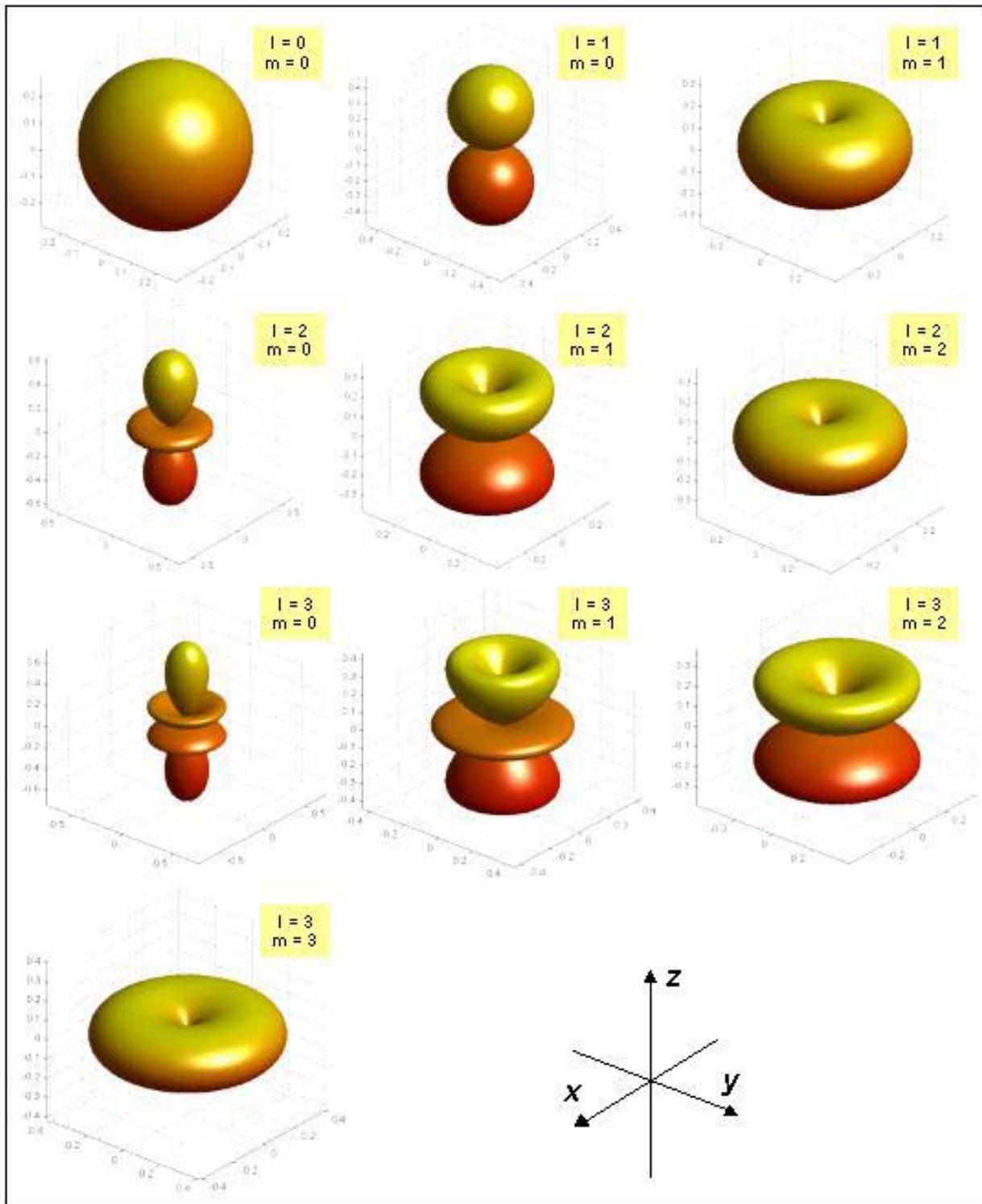


Abbildung 3.8: Dreidimensionale Darstellung der Quadrate der normierten Kugelflächenfunktionen  $|Y_l^m|^2$  für  $l = 0, 1, 2$  und  $3$ . Zeichnet man einen Vektor vom Zentrum der betreffenden Figur in eine bestimmte Richtung, so gibt die Länge eines Vektors vom Ursprung zum Schnittpunkt mit der Oberfläche der Figur den Wert von  $|Y_l^m|^2$  an.

$l$	$m$	Bezeichnung	Entartungsgrad	$ m $	Winkelfunktion
0	0	$s$	1	0	$s = 1/\sqrt{4\pi}$
1	-1, 0, 1	$p$	3	0	$p_z = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \vartheta$
				1	$p_x = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \vartheta \cos \varphi$
					$p_y = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \vartheta \sin \varphi$
2	-2 bis +2	$d$	5	0	$d_{3z^2-r^2} = \sqrt{5/16\pi}(3 \cos^2 \vartheta - 1)$
				1	$d_{xz} = \sqrt{15/4\pi} \sin \vartheta \cos \vartheta \cos \varphi$
					$d_{yz} = \sqrt{15/4\pi} \sin \vartheta \cos \vartheta \sin \varphi$
				2	$d_{x^2-y^2} = \sqrt{15/4\pi} \sin^2 \vartheta \cos 2\varphi$ $d_{xy} = \sqrt{15/4\pi} \sin^2 \vartheta \sin 2\varphi$
3	-3 bis +3	$f$	7		
4	-4 bis +4	$g$	9		
5	-5 bis +5	$h$	11		

Tabelle 3.3: Funktionennamen und Entartungsgrad für Zustände mit verschiedener Drehimpulsquantenzahl  $l$ . Ebenso gezeigt ist die mathematische Form der Winkelfunktionen für die  $s$ -,  $p$ - und  $d$ -Zustände in kartesischen Koordinaten.

$$\begin{aligned}
 p_x &= \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_1^{-1} - Y_1^{+1}) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \vartheta \cos \varphi \\
 p_y &= \frac{i}{\sqrt{2}}(Y_1^{-1} + Y_1^{+1}) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \vartheta \sin \varphi \\
 p_z &= Y_1^0 = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \vartheta
 \end{aligned} \tag{3.3.35}$$

Als Beispiel sind in Abb. 3.9 die  $3d$ -Zustände in einem kartesischen Koordinatensystem gezeigt.

Wir wollen zum Abschluss dieses Abschnitts einige allgemeinen Aussagen zusammenfassen, die sich bezüglich der Kugelflächenfunktionen, also den Eigenfunktionen des winkelabhängigen Anteils der Schrödinger-Gleichung, machen lassen:

- Die Wellenfunktionen geben die Wahrscheinlichkeitsamplitude für das Auffinden des Elektrons im Einelektronenatom (z.B. Wasserstoffatom) an. Die Kugelflächenfunktionen  $Y_l^m$  beinhalten dabei die Information über die Winkelabhängigkeit dieser Amplitude.
- Die Charakterisierung nach Drehimpulsen entspricht einer Multipolentwicklung, wie man sie aus der Elektrodynamik kennt.
- Wie im Falle des freien quantenmechanischen Teilchens ist die Wellenfunktion des Einelektronenatoms intrinsisch komplex. Die komplexe Phase wird durch den Winkel  $\varphi$  bestimmt. Dabei wäre es möglich durch Linearkombination von  $Y_l^m(\vartheta, \varphi)$  und  $Y_l^{-m}(\vartheta, \varphi)$  die komplexe Phase zu eliminieren. Dies würde aber bedeuten, dass die entsprechende Funktion zwar weiterhin Eigenfunktion von  $\hat{L}^2$  aber nicht mehr von  $\hat{L}_z$  wäre.<sup>14</sup>

<sup>14</sup>Die Situation ist aus der Optik bekannt. Dort ist es möglich, links- und rechtspolarisiertes Licht zu linear polarisiertem Licht zu kombinieren.

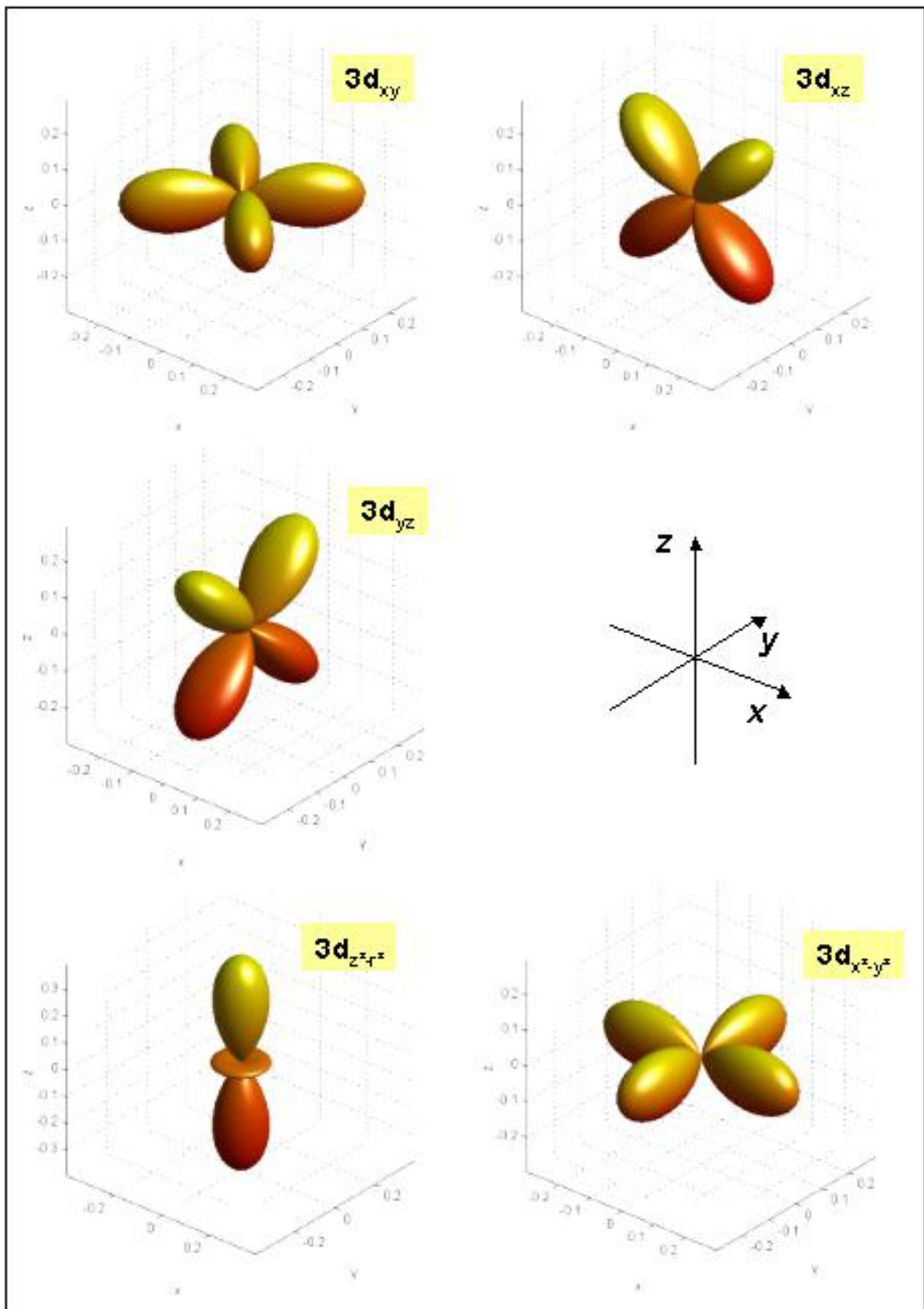


Abbildung 3.9: Winkelfunktionen für die 3d-Zustände in kartesischen Koordinaten.

- Die Quadrate der Kugelflächenfunktionen  $|Y_l^m|^2$  geben an, mit welcher Wahrscheinlichkeit das Elektron, welches sich in den Drehimpulszuständen  $(l, m)$  befindet, unter einer bestimmten Richtung  $(\vartheta, \varphi)$  aufzufinden ist. Es gibt eine Reihe von graphischen Darstellungsmöglichkeiten. Eine davon ist in Abb. 3.9 gezeigt.  $\varphi$  tritt in der Aufenthaltswahrscheinlichkeit nicht mehr auf.
- Die Funktionen  $Y_l^m(\vartheta, \varphi)$  sind zueinander orthogonal, d.h.

$$\int_{\vartheta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} Y_l^m(\vartheta, \varphi) Y_{l'}^{m'}(\vartheta, \varphi) \sin \vartheta d\vartheta d\varphi = \delta_{l,l'} \delta_{m,m'} . \quad (3.3.36)$$

- Die Wahrscheinlichkeitsamplitude über alle  $m$ -Werte aufsummiert ergibt eine Kugelverteilung. Besetzt man somit jedes Orbital mit einem Elektron, so ergibt sich eine kugelsymmetrische Ladungsverteilung, die besonders stabil ist. Natürlich müsste es sich dabei um hypothetische nicht untereinander wechselwirkende Elektronen handeln, damit die Eigenfunktionen des Einelektronenatoms weiterhin auch Eigenfunktionen dieses Mehrelektronenatoms darstellen. Wir kommen später auf diese Problematik zurück.

### 3.3.4 Der Drehimpuls

Bevor wir die Lösung des radialabhängigen Anteils der Schrödinger-Gleichung in Angriff nehmen, wollen wir noch einige Bemerkungen zum Drehimpuls machen. Den Drehimpulsoperator können wir in kartesischen Koordinaten als (vergleiche (1.3.34) - (1.3.34))

$$\hat{L}_x = -i\hbar \left( y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \quad (3.3.37)$$

$$\hat{L}_y = -i\hbar \left( z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \quad (3.3.38)$$

$$\hat{L}_z = -i\hbar \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \quad (3.3.39)$$

schreiben.

In Kugelkoordinaten (siehe Abb. 3.6) erhält man mit Hilfe der Transformationsgleichungen zwischen  $(x, y, z)$  und  $(r, \vartheta, \varphi)$

$$\frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial r}{\partial x} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \vartheta}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \frac{\partial \varphi}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad (3.3.40)$$

sowie die entsprechenden Ausdrücke für  $y$  und  $z$ . Damit erhält man für die Komponenten des Drehimpulses (siehe hierzu Anhang C)

$$\hat{L}_x = i\hbar \left( \sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \cot \vartheta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \quad (3.3.41)$$

$$\hat{L}_y = i\hbar \left( -\cos \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \cot \vartheta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \quad (3.3.42)$$

$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} . \quad (3.3.43)$$

Damit ergibt sich für den Operator des Drehimpulsquadrats

$$\begin{aligned} \hat{L}^2 &= \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2 \\ &= -\hbar^2 \left[ \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] . \end{aligned} \quad (3.3.44)$$

Vergleichen wir (3.3.44) mit dem Ausdruck (3.3.12) für den Laplace-Operator in Kugelkoordinaten, so sehen wir, dass der Inhalt der eckigen Klammern gerade proportional zum Winkelanteil des Laplace-Operators  $\Delta = \nabla^2$  ist. Der genaue Vergleich von (3.3.12) mit (3.3.44) zeigt, dass wir  $\hat{p}^2 = -\hbar^2 \nabla^2$  wie folgt schreiben können:

$$\hat{p}^2 = \hat{p}_r^2 + \frac{\hat{L}^2}{r^2} , \quad (3.3.45)$$

wobei

$$\hat{p}_r^2 = -\frac{\hbar^2}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) . \quad (3.3.46)$$

Wir sehen, dass  $\hat{L}^2$  proportional zum Winkelanteil des  $\nabla^2$ -Operators ist. Dies bedeutet, dass die Kugelflächenfunktionen Eigenfunktionen des Operators  $\hat{L}^2$  sind, da sie ja auch Eigenfunktionen zum Winkelanteil des  $\nabla^2$ -Operators sind.

Für den Hamilton-Operator erhalten wir

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_r^2}{2\mu} + \frac{\hat{L}^2}{2\mu r^2} + \hat{V}(r) = \hat{E}_{\text{kin}} + \hat{E}_{\text{rot}} + \hat{V} . \quad (3.3.47)$$

### Vertauschungsrelationen

Wir können aus (3.3.47) eine wichtige Schlussfolgerung ziehen: Da  $\widehat{L}^2$  keine Ableitungen nach  $r$  enthält, vertauscht dieser Operator mit allen Operatoren, die nur von  $r$  abhängen, also insbesondere mit  $\widehat{p}_r^2$  und  $\widehat{V}(r)$ . Natürlich vertauscht jeder Operator auch mit sich selbst. Daraus können wir aber sofort ableiten, dass  $\widehat{L}^2$  mit  $\widehat{H}$  vertauscht:

$$[\widehat{L}^2, \widehat{H}] = 0 . \quad (3.3.48)$$

Wir können die Eigenfunktionen von  $\widehat{H}$  also so wählen, dass sie auch Eigenfunktionen von  $\widehat{L}^2$  sind (vergleiche Abschnitt 1.3.2). Der Betrag des Drehimpulses ist also eine Erhaltungsgröße, wie es aufgrund der Analogie zur klassischen Mechanik zu vermuten war.<sup>15</sup>

Wie sieht es aber mit den einzelnen Komponenten  $\widehat{L}_x$ ,  $\widehat{L}_y$  und  $\widehat{L}_z$  aus. Wir können zeigen (siehe hierzu Anhang D), dass

$$[\widehat{L}_x, \widehat{L}_y] = i\hbar \widehat{L}_z \quad (3.3.49)$$

$$[\widehat{L}_y, \widehat{L}_z] = i\hbar \widehat{L}_x \quad (3.3.50)$$

$$[\widehat{L}_z, \widehat{L}_x] = i\hbar \widehat{L}_y . \quad (3.3.51)$$

Dies können wir in der kompakten Form

$$\widehat{L} \times \widehat{L} = i\hbar \widehat{L} \quad (3.3.52)$$

zusammenfassen. Allgemein werden wir jeden Operator, der der Vertauschungsrelation (3.3.52) genügt, als *Drehimpulsoperator* bezeichnen. Wie wir aufgrund der Nichtvertauschbarkeit der einzelnen Drehimpulsoperatoren sehen, ist es unmöglich, alle Drehimpulsoperatoren gleichzeitig zu bestimmen. Es gilt allerdings (siehe hierzu Anhang D)

$$[\widehat{L}_x, \widehat{L}^2] = 0 \quad [\widehat{L}_y, \widehat{L}^2] = 0 \quad [\widehat{L}_z, \widehat{L}^2] = 0 . \quad (3.3.53)$$

Neben dem Betrag des Drehimpulses, welcher sich aus dem Eigenwert von  $\widehat{L}^2$  ergibt, steht es uns also frei, genau eine weitere Komponente zur Klassifizierung des Drehimpulses heranzuziehen. Wir wählen ohne Beschränkung der Allgemeinheit die  $z$ -Komponente. Der Drehimpuls  $\mathbf{L}$  ist also quantenmechanisch nicht wie in der klassischen Mechanik durch ein Tripel von Eigenwerten festgelegt (Drehimpulsvektor). Er unterscheidet sich darin wesentlich vom Impuls  $\mathbf{p}$ .

<sup>15</sup>Das Coulomb-Potenzial besitzt sphärische Symmetrie, hängt also nur von  $r$  ab. Klassisch führt diese Isotropie des Potenzi als zur Erhaltung des Drehimpulses. In einer quantenmechanischen Betrachtung folgt: Ist der Drehimpuls erhalten, d.h. finden wir bei seiner wiederholten, experimentellen Bestimmung immer wieder denselben Messwert vor, so muss sich das System in einem der Eigenzustände des Drehimpulsoperators befinden.

### Eigenwerte von $\widehat{L}^2$ und $\widehat{L}_z$

Wir wenden uns jetzt dem Problem der Eigenwerte der Operatoren  $\widehat{L}^2$  und  $\widehat{L}_z$  zu. Wir haben gesehen, dass  $\widehat{L}^2$  und  $\widehat{L}_z$  mit dem Hamilton-Operator  $\widehat{H}$  vertauschbar sind. Demzufolge besitzen die drei Operatoren  $\widehat{L}^2$  und  $\widehat{L}_z$  und  $\widehat{H}$  das gleiche System von Eigenfunktionen. Ferner wissen wir, dass  $\widehat{L}^2$  bis auf den Faktor  $\hbar^2$  dem Winkelanteil Schrödinger-Gleichung (3.3.15) entspricht. Die Eigenfunktionen des Winkelanteils des Hamilton-Operators haben wir aber bereits ermittelt, es sind die Kugelflächenfunktionen. Durch Anwenden der Operatoren  $\widehat{L}^2$  und  $\widehat{L}_z$  auf die Eigenfunktionen des Hamilton-Operators  $\widehat{H}$  können wir deshalb die Eigenwerte  $L^2$  und  $L_z$  bestimmen.

Wenden wir  $\widehat{L}^2$  auf die Eigenfunktionen  $\Psi(r, \vartheta, \varphi) = R(r)Y_l^m(\vartheta, \varphi)$  an, so erhalten wir<sup>16</sup>

$$\begin{aligned}\widehat{L}^2\Psi &= \widehat{L}^2 R(r) \cdot Y_l^m(\vartheta, \varphi) = R(r) \cdot \widehat{L}^2 Y_l^m(\vartheta, \varphi) = L^2 R(r)Y_l^m(\vartheta, \varphi) = L^2 \Psi \\ &= R(r) \cdot l(l+1)\hbar^2 \cdot Y_l^m(\vartheta, \varphi)\end{aligned}\quad (3.3.54)$$

$$= l(l+1)\hbar^2 \Psi . \quad (3.3.55)$$

Hierbei haben wir ausgenutzt, dass  $\widehat{L}^2$  bis auf den Faktor  $\hbar^2$  dem Winkelanteil Schrödinger-Gleichung (3.3.15) entspricht. Der Erwartungswert für das Quadrat des Drehimpulses  $\mathbf{L}$  ist deshalb

$$\langle L^2 \rangle = \int \Psi^* \widehat{L}^2 \Psi dV = l(l+1)\hbar^2 \int \Psi^* \Psi dV = l(l+1)\hbar^2 , \quad (3.3.56)$$

weil für die normierten Funktionen  $\int \Psi^* \Psi dV = 1$  gilt. Die ganze Zahl  $l \geq 0$  heißt *Drehimpulsquantenzahl*. Für den Betrag des Drehimpulses erhalten wir

$$\langle |L| \rangle = \sqrt{l(l+1)} \hbar \quad l = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (3.3.57)$$

Wir haben bereits gesehen, dass eine Besonderheit des Drehimpulses von Quantenteilchen die Tatsache ist, dass nach der Festlegung des Betrages des Drehimpulsvektors nur noch eine Komponente des Drehimpulses bestimmt werden kann. Es ist allgemeine Konvention, hierfür die  $z$ -Komponente zu benutzen. Mit  $\Psi(r, \vartheta, \varphi) = R(r)\theta(\vartheta)\phi(\varphi)$  und  $\phi(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(im\varphi)$  erhalten wir

$$\begin{aligned}\widehat{L}_z\Psi &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} [R(r)\theta(\vartheta)\phi(\varphi)] = R(r)\theta(\vartheta) \cdot L_z \phi(\varphi) = L_z \Psi \\ &= -i\hbar R(r)\theta(\vartheta) \frac{\partial}{\partial \varphi} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(im\varphi) \\ &= m\hbar \Psi .\end{aligned}\quad (3.3.58)$$

Die Eigenwerte von  $L_z$  sind daher

<sup>16</sup>Der noch unbekannte Radialanteil  $R(r)$  braucht uns hier nicht zu stören, da  $\widehat{L}^2$  nur auf den Winkelanteil wirkt.

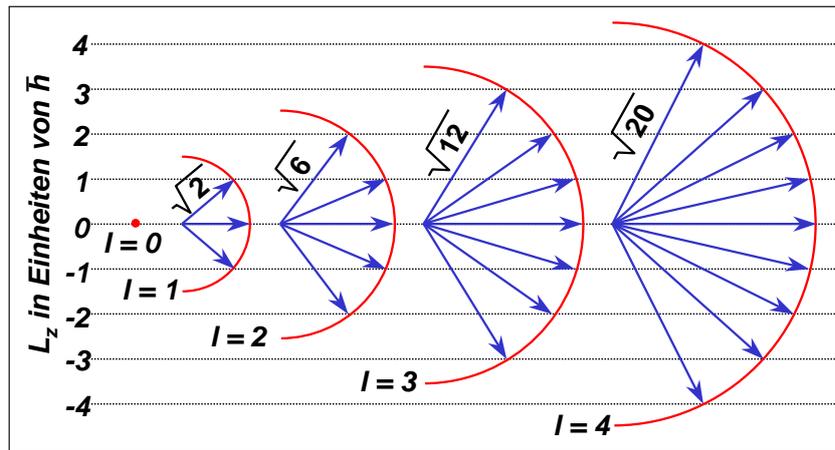


Abbildung 3.10: Mögliche Richtungen eines Drehimpulses mit definierter Komponente  $L_z$  und definiertem Betrag  $|L|$  für verschiedene Bahndrehimpulsquantenzahlen  $l$ .

$$\langle L_z \rangle = m \hbar \quad -l \leq m \leq +l, \quad (3.3.59)$$

wobei  $m = -l, -(l-1), \dots, +(l-1), l$  die *Orientierungsquantenzahl* ist, da sie den Winkel  $\vartheta$  zwischen  $\mathbf{L}$  und der  $z$ -Achse festlegt. Die  $z$ -Achse bezeichnet man dann als *Quantisierungsachse*. Abb. 3.10 zeigt die zulässigen Einstellungen von  $\mathbf{L}$  für verschiedene Drehimpulsquantenzahlen.

Wendet man die Operatoren  $L_x$  oder  $L_y$  an, so erhält man eine nicht zu  $Y_l^m$  proportionale Funktion. Somit sind  $L_x$  und  $L_y$  nicht gleichzeitig mit  $|L|$  und  $L_z$  scharf messbar, wie oben bereits anhand der Vertauschungsrelationen erläutert wurde. Man kann jedoch Eigenfunktionen zu  $L_x^2 + L_y^2 = L^2 - L_z^2$  bilden. Ihre Eigenwerte sind dann  $(m_x^2 + m_y^2)\hbar^2 = [l(l+1) - m^2]\hbar^2$ . Wir sehen also, dass  $\hat{L}^2$  und  $\hat{L}_z$  eine gemeinsames, vollständiges System von Eigenfunktionen besitzen. Ihre Eigenwerte lassen sich deshalb gleichzei-

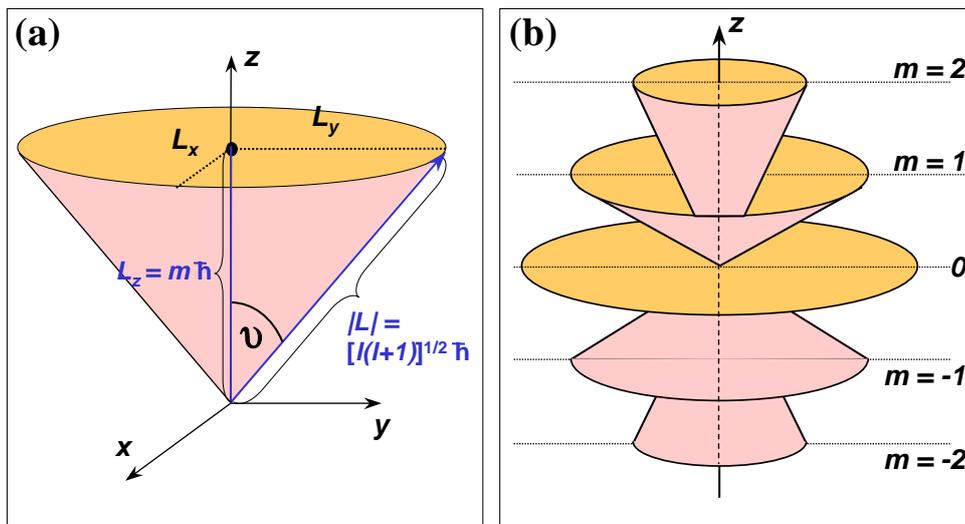


Abbildung 3.11: (a) Räumliche Einstellung eines Drehimpulses. (b) Einstellmöglichkeiten des Drehimpulses  $\mathbf{L}$  mit der Quantenzahl  $l = 2$ .  $L_x$  und  $L_y$  sind unbestimmbar, nachdem  $|L|$  und  $L_z$  festgelegt wurden und liegen auf Kegelmänteln.

tig scharf bestimmen.  $\hat{L}_x$  und  $\hat{L}_y$  haben dagegen keine gemeinsamen Eigenfunktionen mit  $\hat{L}^2$  und  $\hat{L}_z$ . Man kann deshalb nur ihre Quadratsumme gleichzeitig mit  $L^2$  und  $L_z$  bestimmen. Die Tatsache, dass  $L_x$  und  $L_y$  unbestimmbar sind, nachdem  $|L|$  und  $L_z$  festgelegt wurden, bedeutet anschaulich, dass  $\mathbf{L}$  auf einem Kegelmantel mit Öffnungswinkel  $2\vartheta$  um die  $z$ -Achse liegt, aber nicht genauer festgelegt werden kann (siehe Abb. 3.11 diskutiert). Die zulässigen Werte von  $m$  produzieren einen Satz konzentrischer Kegel um die positive und negative  $z$ -Achse. Während also in der klassischen Mechanik der Drehimpuls eines Teilchen, das sich in einem kugelsymmetrischen Potenzial bewegt, nach Betrag und Richtung zeitlich konstant ist, sagt die quantenmechanische Beschreibung, dass zwar der Betrag des Drehimpulses zeitlich konstant ist, dass aber von seinen drei Komponenten nur eine einen zeitlich konstanten Messwert besitzt.

Aus historischen Gründen bezeichnet man die Eigenfunktionen mit der Drehimpulsquantenzahl  $l = 0$  als  $s$ -Funktionen, diejenigen mit  $l = 1$  als  $p$ -Funktionen, diejenigen mit  $l = 2$  als  $d$ -Funktionen usw. (siehe Tabelle 3.3). Die Orientierungsquantenzahl läuft von  $-l$  bis  $+l$ , es gibt also zu jedem  $l$  genau  $(2l + 1)$  Funktionen, die alle Zustände gleicher Energie beschreiben, d.h. die Zustände mit Drehimpulsquantenzahl  $l$  sind  $(2l + 1)$ -fach entartet.

Zusammenfassend können wir zum Drehimpuls von Quantenobjekten folgendes festhalten:

- Die Drehimpulskomponenten  $L_x$ ,  $L_y$  und  $L_z$  von Quantenobjekten sind untereinander nicht verträgliche Observablen. Damit ist der Drehimpuls  $\mathbf{L}$  nicht scharf messbar.
- Jede der Drehimpulskomponenten und der Betrag des Drehimpulses sind miteinander verträgliche Observablen und damit prinzipiell gleichzeitig mit beliebiger Genauigkeit messbar. Es gilt

$$[\hat{L}_i, \hat{L}^2] = 0 \quad i = 1, 2, 3.$$

- In kugelsymmetrischen Potenzialen sind jede Drehimpulskomponente und die Gesamtenergie des Quantenobjekts miteinander verträgliche Observable und damit gleichzeitig mit beliebiger Genauigkeit messbar. Es gilt:

$$[\hat{H}, \hat{L}_i] = 0 \quad \text{und} \quad [\hat{H}, \hat{L}^2] = 0.$$

- Der Betrag  $|\mathbf{L}|$  des Bahndrehimpulses eines Hüllenelektrons und seine  $z$ -Komponente sind gequantelt:

$$|\mathbf{L}| = \sqrt{l(l+1)} \hbar \quad l = 0, 1, 2, 3, \dots$$

$$L_z = m\hbar \quad m = -l, -(l-1), \dots, +(l-1), +l.$$

### Drehimpuls und magnetisches Moment

Besitzt ein Quantenteilchen zusätzlich zum Drehimpuls  $\mathbf{L}$  eine Ladung  $q$ , so wird ein *magnetisches Dipolmoment* (siehe hierzu auch Abschnitt 4.6.1)<sup>17</sup>

<sup>17</sup>Nach den Gesetzen der klassischen Elektrodynamik ruft ein Kreisstrom  $I$  das magnetische Moment

$$\boldsymbol{\mu} = I r^2 \pi \hat{\omega}$$

oder, mit  $I = q/t$  und  $\omega = 2\pi/T = 2\pi\nu$ , das magnetische Moment

$$\boldsymbol{\mu} = \frac{q}{T} I r^2 \pi \hat{\omega} = \frac{q\omega r^2}{2} \hat{\omega}$$

$$\boldsymbol{\mu}_l = \frac{q}{2m} \mathbf{L} \quad (3.3.60)$$

erzeugt, wobei  $m$  die Teilchenmasse ist. Für ein Elektron mit  $q = -e$  und  $m = m_e$  erhalten wir

$$\boldsymbol{\mu}_l = -\frac{e}{2m_e} \mathbf{L} \quad (3.3.61)$$

Bei Übergang von der klassischen zur Quantenphysik bleiben die klassischen Gesetze in Operator-schreibweise erhalten. Dem magnetischen Bahnmoment  $\boldsymbol{\mu}$  eines Elektrons ist demzufolge der Operator

$$\hat{\boldsymbol{\mu}}_l = -\frac{e}{2m_e} \hat{\mathbf{L}} \quad (3.3.62)$$

zuzuordnen. Für die Eigenwerte von  $\hat{\boldsymbol{\mu}}_l^2$  und  $\hat{\mu}_{l,z}$  erhalten wir

$$\mu_l^2 \Psi = \left(\frac{-e}{2m_e}\right)^2 \hat{\mathbf{L}}^2 \Psi = \left(\frac{-e}{2m_e}\right)^2 l(l+1)\hbar^2 \Psi = g_l^2 \cdot \mu_B^2 \cdot l(l+1) \Psi \quad (3.3.63)$$

$$\mu_{l,z} \Psi = \left(\frac{-e}{2m_e}\right) L_z \Psi = \left(\frac{-e}{2m_e}\right) m\hbar \Psi = -g_l \cdot \mu_B \cdot m \Psi, \quad (3.3.64)$$

wobei  $\mu_B = e\hbar/2m_e$  das *Bohrsche Magneton* und  $g_l = 1$  der  $g$ -Faktor oder *Landé-Faktor* des Bahndrehimpulses ist.<sup>18</sup> Wir sehen, dass  $|\mu_{l,z}|$  ein ganzzahliges Vielfaches des Bohrschen Magnetons ist. Der Wert von  $|\mu_{l,z}|$  wird von  $m$  bestimmt, womit auch die häufig für  $m$  verwendete Benennung als *magnetische Quantenzahl* klar wird.

Da  $\boldsymbol{\mu}_l$  streng mit  $\mathbf{L}$  verkoppelt ist, können für Quantenteilchen keine Aussagen über die  $x$ - und  $y$ -Komponente des magnetischen Moment  $\boldsymbol{\mu}_l$  gemacht werden. Wir können uns hier ein wiederum anschauliches Bild für die Unbestimmtheit der  $x$ - und  $y$ -Komponente machen. Nehmen wir an, dass durch die  $z$ -Achse durch ein Magnetfeld  $\mathbf{B} = (0, 0, B_z)$  festgelegt sei. Klassisch gesehen präzediert dann das Moment  $\boldsymbol{\mu}_l$  um die  $z$ -Achse mit der Winkelgeschwindigkeit

hervor. Der Drehimpuls  $\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$  des Teilchens ergibt sich mit  $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$ ,  $\mathbf{v} = \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}$  und  $\mathbf{r} = r\hat{\mathbf{r}} \perp \mathbf{v}$  und unter Benutzung der Beziehung  $\mathbf{a} \times (\mathbf{b} \times \mathbf{c}) = (\mathbf{a} \cdot \mathbf{c})\mathbf{b} - (\mathbf{a} \cdot \mathbf{b})\mathbf{c}$  zu

$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \times m\mathbf{v} = mr^2\hat{\mathbf{r}} \times (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}) = m\mathbf{r}^2\boldsymbol{\omega}\hat{\boldsymbol{\omega}},$$

woraus mit  $\boldsymbol{\mu} = \frac{q\omega r^2}{2}\hat{\boldsymbol{\omega}}$  der Zusammenhang

$$\boldsymbol{\mu}_l = \frac{q}{2m} \mathbf{L}$$

folgt.

<sup>18</sup>Da der Landé-Faktor des Bahndrehimpulses eins ist, könnte man ihn eigentlich weglassen. Wir benutzen trotzdem in den Gleichungen  $g_l$ , um die Analogie zum Spin aufzuzeigen, wo  $g_s \simeq 2$  ist.

$$\omega_L = \frac{gl\mu_B B_z}{\hbar} \quad (3.3.65)$$

um die  $z$ -Achse, wodurch die  $x$ - und  $y$ -Komponente des Moments nicht stationär sind. Die Frequenz  $\omega_L$  ist die *Larmor-Frequenz*. Wichtig ist, dass  $\omega_L$  in Richtung von  $B_z$  zeigt und unabhängig von der Orientierung von  $\mathbf{L}$ , da  $m$  nicht in (3.3.65) enthalten ist.

Das eben verwendete klassische Bild ist zwar nützlich für die Anschauung, allerdings nicht ganz richtig, weshalb Vorsicht bei seiner Verwendung geboten ist. Die Unbestimmtheit liegt primär bei  $\mathbf{L}$  und gilt auch im Grenzfall  $B \rightarrow 0$  und ebenso für  $q = 0$  vor. Es handelt sich um einen Quanteneffekt ohne klassisches Analogon.

Eine ähnliche Betrachtung wie für den Bahndrehimpuls  $\mathbf{L}$  kann auch für den Spin  $\mathbf{S}$  eines Teilchens gemacht werden. Da wir bisher aber den Spin noch nicht eingeführt haben, werden wir diese Diskussion in Abschnitt 3.4 nachholen.

### 3.3.5 Die Radialabhängigkeit

Wir haben in den letzten Abschnitten gesehen, dass die Kugelflächenfunktionen der abseparierte Azimutal- und Polaranteil der Lösungsfunktionen der Schrödinger-Gleichung sind, die für beliebige kugelsymmetrische Potentiale die Winkelanteile  $Y_l^m$  der Wellenfunktion  $\Psi(r, \vartheta, \varphi) = R(r) \cdot Y_l^m(\vartheta, \varphi)$  angeben. Der Radialanteil  $R(r)$  hängt von der speziellen  $r$ -Abhängigkeit des kugelsymmetrischen Potentials ab. Wir werden diesen jetzt für das Coulomb-Potenzial ableiten und die Energieeigenwerte bestimmen.

Mit dem Ansatz  $\Psi(r, \vartheta, \varphi) = R(r) \cdot Y_l^m(\vartheta, \varphi)$  lässt sich der Radialanteil nach dem bewährten Schema abseparieren. Durch Einsetzen des Ansatzes in die Schrödinger-Gleichung (3.3.15) erhalten wir

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] R(r) = E R(r) . \quad (3.3.66)$$

Diese Gleichung schreiben wir um in die Form

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} + \left( \frac{2\mu}{\hbar^2} \left[ E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) R = 0 , \quad (3.3.67)$$

wobei wir die partiellen Ableitungen durch totale Ableitungen ersetzt haben, da die radiale Funktion  $R$  nur noch von  $r$  abhängt. Die ganze Zahl  $l$  gibt den Drehimpuls des Teilchens in Bezug auf den Nullpunkt  $r = 0$  des Relativkoordinatensystems an, der im Atomkern liegt.

Um die Gleichung zu lösen, betrachten wir zuerst den asymptotischen Grenzfall sehr großer Abstände, d.h.  $r \rightarrow \infty$ . Um überhaupt normierbar zu sein, muss die Radialfunktion stärker als  $1/r$  abfallen.<sup>19</sup> Wir machen deshalb den Ansatz

<sup>19</sup>Normierbar heißt, dass das Integral  $\int |R(r)|^2 r^2 dr$  existiert. Da der Phasenraum mit  $r^2$  ansteigt, muss  $R(r)$  stärker als  $1/r$  abfallen.

$$R(r) = \frac{f(r)}{r} . \quad (3.3.68)$$

Einsetzen in (3.3.67) ergibt

$$\frac{d^2 f}{dr^2} + \left( \frac{2\mu}{\hbar^2} \left[ E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) f = 0 . \quad (3.3.69)$$

Für  $r \rightarrow \infty$  dürfen wir alle Terme in der runden Klammer, die negative Potenzen von  $r$  enthalten, gegenüber dem konstanten Glied vernachlässigen und erhalten somit

$$\frac{d^2 f}{dr^2} + \left( \frac{2\mu}{\hbar^2} E \right) f = 0 . \quad (3.3.70)$$

Die Lösungen dieser Gleichung schreiben sich als

$$f(r \rightarrow \infty) = A_+ \exp(ikr) + A_- \exp(-ikr) . \quad (3.3.71)$$

mit

$$k = \sqrt{\frac{2\mu E}{\hbar^2}} . \quad (3.3.72)$$

Falls  $E > 0$ , ist  $k$  eine reelle Zahl, und wir erhalten für  $R(r) = f(r)/r$  wie in der Optik auslaufende und einlaufende harmonische Kugelwellen. Die auslaufenden Wellen entsprechen Elektronen, die am Kern gestreut werden (siehe Abb. 3.12).

Wir interessieren uns hier allerdings nur für gebundene Zustände, d.h. für Zustände mit  $E < 0$ . In diesem Fall ist  $k$  komplex und wir haben es im asymptotischen Bereich mit exponentiell abfallenden bzw. ansteigenden Wellenfunktionen zu tun:

$$f(r \rightarrow \infty) = B_+ \exp(+\kappa r) + B_- \exp(-\kappa r) . \quad (3.3.73)$$

mit

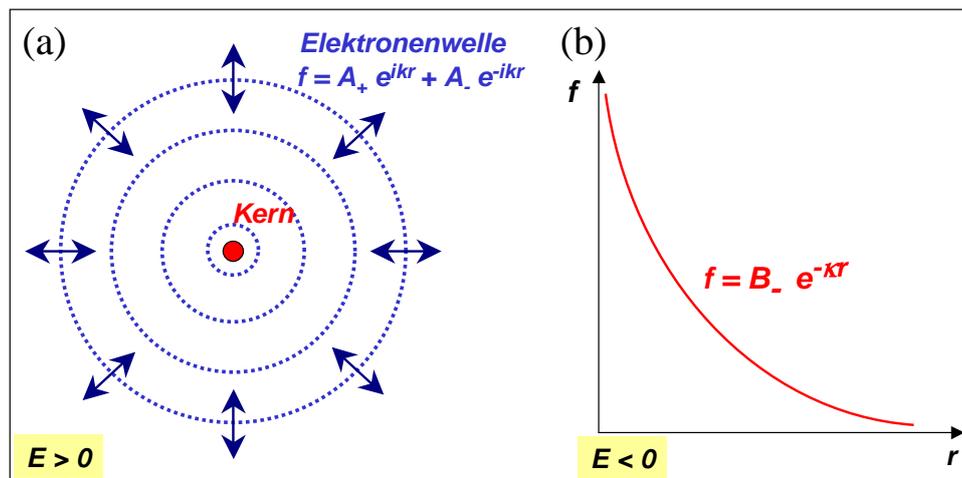


Abbildung 3.12: (a) Ein- und auslaufende Kugelwellen eines Elektrons im kugelsymmetrischen Potenzial mit positiver Gesamtenergie  $E > 0$ . (b) Exponentiell abklingende Amplitude der Wellenfunktion des Elektrons bei  $E < 0$ .

$$\kappa = \sqrt{-\frac{2\mu E}{\hbar^2}} = ik \quad \text{für } E < 0 . \quad (3.3.74)$$

Dabei muss wegen der Forderung nach Normierbarkeit  $B_+ = 0$  sein. Die gesuchten Lösungen sind also von der Form

$$R(r) = c(r) \exp(-\kappa r) , \quad (3.3.75)$$

wobei der Exponentialterm das Verhalten für große  $r$  dominiert.

Durch Einsetzen in Gleichung (3.3.67) führt uns dieser Ansatz auf die Differentialgleichung

$$\frac{d^2 c}{dr^2} + 2 \left( \frac{1}{r} - \kappa \right) \frac{dc}{dr} + \left[ \frac{2a - 2\kappa}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] c = 0 , \quad (3.3.76)$$

wobei die Abkürzung

$$a = \frac{\mu Z e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar^2} \quad (3.3.77)$$

verwendet wurde.<sup>20</sup>

<sup>20</sup>Für  $Z = 1$  entspricht wegen  $\mu \simeq m_e$  die Größe  $1/a$  dem Bohrschen Radius  $a_B$ .

Gleichung (3.3.76) kann mit einem Potenzreihenansatz der Form

$$c(r) = \sum_j b_j \cdot r^j \quad (3.3.78)$$

gelöst werden. Setzt man diesen Ansatz in (3.3.76) ein, so erhält man durch Koeffizientenvergleich die Rekursionsformel

$$b_j = 2b_{j-1} \frac{\kappa \cdot j - a}{j(j+1) - l(l+1)} . \quad (3.3.79)$$

Soll  $R(r)$  für alle Werte von  $r$ , das heißt auch für  $r \rightarrow \infty$ , endlich sein, so darf die Potenzreihe (3.3.78) nur endlich viele Glieder haben, weil dann  $R(r) = c(r) \exp(-\kappa r)$  für  $r \rightarrow \infty$  gegen Null strebt und damit  $R(r)$  normierbar bleibt.<sup>21</sup>

Für die ganze Zahl  $n$  sei  $b_{n-1}$  der letzte von Null verschiedene Koeffizient in (3.3.78). Wir erhalten damit die Bedingung

$$j < n . \quad (3.3.80)$$

Dann folgt aus (3.3.79) für  $b_n = 0$  die Beziehung

$$a = n \cdot \kappa . \quad (3.3.81)$$

Wegen  $\kappa = \sqrt{-\frac{2\mu E}{\hbar^2}} = a/n$  ergibt dies für die möglichen Energiewerte:

$$\begin{aligned} E_n &= -\frac{a^2 \hbar^2}{2\mu n^2} = -\frac{\mu Z^2 e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 2\hbar^2 n^2} \\ &= -E_H \frac{Z^2}{n^2} \end{aligned} \quad (3.3.82)$$

mit der Rydberg-Energie des Wasserstoffatoms

$$E_H = hcR_H = \frac{\mu e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 2\hbar^2} . \quad (3.3.83)$$

<sup>21</sup>Es gilt  $\lim_{x \rightarrow \infty} x^n e^{-x} \rightarrow 0$  für endliches  $n$ .

$n$	$l$	Bezeichnung	Schale	$R_{n,l}(r)$
1	0	1s	$K$	$2N e^{-x}$
2	0	2s	$L$	$2N e^{-x} (1-x)$
	1	2p		$\frac{2}{\sqrt{3}} N e^{-x} x$
3	0	3s	$M$	$2N e^{-x} (1-2x+\frac{2x^2}{3})$
	1	3p		$\frac{2}{3} \sqrt{2} N e^{-x} x(2-x)$
	2	3d		$\frac{4}{3\sqrt{10}} N e^{-x} x^2$
4	0	4s	$N$	$2N e^{-x} (1-3x+2x^2-\frac{x^3}{3})$
	1	4p		$2\sqrt{\frac{5}{3}} N e^{-x} x(1-x+\frac{x^2}{5})$
	2	4d		$2\sqrt{\frac{1}{5}} N e^{-x} x^2(1-\frac{x}{3})$
	3	4f		$\frac{2}{3\sqrt{35}} N e^{-x} x^3$

Tabelle 3.4: Die normierten radialen Eigenfunktionen  $R_{n,l}(r)$  (Laguerre-Polynome) für ein Elektron im Coulomb-Potenzial. Abkürzungen:  $N = (Z/na_B)^{3/2}$ ,  $x = Zr/na_B$ ,  $a_B = 4\pi\epsilon_0\hbar^2/\mu e^2$ .

Verwendet man statt der reduzierten Masse  $\mu$  die Elektronenmasse  $m_e$ , so lautet der Ausdruck für die Rydberg-Energie (vergleiche hierzu (3.2.9))

$$E_\infty = hcR_\infty = \frac{m_e e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 2\hbar^2} = \frac{\hbar^2}{2m_e a_B^2}, \quad (3.3.84)$$

wobei wir den Bohrschen Radius  $a_B = 4\pi\epsilon_0\hbar^2/m_e e^2$  verwendet haben.

Aufgrund der Mitbewegung des Kerns weichen  $E_H$  und  $E_\infty$  in der vierten Stelle voneinander ab. Abgesehen von dieser kleinen Abweichung erhalten wir also das folgende wichtige Ergebnis:

Die quantenmechanische Berechnung des Einelektronensystems mit Hilfe der stationären Schrödinger-Gleichung ergibt die gleichen Energiewerte wie das Bohrsche Atommodell.

Wir werden später allerdings sehen, dass bei sehr guter spektraler Auflösung die Energiezustände des Wasserstoffs (als Prototyp des Einelektronensystems) eine Unterstruktur (*Feinstruktur*) besitzen.

Aus der oberen Grenze  $j < n$  für den Summationsindex  $j$  in (3.3.78) folgt auch eine Begrenzung für die Bahndrehimpulsquantenzahl  $l$ , die aufgrund unserer bisherigen Diskussion beliebige ganzzahlige Werte  $l = 0, 1, 2, \dots$  annehmen könnte. Für die erlaubten Werte  $j < n$  würde jedoch der Nenner in (3.3.79) für  $j = l$  Null werden und damit der Koeffizient  $b_j = \infty$ . Daraus folgt, dass in (3.3.79) alle Glieder  $b_j$  mit  $j < l$  Null sein müssen, damit die Funktion  $c(r)$  endlich bleibt.

Der Koeffizient  $b_{j=l}$  kann gemäß (3.3.79) endlich bleiben, weil  $b_{j-1} = 0$ . Wir erhalten somit insgesamt die Bedingung

$$n-1 \geq j \geq l. \quad (3.3.85)$$

Demzufolge ist

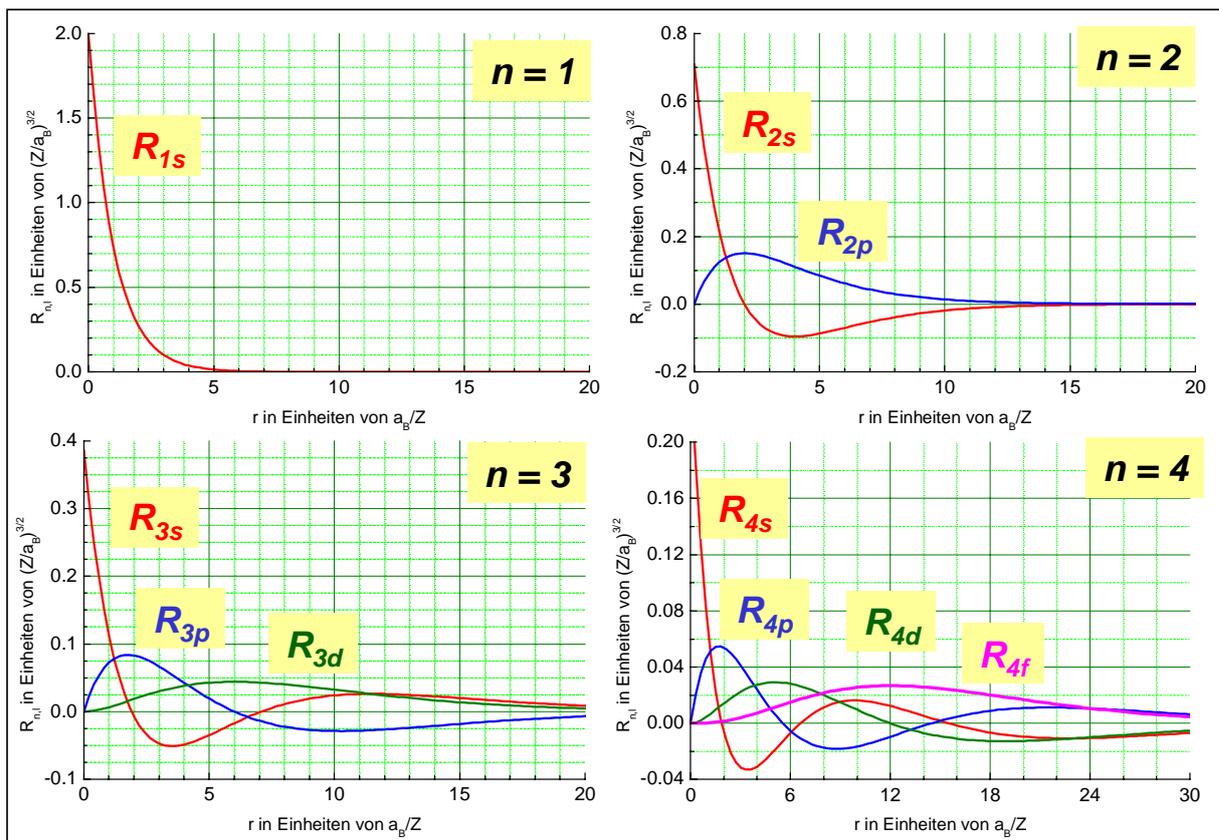


Abbildung 3.13: Darstellung der Radialfunktionen  $R_{n,l}(r)$  für die Hauptquantenzahlen  $n = 1, 2, 3$ .

$$R(r) = \sum_{j=l}^{n-1} b_j r^j \exp(-\kappa r) \quad (3.3.86)$$

und für die Bahndrehimpulsquantenzahl gilt

$$l \leq n-1 \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (3.3.87)$$

Mit Hilfe der Rekursionsformel (3.3.79) lassen sich die Funktionen  $c(r)$  und damit auch die Radialfunktionen  $R(r) = c(r) \exp(-\kappa r)$  sukzessive berechnen. In Tabelle 3.4 sind die Radialfunktionen für die tiefsten Werte von  $n$  und  $l$  zusammengestellt. Eine graphische Darstellung der Radialwellenfunktionen ist in Abb. 3.13 gegeben.

Die Funktionen  $R_{n,l}(r)$  hängen wegen  $j < n$  und der Rekursionsformel (3.3.79) von den ganzen Zahlen  $n$  und  $l$  ab. Die Zahl  $n$  wird *Hauptquantenzahl* und die Zahl  $l$  *Bahndrehimpulsquantenzahl* genannt. Aus (3.3.87) folgt, dass für  $n = 1$  nur  $l = 0$  zulässig ist. Das Einelektronensystem besitzt also im Grundzustand keinen Bahndrehimpuls. Dies ist klassisch nicht verständlich. Es ist üblich, den Wert der Bahndrehimpulsquantenzahl  $l = 1, 2, 3, 4, 5, \dots$  mit Buchstabensymbolen  $s, p, d, f, g, \dots$  zu charakterisieren (siehe Tabelle 3.4).

Da die Elektronenenergie im Einelektronensystem, zumindest in der hier gemachten Näherung, dass allein die Coulomb-Wechselwirkung mit dem Kern existiert, nur von der Hauptquantenzahl  $n$  abhängt,

$n$	$l$	$m$	Wellenfunktionen $\Psi_{n,l,m}(r, \vartheta, \varphi)$
1	0	0	$\frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_B}\right)^{3/2} e^{-Zr/a_B}$
2	0	0	$\frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_B}\right)^{3/2} \left(2 - \frac{Zr}{a_B}\right) e^{-Zr/2a_B}$
2	1	0	$\frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_B}\right)^{3/2} \frac{Zr}{a_B} e^{-Zr/2a_B} \cos \vartheta$
2	1	$\pm 1$	$\frac{1}{8\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_B}\right)^{3/2} \frac{Zr}{a_B} e^{-Zr/2a_B} \sin \vartheta e^{\pm i\varphi}$
3	0	0	$\frac{1}{81\sqrt{3\pi}} \left(\frac{Z}{a_B}\right)^{3/2} \left(27 - 18\frac{Zr}{a_B} + 2\frac{Z^2 r^2}{a_B^2}\right) e^{-Zr/3a_B}$
3	1	0	$\frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_B}\right)^{3/2} \left(6 - \frac{Zr}{a_B}\right) \frac{Zr}{a_B} e^{-Zr/3a_B} \cos \vartheta$
3	1	$\pm 1$	$\frac{1}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_B}\right)^{3/2} \left(6 - \frac{Zr}{a_B}\right) \frac{Zr}{a_B} e^{-Zr/3a_B} \sin \vartheta e^{\pm i\varphi}$
3	2	0	$\frac{1}{81\sqrt{6\pi}} \left(\frac{Z}{a_B}\right)^{3/2} \frac{Z^2 r^2}{a_B^2} e^{-Zr/3a_B} (3 \cos^2 \vartheta - 1)$
3	2	$\pm 1$	$\frac{1}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_B}\right)^{3/2} \frac{Z^2 r^2}{a_B^2} e^{-Zr/3a_B} \sin \vartheta \cos \vartheta e^{\pm i\varphi}$
3	2	$\pm 2$	$\frac{1}{162\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_B}\right)^{3/2} \frac{Z^2 r^2}{a_B^2} e^{-Zr/3a_B} \sin^2 \vartheta e^{\pm i2\varphi}$

Tabelle 3.5: Die normierten Eigenfunktionen eines Elektrons im Coulombpotenzial  $V(r) = -Ze^2/4\pi\epsilon_0 r$ ,  $a_B$  ist der Bohrsche Radius.

besetzen alle Elektronenzustände mit identischem  $n$  dasselbe Energieniveau. Man fasst diese Elektronenzustände zu einer *Schale*<sup>22</sup> zusammen und spricht dann (in alphabetischer Reihenfolge) von der  $K$ ,  $L$ ,  $M$ , ... Schale entsprechend der Hauptquantenzahl  $n = 1, 2, 3, \dots$  (siehe Tabelle 3.4).

### 3.3.6 Quantenzahlen

Die in den vorangegangenen Abschnitten abgeleiteten Wellenfunktionen

$$\Psi(r, \vartheta, \varphi) = R_{n,l}(r) \cdot Y_{l,m}(\vartheta, \varphi) \quad (3.3.88)$$

werden auch *Orbitale* genannt. Sie sind in Tabelle 3.5 zusammengestellt. Man sieht, dass alle  $s$ -Zustände mit  $l = 0$  eine kugelsymmetrische Wellenfunktion und deshalb eine kugelsymmetrische Wahrscheinlichkeitsverteilung haben.

Die Wellenfunktionen werden durch die drei Zahlen  $n, l, m$  eindeutig bestimmt. Diese Zahlen werden als *Quantenzahlen* bezeichnet, da sie die quantenmechanische Zustandsfunktion eindeutig festlegen. Wir haben also folgende drei Quantenzahlen zur Charakterisierung der Wellenfunktionen:

- *Hauptquantenzahl*  $n$ ,
- *Bahndrehimpulsquantenzahl*  $l$  und
- *Orientierungsquantenzahl* oder *magnetische Quantenzahl*  $m$ .

<sup>22</sup>Sind alle möglichen Zustände für eine Hauptquantenzahl besetzt, so ergibt die Summation der Aufenthaltswahrscheinlichkeiten eine Kugelverteilung, weshalb man von einer Elektronenschale sprechen kann.

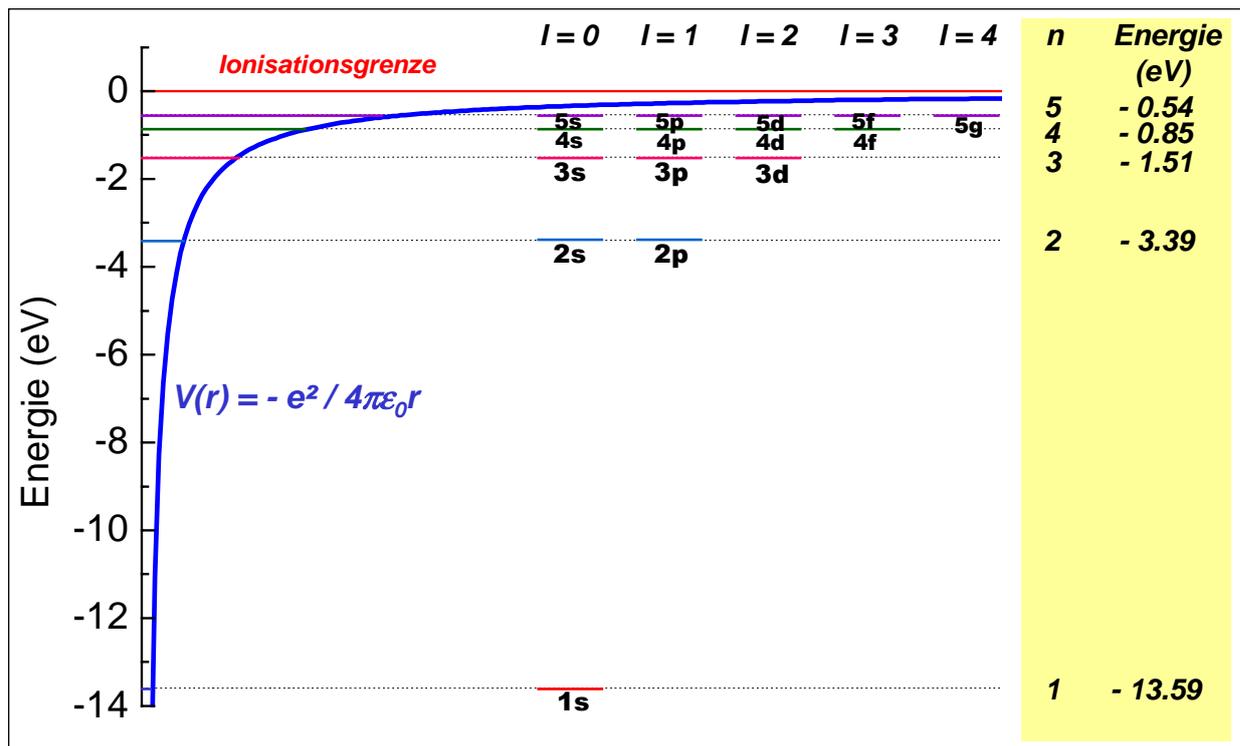


Abbildung 3.14: Termschema des Wasserstoffatoms mit den Energieeigenwerten entsprechend (3.3.82).

Da  $|\Psi(r, \vartheta, \varphi)|^2$  die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons angibt, ist also auch die räumliche Verteilung der Elektronenaufenthaltswahrscheinlichkeit eindeutig durch die drei Quantenzahlen bestimmt.

In Abb. 3.15 ist  $|\Psi(r, \vartheta, \varphi)|^2$  für einige Quantenzahlen gezeigt. Zur Bezeichnung der Quantenzustände des Elektrons verwendet man statt der Zahlen häufig auch Buchstaben, wobei

$$\begin{aligned}
 l = 0, 1, 2, 3, 4, \dots & \Leftrightarrow s, p, d, f, g, \dots \\
 |m| = 0, 1, 2, 3, 4, \dots & \Leftrightarrow \sigma, \pi, \delta, \varphi, \gamma, \dots
 \end{aligned}$$

Entsprechend dieser Konvention bezeichnet man z.B. einen Zustand mit  $n = 2$ ,  $l = 1$  und  $m = 0$  als  $2p\sigma$ -Zustand.

Da nach (3.3.82) die Energie eines Elektronenzustands nur von der Hauptquantenzahl  $n$  abhängt, nicht aber von den Quantenzahlen  $l$  und  $m$ , gibt es zu jeder Quantenzahl  $l$  wegen  $-l \leq m \leq +l$  genau  $(2l + 1)$  energetisch entartete Zustände. Die Gesamtzahl der möglichen Zustände für eine gegebene Hauptquantenzahl  $n$  ist gegeben durch

$$h = \sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = n^2 . \quad (3.3.89)$$

Es gibt also zu jedem Energiewert  $E_n$  genau  $h = n^2$  Eigenzustände, die zueinander orthogonal sind. Die Energie  $E_n$  ist also  $n^2$ -fach entartet. Wir werden später noch sehen, dass sich diese Entartung bei

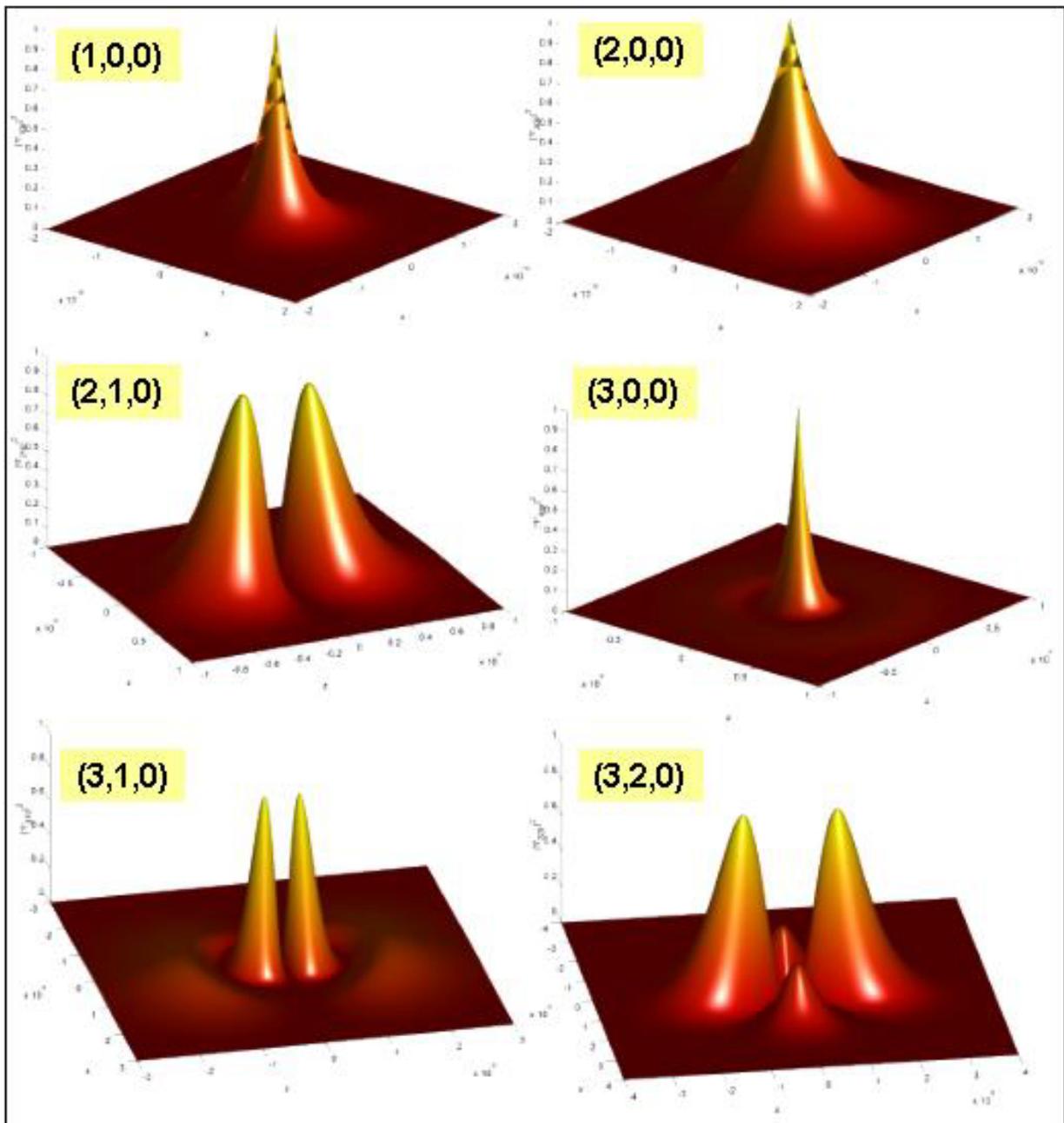


Abbildung 3.15: Schnitt durch die räumliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons in einem Ein-elektronenatom für verschiedene Quantenzahlen  $(n, l, m)$ .

Berücksichtigung des Elektronenspins auf das Doppelte erhöht. Äußere Störungen (z.B. Magnetfeld) führen zu einer mehr oder minder starken Aufhebung dieser Entartung. Dies wird das Thema der folgenden Kapitel sein.

In Abb. 3.14 ist das Termschema des Wasserstoffs entsprechend der Energieeigenwerte (3.3.82) und den Quantenzahlen  $n$  und  $l$  dargestellt. Wegen der Bedingung  $l < n$  kann der energetisch tiefste Zustand des Elektrons mit  $n = 1$  nur einen  $(l = 0, m = 0)$ -Zustand haben, während die Zustände mit höherem  $n$  verschiedene Drehimpulszustände haben können.

Die in Abb. 3.15 gezeigten Absolutquadrate der Wellenfunktionen und die in Tabelle 3.5 zusammengestellten Funktionen zeigen, dass die Radialfunktion  $(n - l - 1)$  Nullstellen aufweist, was sich in  $(n - l - 1)$

Knoten von  $R_{n,l}(r)$  niederschlägt. Wie beim eindimensionalen Kastenpotential (siehe Physik III) finden wir also auch hier einen Zusammenhang zwischen der Hauptquantenzahl  $n$  und der Topologie der Wellenfunktion. In den Radialfunktionen  $R_{n,l}(r)$  tritt ferner die normierte Variable  $r/a_B$  auf. Der Bohrsche Radius  $a_B$  stellt also eine intrinsische Längenskala des Systems dar.

### 3.3.7 Aufenthaltswahrscheinlichkeiten

Wir haben bereits gesehen, dass die Wahrscheinlichkeit, das Elektron am Ort  $\mathbf{r}$  aufzufinden, durch das Betragsquadrat der Wellenfunktion  $|\Psi_{n,l,m}|^2$  gegeben ist. Die Wahrscheinlichkeit, das Elektron des Einelektronenatoms im Volumenelement  $dV = dx dy dz$  an der Stelle  $(x, y, z)$  zu finden ist

$$dP(x, y, z) = |\Psi_{n,l,m}|^2 dV = |R_{n,l}|^2 \cdot |Y_{l,m}|^2 dV . \quad (3.3.90)$$

Wir erkennen aus Tabelle 3.5, dass für den  $1s$ -Zustand, das heißt den Grundzustand des Einelektronenatoms, eine kugelsymmetrische Aufenthaltswahrscheinlichkeit vorliegt, die am Kernort ( $r = 0$ ) ein Maximum hat. Im Gegensatz zum Bohrschen Atommodell ist also keine bestimmte Bahnebene ausgezeichnet. Ferner besitzt dieser Zustand wegen  $l = 0$  keinen Drehimpuls. Dies steht klar im Gegensatz zum Bohrschen Atommodell, bei dem das Elektron im Grundzustand einen endlichen Drehimpuls  $|\mathbf{L}| = \hbar$  hatte und ferner auf einer Kreisbahn mit Radius  $r = a_B$  um den Kern lief.

Im Abschnitt 3.3.3 hatten wir uns schon mit dem Winkelanteil der Wellenfunktion auseinandergesetzt. Die entsprechenden Kugelflächenfunktionen  $Y_{l,m}(\vartheta, \varphi)$  waren so normiert, dass die Integration über den vollen Raumwinkel eins ergab. Sie können daher bei der Betrachtung der radialen Abhängigkeit der Aufenthaltswahrscheinlichkeiten ignoriert werden. Wollen wir wissen, wie groß die Wahrscheinlichkeit dafür ist, das Elektron in einem bestimmten Abstand zwischen  $r$  und  $r + dr$  vom Kern aufzufinden, so müssen wir die Größe

$$W(r) dr = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} |\Psi_{n,l,m}(r, \vartheta, \varphi)|^2 r^2 dr \sin \vartheta d\vartheta d\varphi = r^2 R_{n,l}^2(r) dr \quad (3.3.91)$$

Die Wahrscheinlichkeit  $W(r) = r^2 R_{n,l}^2(r)$  nennen wir *radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeit*. Sie unterscheidet sich, wie in Abb. 3.16 zu sehen ist, wesentlich von der Wellenfunktion  $R_{n,l}(r)$ .<sup>23</sup> So ist für den  $1s$ -Zustand die Wellenfunktion  $R_{n,l}(r)$  am Ursprung zwar endlich und fällt von dort mit zunehmendem  $r$  exponentiell ab, die radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeit  $r^2 R_{n,l}(r)$  steigt hingegen von Null auf einen maximalen Wert bei  $r_{\max}$  an, um dann von dort für  $r \rightarrow \infty$  auf Null abzufallen.

Es lässt sich einfach zeigen, dass für den  $1s$ -Zustand die radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeit ein Maximum bei  $r_{\max} = a_B/Z$  hat. Für das Wasserstoffatom ( $Z = 1$ ) erhält man also die maximale radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei dem Bohrschen Radius  $a_B$ . Allerdings besteht wegen  $|\mathbf{L}| = 0$  ein wesentlicher Unterschied zum Bohrschen Modell: Wenn man ein klassisches Modell der Bewegung des Elektrons im  $1s$ -Zustand verwenden will, müsste man statt der Kreisbahn im Bohrschen Modell eine

<sup>23</sup>Der Grund dafür ist die Veränderung des Phasenraums mit  $r$ . Unter Phasenraum verstehen wir das Volumen der zwischen  $r$  und  $r + dr$  liegenden Kugelschale. Das Volumen geht für  $r \rightarrow 0$  gegen Null.

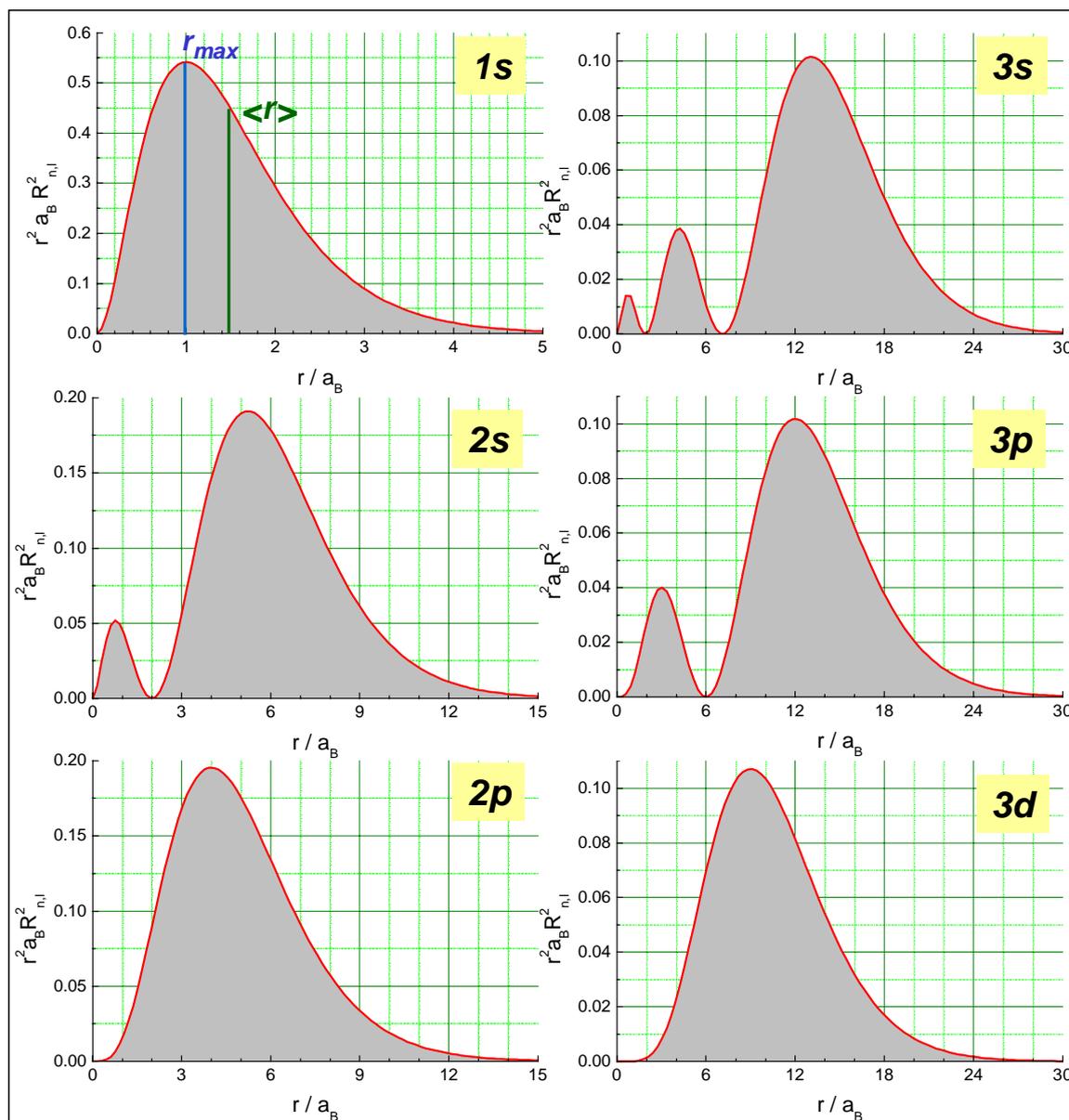


Abbildung 3.16: Radialer Verlauf der radialen Aufenthaltswahrscheinlichkeiten des Elektrons für einige Zustände des Wasserstoffatoms (man beachte die unterschiedlichen Skalen).

lineare Schwingung durch den Kern annehmen. Die Richtung dieser Schwingung ist allerdings aufgrund der Kugelsymmetrie nicht festgelegt, sondern statistisch gleichmäßig verteilt.

Der Erwartungswert  $\langle r \rangle = \int_0^\infty r R_{n,l}^2(r) r^2 dr$  für den mittleren Abstand des Elektrons vom Kern ist die quantenmechanische Größe, die dem Bohrschen Radius entspricht. Er ergibt sich für den Grundzustand des Wasserstoffatoms mit der 1s-Wellenfunktion aus Tabelle 3.5 zu

$$\langle r \rangle = \int_{r=0}^{\infty} \frac{r}{\pi a_B^3} 4\pi r^2 e^{-2r/a_B} dr = \frac{3}{2} a_B . \tag{3.3.92}$$

Der quantenmechanische Erwartungswert stimmt also nicht ganz mit dem Bohrschen Radius überein.

In Abb. 3.16 sind die Funktionen  $r^2 a_B |R_{n,l}(r)|^2$  gegen  $r/a_B$  für einige Zustände aufgetragen. Die Funktionen sind so normiert, dass die Fläche unter den Kurven jeweils 1 ergibt. Wir sehen, dass sich die Elektronen für einen bestimmten Zustand  $n, l$  jeweils vorzugsweise in einem bestimmten radialen Bereich aufhalten. Das Bild der Bohrschen Bahnen ist deshalb sicherlich nicht ganz falsch, aber die typische Ortsunschärfe von Quantenteilchen macht sich ebenfalls deutlich bemerkbar.

Es ist interessant, die Wahrscheinlichkeiten  $W_{n,l}(r \leq a_B)$ , das Elektron innerhalb des Bohrschen Radius zu finden, für verschiedene Zustände zu berechnen. Für den  $1s$ -Zustand erhält man  $W_{1,0}(r \leq a_B) = 0.32$ , für den  $2s$ -Zustand  $W_{2,0}(r \leq a_B) = 0.034$  und für den  $2p$ -Zustand nur  $W_{2,1}(r \leq a_B) = 0.0037$ .

### 3.4 Der Elektronenspin

Die Schrödinger-Gleichung beschreibt, wie schon mehrfach erwähnt wurde, nicht das Spinverhalten des Elektrons. Deshalb müssen wir die Eigenfunktionen  $\Psi_{n,l,m}$ , die wir durch Lösen der Schrödinger-Gleichung erhalten haben, "künstlich" um eine Spinkomponente erweitern, um zu einer vollen Beschreibung der Elektronenzustände zu gelangen.

#### 3.4.1 Experimentelle Fakten

**Otto Stern**<sup>24</sup> und **Walter Gerlach**<sup>25</sup> führten 1921 das nach ihnen benannte *Stern-Gerlach-Experiment* durch (vergleiche Physik III). Dieses Experiment zeigte klar, dass Elektronen außer ihrer Ladung  $-e$  und ihrer Ruhemasse  $m_0$  noch eine weitere Eigenschaft besitzen müssen, die wir Elektronenspin nennen. **Samuel A. Goudsmit** (1902-1978) und **George E. Uhlenbeck** (1900-??) stellten 1925 die Hypothese auf, dass freie Elektronen einen Eigendrehimpuls besitzen, den sie *Elektronenspin*  $\mathbf{S}$  nannten. Im Stern-Gerlach Experiment wurden nur zwei mögliche Einstellungen der  $z$ -Komponente des Spins gefunden. Wir können den Spin freier Elektronen also mit der Spinquantenzahl  $s = 1/2$  beschreiben. Etwas lax sagt man meist, dass Elektronen den Spin  $1/2$  besitzen.

Es ist nun naheliegend, für den Betrag  $|\mathbf{S}|$  des Spins und seine Komponente  $S_z$  analoge Beziehungen wie für  $\mathbf{L}$  und  $L_z$  anzunehmen (vergleiche (3.3.57) und (3.3.59)):

$$|\mathbf{S}| = \sqrt{s(s+1)} \hbar = \sqrt{3/4} \hbar \quad (3.4.1)$$

$$S_z = m_s \hbar = \pm \frac{\hbar}{2} . \quad (3.4.2)$$

Die Zahlen  $s$  und  $m_s$  sind dabei als neue Quantenzahlen aufzufassen. Die Spineigenschaft des Elektrons bleibt bei dessen Bindung an den Atomkern erhalten.

In Abschnitt 3.3.4 haben wir das zum Bahndrehimpuls  $\mathbf{L}$  gehörende magnetische Bahnmoment  $\boldsymbol{\mu}_l$  aus einem klassischen Analogon abgeleitet. Alle Versuche, durch ein ähnliches Vorgehen eine entsprechende Beziehung zwischen  $\mathbf{S}$  und  $\boldsymbol{\mu}_s$  zu erhalten, schlagen allerdings fehl. Der Spin ist nämlich eine drehimpulsartige, rein mikroskopische Größe, die kein klassisches Analogon besitzt.

In Analogie zu der Beziehung zwischen  $\mathbf{L}$  und  $\boldsymbol{\mu}_l$  ordnen wir dem Spin des Elektrons ein magnetisches Moment, das *Spinmoment*  $\boldsymbol{\mu}_s$  zu (vergleiche Physik III)

$$\boldsymbol{\mu}_s = -g_s \mu_B \frac{\mathbf{S}}{\hbar} . \quad (3.4.3)$$

wobei

$$\mu_B = 9.274\,008\,99(37) \times 10^{-24} \text{ J/T} . \quad (3.4.4)$$

<sup>24</sup>Otto Stern (1888-1969), Nobelpries für Physik 1943.

<sup>25</sup>Walter Gerlach (1889-1979).

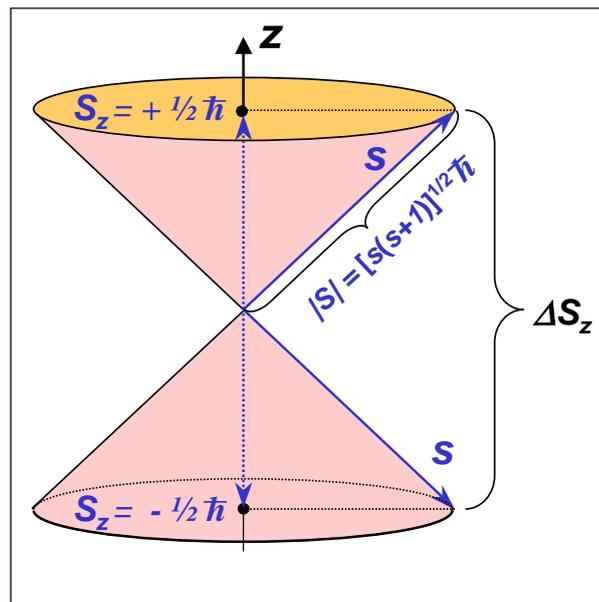


Abbildung 3.17: Zur Quantisierung des Elektronenspins. Der Spin kann alle Richtungen auf einem Kegelmantel einnehmen, so dass der Wert in  $z$ -Richtung quantisiert ist.

das *Bohrsche Magneton* und die Proportionalitätskonstante  $g_s$  der *gyromagnetische Faktor des Elektrons* oder der *Spin-g-Faktor* ist. Aus dem Experiment folgt  $g_s = 2$ . Wegen der Wechselwirkung zwischen dem Strahlungsfeld und dem Elektron bedarf dieser Wert noch einer geringfügigen Korrektur, so dass der genaue Wert zu<sup>26</sup>

$$g_s = 2 \left( 1 + \frac{\alpha}{\pi} \right) = 2.0022908 \quad (3.4.5)$$

erhalten wird, wobei  $\alpha$  die Sommerfeldsche Feinstrukturkonstante ist.

Der Spin-g-Faktor gibt das Verhältnis des magnetischen Moments in Einheiten von  $\mu_B$  zum Drehimpuls in Einheiten von  $\hbar$  an und wird deshalb auch als *gyromagnetisches Verhältnis* bezeichnet. Das Verhältnis von magnetischem Moment zu mechanischem Drehimpuls ist beim Elektronenspin doppelt so hoch wie beim Bahndrehimpuls (vergleiche hierzu (3.3.63) und (4.6.13)). Klassisch gesehen müsste auch  $g_s = 1$  sein, wenn wir  $\mathbf{S}$  als Eigendrehimpuls interpretieren würden. Die Tatsache, dass  $g_s \simeq 2$  zeigt deutlich, dass der Spin eine Quanteneigenschaft ist. Man spricht in diesem Zusammenhang auch von einer Spin-Anomalie. Wir können zusammenfassend festhalten, dass die  $z$ -Komponente des Spins und des damit verbundenen magnetischen Moments nur zwei diskrete Werte einnehmen kann (siehe Abb. 3.17). Die wichtigsten Experimente zum Nachweis des Elektronenspins und des damit verbundenen magnetischen Moments (z.B. das Stern-Gerlach Experiment oder der Einstein-de-Haas Effekt) wurden bereits in Physik III diskutiert.

<sup>26</sup>Der Wert  $g_s = 2$  kann aus der Dirac-Gleichung (1928) abgeleitet werden, welche den Spin organisch enthält (siehe Seite 130). Die über den Faktor 2 hinausgehende Korrektur des gyromagnetischen Verhältnisses kommt durch die Wechselwirkung mit dem Strahlungsfeld zustande. Eine Erklärung dafür liefert die von **Feynman**, **Schwinger**, und **Tomonaga** entwickelte Quantenelektrodynamik (QED) (siehe z.B. R. P. Feynman, *Quantenelektrodynamik*, Oldenbourg Verlag (1997)). Die QED beschreibt die Quantisierung des Elektrons zusammen mit dem von ihm erzeugten Strahlungsfeld. Dabei treten Nullpunktsschwankungen des elektromagnetischen Feldes auf, die statistisch an das Elektron koppeln und dadurch eine Änderung seiner potentiellen Energie verursachen. Siehe hierzu auch Abschnitt 4.4.

Um die vollständigen Eigenfunktionen zu erhalten, müssen wir die Funktionen  $\Psi_{n,l,m}$ , die wir durch Lösen der Schrödinger-Gleichung erhalten haben, “künstlich” um die Spinkomponente erweitern. Dazu benötigen wir im Prinzip zwei weitere Quantenzahlen. Da für das Elektron aber immer  $s = 1/2$  gilt, genügt es, die *Spinorientierungsquantenzahl*  $m_s = \pm 1/2$  zu verwenden. Wir werden also im Folgenden zwischen *Bahndrehimpulsorientierungs- $m$*  und *Spinorientierungsquantenzahl  $m_s$*  unterscheiden. Wir können insgesamt festhalten:

Für die vollständige Charakterisierung der Eigenfunktionen von Eielektronenatomen benötigen wir insgesamt 4 Quantenzahlen:

$$n, l, m, m_s \quad (3.4.6)$$

Der Spin des Elektrons hat auf die Coulomb-Wechselwirkung zwischen Kern und Elektron keinen Einfluss. Solange wir also die Coulomb-Wechselwirkung als die einzige relevante Wechselwirkung im Eielektronenatom betrachten, wird der Zustand nach wie vor durch die Funktionen  $\Psi_{n,l,m}$  beschrieben und alle bisher gemachten Aussagen bleiben richtig. Dies gilt insbesondere für die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten. Aufgrund des Spinfreiheitsgrades müssen wir jetzt aber berücksichtigen, dass jeder Zustand  $\Psi_{n,l,m}$  zweimal vorkommt, nämlich mit  $m_s = -1/2$  und  $m_s = +1/2$ . Es liegt also zweifach *Spinartung* vor. Wir müssen also die Aussage (3.3.89) zur Gesamtzahl der möglichen Zustände für eine Hauptquantenzahl  $n$  modifizieren:

Zu jeder Hauptquantenzahl  $n$  existieren genau  $2n^2$  mögliche Elektronenzustände.

### 3.4.2 Vertiefungsthema: Theoretische Beschreibung des Spins

Wie oben bereits erwähnt wurde, postulierten **Samuel Abraham Goudsmit** und **George Eugen Uhlenbeck** 1925, dass Elektronen einen Eigendrehimpuls, den so genannten Spin, besitzen. Der Spin sollte die Folge einer Eigenrotation des Elektrons sein. Eine derartige Rotation setzt voraus, dass wir es mit einem räumlich strukturierten Teilchen zu tun haben.<sup>27</sup> Im Unterschied zum Proton, für das in Streuexperimenten eine echte Substruktur nachgewiesen werden kann (Quarks), ist dies für das Elektron (zumindest bis heute) nicht der Fall. Das heißt, wir müssen von einem punktförmigen Teilchen ausgehen. Theoretiker wie **Wolfgang Pauli**<sup>28</sup> fanden diese Vorstellung nicht akzeptabel. Große Probleme bereitete ihnen vor allem der  $g_s$ -Faktor von etwa 2. Das Problem wurde gelöst, als **Werner Heisenberg**<sup>29</sup> seine Matrizenmechanik entwickelte. Da diese Darstellung der Quantenmechanik im Gegensatz zur Schrödingerschen Wellenmechanik auf ein explizites Koordinatensystem verzichten kann, ist es legitim von einem *abstrakten Raum der Spinzustände* zu sprechen. Dieser Raum ist eine zwingende Folge der relativistischen Dirac-Gleichung. Von der anschaulichen Eigenrotation des Elektrons müssen wir Abstand nehmen.<sup>30</sup>

Der Spin, genauso wie die Existenz der Antiteilchen, folgt in natürlicher Weise aus der Dirac-Gleichung, welche die relativistische Verallgemeinerung der Schrödinger-Gleichung darstellt. Die Dirac-Gleichung besitzt keine skalaren Lösungen  $\Psi(\mathbf{r}, t)$ . Ihr Lösungsraum ist vielmehr vier-dimensional, d.h. jeder Zustand besitzt zwei Spin- sowie eine Materie- und eine Antimateriekomponente. Wir wollen hier nicht im

<sup>27</sup>Es macht keinen Sinn, von der Rotation eines Massenpunkts zu sprechen. Eigenrotationen treten in der klassischen Mechanik erst beim starren Körper auf.

<sup>28</sup>**Wolfgang Pauli** (1900 – 1958), Nobelpreis für Physik 1945.

<sup>29</sup>**Werner Heisenberg** (1901 – 1976), Nobelpreis für Physik 1932.

<sup>30</sup>Wir wollen hier auf die Analogie zum Photon hinzuweisen. Dieses besitzt, wie wir in Physik III gelernt haben, einen Drehimpuls von  $\pm\hbar$  und damit einen Spin von  $s = 1$ . Im Falle des Photons kann man sich den Spinfreiheitsgrad dadurch erklären, dass das entsprechenden Quantenfeld **A** dreidimensional ist. In anderen Worten, um das elektromagnetische Feld zu charakterisieren, benötigen wir im Prinzip drei unabhängige Felder. Von den 3 möglichen Spineinstellungen  $0, \pm\hbar$  sind aber nur zwei realisiert, weil das Photon die Ruhemasse Null besitzt. Im Falle des Elektrons benötigen wir, wie weiter unten noch explizit ausgeführt werden wird, zwei unabhängige Felder, die den zwei Spinkomponenten entsprechen.

Detail auf die relativistische Quantenmechanik eingehen, da sie für die folgenden Ausführungen keine notwendige Voraussetzung darstellt. Es ist aber beruhigend zu wissen, dass der Spinfreiheitsgrad, der in der nichtrelativistischen Theorie quasi vom Himmel fällt, eine tiefere Ursache besitzt.

### Spin-Operatoren, Spinoren, Spin-Matrizen

Der Spin kann nicht aus einem klassischen Analog abgeleitet werden. Deshalb können wir den Spin-Operator nicht durch Anwendung der Vorschrift (1.3.31) gewinnen. Da es keine dem Spin entsprechende klassische Größe gibt, kann auch keine Gleichung angegeben werden, die den Spin mit den klassischen Ortskoordinaten verknüpft. Die Zustandsfunktion für den Spin muss deshalb außer von den drei Ortskoordinaten  $(x, y, z)$  noch von einer *Spin-Koordinate*  $\sigma$  abhängig sein, um sowohl die Aufenthaltswahrscheinlichkeit in den verschiedenen Raumpunkten als auch die Wahrscheinlichkeiten für die möglichen Spinorientierungen festlegen zu können:

$$\Psi = \Psi(x, y, z, \sigma, t) . \quad (3.4.7)$$

Das Experiment zeigt, dass  $\hat{S}_z$  die Eigenwerte  $\pm\hbar/2$  und demzufolge die Spin-Koordinate nur zwei mögliche Werte besitzt. Diese legen wir als  $\sigma = +1$  für  $+\hbar/2$  und  $\sigma = -1$  für  $-\hbar/2$  fest. Wir werden außerdem die Abkürzungen

$$\begin{aligned} \Psi(x, y, z, \sigma = +1, t) &= \Psi_{\uparrow}(x, y, z, t) \\ \Psi(x, y, z, \sigma = -1, t) &= \Psi_{\downarrow}(x, y, z, t) \end{aligned} \quad (3.4.8)$$

verwenden. Wir sehen, dass  $\Psi_{\uparrow}$  und  $\Psi_{\downarrow}$  nur noch Funktionen von Ort und Zeit sind. Wir können sie zu einer einspaltigen Matrix zusammenfassen:

$$\Phi = \begin{pmatrix} \Psi_{\uparrow} \\ \Psi_{\downarrow} \end{pmatrix} \quad (3.4.9)$$

$\Phi$  bezeichnet man als *Spinor*,  $\Psi_{\uparrow}$  und  $\Psi_{\downarrow}$  als seine Komponenten.

Es erweist sich ferner als zweckmäßig, den Spinor  $\Phi$  durch Einführung der speziellen Spinoren

$$|\uparrow\rangle = \tau_{\uparrow} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad |\downarrow\rangle = \tau_{\downarrow} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (3.4.10)$$

in die Form

$$\begin{aligned}\Phi(\mathbf{r}, \sigma, t) &= \begin{pmatrix} \Psi_{\uparrow} \\ 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ \Psi_{\downarrow} \end{pmatrix} = \Psi_{\uparrow} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + \Psi_{\downarrow} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \\ &= \Psi_{\uparrow}(\mathbf{r}, t) \tau_{\uparrow}(\sigma) + \Psi_{\downarrow}(\mathbf{r}, t) \tau_{\downarrow}(\sigma)\end{aligned}\quad (3.4.11)$$

überzuführen. Der gesamte Zustandsraum des Elektrons ist also der direkte Produktraum aus Spin- und Ortsfunktion (vergleiche hierzu auch Abschnitt 1.6).

Wir wollen uns jetzt die Bedingungen überlegen, denen der Spin-Operator  $\widehat{\mathbf{S}}$  genügen muss. Wir wissen, dass die Eigenwertgleichung  $\widehat{S}_z \Phi = S_z \Phi$  die beiden Eigenwerte  $\pm \hbar/2$  besitzt. Beachten wir ferner, dass wir  $\Psi_{\uparrow}$  den Eigenwert  $+\hbar/2$  und  $\Psi_{\downarrow}$  den Eigenwert  $-\hbar/2$  zugeordnet haben, so gilt

$$\widehat{S}_z \Phi = S_z \begin{pmatrix} \Psi_{\uparrow} \\ \Psi_{\downarrow} \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \Psi_{\uparrow} \\ -\Psi_{\downarrow} \end{pmatrix}. \quad (3.4.12)$$

Die Anwendung von  $\widehat{S}_z$  auf den Spinor  $\Phi$  bedeutet also die Multiplikation seiner ersten Zeile mit  $\hbar/2$  und seiner zweiten Zeile mit  $-\hbar/2$ .

Zu einer vollständigen Beschreibung des physikalischen Spins in dem durch  $\Psi_{\uparrow}$  und  $\Psi_{\downarrow}$  aufgespannten Raum benötigen wir den Spin-Operator in dieser Darstellung. Bei dessen Aufindung hilft uns die Tatsache, dass die Vertauschungsrelationen für Drehimpulsoperatoren (vergleiche (3.3.52)

$$\widehat{\mathbf{S}} \times \widehat{\mathbf{S}} = i\hbar \widehat{\mathbf{S}} \quad (3.4.13)$$

erfüllt sein müssen. Eine mögliche Lösung des Problems lautet

$$\widehat{S}_z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad \widehat{S}_x = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \widehat{S}_y = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad (3.4.14)$$

wie leicht explizit durch Matrizenmultiplikation verifiziert werden kann. Obige Matrizen werden als *Pauli-Matrizen* des Spins bezeichnet. Wegen

$$\widehat{S}^2 = \widehat{S}_x^2 + \widehat{S}_y^2 + \widehat{S}_z^2 = \frac{3}{4} \hbar^2 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (3.4.15)$$

sind sowohl  $\Psi_{\uparrow}$  als auch  $\Psi_{\downarrow}$  Eigenfunktionen von  $\widehat{S}^2$  mit dem Eigenwert  $\frac{3}{4}\hbar^2$ . Sie sind jedoch keine Eigenfunktionen von  $\widehat{S}_x$  und  $\widehat{S}_y$ , was unmittelbar in dem nicht diagonalen Charakter der entsprechenden Pauli-Matrizen zum Ausdruck kommt.

### Die Dirac-Gleichung

Wir wollen in diesem Unterabschnitt kurz den Zusammenhang zur Dirac-Gleichung herstellen. Die Schrödinger-Gleichung behandelt, wie bereits erwähnt wurde, Ort und Zeit unterschiedlich. Dies liegt daran, dass ihr die nichtrelativistische Energie-Impulsbeziehung

$$E = \frac{p^2}{2m} \quad (3.4.16)$$

zu Grunde liegt. Eine relativistische Wellengleichung muss auf einem Lorentz-invarianten Ausdruck aufbauen, wie er durch die Ruhemasse

$$E^2 - p^2 c^2 = m_0^2 c^4 \quad (3.4.17)$$

gegeben ist. Die entsprechende Wellengleichung ist die *Klein-Gordon-Gleichung*, die sich mit  $\hat{E} = i\frac{\partial}{\partial t}$  und  $\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla$  als

$$-\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial t^2} \Psi = (-\hbar^2 c^2 \nabla^2 + m_0^2 c^4) \Psi \quad (3.4.18)$$

schreiben lässt. Aus (3.4.17) ergibt sich

$$E = \pm \sqrt{p^2 c^2 + m_0^2 c^4} . \quad (3.4.19)$$

Die negativen Energiewerte wurden zuerst von Dirac als Indiz für die Existenz von Antiteilchen gedeutet. In obiger Form werden die Orts- ( $\mathbf{p}$ ) und Zeitkomponenten ( $E/c$ ) des Vierervektors  $(E/c, \mathbf{p})$  weiterhin nicht gleichberechtigt behandelt.

**Paul A. M. Dirac** (1902-1984) untersuchte die Möglichkeit, den Ausdruck in (3.4.19) zu linearisieren:<sup>31</sup>

$$E = \pm \sqrt{p^2 c^2 + m_0^2 c^4} = c(\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p}) + \beta m_0 c^2 . \quad (3.4.20)$$

Die entsprechende Wellengleichung lautet

<sup>31</sup>Zitat von Dirac: "A great deal of my work is just playing with equations and seeing what they give. I don't suppose that applies so much to other physicists; I think its a peculiarity of myself that I like to play about with equations, just looking for beautiful mathematical relations which maybe don't have any physical meaning at all. Sometimes they do."

**Paul Adrien Maurice Dirac (1902-1984), Nobelpreis für Physik 1933:**

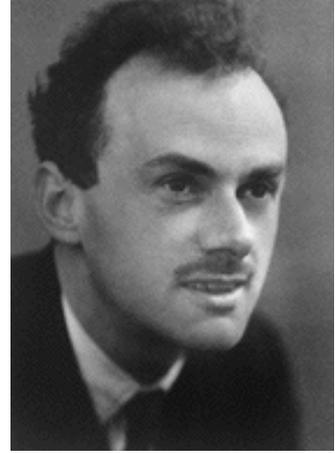
**Paul Adrien Maurice Dirac** wurde am 8. August 1902 in Bristol, England, geboren. Er besuchte die Merchant Venturer's Secondary School in Bristol, und studierte anschließend an der Bristol University. Dort erhielt er 1921 seinen Bachelor of Science in Electrical Engineering. Er studierte danach für 2 Jahre Mathematik an der Bristol University, von wo er als Forschungsstudent für Mathematik an das St.John's College, Cambridge, wechselte. Er erhielt dort seinen Dokortitel im Jahr 1926. Im darauffolgenden Jahr wurde er Fellow des St.John's College und im Jahr 1932, Lucasian Professor für Mathematik in Cambridge.

Dirac's Forschungsarbeiten beschäftigten sich mit mathematischen und theoretischen Aspekten der Quantenmechanik. Er begann sich mit der neuen Quantenmechanik zu beschäftigen, nachdem diese 1928 durch Heisenberg eingeführt wurde. Er veröffentlichte eine Serie von Arbeiten hauptsächlich in den Proceedings of the Royal Society, die zu der von ihm entwickelten relativistischen Theorie des Elektrons (1928) und der Theorie von Löchern (1930) führten. Letztere erforderte die Existenz eines positiv geladenen Teilchens mit gleicher Masse und Ladung wie das bekannte (negativ geladene) Elektron. Dieses "Positron" wurde erst später (1932) von C. D. Anderson entdeckt.

Die Bedeutung von Dirac's Arbeit liegt in seiner berühmten Wellengleichung, die die spezielle Relativität in die Schrödinger-Gleichung einbrachte. Dirac's Veröffentlichungen schließen die Bücher "Quantum Theory of the Electron" (1928) und "The Principles of Quantum Mechanics" (1930) ein. Er wurde 1930 zum Fellow of the Royal Society ernannt und mit der Royal Society's Medal und der Copley Medal ausgezeichnet.

Dirac reiste viel und studierte an verschiedenen ausländischen Universitäten u.a. in Kopenhagen, Göttingen, Leyden, Wisconsin, Michigan, und Princeton. Im Jahr 1929, nachdem er 5 Monate in den USA verbracht hatte, machte er eine Weltreise, wobei er zusammen mit Heisenberg Japan besuchte und dann über Sibirien zurückkehrte.

Dirac starb am 20. Oktober 1984 in Tallahassee, Florida.



$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = \left( \frac{\hbar c}{i} \sum_k \alpha_k \frac{\partial}{\partial x_k} + \beta m_0 c^2 \right) \Psi . \quad (3.4.21)$$

Indem wir (3.4.20) quadrieren, erhalten wir

$$\begin{aligned} p^2 c^2 + m_0^2 c^4 &= c^2 \sum_{i=1}^3 \alpha_i^2 p_i^2 + c^2 \sum_{i \neq j}^3 (\alpha_i p_i)(\alpha_j p_j) \\ &\quad + m_0 c^2 \sum_{i=1}^3 (\beta (\alpha_i p_i) + (\alpha_i p_i) \beta) + m_0^2 c^4 \beta^2 . \end{aligned} \quad (3.4.22)$$

Diese Identität kann nur dann für allgemeine Impulse  $\mathbf{p}$  erfüllt sein, falls

$$\alpha_i \alpha_j + \alpha_j \alpha_i = 0 \quad i \neq j, \quad i, j = 1, 2, 3 \quad (3.4.23)$$

$$\beta \alpha_i + \alpha_i \beta = 0 \quad i = 1, 2, 3 \quad (3.4.24)$$

$$\alpha_1^2 = \alpha_2^2 = \alpha_3^2 = \beta^2 = 1 . \quad (3.4.25)$$

Man sieht aufgrund der so genannten Antivertauschungsrelationen (3.4.23) sofort, dass es sich bei den  $\alpha_i, \beta$  nicht um einfache Zahlen handeln kann. Der kleinstmögliche Matrizenraum, in dem es eine Lösung des Problems gibt, hat 4 Dimensionen (den Dimensionen der Raum-Zeit entsprechend). Eine mögliche Darstellung der Operatoren sind die so genannten *Dirac-Matrizen*:

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} & \alpha_2 &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & i & 0 \\ 0 & -i & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ \alpha_3 &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \end{pmatrix} & \beta &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (3.4.26)$$

In den Dirac-Matrizen findet man die Pauli-Matrizen wieder. Damit erhalten wir insgesamt für das freie Dirac-Teilchen den Hamilton Operator

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^3 c\alpha_i \hat{p}_i + \beta m_0 c^2 = -i\hbar c \sum_{i=1}^3 \alpha_i \frac{\partial}{\partial x_i} + \beta m_0 c^2, \quad (3.4.27)$$

was uns auf die nun in allen Variablen lineare und somit Lorentz-invariante Dirac-Gleichung

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \left[ -i\hbar c \sum_{i=1}^3 \alpha_i \frac{\partial}{\partial x_i} + \beta m_0 c^2 \right] \Psi(\mathbf{r}, t), \quad (3.4.28)$$

führt. Da es sich bei den  $\alpha_i$  um  $(4 \times 4)$ -Matrizen handelt, bezeichnet die Wellenfunktion

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \begin{pmatrix} \Psi_1(\mathbf{r}, t) \\ \Psi_2(\mathbf{r}, t) \\ \Psi_3(\mathbf{r}, t) \\ \Psi_4(\mathbf{r}, t) \end{pmatrix} \quad (3.4.29)$$

ein 4-dimensionales Vektorfeld. Die Gleichung besitzt vier unabhängige Lösungen: Zwei zum Eigenwert  $E > 0$  und zwei weitere für  $E < 0$ . Die vier Dimensionen entsprechen also den jeweils 2 Spinfreiheitsgraden für Teilchen und Antiteilchen.

## Zusammenfassung

- Die dreidimensionale Schrödinger-Gleichung lässt sich für ein kugelsymmetrisches Potenzial in drei eindimensionale Gleichungen zerlegen. Die Wellenfunktion  $\Psi_{n,l,m}(r, \vartheta, \varphi)$  kann als Produkt  $\Psi_{n,l,m} = R_{n,l}(r)Y_l^m(\vartheta, \varphi)$  dreier Funktionen einer Variablen geschrieben werden.
- Der winkelabhängige Anteil der Wellenfunktion ist für alle kugelsymmetrischen Potentiale gleich und wird durch die Kugelflächenfunktionen  $Y_l^m(\vartheta, \varphi)$  beschrieben. Der Radialanteil  $R(r)$  hängt von der radialen Variation der potentiellen Energie ab.
- Die Randbedingungen für die Wellenfunktionen (Normierbarkeit, Eindeutigkeit) führen zu Quantenbedingungen für gebundene Zustände ( $E < 0$ ), die durch drei Quantenzahlen  $n, l, m$  ausgedrückt werden können.
- Der Schrödinger-Formalismus muss erweitert werden, um den Spin des Elektrons zu berücksichtigen. Die Gesamtwellenfunktion kann als Produkt aus Orts- und Spinfunktion geschrieben werden:  $\Phi(\mathbf{r}, m_s) = \Psi_{n,l,m}(\mathbf{r}) \cdot \sigma_{s, m_s}$ . Durch den Spin erhält man zwei zusätzliche Quantenzahlen  $s$  und  $m_s$ , wobei für Einelektronenatome immer  $s = 1/2$  gilt und deshalb  $s$  auch weggelassen werden kann.
- Berücksichtigt man zusätzlich den Elektronenspin, so wird jede Wellenfunktion eines Einelektronenatoms eindeutig durch
  - die *Hauptquantenzahl*  $n = 1, 2, 3, \dots$ ,
  - die *Bahndrehimpulsquantenzahl*  $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$ ,
  - die *Orientierungsquantenzahl* oder *magnetische Quantenzahl*  $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$  und
  - die *Spin-Orientierungsquantenzahl*  $m_s = \pm 1/2$

bestimmt. Die *Spinquantenzahl* ist für Einelektronenatome immer  $s = 1/2$  und muss deshalb nicht zur Charakterisierung des Zustandes herangezogen werden.

- Die Gesamtzahl der möglichen Zustände für eine gegebene Hauptquantenzahl  $n$  ist

$$n = 2 \cdot \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = 2 \cdot n^2 .$$

- Die Energiewerte  $E_n$  ergeben sich aus der Schrödinger-Gleichung mit den entsprechenden Wellenfunktionen  $\Psi_{n,l,m}$ . Sie hängen von dem genauen radialen Verlauf der potentiellen Energie ab. Für das Coulomb-Potenzial erhält man

$$E_n = -\frac{\mu e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 2\hbar^2} \frac{Z^2}{n^2} .$$

- Für  $E < 0$  (gebundene Zustände) ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit  $|\Psi_{n,l,m}|^2$  des Elektrons auf ein endliches Raumgebiet beschränkt und die Energiewerte sind gequantelt. Die Energiewerte  $E_n$  hängen nur von der Hauptquantenzahl  $n$  ab.
- Für  $E > 0$  (freie Zustände) kann sich das Elektron im ganzen Raum aufhalten und die erlaubten Energiewerte sind kontinuierlich.

### Der Drehimpuls

- In kugelsymmetrischen Potenzialen ist der Operator des Drehimpulsquadrats  $\widehat{L}^2$  proportional zum Winkelanteil des Hamilton-Operators. Die Kugelflächenfunktionen  $Y_l^m(\vartheta, \varphi)$  sind deshalb Eigenfunktionen von  $\widehat{L}^2$ .
- Jede Drehimpulskomponente und die Gesamtenergie des Quantenobjekts sind miteinander verträgliche Observable und damit gleichzeitig mit beliebiger Genauigkeit messbar. Es gilt:

$$[\widehat{H}, \widehat{L}_i] = 0 \quad \text{und} \quad [\widehat{H}, \widehat{L}^2] = 0 .$$

- Die Drehimpulskomponenten  $L_x$ ,  $L_y$  und  $L_z$  von Quantenobjekten sind untereinander nicht verträgliche Observablen. Damit ist der Drehimpuls  $\mathbf{L}$  nicht scharf messbar. Es gilt

$$[\widehat{L}_x, \widehat{L}_y] = i\hbar\widehat{L}_z \quad [\widehat{L}_y, \widehat{L}_z] = i\hbar\widehat{L}_x \quad [\widehat{L}_z, \widehat{L}_x] = i\hbar\widehat{L}_y .$$

Jede der Drehimpulskomponenten und der Betrag des Drehimpulses sind miteinander verträgliche Observablen und damit prinzipiell gleichzeitig mit beliebiger Genauigkeit messbar. Es gilt

$$[\widehat{L}_i, \widehat{L}^2] = 0 \quad i = 1, 2, 3 .$$

- Die Erwartungswerte des Betrags und der  $z$ -Komponente des Drehimpulsoperators sind

$$\begin{aligned} \langle |\mathbf{L}| \rangle &= \sqrt{l(l+1)} \hbar & l &= 0, 1, 2, 3, \dots \\ \langle L_z \rangle &= m\hbar & -l &\leq m \leq +l . \end{aligned}$$

## Kapitel 4

# Vollständige Beschreibung des Wasserstoffatoms

Wir haben im letzten Kapitel gesehen, dass die quantenmechanische Behandlung des Einelektronenatoms zu Energiewerten  $E_n$  führt, die nur von der Hauptquantenzahl  $n$  abhängen. Solange wir also die Wechselwirkung des Kerns mit dem Elektron nur durch das kugelsymmetrische Coulomb-Potenzial beschreiben, hat die Bahndrehimpulsquantenzahl  $l$  keinen Einfluss auf die Energie des Elektrons. Sowohl das Bohrsche Atommodell (vergleiche (3.1.6)) als auch die quantenmechanische Behandlung mit der Schrödinger-Gleichung (vergleiche (3.2.16) und (3.3.82)) liefern dann für die optischen Übergänge des Wasserstoffatoms vom Zustand  $i$  mit Energie  $E_i$  in den Zustand  $k$  mit Energie  $E_k$  die Beziehung

$$\begin{aligned}\bar{\nu}_{ik} &= \frac{1}{\lambda_{ik}} = R_H \left( \frac{1}{n_k^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) \\ R_H &= R_\infty \frac{\mu_H}{m_e} = 1.096\,775\,85 \times 10^7 \text{ m}^{-1} .\end{aligned}\tag{4.0.1}$$

Die sich daraus ergebenden Spektralserien hatten wir in Abb. 3.3 dargestellt. In dieser Figur wurde auch bereits die typische Seriegrenze gezeigt, die dadurch entsteht, dass die Abstände zwischen benachbarten Energiezuständen wegen der  $(1/n_k^2 - 1/n_i^2)$  Abhängigkeit für wachsendes  $n_k$  immer kleiner werden.

Durch hochauflösende optische Spektroskopie wurde nun allerdings bereits früh festgestellt, dass die Spektrallinien des Wasserstoffs eine Unterstruktur besitzen. Diese Unterstruktur ist in dem einfachen, durch (4.0.1) beschriebenen Termschema des Wasserstoffs nicht enthalten. Diese Differenz zwischen Experiment und Modellvorhersage resultiert daraus, dass wir in unserer bisherigen Betrachtung für die potentielle Energie den Ansatz einer reinen Coulomb-Wechselwirkung gemacht hatten. In einem verfeinerten Modell müssen wir noch weitere, allerdings wesentlich schwächere Wechselwirkungen berücksichtigen. Dies ist zunächst die *Spin-Bahn-Kopplung* und *relativistische Korrekturen*, die zur *Feinstruktur* führt, ein *quantenelektrodynamischer Effekt*, der zur *Lamb-Verschiebung* führt, und schließlich die *magnetische Kopplung zwischen Elektronen und Kern*, die zur *Hyperfeinstruktur* führt.

Am Ende des Kapitels werden wir diskutieren, wie sich die beobachteten Felder unter dem Einfluss äußerer elektrischer und magnetischer Felder ändern.

## 4.1 Experimentelle Befunde

Da Wasserstoff als Molekül vorliegt, muss man für die Spektroskopie an atomarem Wasserstoff erst die  $H_2$ -Moleküle dissoziieren. Dies kann man entweder durch hohe Temperaturen (1500-2000°C), durch geeignete Katalysatoren oder durch Elektronenstoß in einer Gasentladung erreichen. Für die hochauflösende Spektroskopie verwendet man üblicherweise Gitterspektrometer (siehe Physik III) oder höchstauflösende Laserspektroskopie. Hierbei ist zu beachten, dass für  $\lambda < 200$  nm Luft zu absorbieren beginnt und man deshalb das Spektrometer evakuieren muss.

Die hochauflösende Spektrometrie an Wasserstoff zeigt, dass die Emissionslinien des Wasserstoffatoms sich zwar in Serien entsprechend (4.0.1) anordnen lassen, dass es aber signifikante Abweichungen von den Vorhersagen des bisher verwendeten Modells gibt. Insbesondere werden folgende Beobachtungen gemacht:

- Bei Anlegen eines Magnetfeldes spalten die Linien in mehrere Linien auf.
- Die Wellenzahlen  $\bar{\nu}_{ik}$  der verschiedenen Übergänge hängen außer von den Hauptquantenzahlen  $n$  auch von der Bahndrehimpulsquantenzahl  $l$  ab. Die absoluten Zahlenwert von  $\bar{\nu}_{ik}$  weichen beim Wasserstoffatom um bis zu  $0.2 \text{ cm}^{-1}$  von der theoretischen Vorhersage ab.
- Alle Spektrallinien, die von den  $s$ -Niveaus ( $l = 0$ ) ausgehen, bestehen aus zwei eng benachbarten Komponenten, die man als *Dubletts* bezeichnet (siehe Abb. 4.1: Dublette 4/5, 6/7). Die Spektrallinien für  $l > 0$  bestehen sogar aus mehreren Komponenten.
- Der Grundzustand ( $n = 1, l = 0$ ) zeigt eine sehr feine Aufspaltung, die man als *Hyperfeinstruktur* bezeichnet. Man stellt fest, dass diese Hyperfeinstruktur für  $^1_1\text{H}$  und  $^2_1\text{H}$  (Deuterium) unterschiedlich ist, also vom Kern abhängt.

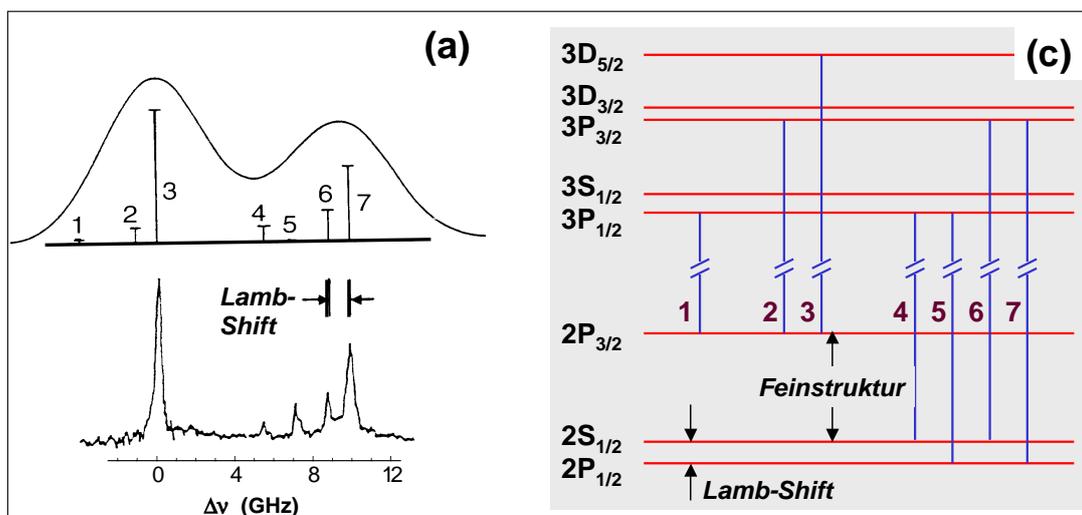


Abbildung 4.1: Feinstruktur der Balmer-Linie  $H_\alpha$  gemessen mit (a) hochauflösender Spektroskopie und (b) mit höchstauflösender Laser-Spektroskopie. (c) Verfeinertes Termschema des Wasserstoffs. Die erlaubten Übergänge werden durch die Auswahlregeln bestimmt, die wir erst später diskutieren werden.

## 4.2 Relativistische Korrektur der Energieniveaus

Es wird experimentell gefunden, dass die Wellenzahlen  $\bar{\nu}_{ki}$  der verschiedenen Übergänge von den theoretischen erwarteten Werten abweichen und außer von den Hauptquantenzahlen  $n$  auch von der Bahndrehimpulsquantenzahl  $l$  abhängen. Diese Abweichungen lassen sich durch die Berücksichtigung der relativistischen Massenzunahme des Elektrons bei seiner Bewegung um den Kern erklären.

Um relativistische Effekte berücksichtigen zu können, müssen wir statt des nichtrelativistischen Energiesatzes  $E = p^2/2m + E_{\text{pot}}$  den relativistischen Energiesatz

$$\begin{aligned} E &= \sqrt{p^2 c^2 + m_0^2 c^4} - m_0 c^2 + E_{\text{pot}} \\ &= m_0 c^2 \sqrt{1 + \frac{p^2}{m_0^2 c^2}} - m_0 c^2 + E_{\text{pot}} \end{aligned} \quad (4.2.1)$$

verwenden. Durch die Reihenentwicklung

$$\begin{aligned} \sqrt{1 + \frac{p^2}{m_0^2 c^2}} &= 1 + \frac{1}{2} \frac{p^2}{m_0^2 c^2} - \frac{1}{8} \frac{p^4}{m_0^4 c^4} + \dots \\ &= \frac{1}{m_0 c^2} \left( m_0 c^2 + \frac{p^2}{2m_0} - \frac{p^4}{8m_0^3 c^2} + \dots \right) \end{aligned} \quad (4.2.2)$$

kann (4.2.1) in

$$\begin{aligned} E &= \left( \frac{p^2}{2m_0} + E_{\text{pot}} \right) - \frac{p^4}{8m_0^3 c^2} + \dots \\ &= E_{\text{nr}} - \Delta E_{\text{rel}} \end{aligned} \quad (4.2.3)$$

umgeformt werden. Für  $E_{\text{kin}} \ll m_0 c^2$ , d.h. für  $p^2/2m_0^2 c^2 \ll 1$ , kann man die höheren Glieder der Reihenentwicklung vernachlässigen. Dann stellt der Term  $\Delta \hat{H}_{\text{rel}} = -\frac{\hat{p}^4}{8m_0^3 c^2}$  in (4.2.3) die relativistische Korrektur des Hamilton-Operators dar.

Wir betrachten jetzt den Erwartungswert dieser Energiekorrektur, den wir mit  $p \rightarrow -i\hbar\nabla$  wie folgt schreiben können:

$$\Delta E_{\text{rel}} = \langle \Delta \hat{H}_{\text{rel}} \rangle = \frac{\hbar^4}{8m_0^3 c^2} \int \Psi_{n,l,m}^* \nabla^4 \Psi_{n,l,m} dV . \quad (4.2.4)$$

Setzen wir hier die Eigenfunktionen  $\Psi_{n,l,m}$  des Wasserstoffatoms ein, so erhalten wir für den Zustand  $(n, l)$  den relativistischen Korrekturterm (vergleiche hierzu Seite 92)

$$\Delta E_{\text{rel}} = E_n \left[ \frac{Z^2 \alpha^2}{n} \left( \frac{3}{4n} - \frac{1}{l+1/2} \right) + O(\alpha^3) \right], \quad (4.2.5)$$

wobei  $Z = 1$  für das Wasserstoffatom. Diese Energieverschiebung wird auch *Darwin-Term* genannt.

Die Konstante

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c} = 7.297353 \times 10^{-3} \approx \frac{1}{137} \quad (4.2.6)$$

ist die *Sommerfeldsche Feinstrukturkonstante*, welche die klassische Elektronengeschwindigkeit  $v$  auf der ersten Bohrschen Bahn in Einheiten der Lichtgeschwindigkeit  $c$  angibt. Die *Sommerfeldsche Feinstrukturkonstante*  $\alpha$  ist das Maß für die Stärke der elektromagnetischen Wechselwirkung und daher in der Quantenelektrodynamik als Entwicklungskoeffizient von großer Bedeutung. Wir weisen darauf hin, dass nur die Tatsache, dass die Elektronen im Wasserstoffatom noch keine relativistischen Geschwindigkeiten aufweisen, überhaupt eine Beschreibung im Rahmen der nichtrelativistischen Quantenmechanik mit Hilfe der Schrödinger-Gleichung ermöglicht. Die relativistische Korrektur ist nur von der Größenordnung  $\alpha^2 = 5 \times 10^{-5}$ . Dies erfordert eine hohe Auflösung zur Detektion dieser Effekte. Da weiterhin der Faktor  $Z^4$  eingeht, ist die Feinstruktur bei Atomen höherer Kernladungszahl  $Z$  wie z.B.  $\text{He}^+$  leichter zu beobachten.

Die Gesamtenergie des Zustandes  $(n, l)$  können wir mit der relativistische Korrektur wie folgt ausdrücken:

$$E_{n,l} = -E_H \frac{Z^2}{n^2} \left[ 1 - \frac{Z^2 \alpha^2}{n} \left( \frac{3}{4n} - \frac{1}{l+1/2} \right) + O(\alpha^3) \right]. \quad (4.2.7)$$

### 4.3 Die Spin-Bahn-Kopplung: Feinstruktur

Wir hatten schon bei der Diskussion relativistischer Korrekturen in Abschnitt 4.2 gezeigt, dass es eine Feinstruktur der Spektren jenseits der Vorhersagen der spinlosen Schrödinger-Gleichung gibt. Als Grund für diese Feinstruktur wurde die relativistische Korrektur ausgemacht, welche die Entartung zwischen Zuständen mit gleicher Hauptquantenzahl  $n$  aber ungleicher Bahndrehimpulsquantenzahl  $l$  aufhob. Neben dieser relativistischen Korrektur gibt es nun auch noch eine Korrektur gleicher Größenordnung, die auf den Spin zurückzuführen ist. Da diese Aufspaltung ebenfalls sehr klein ist, hat sie den Namen *Feinstruktur* erhalten. Wir wollen die Ursache für diese Feinstruktur in diesem Abschnitt diskutieren.

Bei den bisher diskutierten Korrekturen haben wir den Spin des Elektrons nicht berücksichtigt. Da das Elektron aber einen Spin mit zugehörigem magnetischen Moment aufweist, muss es im klassischen Bild zur Wechselwirkung dieses Moments mit dem durch die Bahnbewegung erzeugten Magnetfeld kommen. Dies wird durch die quantenmechanische Berechnung bestätigt. Dabei folgt der Wechselwirkungsterm aus der nicht-relativistischen Näherung der Dirac-Gleichung. Experimentell erweisen sich alle Energieniveaus des Wasserstoffatoms mit  $l \neq 0$  als Dubletts, falls man sie mit genügend hoher spektraler Auflösung untersucht. Das Gleiche gilt für die Alkali-Atome, die dem Wasserstoff sehr ähnlich sind, da sie nur ein Valenzelektron besitzen. Die Feinstruktur der Spektren kann ihre Ursache nur im Spin des Elektrons haben, da die exakten Lösungen der Schrödinger-Gleichung<sup>1</sup> ohne Spin keine Aufspaltung der durch die Hauptquantenzahl  $n$  definierten Energieniveaus liefern.<sup>2</sup>

Ein weiteres typisches Beispiel für die Feinstruktur von Atomspektren ist die gelbe Doppellinie des Natriums. Die beiden Frequenzen der D-Linie entsprechen den Übergängen des Leuchtelektrons von  $3p$ -Niveaus in den  $3s$ -Grundzustand. Die Aufhebung der Entartung zwischen  $3p$  und  $3s$  ist dabei auf die Abschirmung des Kerns durch die inneren Elektronen zurückzuführen. Die weitere Aufspaltung in  $\lambda_1 = 589.0 \text{ nm}$  und  $\lambda_2 = 589.6 \text{ nm}$ , was einer Energiedifferenz von  $\Delta E = 2 \text{ meV}$  oder  $\Delta \bar{\nu} = 17 \text{ cm}^{-1}$  entspricht, ist den relativistischen Korrekturen und der Spin-Bahn-Kopplung zuzuschreiben. Die relative Aufspaltung beträgt also ziemlich genau  $0.1\%$ .

#### 4.3.1 Der Spin-Bahn-Kopplungsterm

Da die Behandlung der Spin-Bahn-Kopplung durch die nichtrelativistische Näherung der Dirac-Gleichung relativ aufwändig ist, wollen wir hier ein halbklassisches Modell zur Ableitung der Spin-Bahn-Kopplung verwenden. Wir tun dies deshalb, weil zum grundsätzlichen Verständnis klassische Plausibilitätsargumente ausreichend sind. Man bezeichnet die halbklassische Methode als *Vektormodell* oder *Vektorgerüstmodell*.

Die Bewegung des Elektrons um den Kern ergibt im Ruhesystem des Elektrons eine Bewegung des Kerns um das Elektron (siehe Abb. 4.2). Diese Kernbewegung entspricht einem Elementarstrom, dessen Magnetfeld mit Hilfe des Gesetzes von Biot-Savart (4.6.1) errechnet werden kann. Für eine Kreisbewegung ergibt sich

$$\mathbf{B}_l = \frac{\mu_0 Z e}{4\pi r^3} (\mathbf{v} \times (-\mathbf{r})) = -\frac{\mu_0 Z e}{4\pi r^3} (\mathbf{v} \times \mathbf{r}), \quad (4.3.1)$$

<sup>1</sup>Die exakten Lösungen existieren nur für das Wasserstoffatom. Im Falle der Alkaliatome kommt es auf Grund der Abschirmung des Kernpotenzials durch die Rumpfelektronen zur Aufhebung der  $l$ -Entartung. Wir werden später genauer auf dieses Phänomen zurückkommen. Es unterscheidet sich aber grundsätzlich von der hier diskutierten Feinstruktur.

<sup>2</sup>Auch das Proton besitzt wie das Elektron einen Spin. Deshalb ist als Ursache für die Aufspaltung der Spin des Protons nicht auszuschließen. Wie wir später sehen werden, beeinflusst der Protonenspin tatsächlich die Elektronenniveaus. Dies führt zur so genannten Hyperfeinaufspaltung.

wobei  $-\mathbf{r}$  den Vektor des umlaufenden Kerns im Bezugssystem des Elektrons bezeichnet;  $\mu_0$  ist die Induktionskonstante des Vakuums. Da  $\mathbf{L} = m_e \mathbf{r} \times \mathbf{v}$ , ist der Klammerausdruck nichts anderes als  $-\mathbf{L}/m_e$ . Somit folgt

$$\mathbf{B}_l = \frac{\mu_0 Z e}{4\pi r^3 m_e} \mathbf{L} . \quad (4.3.2)$$

Bei der Rücktransformation wird dieser Ausdruck mit dem so genannten *Thomas-Faktor*  $1/2$  multipliziert, der nur durch die exakte relativistische Rechnung begründet werden kann.<sup>3</sup> Im Magnetfeld  $\mathbf{B}_l$  erfährt der Spin eine Zusatzenergie

$$\Delta E_{LS} = -\boldsymbol{\mu}_s \cdot \mathbf{B}_l = \frac{g_s \mu_B}{\hbar} (\mathbf{S} \cdot \mathbf{B}_l) , \quad (4.3.3)$$

wobei  $\boldsymbol{\mu}_s = -g_s \mu_B \mathbf{S}/\hbar$  verwendet wurde. Mit (4.3.2) erhalten wir dann die Spin-Bahn-Korrektur zum Hamilton-Operator zu

$$\Delta \hat{H}_{LS} = g_s \mu_B \frac{\mu_0 Z e}{8\pi r^3 m_e \hbar} (\hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{L}}) \simeq \frac{\mu_0 Z e^2}{8\pi m_e^2 r^3} (\hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{L}}) \quad (4.3.4)$$

und damit für den Erwartungswert

$$\Delta E_{LS} = \langle \Delta \hat{H}_{LS} \rangle \simeq \frac{\mu_0 Z e^2}{8\pi m_e^2 r^3} \langle \mathbf{S} \cdot \mathbf{L} \rangle . \quad (4.3.5)$$

Hierbei wurde der Thomas-Faktor und  $g_s \simeq 2$  berücksichtigt. Setzt man einen Bahnradius von  $1\text{\AA}$  an, so erhält man für  $Z = 1$  (Wasserstoffatom) Magnetfelder  $B_l \sim 1$  Tesla, was zu Aufspaltungen der Niveaus im Bereich von einigen 100 meV führt. Dies ist im Einklang mit den experimentellen Befunden.

Durch die Spin-Bahn-Kopplung spalten somit die Energiewerte  $E_n$ , die ohne Berücksichtigung des Spins erhalten wurden, in die Werte

$$E_{n,l,s} = E_n + \Delta E_{LS} = E_n + \frac{\mu_0 Z e^2}{8\pi m_e^2 r^3} \langle \mathbf{S} \cdot \mathbf{L} \rangle \quad (4.3.6)$$

auf.

<sup>3</sup>Siehe z.B. J. D. Jackson, *Klassische Elektrodynamik*, de Gruyter Berlin (1988).

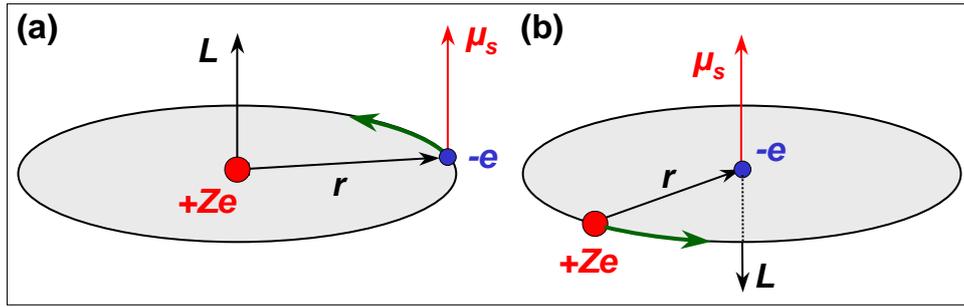


Abbildung 4.2: Halbklassisches Modell der Spin-Bahn-Kopplung: (a) Im Ruhesystem des Kerns kreist das Elektron um den Kern. (b) Im Ruhesystem des Elektrons kreist der Kern um das Elektron.

### 4.3.2 Der Gesamtdrehimpuls

Wir haben in Kapitel 3 gelernt, dass die Eigenzustände der Elektronen in Eielektronenatomen, also auch im Wasserstoffatom, ohne Spin-Bahn-Kopplung durch die Quantenzahlen  $n, l, m, m_s$  charakterisiert werden können.<sup>4</sup> Wir bringen dies dadurch zum Ausdruck, dass wir die Eigenzustände als  $|n, l, m, m_s\rangle$  schreiben. Da Spin und Bahndrehimpuls in verschiedenen Räumen wirken, handelt es sich bei den Eigenzuständen um ein direktes Produkt von Bahn- und Spinfunktionen:  $\Phi(\mathbf{r}, m_s) = \Psi_{n, l, m}(\mathbf{r}) \cdot \tau(m_s)$  (vergleiche Abschnitt 3.4).

Mit dem oben abgeleiteten Spin-Bahn-Kopplungsterm schreibt sich der Hamilton-Operator des Eielektronenatoms in der Form

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \hat{V}(r) + \Gamma(r) (\hat{S} \cdot \hat{L}) \quad (4.3.7)$$

mit

$$\Gamma(r) = \frac{\mu_0 Z e^2}{8\pi m_e^2 r^3}. \quad (4.3.8)$$

Es gilt nun die Eigenfunktionen von  $\hat{H}$  zu finden. Mit dem Kopplungsterm sind die Funktionen  $|n, l, m, m_s\rangle$  sicherlich keine Eigenfunktionen von  $\hat{H}$ , da

$$\begin{aligned} [\hat{L}_z, \hat{H}] &= \Gamma(r) [\hat{L}_z, (\hat{S} \cdot \hat{L})] \\ &= \Gamma(r) [\hat{L}_z, (\hat{L}_x \cdot \hat{S}_x + \hat{L}_y \cdot \hat{S}_y + \hat{L}_z \cdot \hat{S}_z)] \\ &= i\hbar \Gamma(r) \{\hat{L}_y \cdot \hat{S}_x - \hat{L}_x \cdot \hat{S}_y\} \neq 0 \end{aligned} \quad (4.3.9)$$

und ebenso

<sup>4</sup>Die Quantenzahl  $s$  haben wir dabei immer nicht explizit aufgeführt, da diese für einzelne Elektronen immer  $s = 1/2$  ist.

$$[\widehat{S}_z, \widehat{H}] = \Gamma(r) [\widehat{S}_z, (\widehat{S} \cdot \widehat{L})] \neq 0 . \quad (4.3.10)$$

Damit sind  $m$  und  $m_s$  keine guten Quantenzahlen mehr, d.h. es ist nicht länger möglich, die Eigenfunktionen des Systems nach den Eigenwerten von  $L_z$  bzw.  $S_z$  zu klassifizieren. Dies wird unmittelbar im klassischen Vektormodell verständlich (siehe Abb. 4.3b). Durch den Spin-Bahn-Kopplungsterm koppelt der Spin an den Bahndrehimpuls, d.h. wir können uns beide um den Gesamtdrehimpuls

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} \quad (4.3.11)$$

präzedierend vorstellen, wobei für  $\mathbf{J}$  wie für jeden Drehimpuls gilt:

$$\begin{aligned} |\mathbf{J}| &= \sqrt{j(j+1)} \hbar \\ J_z &= m_j \hbar \quad \text{mit } m_j = -j, -(j-1), \dots, +(j-1), +j . \end{aligned} \quad (4.3.12)$$

Aus (4.3.11) entnehmen wir, dass wir die Drehimpulse wie Vektoren behandeln können, wobei wir allerdings noch die Quantisierungsbedingungen für Drehimpulse (4.3.12) berücksichtigen müssen. Man bezeichnet aus diesem Grund die halbklassische Methode als Vektormodell.

Durch die Kopplung von  $\mathbf{L}$  und  $\mathbf{S}$  zu  $\mathbf{J}$  sind aber die Projektionen von  $\mathbf{L}$  und  $\mathbf{S}$  auf die  $z$ -Achse nicht mehr fest und somit  $L_z$  und  $S_z$  keine Erhaltungsgrößen mehr. Im freien Atom verlieren also  $\mathbf{S}$  und  $\mathbf{L}$  ihre Bedeutung, da sie um  $\mathbf{J}$  präzedieren und somit nicht mehr stationär sind. Das Drehimpulsverhalten wird durch  $\mathbf{J}$  mit seinen Quantenzahlen  $j$  und  $m_j$  bestimmt.

Die Werte  $l$  und  $s$  behalten dagegen ihre Gültigkeit als gute Quantenzahlen bei, da

$$[\widehat{L}^2, \widehat{H}] = [\widehat{S}^2, \widehat{H}] = 0 . \quad (4.3.13)$$

Neben  $\widehat{L}^2$  und  $\widehat{S}^2$  vertauscht auch  $\widehat{J}^2$ , wegen

$$[\widehat{J}^2, \widehat{H}] = [\widehat{L}^2, \widehat{H}] + 2[(\widehat{L} \cdot \widehat{S}), \widehat{H}] + [\widehat{S}^2, \widehat{H}] = 0 \quad (4.3.14)$$

mit dem Hamilton-Operator. Auch diese Tatsache wird vom Vektormodell richtig wiedergegeben (siehe Abb. 4.3b). Darüberhinaus ist, wie man leicht zeigen kann,

$$[\widehat{J}_z, \widehat{H}] = 0 . \quad (4.3.15)$$

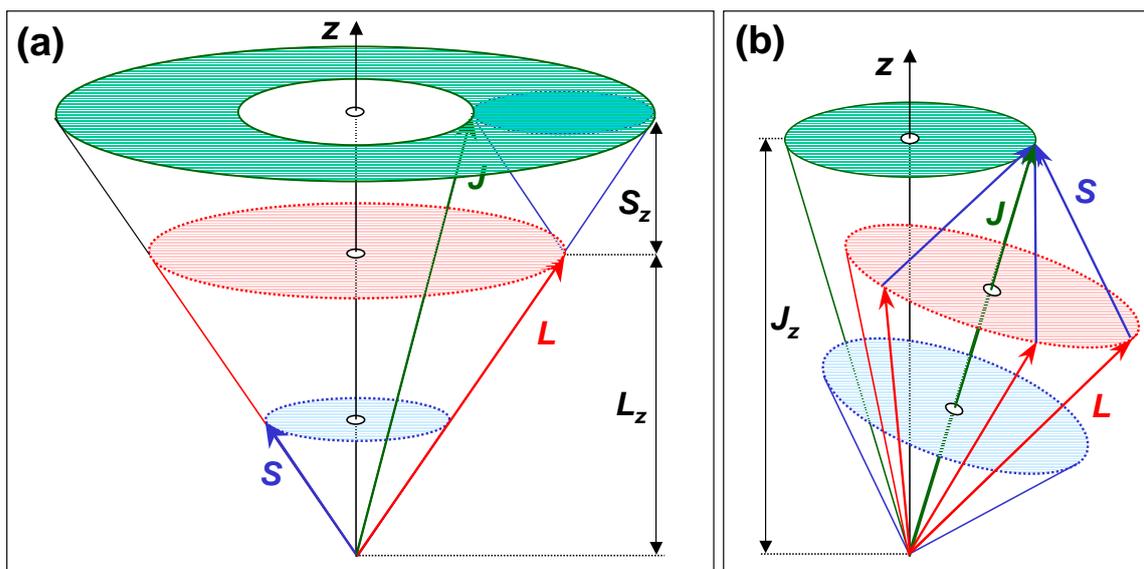


Abbildung 4.3: Vektormodell der Kopplung des Bahndrehimpulses  $\mathbf{L}$  und des Spins  $\mathbf{S}$  zum Gesamtdrehimpuls  $\mathbf{J}$ . In (a) ist der Zustand charakterisiert durch die Quantenzahlen  $(m, l, s, m_s)$  und ist damit Eigenzustand zu den Operatoren  $\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{\mathbf{S}}^2, \hat{\mathbf{L}}_z$  und  $\hat{\mathbf{S}}_z$ . Im Vektormodell kommt dies dadurch zum Ausdruck, dass sowohl  $\mathbf{L}$  als auch  $\mathbf{S}$  um die  $z$ -Achse präzedieren.  $\mathbf{J}^2$  ist damit nicht definiert, wohl aber  $J_z$ , d.h. der Gesamtdrehimpuls besitzt eine feste Projektion auf die  $z$ -Achse. In (b) präzedieren sowohl  $\mathbf{L}$  als auch  $\mathbf{S}$  um die Richtung des Gesamtdrehimpulses  $\mathbf{J}$ . Damit ist weder die Projektion von  $\mathbf{L}$  noch von  $\mathbf{S}$  auf die  $z$ -Achse fest, d.h.  $m$  und  $m_s$  sind keine guten Quantenzahlen mehr. Hingegen ist die Projektion von  $\mathbf{J}$  auf die  $z$ -Achse fest. Der Zustand kann also durch die Quantenzahlen  $(n, j, m_j, l, s)$  charakterisiert werden.

Damit ergibt sich ein neuer Satz von Quantenzahlen

$$n, j, m_j, s, l \quad (\text{Quantenzahlen bei Spin-Bahn-Kopplung}) \quad , \quad (4.3.16)$$

die anstelle der vorher verwendeten Quantenzahlen  $n, l, m, m_s$  (vergleiche (3.4.6)) zur Charakterisierung der Eigenzustände des Elektrons im Wasserstoffatom mit Spin-Bahn-Kopplung herangezogen werden können. Die beiden Möglichkeiten, d.h. Quantenzahlen entweder nach (3.4.6) oder (4.3.16), sind im Prinzip völlig gleichberechtigt. Beide ergeben, dass es  $2n^2$  Zustände zu jedem vorgewählten Wert  $n = 1, 2, 3, \dots$  gibt. In dem Schema von (4.3.16) kennzeichnen wir die Elektronenkonfiguration durch die Gesamtdrehimpulsquantenzahl als nachgestelltem Index. Tabelle 4.1 gibt die möglichen Zustände bis  $n = 4$  an.<sup>5</sup>

### 4.3.3 Energieniveaus des Wasserstoffatoms bei Spin-Bahn-Kopplung

Im Falle des Wasserstoffs mit nur einem Elektron in der Hülle ist die Situation einfach. Den komplizierteren Fall der Vielelektronenatome besprechen wir erst später. Da für das eine Elektron immer  $s = 1/2$

<sup>5</sup>Anmerkung: Die Kopplung von Drehimpulsen stellt im Prinzip nicht anderes als einen Basiswechsel dar. Wenn wir z.B. behaupten, dass der Spin stark an den Bahndrehimpuls koppelt, so bringen wir damit zum Ausdruck, dass der Hamilton-Operator einen Term enthält, der mit  $\mathbf{J}$  aber nicht mit  $L_z$  oder  $S_z$  vertauscht. Die geeignete Basis zur Entwicklung der Eigenfunktionen ist daher  $|j, m_j, l, s\rangle$ . Die möglichen Werte für  $j$  ergeben sich aus  $l$  und  $s$  über die so genannten Clebsch-Gordon Koeffizienten. Dies bedeutet, dass nur eine eingeschränkte Zahl von Kopplungen möglich ist.

$n$	$l$			
	0	1	2	3
1	$1s_{1/2}$			
2	$2s_{1/2}$	$2p_{1/2}$ $2p_{3/2}$		
3	$3s_{1/2}$	$3p_{1/2}$ $3p_{3/2}$	$3d_{3/2}$ $3d_{5/2}$	
4	$4s_{1/2}$	$4p_{1/2}$ $4p_{3/2}$	$4d_{3/2}$ $4d_{5/2}$	$4f_{5/2}$ $4f_{7/2}$

Tabelle 4.1: Elektronenzustände im Wasserstoffatom unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung.

gilt, ist nur  $m_s = \pm 1/2$  möglich. Die daraus resultierende vektorielle Kopplung der Drehimpulse ist in Abb. 4.3 veranschaulicht. Es folgt, dass die Gesamtdrehimpulsquantenzahl  $j$  nur die Werte

$$j = l + \frac{1}{2} \quad \text{und} \quad j = l - \frac{1}{2} \quad (4.3.17)$$

annehmen kann.<sup>6</sup>

Durch Quadrieren von (4.3.11) erhalten wir die Relation

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{S} \cdot \mathbf{L} \rangle &= \frac{1}{2} \langle [\mathbf{J}^2 - \mathbf{L}^2 - \mathbf{S}^2] \rangle \\ &= \frac{1}{2} \hbar^2 [j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)] . \end{aligned} \quad (4.3.18)$$

Damit lässt sich Gleichung (4.3.6) schreiben als

$$E_{n,l,j} = E_n + \frac{\lambda_{LS}}{2} [j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)] \quad (4.3.19)$$

mit der *Spin-Bahn-Kopplungskonstante*

$$\lambda_{LS} = \frac{\mu_0 Z e^2 \hbar^2}{8\pi m_e^2 r^3} . \quad (4.3.20)$$

Die Energiewerte  $E_{n,l}$  spalten damit je nach Spinstellung in die beiden Komponenten mit  $j = l + 1/2$  und  $j = l - 1/2$  auf. Zum Beispiel ergibt für  $l = 1$  die eckige Klammer in (4.3.19) für  $j = 3/2$  den Wert 1, für  $j = 1/2$  dagegen den Wert -2. Der  $3p_{3/2}$ -Zustand ist dadurch um  $\lambda_{LS}/2$  nach oben, der  $2p_{1/2}$ -Zustand um  $-\lambda_{LS}$  nach unten verschoben.

<sup>6</sup>Aus dem Vektormodell können wir zunächst nur folgern, dass  $|L| - |S| \leq |J| \leq |L| + |S|$ . Setzen wir  $|S| = \hbar\sqrt{s(s+1)}$  und  $|L| = \hbar\sqrt{l(l+1)}$  explizit ein, so sehen wir, dass nur mit den Werten aus (4.3.17) der Gesamtdrehimpuls  $|J|$  eine Darstellung  $\hbar\sqrt{j(j+1)}$  mit ganzzahligem  $j$  besitzt.

Für die Energiedifferenz der beiden Zustände mit  $j = l + 1/2$  und  $j = l - 1/2$  erhält man allgemein

$$\Delta E_{LS} = \lambda_{LS} \left( l + \frac{1}{2} \right) = \frac{\mu_0 Z e^2 \hbar^2}{8\pi m_e^2 r^3} \left( l + \frac{1}{2} \right), \quad (4.3.21)$$

wobei hier der klassische Bahnradius eingeht.

#### 4.3.4 Die Feinstruktur beim Wasserstoffatom

Wir wollen nun eine Abschätzung für die durch (4.3.19) angegebenen Energiewerte geben. Dazu muss eine quantenmechanische Beschreibung herangezogen werden, bei der der Abstand  $r$  des Elektrons vom Kern nicht fest ist. Es gibt vielmehr eine Wahrscheinlichkeitsverteilung, die durch das Quadrat der Wellenfunktion angegeben wird.

Der Mittelwert der Spin-Bahn-Kopplungskonstante lässt sich mit Hilfe des Erwartungswertes von  $1/r^3$  bestimmen:

$$\langle \lambda_{LS} \rangle = \frac{\mu_0 Z e^2 \hbar^2}{8\pi m_e^2} \int \Psi_{n,l,m}^* \frac{1}{r^3} \Psi_{n,l,m} dV. \quad (4.3.22)$$

Verwendet man den Radialanteil der Wasserstoffwellenfunktion, so ergibt die Rechnung

$$\langle \lambda_{LS} \rangle = -E_n \frac{Z^2 \alpha^2}{n \cdot l(l + \frac{1}{2})(l + 1)}, \quad (4.3.23)$$

wobei  $\alpha$  die Sommerfeldsche Feinstruktur-Konstante ist.

Der Abstand zwischen den beiden Zuständen mit  $j = l + 1/2$  und  $j = l - 1/2$  lässt sich mit (4.3.21) und (4.3.23) schreiben als

$$\begin{aligned} \Delta E_{LS} &= \overline{\lambda_{LS}} \left( l + \frac{1}{2} \right) = -E_n \frac{Z^2 \alpha^2}{n \cdot l(l + 1)} \\ &\simeq -5.3 \times 10^{-5} E_n \frac{Z^2}{n \cdot l(l + 1)}. \end{aligned} \quad (4.3.24)$$

Die Aufspaltung ist also sehr klein gegenüber den Energien  $E_n$  der Terme  $(n, l)$ , was die Bezeichnung *Feinstruktur* rechtfertigt. Die relative Größe der Feinstrukturaufspaltung,  $\Delta E_{LS}/E_n \sim \alpha^2 \sim 10^{-4}$ , wird

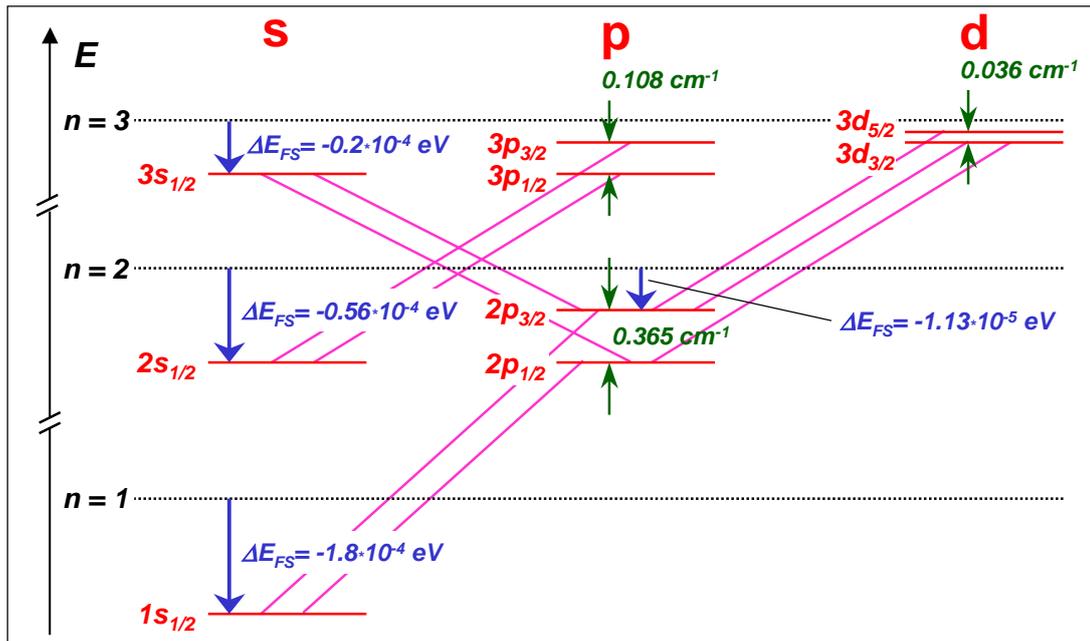


Abbildung 4.4: Termschema des Wasserstoffatoms bei Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung und der relativistischen Massenzunahme. Die gestrichelten Linien geben die Lage der Energieniveaus  $E_n$  ohne die Korrekturterme an.

größenordnungsmäßig durch die Feinstruktur-Konstante  $\alpha$  bestimmt. Wir sehen ferner, dass die Feinstrukturaufspaltung mit wachsendem  $n$  und  $l$  abnimmt, aber proportional zum Produkt  $E_n Z^2$  ansteigt. Da  $E_n \propto Z^2/n^2$ , gilt<sup>7</sup>

$$\Delta E_{n,l} \propto \frac{Z^4}{n^3 \cdot l(l+1)} \quad (4.3.25)$$

Berücksichtigen wir sowohl die relativistische Korrektur (4.2.7) als auch die Spin-Bahn-Kopplung, so erhalten wir durch die Addition von (4.2.5) und (4.3.19) für die Energie eines Zustandes  $(n, l, j)$

$$E_{n,j} = E_n \left[ 1 + \frac{Z^2 \alpha^2}{n} \left( \frac{1}{j+1/2} - \frac{3}{4n} \right) \right]. \quad (4.3.26)$$

Das entsprechende Termschema ist in Abb. 4.4 gezeigt. Es ist ersichtlich, dass der Übergang  $n = 2$  nach  $n = 1$  (Lyman-Serie) aus zwei Komponenten besteht. Für die Balmer-Serie ( $n = 3$  nach  $n = 2$ ) ergeben sich 7 Komponenten. Wegen der Entartung in  $l$  fallen jedoch zweimal je zwei Komponenten zusammen.

Wir können insgesamt folgenden wichtigen Sachverhalt festhalten:

<sup>7</sup>Für den Wasserstoff- $2p$ -Zustand gilt  $Z = 1$ ,  $n = 2$ ,  $l = 1$  und  $E_2 = -3.4$  eV. Damit erhält man  $\Delta E_{l,s} = 4.6 \times 10^{-5}$  eV oder  $0.37$   $\text{cm}^{-1}$ .

Man erhält dieselbe  $Z$ -Abhängigkeit, wenn man für  $r$  im Wechselwirkungsterm (4.3.8) einfach den Bohrschen Radius  $r_n = 4\pi\epsilon_0 \hbar^2 n^2 / Z e^2 m_e$  verwendet. Es ergibt sich dann, dass  $\Delta E_{n,l} \propto Z^4 / n^6$ . Die Abhängigkeit von der Hauptquantenzahl  $n$  wird also völlig falsch wiedergegeben, falls man nicht mit den quantenmechanischen Erwartungswerten rechnet.

Im Coulmbfeld hängt die Energie eines Elektronenzustandes nicht von der Bahndrehimpulsquantenzahl  $l$  ab. Alle Terme mit gleichen Quantenzahlen  $n$  und  $j$  haben die gleiche Energie.

Diese Aussage trifft aber nur für Eielektronenatome im kugelsymmetrischen Coulomb-Potenzial zu, da hier der  $1/r$ -Verlauf des Coulomb-Potenzials sowohl in die relativistische Korrektur als auch in die Spin-Bahn-Kopplungskonstante eingeht. Bei Atomen mit mehr als einem Elektron gilt dies nicht mehr. Dort haben Zustände mit verschiedenen Werten für  $l$  aber gleichem  $j$  unterschiedliche Energien.

### Spektroskopische Notation

Wir möchten an dieser Stelle die spektroskopische Notation für Atome mit Spin-Bahn-Kopplung einführen. Es sei  $l$  die Quantenzahl zum Drehimpulsoperator und  $s$  entsprechend die Quantenzahl zum Spin-Operator. Dann bezeichnen wir den elektronischen Zustand des Atoms mit

$$^{2s+1}nl_j \quad , \quad (4.3.27)$$

wobei  $j$  für die Quantenzahl des Gesamtdrehimpulses steht und  $l$  mit Hilfe der spektroskopischen Symbole  $s, p, d, f, \dots$  angegeben wird. Die als linker oberer Index angegebene *Multiplizität*  $2s + 1$  gibt die Zahl der für  $l \neq 0$  auftretenden Feinstrukturkomponenten an.

Für Systeme mit nur einem Elektron, wie z.B. Wasserstoff, gilt immer  $2s + 1 = 2$ . Deshalb lässt man die Multiplizität hier oft weg. Für ein gegebenes  $l$  kann  $j$  nur die Werte  $l \pm 1/2$  annehmen. Wir erhalten damit die im Termschema von Abb. 4.4 gezeigte Notation.

## 4.4 Die Lamb-Shift

Durch höchstauflösende Spektroskopie am Wasserstoffatom stellte es sich heraus, dass durch die Berücksichtigung relativistischer Korrekturen und der Spin-Bahn-Kopplung das Spektrum des Wasserstoffatoms immer noch nicht vollständig beschrieben werden kann. Diese Unzulänglichkeit in der theoretischen Beschreibung ist der Vernachlässigung der Wechselwirkung des Elektrons mit dem quantisierten elektromagnetischen Feld zuzuschreiben, die nur im Rahmen der Quantenelektrodynamik (QED) richtig beschrieben werden kann. Um ein Atom, das elektromagnetische Strahlung absorbieren und emittieren kann, richtig zu beschreiben, muss man die Wechselwirkung des Atoms mit dem Strahlungsfeld berücksichtigen, die zu der so genannten *Lamb-Shift* führt. Diese Wechselwirkung führt dazu, dass Zustände mit gleicher Drehimpulsquantenzahl  $j$  nicht notwendigerweise entartet sind, wie dies in Abb. 4.4 dargestellt ist. Aufgrund der Lamb-Verschiebung gilt also:

Energie niveaus mit gleichem  $n$  und  $j$  aber unterschiedlichem  $l$  fallen nicht exakt zusammen. Es treten Energieverschiebungen in der Größenordnung von  $10^{-6}$  eV auf.

Wir wollen nun kurz die physikalische Ursache der Lamb-Shift erläutern. Die Wechselwirkung eines Atoms mit dem Strahlungsfeld tritt nicht nur bei Absorption oder Emission eines Photons auf, sondern auch bei so genannten *virtuellen Wechselwirkungsprozessen*. Bei diesen Prozessen kann das Elektron im Coulomb-Feld des Kerns auf einer Zeitskala  $\Delta t < \hbar/\Delta E = 1/\omega$  ein Photon der Energie  $\hbar\omega$  absorbieren bzw. wieder emittieren, ohne dass dabei der Energiesatz verletzt würde. Diese Wechselwirkung führt zu einer kleinen Verschiebung der Energieterme, deren Größe von der räumlichen Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons im Coulomb-Feld des Kerns und damit von den Quantenzahlen  $n$  und  $l$  abhängt. Einige der zur Renormalisierung der Dirac-Niveaus beitragenden Prozesse sind in Abb. 4.5 dargestellt. Sie sind auch für die schon erwähnte Abweichung des Elektronen  $g$ -Faktors vom Dirac-Wert

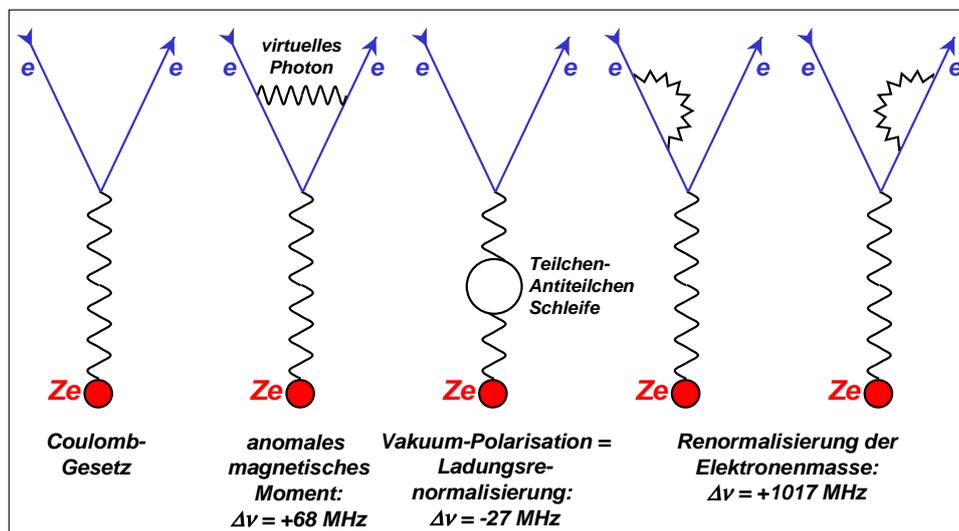


Abbildung 4.5: Feynman-Diagramme, die zur Streuung eines Elektrons an einer statischen Ladung beitragen. Das linke Diagramm entspricht dem uns vertrauten Coulomb-Gesetz. Die weiteren Diagramme sind von der Ordnung  $\alpha^2$  und ziehen eine Renormalisierung des magnetischen Moments, der Ladung und der Masse nach sich. Die Frequenzangaben zu den Diagrammen beziehen sich auf den jeweiligen Beitrag zur Verschiebung des  $2s_{1/2}$ - gegenüber dem  $2p_{1/2}$ -Niveau. Die Lamb-Verschiebung kann experimentell auf 0.1 MHz genau vermessen werden. Dies erlaubt es, die Beiträge der einzelnen Diagramme getrennt zu verifizieren. Dabei werden Diagramme höherer als der gezeigten Ordnung (2-Schleifen-Beiträge) von Bedeutung. Die eigentliche Grenze bei der theoretischen Vorhersage des Termschemas stellt der nicht exakt behandelbare Einfluss der Protonenstruktur auf die Elektronenfrequenzen dar.

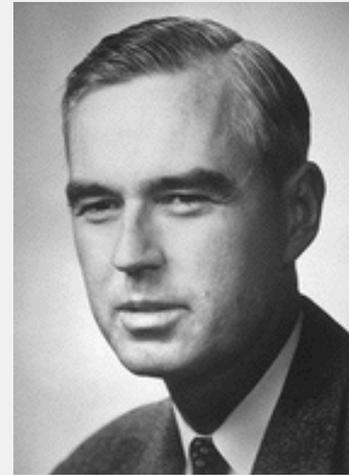
**Willis Eugene Lamb (geb. 1913), Nobelpreis für Physik 1955:**

**Willis Eugene Lamb** wurde am 12. Juli 1913 in Los Angeles geboren.

Er begann 1930 sein Studium an der University of California at Berkeley und erhielt dort 1934 den Bachelor of Science in Chemie. Im Jahr 1938 erhielt er an der gleichen Universität seinen Dokortitel. Seine Doktorarbeit über die Analyse der elektromagnetischen Eigenschaften von Kernsystemen wurde von J.R. Oppenheimer betreut.

Nach seiner Doktorarbeit ging er an die Columbia University und wurde dort 1945 Assistant Professor, 1947 Associate Professor und 1948 schließlich Full Professor. Von 1943 bis 1951 war er auch mit dem Columbia Radiation Laboratory assoziiert, wo er seine mit dem Nobelpreis ausgezeichneten Arbeiten machte. 1951 ging er an die Stanford University als Professor für Physik. Von 1953-1954 war er Morris Loeb Lecturer an der Harvard University. Von 1956 bis 1962 war er Fellow of New College and Wykeham Professor of Physics an der University of Oxford, England. 1962 wurde er Henry Ford II Professor of Physics an der Yale University, New Haven, Conn.

Im Jahr 1953 erhielt er den Rumford Premium der American Academy of Arts and Sciences. Die University of Pennsylvania verlieh ihm einen Ehrendoktor im Jahr 1954. Er erhielt 1955 den Nobelpreis für Physik für seine Entdeckungen zur Feinstruktur des Wasserstoffspektrums und ferner den Research Corporation Award. Er ist Mitglied in einer Zahl von National Academy of Sciences und Fellow der American Physical Society.



$g = 2$  verantwortlich. Da die Lamb-Verschiebung sehr genau vermessen werden kann, stellte sie einen hervorragenden Test der QED dar.

Wir wollen nun die physikalische Ursache der Lamb-Verschiebung qualitativ anhand eines anschaulichen Modells klarmachen. Durch die virtuelle Absorption und Emission von Photonen macht das Elektron aufgrund der Photonenrückstöße eine Zitterbewegung im Coulomb-Potenzial des Kerns (siehe Abb. 4.6a). Seine mittlere potentielle Energie kann dann aufgrund der Schwankungen  $\delta r$  des Bahnradius durch

$$\langle E_{\text{pot}} \rangle = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \left\langle \frac{1}{r + \delta r} \right\rangle \quad (4.4.1)$$

ausgedrückt werden. Bei einer statistischen Verteilung ist zwar  $\langle \delta r \rangle = 0$ , aber  $\langle (r + \delta r)^{-1} \rangle \neq \langle 1/r \rangle$ , so dass eine Verschiebung der Energieniveaus stattfindet. Die genaue Berechnung dieser Energieverschiebung erfordert die Benutzung der Quantenelektrodynamik, die eine volle Beschreibung der Atomhülle und ihrer Wechselwirkung mit einem Strahlungsfeld liefert.

Die Effekte dieser Wechselwirkung sind im Allgemeinen sehr klein und ihre experimentelle Beobachtung erfordert hochgenaue spektroskopische Methoden. Mit den heutigen Methoden der Laserspektroskopie lassen sich allerdings bereits Verschiebungen im Bereich von 0.1 MHz oder  $10^{-10}$  eV beobachten. Das genaue Termschema des  $n = 2$  Zustandes des Wasserstoffatoms ist in Abb. 4.6b gezeigt. Die Lamb-Verschiebung ist am größten für den  $s$ -Zustand, weil der Einfluss von  $\delta r$  auf  $E_{\text{pot}}$  für kleine  $r$  am größten ist. Die Messung der Lamb-Shift im  $2s_{1/2}$ -Zustand gelang als erstem **Willis Lamb** und **Robert Retherford** im Jahr 1947.

Wir wollen im Folgenden kurz das Experiment von Lamb und Retherford vorstellen. Lamb und Retherford benutzten die Methode der *Resonanzspektroskopie*, da eine Trennung der Linien mit Hilfe der normalen optischen Spektroskopie an der Dopplerverbreiterung scheitern musste. Bei der Resonanzspektroskopie wird ein elektronischer Übergang direkt durch Einstrahlen von Licht der entsprechenden

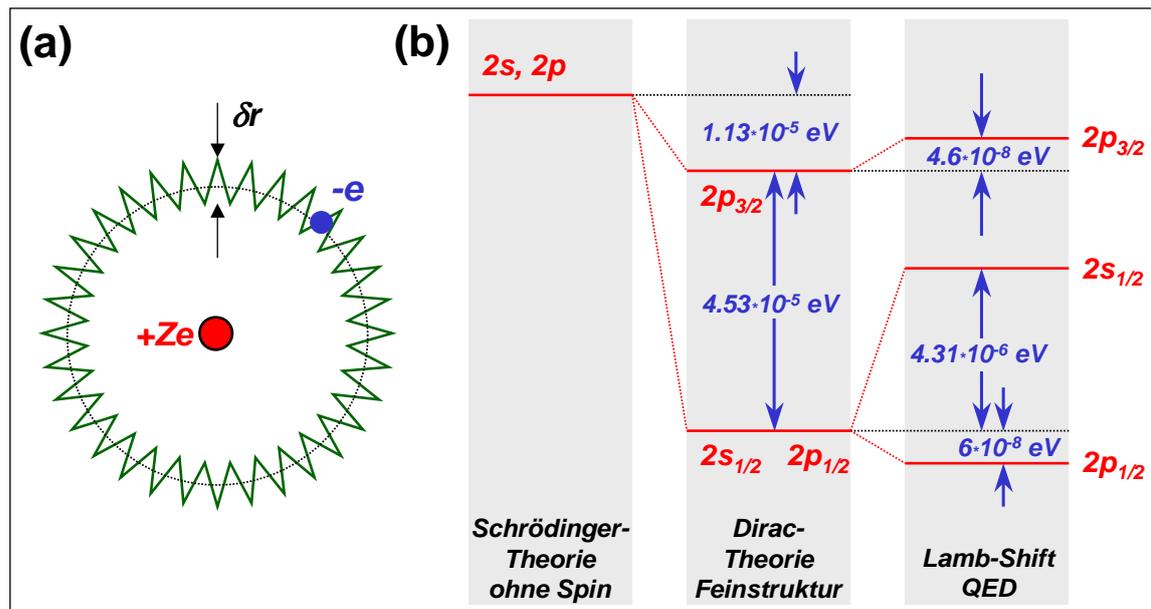


Abbildung 4.6: (a) Zur Veranschaulichung der Zitterbewegung eines Elektrons aufgrund der Emission und Absorption von virtuellen Photonen. (b) Feinstruktur und Lamb-Verschiebung beim Wasserstoffniveau mit  $n = 2$ .

Wellenlänge induziert.<sup>8</sup> Im Falle der Lamb-Verschiebung handelt es sich um elektromagnetische Strahlung im Bereich der Mikrowellen. Der Versuchsaufbau ist in Abb. 4.7 gezeigt.<sup>9</sup> Molekularer Wasserstoff wird in einem Ofen bei  $2500^\circ\text{C}$  dissoziiert. Bei dieser Temperatur liegt etwa 60% des Wasserstoffs in atomarer Form vor. Das sich im Grundzustand  $1s_{1/2}$  befindende Atom wird durch Elektronenstöße in das  $2s_{1/2}$ -Niveau angeregt. Dieses Niveau ist metastabil, d.h. es hat eine sehr lange Lebensdauer, da der direkte Übergang in den Grundzustand verboten ist. Die Metastabilität von atomaren Niveaus ist ein im Detail komplexes Thema. So weist das  $2s_{1/2}$ -Niveau in Abwesenheit äußerer elektrischer Felder tatsächlich eine Lebensdauer im Sekundenbereich auf. Falls jedoch ein noch so kleines externes Feld präsent ist, wird, wie wir später bei der Diskussion des Stark-Effekts noch lernen werden, dem  $2s_{1/2}$ -Zustand eine  $2p_{1/2}$ -Komponente beigemischt. Da der  $2p_{1/2}$ -Zustand schnell in das  $1s_{1/2}$ -Niveau zerfällt ( $\tau \sim 10^{-9} \text{ sec}$ ), ist das  $2s_{1/2}$ -Niveau je nach Stärke der Beimischung mehr oder minder metastabil. Für Teilchen, wie die von Lamb untersuchten H-Atome, die sich mit Geschwindigkeiten von etwa 8 km/s bewegen, benötigt man Lebensdauern, die  $10^{-5} \text{ s}$  überschreiten, falls man sie über Strecken von mehreren cm transportieren will. Dies würde sehr kleine Felder von wenigen V/cm verlangen, die in der Nähe des Detektors nur schwer zu verwirklichen sind. Glücklicherweise wird die Lebensdauer durch die Nichtentartung der  $2s_{1/2}$ - und  $2p_{1/2}$ -Niveaus auf Grund der Lamb-Verschiebung um über zwei Größenordnungen erhöht. In anderen Worten: Die Lamb-Verschiebung erleichtert ihre eigene Detektion.

Die so präparierten, metastabilen  $2s_{1/2}$ -Atome durchqueren einen Mikrowellenhohlraumresonator. Dem Mikrowellenfeld ist ein durchstimmbares Magnetfeld überlagert. Durch Einstrahlen der Mikrowellen kann man Übergänge zwischen den Zeeman-Niveaus der  $2p_{1/2}$ -,  $2p_{3/2}$ - und  $2s_{1/2}$ -Zustände induzieren (die Erklärung des Zeeman-Effekts erfolgt in Abschnitt 4.6 und 4.7). Da die  $p$ -Niveaus nicht metastabil sind, erfolgt ein strahlender Übergang in den Grundzustand. Die metastabilen  $2s_{1/2}$ -Atome lassen sich über ihre Wechselwirkung mit einer Wolframoberfläche detektieren. Bei diesem Prozess wird die durch den Übergang des Wasserstoffatoms vom  $2s_{1/2}$ -Zustand in den  $1s_{1/2}$ -Grundzustand frei werdende Ener-

<sup>8</sup>Voraussetzung ist natürlich, dass der Übergang erlaubt ist. Es war schon sehr früh bekannt (Grotrian 1928), dass die Hauptquantenzahl  $n$  keinen Einfluss auf die Auswahlregeln hat. Direkte Übergänge von  $2s_{1/2}$  nach  $2p_{1/2}$  sind also a priori erlaubt.

<sup>9</sup>W.E. Lamb, Jr. and R.C. Retherford, *Fine Structure of the Hydrogen Atom. Part I*, Phys. Rev. **79**, 549 (1950).

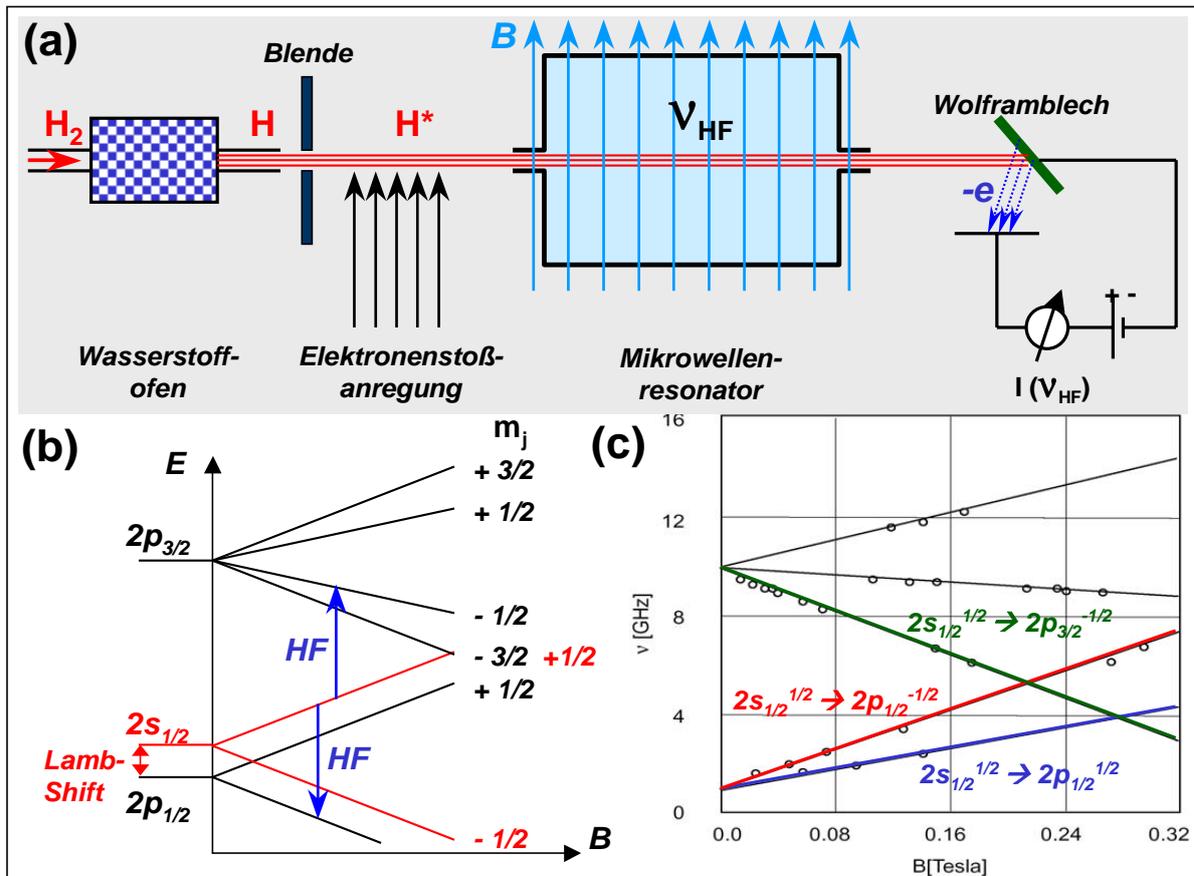


Abbildung 4.7: (a) Lamb-Retherford-Experiment. (b) Zeeman-Aufspaltung der  $2s_{1/2}$ -,  $2p_{1/2}$ - und  $2p_{3/2}$ -Niveaus und ihre Ausnutzung zur Messung der Lamb-Shift. (c) Originaldaten von Lamb und Retherford (Phys. Rev. **79**, 549 (1950)) zur Bestimmung der Niveaueverschiebung als Funktion des Magnetfeldes im  $2s/2p$ -System des Wasserstoffs. Die Punkte stellen die Messdaten dar, durchgezogene Linien entsprechen theoretischen Vorhersagen der Dirac-Theorie, wobei die Lamb-Verschiebung zusätzlich berücksichtigt wird. Man stellt fest, dass sich die Linien schon bei relativ schwachen Magnetfeldern kreuzen. Eine klare Trennung von Spin-Bahn-Kopplung und Zeeman-Effekt (siehe Abschnitt 4.6 und 4.7) ist nicht mehr möglich.

gie von  $10.2 \text{ eV}$  dazu benutzt, um aus dem Metall ein Elektron auszulösen. Der Strom der freigesetzten Elektronen lässt sich experimentell leicht messen. Bestimmt man nun die Einbrüche im gemessenen Elektronenstrom als Funktion des angelegten Magnetfeldes für verschiedene, feste Mikrowellenfrequenzen  $\nu$ , so lassen sich die Zeeman-Niveaus des  $2p$ -Systems experimentell vermessen. Man stellt auf diese Weise fest, dass das  $2s_{1/2}$ -Niveau gegenüber dem  $2p_{1/2}$ -Niveau um etwa  $1 \text{ GHz}$  oder  $0.035 \text{ cm}^{-1}$  angehoben ist. Dabei kann der Übergang von  $2s_{1/2}$  nach  $2p_{1/2}$  direkt angeregt werden oder aber man schließt aus der Magnetfeldabhängigkeit der  $2s_{1/2} \longleftrightarrow 2p_{3/2}$  Übergänge auf die Existenz der Verschiebung.

Im Experiment wird bei fest eingestellter Hochfrequenz die Magnetfeldstärke  $B$  so variiert, dass Übergänge zwischen den Zeeman-Komponenten in Resonanz mit der Hochfrequenz kommen. Dies wird für verschiedene fest eingestellte Frequenzen wiederholt. Durch lineare Extrapolation der so bestimmten  $\nu(B)$ -Kurve auf  $B \rightarrow 0$  erhält man dann die gesuchte Verschiebung (siehe Abb. 4.7c). Der von Lamb und Retherford bestimmte Wert  $\nu(2s_{1/2} \longleftrightarrow 2p_{1/2}) = 1.05 \text{ GHz}$  stimmt sehr gut mit dem theoretischen Ergebnis überein.

Die Lamb-Verschiebung des  $1s$ -Grundzustandes kann inzwischen durch Vergleich der Frequenzen zweier elektronischer Übergänge mit großer Genauigkeit vermessen werden (siehe Abb. 4.8). Man benutzt dazu

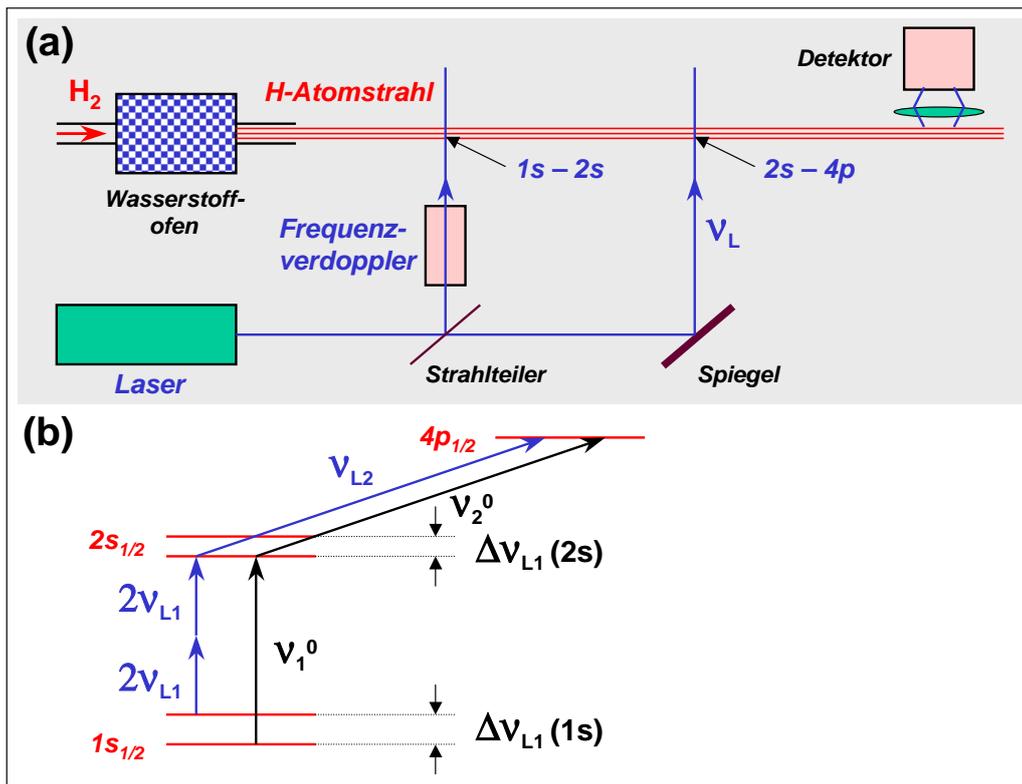


Abbildung 4.8: Schematischer Versuchsaufbau und Termschema zur Messung der Lamb-Verschiebung des  $1s$ -Zustandes.

- den Zwei-Photonen-Übergang  $1s_{1/2}$  nach  $2s_{1/2}$ , der nur dann möglich ist, wenn zwei Photonen gleichzeitig absorbiert werden (eine Erklärung folgt später bei der Diskussion der Auswahlregeln).
- den Übergang  $2s_{1/2}$  nach  $4p_{1/2}$ , der ein erlaubter Ein-Photonen-Übergang ist.

Nach der Schrödinger- bzw. Dirac-Theorie soll gelten

$$\nu_1^0(1s_{1/2} \rightarrow 2s_{1/2}) = 4\nu_2^0(2s_{1/2} \rightarrow 4p_{1/2}) .$$

Bei Berücksichtigung der Lamb-Verschiebungen, die für den  $4p_{1/2}$ -Zustand vernachlässigbar klein ist, gilt:

$$\nu_1 = \nu_1^0 - \Delta E_{\text{Lamb}}(1s) + \Delta E_{\text{Lamb}}(2s)$$

$$\nu_2 = \nu_2^0 - \Delta E_{\text{Lamb}}(2s) .$$

Im Experiment wird die Differenz

$$\Delta\nu = \nu_1 - 4\nu_2 = -\Delta E_{\text{Lamb}}(1s) + 5\Delta E_{\text{Lamb}}(2s)$$

gemessen. Da  $\Delta E_{\text{Lamb}}(2s)$  aus dem Lamb-Retherford-Experiment bekannt ist, kann die Lamb-Verschiebung des Grundzustandes aus der Messung von  $\Delta\nu$  bestimmt werden.

Der Übergang  $1s \rightarrow 2s$  wird durch Zwei-Photonenabsorption des Licht eines Lasers der Frequenz  $\nu_L$ , der frequenzverdoppelt wird, angeregt, so dass  $\nu_1 = 4\nu_L$ .<sup>10</sup> Der gemessene Wert der Frequenzverschiebung beträgt

$$\Delta\nu(1s_{1/2}) = 8.172876(29) \text{ GHz} .$$

Aus der sehr präzise bestimmten Frequenz  $\nu_1$  lässt sich ferner ein sehr genauer Wert für die Rydberg-Konstante ableiten. Der zur Zeit genaueste Wert ist<sup>11</sup>

$$R_H = 10\,973\,731.568\,639(91) \text{ m}^{-1} .$$

---

<sup>10</sup>T. W. Hänsch, *High Resolution Spectroscopy of Hydrogen*, in "The Hydrogen Atom", G. F. Bassani, M. Inguscio, and T.W. Hänsch eds., Springer, Berlin (1989);  
siehe ferner T. Udem et al., Phys. Rev. Lett. **79**, 2646 (1997).

<sup>11</sup>H. G. Dosch (ed.), *Teilchen, Felder, Symmetrien*, Spektrum, Heidelberg (1995).

## 4.5 Die Hyperfeinstruktur

Bisher haben wir den Kern nur als punktförmigen Massenpunkt mit Ladung  $+Ze$  betrachtet, dessen Wechselwirkung mit dem Elektron durch das Coulomb-Potenzial beschrieben werden kann. Unter diesen Annahmen haben wir durch Lösen der Schrödinger-Gleichung die Energieniveaus des Wasserstoffatoms abgeleitet und deren Feinstruktur erklärt. Untersucht man die Feinstruktur des Wasserstoffatoms allerdings mit sehr hoher Auflösung, so stellt man fest, dass die Feinstrukturkomponenten ihrerseits eine Substruktur besitzen. Diese sehr kleine Aufspaltung, die man nur mit dopplerfreien spektroskopischen Methoden auflösen kann, nennt man die *Hyperfeinstruktur* der Spektrallinien.

Die Hyperfeinstruktur hängt mit dem Drehimpuls des Atomkerns zusammen. Atomkerne besitzen außer ihrer Ladung  $+Ze$  einen Drehimpuls  $\mathbf{I}$ , der *Kernspin* genannt wird. Ganz allgemein gilt für einen Kern mit Drehimpuls  $\mathbf{I}$  gemäß den Quantenregeln für Drehimpulse

$$|\mathbf{I}| = \sqrt{i(i+1)} \hbar \quad (4.5.1)$$

$$I_z = m_i \hbar \quad \text{mit} \quad m_i = -i, -(i-1), \dots, +(i-1), +i. \quad (4.5.2)$$

Im Falle des Wasserstoffatoms wird der Kern durch ein Proton mit  $i = 1/2$  gebildet, so dass  $|\mathbf{I}| = \sqrt{3/4} \hbar$  und  $m_i = \pm 1/2$ .

Aufgrund der Kernladung  $+Ze$  ist mit dem Kernspin ein magnetisches Moment

$$\boldsymbol{\mu}_i = g_i \mu_K \frac{\mathbf{I}}{\hbar} \quad \text{und} \quad \mu_{i,z} = g_i \mu_K m_i \quad (4.5.3)$$

verknüpft. Hierbei ist  $g_i$  der *Kern-g-Faktor* und  $\mu_K$  das *Kernmagneton*, das in Analogie zum Bohrschen Magneton als

$$\mu_K = \frac{e\hbar}{2m_p} = \mu_B \frac{m_e}{m_p} = 5.050\,783\,17(20) \times 10^{-27} \text{ J/T} \quad (4.5.4)$$

definiert ist, wobei  $m_p$  die Protonenmasse ist. Das Kernmagneton ist also um den Faktor  $m_e/m_p \simeq 1/1836$  kleiner als das Bohrsche Magneton. Für den  $g$ -Faktor des Protons gilt<sup>12</sup>

$$g_p = 5.585\,694\,772(126).$$

Wir müssen jetzt die Wechselwirkung des Gesamtdrehimpulses  $\mathbf{J}$  des Hüllenelektrons mit dem Kernspin  $\mathbf{I}$  betrachten. Diese Wechselwirkung besteht aus zwei Beiträgen, die zur Aufspaltung und Verschiebung der Energieniveaus der Elektronenhülle führt:

- Die Wechselwirkung des magnetischen Kernmoments mit dem durch das Elektron am Kernort erzeugten Magnetfeld (Zeeman-Effekt des Kernmomentes im atomaren Magnetfeld).
- Die Wechselwirkung des elektronischen magnetischen Moments mit dem vom Kernmoment erzeugten Magnetfeld.

<sup>12</sup>Das Proton ist kein Fundamentalteilchen wie das Elektron. Folglich lässt sich die  $g$ -Faktor auch nicht aus dem Dirac-Formalismus ableiten. Das Proton ist aus drei Quarks aufgebaut. Quarks sind Fermionen mit Spin  $1/2$ . Der Protonenspin ist somit bereits ein resultierender Spin, der durch die Kopplung der Spins der drei Quarks entsteht.

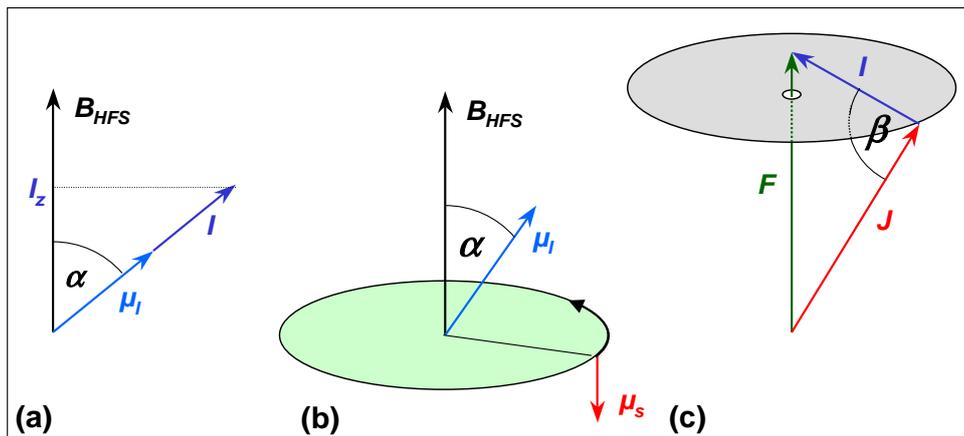


Abbildung 4.9: Zur Wechselwirkung zwischen dem magnetischen Kernmoment  $\mu_i$  und dem Magnetfeld  $B_{HFS}$ , das (a) durch die Bahnbewegung des Elektrons und (b) durch das magnetische Spinmoment  $\mu_s$  des Elektrons am Kernort erzeugt wird. (c) Kopplung des Gesamtdrehimpulses  $J$  des Elektrons und des Kernspins  $I$  zum raumfesten Gesamtdrehimpuls des Atoms  $F = J + I$ .

**Kernmoment im Magnetfeld des Elektrons**

Das Kernmoment  $\mu_i$  hat in dem vom Elektron mit Gesamtdrehimpuls  $J = L + S$  am Kernort erzeugten *Hyperfinfeld*  $B_{HFS}$  (siehe Abb. 4.9) die Zusatzenergie

$$\Delta E_{HFS} = -\mu_i \cdot B_{HFS} = -|\mu_i| |B_{HFS}| \cos(\angle(J, I)) . \tag{4.5.5}$$

Man führt nun, wie bei der Kopplung von  $L$  und  $S$  zu  $J$ , den Gesamtdrehimpuls von Kern und Elektronenhülle als Vektorsumme

$$F = J + I \tag{4.5.6}$$

ein (Vektorgerüstmodell). Hierbei muss wieder gelten

$$|F| = \sqrt{f(f+1)} \hbar \tag{4.5.7}$$

$$F_z = m_f \hbar \tag{4.5.8}$$

mit

$$f = j \pm i \tag{4.5.9}$$

$$m_f = -f, -(f-1), \dots, (f-1), f \tag{4.5.10}$$

Wegen  $J \cdot I = 1/2(F^2 - J^2 - I^2)$  ergibt sich (siehe Abb. 4.9c)

$$\begin{aligned}\cos(\langle \mathbf{J}, \mathbf{I} \rangle) &= \frac{\mathbf{J} \cdot \mathbf{I}}{|\mathbf{J}| |\mathbf{I}|} \\ &= \frac{1}{2} \frac{f(f+1) - j(j+1) - i(i+1)}{\sqrt{j(j+1)} \sqrt{i(i+1)}}.\end{aligned}\quad (4.5.11)$$

Mit  $|\mu_i| = g_i \mu_K \sqrt{i(i+1)}$  beträgt die Hyperfeinenergie des Wasserstoffatoms dann

$$\Delta E_{\text{HFS}} = \frac{A}{2} [f(f+1) - j(j+1) - i(i+1)], \quad (4.5.12)$$

wobei die Hyperfeinstrukturkonstante

$$A = \frac{g_i \mu_K B_{\text{HFS}}}{\sqrt{j(j+1)}} \quad (4.5.13)$$

vom Hyperfeinfeld und damit vom Gesamtdrehimpuls des Elektrons abhängt. Die Energieniveaus  $E_{n,l,j}$  spalten somit durch die Hyperfeinstrukturwechselwirkung in die Hyperfeinstrukturkomponenten

$$E_{\text{HFS}} = E_{n,l,j} + \frac{A}{2} [f(f+1) - j(j+1) - i(i+1)] \quad (4.5.14)$$

auf.

Für das Wasserstoffatom im Grundzustand ist  $i = 1/2$  und  $j = 1/2$  und damit  $f = 0$  oder  $f = 1$ . Damit erhält man die Hyperfeinaufspaltung (siehe Abb. 4.10)

$$\begin{aligned}E_{\text{HFS}}(f=0) &= E_{1,0,1/2} - \frac{3A}{4} \\ E_{\text{HFS}}(f=1) &= E_{1,0,1/2} + \frac{A}{4}\end{aligned}\quad (4.5.15)$$

Das Hyperfeinfeld  $\mathbf{B}_{\text{HFS}}$  am Ort  $\mathbf{r} = 0$  des Kerns hängt außer vom Drehimpuls  $\mathbf{J}$  des Elektrons von seiner räumlichen Aufenthaltswahrscheinlichkeit ab. Diese wird durch das Absolutquadrat der Wellenfunktion  $|\Psi_{n,l}|^2$  bestimmt. Für  $s$ -Zustände erhält man

$$A = \frac{2}{3} \mu_0 g_I \mu_B g_I \mu_K |\Psi_n(r=0)|^2.$$

Der Grundzustand  $1s_{1/2}$  des Wasserstoffatoms spaltet in die Terme  $f = 0$  und  $f = 1$  auf. In einem kleinen Magnetfeld (das Magnetfeld muss so klein sein, dass die Kopplung von  $\mathbf{J}$  und  $\mathbf{I}$  zu  $\mathbf{F}$  erhalten bleibt:

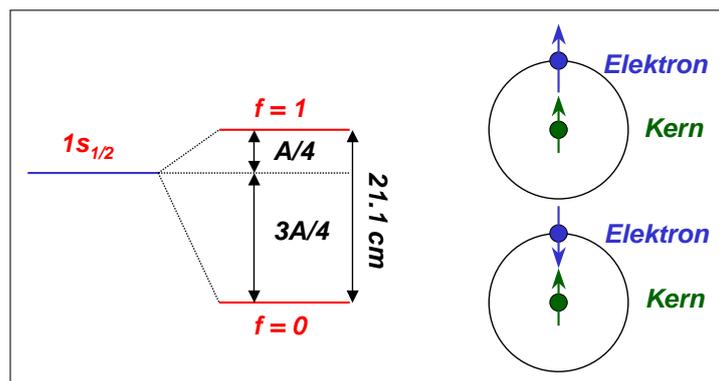


Abbildung 4.10: Hyperfeinstrukturaufspaltung des Grundzustandes im Wasserstoffatom.

anomaler Zeeman-Effekt, siehe Abschnitt 4.6) bleibt der  $f = 0$  Zustand ungestört, da nur  $m_f = 0$  erlaubt ist, während der  $f = 1$  Zustand eine Zeeman-Aufspaltung in drei Terme zeigt ( $m_f = 0, \pm 1$ ). Man spricht daher vom *Singulett-* ( $f = 0$ ) oder *Parawasserstoff* und *Triplett-* ( $f = 1$ ) oder *Orthowasserstoff*. Wie in Abb. 4.10 gezeigt ist, stehen beim Singulett-Wasserstoff der Spin des Elektrons und des Kerns antiparallel, während beim Triplett-Wasserstoff eine parallele Einstellung vorliegt.<sup>13</sup> In starken äußeren Magnetfeldern ( $\mu_F B > \Delta E_{\text{HFS}}$ ) wird die Kopplung von  $\mathbf{J}$  und  $\mathbf{I}$  zu  $\mathbf{F}$  aufgehoben und man erhält den Paschen-Back-Effekt (siehe Abschnitt 4.7.2). Im Gegensatz zur Feinstruktur tritt der Paschen-Back-Effekt bei der Hyperfeinstruktur bereits bei kleinen Magnetfeldern auf, da  $\Delta E_{\text{HFS}}$  kleiner ist und damit die Bedingung  $\mu_F B > \Delta E_{\text{HFS}}$  bereits bei kleinen Feldern erfüllt werden kann.

Beim Übergang zwischen dem Triplett- und dem Singulett-Zustand wird Strahlung der Frequenz  $\nu_H = 1.42$  GHz bzw. der Wellenlänge  $\lambda_H = 21.1$  cm ausgesandt, die im Mikrowellenbereich liegt. Beim Aussenden der Strahlung muss der Spin des Elektrons gekippt werden, man spricht deshalb von einem Spin-Flip-Übergang. Gemäß den allgemeinen Auswahlregeln für Dipolstrahlung, auf die wir später noch zu sprechen kommen, sind Spin-Flip-Übergänge verboten. Das heißt, die Übergangswahrscheinlichkeit bei Strahlungsemission ist nur über höhere Momente möglich und daher sehr klein. Im Labor kann man deshalb diesen Übergang kaum beobachten, da die Abregung eher durch Stoß stattfindet. Da aber im Weltraum im interstellaren Gas große Mengen an atomarem Wasserstoff vorliegen, wird trotzdem die 21 cm Linie in genügender Intensität ausgesendet, um sie auf der Erde mit empfindlichen Antennen beobachten zu können.<sup>14</sup> Die Untersuchung der 21 cm Linie spielt in der *Radioastronomie* eine wichtige Rolle, weil ihre Untersuchung Auskunft über die Dichteverteilung, Geschwindigkeiten und Temperatur von Wasserstoffatomen im Universum gibt.

### Dipol-Dipol-Wechselwirkung

Der zweite Beitrag zur Hyperfeinstruktur lässt sich als Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen dem magnetischen Dipolmoment des Kerns und dem der Elektronenhülle auffassen. Dieser Beitrag ist Null für die kugelsymmetrischen Ladungsverteilungen der Elektronen in den  $s$ -Zuständen, da hier der Mittelwert des elektronischen Moments verschwindet. Er spielt deshalb nur für Zustände mit  $l \geq 1$  eine Rolle. Bei diesen Zuständen ist der oben diskutierte Beitrag klein, da die Elektronendichte am Kernort Null ist.

<sup>13</sup>Beim  $s$ -Zustand ist wegen  $l = 0$  immer  $\mathbf{J} = \mathbf{S}$ .

<sup>14</sup>Eine solche Antenne ist z.B. das Radioteleskop in Effelsberg bei Bonn.

### Hyperfeinstruktur durch Isotopieffekte

Nach 3.2.12 ist die Rydberg-Konstante der Eielektronensysteme durch

$$R_X = R_\infty \frac{\mu_X}{m_e}$$

gegeben, wobei  $\mu_X = m_e m_X / m_e + m_X$  und  $m_X$  die Kernmasse eines Kerns  $X$  ist. Wir sehen also, dass unterschiedliche Isotope mit unterschiedlichen Kernmassen verschiedene Rydberg-Konstanten und damit unterschiedliche Spektren besitzen. Die zu einzelnen Isotopen gehörenden Linien sind geringfügig gegeneinander verschoben. Diese Tatsache führte zur Entdeckung des Deuteriums durch **Urey**.

## 4.6 Das Wasserstoffatom im Magnetfeld: Normaler Zeeman-Effekt

Wir wollen in den folgenden Abschnitt das Verhalten des Wasserstoffatoms in äußeren magnetischen und elektrischen Feldern diskutieren. Wir werden sehen, dass das Spektrum des Wasserstoffs durch diese Felder modifiziert wird. Die dabei auftretenden Effekte sind der *normale und anomale Zeeman-Effekt*, der *Paschen-Back-Effekt* und der *Stark-Effekt*.

Wir wollen mit der Diskussion des Wasserstoffatoms in einem äußeren Magnetfeld beginnen. Man stellt experimentell fest, dass sich das Spektrum von Wasserstoff durch Anlegen eines Magnetfeldes beeinflussen lässt. Die Linien des Wasserstoffatoms spalten im Magnetfeld auf.<sup>15</sup> Wir wollen in diesem Abschnitt deshalb das Verhalten des H-Atoms in einem äußeren Magnetfeld analysieren. Dabei werden wir anfangs ein *halbklassisches Modell* verwenden, bei dem die Bewegung des Elektrons als klassische Kreisbahn beschrieben wird, für dessen Drehimpuls allerdings die Quantenbedingung  $|\mathbf{L}| = \sqrt{l(l+1)}\hbar$  gelten soll. Den Spin werden wir zunächst vernachlässigen. Wir werden später in Abschnitt 4.7 sehen, dass die Berücksichtigung des Spins zu einem komplexeren Verhalten (anomaler Zeeman-Effekt) führt.

### 4.6.1 Klassisches Teilchen im Magnetfeld

#### Magnetisches Moment der Bahnbewegung

Ein sich bewegendes, geladenes Teilchen stellt nach der klassischen Elektrodynamik einen Strom  $I = -ev$  dar, der mit einem magnetischen Feld  $\mathbf{B}$  verknüpft ist. Ist die Bahn geschlossen, so ergibt sich das Feld am Ort  $P$  über das Biot-Savartsche Gesetz der Elektrodynamik zu

$$\mathbf{B} = \frac{\mu_0 I}{4\pi} \oint \frac{d\mathbf{s} \times \mathbf{r}_P}{r_P^3}, \quad (4.6.1)$$

wobei  $\mathbf{r}_P$  den Abstand des stromleitenden Elements  $d\mathbf{s}$  vom Aufpunkt  $P$  angibt (siehe Abb. 4.11).  $\mu_0$  ist die Induktionskonstante des Vakuums. Ist die Dimension der Leiterschleife klein gegen den Abstand  $r$ , bei dem das Magnetfeld gemessen wird, so haben wir es mit einem magnetischen Dipolfeld zu tun, welches sich im Fernfeld der Form nach nicht von einem elektrischen Dipolfeld unterscheidet. Es kann unabhängig von der genauen Form der Leiterschleife aus der Kenntnis des magnetischen Dipols  $\mu_l$  berechnet werden, welcher durch

$$\mu_l = (I \cdot A) \hat{\mathbf{n}} \quad (4.6.2)$$

gegeben ist. Hierbei bezeichnet  $A$  die Fläche, die von der Leiterschleife umschlossen wird, und  $\hat{\mathbf{n}}$  die Richtung der Flächennormalen.

Für ein "klassisches Elektron" auf einem Orbit mit einer Umlauffrequenz  $\nu = \omega/2\pi = 1/T$  erhalten wir die Stromstärke

<sup>15</sup>Beim Wasserstoffatom ist diese Aufspaltung, wie wir später sehen werden, klein. Sie ist daher aufgrund der Doppler-Verbreiterung, welche ihre Ursache in der thermischen Bewegung der Atome hat, nicht leicht zu beobachten.

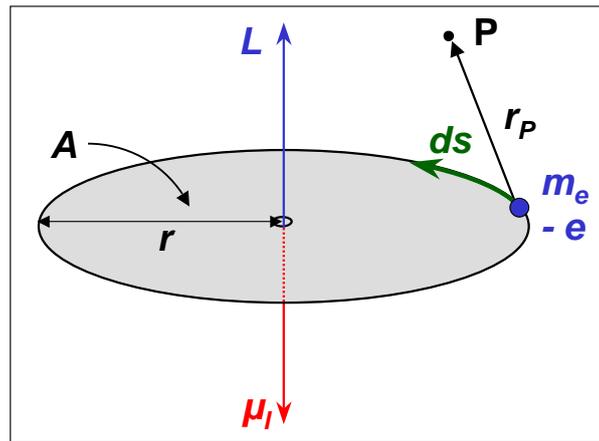


Abbildung 4.11: Klassisches Modell für Drehimpuls  $\mathbf{L}$  und magnetisches Moment  $\mu_l$  eines auf einer Kreisbahn umlaufenden Elektrons.

$$I = -\frac{e}{T} = -\frac{e\omega}{2\pi} = -\frac{ev}{2\pi r}, \quad (4.6.3)$$

wobei wir implizit die Kreisfrequenz  $\omega$  definiert haben, und die letzte Identität nur für eine Kreisbahn mit Radius  $r$  und klassischer Bahngeschwindigkeit  $v$  gilt. Diese Bewegung führt zu einem magnetischen Moment

$$\mu_l = (I \cdot A) \hat{\mathbf{n}} = -\frac{ev}{2\pi r} \pi r^2 \hat{\mathbf{n}}, \quad (4.6.4)$$

Das magnetische Moment kann auf einfache Weise mit dem Drehimpuls in Verbindung gebracht werden. Mit

$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} = rmv \hat{\mathbf{n}} \quad (4.6.5)$$

erhalten wir

$$\mu_l = -g_l \frac{e}{2m_e} \mathbf{L}. \quad (4.6.6)$$

Hierbei ist  $g_l = 1$  der *Landé-Faktor* des Bahndrehimpulses.<sup>16</sup>

<sup>16</sup>Da der Landé-Faktor des Bahndrehimpulses eins ist, könnte man ihn eigentlich weglassen. Wir benutzen trotzdem in den Gleichungen  $g_l$ , um die Analogie zum Spin aufzuzeigen, wo  $g_s \simeq 2$  ist.

**Pieter Zeeman (1865 - 1943), Nobelpreis für Physik 1902:**

**Pieter Zeeman** wurde am 25. Mai 1865 in Zonnemaire geboren. Er war seit 1900 Professor in Amsterdam. Auf Anregung von Lorentz entdeckte er 1896 den magneto-optischen Effekt der Aufspaltung von Spektrallinien (bei Natrium, und später bei Zink und Cadmium) in mehrere eng benachbarte Linien, welche Michael Faraday vergeblich gesucht hatte. Mit einem Spektralapparat großer Auflösung entdeckte er, dass die Größe des Linienabstandes proportional der magnetischen Feldstärke ist. Dieser später nach ihm benannte Zeeman-Effekt wurde zur Erforschung der Feinstruktur der Atome herangezogen. Hendrik Lorentz fand eine klassische Erklärung dieses Effektes, nach der jede Spektrallinie eines Atoms in drei Komponenten aufspalten sollte. Dieses Lorentz-Triplett bezeichnete man als normalen Zeeman Effekt. Das Aufspalten von Atomen in kompliziertere Strukturen wurde aus historischen Gründen als anomaler Zeeman-Effekt bezeichnet. 1902 erhielten Lorentz und Zeeman für ihre Entdeckung den Nobelpreis für Physik.

Pieter Zeeman verstarb am 9. Oktober 1943 in Amsterdam.

**Niveaufspaltung im Magnetfeld: der normale Zeemann-Effekt**

Wir betrachten nun den Effekt des äußeren Magnetfeldes auf die Energieniveaus des Wasserstoffatoms. In einem äußeren Magnetfeld  $\mathbf{B}$  ist die potentielle Energie eines magnetischen Dipols mit dem magnetischen Moment  $\mu_l$  durch

$$E_{\text{pot}} = -\mu_l \cdot \mathbf{B} \quad (4.6.7)$$

gegeben. Mit Hilfe des Drehimpulses lässt sich die potentielle Energie als

$$E_{\text{pot}} = g_l \frac{e}{2m_e} \mathbf{L} \cdot \mathbf{B} \quad (4.6.8)$$

ausdrücken. Wir wissen, dass der Drehimpuls in der Richtung des angelegten Magnetfeldes (wir nehmen hier wieder o.B.d.A die  $z$ -Richtung) nur die Werte  $m\hbar$  annehmen kann, so dass wir mit  $g_l = 1$

$$E_{\text{pot}} = \frac{e\hbar}{2m_e} mB \quad (4.6.9)$$

erhalten. Hierbei ist  $m$  die Orientierungsquantenzahl oder auch *magnetische Quantenzahl*, die nur die ganzzahligen Werte  $-l \leq m \leq +l$  annehmen kann.

Den konstanten Vorfaktor (vergleiche hierzu (3.4.4) in Abschnitt 3.4, )

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 9.274\,008\,99(37) \times 10^{-24} \text{ J/T} = 5.788\,381\,749(43) \times 10^{-5} \text{ eV/T} . \quad (4.6.10)$$

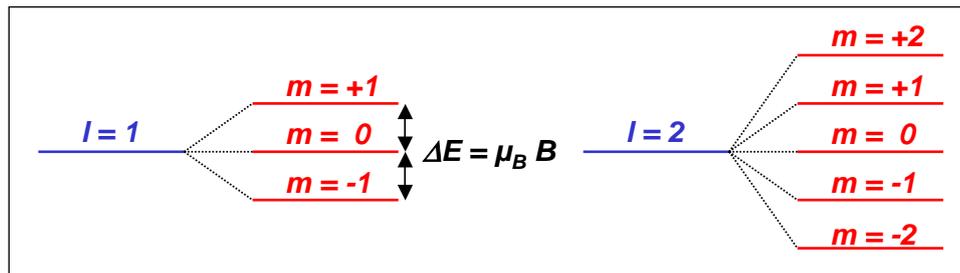


Abbildung 4.12: Zeeman-Aufspaltung der Energiezustände mit  $l = 1$  und  $l = 2$  in einem äußeren Magnetfeld (normaler Zeeman-Effekt).

nennt man das *Bohrsche Magneton*.

Damit können wir die durch das äußere Magnetfeld verursachte Zusatzenergie als

$$\Delta E_{\text{pot}} = m \mu_B B \quad (4.6.11)$$

schreiben und wir erhalten die Energiewerte des Wasserstoffatoms im Magnetfeld zu

$$E_{n,l,m} = E_{\text{Coulomb}}(n,l) + m \mu_B B, \quad (4.6.12)$$

wobei  $E_{\text{Coulomb}}(n,l)$  die Elektronenenergien im Coulomb-Feld des Kerns ohne angelegtes Magnetfeld sind. Die ohne äußeres Magnetfeld entarteten  $(2l+1)$   $m$ -Zustände bei vorgegebenen Werten von  $n$  und  $l$  spalten also im Magnetfeld auf in die  $(2l+1)$  *Zeeman-Komponenten* (siehe Abb. 4.12), deren Abstand  $\mu_B B$  beträgt.

Mit Hilfe des Bohrschen Magnetons können wir (4.6.6) wie folgt schreiben:

$$\frac{\mu_l}{\mu_B} = -g_l \frac{\mathbf{L}}{\hbar}. \quad (4.6.13)$$

Das heißt, das Verhältnis des magnetischen Moments in Einheiten von  $\mu_B$  zum Bahndrehimpuls in Einheiten von  $\hbar$  ist  $g_l = 1$ . Das bedeutet, dass der Bahn- $g$ -Faktor oder das *gyromagnetische Verhältnis* der Bahnbewegung des Elektrons eins ist, wogegen der Spin- $g$ -Faktor des Elektrons  $g_s \simeq 2$  ist (vergleiche Abschnitt 3.4).

Wir können zusammenfassen:

Die zu einer Quantenzahl  $l$  gehörenden  $(2l+1)$  entarteten Energieniveaus spalten in einem äußeren Magnetfeld aufgrund des mit dem Bahndrehimpuls  $|\mathbf{L}| = \sqrt{l(l+1)}\hbar$  verknüpften magnetischen Moments auf. Dieser Effekt heißt normaler Zeemann-Effekt.

Wir wollen darauf hinweisen, dass wir den Spin bisher völlig vernachlässigt haben und deshalb die gezogenen Schlüsse nur für Singulett-Niveaus ( $S = 0$ ) gilt. Bei Berücksichtigung des Spins wird das Verhalten komplexer (siehe Abschnitt 4.7).

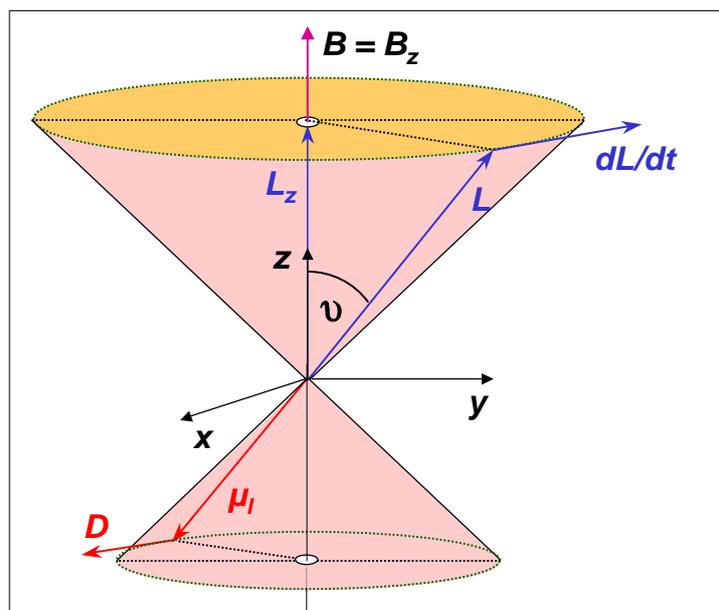


Abbildung 4.13: Zur Veranschaulichung des Zeeman-Effekts: Klassische Präzession von Drehimpuls  $\mathbf{L}$  und magnetischem Moment  $\mu_l$  um die Feldrichtung. Im Gegensatz zu einem klassischen Drehimpuls darf die  $z$ -Komponente des quantenmechanischen Drehimpulses allerdings nur diskrete Werte  $L_z = m\hbar$  annehmen.

### Präzessionsbewegung

Da durch das äußere Magnetfeld die Kugelsymmetrie des Coulomb-Potenzials gebrochen wird, bleibt der Drehimpuls nicht mehr zeitlich konstant. Wie auf den elektrischen Dipol im homogenen elektrischen Feld so wirkt auf den magnetische Dipol im homogenen magnetischen Feld ein Drehmoment

$$\mathbf{D} = \boldsymbol{\mu}_l \times \mathbf{B} , \quad (4.6.14)$$

das senkrecht sowohl auf  $\boldsymbol{\mu}_l$  als auch auf  $\mathbf{B} = (0, 0, B_z = B)$  steht. Das Drehmoment führt in vollständiger Analogie zur mechanischen Kreiselbewegung zur Präzession der Dipolachse  $\boldsymbol{\mu}_l$  um die Feldrichtung  $\mathbf{B}$ , d.h. um die  $z$ -Achse (siehe Abb. 4.13). Bei der Präzessionsbewegung bleibt die  $L_z$ -Komponente des Drehimpulses erhalten, der Vektor  $\mathbf{L}$  präzediert um die  $z$ -Achse auf einem Kegel mit dem Öffnungswinkel  $\cos \vartheta = L_z/|\mathbf{L}|$ .

Für die Präzessionsfrequenz erhalten wir

$$\omega_L = \frac{|\mathbf{D}|}{|\mathbf{L}| \sin \vartheta} = \frac{|\boldsymbol{\mu}_l| |\mathbf{B}| \sin \vartheta}{|\mathbf{L}| \sin \vartheta} = \frac{e}{2m_e} B = g_l \frac{\mu_B B}{\hbar} , \quad (4.6.15)$$

Die Präzessionsfrequenz wird als *Larmorfrequenz* des Elektrons bezeichnet und beträgt 87.94 GHz/Tesla. Wie aus (4.6.15) abzulesen ist, hängt die Larmorfrequenz nicht von der relativen Einstellung des magnetischen Moments  $\boldsymbol{\mu}_l$  zum Magnetfeld  $\mathbf{B}$ , d.h. nicht vom Winkel  $\vartheta$  ab.

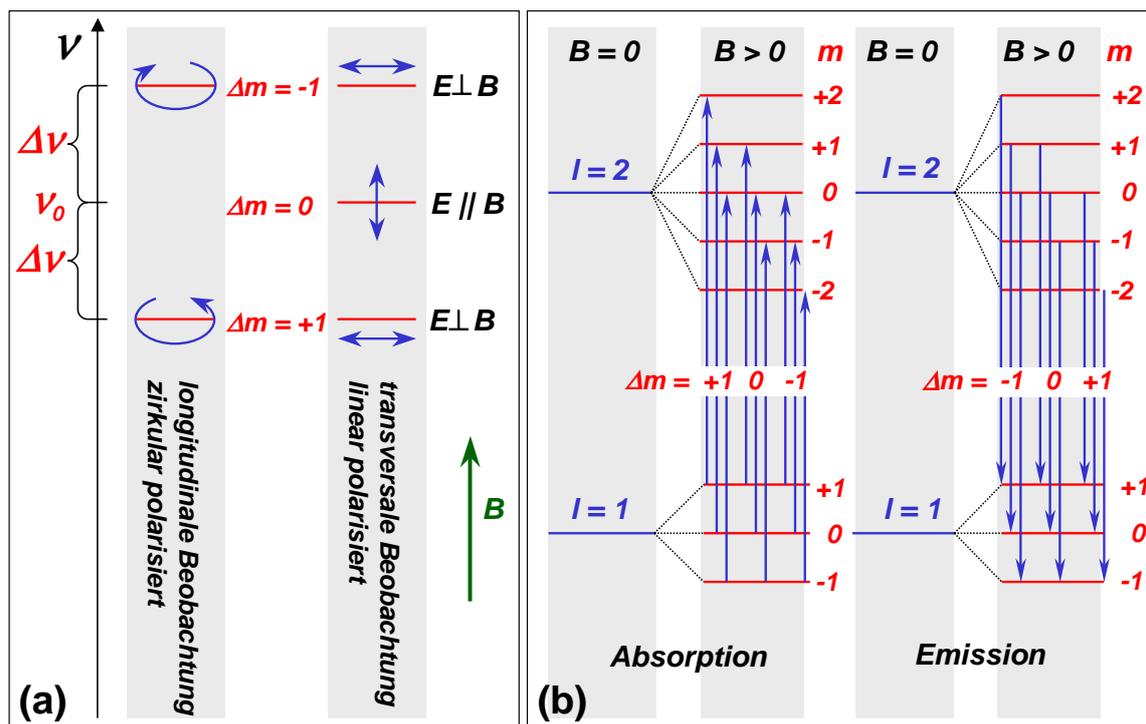


Abbildung 4.14: Normaler Zeeman-Effekt: (a) Aufspaltungsbild und Polarisation einer Spektrallinie mit der Mittelfrequenz  $\nu_0$  bei transversaler und longitudinaler Beobachtungsrichtung. (b) Termschema für Zeeman-Übergänge mit  $\Delta m = \pm 1$  in Absorption und Emission.

Dieses Verhalten liegt in der Antiparallelität von  $\mu_l$  und  $L$  begründet. Diese Antiparallelität<sup>17</sup> ist bei Dipolfeldern, die durch die Bewegung von negativen Ladungen auf geschlossenen Bahnen erzeugt wird, zwingend.

### Polarisation der Spektrallinien

Wir haben in Physik III gelernt, dass Photonen einen Drehimpuls von  $\pm\hbar$  für rechts- ( $\sigma^+$ ) und linkszirkular ( $\sigma^-$ ) polarisiertes Licht besitzen. Fällt ein zirkular polarisiertes Photon in  $z$ -Richtung auf ein Atom im Magnetfeld  $\mathbf{B} = (0, 0, B_z)$ , so haben bei  $\sigma^+$ -Polarisation alle Photonen den Drehimpuls  $+\hbar$  und bewirken deshalb bei ihrer Absorption eine Änderung des atomaren Drehimpulses um  $L_z = +\hbar$ . Das bedeutet, dass zwischen den atomaren Zuständen nur Übergänge mit  $\Delta m = m_k - m_i = +1$  auftreten. Bei  $\sigma^-$ -Polarisation werden entsprechend nur Übergänge mit  $\Delta m = -1$  induziert. Die gleiche Argumentation können wir auf die Emission anwenden. Beobachtet man die Emission in Richtung des Magnetfeldes, so treten die beiden  $\sigma^+$ - und  $\sigma^-$ -zirkular polarisierten Komponenten auf. Beobachtet man die Emission senkrecht zur Feldrichtung, so treten drei linear polarisierte Komponenten ( $\pi$ -Polarisation) auf: Eine unverschobene mit dem  $\mathbf{E}$ -Vektor parallel zu  $\mathbf{B}$  und zwei verschobene mit  $\mathbf{E} \perp \mathbf{B}$  (siehe Abb. 4.14a). Eine genauere Erklärung folgt in Abschnitt 6.4.2 bei der Erklärung der Auswahlregeln für Übergänge zwischen verschiedenen Energieniveaus.

Die Zeeman-Aufspaltung ist nach (4.6.11) unabhängig von den Quantenzahlen  $n, l$ , das heißt, alle atomaren Zustände sollten die gleiche Aufspaltung  $\Delta E = \mu_B B$  und damit den gleichen Abstand zwischen den Zeeman-Komponenten zeigen. Daraus folgt, dass jede Spektrallinie beim Übergang von  $(n_k, l_k)$  nach  $(n_i, l_i)$  immer in drei Zeeman-Komponenten mit  $\sigma^+$ -,  $\sigma^-$ - und  $\pi$ -Polarisation aufspalten sollte. Der Frequenzabstand der drei Linien ist jeweils  $\Delta\nu = \Delta E/h = \mu_B B/h$  (siehe Abb. 4.14b).

<sup>17</sup>Bei positiven Ladungen finden wir eine parallele Kopplung.

### 4.6.2 Vertiefungsthema: Quantenmechanische Beschreibung

Wir wollen in diesem Abschnitt kurz diskutieren, wie wir das oben diskutierte Problem Wasserstoffatom in einem äußeren Magnetfeld quantenmechanisch beschreiben können. Für eine quantenmechanische Beschreibung müssen wir zunächst den Hamilton-Operator aufstellen. Aus der klassischen Physik wissen wir, dass wir die Energie eines Teilchen mit der Ladung  $-e$  bei Anwesenheit eines Feldes aus derjenigen ohne Feld erhalten, indem wir den Impuls  $\mathbf{p}$  durch  $\mathbf{p} + e\mathbf{A}$  ersetzen:

$$\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p} + e\mathbf{A} . \quad (4.6.16)$$

Hierbei ist  $\mathbf{A}$  das Vektorpotenzial des elektromagnetischen Feldes.<sup>18</sup> Aus  $\mathbf{A}$  lässt sich das magnetische Feld als

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A} \quad (4.6.17)$$

ableiten. Nach unserer Übersetzungsregel ist deshalb der quantenmechanische Hamilton-Operator für ein Teilchen ohne Spin durch

$$\hat{H} = \frac{1}{2m_e} (\hat{p} + e\hat{A})^2 + \hat{V}(r) \quad (4.6.18)$$

gegeben. Hierbei ist  $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$  eine gewöhnliche Funktion von Ort und Zeit. Operatoreigenschaften kommen dem Vektorpotenzial nur insofern zu, als der Ortsvektor, von dem es abhängt, ein Operator ist, der allerdings in der Ortsdarstellung diagonal ist. Da  $\hat{r}$  und  $\hat{p}$  nicht vertauschen, kommutiert auch  $\hat{A}$  nicht mit  $\hat{p}$  und man muss bei der Ausführung des Quadrats auf die Reihenfolge achten.

Führt man das Quadrat explizit aus, indem man die Vertauschungsrelationen von  $\hat{p} = -i\hbar\nabla$  und  $\hat{r}$  beachtet, so erhält man

$$\begin{aligned} \hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + \frac{e\hbar}{i2m_e} \left[ 2\hat{A} \cdot \nabla + \nabla \cdot \hat{A} \right] + \frac{e^2}{2m_e} \hat{A}^2 + \hat{V}(r) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + \frac{e}{m_e} \hat{A} \cdot \hat{p} + \frac{e\hbar}{i2m_e} \nabla \cdot \hat{A} + \frac{e^2}{2m_e} \hat{A}^2 + \hat{V}(r) . \end{aligned} \quad (4.6.19)$$

Für  $\mathbf{A}$  wählen wir<sup>19</sup>

<sup>18</sup>Das elektromagnetische Feld ist hier noch nicht quantisiert, d.h. diese Theorie erlaubt es nicht, die Emission und Absorption von Lichtquanten im Detail zu beschreiben. Deshalb ist  $\mathbf{A}$  auch kein Operator, der auf das elektromagnetische Feld wirkt (im Sinne der Photonenerzeugung und Vernichtung).

<sup>19</sup>Wir haben es hier mit einem Eichproblem zu tun, d.h. mit der Tatsache, dass  $\mathbf{A}$  nicht eindeutig definiert ist.

$$\mathbf{A} = -\frac{1}{2} \mathbf{r} \times \mathbf{B}, \quad (4.6.20)$$

so dass die Bedingungen

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A} \quad (4.6.21)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{A} = 0 \quad (4.6.22)$$

beide erfüllt sind. Setzen wir das Vektorpotenzial in (4.6.19) ein, so erhalten wir die Schrödinger-Gleichung

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + \frac{e}{m_e} \hat{A} \cdot \hat{p} + \frac{e^2}{2m_e} \hat{A}^2 + \hat{V}(r) \right] \Psi = E\Psi. \quad (4.6.23)$$

Für den speziellen Fall  $\mathbf{B} = (0, 0, B_z = B)$  haben wir das Vektorpotenzial

$$\mathbf{A} = -\frac{B}{2} y \hat{\mathbf{x}} + \frac{B}{2} x \hat{\mathbf{y}}. \quad (4.6.24)$$

Setzen wir dieses Vektorfeld in (4.6.19) ein, so folgt die Schrödinger-Gleichung

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + \frac{e}{2m_e} B \hat{L}_z + \frac{e^2 B^2}{8m_e} (x^2 + y^2) + \hat{V}(r) \right] \Psi = E\Psi, \quad (4.6.25)$$

wobei wir die Identität

$$\hat{L}_z = \frac{\hbar}{i} \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right), \quad (4.6.26)$$

verwendet haben. Bei genügend kleinen Magnetfeldern kann man den in  $B$  quadratischen Term gegenüber dem Glied mit  $L_z$  vernachlässigen.<sup>20</sup> Damit bleiben aber die Wellenfunktionen  $\Psi_{n,l,m}$  weiterhin Lösungen der Schrödinger-Gleichung (da  $[\hat{L}_z, \hat{H}] = 0$ )

<sup>20</sup>Dies gilt natürlich nur dann, wenn dieses Glied nicht Null ist, d.h. für  $m \neq 0$ .

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + \hat{V}(r) \right] \Psi + \frac{eB}{2m_e} \hat{L}_z \Psi = E_n \Psi + \frac{eB}{2m_e} m \hbar \Psi . \quad (4.6.27)$$

Die Entartung des  $l$ -Raums wird allerdings aufgehoben, d.h.

$$E = E_{n,l,m} = E_{n,l} + \frac{e\hbar}{2m_e} B m = E_{n,l} + \mu_B B m , \quad (4.6.28)$$

wobei  $E_{n,l}$  die Energie des ungestörten Systems bezeichnet. Wir haben also das semiklassische Ergebnis des normalen Zeeman-Effekts reproduziert.

Wir wollen hier noch einmal auf die Bedeutung von  $m$  als den bestimmenden Faktor der komplexen Phase  $e^{im\phi}$  der Wellenfunktionen hinweisen. Dies ist äquivalent zur Bedeutung von  $\mathbf{k}$  im Zusammenhang mit dem komplexen Phasenfaktor  $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$  der Wellenfunktionen freier Teilchen. Während  $\hbar\mathbf{k}$  dem Erwartungswert des linearen Impulsoperators  $\mathbf{p}$  entspricht, gibt  $m\hbar$  den Erwartungswert des Drehimpulsoperators  $\hat{L}_z$  an. Ein direktes intuitives Verständnis der Aufspaltung ist dadurch erschwert.

## 4.7 Anomaler Zeeman- und Paschen-Back-Effekt

In Abschnitt 4.6 haben wir den normalen Zeeman-Effekt diskutiert. Als zentrales Ergebnis hatten wir erhalten, dass die Spektrallinien in einem äußeren Feld in die verschiedenen Zeeman-Komponenten aufspalten, wobei die Aufspaltung unabhängig von den Quantenzahlen  $n$  und  $l$  war. Diese *normale Aufspaltung* gilt aber nur für Zustände, deren Gesamtspin  $\mathbf{S} = \sum \mathbf{s}_i = 0$  ist (z.B. bei Atomen mit zwei Elektronen, deren Spins antiparallel koppeln, da wir bei der Diskussion in Abschnitt 4.6 den Spin gar nicht berücksichtigt haben). Wir wollen nun eine genauere Diskussion führen, wobei wir insbesondere den Spin explizit mit berücksichtigen. Alle Niveaus mit nicht verschwindendem Spin zeigen im Magnetfeld eine wesentlich kompliziertere Linienaufspaltung, die die historisch entstandene Bezeichnung *anomaler Zeeman-Effekt* trägt.

Ohne Magnetfeld bleibt der Gesamtdrehimpuls  $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$  in einem kugelsymmetrischen Potenzial zeitlich konstant. Wir haben gesehen, dass dann  $\mathbf{L}$  und  $\mathbf{S}$  um die Richtung von  $\mathbf{J}$  präzedieren müssen (siehe Abb. 4.3b). Wird nun ein kleines äußeres Magnetfeld  $\mathbf{B} = (0, 0, B_z = B)$  eingeschaltet, so präzediert das magnetische Moment  $\boldsymbol{\mu}_j$  und damit auch  $\mathbf{J}$  um die  $z$ -Achse (siehe Abb. 4.15a).

### 4.7.1 Der anomale Zeeman-Effekt

Wir müssen nun die Größe des externen Magnetfeldes mit der Größe des durch die Bahnbewegung des Elektrons erzeugten Magnetfeldes vergleichen. Wir betrachten zuerst den Fall, dass letzteres viel größer ist als das externe Feld, d.h. die Zeeman-Aufspaltung soll viel kleiner sein als die Feinstruktur-Aufspaltung aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung. In diesem Fall bleibt die Kopplung von  $\mathbf{L}$  und  $\mathbf{S}$  zu  $\mathbf{J}$  erhalten, das heißt, der Gesamtdrehimpuls

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$$

mit

$$|\mathbf{J}| = \sqrt{j(j+1)} \hbar$$

bleibt im äußeren Magnetfeld dem Betrag nach erhalten. Seine Richtung ist aber nicht mehr fest, weil das mit  $\mathbf{J}$  verknüpfte magnetische Moment  $\boldsymbol{\mu}_j = \boldsymbol{\mu}_l + \boldsymbol{\mu}_s$  im Magnetfeld ein Drehmoment

$$\mathbf{D} = \boldsymbol{\mu}_j \times \mathbf{B} \tag{4.7.1}$$

erfährt. Wegen

$$\boldsymbol{\mu}_l = -g_l \frac{\mu_B}{\hbar} \cdot \mathbf{L} \quad \text{und} \quad \boldsymbol{\mu}_s = -g_s \frac{\mu_B}{\hbar} \cdot \mathbf{S} \tag{4.7.2}$$

folgt

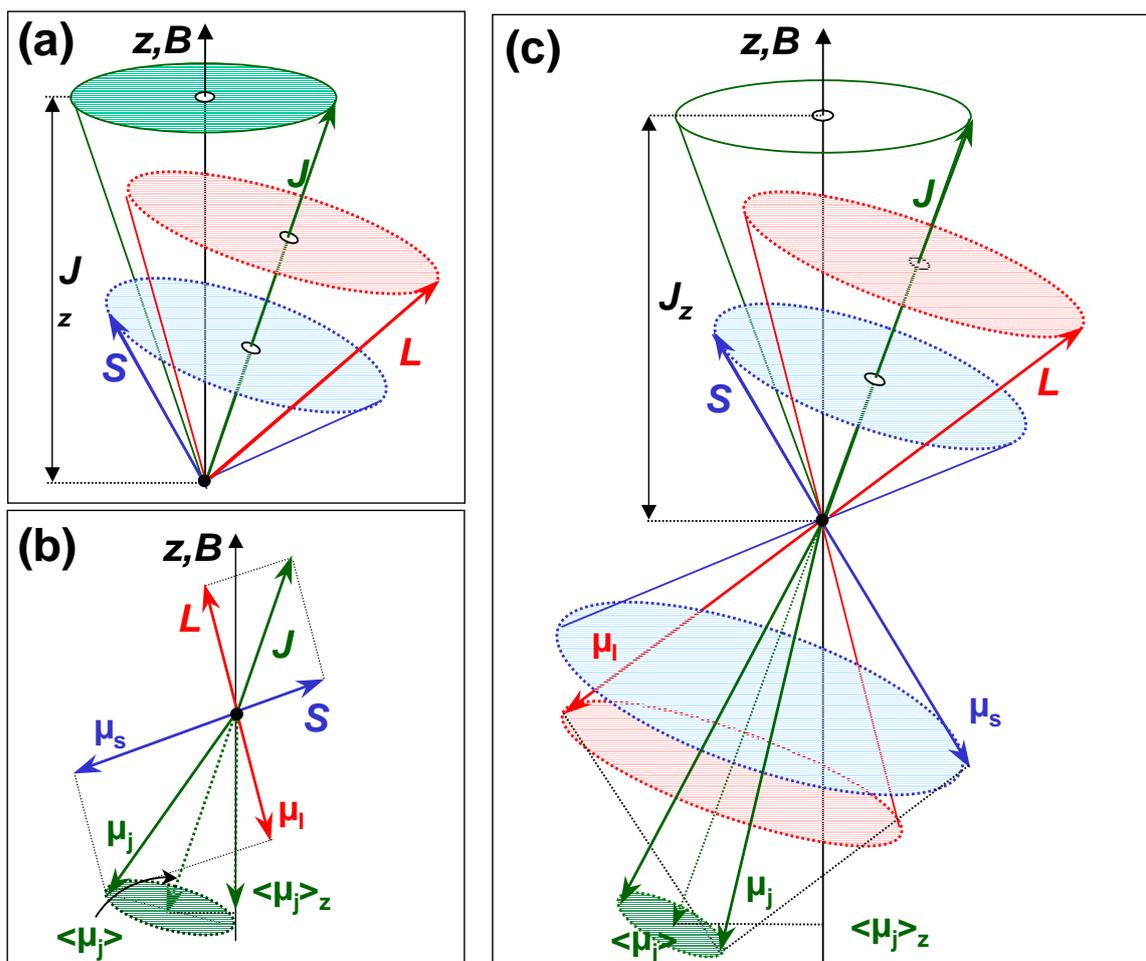


Abbildung 4.15: (a) Präzession von  $\mathbf{J}$  um die  $z$ -Achse in einem äußeren Magnetfeld. (b) Vektorielle Zusammensetzung des Drehimpulses und des von ihm erzeugten magnetischen Moments. (c) Präzession aller magnetischen Momente und Drehimpulse um die Magnetfeldrichtung.

$$\boldsymbol{\mu}_j = -\frac{\mu_B}{\hbar} (g_l \mathbf{L} + g_s \mathbf{S}) \tag{4.7.3}$$

oder

$$\frac{|\boldsymbol{\mu}_s|}{|\boldsymbol{\mu}_l|} = \frac{g_s}{g_l} \frac{|\mathbf{S}|}{|\mathbf{L}|} . \tag{4.7.4}$$

Da  $g_s \neq g_l$ , stellen wir fest (siehe Abb. 4.15b):

Obwohl  $\boldsymbol{\mu}_l$  stets antiparallel zu  $\mathbf{L}$  und  $\boldsymbol{\mu}_s$  stets antiparallel zu  $\mathbf{S}$  steht, kann  $\boldsymbol{\mu}_j$  nicht antiparallel zu  $\mathbf{J}$  gerichtet sein.

Ohne äußeres Magnetfeld ist  $\mathbf{J}$  nach Betrag und Richtung zeitlich konstant. Da  $\mathbf{S}$  in dem durch die Bahnbewegung des Elektrons erzeugten Magnetfeld präzediert, muss  $\boldsymbol{\mu}_j$  um die Richtung von  $\mathbf{J}$  präzedieren. Sein zeitlicher Mittelwert ist durch die Projektion von  $\boldsymbol{\mu}_j$  auf  $\mathbf{J}$  gegeben (siehe Abb. 4.15b):

$$\begin{aligned}
\langle \mu_j \rangle &= \frac{\boldsymbol{\mu}_j \cdot \mathbf{J}}{|\mathbf{J}|} \\
&= -\frac{\mu_B}{\hbar} \left( g_l \frac{\mathbf{L} \cdot \mathbf{J}}{|\mathbf{J}|} + g_s \frac{\mathbf{S} \cdot \mathbf{J}}{|\mathbf{J}|} \right) .
\end{aligned} \tag{4.7.5}$$

Da  $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ , folgt

$$\begin{aligned}
\mathbf{L} \cdot \mathbf{J} &= \frac{1}{2} [\mathbf{J}^2 + \mathbf{L}^2 - \mathbf{S}^2] \\
&= \frac{1}{2} \hbar^2 [j(j+1) + l(l+1) - s(s+1)]
\end{aligned} \tag{4.7.6}$$

und

$$\mathbf{S} \cdot \mathbf{J} = \frac{1}{2} \hbar^2 [j(j+1) - l(l+1) + s(s+1)] . \tag{4.7.7}$$

Damit können wir (4.7.5) unter Benutzung von  $g_l = 1$  und  $g_s \simeq 2$  als

$$\begin{aligned}
\langle \mu_j \rangle &= -\mu_B \frac{3j(j+1) - l(l+1) + s(s+1)}{2\sqrt{j(j+1)}} \\
&= -g_j \mu_B \sqrt{j(j+1)} \\
&= -g_j \mu_B \frac{|\mathbf{J}|}{\hbar}
\end{aligned} \tag{4.7.8}$$

schreiben. Dabei ist der *Landé-Faktor*<sup>21</sup> definiert durch

$$g_j = 1 + \frac{j(j+1) - l(l+1) + s(s+1)}{2j(j+1)} . \tag{4.7.9}$$

Wir sehen, dass wir für  $s = 0$  und damit  $\mathbf{J} = \mathbf{L}$ , d.h. für einen reinen Bahnmagnetismus,  $g_j = 1$  erhalten. Andererseits erhalten wir für  $l = 0$  und damit  $\mathbf{J} = \mathbf{S}$ , d.h. für einen reinen Spinmagnetismus,  $g_j = 2$ . Tragen sowohl Bahndrehimpuls und Spin zum magnetischen Moment bei, so liegt  $g_j$  zwischen 1 und 2.

Wir betrachten nun die Situation mit externem Magnetfeld. Der Gesamtdrehimpuls kann nur die Projektionen

$$J_z = m_j \hbar \quad \text{mit} \quad -j \leq m_j \leq +j$$

<sup>21</sup>Der Faktor  $g_j$  wurde von Landé empirisch aus der Aufspaltung der Spektren im Magnetfeld gefunden. Dies gab den Anlass zum Bild der Vektoraddition der Drehimpulse  $\mathbf{L}$  und  $\mathbf{S}$  gemäß den hier diskutierten Regeln des Vektorgerüstmodells.

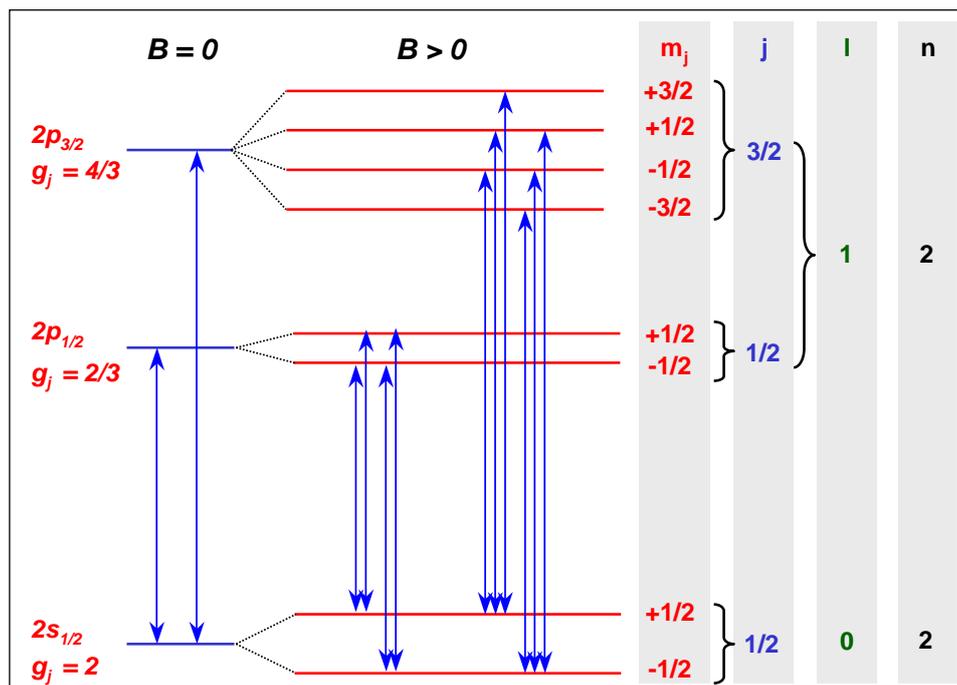


Abbildung 4.16: Zeeman-Aufspaltung für die Zustände  $2s_{1/2}$ ,  $2p_{1/2}$  und  $2p_{3/2}$  des Wasserstoffs.

annehmen. Deshalb ist die  $z$ -Komponente des mittleren magnetischen Moments  $\langle \mu_j \rangle$  gegeben durch

$$\langle \mu_j \rangle_z = -m_j \cdot g_j \cdot \mu_B \tag{4.7.10}$$

und die Zusatzenergie im Magnetfeld

$$\Delta E_{m_j} = -\langle \mu_j \rangle_z B = m_j g_j \mu_B B . \tag{4.7.11}$$

Damit erhalten wir die Aufspaltung zwischen zwei benachbarten Zeeman-Komponenten zu

$$\Delta E_{m_j, m_j \pm 1} = g_j \mu_B B . \tag{4.7.12}$$

Aus (4.7.12) können wir folgendes schließen:

Da der Landé-Faktor  $g_j$  vom Zustand  $(j, l)$  abhängt, ist die Aufspaltung für Niveaus mit unterschiedlichen Quantenzahlen  $(j, l)$  im Gegensatz zum normalen Zeeman-Effekt verschieden. Das Aufspaltungsbild ist somit beim anomalen Zeeman-Effekt komplizierter.

Im Allgemeinen gibt es im Gegensatz zum normalen Zeeman-Effekt mehr als drei Linien. Als Beispiel ist in Abb. 4.16 die Zeeman-Aufspaltung für die  $2s_{1/2}$ -,  $2p_{1/2}$ - und  $2p_{3/2}$ -Zustände des Wasserstoffs gezeigt. Man erhält für den Übergang  $s_{1/2} \rightarrow p_{1/2}$  vier und für den Übergang  $s_{1/2} \rightarrow p_{3/2}$  sechs Zeeman-Komponenten.<sup>22</sup>

<sup>22</sup>Eine genaue Erklärung der Auswahlregeln erfolgt erst später in Kapitel 6.

**Friedrich Louis Carl Heinrich Paschen (1865 - 1947):**

**Friedrich Paschen** wurde am 22. Januar 1865 in Schwerin geboren. Von 1884 bis 1888 studierte er erst an der Universität Berlin und dann in Strassburg, wo er 1888 promovierte. Anschließend war er als Assistent an der Akademie in Münster beschäftigt. 1901 wechselte er an die Technische Hochschule Hannover und wurde dort 1895 Privatdozent. Diese Stelle hielt er inne bis er 1901 einen Ruf als ordentlicher Professor nach Tübingen erhielt. Er konstruierte hochempfindliche Galvanometer und Quadrantenelektrometer. Er befasste sich hauptsächlich mit spektroskopischen Untersuchungen und dehnte 1908 die Balmerische Formel auf die von ihm entdeckte infrarote Spektralserie des Wasserstoffspektrums aus (Paschen-Serie). Er führte Wellenlängenmessungen der Spektrallinien des Wasserstoffs und Heliums durch und entdeckte 1912 zusammen mit Ernst Back (1881 - 1959) den nach ihnen benannten, in starken magnetischen Feldern auftretenden Paschen-Back-Effekt. 1916 bestimmte er experimentell die Rydberg-Konstante. Von 1924 bis 1933 war er Präsident der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt in Berlin Charlottenburg und von 1925 - 1947 Honorarprofessor an der Universität Berlin. Friedrich Paschen verstarb am 25. Februar 1947 in Potsdam.

**4.7.2 Der Paschen-Back-Effekt**

Wir haben bisher den Fall betrachtet, dass die Größe des durch die Bahnbewegung des Elektrons erzeugten Magnetfeldes viel größer ist als das externe Feld. In diesem Fall bleibt die Kopplung von  $\mathbf{L}$  und  $\mathbf{S}$  zu  $\mathbf{J}$  erhalten. Zum Beispiel beträgt im Falle des Natriumatoms die Spin-Bahn-Aufspaltung der  $3p$ -Niveaus  $17 \text{ cm}^{-1}$ , während die Zeeman-Aufspaltung mit etwa  $0.3 \text{ cm}^{-1}$  pro Tesla zu Buche schlägt. Man benötigt also sehr starke Felder, um in den Bereich der Spin-Bahn-Aufspaltung vorzudringen. Das externe Feld kann deshalb meist als schwach betrachtet werden und die Eigenzustände des Natriumatoms sind daher hauptsächlich durch die Spin-Bahn-Kopplung bestimmt, was die Beschreibung der Zeeman-Aufspaltung durch einen Landéschen  $g_j$ -Faktor ermöglicht.

Da die Spin-Bahn-Aufspaltung der Kernladung zur vierten Potenz proportional ist (siehe (4.3.25)), wird die verwendete Näherung umso schlechter, je leichter die Kerne sind. Im Falle des Wasserstoffatoms beträgt die Spin-Bahn-Aufspaltung nur einige  $0.1 \text{ cm}^{-1}$ , was einer Zeeman-Aufspaltung in Feldern von weniger als einem Tesla entspricht. In einem genügend starken äußeren Magnetfeld stellt sich nun die Situation anders dar. Die Spin-Bahn-Wechselwirkung ist jetzt schwächer als die Wechselwirkung der beiden Momente  $\mu_l$  und  $\mu_s$  mit  $\mathbf{B}$ . Wir wollen in der folgenden Betrachtung die Spin-Bahn-Wechselwirkung als eine vernachlässigbar kleine Korrektur betrachten. In diesem Fall orientieren sich  $\mathbf{L}$  und  $\mathbf{S}$  unabhängig voneinander gegenüber der  $z$ -Achse gemäß den Quantisierungsregeln  $L_z = m_l \hbar$  und  $S_z = m_s \hbar$ . Die Spin-Bahn-Kopplung ist durch die Wirkung des starken äußeren Feldes aufgebrochen, der Gesamtdrehimpuls  $\mathbf{J}$  ist somit nicht mehr definiert. Wir haben es dann mit einem System zu tun, das durch

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + \hat{V}(r) . \quad (4.7.13)$$

und die magnetische Zusatzenergie

$$\Delta E_{\text{PB}} = \frac{\mu_B}{\hbar} [g_l \mathbf{L} \cdot \mathbf{B} + g_s \mathbf{S} \cdot \mathbf{B}] \quad (4.7.14)$$

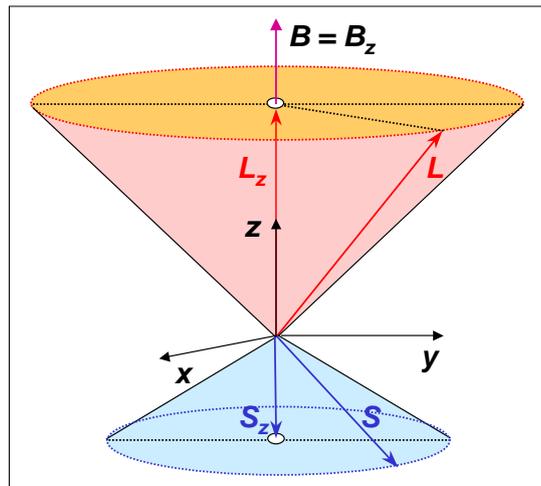


Abbildung 4.17: Zur Veranschaulichung des Paschen-Back-Effekts: Im starken Magnetfeld bricht die Spin-Bahn-Kopplung auf.  $\mathbf{L}$  und  $\mathbf{S}$  liegen jeweils auf einem Kegelmantel um die  $z$ -Achse und sind nicht mehr zu einem Gesamtdrehimpuls  $\mathbf{J}$  gekoppelt. Gezeigt ist die Situation  $m_l = 1$  und  $m_s = -1/2$ .

bestimmt wird. Der Zustand des Elektrons wird dann durch die Quantenzahlen  $n, l$  und deren Orientierungsquantenzahlen  $m_l$  und  $m_s$  beschrieben. Die Quantenzahlen  $j$  und  $m_j$  sind dagegen keine guten Quantenzahlen mehr. Das heißt, die Quantenzahlen  $(n, l, m, m_s)$  sind, wie im Falle ohne Spin-Bahn-Wechselwirkung, gute Quantenzahlen. Im klassischen Vektormodell präzedieren sowohl  $\mathbf{L}$  als auch  $\mathbf{S}$  um die Feldrichtung (siehe Abb. 4.17). Man spricht vom *Paschen-Back-Effekt*.

Die Energieeigenwerte  $E_n$  von  $\hat{H}$  sind auf Grund der Wechselwirkung im starken Magnetfeld um die Zusatzenergie

$$\Delta E_{\text{PB}} = (g_l m + g_s m_s) \mu_B B \quad (4.7.15)$$

verschoben. Man kann schnell nachvollziehen, dass sich im Vergleich zum schwachen Magnetfeld nichts an der Gesamtzahl der magnetischen Terme ändert. Allerdings ist nun die Aufspaltung nicht mehr äquidistant.

Wir wollen uns die Physik des Paschen-Back-Effekts am Beispiel des Natriumatoms verdeutlichen (siehe Abb. 4.18):

- Da die  $j$ -Quantenzahl nicht mehr definiert ist, sind die ungestörten Bohrschen Zustände  $3s$  und  $3p$  Ausgangspunkt der Betrachtungen.
- Der  $3s$ -Zustand spaltet wegen  $m = 0$  und  $m_s = \pm 1/2$  in zwei Niveaus auf. Die Energiedifferenz ist  $\Delta E_{\text{magn}} = g_s \mu_B B \simeq 2 \mu_B B$ .
- Im  $3p$  Zustand gibt es sechs verschiedene Kombinationen von  $m = 0, \pm 1$  und  $m_s = \pm 1/2$ . Die Energiedifferenzen zwischen diesen Zuständen sind entweder  $\Delta E_{\text{magn}} = g_l \mu_B B$  oder  $\Delta E_{\text{magn}} = \frac{1}{2} g_s \mu_B B$  bzw. eine Kombination von beiden Ausdrücken. Da aber  $g_l \mu_B B \simeq \frac{1}{2} g_s \mu_B B \simeq \mu_B B$ , erhalten wir, wie beim Zeeman-Effekt, äquidistante Niveaus. Die Äquidistanz ist aber eine mehr oder minder zufällige Folge der Tatsache, dass  $g_s \simeq 2$ .

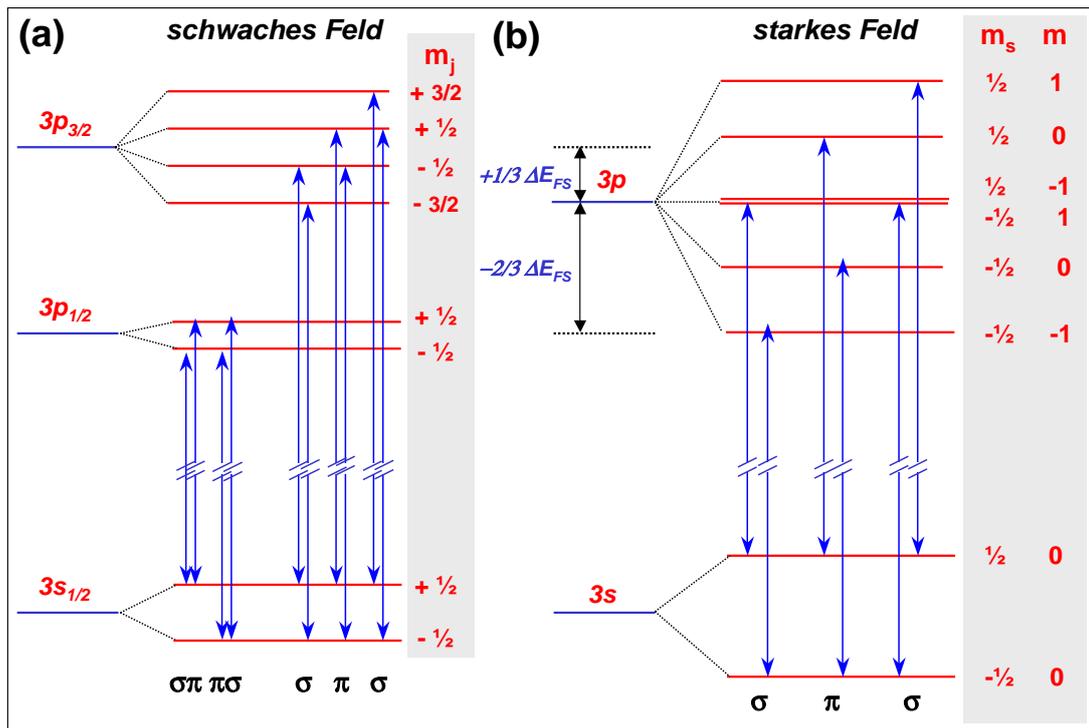


Abbildung 4.18: Paschen-Back-Effekt beim Natriumatom: (a) Situation bei schwachem Magnetfeld: Anomaler Zeeman-Effekt. (b) Niveaufspaltung im starken Magnetfeld: Paschen-Back-Effekt. Zum Vergleich ist die Feinstrukturaufspaltung (vergrößert) gezeigt.

- Ein optischer Übergang kann in erster Näherung den Spin nicht umkehren (kein Spin-Flip). Deshalb muss  $\Delta m_s = 0$  gelten. Dies führt zusammen mit  $\Delta m = 0, \pm 1$  zu sechs Übergängen, von denen jeweils zwei energetisch zusammenfallen.<sup>23</sup>

Die Situation im Übergangsbereich, in dem die Spin-Bahn-Aufspaltung etwa gleich groß wie die Zeeman-Aufspaltung ist, ist nicht einfach zu behandeln und soll hier nicht diskutiert werden. Die Eigenfunktionen lassen sich hier nur numerisch berechnen.

<sup>23</sup>Eine genaue Diskussion der Auswahlregeln erfolgt in Kapitel 6.

## 4.8 Vertiefungsthema: Das Wasserstoffatom im elektrischen Feld: Der Stark Effekt

Wenn Atome ein permanentes elektrische Dipolmoment  $\mathbf{p}_{el}$  besitzen, so spalten die Niveaus mit dem Gesamtdrehimpuls  $\mathbf{J}$  ähnlich zum Zeeman-Effekt im Magnetfeld in einem äußeren elektrischen Feld in  $2(J+1)$  Komponenten auf.

Ohne äußeres elektrisches Feld ist der Gesamtdrehimpuls  $\mathbf{J}$  zeitlich konstant, so dass  $\mathbf{p}_{el}$  um  $\mathbf{J}$  präzediert und die gemittelte Größe

$$\langle \mathbf{p}_{el} \rangle = |\mathbf{p}_{el}| \cos \beta = |\mathbf{p}_{el}| \frac{q}{\sqrt{J(J+1)}} \quad (4.8.1)$$

hat, wobei  $q\hbar$  die Projektion von  $\mathbf{J}$  auf die Richtung von  $\mathbf{p}_{el}$  ist. Im elektrischen Feld präzediert nun  $\mathbf{p}_{el}$  und damit auch  $\mathbf{J}$  um die Feldrichtung. Die Projektion von  $\mathbf{p}_{el}$  in Feldrichtung ist dabei  $p\hbar$ .

Die Energieverschiebung der Terme ergibt sich mit der Energie  $-\mathbf{p}_{el} \cdot \mathbf{E}$  eines elektrischen Dipols im elektrischen Feld  $\mathbf{E}$  zu

$$\Delta E_{el} = -\langle \mathbf{p}_{el} \rangle \cdot \mathbf{E} = -|\mathbf{p}_{el}| \frac{q \cdot p}{\sqrt{J(J+1)}} |\mathbf{E}| . \quad (4.8.2)$$

Wir sehen, dass die Energieverschiebung proportional zur elektrischen Feldstärke ist, wir sprechen vom *linearen Stark-Effekt*.

Auch ohne permanentes Dipolmoment wird durch ein elektrisches Feld die Elektronenhülle eines Atoms polarisiert und es entsteht ein induziertes Dipolmoment

$$\mathbf{p}_{el}^{ind} = \alpha \mathbf{E} , \quad (4.8.3)$$

wobei  $\alpha$  die Polarisierbarkeit ist. Wie wir in Physik III gesehen haben, ist  $\alpha$  im Allgemeinen ein Tensor. Das induzierte Dipolmoment zeigt deshalb nicht notwendigerweise in die gleiche Richtung wie  $\mathbf{E}$ , sondern schließt mit  $\mathbf{E}$  einen Winkel  $\gamma$  ein. Die Energieverschiebung im elektrischen Feld erhalten wir damit zu

$$\Delta E_{el} = -|\mathbf{p}_{el}^{ind}| \cdot \mathbf{E} = (\alpha \cdot \mathbf{E}) \cdot \mathbf{E} = -|\mathbf{p}_{el}^{ind}|^2 \cdot E^2 \cdot \cos \gamma . \quad (4.8.4)$$

Wir sehen, dass die Verschiebung proportional zum Quadrat der elektrischen Feldstärke ist, wir sprechen vom *quadratischen Stark-Effekt*. Auf eine quantenmechanische Berechnung des linearen und quadratischen Stark-Effekts wollen wir hier nicht eingehen. Sie liefert prinzipiell das klassische Ergebnis. Insgesamt spielt der Stark-Effekt gegenüber den magnetischen Aufspaltungen eine untergeordnete Rolle.

Für das Wasserstoffatom (und wasserstoffähnliche Atome wie  $\text{He}^+$ ,  $\text{Li}^{++}$  etc.) sind die Terme mit gleicher Hauptquantenzahl  $n$  aber unterschiedlicher Bahndrehimpulsquantenzahl  $l$  energetisch entartet. Dies führt dazu, dass für diese Atome ein linearer Stark-Effekt beobachtet wird. Die Wellenfunktionen der entarteten Zustände mischen so, dass ein permanentes elektrisches Dipolmoment entsteht.

## 4.9 Vollständiges Termschema des Wasserstoffatoms

Wir haben in den vorangegangenen Abschnitten gesehen, dass das Termschema des Wasserstoffatoms doch wesentlich komplizierter ist, als wir ursprünglich aufgrund des Bohrschen Atommodells angenommen hatten. Wir wollen in diesem Abschnitt die in den vorangegangenen Abschnitten diskutierten Effekte zusammenfassen und das vollständige Termschema des Wasserstoff zusammenstellen.

Ausgangspunkt war die Lösung der Schrödinger-Gleichung für das kugelsymmetrische Coulomb-Potenzial. Ohne Berücksichtigung des Spins haben wir für jede *Hauptquantenzahl*  $n$  insgesamt  $n^2$  verschiedene Wellenfunktionen erhalten, die für jeden Energieeigenwert  $E_n$  genau  $n^2$  verschiedene räumliche Aufenthaltswahrscheinlichkeiten für ein Elektron ergaben. Jede dieser Wellenfunktionen

$$\Psi_{n,l,m}(r, \vartheta, \varphi) = R(r)Y_l^m(\vartheta, \varphi)$$

wird eindeutig durch die *Hauptquantenzahl*  $n$ , die *Bahndrehimpulsquantenzahl*  $l$  und die *Orientierungsquantenzahl*  $m$  charakterisiert.

Durch Einführen des Spins haben wir die Gesamtwellenfunktion

$$\Phi(\mathbf{r}, m_s) = \Psi_{n,l,m}(\mathbf{r}) \cdot \tau_{m_s} \quad (4.9.1)$$

erhalten, die als weitere Quantenzahl die Spinorientierungsquantenzahl  $m_s$  enthält. Diese kann für ein einzelnes Elektron genau die zwei Werte  $\pm 1/2$  annehmen. Wir haben die Zustände auch mit  $|\uparrow\rangle$  und  $|\downarrow\rangle$  charakterisiert. Die Zahl der Zustände für eine Hauptquantenzahl  $n$  hat sich dadurch auf  $2n^2$  erhöht. Wir haben insgesamt gesehen, dass zu jedem Elektronenzustand, der eindeutig durch die Quantenzahlen  $n, l, m, m_s$  charakterisiert ist, genau eine Wellenfunktion (4.9.1) gehört.

Durch Kopplung des Bahndrehimpulses  $\mathbf{L}$  und des Spins  $\mathbf{S}$  des Elektrons zum Gesamtdrehimpuls  $\mathbf{J}$  des Elektrons sind die Quantenzahlen  $m$  und  $m_s$  keine guten Quantenzahlen mehr und müssen durch  $j$  und  $m_j$  ersetzt werden. Die Zahl der Zustände pro Hauptquantenzahl bleibt dadurch unverändert. Durch die Kopplung des Gesamtdrehimpulses  $\mathbf{J}$  des Elektrons mit dem Kernspin  $\mathbf{I}$  zu dem Gesamtdrehimpuls  $\mathbf{F}$  des Atoms sind wiederum die Quantenzahlen  $j$  und  $m_j$  keine guten Quantenzahlen mehr und müssen durch  $f$  und  $m_f$  ersetzt werden.

Wir haben gesehen, dass ohne Berücksichtigung des Kernspins und der Lamb-Verschiebung beim Wasserstoffatom alle Niveaus mit gleichen Quantenzahlen  $(n, j)$  entartet sind, da sich die Termverschiebungen für gleiche  $j$  aber unterschiedliche  $l$  infolge der relativistischen Massenzunahme und der Spin-Bahn-Kopplung gerade kompensieren. Diese Entartung wird durch die Hyperfeinwechselwirkung aufgehoben, weil die Hyperfeinwechselwirkungskonstante  $A$  von der räumlichen Wahrscheinlichkeitsverteilung der Elektronen und damit von der Bahndrehimpulsquantenzahl  $l$  abhängt.

In einem äußeren Feld spaltet jeder Atomzustand  $(n, l, j, m_j)$  ohne Berücksichtigung des Kernspins in  $2j + 1$  Zeeman-Komponenten auf, deren Abstand vom Landé-Faktor  $g_j$  abhängt und deshalb im allgemeinen für die verschiedenen Zustände  $(n, l, j, m_j)$  unterschiedlich ist.

Berücksichtigen wir den Kernspin, so muss die Kopplung des Gesamtdrehimpulses  $\mathbf{J}$  des Elektrons mit dem Kernspin  $\mathbf{I}$  zum Gesamtdrehimpuls  $\mathbf{F}$  des Atoms berücksichtigt werden. Wir müssen dann zur Beschreibung der Zustände die neuen Quantenzahlen  $(n, l, f, m_f)$  benutzen. In einem äußeren Feld erhalten

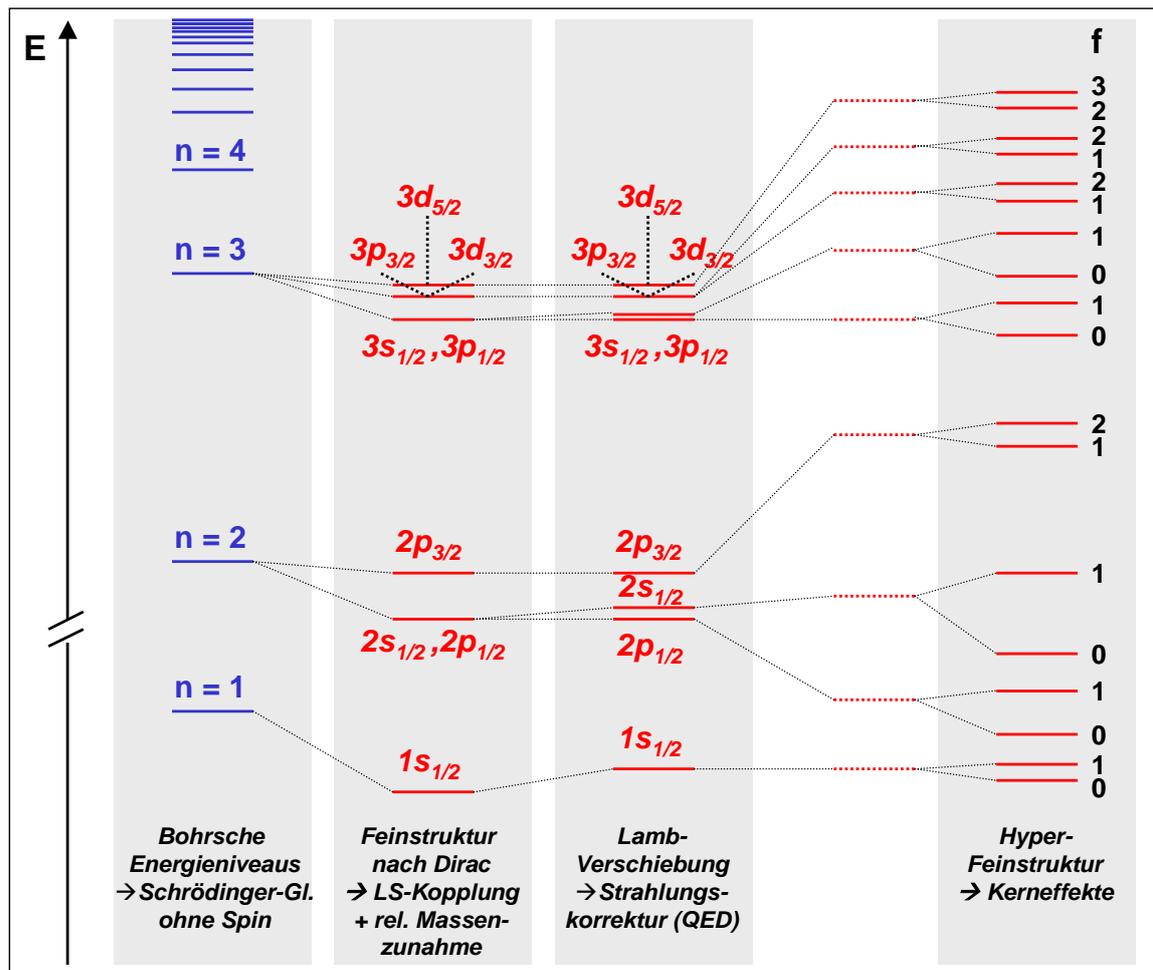


Abbildung 4.19: Vollständiges Termschema des Wasserstoffatoms mit allen bisher bekannten Wechselwirkungen. Die Fein- und Hyperfeinstruktur, sowie die Lamb-Shift sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht maßstabsgerecht gezeichnet.

wir wiederum eine Aufspaltung der Zustände. Ist diese Zeeman-Aufspaltung klein gegenüber der Hyperfeinaufspaltung  $\Delta E_{\text{HFS}}$  (kleine Felder), so bleibt die Kopplung von  $\mathbf{J}$  und  $\mathbf{I}$  zu  $\mathbf{F}$  auch im Magnetfeld bestehen. Der Gesamtdrehimpuls  $\mathbf{F}$  hat damit insgesamt  $2f + 1$  Einstellmöglichkeiten relativ zum angelegten Magnetfeld. Jedes Hyperfeinstrukturniveau spaltet deshalb in  $2f + 1$  Zeeman-Komponenten auf. Für große Magnetfelder wird die Kopplung zwischen  $\mathbf{J}$  und  $\mathbf{I}$  aufgebrochen und es existiert kein wohldefinierter Gesamtdrehimpuls  $\mathbf{F}$  mehr. Die Verschiebung der Zeeman-Niveaus richtet sich jetzt nach der Energie  $\mu_j B$ . Bei noch größeren Feldern wird auch die Kopplung von  $\mathbf{L}$  und  $\mathbf{S}$  zu  $\mathbf{J}$  aufgebrochen, wodurch  $\mathbf{L}$  und  $\mathbf{S}$  getrennt im Magnetfeld präzedieren (Paschen-Back-Effekt).

Das vollständige Termschema des Wasserstoffatoms im Nullfeld ist in Abb. 4.19 gezeigt.

## 4.10 Vertiefungsthemen

### 4.10.1 Das Modell des Elektrons

Wir wissen über das Elektron bisher folgendes:

$$\begin{aligned}
 \text{Ladung:} & \quad e = -1.60219 \times 10^{-19} \text{ C} \\
 \text{Masse:} & \quad m_e = 9.10956 \times 10^{-31} \text{ kg} \\
 \text{Spin:} & \quad |\mathbf{S}| = \sqrt{\frac{3}{4}} \hbar \\
 \text{magnetisches Moment:} & \quad |\boldsymbol{\mu}_s| = g_s \cdot \mu_B \frac{S_z}{\hbar} = 9.284\,763\,62(37) \times 10^{-24} \text{ J/T} .
 \end{aligned} \tag{4.10.1}$$

Hierbei lässt sich der Spin des Elektrons mathematisch wie ein Drehimpuls behandeln. Wir wissen bisher aber noch nichts über die Größe des Elektrons und die Massenverteilung im Elektron.

In einem klassischen Modell nimmt man an, dass das Elektron eine Kugel mit Radius  $r_e$  und einer gleichförmigen Massenverteilung ist. Die Ladung soll wegen der Coulombabstoßung gleichförmig über die Oberfläche der Kugel verteilt sein. Wir können mit diesem Modell einige Abschätzungen vornehmen. Als erstes betrachten wir die Arbeit, die wir beim Aufladen der Kugel verrichten müssen. Mit der Kapazität  $C = 4\pi\epsilon_0 r_e$  einer geladenen Kugelfläche erhalten wir

$$W = \frac{e^2}{2C} = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r_e} . \tag{4.10.2}$$

Setzen wir diese Energie der Massenenergie  $m_e c^2$  des Elektrons gleich, so erhalten wir für den klassischen Elektronenradius

$$r_e = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 m_e c^2} = 1.4 \times 10^{-15} \text{ m} . \tag{4.10.3}$$

Würde man annehmen, dass die Ladung gleichförmig über das Volumen verteilt wäre, so würde man durch eine analoge Überlegung den doppelten Wert erhalten.

Wir betrachten jetzt das magnetische Moment des Elektrons. In unserem klassischen Modell müsste man sich das magnetische Moment durch einen Kreisstrom erzeugt denken, der durch die rotierende Oberflächladung des Elektrons zustande kommt. Unter dieser Annahme erhalten wir

$$\mu_s = \frac{1}{3} e \omega r_e^2 , \tag{4.10.4}$$

wobei  $\omega$  die Winkelgeschwindigkeit der rotierenden Oberflächenladung ist. Setzt man den obigen Wert von  $r_e$  und  $\mu_s$  ein, so ergibt sich für die Winkelgeschwindigkeit

$$\omega = \frac{3\mu_s}{er_e^2} = 1.7 \times 10^{26} \text{ 1/s} . \quad (4.10.5)$$

Mit  $r_e = 1.4 \times 10^{-15} \text{ m}$  ergibt sich damit eine Umlaufgeschwindigkeit am Äquator von

$$v = r_e \omega = 2.3 \times 10^{11} \text{ m/s} . \quad (4.10.6)$$

Diese Geschwindigkeit liegt weit oberhalb der Lichtgeschwindigkeit und ist offensichtlich ein Ergebnis, das wenig Sinn macht.

Wir können auch versuchen, den Spin als mechanischen Eigendrehimpuls einer Kugel mit isotroper Massenverteilung zu verstehen. Mit dem Trägheitsmoment  $I = \frac{2}{5} m_e r_e^2$  der Kugel erhalten wir

$$|\mathbf{S}| = I \cdot \omega = \frac{2}{5} m_e r_e^2 \omega . \quad (4.10.7)$$

Setzen wir den Wert des Spins ein, so erhalten wir für die Winkelgeschwindigkeit

$$\omega = \frac{5\sqrt{3/4}\hbar}{2m_e r_e^2} \quad (4.10.8)$$

und damit die Geschwindigkeit am Äquator zu

$$v = r_e \omega = \frac{5\sqrt{3/4}\hbar}{2m_e r_e} = 9 \times 10^{10} \text{ m/s} , \quad (4.10.9)$$

das heißt, ein Ergebnis, das offensichtlich auch nicht sinnvoll ist.

Aus Elektron-Elektron-Streuexperimenten weiß man heute, dass das Coulomb-Gesetz bis zu Abständen  $r < 10^{-16} \text{ m}$  gilt. Das heißt, die Ladung des Elektrons müsste sich auf ein Kugelvolumen mit Radius  $r < 10^{-16} \text{ m}$  konzentrieren. Dadurch würden die oben abgeschätzten Geschwindigkeiten noch höher. Offensichtlich führt das mechanische Modell des Elektrons und die damit verbundene Interpretation des Elektronenspins zu keinem sinnvollen Ergebnis.

Alle bisherigen experimentellen Ergebnisse deuten darauf hin, dass es sich beim Elektron um ein punktförmiges Teilchen handelt, dessen Masse als Feldenergie seines elektrischen Feldes aufgefasst werden kann. Sein Spin stellt ein weiteres Charakteristikum dar, das aber nur formal den Rechenregeln eines Drehimpulses gehorcht.<sup>24</sup> Bei unserer Betrachtung sind wir auf ein grundlegendes Problem gestoßen.

<sup>24</sup>D. Hestenes, *Quantum Mechanics from Self-Interaction*, Foundations of Physics **vol. 15**, 63 (1985).

Wir müssen uns fragen, ob es im Bereich der Mikrophysik noch eine sinnvolle Unterscheidung zwischen Masse und Feldenergie gibt. Weiterhin stellt sich die Frage, bis zu welchen Raumdimensionen im Bereich der Elementarteilchen unser geometrisches Raumkonzept gilt. Für diese Fragen gibt es zur Zeit noch keine klaren Antworten.<sup>25</sup>

Die vollständigste theoretische Beschreibung aller bisher beobachteten Phänomene ist die *Quantenelektrodynamik*, deren Behandlung allerdings den hier gesetzten Rahmen weit übersteigen würde.<sup>26</sup>

#### 4.10.2 Vertiefungsthema: Das Korrespondenzprinzip

Das *Korrespondenzprinzip* wurde von Bohr formuliert und gibt den Zusammenhang zwischen klassischen und quantenmechanischen Größen an. Es besagt:

Die Aussagen der Quantentheorie müssen im Grenzfall großer Quantenzahlen mit dem klassischen Ergebnis übereinstimmen.

Auswahlregeln gelten für den gesamten Bereich der Quantenzahlen. Daraus folgt, dass eine aus der klassischen Theorie erhaltene Auswahlregel auch in der Quantentheorie für den Bereich kleiner Quantenzahlen ihre Gültigkeit behalten muss.

Wir wollen hierzu einige Beispiele betrachten:

- Nach der klassischen Elektrodynamik strahlt ein um einen Atomkern umlaufendes Elektron eine Lichtwelle mit der Frequenz  $\nu_{kl}$  ab, die der Umlauffrequenz des Elektrons auf der Bohrschen Bahn entspricht:

$$\nu_{kl} = \frac{v}{2\pi r_B} = \frac{m_e Z^2 e^4}{4\varepsilon_0^2 n^3 h^3}.$$

Nach der Quantentheorie gilt allerdings

$$\nu_{qm} = \frac{m_e Z^2 e^4}{8\varepsilon_0^2 h^3} \left( \frac{1}{n_k^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) = \frac{m_e Z^2 e^4}{4\varepsilon_0^2 h^3} \cdot \frac{1}{2} \frac{(n_i + n_k)(n_i - n_k)}{n_k^2 n_i^2}.$$

Für große Quantenzahlen  $n$  und kleine Quantensprünge  $\Delta n$  gilt  $(n_i + n_k)(n_i - n_k) \simeq 2n\Delta n$  und wir erhalten

$$\nu_{qm} \simeq \frac{m_e Z^2 e^4}{4\varepsilon_0^2 n^3 h^3} \Delta n.$$

Das heißt, man erhält für  $\Delta n = 1$  das klassische Ergebnis und für  $\Delta n = 2, 3, \dots$  die entsprechenden Oberwellen.

<sup>25</sup>H. G. Dosch, *Teilchen, Felder, Symmetrien*, Spektrum, Heidelberg (1995).

D. Z. Albert, *Quantentheorie*, Spektrum der Wissenschaft, Juli 1994.

<sup>26</sup>C. Cohen-Tannoudji, J. Dupont-Roc, G. Grynberg, *Photons and Atoms: Introduction to Quantum Electrodynamics*, John Wiley, New York (1989),

E. G. Harris, *Quantenfeldtheorie: Eine elementare Einführung*, Oldenbourg, München (1975),

R. P. Feynman, *QED: Die seltsame Theorie des Lichts und der Materie*, Piper, München (1997).

- Gemäß der klassischen Bohrschen Theorie war der Bahndrehimpuls

$$|\mathbf{L}| = n\hbar \quad \text{mit} \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

Quantenmechanisch erhielten wir

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

Wir sehen, dass für große Quantenzahlen beide Modelle den Grenzwert  $\sqrt{l(l+1)}\hbar \leq \sqrt{(n-1)n} \simeq n$  ergeben, da  $l \leq n-1$ .

- Ein weiteres Beispiel ist das Plancksche Strahlungsgesetz, das im Grenzfall kleiner Frequenzen in das klassische Rayleigh-Jeans-Gesetz übergeht (siehe hierzu Physik III).

Das Korrespondenzprinzip ist sehr nützlich bei der Ableitung der Auswahlregeln für atomare und molekulare Übergänge, die wir ausführlich in Kapitel 6 behandeln werden.

## Zusammenfassung

- Es gibt verschiedene Effekte, die zu Korrekturen der Energieeigenwerte  $E_{n,l,m}$  des Wasserstoffatoms führen, die man durch Lösen der Schrödinger-Gleichung für das Coulomb-Potenzial erhält:

1. Die Kopplung des Bahndrehimpulses  $\mathbf{L}$  des Elektrons und des Elektronenspins  $\mathbf{S}$  führt zum Gesamtdrehimpuls  $\mathbf{J}$ : *Spin-Bahn-Kopplung*. Die Energieterme  $E_n$  spalten in mehrere Terme  $E_{n,l,j}$  auf (Feinstrukturaufspaltung), die außer von  $n$  jetzt auch von  $l$  und  $j$  abhängen. Die Aufspaltung kann als Zeeman-Effekt gedeutet werden, der durch die Wechselwirkung des Spinnmoments  $\mu_s$  des Elektrons mit dem durch die Bahnbewegung des Elektrons erzeugten Magnetfeld verursacht wird.
2. Die relativistische Massenänderung des Elektrons führt zu einer Verschiebung der Energieniveaus, die von  $n$  und  $l$  abhängt. Zusammen mit der Verschiebung aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung führt dieser Effekt zur *Feinstruktur*. Für das Wasserstoffatom hängen die Energieniveaus aufgrund der Feinstruktur nur von  $n$  und  $j$ , nicht aber von  $l$  ab. Das heißt, alle Zustände mit gleichem  $n$  und  $j$  haben die gleiche Energie. Es gilt:

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

3. Die Kopplung des Gesamtdrehimpulses  $\mathbf{J}$  des Elektrons mit dem Kernspin  $\mathbf{I}$  führt zum Gesamtdrehimpuls  $\mathbf{F}$  des Wasserstoffatoms. Die Energieterme spalten in mehrere Terme  $E_{n,j,f}$  auf: *Hyperfeinstruktur*. Die Aufspaltung kann als Zeeman-Effekt gedeutet werden, der durch die Wechselwirkung des Spinnmoments  $\mu_K$  des Kerns mit dem durch die Bahnbewegung des Elektrons erzeugten Magnetfeld verursacht wird. Die Hyperfeinwechselwirkung hebt die Entartung der Zustände  $E_{n,j}$  (Feinstruktur) auf. Es gilt

$$E_{\text{HFS}} = E_{n,j} + \frac{A}{2} [f(f+1) - j(j+1) - i(i+1)].$$

Hierbei ist  $A$  die Hyperfeinstruktur-Konstante.

4. Die Berücksichtigung des Strahlungsfeldes (Emission und Absorption virtueller Photonen) führt zu einer geringfügigen Verschiebung der Energieniveaus (*Lamb-Shift*). Diese Verschiebung ist für das  $1s$ -Niveau am größten und nimmt mit zunehmendem  $n$  und  $l$  stark ab.
- Bringt man ein Eielektronenatom in ein äußeres Magnetfeld, so spalten die Energieterme aufgrund der Wechselwirkung mit dem gesamten magnetischen Moment des Atoms auf.
    - Für sehr schwache Felder beobachtet man zunächst eine Aufspaltung der Hyperfeinniveaus. Jeder Term  $E_{n,j,f}$  spaltet in  $(2f+1)$  Zeeman-Komponenten auf. Bereits mittlere Felder brechen aber die Kopplung von  $\mathbf{J}$  und  $\mathbf{I}$  zu  $\mathbf{F}$  auf.
    - In mittleren Feldern ist die Kopplung von  $\mathbf{L}$  und  $\mathbf{S}$  zu  $\mathbf{J}$  noch erhalten und man beobachtet eine Aufspaltung der Terme  $E_{n,j}$  der Feinstruktur in  $(2j+1)$  Zeeman-Komponenten (anomaler Zeeman-Effekt). Es gilt:

$$\Delta E_{m_j, m_j \pm 1} = g_j \mu_B B$$

mit dem Landé-Faktor

$$g_j = 1 + \frac{j(j+1) - l(l+1) + s(s+1)}{2j(j+1)}.$$

- Bei sehr großen Feldern wird die Kopplung von  $\mathbf{L}$  und  $\mathbf{S}$  zu  $\mathbf{J}$  aufgebrochen und man beobachtet den Paschen-Back-Effekt. Die Energiewerte  $E_n$  sind um die Zusatzenergie

$$\Delta E_{\text{magn}} = (g_l m_l + g_s m_s) \mu_B B$$

verschoben.

- Bringt man ein Eielektronenatom in ein elektrisches Feld, so spalten die Energieteile aufgrund der Wechselwirkung eines permanenten (*linearer Stark-Effekt* bzw. eines induzierten elektrischen Dipolmoments (*quadratischer Stark-Effekt*) mit dem elektrischen Feld auf. Analog zum anomalen Zeeman-Effekt beobachtet man eine Aufspaltung in  $(2j + 1)$  Komponenten.



## Kapitel 5

# Wasserstoffähnliche Systeme

Die Eigenfunktionen  $\Psi_{n,l,m}$ , die sich aus der Schrödinger-Gleichung ergeben, sowie die daraus gezogenen Folgerungen bezüglich der Energieeigenwerte, der radialen Aufenthaltswahrscheinlichkeiten etc. gelten nicht nur für das im letzten Kapitel diskutierte Wasserstoffatom, sondern auch für alle echten Einelektronensysteme und Systeme, die näherungsweise als solche betrachtet werden können. Diese bezeichnen wir als *wasserstoffähnliche Systeme*. Wir wollen in diesem Kapitel die wichtigsten Vertreter der wasserstoffähnlichen Systeme kurz vorstellen. Hierzu zählen wir auch exotische Atome, bei denen der positive Atomkern oder das negative Hüllenelektron aus anderen Elementarteilchen bestehen können.

In den vorangegangenen Kapiteln wurde der Atomkern immer als punktförmig mit positiver Ladung  $+Ze$  angenommen. Diese Annahme ist aber nur dann gerechtfertigt, wenn der Bohrsche Radius  $a_B \simeq 5 \times 10^{-11} \text{m}$  groß gegenüber dem Kernradius  $r_K \sim 10^{-15} \text{m}$  ist. Ist dies nicht der Fall, so sollte das endliche Volumen des Kerns und seine eventuell nicht kugelförmige Ladungsverteilung die Energien der Elektronenzustände merklich beeinflussen. Dies ist insbesondere für die  $1s$ -Zustände der Fall, da für diese Zustände die Aufenthaltswahrscheinlichkeit  $|\Psi_{1s}|^2$  am Kernort ein Maximum hat. Deshalb sollten die Energieniveaus der  $1s$ -Zustände durch Abweichungen der Kernladung von einer punktförmigen Ladung am stärksten beeinflusst werden. Wir werden sehen, dass diese Effekte bei so genannten exotischen Atomen (z.B. myonische Atome), bei denen der Bohrsche Radius wesentlich kleiner ist, groß sein können.

## 5.1 He<sup>+</sup>, Li<sup>++</sup> und Be<sup>+++</sup>

Es gibt eine Reihe von Atomen, die so stark ionisiert werden können, dass sie nur noch ein einziges Elektron zurückbehalten, d.h. es liegen dann Eielektronensysteme vor. Die Spektren dieser Ionen lassen sich mit der Theorie des Wasserstoffatoms beschreiben. Dazu muss in den entsprechenden Formeln für die Wellenfunktionen, wie wir das teilweise bereits in Kapitel 3 und 4 getan haben, der Bohrsche Radius

$$a_B = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} .$$

durch  $a_B \frac{m_e}{\mu_X Z}$  ersetzt werden, wobei  $Z$  die Kernladungszahl des Eielektronensystems und

$$\mu_X = \frac{m_e m_X}{m_e + m_X} .$$

die reduzierte Masse  $\mu_X$  des Kerns  $X$  ist.

Die von der Theorie vorhergesagte Reskalierung der Wellenfunktionen aufgrund des geänderten Bohrschen Radius wird experimentell durch die damit einhergehende Verschiebung der Spektrallinien bestätigt.<sup>1</sup> Für He<sup>+</sup> halbiert sich ohne Massenkorrektur der Bohrsche Radius. Dies führt zu einer viermal größeren Ionisierungsenergie und damit etwa viermal größeren Rydbergzahl (vergleiche hierzu (3.2.12))

$$R_{\text{He}} = R_\infty Z^2 \frac{\mu_X}{m_e} = R_\infty Z^2 \frac{\mu_X \mu_H}{m_e \mu_H} = R_H Z^2 \frac{\mu_X}{\mu_H} \simeq Z^2 R_H = 4 R_H . \quad (5.1.1)$$

Für die Serie mit  $n_k = 4$  erhalten wir

$$\bar{\nu} = 4 R_H \left( \frac{1}{4^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) \quad n_i = 5, 6, 7, \dots , \quad (5.1.2)$$

was sich als

$$\bar{\nu} = R_H \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{(n_i/2)^2} \right) \quad n_i = 5, 6, 7, \dots \quad (5.1.3)$$

ausdrücken lässt. Damit fällt jede zweite Linie dieser so genannten *Pickering-Serie* des He<sup>+</sup> Ions mit der *Balmer-Serie* des Wasserstoffatoms zusammen. Die Pickering-Serie ist aber dichter gepackt und weist ein hochfrequentes Ende bei 3.4 eV auf.

<sup>1</sup>Interessanterweise wurden die entsprechenden Linienspektren historisch oft zuerst von Astronomen beobachtet.

## 5.2 Die schweren Wasserstoffisotope

Der Wasserstoffkern kann neben einem Proton noch ein oder zwei Neutronen enthalten. Man spricht dann von *Deuterium* (schwerer Wasserstoff) und *Tritium* (überschwerer Wasserstoff). Das Coulombpotenzial ändert sich in diesem Fall nicht, lediglich die Kernmasse wird größer. Dies muss bei der Berechnung der reduzierten Masse (5.1.1) berücksichtigt werden. Die Energie der Elektronenzustände lässt sich analog zu (5.1.1) dann als

$$E_n = -E_X \frac{Z^2}{n^2} = -E_\infty \frac{Z^2}{n^2} \frac{\mu_X}{m_e} = -E_H \frac{Z^2}{n^2} \frac{\mu_X}{\mu_H} \quad (5.2.1)$$

schreiben (vergleiche hierzu (3.2.11)).

Wie wir bereits diskutiert haben, führt der Mitbewegungseffekt des Kerns zu einer Verschiebung der Energieniveaus, die für unterschiedliche Kernmassen unterschiedlich groß ist. Für normalen Wasserstoff und Deuterium gilt z.B.

$$E_n^{\text{H}} = -0.99945 \cdot E_\infty \left( \frac{1}{n^2} \right) \quad (5.2.2)$$

$$E_n^{\text{D}} = -0.99973 \cdot E_\infty \left( \frac{1}{n^2} \right) . \quad (5.2.3)$$

Beobachtet man das optische Spektrum eines H/D Isotopengemisches, so wird bei Verwendung eines hochauflösenden Spektrographen zu jeder Linie des Wasserstoffspektrums noch eine Satellitenlinie sichtbar, die vom Deuterium herrührt. Man spricht hier von *Isotopieverschiebung* der Spektrallinien, genauer vom *Masseneffekt* der Isotopieverschiebung. Es gibt noch einen zweiten Effekt, der zur Isotopieverschiebung führt, nämlich den *Kernvolumeneffekt*, den wir in Abschnitt 5.4.1 bei der Diskussion myonischer Atome kennenlernen werden.

Die Isotopieverschiebung zählt zur Hyperfeinstruktur. Die Feinstrukturaufspaltung folgt aus der Spin-Bahn-Kopplung und ist somit kein isopenabhängiger Effekt.

### 5.3 Rydbergatome

Als *Rydberg-Atome* bezeichnet man Systeme, bei denen sich das so genannte Leuchtelektron in einem Niveau sehr hoher Hauptquantenzahl  $n$  befindet. Im Falle des Einelektronenatoms gibt es nur ein Elektron, welches wir daher eindeutig mit dem Leuchtelektron identifizieren können. Allgemein bezeichnen wir mit Leuchtelektron das Elektron in der äußersten Schale. Wegen des großen Bahnradius des Elektrons im Rydbergatom (siehe unten) kommt es nicht auf die Atomart an. Bei Atomen mit mehreren Elektronen liegen alle  $Z - 1$  verbleibenden Elektronen vom Rydberg-Elektron aus gesehen dicht am Kern. Dadurch sieht das einzelne Rydberg-Elektron de facto das Coulomb-Potenzial einer einzigen positiven Elementarladung (die Kernladung  $+Ze$  abgeschirmt durch  $(Z - 1)$  Elektronen) und verhält sich wie ein hochangeregtes Wasserstoffatom.

Da der Erwartungswert des Bahnradius (für das Wasserstoffatom)

$$\langle r \rangle = a_B \cdot n^2 \quad a_B \simeq 5 \times 10^{-11} \text{ m} .$$

stark mit  $n$  zunimmt, beträgt der Hüllendurchmesser für  $n = 100$  bereits  $\sim 10^4 a_B \simeq 0.5 \mu\text{m}$  und besitzt damit makroskopische Dimensionen. Wenn der Bahndrehimpuls  $|\mathbf{L}| \leq (n - 1)\hbar$  seinen maximalen Wert annimmt, kann man die Bahn des Elektron in guter Näherung klassisch als Kreisbahn mit dem Radius  $\langle r \rangle$  darstellen (Korrespondenzprinzip). Für  $l \ll n$  werden die Bahnen Ellipsen, die nahe am Kern vorbeilaufen und dabei eine Drehung ihrer großen Halbachse erfahren (siehe Abb. 5.1b).

Die Energiedifferenz (für das Wasserstoffatom)

$$\Delta E = E_{n+1} - E_n = E_H \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{(n+1)^2} \right) = E_H \frac{(n+1)^2 - n^2}{(n+1)^2 n^2} \propto \frac{1}{n^3} .$$

zwischen benachbarten Energieniveaus nimmt grob proportional zu  $1/n^3$  ab und besitzt bereits für  $n = 50$  Werte im Bereich von  $100 \mu\text{eV}$ , also weit unterhalb der thermischen Energie bei 300 K (25 meV). Da die Wahrscheinlichkeit für Strahlungsübergänge proportional zu  $\Delta E^3$  mit abnehmendem  $\Delta E$  abnimmt (siehe Kapitel 6), sind die Rydberg-Zustände sehr langlebig mit mittleren Lebensdauern im Bereich von Millisekunden bis Sekunden. Beispiel: Für den Übergang von  $n = 101$  nach  $n = 100$  erhalten wir  $E_{101} - E_{100} = 0.03 \text{ meV}$  oder  $0.2 \text{ cm}^{-1}$  bzw. 7 GHz. Die dem Übergang entsprechenden Lichtfrequenzen liegen also im Mikrowellenbereich.<sup>2</sup>

Nach der Rydberg-Formel ist die Bindungsenergie der Rydbergzustände proportional zu  $-E_H/n^2$  und damit für große  $n$  sehr klein. Um eine Ionisation zu verhindern, müssen die angeregten Rydberg-Atome vor Stößen mit anderen Atomen geschützt werden, d.h. experimentell ist für Ultrahochvakuum zu sorgen. Die Anregung selbst erfolgt meist mit mehreren Lasern. Dabei ist zumindest ein Laser durchstimmbare (Farbstoff-Laser), um den Energieübertrag genau dosieren zu können. Die Detektion von Rydberg-Atomen kann z.B. über deren Ionisation in elektrischen Feldern von einigen V/cm erfolgen.

<sup>2</sup>Es ist heute technisch möglich, Rydberg-Zustände zu erzeugen und gezielt zu manipulieren (siehe z.B.: Z.D. Gaeta, C.R. Strout Jr., *Classical and quantum-mechanical dynamics of a quasiclassical state of the hydrogen atom*, Phys. Rev. A **42**, 6308 (1990) oder J. Bromage, C. R. Strout Jr., *Excitation of a three-dimensionally localized atomic wave packet*, Phys. Rev. Lett. **83**, 4963 (1999); M. W. Noel, C. R. Stroud, Jr., *Shaping an atomic electron wave packet*, Optics Express **7**, 176 (1997)). Rydberg-Zustände bis zu  $n = 350$  wurden auch im Weltraum beobachtet.

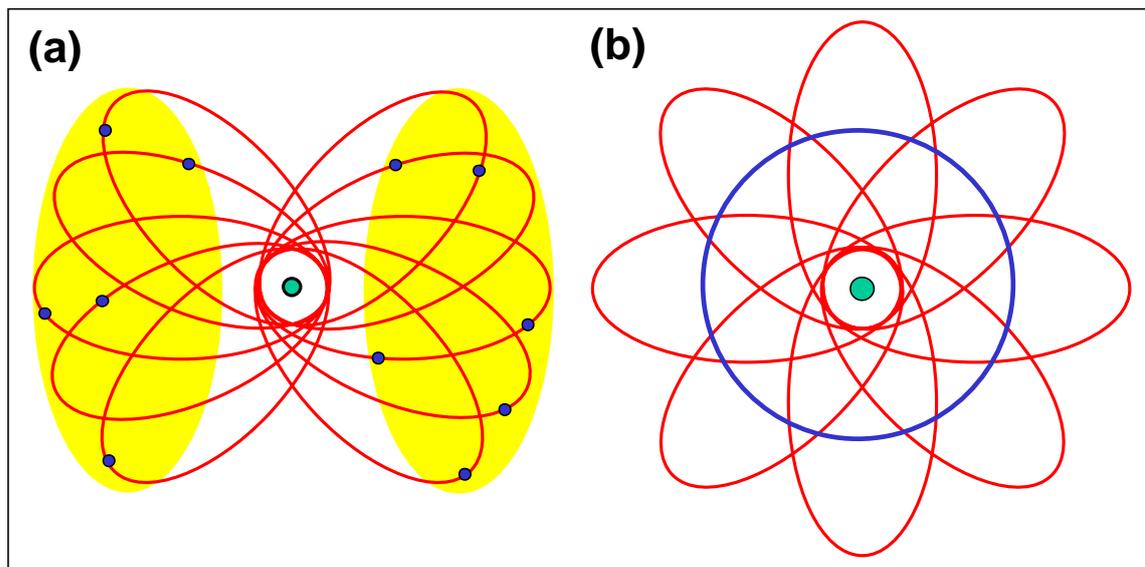


Abbildung 5.1: (a) Beschreibung eines Rydberg-Orbitals (gelb) durch ein Ensemble von Teilchen, das sich nach den Gesetzen der klassischen Mechanik auf Ellipsenbahnen bewegt. Die klassischen Teilchen halten sich hauptsächlich im äußeren Bereich auf, da die Geschwindigkeit in Kernnähe zunimmt. (b) Klassische Veranschaulichung von sphärischen  $l = m = n - 1$  (blauer Kreis) und stark elliptischen  $l \ll n$  Rydberg-Zuständen.

Die Geschwindigkeit des Elektrons eines Rydberg-Atoms auf einer Kreisbahn mit Radius  $r = a_B n^2$  wird sehr gering. Setzen wir die Coulomb-Kraft gleich der Zentrifugalkraft,  $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = \frac{m_e v^2}{r}$ , so erhalten wir

$$v_n = \sqrt{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m_e a_B n^2}}.$$

Das heißt, für  $n = 100$  liegt die Bahngeschwindigkeit im Bereich von  $10^4$  m/s und die Umlaufzeit  $T$  im Bereich von  $10^{-10}$  s im Vergleich zu nur  $10^{-16}$  s auf der ersten Bohrschen Bahn.

Das Studium von Rydberg-Atomen ist aus mehreren Gründen von großem Interesse. Nach dem Bohrschen Korrespondenzprinzip soll für große Quantenzahlen  $n$  und Prozesse, bei denen nur kleine Energieänderungen  $E_n$  auftreten, die quantenmechanische Beschreibung in die klassische Beschreibung übergehen. Diese Bedingungen werden von einem Rydberg-Atom gut erfüllt. In der Tat lässt sich zeigen, dass die quantenmechanischen Orbitale in guter Näherung durch ein Ensemble von klassischen Teilchen beschrieben werden können (siehe Abb. 5.1a). Dies erinnert uns an die Beschreibung freier Teilchen durch Wellenpakete. Im Falle der freien Teilchen entsprach das quantenmechanische Verschmieren des Wellenpakets für große Zeiten dem Auseinanderlaufen eines dispersiven Teilchenensembles. Für kurze Zeiten hingegen kam die Heisenbergsche Unschärferelation voll zum Tragen. Es ist experimentell möglich, Rydberg-Zustände so zu überlagern, dass lokalisierte Wellenpakete sowohl in radialer Richtung als auch in  $\vartheta$ - und  $\varphi$ -Richtung entstehen (3D-Lokalisierung). Die Überlagerung von Eigenzuständen ist die einzig korrekte Beschreibung eines sich im Coulomb-Feld des abgeschirmten Kerns bewegenden Teilchens. Dabei werden zur Erstellung des Pakets vor allem so genannte Zirkularorbitalzustände (circular orbit eigenstates) mit  $l = m = n - 1$  herangezogen (siehe Abb. 5.1b). Da die überlagerten Zustände leicht abweichende Energien aufweisen, zerlaufen diese Pakete anfänglich in der gleichen Weise wie die schon behandelten freien Wellenpakete.<sup>3</sup>

<sup>3</sup>Für tieferliegende Zustände sind die Unterschiede in der Energie so groß, dass eine Lokalisierung von vorneherein ausge-

---

geschlossen ist. Man beachte in diesem Zusammenhang die Diskussion in Physik III.

## 5.4 Exotische Atome

Wir wollen nun so genannte *exotische Atome* diskutieren, bei denen entweder das positiv geladene Teilchen nicht aus einem Proton (oder allgemeiner aus einem Atomkern) oder die negativ geladene Hülle nicht aus einem Elektron besteht, sondern aus anderen Elementarteilchen.

### 5.4.1 Myonische Atome

Myonischen Atome bestehen aus einem Kern der Ladung  $+Ze$ , einem<sup>4</sup> negativ geladenen Myon  $\mu^-$  und einer Anzahl von Elektronen.<sup>5</sup> Die Myonen, welche sich als Leptonen<sup>6</sup> hervorragend eignen die Rolle der Elektronen einzunehmen, werden auf Orbitalen hoher Quantenzahl eingefangen und fallen dann über Kaskaden in den Grundzustand. Bei diesem Prozess können Elektronen aus dem Atomverband ausgelöst werden. Wir wollen die Elektronen bei unserer Betrachtung erst einmal außer Acht lassen. Dann haben wir es mit einem System wie dem Wasserstoffatom zu tun und können die Wellenfunktionen des Myons unmittelbar angeben. Dabei ist die reduzierte Masse zu errechnen, die für schwere Kerne immer noch gut mit der Myon-Masse übereinstimmt.

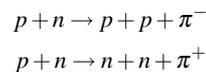
Da das Myon 206.76-mal schwerer als das Elektron ist, ergibt sich ein um diesen Faktor kleinerer Bohrscher Radius

$$a_\mu = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_\mu e^2} = a_B \frac{m_e}{m_\mu} = 256 \text{ fm} = 0.00256 \text{ \AA} . \quad (5.4.1)$$

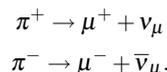
Wir wollen uns daran erinnern, dass die intrinsische Längenskala der Wellenfunktionen  $a_\mu/Z$  ist. Für einen schweren Kern wie Quecksilber  $^{200}_{80}\text{Hg}$  erhalten wir damit differentielle radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeiten, die ihr Maximum bei einigen wenigen Femtometern aufweisen. Dieser Sachverhalt ist in Abb. 5.2 explizit für den 1s-Grundzustand des Quecksilbers gezeigt. Der Kernradius beträgt in guter Näherung

<sup>4</sup>Aufgrund der kurzen Lebensdauer der Myonen ist es selbst mit Myon-Flüssen, wie sie durch moderne Beschleuniger erzeugt werden können, nicht möglich, mehr als ein Myon gleichzeitig in ein Atom zu implantieren.

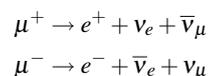
<sup>5</sup>Myonen sind die Leptonen der zweiten Elementarteilchenfamilie. Myonen lassen sich durch Beschuss von Materie mit Protonen nach dem Schema



erzeugen. Die dazu benötigten hochenergetischen Protonen liefern Speicherringe. Sie werden gleichzeitig zur Erzeugung von Neutronen über den Spallationsprozess herangezogen. Bekannte Myon-Quellen sind am ISIS in England, am Triumph in Canada und am Paul-Scherer-Institut in der Schweiz zu finden. Die so erzeugten Pionen zerfallen im Flug in die gewünschten Myonen



Dabei bezeichnen  $\nu_\mu$  und  $\bar{\nu}_\mu$  das dem Muon zugeordnete Neutrino bzw. Antineutrino. Myonen selbst sind instabil und zerfallen durch die Prozesse



mit einer Halbwertszeit von  $T_{1/2} = 2.2 \times 10^{-6} \text{ s}$  in Elektronen und Positronen. Die hochenergetischen Myonen sind zur Implantation nicht besonders gut geeignet. Wie bei den Neutronen zieht man auch bei den Myonen einen Moderationsprozess zur Thermalisierung heran. Als Moderator dient meist Graphit.

<sup>6</sup>Das Lepton  $\tau$  der dritten Familie ist zu kurzlebig für diese Aufgabe.

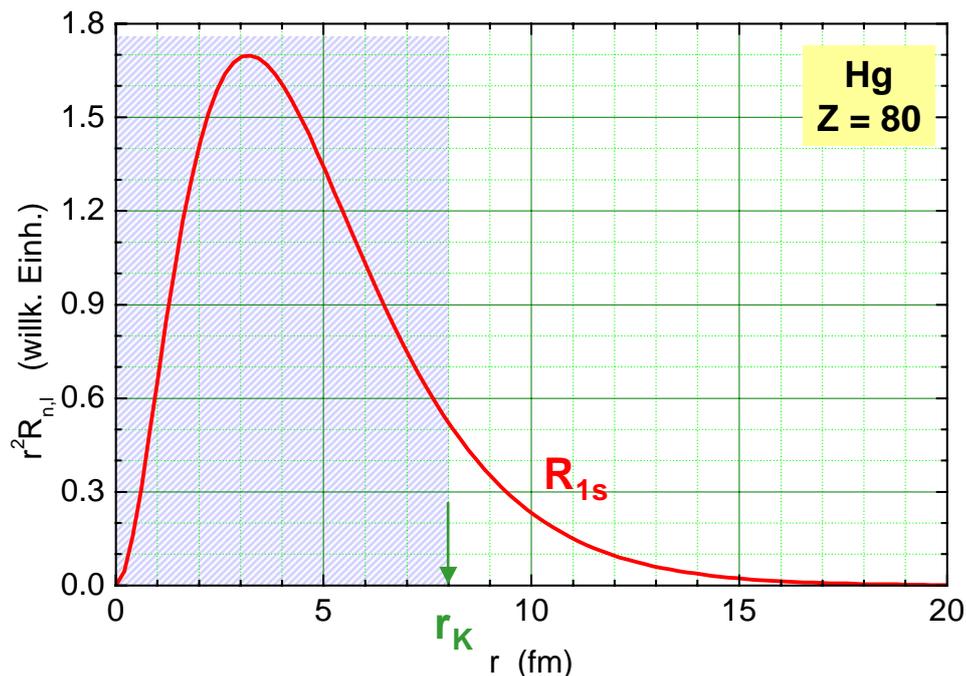


Abbildung 5.2: Differentielle radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeit für ein Myon im  $1s$ -Zustand. Beim Kern handelt es sich um Quecksilber. Der Radius wurde mit der Formel  $r_K = 1.4 \cdot A^{1/3}$  mit  $A = 200$  abgeschätzt und ist schraffiert dargestellt. Man erkennt, dass sich das Myon zu einem beträchtlichen Anteil im Kern befindet und deshalb dessen Struktur fühlt.

$$r_K = r_0 A^{1/3} \quad \text{mit} \quad r_0 = 1.4 \text{ fm} . \quad (5.4.2)$$

Hierbei ist  $r_0$  der Nucleonenradius und  $A$  die Massenzahl des Kerns, d.h. die Zahl der Nukleonen im Kern. Für Quecksilber ( $A = 200$ ) führt diese Näherungsformel auf  $r_{\text{Hg}} \simeq 8 \text{ fm}$ . Wir erkennen, dass sich die radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Myons zu einem merklichen Teil innerhalb des Kerns befindet. Dies hat zwei Konsequenzen:

- Die Wellenfunktionen des Myons decken praktisch keine Bereiche ab, in denen Elektronen anzu-treffen sind. Dies rechtfertigt nachträglich unsere Vorgehensweise, die Elektronen völlig zu vernachlässigen, da die Elektronen weit vom Myonenort entfernt sind.<sup>7</sup>
- Die einfache Annahme, dass der Kern für die Bewegung des Myons ein punktförmiges Gebilde darstellt, ist nicht länger gerechtfertigt. Das Myon fühlt die Struktur des Kerns und kann daher als Sonde zu dessen Erforschung herangezogen werden.<sup>8</sup> Untersucht man z.B. den  $2p \rightarrow 1s$  Übergang von myonischem Nd, so erkennt man für verschiedene Isotope des Nd eine Verschiebung der Spektrallinien, die durch eine unterschiedliche Größe und Masse der Isotope verursacht wird. Man nennt diese Verschiebung *Isotopie-Verschiebung* (genauer, der Kernvolumeneffekt der Isotopieverschiebung).

<sup>7</sup>Nur die  $s$ -Zustände haben bei  $r = 0$  eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

<sup>8</sup>K. Jungmann, *Präzisionsmessungen am myonischen Atom*, Physikalische Blätter **51**, 1167 (1995).

G. Backenstoss, *Antiprotonic Atoms*, in "Atomic Physics" vol. **10**, 147 (1987), North Holland, Amsterdam.

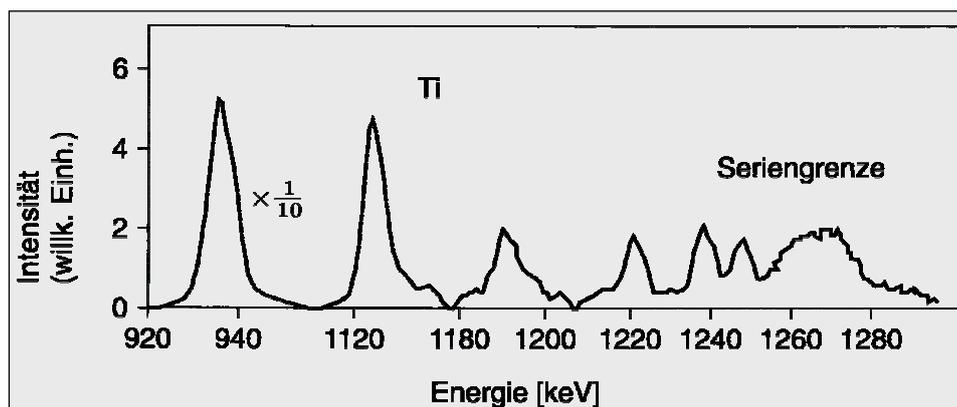


Abbildung 5.3: Lyman-Serie von myonischem Titan. Der energetisch niedrigste Übergang ist  $2p \rightarrow 1s$ . Die Intensität nahe der Seriengrenze stammt vom Übergang  $14p \rightarrow 1s$ .

Die große Kernnähe macht sich auch in der Energieskala bemerkbar, welche durch die Ionisierungsenergie, d.h. die Rydbergkonstante gegeben ist. Die Ionisierungsenergie ist nach (5.2.1) gegeben durch

$$I_{\mu}^Z = \frac{\mu_H^{\mu}}{\mu_H^e} \frac{Z^2}{1^2} E_H \simeq \frac{m_{\mu}}{m_e} Z^2 E_H = 1.3 \times 10^6 E_H \approx 17 \text{ MeV} \quad (5.4.3)$$

für  $Z = 80$ . Energien von mehreren MeV werden normalerweise nur in der Kernphysik angetroffen. Die Spektren liegen damit auch im Bereich der harten Röntgen- bzw.  $\gamma$ -Strahlung. Zu ihrer Beobachtung müssen entsprechende Detektoren (z.B. Germanium-Halbleiterdetektoren) verwendet werden. Als Beispiel ist in Abb. 5.3 die Lyman-Serie von myonischem Titan gezeigt.

### Pionische und kaonische Atome

Statt des Myons  $\mu^{-}$  kann auch ein negatives  $\pi$ -Meson  $\pi^{-}$  vom Atom eingefangen werden, wobei ein oder mehrere Elektronen beim Einfang genügend Energie gewinnen, um das Atom zu verlassen. Da  $m_{\pi} = 273 m_e$  beträgt der Bohrsche Radius nur  $194 \text{ fm}/Z$ , so dass die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der  $\pi$ -Mesons am Kernort beträchtlich ist. Die Nukleonen am Kernort treten nun mit dem  $\pi$ -Mesons nicht nur in elektromagnetische, sondern auch in starke Wechselwirkung, d.h. das Pion spürt die Kernkräfte. Der Vergleich der Energieniveaus von myonischen und pionischen Atomen gibt deshalb Auskunft über die Kernkräfte und deren Abhängigkeit vom Abstand  $r$  zwischen  $\pi$ -Meson und Nukleonen.

Ähnliche Experimente können auch mit noch schwereren negativen Mesonen oder Hadronen durchgeführt werden. Allerdings ist die Lebensdauer dieser Elementarteilchen häufig sehr kurz, so dass die Messung der Spektren der zugehörigen exotischen Atome schwierig wird.

### 5.4.2 Anti-Wasserstoff

Der Anti-Wasserstoff  $\bar{H}$  besteht aus einem Anti-Proton  $p^{-}$  und einem Positron  $e^{+}$ . Es ist inzwischen am CERN gelungen, Anti-Wasserstoff zu erzeugen (siehe Abb. 5.4). Die Bildung des Anti-Wasserstoffs ist nicht trivial, obwohl man in Teilchenbeschleunigern sowohl Anti-Protonen als auch Positronen in großer Anzahl erzeugen kann. Das Problem liegt in ihrer Abbremsung und ihrem gegenseitigen Einfang.  $\bar{H}$  ist,

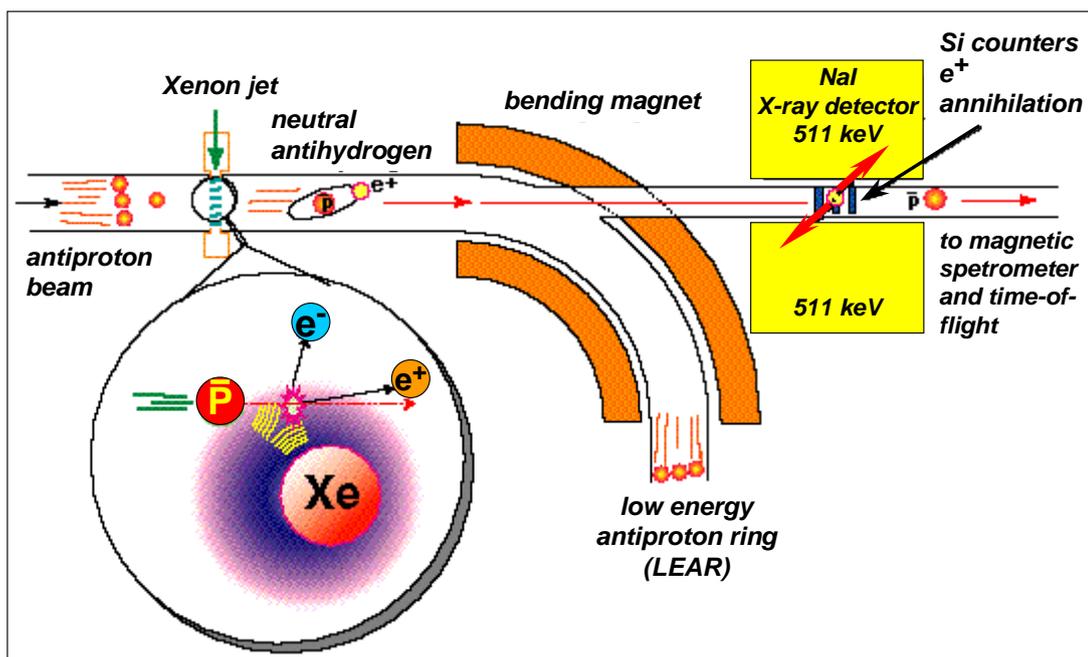


Abbildung 5.4: Prinzip des CERN Anti-Wasserstoff-Experiments. Ein Strahl von Anti-Protonen  $\bar{p}$  trifft auf ein Xenon Target. Durch die Wechselwirkung mit den Kernfeldern entstehen Positron-Elektron-Paare. Das Positron  $e^+$  wird in einigen wenigen Fällen vom Anti-Proton eingefangen und bildet mit ihm ein Anti-Wasserstoffatom. Dies ist nur dann möglich, falls das Positron eine Energie besitzt, die kleiner als die Ionisierungsenergie ist. 1996 wurden während einer Dauer von 15 Stunden 8 Anti-Wasserstoffatome beobachtet.

solange er von normaler Materie isoliert gehalten werden kann, genauso stabil wie  $H$ . Diese Isolation ist nur durch elektromagnetische Fallen zu bewerkstelligen.<sup>9</sup> Für einzelne Anti-Teilchen funktionieren diese Fallen gut. Bei Anti-Atomen ist die Problematik allerdings komplexer.

Anti-Wasserstoff eignet sich gut zum Studium der  $CPT$ -Invarianz. Falls die  $CPT$ -Invarianz, d.h. die Kombination von Ladungs-, Paritäts- und Zeitumkehr streng erfüllt ist (siehe Abb. 5.5), so sollte der Anti-Wasserstoff sich in seinem spektralen Verhalten nicht vom normalen Wasserstoff unterscheiden. An dieser Verifikation der  $CPT$ -Invarianz wird intensiv gearbeitet. In den bisherigen Experimenten konnte kein Unterschied zwischen Wasserstoff und Anti-Wasserstoff festgestellt werden.

Vor kurzem wurde berichtet, dass durch Abbremsen von Anti-Protonen in Wasserstoff das exotische Atom *Protonium* erzeugt wurde, das aus einem Proton und einem Anti-Proton besteht. Der Radius der ersten Bohrschen Bahn liegt hier bei nur 57 fm.

### 5.4.3 Positronium

Mit Positronium (übliche Abkürzung: "Ps") bezeichnet man ein gebundenes System eines Positrons (Anti-Elektrons) und eines Elektrons.<sup>10</sup> Das Positronium hat eine Lebensdauer von etwa einer Nanosekunde.<sup>11</sup> Es unterscheidet sich vom Wasserstoffatom in zwei wesentlichen Punkten:

<sup>9</sup>Solche Fallen, die ursprünglich von dem deutschen Physiker Paul entwickelt wurden, der dafür den Nobelpreis erhielt, nutzen elektromagnetische Felder, um Teilchen einzusperren. Fallen spielen in der modernen Physik eine wichtige Rolle.

<sup>10</sup>Eine besonders leistungsfähige Positronenquelle entsteht am Münchener Forschungsreaktor FRM-II.

<sup>11</sup>In Umkehrung zum Paarerzeugungsprozess zerstrahlt das Positron mit einem Elektron in elektromagnetische Energie. Dabei muss die Impuls- und Drehimpulserhaltung berücksichtigt werden. Sind Impuls und Drehimpuls in Ausgangszustand Null, so entstehen, da das Photon einen Impuls  $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$  besitzt, immer zwei Photonen mit entgegengesetzter Ausbreitungs- und Spin-

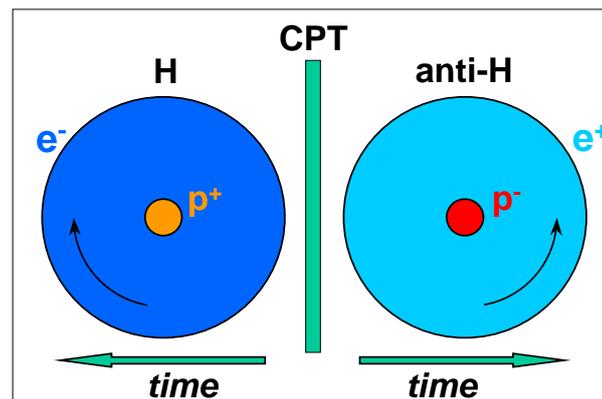


Abbildung 5.5: Schematische Darstellung der  $CPT$ -Invarianz. Ein physikalisches System, bei dem Ladung, Zeit und Raum invertiert werden, sollte sich vom Ausgangszustand nicht unterscheiden. Der aus dem Wasserstoff hervorgehende Anti-Wasserstoff ist ein solches System.

- Da beide Teilchen dieselbe Masse aufweisen, halbiert der Schwerpunkt die Verbindungsgerade. Das heißt, beide Teilchen bewegen sich um den zwischen ihnen liegenden Schwerpunkt. Die reduzierte Masse

$$\mu_{\text{Ps}} = \frac{1}{2} m_e .$$

führt dazu, dass der Bohrsche Radius des Positroniums zweimal so groß ist wie beim Wasserstoff. Für den Grundzustand gilt:

$$r_{1s}^{\text{Ps}} = 2a_B .$$

Die Ionisierungsenergie

$$I_{\text{Ps}} = E_H/2 \simeq 6.8 \text{ eV} .$$

ist gegenüber dem Wasserstoffatom halbiert.

- Positron und Elektron besitzen das dem Betrag nach gleiche magnetische Moment, während beim Wasserstoffatom das Kernmoment etwa 650 mal kleiner ist als das des Hüllenelektrons. Dies hat zur Folge, dass die Hyperfeinstrukturkonstante entsprechend größer ist. Im Positronium werden dadurch Fein- und Hyperfeinaufspaltung etwa gleich groß. Wie beim Wasserstoffatom muss, je

richtung. Jedes Photon besitzt die Ruheenergie eines der Teilchen:  $E_\gamma = m_e c^2 = 511 \text{ keV}$ .

Zur Zerstrahlung kommt es dadurch, dass sich die Wellenfunktionen von Positron und Elektron im  $1s$ -Zustand etwas überlappen. Die mittlere Lebensdauer hängt davon ab, ob ein Singulett- oder ein Triplett-Zustand vorliegt. Im Singulett-Zustand ( $s = 0$ ) führt die Impuls- und Drehimpulserhaltung zur Emission von zwei  $\gamma$ -Quanten mit entgegengesetztem Impuls und Drehimpuls. Die Lebensdauer beträgt hier  $\tau_S = 125 \text{ ps}$ . Im Triplett-Zustand ( $s = 1$ ) müsste zur Drehimpulserhaltung eigentlich nur ein Quant entstehen. Damit lässt sich aber die Impulserhaltung nicht erfüllen. Daher muss das Triplett-Positronium in einem  $3\text{-}\gamma$ -Prozess zerstrahlen. Dies ist ein Prozess höherer Ordnung und entsprechend weniger wahrscheinlich. Die Lebensdauer beträgt hier tatsächlich  $\tau_T = 142 \text{ ns}$ .

nach Stellung der Spins relativ zueinander, für den Grundzustand zwischen einem Singulett ( $s = 0$ ) und einem Triplett-Zustand ( $s = 1$ ) unterschieden werden. Inzwischen wurden einige sehr genaue spektroskopische Messungen durchgeführt, die eine sehr genaue Überprüfung der Quantenelektrodynamik erlauben.<sup>12</sup>

## 5.5 Quarkonium

In der modernen Theorie der Elementarteilchen, der Quantenchromodynamik QCD,<sup>13</sup> werden gebundene Systeme aus einem schweren Quark und Anti-Quark als *Quarkonium* bezeichnet. Am wichtigsten ist *Charmonium*, das aus dem Charm-Quark und seinem Anti-Teilchen besteht ( $c\bar{c}$ ). Obwohl die Bindung hier über eine völlig andere Wechselwirkung erfolgt (starke Kraft statt Coulomb-Kraft), ist in den niedrigen Anregungszuständen eine starke Ähnlichkeit zum Positronium (Lepton-Anti-Lepton-Paar) vorhanden. Das sich aus dem Zerfall eines angeregten Charmoniums ergebende Termschema besitzt deutliche Ähnlichkeit zum Termschema atomarer Systeme.

## 5.6 Exzitonen

Unter Exzitonen versteht man gebundene Elektron-Loch-Paare in Festkörpern. Löst man z.B. aus einer geschlossenen Schale ein Elektron heraus, so verhält sich das zurückbleibende Loch in guter Näherung wie ein Positron. Insbesondere ähnelt das Spektrum des Teilchen-Loch-Systems dem des Wasserstoffs. In Halbleitern kann der Übergang eines Elektrons vom Valenz- ins Leitungsband als Erzeugung eines Teilchen-Loch-Paares verstanden werden. Sind Teilchen und Loch nicht zu eng benachbart, bildet das Paar ein wasserstoffähnliches Gebilde, welches dann als Exziton bezeichnet wird. Da die Energiezustände des Exzitons in die Bandlücke fallen, beeinflussen sie die physikalischen Eigenschaften des Halbleiters wesentlich.

<sup>12</sup>St. Chu, *Laser Spectroscopy of Positronium and Myonium*, in "The Hydrogen Atom", G. F. Bassani, M. Inguscio, T. W. Hänsch eds., Springer Berlin (1989), p. 144.

<sup>13</sup>Der Name resultiert daraus, dass Quarks neben ihrer elektrischen Ladung noch eine Farbladung besitzen, die als Quelle der starken Wechselwirkung verstanden wird.

## Zusammenfassung

- Wasserstoffähnliche Atome wie  $\text{He}^+$ ,  $\text{Li}^{++}$  und  $\text{Be}^{+++}$  verhalten sich wie Wasserstoff selbst. Zur Berechnung der Energieniveaus müssen die entsprechenden reduzierten Massen eingesetzt werden.
- Rydberg-Zustände von Atomen sind Zustände eines angeregten Elektrons mit sehr großen Quantenzahlen und daher großen Bohrschen Bahnradien und kleinen Ionisierungsenergien.
- Exotische Atome werden gebildet, indem entweder der positive Atomkern oder die negative Hülle durch andere Elementarteilchen ersetzt werden. Wird das Hüllenelektron durch ein schwereres negativ geladenes Teilchen ersetzt, so wird aufgrund der größeren Masse dieses Teilchens der Bohrsche Radius sehr klein. Dadurch besitzt das Teilchen eine beträchtliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Kern. Die Spektroskopie exotischer Atome gibt deshalb Auskunft über die Massen- und Ladungsverteilung im Atomkern.
- Positronium besteht aus einem Positron und einem Elektron. Die Lebensdauer ist für Singulett- und Triplett-Zustand stark unterschiedlich.
- Anti-Materie kann im Prinzip durch Anti-Atome realisiert werden, die aus Antiprotonen und Positronen bestehen. Das Anti-Wasserstoffatom ist inzwischen hergestellt und in einer Atomfalle vermessen worden.



## Kapitel 6

# Übergänge zwischen Energieniveaus

Wir haben uns bisher hauptsächlich mit den stationären elektronischen Zuständen von Einelektronenatomen beschäftigt. Diese konnten mit Wellenfunktionen bzw. den diese charakterisierenden Quantenzahlen beschrieben werden. Bei den experimentell zugänglichen optischen Spektren von Atomen handelt es sich aber um die Signaturen von Übergängen zwischen solchen Zuständen. Deshalb waren wir in den vorangegangenen Kapiteln bereits an der einen oder anderen Stelle dazu gezwungen, ohne nähere Angabe des Grundes von *Auswahlregeln* zu sprechen, die angeben, zwischen welchen Energieniveaus Übergänge möglich sind. Übergänge zwischen Energieniveaus gehen durch Emission oder Absorption von Photonen vor sich. Diese Prozesse erfordern eine Wechselwirkung des Atoms mit elektromagnetischer Strahlung. Wir werden uns deshalb in diesem Kapitel mit der Wechselwirkung von Atomen mit elektromagnetischer Strahlung auseinandersetzen müssen.

Im Bohrschen Atommodell wurde bereits phänomenologisch berücksichtigt, dass ein Atomzustand  $E_i$  durch Emission bzw. Absorption eines Photons der Energie  $h\nu_{ik} = \hbar\omega_{ik}$  in einen anderen Zustand  $E_k$  übergehen kann, wenn der Energiesatz

$$E_i - E_k = h\nu_{ik} = \hbar\omega_{ik}$$

erfüllt ist. Experimentell stellt man allerdings fest, dass nicht alle gemäß dem Termschema möglichen Frequenzen auftreten und dass ferner die Intensitäten der einzelnen Linien stark variieren. Kann man mit Hilfe des Bohrschen Modells noch Aussagen über die Frequenzen der emittierten bzw. absorbierten Strahlung machen, so versagt dieses einfache Modell, wenn es darum geht, Aussagen über die erlaubten Übergänge, die Intensitäten oder die Linienbreiten zu machen.

Wir wollen in diesem Kapitel diskutieren, wie die Auswahlregeln und die Intensitäten der auftretenden Spektrallinien aus den Wellenfunktionen der Atomzustände berechnet werden können. Dabei wird es sich zeigen, dass es gewisse Auswahlregeln hinsichtlich der Drehimpulsänderungen bei atomaren Übergängen gibt. Wir werden ferner diskutieren, wieso die beobachteten Spektrallinien nicht streng monochromatisch sind, sondern eine Frequenzverteilung um eine Mittenfrequenz  $\nu_{ik} = (E_i - E_k)/h$  besitzen. Insbesondere werden wir auf die Breiten und Profile der Spektrallinien zu sprechen kommen.

Bei Übergängen zwischen zwei Zuständen eines äußeren, schwach gebundenen Hüllenelektrons liegt die Energiedifferenz im eV-Bereich und die Frequenz zwischen dem infraroten und ultravioletten Spektralbereich, also häufig im sichtbaren Bereich. Deshalb wird das anregbare Elektron auch häufig als *Leuchtelektron* bezeichnet. Macht man jedoch Übergänge zwischen stark gebundenen, inneren Elektronen, so ist die Energiedifferenz wesentlich größer und die emittierte Wellenlänge liegt im Röntgenbereich.

## 6.1 Übergangswahrscheinlichkeiten

Einige der im Folgenden vorgestellten Sachverhalte wurden in Physik III bei der Diskussion des Lasers bereits eingehend beschrieben und werden hier nur kurz wiederholt.

### 6.1.1 Spontane und stimulierte Übergänge

Elektronen in Atomen besetzen Zustände mit diskreten Energien und es erfolgen Übergänge zwischen diesen Energieniveaus durch Emission oder Absorption von Lichtquanten. Die quantenhafte Absorption und Emission von Licht durch Atome soll im Folgenden nun etwas eingehender betrachtet werden. Um die prinzipiellen Vorgänge zu verstehen, reicht es dabei aus, von den vielen Energieniveaus der Atome zunächst nur zwei zu betrachten, die im Folgenden mit  $E_i$  und  $E_k$  bezeichnet werden.

#### Spontane Emission

Spontane Emission tritt auf, wenn sich das Atom in einem angeregten Zustand  $E_i$  befindet und durch Wechselwirkung mit dem Vakuumfeld in einen weniger angeregten Zustand  $E_k$  übergeht. Da dieser Übergang völlig statistisch und zu einem nicht vorhersagbaren Zeitpunkt erfolgt, spricht man von *spontaner Emission*. Die emittierten Photonen besitzen dadurch eine zufällige Phase. Die Emission erfolgt in beliebige Raumrichtungen, mit beliebiger Polarisation und mit einer Frequenz, die statistisch innerhalb der Linienbreite  $\delta\omega = 1/\tau_i$  schwankt. Hierbei ist  $\tau_i$  die mittlere Lebensdauer des angeregten Zustands  $E_i$ . Die Wahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit

$$W_{ik} = A_{ik} \tag{6.1.1}$$

für spontane Emission ist unabhängig von der spektralen Energiedichte  $u(\omega) = n(\omega) \hbar\omega$ , wobei  $n(\omega)$  die Zahl der Photonen pro Frequenzintervall ist. Der Koeffizient  $A_{ik}$  heißt *Einstein-Koeffizient der spontanen Emission*.

Die Ursache für die spontane Emission ist die Nullpunktsenergie. Wir hatten in Physik III bereits diskutiert, dass die Energie des Strahlungsfeldes nie Null werden kann, sondern dass pro mögliche stehende Welle in einem Hohlraum im Mittel mindestens die Energie  $\hbar\omega/2$  vorhanden ist. Befinden sich angeregte Atome in diesem Hohlraum, so wirkt auf sie stets diese Nullpunktsenergie, selbst wenn von außen kein Strahlungsfeld eingekoppelt wird. Die spontane Emission kann also auch als induzierte Emission, hervorgerufen durch die Nullpunktsfluktuationen des Strahlungsfeldes, betrachtet werden. Die Abhängigkeit der spontanen Emission von der Anwesenheit des Vakuumfeldes wurde sehr schön in den Experimenten über die Strahlung von Atomen in mikroskopisch kleinen Hohlraumresonatoren demonstriert. Werden die Abmessungen des Hohlraumes so klein, dass die erste Mode eine Frequenz oberhalb der Übergangsfrequenz des Atoms besitzt, gibt es keine Vakuumfluktuationen mit der richtigen Frequenz, um diesen Übergang anzuregen.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>W. Jhe et al., Phys. Rev. Lett. **58**, 666 (1987); S. Haroche, D. Kleppner, Physics Today **42**, 24 (1989).

### Stimulierte Absorption

Ein Atom kann unter Absorption eines Lichtquants vom Energiezustand  $E_k$  in den höheren Zustand  $E_i$  übergehen, falls die Energie des Lichts etwa der Energiedifferenz entspricht.<sup>2</sup> Die Wahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit

$$W_{ki} = B_{ki} u(\omega) \quad (6.1.2)$$

für einen solchen Übergang ist proportional zur spektralen Energiedichte  $u(\omega)$ , der Koeffizient  $B_{ki}$  heißt *Einstein-Koeffizient der Absorption*.

### Stimulierte Emission

Die stimulierte Emission ist die genaue Umkehrung der Absorption. Stimulierte Emission tritt auf, wenn sich ein Atom im Zustand  $E_i$  befindet und gleichzeitig von einem elektromagnetischen Feld beeinflusst wird, das größer als das Vakuumfeld ist. Das Atom, angeregt mit der Frequenz  $\omega_{ik}$ , geht in den Zustand  $E_k$  über. Die Phase der dabei emittierten Welle ist diejenige des schwingenden Dipols, die wiederum derjenigen der anregenden Welle entspricht. Daher wird bei der stimulierten Emission eine zweite Welle erzeugt, die phasenkohärent zur ersten ist (vergleiche Physik III). Außerdem stimmen Polarisation und Richtung der stimulierenden und der emittierten Welle überein.

Die Wahrscheinlichkeit für die stimulierte Emission

$$W_{ik} = B_{ik} u(\omega) \quad (6.1.3)$$

ist ebenfalls proportional zu  $u(\omega)$ . Der Koeffizient  $B_{ik}$  heißt *Einstein-Koeffizient der stimulierten Emission*.

### Beziehung zwischen stimulierter und spontaner Emissionsrate

Wir benutzen nun eine einfache Argumentation, die von **Einstein** entwickelt wurde, um eine Beziehung zwischen stimulierter und spontaner Emissionsrate abzuleiten (siehe hierzu Abb. 6.1). Einstein betrachtete den Gleichgewichtszustand eines großen Ensembles von Atomen in Anwesenheit von isotroper Schwarzkörperstrahlung mit einer Energiedichte  $u(\omega, T)$ , wie sie durch die Plank'sche Strahlungsformel

$$u(\omega) = \frac{\hbar}{c^3 \pi^2} \frac{\omega^3}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1} \quad (6.1.4)$$

gegeben ist. Aufgrund der *Boltzmann-Statistik* kennen wir die Gleichgewichtsverhältnisse der Besetzungszahlen  $n_k$  im Zustand  $E_k$  und  $n_i$  im Zustand  $E_i$ :

<sup>2</sup>Da die Energieniveaus eine endliche Breite haben (mindestens die natürliche Linienbreite), muss die Bedingung  $\hbar\omega_{ik} = E_i - E_k$  nicht exakt erfüllt sein.

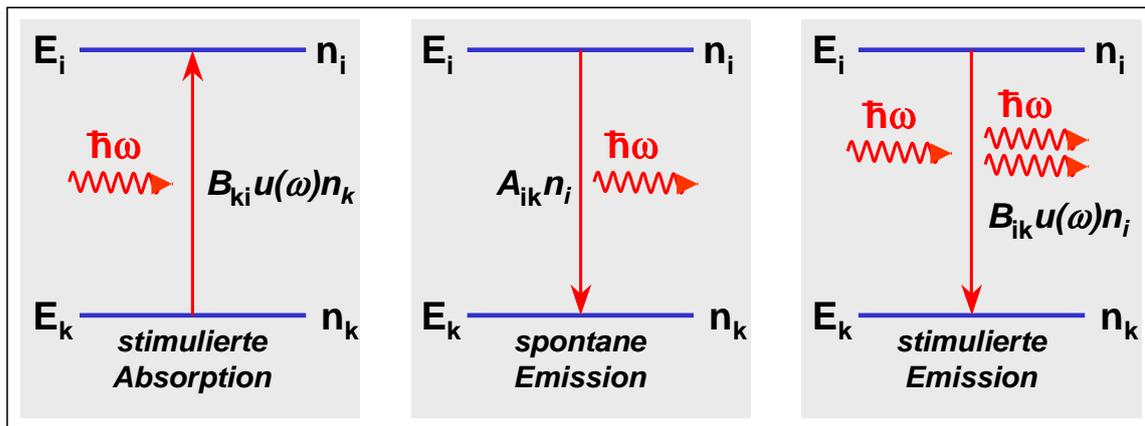


Abbildung 6.1: Strahlungsübergänge nach Einstein.

$$\frac{n_i}{n_k} = \frac{g_i}{g_k} \exp\left(-\frac{E_i - E_k}{k_B T}\right) = \frac{g_i}{g_k} \exp\left(-\frac{\hbar\omega_{ik}}{k_B T}\right). \quad (6.1.5)$$

Hierbei ist die Zahl  $g = 2j + 1$  das statistische Gewicht eines Zustands mit Quantenzahl  $j$  (d.h. die Zahl der entarteten Unterniveaus). Die spontanen Übergänge vom Zustand  $E_i$  nach  $E_k$  hängen vom Vakuumfeld ab, das nicht in  $u(\omega)$  enthalten ist. Die Rate der stimulierten Übergänge ist proportional zu  $u(\omega)$ . Daher ist die Übergangsrate von  $E_i$  nach  $E_k$  gegeben durch

$$r_{ik} = A_{ik}n_i + B_{ik}u(\omega)n_i, \quad (6.1.6)$$

wobei  $A_{ik}$  und  $B_{ik}$  die *Einsteinkoeffizienten* für die spontane und stimulierte Emission sind.

Die Übergangsrate von  $E_k$  nach  $E_i$  wird nur durch die Absorption bestimmt, es fehlt der Beitrag der spontanen Emission. Völlig symmetrisch zur stimulierten Emission erhält man

$$r_{ki} = B_{ki}u(\omega)n_k. \quad (6.1.7)$$

Im Gleichgewichtszustand können wir diese beiden Raten gleichsetzen und nach  $u(\omega)$  auflösen: Wir erhalten

$$u(\omega) = \frac{A_{ik}/B_{ik}}{(g_k/g_i)(B_{ki}/B_{ik})e^{\hbar\omega_{ik}/k_B T} - 1}, \quad (6.1.8)$$

Setzt man diesen Ausdruck der spektralen Energiedichte (6.1.4) gleich, so erhält man

$$\frac{B_{ik}}{B_{ki}} = \frac{g_k}{g_i} \quad (6.1.9)$$

$$\frac{A_{ik}}{B_{ik}} = \frac{\hbar\omega_{ik}^3}{c^3\pi^2} \quad (6.1.10)$$

Wir sehen, dass bei gleichem statistischen Gewichten  $g_i = g_k$  die Einstein-Koeffizienten für die stimulierte Emission und Absorption gleich sind.

Damit die Komponente der spontanen Emission vernachlässigbar wird, muss nach (6.1.6) die Energiedichte  $u(\omega)$  die Gleichung

$$B_{ik}u(\omega) \gg A_{ik} \quad (6.1.11)$$

erfüllen, die nach Einsetzen von (6.1.10) für das  $A_{ik}/B_{ik}$  Verhältnis das Resultat

$$u(\omega) \gg \frac{\hbar\omega^3}{c^3\pi^2} \quad (6.1.12)$$

ergibt. Da  $u(\omega) = (\hbar\omega^3/c^3\pi^2)\langle n \rangle$  (der Ausdruck  $\hbar\omega^3/c^3\pi^2$  gibt gerade die mittlere Zahl der Moden pro Volumen- und Frequenzeinheit an, vergleiche Physik III), bedeutet dies, dass in der Mode mit der Frequenz  $\omega$  die mittlere Zahl der Photonen  $\langle n \rangle \gg 1$  sein muss.

Mit  $u(\omega) = (\hbar\omega^3/c^3\pi^2)\langle n \rangle$  lässt sich das Verhältnis von stimulierter und spontaner Emission als

$$\frac{B_{ik}u(\omega)n_i}{A_{ik}n_i} = \langle n \rangle \quad (6.1.13)$$

schreiben. Wir erhalten also das wichtige Ergebnis:

Das Verhältnis von stimulierter zu spontaner Emission in einer Mode des Strahlungsfeldes ist gleich der mittleren Zahl der Photonen in dieser Mode.

In Abb. 6.2 haben wir die mittlere Photonenzahl pro Mode des Strahlungsfeldes als Funktion der Temperatur und der Frequenz geplottet. Man erkennt, dass in einem thermischen Strahlungsfeld für Temperaturen unterhalb von 1000 K die mittlere Besetzungszahl  $\langle n \rangle$  im sichtbaren Spektralbereich klein gegenüber eins ist. Das bedeutet, dass im Sichtbaren die spontane Emission bei weitem die stimulierte Emission

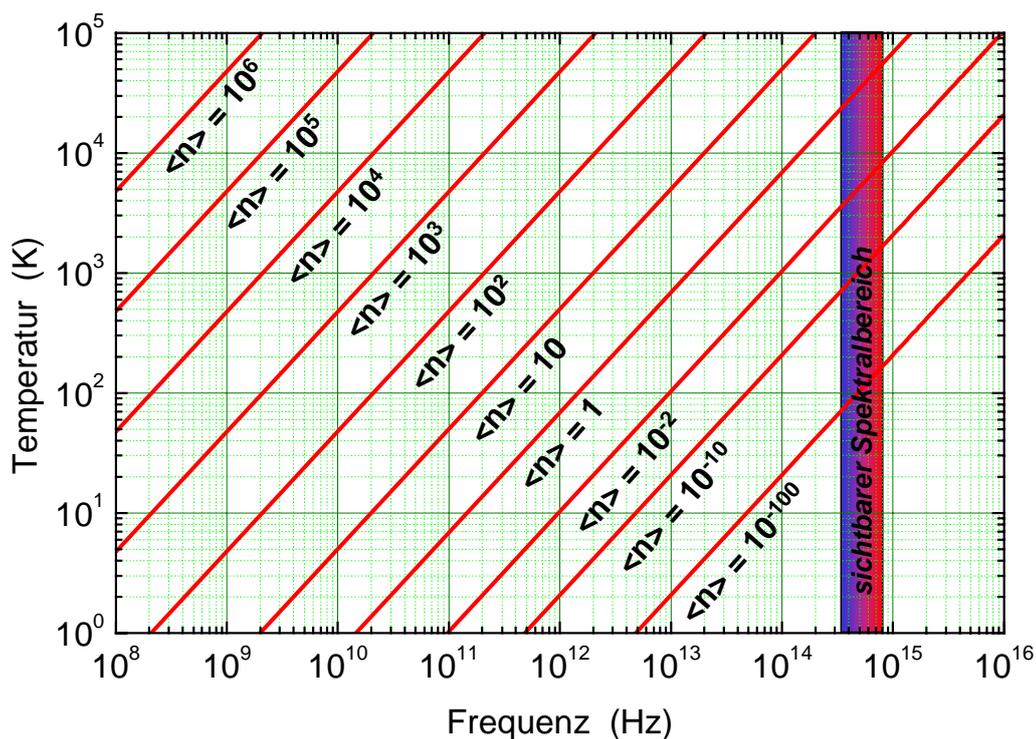


Abbildung 6.2: Mittlere Photonenzahl  $\langle n \rangle$  pro Mode des Strahlungsfeldes im thermischen Gleichgewicht als Funktion der Temperatur und der Frequenz. Der sichtbare Spektralbereich ist farbig hinterlegt.

überwiegt (vergleiche hierzu auch die Diskussion zum Laser in Physik III).

## 6.2 Lebensdauer angeregter Zustände

Wir haben in Abb. 6.1 die Prozesse skizziert, die zur Emission und Absorption von Licht führen. Wir müssen uns zunächst ganz allgemein fragen, warum z.B. ein atomarer Zustand unter Abgabe eines Photons in einen anderen Zustand übergeht. Wir haben ja gelernt, dass die in den letzten Kapitel betrachteten quantenmechanischen Zustände mit wohldefinierter Energie  $E_n$  in einem abgeschlossenen System stationär sind. Dies bedeutet, dass ein Atom, welches sich in einem angeregten Niveau  $E_n$  befindet, für immer dort verbleiben sollte.<sup>3</sup> Experimentell zeigt sich aber, dass jedes atomare System mit einer charakteristischen *Lebensdauer* in energetisch tiefer liegende Zustände zerfällt, falls diese zugänglich sind. Dieses Verhalten ist darin begründet, dass kein physikalisches System als wirklich isoliert betrachtet werden kann: Die Welt ist eine durch die Kraftfelder gekoppelte Einheit.<sup>4</sup> In Abwesenheit anderer Störungen (z.B. Elektronenstöße) ist die Kopplung an das Strahlungsfeld für die Emission und Absorption von Licht durch atomare Systeme entscheidend. Für die spontane Emission sind hierbei Vakuumfluktuationen verantwortlich.<sup>5</sup>

Ist  $A_{ik}$  die im vorigen Abschnitt definierte Wahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit dafür, dass ein Atom im Zustand  $E_i$  unter Aussendung eines Photons der Energie  $\hbar\omega_{ik}$  in den tieferen Zustand  $E_k$  übergeht, so ist die Zahl der pro Zeitintervall  $dt$  in den Zustand  $E_k$  übergehenden Atome gegeben durch

$$dN_i = -A_{ik}N_i dt \quad . \quad (6.2.1)$$

Hierbei ist  $N_i$  die Zahl der Atome im Zustand  $E_i$ . Kann der Zustand  $E_i$  in mehrere tiefere Endzustände übergehen, so erhalten wir

$$dN_i = -A_i N_i dt \quad (6.2.2)$$

mit<sup>6</sup>

$$A_i = \sum_{n_k < n_i} \sum_{l_k=0}^{n_k-1} \sum_{m_k=-l_k}^{+l_k} A_i^{n_k, l_k, m_k} \quad . \quad (6.2.3)$$

Hierbei haben wir exemplarisch über alle möglichen Quantenzahlen des Endzustandes  $E_k$  summiert.

<sup>3</sup>Diese Tatsache ist ja gerade das Fundament der erfolgreichen Beschreibung des Atoms durch die Quantenmechanik, da die quantenmechanische Beschreibung es erlaubt, das klassische Strahlungsproblem mit seinen für das Atom katastrophalen Folgen zu umgehen.

<sup>4</sup>Falls es eine zu unserer Welt parallele Welt geben sollte, die nicht an unsere Welt ankoppelt, so werden wir nie etwas von der Existenz dieser Welt erfahren.

<sup>5</sup>Bitte beachten Sie, dass wir hier im Grunde noch eine statistische Begründung (entropisches Argument) nachliefern müssten, die erklärt, warum das gekoppelte System es bevorzugt, Energie vom atomaren System ins Strahlungsfeld zu pumpen und nicht umgekehrt. Oder anders ausgedrückt: Warum ist die spontane Absorption nicht beobachtbar?

<sup>6</sup>Wir gehen dabei davon aus, dass die energetisch tiefer liegenden atomaren Niveaus  $(n_k, l_k, m_k)$  nicht besetzt sind, so dass die Elektronen dorthin absteigen können. Beim Wasserstoffatom mit nur einem Elektron ist dies notgedrungen der Fall. Bei Mehrelektronenatomen sind die Einstein-Koeffizienten, welche als Endzustände besetzte Niveaus aufweisen, gleich Null, da nach dem Pauli-Prinzip zwei Fermionen – Teilchen mit Spin  $1/2$  – nicht den gleichen Zustand einnehmen können.

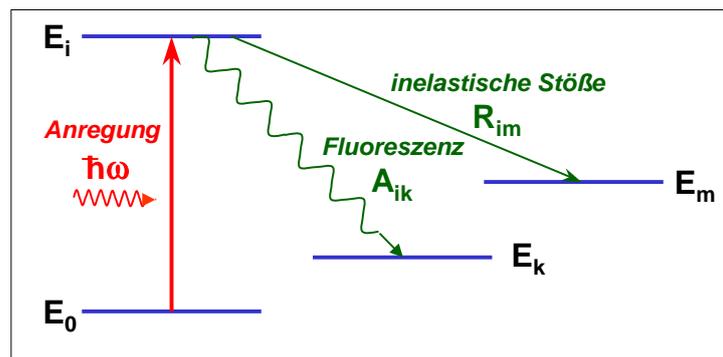


Abbildung 6.3: Entvölkerung des angeregten Zustands  $E_i$  durch spontane Emission und durch inelastische Stöße.

Integration von (6.2.2) ergibt die zeitabhängige Besetzungsdichte

$$N_i(t) = N_i(0) \exp(-A_i t) . \quad (6.2.4)$$

Hierbei ist  $N_i(0)$  die Zahl der Atome im angeregten Zustand zum (willkürlich gewählten) Zeitnullpunkt. Wir erhalten also ein charakteristisches Zerfallsgesetz (siehe Abb. 6.4a) mit einer *mittleren Lebensdauer*

$$\tau_i = 1/A_i \quad (6.2.5)$$

des angeregten Zustandes  $E_i$ . Durch Messung von  $\tau_i$  lässt sich somit die Summe der Einstein-Koeffizienten (6.2.3) bestimmen.

Tragen noch andere Prozesse (z.B. inelastische Stöße, siehe Abb. 6.3) zur Abnahme von  $N_i$  mit einer Wahrscheinlichkeit  $R_i$  bei, so gilt

$$dN_i = -(A_i + R_i)N_i dt \quad (6.2.6)$$

und wir erhalten

$$N_i(t) = N_i(0) \exp[-(A_i + R_i)t] \quad (6.2.7)$$

mit der *effektiven Lebensdauer*

$$\tau_i^{\text{eff}} = \frac{1}{A_i + R_i} . \quad (6.2.8)$$

Wird das Niveau  $E_i$  der Atome  $A$  z.B. durch spontane Emission und durch inelastische Stöße mit Atomen  $B$  entleert, so erhalten wir für die stoßinduzierte Entvölkerungswahrscheinlichkeit

$$R_i = n_B \cdot v_{AB} \cdot \sigma_{\text{inel}} , \quad (6.2.9)$$

wobei  $v_{AB} = \sqrt{8k_B T / \pi \mu}$  die mittlere Relativgeschwindigkeit der beiden Atome bei der Temperatur  $T$ ,  $n_B$  die Dichte der Stoßpartner  $B$ ,  $\sigma_{\text{inel}}$  der Streuquerschnitt für inelastische Stöße und  $\mu = m_A m_B / (m_A + m_B)$  die reduzierte Masse der Stoßpartner ist. Die Dichte  $n_B$  lässt sich mit Hilfe der allgemeinen Gasgleichung  $pV = Nk_B T$  durch  $n_B = N_B / V = p / k_B T$ , also durch die leicht messbaren Größen Druck und die Temperatur ausdrücken.

### 6.3 Linienbreiten von Spektrallinien

Wir haben uns bereits in Physik III mit der Tatsache beschäftigt, dass die beim Übergang eines Atoms vom Zustand  $E_i$  in den Zustand  $E_k$  abgegebene elektromagnetische Strahlung nicht monochromatisch ist, sondern eine gewisse spektrale Verteilung  $P_\nu(\nu - \nu_0)$  um eine Mittenfrequenz  $\nu_0 = \nu_{ik}$  besitzt. Wir bezeichnen  $P_\nu(\nu)$  als *spektrale Leistungsdichte*, das heißt die pro Frequenzeinheit um die Frequenz  $\nu$  abgestrahlte Leistung. Die Verteilung  $P_\nu(\nu - \nu_0)$  nennt man das *Linienprofil* einer Spektrallinie (siehe Abb. 6.4b). Das Frequenzintervall  $\delta\nu = \nu_1 - \nu_2$  zwischen den Frequenzen  $\nu_1$  und  $\nu_2$ , bei denen die spektrale Leistungsdichte auf die Hälfte abgenommen hat, bezeichnet man als die *volle Halbwertsbreite* (FWHM: Full Width at Half Maximum). Den Ausdruck  $\delta\nu/\nu_0$  bezeichnet man als die *relative Halbwertsbreite*. Mit  $\lambda = c/\nu$  ergibt sich

$$\delta\lambda = -\frac{c}{\nu^2}\delta\nu = -\frac{\lambda}{\nu}\delta\nu.$$

Damit lässt sich die relative Halbwertsbreite als

$$\left| \frac{\delta\lambda}{\lambda} \right| = \left| \frac{\delta\nu}{\nu} \right| = \left| \frac{\delta\omega}{\omega} \right| \quad (6.3.1)$$

schreiben. Man sieht, dass die relativen Halbwertsbreiten in allen Schreibweisen gleich sind.

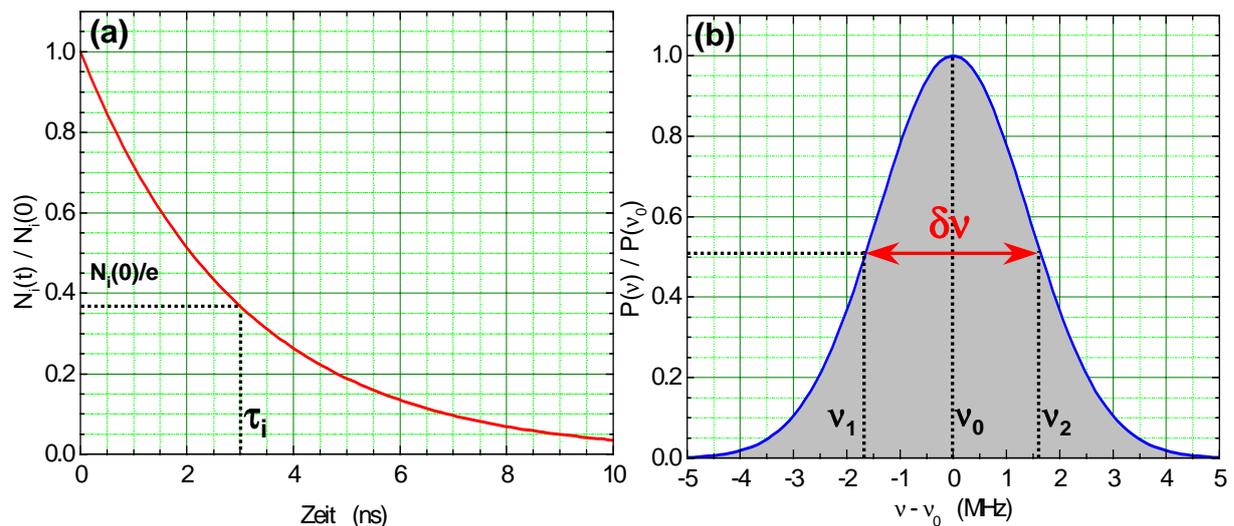


Abbildung 6.4: (a) Zeitliche Änderung der Besetzungszahl  $N_i(t)$  eines angeregten Zustands bei zeitlich konstanter Zerfallswahrscheinlichkeit. (b) Linienprofil einer Spektrallinie.

Es gibt mehrere Gründe für eine endliche Linienbreite von Spektrallinien. Wir werden in den folgenden Abschnitten die wichtigsten physikalischen Mechanismen und die daraus resultierenden Linienbreiten vorstellen, insbesondere werden wir die *natürliche Linienbreite*, die *Dopplerverbreiterung* und die *Stoßverbreiterung* diskutieren.

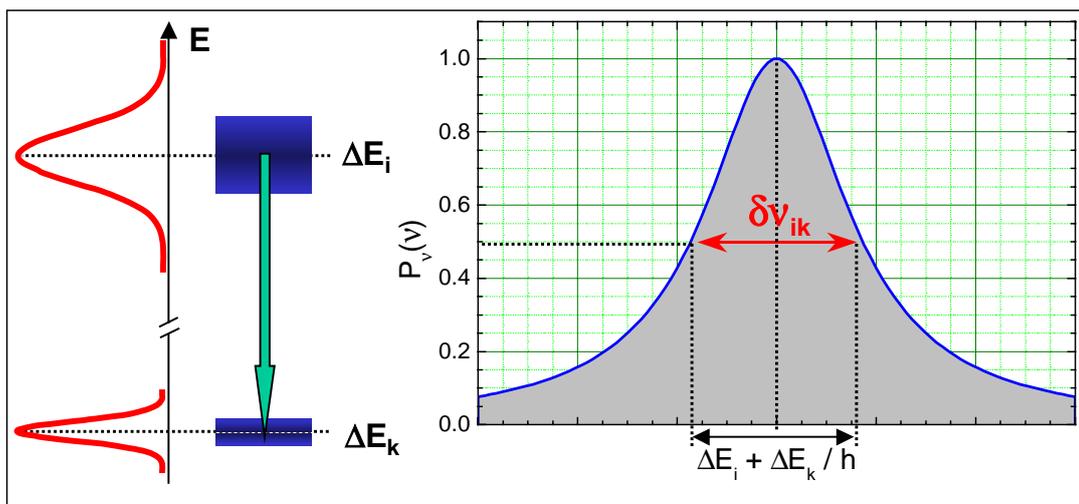


Abbildung 6.5: Schematische Darstellung der natürlichen Linienbreite als Folge der Energieunschärfe der am Übergang beteiligten Niveaus.

### 6.3.1 Natürliche Linienbreite

Eine Spektrallinie hat ihren Ursprung in den Quantenübergängen zwischen zwei Energieniveaus  $E_i$  und  $E_k$  eines Atoms oder Moleküls. Dabei wird die Frequenz  $\omega_{ik} = (E_i - E_k)/\hbar$  abgestrahlt. Die atomaren oder molekularen Zustände sind aber bis auf den Grundzustand nicht stationär, d.h. ein Atom, das sich im angeregten Zustand mit der Energie  $E_i$  befindet, wird innerhalb der mittleren Lebensdauer  $\tau_i$  des angeregten Zustands in den Grundzustand übergehen. Gemäß der *Heisenberg'schen Unschärferelation* ist der Wert  $E_i$  daher um den Wert  $\delta E_i \simeq \hbar/\tau_i$  verschmiert. Ebenso gilt  $\delta E_k \simeq \hbar/\tau_k$ . Die Frequenzunschärfe der beim Übergang von  $E_i$  nach  $E_k$  ausgesandten Welle ist dann (siehe Abb. 6.5)

$$\delta \omega_{ik} = \left( \frac{1}{\tau_i} + \frac{1}{\tau_k} \right) \quad \text{oder} \quad (6.3.2)$$

$$\delta \nu_{ik} = \frac{1}{2\pi} \left( \frac{1}{\tau_i} + \frac{1}{\tau_k} \right). \quad (6.3.3)$$

Diese Frequenzunschärfe wird als *natürliche Linienbreite* bezeichnet. Sie ist im Allgemeinen kleiner als die Dopplerverbreiterung oder die Verbreiterung aufgrund atomarer Stöße, die wir weiter unten noch diskutieren werden, und deshalb experimentell schwierig zu beobachten.

### Linienform

Wir wollen nun kurz auf die Linienform  $P_\nu(\nu)$  zu sprechen kommen. Im Wellenbild entspricht die Ausstrahlung eines Photons einer gedämpften ebenen Welle (siehe Abb. 6.6a), da die Lichtintensität, die von dem Übergang  $E_i \rightarrow E_k$  stammt, ja endlich ist und irgendwann verbraucht ist. Das heißt, die Abstrahldauer des Atoms ist endlich. Beginnt die Abstrahlung bei  $t = 0$ , so können wir für die elektrische Feldstärke schreiben:

$$\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 \exp\left(-\frac{\Gamma}{2}t\right) \exp(i\omega_0 t). \quad (6.3.4)$$

Die genaue Bedeutung der Dämpfungskonstanten  $\Gamma$  diskutieren wir später.

Um die spektralen Anteile der gedämpften Welle zu ermitteln, schreiben wir  $E(t)$  als Fourier-Integral

$$E(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} F(\omega) \exp(i\omega t) d\omega, \quad (6.3.5)$$

wobei für die Fourier-Koeffizienten

$$F(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \Theta(t) E(t) \exp(-i\omega t) dt \quad (6.3.6)$$

gilt. Hierbei ist  $\Theta(t)$  die Heavyside Funktion, die für  $t < 0$  verschwindet und für  $t \geq 0$  den Wert eins besitzt. Für den gedämpften Wellenzug (6.3.4) erhalten wir

$$F(\omega) = -E_0 \left[ \frac{1}{i(\omega_0 - \omega) - (\Gamma/2)} \right]. \quad (6.3.7)$$

Wir erhalten damit die spektrale Leistungsdichte  $P_\omega(\omega) \propto F(\omega)F^*(\omega)$  der Spektrallinie zu

$$\begin{aligned} P_\omega(\omega) \propto |F(\omega)|^2 &= E_0^2 \frac{1}{(\omega - \omega_0)^2 + (\Gamma/2)^2} \\ P_\omega(\omega) &= P_0 \frac{\Gamma/2\pi}{(\omega - \omega_0)^2 + (\Gamma/2)^2}. \end{aligned} \quad (6.3.8)$$

Dabei ist der Faktor im Zähler der zweiten Zeile gerade so gewählt, dass  $\int_0^\infty P(\omega) d\omega = P_0$ , d.h. dass die Integration der spektralen Leistungsdichte über die Frequenz gerade  $P_0$  ergibt.<sup>7</sup> Ein Kurve dieser Form bezeichnet man als *Lorentz-Kurve* (siehe Abb. 6.6b), weshalb man das Profil der Spektrallinien als *Lorentz-Profil* bezeichnet. Die Lorentzkurve ist im Zentralbereich spitzer als eine Gauss-Kurve und fällt weiter entfernt von der Mittenfrequenz langsamer ab als eine Gauss-Kurve.

Es lässt sich leicht zeigen, dass die Dämpfungskonstante  $\Gamma$  gerade die volle Breite beim halben Wert der Maximalintensität angibt (FWHM). Aus dem oben diskutierten Zusammenhang folgt dann für die natürliche Linienbreite

$$\delta\omega_{\text{nat}} = \Gamma = \frac{1}{\tau_i} + \frac{1}{\tau_k}. \quad (6.3.9)$$

<sup>7</sup>Manchmal wird für  $P_0$  auch die spektrale Leistungsdichte im Maximum der Kurve verwendet, dann ergibt sich der Faktor im Zähler zu  $\Gamma^2/4$ .

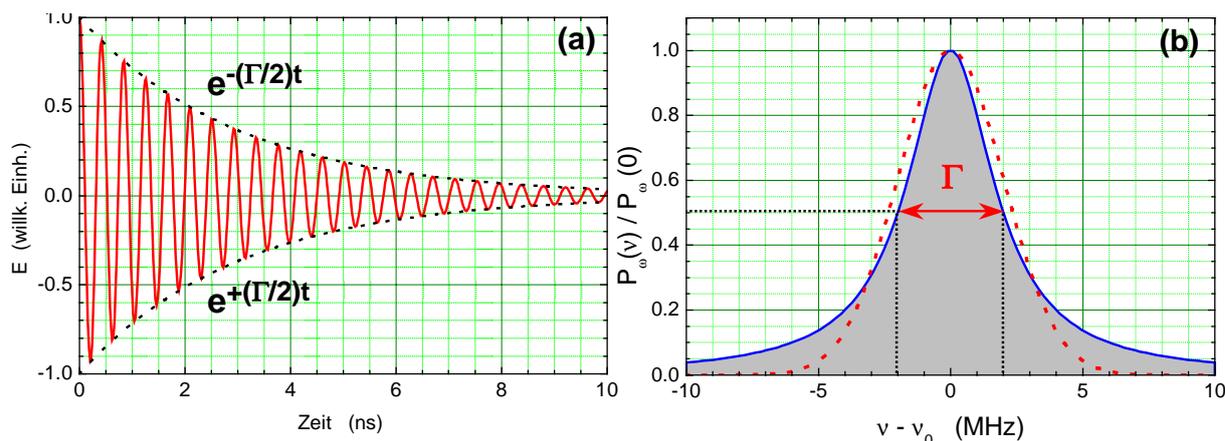


Abbildung 6.6: (a) Gedämpfter Wellenzug. (b) Lorentzprofil einer Spektrallinie als Fourier-Transformierte des gedämpften Wellenzuges. Zum Vergleich ist gestrichelt ein Gauss-Profil gezeigt, das in der Mitte weniger spitz ist, weit entfernt von der Mittenfrequenz aber schneller abfällt als das Lorentz-Profil.

Man bezeichnet  $\Gamma$  aufgrund diesen Zusammenhangs häufig als natürliche Linienbreite.

Insgesamt können wir festhalten:

Die natürliche Form einer Spektrallinie ist ein Lorentz-Profil. Ihre volle Halbwertsbreite bezeichnen wir als natürliche Linienbreite, da sie ohne fremde Einflüsse nur durch die endliche Abstrahldauer des Atoms entsteht.

Bei vielen atomaren Übergängen ist die natürliche Linienbreite sehr klein. So erhalten wir z.B. experimentell im Falle der Natrium D-Linie  $\delta\nu_{\text{nat}}(3p_{1/2} \rightarrow 3s_{1/2}) = 10$  MHz. Dies entspricht einer Lebensdauer des  $3p_{1/2}$ -Niveaus von 16 ns. Da die Frequenz bei 500 THz liegt, ist die Dämpfung der ausgesandten Lichtwelle in einer klassischen Betrachtung sehr klein. Erst nach etwa 10 Millionen Schwingungsperioden ist die Amplitude auf  $1/e$  ihres Anfangswertes abgefallen. Metastabile Zustände wie das  $2s_{1/2}$ -Niveau des H-Atoms haben, wie schon erwähnt, Lebensdauern im Sekundenbereich. Die Linienbreite beträgt dann nur wenige Hz.

### 6.3.2 Dopplerverbreiterung

Die abstrahlenden Atome befinden sich nicht in Ruhe, sondern bewegen sich mit einer mittleren Geschwindigkeit  $v$ . Wir betrachten deshalb jetzt die Strahlung, die von einem isolierten Atom eines Gases der Temperatur  $T$  ausgeht. Das Atom soll eine Masse  $m$  besitzen und während der Lichtemission eine Geschwindigkeit  $v_x$  in Beobachtungsrichtung haben. Aufgrund dieser Geschwindigkeit wird die Spektrallinie durch den *Dopplereffekt* verschoben.<sup>8</sup> Wir nehmen an, dass die Geschwindigkeitsverteilung im Gas durch eine Gauß-Verteilung<sup>9</sup>

$$n_i(v_x)dv_x = C \exp\left(\frac{-mv_x^2}{2k_B T}\right) dv_x \tag{6.3.10}$$

<sup>8</sup>Dieser Effekt ist uns allen dadurch bekannt, dass sich die wahrgenommenen Frequenz eines Signalhorns auf einem Feuerwehrauto verschiebt, je nachdem, ob sich das Auto auf uns zu oder von uns weg bewegt.

<sup>9</sup> $n_i(v_x)dv_x$  gibt die Zahl der Atome pro Volumeneinheit im Zustand  $E_i$  mit einer Geschwindigkeit  $v_x$  im Intervall  $[v_x, v_x + dv_x]$  an.  $N_i$  ist die Gesamtzahl aller Atome im Zustand  $E_i$ . Die wahrscheinlichste Geschwindigkeit der Atome ist  $v_w = \sqrt{2k_B T/m}^{1/2}$ .

mit  $C = N_i \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}}$  beschrieben werden kann und die Dopplerverschiebung

$$\omega - \omega_0 = \omega_0 v_x / c = k_x v_x \quad (6.3.11)$$

ist. Da die emittierte bzw. absorbierte Strahlungsleistung  $P(\omega)$  proportional zu  $n_i(v_x)$  ist, erhalten wir, indem wir  $v_x$  und  $dv_x$  durch  $\omega$  und  $d\omega$  ausdrücken, für die spektrale Leistungsdichte

$$P(\omega) = C \exp\left(\frac{-m(\omega - \omega_0)^2 c^2}{2\omega_0^2 k_B T}\right). \quad (6.3.12)$$

Das heißt, der Dopplereffekt hat die zunächst ideal scharfe Spektrallinie zur einer Linie mit einem Gauß-Profil  $\exp(-x^2/2\sigma^2)$  mit

$$\sigma = \omega_0 \sqrt{\frac{k_B T}{mc^2}} \quad (6.3.13)$$

verbreitert. Die volle Halbwertsbreite der Linie (FWHM: full width at half maximum) beträgt für ein Gauß-Profil  $\sqrt{8 \ln 2} \sigma = 2.35 \sigma$ , wir erhalten für die Linienbreite also

$$\delta \omega_{\text{Doppler}} = \frac{\omega_0}{c} \sqrt{\frac{8k_B T \ln 2}{m}}. \quad (6.3.14)$$

Drückt man die Halbwertsbreite in Wellenlängen aus, so erhält man  $\delta \lambda_{\text{Doppler}} = 2.35 \lambda_0 \sqrt{k_B T / mc^2}$ . Wir können (6.3.14) durch Verwenden der Molmasse  $m_{\text{mol}} = N_A \cdot m$  und der allgemeinen Gaskonstante  $R = N_A \cdot k_B$  weiter umformen und erhalten

$$\delta \omega_{\text{Doppler}} = \omega_0 \sqrt{\frac{T}{m_{\text{mol}}}} \sqrt{\frac{8R \ln 2}{c^2}} = 7.17 \times 10^{-7} \omega_0 \sqrt{\frac{T}{m_{\text{mol}}}} [s^{-1}], \quad (6.3.15)$$

wobei die letzte Identität nur dann gilt, wenn wir  $T$  in K und  $m_{\text{mol}}$  in g/mol einsetzen.

Wir können zusammenfassend festhalten:

Die Bewegung der Atome führt zu einer Dopplerverbreiterung der Spektrallinien, die linear mit der Frequenz und proportional zu  $\sqrt{T}$  ansteigt, mit zunehmender Masse der Atome aber proportional zu  $1/\sqrt{m}$  abnimmt. Typischerweise ist die Dopplerverbreiterung im sichtbaren Spektralbereich bei Raumtemperatur um etwa 2 Größenordnungen größer als die natürliche Linienbreite.

Beispiel: Für die  $\text{Kr}^{84}$  Linie mit  $\lambda_0 = 560 \text{ nm}$  erhalten wir mit  $m_{\text{Kr}} = 1.4 \times 10^{-22} \text{ g}$  bei  $T = 80 \text{ K}$  eine Halbwertsbreite von  $1.6 \times 10^{-11} \text{ m} \simeq 0.02 \text{ nm}$ . Dies stimmt relativ gut mit dem beobachteten Wert von etwa  $0.03 \text{ nm}$  überein.

### 6.3.3 Stoßverbreiterung

Mit der Annahme eines isolierten Atoms erhalten wir noch nicht die vollständige Linienbreite. Wir müssen noch berücksichtigen, dass es in einem Gas immer zu Stößen mit den Nachbaratomen kommt. Gemäß der kinetischen Gastheorie ist die mittlere Zeit zwischen zwei Stößen für ein bestimmtes Atom durch

$$\tau_a = \frac{1}{4NvA} \quad (6.3.16)$$

gegeben. Hierbei ist  $N$  die Zahl der Atome pro Volumeneinheit und  $A$  ihr Streuquerschnitt. Wichtig ist, dass  $v$  und  $N$  von der Temperatur und dem Druck des Gases abhängen. Für ein ideales Gas gilt

$$Nv = p \sqrt{\frac{3}{mk_B T}}, \quad (6.3.17)$$

woraus

$$\tau_a = \text{const.} \cdot \sqrt{T}/p \quad (6.3.18)$$

folgt.

Um die Stoßverbreiterung im Detail zu diskutieren, müssen wir elastische und inelastische Stöße berücksichtigen:

#### Elastische Stöße

Bei elastischen Stößen wird die Energie aus dem elektronischen System nur ins Strahlungsfeld, nicht aber an den Partner oder an die Schwerpunktsbewegung abgegeben. Im Falle des elastischen Stoßes reduziert sich die Wechselwirkung daher auf eine Störung der Phase  $\exp(i\frac{E_i}{\hbar}t)$  der elektronischen Niveaus. Man spricht daher auch von Phasenstörungsstößen. Insbesondere wird die Intensität der Emission (Fluoreszenz) – über die volle Breite der Emissionslinie integriert – durch elastische Stöße nicht reduziert.

In Abb. 6.7 ist veranschaulicht, wie Spektrallinien durch elastische Stöße sowohl verbreitert als auch verschoben werden. Die Energien der Niveaus  $E_i$  und  $E_k$  hängen vom Abstand  $R$  der beiden Stoßpartner ab, da sich beim Stoßprozess die beiden Elektronenwolken überlappen und es dadurch zu einer Wechselwirkung kommt. Im gezeigten Fall ist die Wechselwirkung der beiden Stoßpartner attraktiv, d.h. die Energieniveaus werden für kleine  $R$  abgesenkt. Da die Verschiebung bei gegebenem Abstand im Allgemeinen für zwei Niveaus (Elektronenverteilungen) unterschiedlich ausfällt, kommt es zu einer Verteilung von Übergangsfrequenzen  $\omega_{ik} = (E_i - E_k)/\hbar$ . Dabei ist für die Frequenz der Abstand der Stoßpartner zum Zeitpunkt der Lichtemission ausschlaggebend. Diese Abstände sind normalerweise statistisch um den Mittelwert  $R_m$  verteilt, der von Temperatur und Druck des Gases abhängt. Entsprechend sind die Frequenzen  $\nu_{ik}$  statistisch verteilt um einen Mittelwert  $\nu_{ik}(R_m)$ , der im Allgemeinen gegenüber der Frequenz

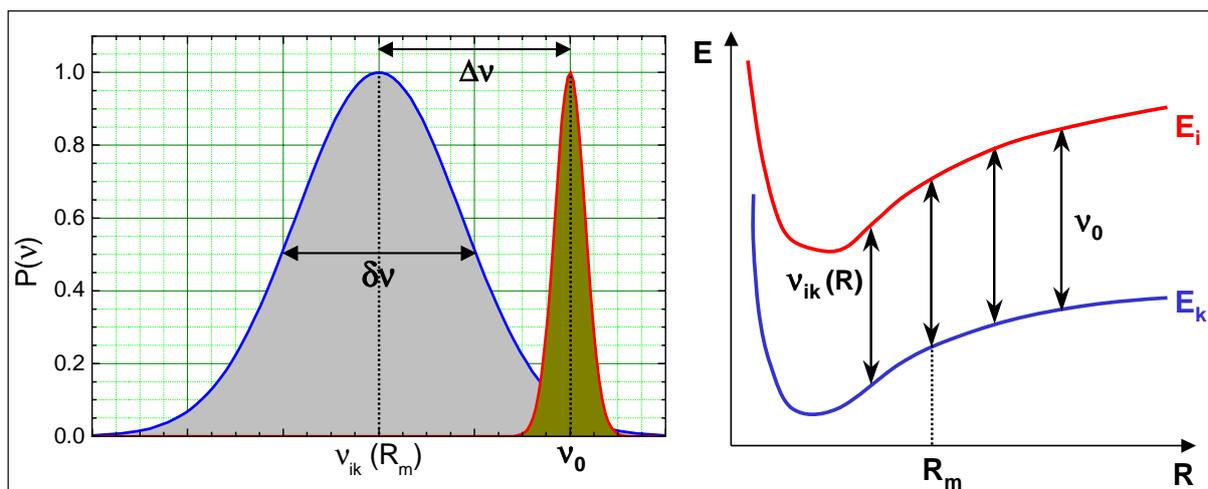


Abbildung 6.7: Zur Veranschaulichung der Stoßverbreiterung und Verschiebung von Spektrallinien durch elastische Stöße. Gezeigt sind die Potenziellkurven der Stoßpartner sowie die Linienform ohne Stöße und die um  $\Delta v$  verschobene, verbreiterte Linie.

$v_0$  des ungestörten Atoms verschoben ist. Wichtig ist, dass die Energieniveaus nur während der Wechselwirkungszeit geringfügig verschoben sind, nach der Wechselwirkung aber wieder ihren ursprünglichen Wert besitzen: der Stoßprozess ist elastisch.

Wir wollen kurz die Linienform durch elastische Stöße diskutieren. Dazu nehmen wir an, dass der elastische Stoß nicht die Schwingungsamplitude ändert, sondern nur die Phasenkorrelation zwischen den emittierten Wellen vor und nach dem Stoß zerstört (die Verschiebung der Linie soll hier nicht berücksichtigt werden). Wir sprechen deshalb von *Phasenstörungsstößen*. Ist der Phasensprung während eines Stoßprozesses groß genug, so kann angenommen werden, dass keine Phasenkorrelation mehr zwischen der Schwingung vor und nach dem Stoß besteht. Wir können in diesem Fall die gesamte Emission als Serie unkorrelierter Emissionsprozesse betrachten, wobei jeder eine mittlere Dauer  $\tau_a$  hat. Die tatsächliche Dauer der Emissionsprozesse wird um den Mittelwert  $\tau_a$  Poisson-verteilt sein. Das heißt, die Wahrscheinlichkeit, einen Emissionsprozess in dem Zeitfenster zwischen  $\tau$  und  $\tau + \tau_a$  zu beobachten, ist gegeben durch<sup>10</sup>

$$p_e(\tau) = \frac{1}{\tau_a} \exp(-\tau/\tau_a) . \quad (6.3.19)$$

Damit bestehen die emittierten Wellen aus Wellenzügen mit einer Frequenz  $\omega_0$  und einer zufallsverteilten Phase, sie beginnen bei einer zufälligen Zeit und haben eine statistisch verteilte Dauer entsprechend (6.3.19).

Wir müssen jetzt die spektrale Dichte dieser Wellen analysieren. Es lässt sich zeigen, dass das Spektrum durch

<sup>10</sup>Es lässt sich leicht zeigen, dass sich mit dieser Wahrscheinlichkeitsverteilung der Erwartungswert  $\int_0^{\infty} \tau p(\tau) d\tau = \tau_a$  für die Dauer eines Emissionsprozesses ergibt. Hierbei muss die Identität  $\int x e^{ax} dx = \frac{e^{ax}}{a^2} (ax - 1)$  verwendet werden. Die Varianz der Exponentialverteilung beträgt  $\sigma^2 = \tau_a^2$ .

$$P(\omega) \propto \int_0^{\infty} \left[ \int_{-\tau/2}^{\tau/2} \exp(i\omega_0 t) \exp(-i\omega t) dt \right]^2 p_e(\tau) d\tau \quad (6.3.20)$$

gegeben ist. Das innere Integral in diesem Ausdruck entspricht der Fourier-Transformierten einer harmonischen Welle der Dauer  $\tau$ , das äußere Integral repräsentiert das statistische Mittel. Das innere Integral ergibt  $\tau \sin[(\omega - \omega_0)\tau/2]/[(\omega - \omega_0)\tau/2]$ . Damit kann man (6.3.20) zu

$$\begin{aligned} P(\omega) &\propto \frac{4}{\tau_a(\omega - \omega_0)^2} \int_0^{\infty} \exp(-\tau/\tau_a) \sin^2[(\omega - \omega_0)\tau/2] d\tau \\ &= P_0 \frac{\frac{2/\tau_a}{2\pi}}{(\omega - \omega_0)^2 + \left(\frac{1}{\tau_a}\right)^2} \end{aligned} \quad (6.3.21)$$

umschreiben, wobei  $P_0 = \int_0^{\infty} P(\omega) d\omega$ . Diese Funktion ist eine *Lorentz-Funktion* mit einer Halbwertsbreite  $\Gamma = 2/\tau_a$ .

### Inelastische Stöße

Bei inelastischen Stößen findet eine vollständige oder teilweise Umwandlung in kinetische Energie bzw. Übertragung von innerer Energie an den Stoßpartner statt. Der Stoß reduziert damit die Energieabgabe des Atoms (Fluoreszenz) an das Strahlungsfeld, weshalb er auch als löschend bezeichnet wird. Durch die stoßinduzierte Relaxation des Atoms von Zustand  $E_i$  nach  $E_k$  wird die effektive Lebensdauer des Zustands  $E_i$  verkürzt und dadurch die Linienbreite der Strahlung von  $E_i$  vergrößert. Die durch stoßinduzierte Relaxation verursachte Linienverbreiterung steigt linear mit dem Druck eines Gases an, weshalb man sie auch als *Druckverbreiterung* bezeichnet.

Die stoßinduzierte Übergangswahrscheinlichkeit ist durch  $R_{ik} = n_B \cdot v_{AB} \cdot \sigma_{ik}^{\text{inel}}$  (vergleiche (6.2.9)) gegeben, wobei  $v_{AB} = \sqrt{8k_B T / \pi \mu}$  die mittlere Relativgeschwindigkeit der beiden Atome bei der Temperatur  $T$ ,  $n_B = N_B/V$  die Dichte der Stoßpartner  $B$ ,  $\sigma_{ik}^{\text{inel}}$  der Streuquerschnitt für inelastische Stöße und  $\mu = m_A m_B / (m_A + m_B)$  die reduzierte Masse der Stoßpartner ist. Wir können mit Hilfe der allgemeinen Gasgleichung  $pV = Nk_B T$  die Dichte der Stoßpartner  $B$  durch  $n_B = N_B/V = p/k_B T$  ausdrücken und erhalten

$$R_{ik} = p \cdot \sigma_{ik}^{\text{inel}} \sqrt{\frac{8}{k_B T \pi \mu}} \quad (6.3.22)$$

Betrachtet man die inelastischen Stöße im Rahmen eines klassischen Modells des gedämpften harmonischen Oszillators, so kann man die inelastischen Stöße als Änderungen der Schwingungsamplitude auffassen. Dies kann man pauschal als zusätzliche Dämpfung  $\Gamma_{\text{inel}}$  betrachten. Gemäß den oben gemachten Überlegungen erwartet man dann ein Lorentz-Profil mit der Linienbreite  $\delta\omega = \Gamma_{\text{inel}}$ .

Zusammenfassend können wir festhalten:

Sowohl elastische als auch inelastische Stöße führen zu einer Verbreiterung der Spektrallinien. In beiden Fällen erhält man ein Lorentz-Profil. Bei elastischen Stößen kommt es neben der Verbreiterung mit einer Halbwertsbreite  $\Gamma = 2/\tau_a$  auch zu einer Verschiebung der Linien.

Hinweis: In der Praxis führen sowohl Doppler- als auch Stoßverbreiterung zu der verbreiterten, beobachteten Form der Spektrallinien. Es liegt deshalb meist kein reines Gauß- oder Lorentz-Profil vor.

## 6.4 Übergangsmatrixelemente

In der bisherigen Diskussion haben wir keine weiteren Angaben zu den Koeffizienten  $A_i^{n_k, l_k, m_k}$  in (6.2.3), welche die Rate für Absorptions- bzw. Emissionsprozesse bestimmen, gemacht. Das Berechnen dieser Koeffizienten ist durch die Tatsache erschwert, dass die Störung des elektronischen Systems durch das äußere elektromagnetische Feld nicht stationär, sondern von der Zeit explizit abhängig ist. Da wir die Prinzipien der zeitabhängigen Störungsrechnung hier nicht darlegen wollen, sehen wir uns gezwungen auf eine strenge Darstellung zu verzichten. Die für den Experimentator wesentlichen Aussagen lassen sich aber auch ohne strenge, mathematische Herleitung formulieren.<sup>11</sup> Wie die quantenmechanische Behandlung (zeitabhängige Störungsrechnung) zeigt, ist die Wahrscheinlichkeit für einen strahlenden Übergang vom Zustand  $E_i$  in den Zustand  $E_k$  in niedrigster Ordnung dem Absolutquadrat des Matrixelementes  $M_{ik}$  des Wechselwirkungsoperators  $\widehat{W}$  proportional:

$$M_{ik} = |\langle i | \widehat{W} | k \rangle|^2 . \quad (6.4.1)$$

Das Matrixelement<sup>12</sup> ist dabei, wie in der Formel angedeutet, bezüglich des Anfangszustandes  $|i\rangle$  und des Endzustandes  $|k\rangle$  des elektronischen Übergangs zu bilden und schreibt sich in der wellenmechanischen Darstellung als

$$M_{ik} = \int_V \Psi_i^*(\mathbf{r}) \widehat{W}(\mathbf{r}) \Psi_k(\mathbf{r}) dV . \quad (6.4.2)$$

Die Wechselwirkung der Elektronen mit einem äußeren Feld ist durch (vergleiche hierzu (4.6.23) in Abschnitt 4.6.2)

$$\widehat{W} = \frac{e}{m_e} \widehat{\mathbf{A}} \cdot \widehat{\mathbf{p}} \quad (6.4.3)$$

gegeben. Wie sich weiter unten herausstellen wird, ist es zweckmäßig, für das Vektorpotenzial  $\mathbf{A}$  im Falle des elektromagnetischen Strahlungsfeldes einen Fourier-Ansatz der Form

$$\mathbf{A} = A_0 \widehat{\mathbf{e}} \left( e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} + e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \right) \quad (6.4.4)$$

<sup>11</sup>Die Emission und Absorption von Licht ist, wie schon erwähnt wurde, auf die Wechselwirkung der geladenen Materie mit dem elektromagnetischen Feld zurückzuführen, welches eigentlich auch quantisiert werden müsste. Es zeigt sich, dass die wesentlichen Aussagen schon gewonnen werden können, wenn wir das System halbklassisch beschreiben, d.h. wenn wir die Quantenstruktur des elektromagnetischen Feldes nicht in den Hamilton-Operator einfließen lassen. Das Strahlungsfeld tritt nur im Operator  $A(\mathbf{r}, t)$  auf. Dieser wirkt auf die Zustände des Elektrons als zeitabhängiges äußeres Feld.

<sup>12</sup>Wir können die Erwartungswerte  $M_{ik}$  für alle Übergänge eines Atoms in einer Matrix anordnen, deren von Null verschiedene Elemente gerade alle möglichen Übergänge und ihre Amplituden angeben. Deshalb bezeichnen wir die  $M_{ik}$  als Matrixelemente.

zu wählen, d.h. eine in Richtung  $\mathbf{k}$  laufende Welle mit Polarisationsvektor  $\hat{\mathbf{e}}$  zu betrachten. Wir können dann, wie in der klassischen Elektrodynamik, die elektromagnetische Strahlung nach Multipolen entwickeln. Die bekannteste Form dieser Multipolstrahlung ist der oszillierende Dipol (Hertzscher Dipol). Die elektrische Dipolkomponente ergibt sich als niedrigste Ordnung, wenn man die Exponentialfunktion in (6.4.4) entwickelt:

$$e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = 1 + i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \frac{1}{2}(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})^2 + \dots \quad (6.4.5)$$

Für sichtbares Licht ist  $k \sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$ . Da die Wellenfunktionen eine typische Ausdehnung von wenigen Å aufweisen, ist in den Bereichen, in denen die Wellenfunktion nicht verschwindet,  $kr \sim 10^{-3}$ . Wir dürfen daher alle höheren Glieder in der Entwicklung (6.4.5) in guter Näherung vernachlässigen. Die dominante Komponente der von Atomen emittierten Strahlung hat Dipolcharakter.

Das Matrixelement (6.4.1) schreibt sich in der Dipolnäherung  $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \approx 1$  als

$$M_{ik} \propto \langle i | e\hat{\mathbf{p}} | k \rangle \propto \langle i | e\hat{\mathbf{r}} | k \rangle \propto \langle i | \hat{\mathbf{p}}_{el} | k \rangle, \quad (6.4.6)$$

wobei  $\hat{\mathbf{p}}_{el} = -e\hat{\mathbf{r}}$  der Operator des elektrischen Dipolmoments ist. Die zweite Proportionalität kann mit Hilfe der Vertauschungsrelation<sup>13</sup>

$$[\hat{\mathbf{r}}, \hat{H}_0] = [\hat{\mathbf{r}}, \frac{1}{2m_e} \hat{\mathbf{p}}^2] = \frac{i\hbar}{m_e} \hat{\mathbf{p}} \quad (6.4.7)$$

über

$$\langle i | \hat{\mathbf{p}} | k \rangle = \frac{m_e}{i\hbar} \langle i | \hat{\mathbf{r}} \hat{H}_0 - \hat{H}_0 \hat{\mathbf{r}} | k \rangle = \frac{m_e}{i\hbar} (E_k - E_i) \langle i | \hat{\mathbf{r}} | k \rangle \propto \langle i | \hat{\mathbf{r}} | k \rangle \quad (6.4.8)$$

abgeleitet werden. Geht man in der Entwicklung obiger Exponentialfunktion einen Schritt weiter, so kommt man zu den magnetischen Dipolen und elektrischen Quadrupolen. Sie werden aber nur dann von Bedeutung, wenn die elektrischen Dipolelemente Null sind.

<sup>13</sup>Es gilt:

$$\frac{1}{2m_e} [\hat{\mathbf{r}}, \hat{\mathbf{p}}^2] = \frac{1}{2m_e} (\hat{\mathbf{r}} \hat{\mathbf{p}}^2 - \hat{\mathbf{p}}^2 \hat{\mathbf{r}}) = \frac{1}{2m_e} (\hat{\mathbf{r}} \hat{\mathbf{p}}^2 - \hat{\mathbf{p}} [\hat{\mathbf{p}} \hat{\mathbf{r}}]).$$

Mit  $[\hat{\mathbf{r}}, \hat{\mathbf{p}}] = \hat{\mathbf{r}} \hat{\mathbf{p}} - \hat{\mathbf{p}} \hat{\mathbf{r}} = i\hbar$  können wir umformen zu

$$\frac{1}{2m_e} [\hat{\mathbf{r}}, \hat{\mathbf{p}}^2] = \frac{1}{2m_e} (\hat{\mathbf{r}} \hat{\mathbf{p}}^2 - \hat{\mathbf{p}} (\hat{\mathbf{r}} \hat{\mathbf{p}} - i\hbar)) = \frac{1}{2m_e} (\hat{\mathbf{r}} \hat{\mathbf{p}}^2 - (\hat{\mathbf{p}} \hat{\mathbf{r}}) \hat{\mathbf{p}} + i\hbar \hat{\mathbf{p}})$$

und unter nochmaliger Benutzung der Identität  $[\hat{\mathbf{r}}, \hat{\mathbf{p}}] = \hat{\mathbf{r}} \hat{\mathbf{p}} - \hat{\mathbf{p}} \hat{\mathbf{r}} = i\hbar$  zu

$$\frac{1}{2m_e} [\hat{\mathbf{r}}, \hat{\mathbf{p}}^2] = \frac{1}{2m_e} (\hat{\mathbf{r}} \hat{\mathbf{p}}^2 + (i\hbar - \hat{\mathbf{p}} \hat{\mathbf{r}}) \hat{\mathbf{p}} + i\hbar \hat{\mathbf{p}}),$$

woraus sich

$$\frac{1}{2m_e} [\hat{\mathbf{r}}, \hat{\mathbf{p}}^2] = \frac{1}{2m_e} (\hat{\mathbf{r}} \hat{\mathbf{p}}^2 + 2i\hbar \hat{\mathbf{p}} - \hat{\mathbf{p}} \hat{\mathbf{p}}^2) = \frac{i\hbar \hat{\mathbf{p}}}{m_e}$$

ergibt.

### 6.4.1 Parität

Wir wollen uns jetzt mit der Berechnung des Dipolmatrixelements (6.4.6) beschäftigen. Dabei sind wir zunächst vor allem daran interessiert, die Bedingungen ausfindig zu machen, welche zum Verschwinden des Matrixelements führen. In diesem Zusammenhang ist es sinnvoll, uns kurz dem Verhalten der Wellenfunktionen bei Inversion des Raums zuzuwenden. Da heißt, wir müssen uns mit dem Übergang

$$\Psi(\mathbf{r}) \rightarrow \Psi(-\mathbf{r})$$

beschäftigen. Man nennt das Verhalten einer Funktion bei Spiegelung aller Koordinaten am Ursprung ihre *Parität*.

Sind bei einer Zweikörperwechselwirkung beide Partner völlig gleichberechtigt, so können wir ein System nicht von seinem Spiegelbild unterscheiden. Das Potential  $V(\mathbf{r})$  muss daher invariant gegen die Inversion des Raums sein.<sup>14</sup> Ein Beispiel für ein invariantes Potenzial ist das Coulomb-Potenzial, welches nur von  $|\mathbf{r}|$  abhängt.<sup>15</sup> Da

$$\nabla_r^2 = \left( \frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} + \frac{d^2}{dz^2} \right) = \left( \frac{d^2}{d(-x)^2} + \frac{d^2}{d(-y)^2} + \frac{d^2}{d(-z)^2} \right) = \nabla_{-r}^2 \quad (6.4.9)$$

gilt somit

$$\hat{H}(\mathbf{r}) = \hat{H}(-\mathbf{r}) . \quad (6.4.10)$$

Ist  $\Psi(\mathbf{r})$  eine Eigenfunktion von  $\hat{H}$ , dann ist es auch  $\Psi(-\mathbf{r})$ , da

$$\hat{H}(\mathbf{r})\Psi(\mathbf{r}) = \hat{H}(-\mathbf{r})\Psi(-\mathbf{r}) = E\Psi(-\mathbf{r}) = \hat{H}(\mathbf{r})\Psi(-\mathbf{r}) . \quad (6.4.11)$$

<sup>14</sup>Die Inversion ist nicht mit einer Drehung des Raums zu verwechseln. Wir sprechen hier also insbesondere nicht von der Isotropie des Raums. Die Inversion kann als Spiegelung an einer Ebene (z.B.  $(x, y)$ ) gefolgt von einer  $180^\circ$ -Rotation um die dazu senkrechte Achse (also die  $z$ -Achse) betrachtet werden. Die Drehung des Raums um  $\phi$  ist eine notgedrungene Symmetrieoperation des Systems. Wir können immer den passiven Standpunkt einnehmen und ein gedrehtes System erzeugen, indem wir unser Bezugssystem um  $-\phi$  drehen. Die Physik des davon nicht berührten Systems darf sich dabei nicht verändern. Es besteht somit kein Unterschied zwischen Inversionsinvarianz und Spiegelinvarianz. Bei der Inversion ist es - im Gegensatz zur Drehung - für den Beobachter allerdings nicht möglich, einen passiven Standpunkt einzunehmen, d.h. sich selbst zu invertieren oder zu spiegeln und das System unverändert zu lassen. Die Inversionssymmetrie muss daher für jedes physikalische System experimentell überprüft werden.

<sup>15</sup>Die Links-Rechts-Symmetrie ist in der Natur an vielen Stellen verletzt. So sind die von Lebewesen auf der Erde produzierten Zucker alle von der selben Händigkeit. Dies wurde schon von Pasteur im Jahre 1848 an Hand der optischen Aktivität entdeckt. Links- bzw. rechtshändige Moleküle drehen, wie in der Optik gelernt, die Polarisation des Lichts in unterschiedliche Richtungen. Allerdings können beide Zuckervarianten im Labor synthetisiert werden, so dass man davon ausging, dass die Gesetze der Natur rechts-links-symmetrisch seien. Im Jahre 1957 wurde die wissenschaftliche Gemeinde eines Besseren belehrt. Die Inversionssymmetrie ist bei der schwachen Wechselwirkung verletzt. Beim  $\beta$ -Zerfall des  $^{60}\text{Co}$  werden die Elektronen bevorzugt gegen die Spinrichtung des Kerns emittiert. Da der Spin ein Pseudovektor ist, ändert er seine Richtung bei Inversion nicht. Der Elektronenstrom als normaler Vektor tut dies aber sehr wohl. Es unterscheiden sich deshalb Bild und Spiegelbild. Das Experiment, welches in der Gruppe von Frau Wu durchgeführt wurde, war zur damaligen Zeit bei weitem nicht trivial. Um die Cobaltkerne zu orientieren, müssen die Spins der Kerne durch adiabatische Entmagnetisierung auf wenige hundertstel Kelvin abgekühlt werden.

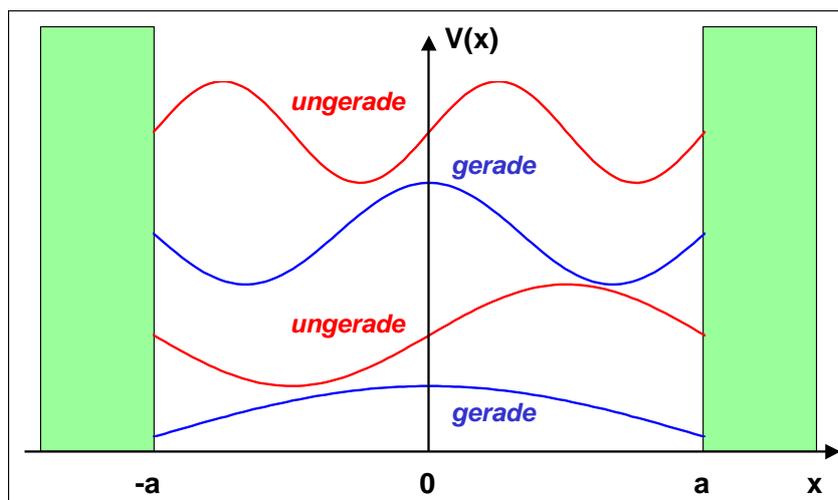


Abbildung 6.8: Eigenfunktionen gerader und ungerader Parität im Fall des eindimensionalen Potenzialtopfs unendlicher Tiefe.

Ist der Eigenwert  $E$  nicht entartet, so kann sich  $\Psi(-\mathbf{r})$  nur durch einen komplexen Phasenfaktor von  $\Psi(\mathbf{r})$  unterscheiden. Das heißt, es gilt:

$$\Psi(-\mathbf{r}) = \alpha \Psi(\mathbf{r}) . \quad (6.4.12)$$

Nochmalige Anwendung der Inversion ergibt

$$\Psi(\mathbf{r}) = \alpha^2 \Psi(\mathbf{r}) \quad (6.4.13)$$

und damit

$$\alpha^2 = 1 \quad \text{oder} \quad \alpha = \pm 1 \quad (6.4.14)$$

Wellenfunktionen mit

$$\Psi(\mathbf{r}) = +\Psi(-\mathbf{r}) \quad (6.4.15)$$

nennt man gerade oder von *gerader Parität*, solche mit

$$\Psi(\mathbf{r}) = -\Psi(-\mathbf{r}) \quad (6.4.16)$$

ungerade oder von *ungerader Parität*.

Wir haben bisher nur gezeigt, dass nichtentartete Wellenfunktionen eine wohldefinierte Parität aufweisen. Das eben abgeleitete Ergebnis ist aber allgemein gültig. Der Paritätsoperator  $\hat{\Pi}$ , der  $\Psi(\mathbf{r})$  auf  $\Psi(-\mathbf{r})$  abbildet, ist idempotent, d.h. es gilt  $\hat{\Pi}^2 = 1$ , und besitzt damit die Eigenwerte  $\pm 1$ . Vertauscht  $\hat{\Pi}$  mit  $\hat{H}$ , d.h. ist der Hamilton-Operator invariant gegenüber Inversion, so lassen sich die Eigenfunktionen von  $\hat{H}$  so wählen, dass sie gleichzeitig Eigenfunktionen von  $\hat{\Pi}$  sind. Beispiele gerader und ungerader Wellenfunktionen hatten wir für den Fall des Kastenpotenzials bereits in Physik III kennengelernt (siehe hierzu auch Abb. 6.8).

### 6.4.2 Auswahlregeln

Nicht jeder der nach dem Energiesatz  $\hbar\omega_{ik} = E_i - E_k$  möglichen Übergänge wird in den Spektren von Atomen auch tatsächlich beobachtet. Außer der Energieerhaltung müssen auch noch andere Erhaltungssätze wie die Erhaltung des Drehimpulses und des Spins erfüllt sein. Ferner spielen bestimmte Symmetrieprinzipien eine Rolle. Wir werden sehen, dass nur solche Übergänge erlaubt sind, für welche die Einstein-Koeffizienten  $A_{ik}$  bzw.  $B_{ik}$  nicht verschwinden. Da wir uns nur auf elektrische Dipolübergänge konzentrieren, ist dies gleichbedeutend damit, dass das *Übergangsdipolmoment* (6.4.1) (häufig auch *Übergangsmatrixelement* genannt) nicht verschwindet.

Wir wollen nun die Tatsache, dass Wellenfunktionen eine wohldefinierte Parität aufweisen, bei der Berechnung von Matrixelementen anwenden. Dazu betrachten wir als einführendes Beispiel den Erwartungswert des Dipoloperators  $\hat{\mathbf{p}}_{el} = -e\hat{\mathbf{r}}$  bezüglich eines stationären Zustands  $|c\rangle$ :

$$-\langle c|e\hat{\mathbf{r}}|c\rangle = -e \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(\mathbf{r}) \hat{\mathbf{r}} \Psi(\mathbf{r}) dV . \quad (6.4.17)$$

Auf Grund der Parität gilt

$$\begin{aligned} C &= \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(\mathbf{r}) \hat{\mathbf{r}} \Psi(\mathbf{r}) dV \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(-\mathbf{r}) -\hat{\mathbf{r}} \Psi(-\mathbf{r}) dV \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \alpha^* \Psi^*(\mathbf{r}) -\hat{\mathbf{r}} \alpha \Psi(\mathbf{r}) dV \\ &= -\alpha^2 \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(\mathbf{r}) \hat{\mathbf{r}} \Psi(\mathbf{r}) dV \\ &= -C \end{aligned} \quad (6.4.18)$$

und damit

$$C = 0 . \quad (6.4.19)$$

Der stationäre Zustände besitzt also kein Dipolmoment. Es kommt daher nicht zur Abstrahlung von Energie, was erneut die Stabilität der atomaren Zustände unterstreicht. Dies hätte man natürlich ohne Rechnung aus der Gleichberechtigung aller Raumrichtungen ableiten können.

Der Ausdruck (6.4.18) macht folgendes deutlich:

Die Übergangsmatrixelemente eines ungeraden Operators

$$\hat{W}(\mathbf{r}) = -\hat{W}(-\mathbf{r})$$

wie des Dipoloperators  $-e\hat{\mathbf{r}}$  können nur dann von Null verschieden sein, wenn die darin eingehenden Zustände  $|i\rangle$  und  $|k\rangle$  unterschiedliche Parität aufweisen.

### 6.4.3 Auswahlregeln für die Bahndrehimpulsquantenzahl – Paritätsauswahlregeln

Wir wollen jetzt diesen Sachverhalt auf die Wellenfunktionen von Eielektronenzuständen in kugelsymmetrischen Potenzialen anwenden. In Polarkoordinaten ist die Paritätsoperation durch den Übergang (siehe Abb. 6.9)

$$\vartheta \rightarrow \pi - \vartheta \quad \varphi \rightarrow \varphi + \pi \quad (6.4.20)$$

gegeben. Die Winkelanteile der Wellenfunktionen transformieren sich unter dieser Operation wie

$$Y_l^m(\pi - \vartheta, \varphi + \pi) \rightarrow (-1)^l Y_l^m(\vartheta, \varphi) . \quad (6.4.21)$$

Ein Paritätswechsel ist daher nur dann möglich, wenn  $l_i$  gerade und  $l_k$  ungerade ist bzw. umgekehrt. Das bedeutet, dass sich *die Bahndrehimpulsquantenzahl bei einem erlaubten Dipolübergang um eine ungerade Zahl ändern muss*. Dieser Sachverhalt wurde von **O. Laporte** zum ersten Mal festgehalten. Er heißt deshalb auch *Laporte'sches Gesetz*.<sup>16</sup> Da mit dem Übergang eine Veränderung des Bahndrehimpulses von  $\hbar\Delta l$  mit  $\Delta l = \dots, -5, -3, -1, 1, 3, 5, \dots$  einhergeht und der Drehimpuls eines einzelnen Photons  $\pm\hbar$  ist, kann sich der Drehimpuls des Atoms bei Emission oder Absorption eines Photons um höchstens  $\pm\hbar$  ändern. Damit erhalten wir die Paritätsauswahlregel:

Es sind nur solche Übergänge erlaubt, bei denen die Drehimpulsquantenzahl  $l$  die Auswahlregel

$$\Delta l = l_i - l_k = \pm 1 . \quad (6.4.22)$$

erfüllt.

<sup>16</sup>Dieselbe Gesetzmäßigkeit erhält man natürlich auch, wenn man die Matrixelemente explizit berechnet. Die Rechnung muss dann aber für jedes Matrixelement getrennt durchgeführt werden. Man erkennt unmittelbar die Eleganz der gruppentheoretischen Analyse. Diese auf der Spiegelsymmetrie der elektromagnetischen Wechselwirkung beruhende Ableitung des Laporte'schen Gesetzes wurde zuerst von **Eugene Wigner** 1927 vorgestellt. Das Laporte'sche Auswahlgesetz kann auch im Korpuskularbild ohne explizite Erwähnung des Matrixelements hergeleitet werden. Man muss dazu beachten, dass der Zustand des Photons eine Parität  $\alpha_{\text{Photon}} = -1$  aufweist. Man erinnere sich an die Tatsache, dass Photonen chiral (händig), d.h. entweder links- oder rechtsdrehend sind. Sie werden daher mit zirkular polarisiertem Licht in Verbindung gebracht. Bei Spiegelung ändert sich die Drehrichtung von zirkular polarisiertem Licht. Die Parität des Photons ist daher  $-1$ . Sie entspricht der Parität des Dipolwechselwirkungsoperators  $e\hat{r}$ . (Die menschlichen Hände sind ebenfalls chiral, d.h.  $\alpha_{\text{Hand}} = -1$ . Die rechte Hand geht bei Inversion in die linke und umgekehrt über.)

Vor dem elektronischen Übergang besteht das System aus dem atomaren Ausgangszustand  $|i\rangle$ , der die Parität  $(-1)^{l_i}$  aufweist. Nach dem Übergang liegt ein atomarer Zustand  $|k\rangle$  mit Parität  $(-1)^{l_k}$  vor. Zusätzlich wurde ein Photon mit Parität  $-1$  geschaffen. Die Parität des Gesamtzustands ist durch

$$\alpha_{\text{Photon}} \cdot \alpha_{\text{Elektron}} = -1 \cdot (-1)^{l_k} = (-1)^{l_k+1}$$

gegeben. Der Gesamtzustand ist mathematisch als das direkte Produkt von atomarem Zustand und Zustand des Photonenfeldes definiert – in völliger Analogie zum direkten Produkt von Orts- und Spinfunktionen. Die Parität eines zusammengesetzten Systems ist somit das Produkt der Paritäten der Einzelkomponenten. Da der Paritätsoperator  $\hat{\Pi}$  mit  $\hat{H}$  vertauscht, ist die Parität eine Erhaltungsgröße. Damit muss gelten

$$(-1)^{l_i} = -(-1)^{l_k}$$

d.h. die Parität des elektronischen Zustands muss wechseln.

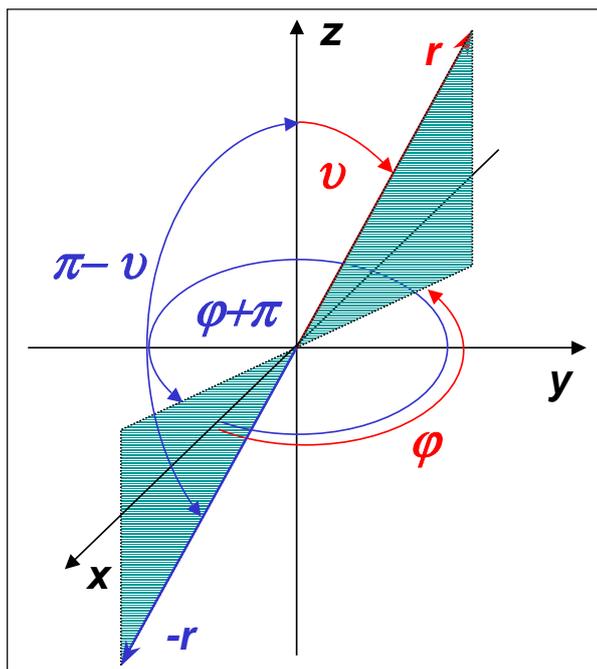


Abbildung 6.9: Veränderung der Polarkoordinaten bei Raumspiegelung.

Bei Emission oder Absorption mehrerer Photonen kann sich bei elektrischer Dipolstrahlung der Drehimpuls nur um  $0, \pm\hbar, \pm 2\hbar, \dots$  ändern,<sup>17</sup> wodurch die Auswahlregel modifiziert wird.

### 6.4.4 Auswahlregeln für die magnetische Quantenzahl

Nachdem wir unter Benutzung der Paritätseigenschaften die Auswahlregel für den Bahndrehimpuls  $l$  abgeleitet haben, wollen wir uns jetzt den Auswahlregeln für die magnetische Quantenzahl  $m$  zuwenden. Dazu ist es sinnvoll, die der Kugelsymmetrie angepassten Matrixelemente

$$M_z = e \langle i|\hat{z}|k \rangle \tag{6.4.23}$$

$$M_+ = (M_x + iM_y) = e (\langle i|\hat{x}|k \rangle + i\langle i|\hat{y}|k \rangle) \tag{6.4.24}$$

$$M_- = (M_x - iM_y) = e (\langle i|\hat{x}|k \rangle - i\langle i|\hat{y}|k \rangle) \tag{6.4.25}$$

zu betrachten. Die Abhängigkeit der Eigenfunktionen des Hamilton-Operators vom Winkel  $\varphi$  ist für ein kugelsymmetrisches Potenzial gegeben durch<sup>18</sup>

$$\Psi(\varphi) = e^{im\varphi} . \tag{6.4.26}$$

<sup>17</sup>Ein Photon besitzt sowohl einen Bahndrehimpuls als auch einen Spin. Der Bahndrehimpuls kann durchaus größere Werte als Eins annehmen. Bei elektrischer Dipolstrahlung ist er aber rigoros gleich Eins. Bei Quadrupolstrahlung ist er gleich Zwei. Die Kopplung von Spin und Bahndrehimpuls führt auf  $j_{ph} = l_{ph} \pm s_{ph}$ . Das Photonenbild ist also relativ komplex.

<sup>18</sup>Mit  $Y_l^m(\vartheta, \varphi) = 1/\sqrt{2\pi} \cdot \Theta_l^m \cdot e^{im\varphi}$  lässt sich die Wellenfunktion für den Zustand  $(n, l, m)$  schreiben als

$$\Psi_{n,l,m} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} R_{n,l}(r) \Theta_l^m(\vartheta) e^{im\varphi} .$$

Dies führt uns mit

$$x = r \sin \vartheta \cos \varphi \quad y = r \sin \vartheta \sin \varphi \quad z = r \cos \vartheta$$

auf

$$M_z \propto \int_0^{2\pi} e^{i(m_k - m_i)\varphi} d\varphi \quad (6.4.27)$$

$$M_+ \propto \int_0^{2\pi} e^{i(m_k - m_i)\varphi} (\cos \varphi + i \sin \varphi) d\varphi = \int_0^{2\pi} e^{i(m_k - m_i + 1)\varphi} d\varphi \quad (6.4.28)$$

$$M_- \propto \int_0^{2\pi} e^{i(m_k - m_i)\varphi} (\cos \varphi - i \sin \varphi) d\varphi = \int_0^{2\pi} e^{i(m_k - m_i - 1)\varphi} d\varphi . \quad (6.4.29)$$

Betrachten wir die  $z$ -Komponente des Matrizelements, dann gilt

$$M_z = 0 \quad \text{außer für } m_i = m_k \text{ d.h. } \Delta m = 0 . \quad (6.4.30)$$

Analog erhalten wir

$$M_+ = 0 \quad \text{außer für } m_i = m_k + 1 \text{ d.h. } \Delta m = +1 . \quad (6.4.31)$$

und

$$M_- = 0 \quad \text{außer für } m_i = m_k - 1 \text{ d.h. } \Delta m = -1 . \quad (6.4.32)$$

Wir wollen nun zeigen, dass die Analyse der Polarisation des ausgesandten Lichts Rückschlüsse auf  $\Delta m$  erlaubt. Wir wollen uns deshalb zuerst noch einmal die Polarisation von elektromagnetischen Wellen in Erinnerung zu rufen. Die Maxwell-Gleichungen mit ebenen Wellen

$$\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega t)} \quad (6.4.33)$$

als Lösungen, ergeben

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = i\mathbf{k} \cdot \mathbf{E} = 0 , \quad (6.4.34)$$

d.h.  $\mathbf{E}$  (und ebenso  $\mathbf{B}$ ) stehen senkrecht auf dem Ausbreitungsvektor  $\mathbf{k}$ , Licht hat transversalen Charakter. Gibt es eine Richtung  $\hat{\mathbf{i}}$ , so dass

$$\mathbf{E}(t) = \hat{\mathbf{i}} E_0 e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)}, \tag{6.4.35}$$

so nennen wir das Licht linear polarisiert. Indem wir zwei linear polarisierte ebene Wellen mit einer Phasenverschiebung von  $\pm\pi/2$  überlagern, erhalten wir zirkular polarisiertes Licht

$$\mathbf{E}_{\pm}(t) = \hat{\mathbf{i}} E_0 e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)} + \hat{\mathbf{j}} E_0 e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t \pm \pi/2)}, \tag{6.4.36}$$

das heißt

$$\mathbf{E}_{\pm}(t) = (\hat{\mathbf{i}} \pm i \hat{\mathbf{j}}) E_0 e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)}. \tag{6.4.37}$$

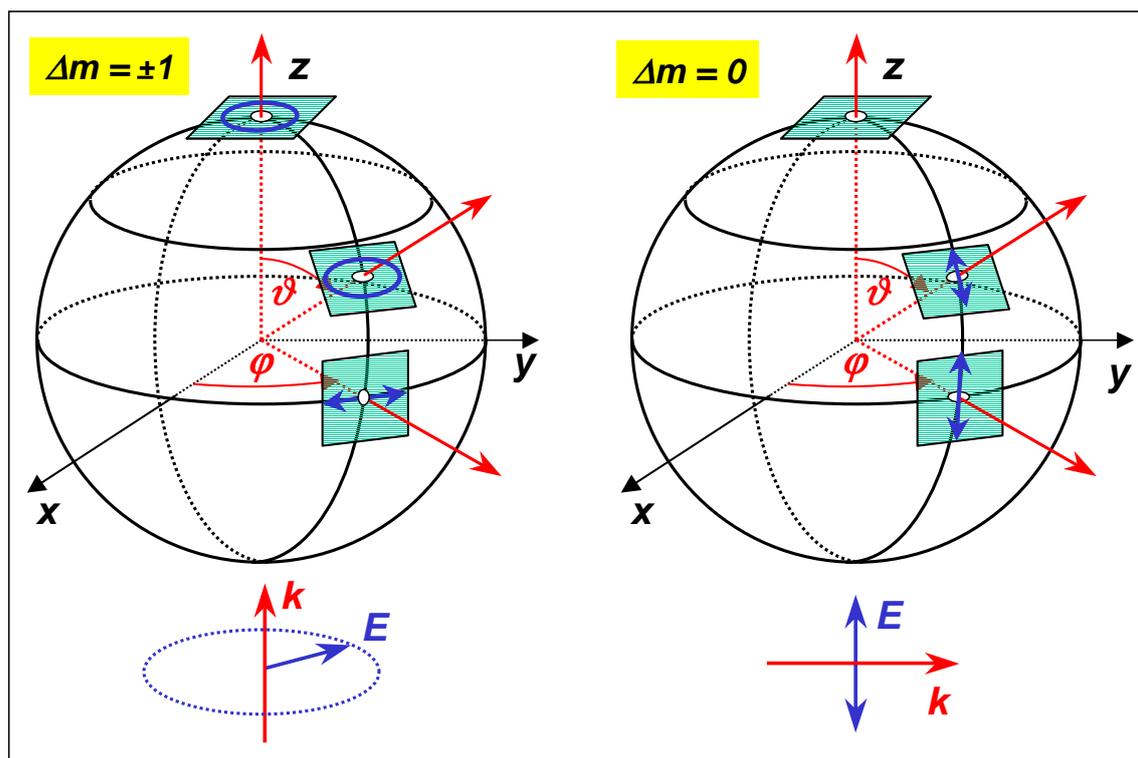


Abbildung 6.10: Darstellung der Polarisation des emittierten Lichts bei optischen Übergängen. Im Falle von  $\Delta m = \pm 1$  (links) erhalten wir eine Strahlungscharakteristik, wie sie von in der  $(x,y)$ -Ebene rotierenden Dipolen erzeugt wird. Entlang der  $z$ -Achse (longitudinale Beobachtungsrichtung) führt dies zu links- bzw. rechtszirkular polarisiertem Licht. In transversaler Beobachtungsrichtung, d.h. in der  $(x,y)$ -Ebene, erhalten wir linear polarisiertes Licht. Der parallel zur Beobachtungsrichtung schwingende Dipol liefert keinen Beitrag zum Strahlungsfeld. Der dazu senkrechte Dipol erzeugt in der  $(x,y)$ -Ebene zur Beobachtungsrichtung senkrecht stehendes linear polarisiertes Licht. Für  $\Delta m = 0$  (rechts) haben wir es mit der Strahlungscharakteristik eines schwingenden Dipols parallel zur  $z$ -Achse zu tun. Das Licht ist linear entlang  $z$  polarisiert. Bei longitudinaler Beobachtung erfolgt keine Abstrahlung.

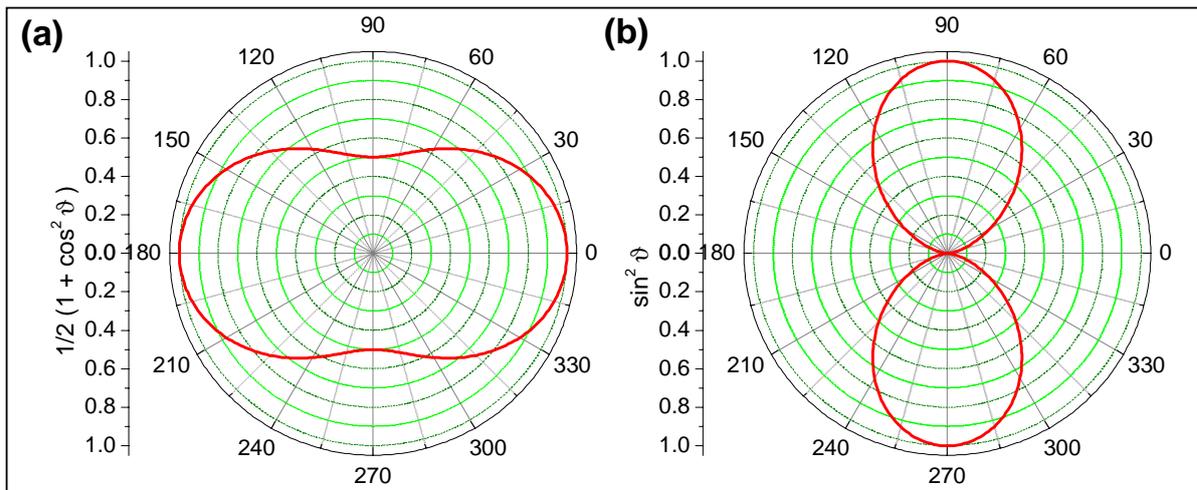


Abbildung 6.11: Intensität des abgestrahlten Lichts als Funktion des Winkels  $\vartheta$ , den die Beobachtungsrichtung mit der Richtung des Magnetfelds einschließt. (a) Für senkrecht zur Feldrichtung rotierende Dipole und (b) für einen entlang der Feldrichtung oszillierenden Dipol.

Beim zirkular polarisierten Licht rotieren an einem gegebenen Ort  $\mathbf{r}$  beide Felder mit der Kreisfrequenz  $\omega$  um die Ausbreitungsrichtung. Dabei bleibt der Betrag der Feldstärke konstant. Zirkular polarisiertes Licht entlang  $\hat{\mathbf{z}}$  wird z.B. durch zwei um  $\pm\pi/2$  in der Phase verschobene Dipole entlang  $\hat{\mathbf{x}}$  und  $\hat{\mathbf{y}}$ , bzw. durch einen in der  $(x,y)$ -Ebene rotierenden Dipol erzeugt.

Der Vergleich von (6.4.37) mit den Ausdrücken für  $W_{\pm}$  (Gln. 6.4.28 und 6.4.29) führt uns unmittelbar zu der Aussage, dass die Übergänge mit  $\Delta m = \pm 1$  der Emission bzw. Absorption von Licht entsprechen, wie es von rotierenden Dipolen erzeugt wird. Wir sprechen von  $\sigma^+$  und  $\sigma^-$  Licht. Der Polarisationscharakter dieses Lichts ist in Abb. 6.10 dargestellt.

Bei einem Übergang mit  $\Delta m = 0$  erhalten wir hingegen die Strahlungscharakteristik eines entlang der Feldrichtung schwingenden Dipols. Dieses entlang  $\hat{\mathbf{z}}$  linear polarisierte Licht wird als  $\pi$ -Licht bezeichnet.

Für die Auswahlregeln für die magnetische Quantenzahl können wir zusammenfassend folgendes festhalten:

Für Übergänge  $E_i \rightarrow E_k$  mit  $\Delta m = m_i - m_k$  erhalten wir folgende Auswahlregeln:

$$\Delta m = \pm 1 \quad \text{zirkular polarisiertes Licht} \quad (6.4.38)$$

$$\Delta m = 0 \quad \text{linear polarisiertes Licht} \quad (6.4.39)$$

Bei der Absorption zirkular polarisierten Lichts, das sich in  $z$ -Richtung ausbreitet, ist der Photonendrehimpuls  $+\hbar$  ( $\sigma^+$ -Licht) bzw.  $-\hbar$  ( $\sigma^-$ -Licht). Die Komponente des Atomdrehimpulses in  $z$ -Richtung muss sich deshalb bei Absorption von  $\sigma^+$ -Licht um  $+\hbar$  ändern, für  $\sigma^-$ -Licht um  $-\hbar$ . Linear polarisiertes Licht kann als eine Überlagerung von  $\sigma^+$ - und  $\sigma^-$ -Licht aufgefasst werden, der Erwartungswert des Photonendrehimpulses ist daher Null. Bei Absorption von  $\pi$ -Licht, das in  $z$ -Richtung auf ein Atom fällt, ändert sich deshalb die Orientierungsquantenzahl nicht.

Bei der Emission  $E_i \rightarrow E_k + \hbar\omega$  muss die Drehimpulskomponente  $m\hbar$  des Atoms im Zustand  $E_i$  gleich der Summe der Komponenten von Photon und Atom im Zustand  $E_k$  sein. Als Beispiel haben wir in Abschnitt 4.6.1 bereits die Emission von Atomen in einem Magnetfeld  $\mathbf{B} = (0, 0, B_z)$  kennengelernt (siehe hierzu Abb. 4.14). In Feldrichtung beobachtet man zirkular polarisiertes Licht, senkrecht zum Feld (z.B. in  $x$ -Richtung) werden drei linear polarisierte Zeeman-Komponenten beobachtet und zwar eine in  $z$ -Richtung polarisierte Komponente ( $\Delta m = 0$ ,  $\pi$ -Licht) und zwei in  $x$ -Richtung linear polarisierte Kom-

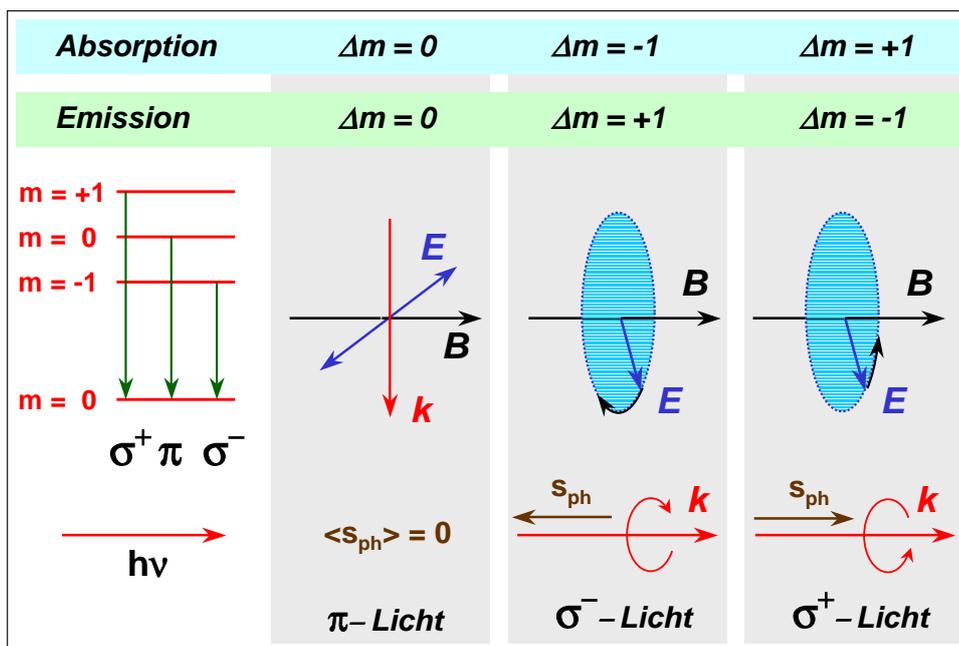


Abbildung 6.12: Emission und Absorption beim normalen Zeeman-Effekt. Links sind die möglichen Übergänge gezeigt, rechts sind die entsprechenden klassischen Dipole mit der Art des emittierten Lichts abgebildet.  $s_{ph}$  und  $\mathbf{k}$  bezeichnen den Spin und Ausbreitungsvektor des Photons. Bei Beobachtung parallel zur Magnetfeldrichtung kann man nur  $\sigma^+$  und  $\sigma^-$  Licht beobachten. Bei Beobachtung senkrecht zur Magnetfeldrichtung beobachtet man drei linear polarisierte Komponenten, wobei sich für  $\Delta m = \pm 1$  das linear polarisierte Licht aus einer Überlagerung von  $\sigma^+$  und  $\sigma^-$  Licht ergibt.

ponenten ( $\Delta m = \pm 1$ ) (siehe Abb. 6.12). Die Intensität des abgestrahlten Lichts als Funktion des Winkels  $\vartheta$ , den die Beobachtungsrichtung mit der Richtung des Magnetfeldes einschließt, ist in Abb. 6.11 gezeigt.

### 6.4.5 Auswahlregeln für die Spinquantenzahl

Bisher haben wir den Elektronenspin außer Acht gelassen. Bei Atomen mit nur einem Elektron in einer nicht gefüllten Schale (z.B. Wasserstoffatom oder Alkalimetalle) ist der Betrag des Spins immer  $|s| = \sqrt{s(s+1)} \hbar = \sqrt{3/4} \hbar$  und deshalb kann sich auch bei optischen Übergängen dieser Betrag nicht ändern. Wir erhalten deshalb für die Spinquantenzahl die Auswahlregel

Für Übergänge  $E_i \rightarrow E_k$  erhalten wir folgende Auswahlregel für die Spinquantenzahl  $s$ :

$$\Delta s = s_i - s_k = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0 . \tag{6.4.40}$$

Das gleiche Ergebnis erhält man, wenn man zugrunde legt, dass das Übergangsmatrixelement keinen Spin-Operator enthält. Es ist deshalb null, es sei denn der Spinanfangs- und Spinendzustand sind identisch. Dies folgt unmittelbar aus der Orthogonalität der Spin-Funktionen. Optische Übergänge können den Spin also nicht flippen.

Bei Atomen mit zwei Elektronen (z.B. Helium-Atom) hängen die Wellenfunktionen von den Koordinaten  $(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  der beiden Elektronen ab. Das Dipolmatrixelement kann damit als

$$M_{ik} = e \int \Psi_i^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) (\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2) \Psi_k(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) dV_1 dV_2 \tag{6.4.41}$$

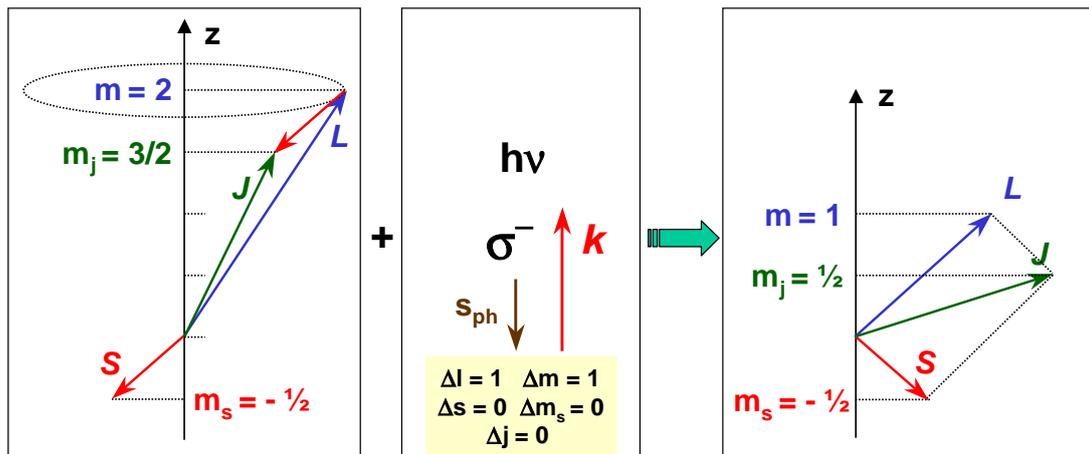


Abbildung 6.13: Bei optischen Übergängen bleibt bei  $LS$ -Kopplung die Spinquantenzahl  $s$  erhalten. Gezeigt ist ein Übergang, bei dem  $\Delta j = 0$ .

definiert werden, wobei jetzt über die 6 Koordinaten der beiden Elektronen integriert werden muss. Weil die beiden Elektronen ununterscheidbar sind, darf sich das Dipolmatrixelement nicht ändern, wenn wir die Koordinaten der beiden Elektronen vertauschen. Bei einem Singulettzustand ist der Ortsanteil  $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  der Wellenfunktion symmetrisch gegen Elektronenvertauschung, bei einem Triplettzustand antisymmetrisch (siehe Kapitel 7). Das Matrixelement ist deshalb nur dann unabhängig von einer Vertauschung der Koordinaten, wenn Anfangs- und Endzustand entweder beide symmetrische oder beide antisymmetrische Ortsfunktionen besitzen. Übergänge zwischen Singulett- und Triplettzustand sind also verboten, d.h. wir erhalten die Auswahlregel  $\Delta s = 0$ .<sup>19</sup>

Obwohl sich der Betrag des Gesamtspins bei einem erlaubten Dipolübergang nicht ändert, so kann sich seine Richtung relativ zum Bahndrehimpuls ändern. Für die Quantenzahl  $j$  des Gesamtdrehimpulses  $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$  erhält man daher die erweiterte Auswahlregel

Für Übergänge  $E_i \rightarrow E_k$  mit  $\Delta j = j_i - j_k$  erhalten wir folgende Auswahlregeln für die Quantenzahl des Gesamtdrehimpulses  $j$ :

$$\Delta j = 0, \pm 1 \quad \text{aber} \quad j = 0 \not\rightarrow j = 0 . \quad (6.4.42)$$

weil bei  $\Delta s = 0$  die notwendige Änderung  $\Delta l = \pm 1$  durch eine entgegengesetzte Änderung  $\Delta m_s = \mp 1$  kompensiert werden kann (siehe Abb. 6.13).

Es gibt also z.B. einen erlaubten Übergang mit  $\Delta j = 0$  vom Zustand  $p_{3/2}(l = 1, m_s = +1/2)$  nach  $d_{3/2}(l = 2, m_s = -1/2)$ . Die Auswahlregeln sind nochmals in Tabelle 6.1 zusammengefasst.

## 6.4.6 Stärke des Dipolübergangs

### Übergangswahrscheinlichkeit für die spontane Emission

Bisher haben wir uns nicht mit der absoluten Größe des Dipolmatrixelements beschäftigt. Zu deren Ableitung wollen wir uns des Korrespondenzprinzips bedienen, d.h. wir betrachten das klassische Analogon und stellen den Kontakt mit dem quantenmechanischen Ergebnis her.

<sup>19</sup>Die Auswahlregel gilt streng allerdings nur dann, wenn die Spin-Bahn-Kopplung klein ist, so dass die Wellenfunktion als Produkt von Orts- und Spinfunktion geschrieben werden kann. Die Spin-Bahn-Kopplung wird bei schwereren Atomen größer, wodurch  $s$  keine gute Quantenzahl mehr ist. Man beobachtet dann auch Linien, die Übergängen zwischen verschiedenen Multiplettsystemen entsprechen.

Auswahlregel	Bemerkung
$\Delta l = \pm 1$ für Einelektronenatome	gilt streng
$\Delta(\sum l_i) = \pm 1$ für Mehrelektronenatome bei <i>LS</i> -Kopplung	gerade Zustände kombinieren nur mit ungeraden Zuständen und umgekehrt
$\Delta m = 0, \pm 1$	$\Delta m = 0$ : linear polarisiertes Licht $\Delta m = \pm 1$ : $\sigma^+$ bzw. $\sigma^-$ zirkular polarisiertes Licht
$\Delta s = 0$	gilt für leichte Atome; bei schweren Atomen gibt es aufgrund der starken Spin-Bahn-Kopplung Ausnahmen: Interkombinationslinien.
$\Delta j = 0, \pm 1$	$j = 0 \rightarrow j = 0$ ist verboten

Tabelle 6.1: Auswahlregeln für elektrische Dipolübergänge.

Für einen klassischen schwingenden elektrischen Dipol

$$\mathbf{p}_{\text{el}}(t) = q\mathbf{r}(t) = \mathbf{p}_0 \sin \omega t \quad (6.4.43)$$

gilt, dass die über alle Winkel abgestrahlte mittlere Leistung  $\bar{P}$  durch

$$\bar{P} = \frac{2}{3} \frac{\overline{p_{\text{el}}^2} \omega^4}{4\pi\epsilon_0 c^3} \quad \text{mit} \quad \overline{p_{\text{el}}^2} = \frac{1}{2} p_0^2 \quad (6.4.44)$$

gegeben ist. Hierbei bezeichnet  $q$  die Ladung. Dieses Ergebnis bezeichnet man als das *Hertzsche Strahlungsgesetz*, welches besagt, dass die abgestrahlte Leistung der vierten Potenz der Frequenz proportional ist.

Bei einer quantenmechanischen Behandlung müssen wir den Mittelwert  $\overline{p_{\text{el}}}$  des elektrischen Dipolmoments eines Atoms im stationären Zustand  $\Psi_{n,l,m}$  durch den Erwartungswert

$$\langle \mathbf{p}_{\text{el}} \rangle = e \cdot \langle \mathbf{r} \rangle = e \int \Psi_{n,l,m}^* \hat{\mathbf{r}} \Psi_{n,l,m} dV \quad (6.4.45)$$

des Operators des Dipolmoments ausdrücken. Die Integration erstreckt sich dabei über die drei Raumkoordinaten des Elektrons (in Kugelkoordinaten:  $dV = r^2 dr \sin \vartheta d\vartheta d\varphi$ ). Für den Übergang von  $E_i$

nach  $E_k$  müssen bei der Bildung des Erwartungswerts natürlich die Wellenfunktionen beider Zustände berücksichtigt werden und wir erhalten

$$\langle \mathbf{p}_{ik}^{\text{el}} \rangle = M_{ik} = e \int \Psi_{n_i, l_i, m_i}^* \hat{\mathbf{r}} \Psi_{n_k, l_k, m_k} dV . \quad (6.4.46)$$

Ersetzen wir in (6.4.44) den klassischen Mittelwert  $\overline{p_{\text{el}}^2}$  durch den quantenmechanischen Ausdruck<sup>20</sup>  $\frac{1}{2}(|M_{ik}| + |M_{ki}|)^2 = 2|M_{ik}|^2$ , so erhalten wir für den Mittelwert

$$\overline{p_{\text{el}}^2} = \frac{1}{2} p_0^2 = \frac{1}{2} (|M_{ik}| + |M_{ki}|)^2 = 2|M_{ik}|^2 . \quad (6.4.47)$$

Der dabei auftretende Faktor 2 kommt also dadurch zustande, dass wir klassisch die Matrixelemente  $M_{ki}$  und  $M_{ik}$  nicht unterscheiden können. Für die im Mittel von einem Atom auf Grund des Übergangs von  $|i\rangle$  nach  $|k\rangle$  emittierte Leistung erhalten wir somit

$$\overline{P_{ik}} = \frac{4}{3} \frac{\omega_{ik}^4}{4\pi\epsilon_0 c^3} |M_{ik}|^2 = \frac{4}{3} \frac{e^2 \omega_{ik}^4}{4\pi\epsilon_0 c^3} |\langle i | \hat{\mathbf{r}} | k \rangle|^2 . \quad (6.4.48)$$

Die Strahlungsleistung ist also umso intensiver, je höher die Frequenz. Das Ergebnis kann, indem man durch  $\hbar\omega$  teilt, unmittelbar in eine Photonenemissionsrate konvertiert werden, welche wiederum der Zerfallsrate des Zustandes entspricht. Mit  $dN_i/dt = -A_{ik}N_i$  und  $\langle P_{ik} \rangle = A_{ik}\hbar\omega_{ik}$  erhalten wird  $dN_i/dt = -\langle P_{ik} \rangle N_i / \hbar\omega_{ik}$ .

Wir erhalten somit für die Zahl der durch spontane Emission pro Zeiteinheit und Kanal zerfallenden Niveaus  $dN_i/dt$  und den Einsteinkoeffizienten  $A_{ik}$

$$\frac{dN_i}{dt} = -\frac{4}{3} \frac{e^2 \omega_{ik}^3}{4\pi\epsilon_0 \hbar c^3} |\langle i | \hat{\mathbf{r}} | k \rangle|^2 N_i \quad (6.4.49)$$

$$A_{ik} = \frac{4}{3} \frac{e^2 \omega_{ik}^3}{4\pi\epsilon_0 \hbar c^3} |\langle i | \hat{\mathbf{r}} | k \rangle|^2 = \frac{4}{3} \frac{e^2 \omega_{ik}^3}{4\pi\epsilon_0 \hbar c^3} \left| \int \Psi_{n_i, l_i, m_i}^* \hat{\mathbf{r}} \Psi_{n_k, l_k, m_k} dV \right|^2 . \quad (6.4.50)$$

Angeregte Zustände leben also sehr viel länger, wenn sie nur durch kleine Energiedifferenzen von den ihnen zugänglichen tieferliegenden Niveaus getrennt sind. Dies ist z.B. bei Rydberg-Atomen der Fall (vergleiche Abschnitt 5.3).

<sup>20</sup>siehe z.B. W. Weizel, *Lehrbuch der Theoretischen Physik*, Band 2, S. 908, Springer Berlin (1958).

**Vertiefungsthema:****Übergangswahrscheinlichkeit für die Absorption und die stimulierte Emission**

Wollen wir die Übergangswahrscheinlichkeit für die Absorption und die stimulierte Emission berechnen, so spielt die spektrale Energiedichte  $u(\omega)$  des anregenden elektromagnetischen Feldes eine Rolle. Wird die elektromagnetische Welle durch eine ebene Welle

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cdot \exp[i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)]$$

beschrieben, die auf ein Atom mit dem Atomkern am Ort  $\mathbf{r} = 0$  trifft, so ergibt die quantenmechanische Behandlung<sup>21</sup> für die Wahrscheinlichkeit  $W_{ki}$ , dass das Atom pro Sekunde ein Photon absorbiert und dadurch vom Zustand  $k$  in den Zustand  $i$  übergeht

$$W_{ki} = \frac{\pi e^2}{2\hbar^2} \left| \int \Psi_{n_k, l_k, m_k}^* \mathbf{E}_0 \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \cdot \mathbf{r} \Psi_{n_i, l_i, m_i} dV \right|^2. \quad (6.4.51)$$

Wir können nun wiederum die Dipolnäherung  $|\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})| \simeq 1$  verwenden und erhalten mit dem Einheitsvektor  $\hat{\mathbf{e}} = \mathbf{E}/|\mathbf{E}|$

$$W_{ki} = \frac{\pi e^2}{2\hbar^2} E_0^2 \left| \int \Psi_{n_k, l_k, m_k}^* \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{r} \Psi_{n_i, l_i, m_i} dV \right|^2. \quad (6.4.52)$$

Wir sehen, dass  $W_{ki}$  vom Skalarprodukt  $\hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{r}$ , also von der relativen Orientierung des anregenden Feldes  $\mathbf{E}$  und dem Dipolmoment  $\mathbf{p}_{el} = e \cdot \mathbf{r}$  des Atoms abhängt.

Für ein isotropes Strahlungsfeld erhalten wir für das über alle Richtungen gemittelte Skalarprodukt  $|\overline{\hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{r}}|^2 = \frac{1}{3} |\mathbf{r}|^2$ . Benutzen wir ferner, dass die spektrale Energiedichte  $u(\omega)$  des anregenden elektromagnetischen Feldes durch  $u(\omega) = \frac{1}{2} \epsilon_0 E_0^2$  ausgedrückt werden kann, so erhalten wir die Absorptionswahrscheinlichkeit pro Sekunde und Atom zu

$$W_{ki} = \frac{\pi e^2}{3\epsilon_0 \hbar^2} \overline{u(\omega)} \left| \int \Psi_{n_k, l_k, m_k}^* \mathbf{r} \Psi_{n_i, l_i, m_i} dV \right|^2. \quad (6.4.53)$$

Durch Vergleich mit  $W_{ki} = B_{ki} u(\omega)$  (siehe (6.1.2)) folgt für den Einstein-Koeffizienten  $B_{ki}$  der Absorption

$$B_{ki} = \frac{2}{3} \frac{\pi^2 e^2}{\epsilon_0 \hbar^2} \left| \int \Psi_{n_k, l_k, m_k}^* \hat{\mathbf{r}} \Psi_{n_i, l_i, m_i} dV \right|^2. \quad (6.4.54)$$

<sup>21</sup> siehe z.B. S. Flügge, *Rechenmethoden der Quantentheorie*, Springer Berlin (1993).

### 6.4.7 Vertiefungsthema: Multipol-Übergänge höherer Ordnung

Außer den elektrischen Dipolübergängen gibt es noch Übergänge höherer Ordnung, wie die magnetischen Dipolübergänge oder die elektrischen Quadrupolübergänge, die allerdings um mehrere Größenordnungen kleinere Übergangswahrscheinlichkeiten haben. Sie machen sich bei solchen Übergängen bemerkbar, bei denen die elektrischen Dipolübergänge nach den Auswahlregeln verboten sind.

Das elektrische Quadrupolmoment einer Ladungsverteilung ist immer durch Produkte zweier Koordinaten gegeben (z.B.  $q x \cdot y$ ). Das heißt, das Quadrupolmoment behält bei Inversion sein Vorzeichen, es besitzt also im Gegensatz zum elektrischen Dipolmoment gerade Parität. Deshalb müssen die Wellenfunktionen der beiden Zustände, zwischen denen ein elektrischer Quadrupolübergang stattfinden kann, beide gerade oder ungerade Parität besitzen. Da die Parität der Wellenfunktionen durch  $(-1)^l$  gegeben ist, erhalten wir folgende Auswahlregel für den Bahndrehimpulsquantenzahl bei Quadrupolübergängen:

$$\Delta l = 0, \pm 2 . \quad (6.4.55)$$

Für die Gesamtdrehimpulsquantenzahl  $j$  gilt

$$\Delta j = 0, \pm 1, \pm 2 \quad \text{aber} \quad j = 0 \rightarrow j = 0 \quad \text{und} \quad j = 0 \rightarrow j = 1 . \quad (6.4.56)$$

Magnetische Dipolstrahlung tritt dann auf, wenn sich Richtung oder Betrag des magnetischen Dipolmoments eines Atoms beim Übergang ändert. Beispiele sind die Übergänge  $\Delta m = \pm 1$  zwischen den Zeeman-Komponenten eines Energieniveaus oder zwischen den Feinstruktur-niveaus eines Zustandes. Das Quadrat des magnetischen Dipolmoments ist um etwa 2-3 Größenordnungen kleiner als das des elektrischen Dipolmoments. Ferner treten viele magnetische Dipolübergänge zwischen Niveaus mit kleiner Energiedifferenz auf, die sehr kleine Übergangswahrscheinlichkeiten ( $\propto \omega_{ik}^3$ ) haben.

### 6.4.8 Vertiefungsthema: Zwei-Photonen-Übergänge

Bei den bisher diskutierten Prozessen wird ein Lichtquant emittiert bzw. absorbiert. Mit Hilfe von Strahlungsfeldern sehr intensiver Lichtquellen (Laser) ist es möglich, Prozesse zu stimulieren, bei denen zwei Photonen gleichzeitig absorbiert werden. Dabei ergibt sich die Energiebilanz

$$\Delta E = |E_i - E_k| = \hbar\omega_1 + \hbar\omega_2 , \quad (6.4.57)$$

wobei  $\hbar\omega_1$  und  $\hbar\omega_2$  verschieden sein können.

Betrachtet man ein Gas von Atomen bei einer Temperatur  $T$ , so hatten wir gesehen, dass die Ein-Photon-Absorptionslinien auf Grund der thermischen Bewegung der Absorber dopplerverbreitert sind. Diese

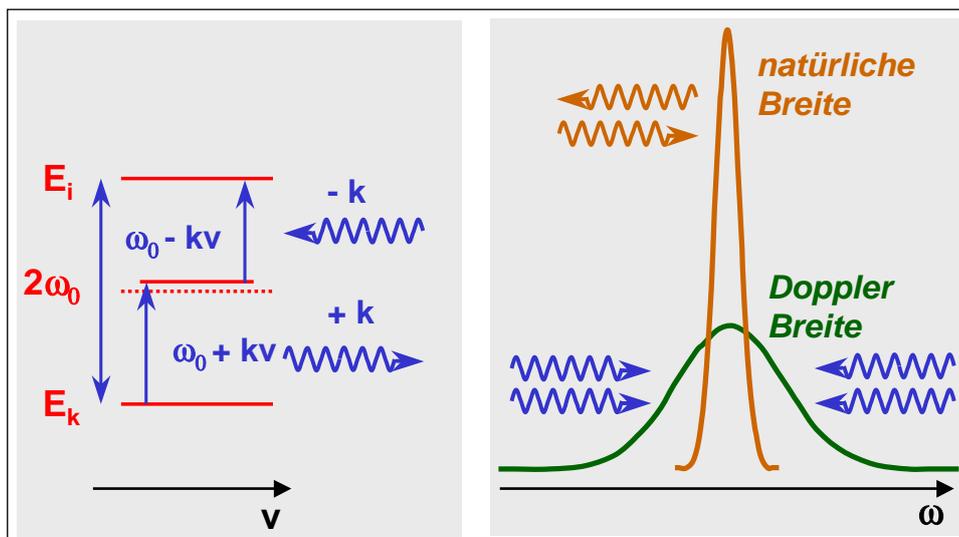


Abbildung 6.14: Zur Veranschaulichung der dopplerfreien Zwei-Photonen-Absorption.

Dopplerverbreiterung kann bei der Zwei-Photonen-Absorption umgangen werden. Ein stehendes Laserfeld in einem Resonator ist aus Photonenströmen mit Wellenvektoren  $\mathbf{k}$  und  $-\mathbf{k}$  aufgebaut. Für die Absorption von zwei gegenläufigen Photonen ergibt sich in diesem Fall

$$\hbar\omega_1 = \hbar\omega_0 \left(1 + \frac{v}{c}\right) \quad \text{und} \quad (6.4.58)$$

$$\hbar\omega_2 = \hbar\omega_0 \left(1 - \frac{v}{c}\right), \quad (6.4.59)$$

wobei  $v$  die axiale Geschwindigkeit des Photons bezeichnet. Damit ist aber

$$\Delta E = \hbar\omega_1 + \hbar\omega_2 = 2\hbar\omega_0 \quad (6.4.60)$$

Die Geschwindigkeit der Atome tritt nicht mehr in Erscheinung, so dass alle Atome unabhängig von  $v$  diesen Prozess durchführen können (siehe Abb. 6.14). Für alle Atome ist das eine Photon genauso weit rot- wie das andere blauverschoben. Dies führt zu einer sehr intensiven Absorptionslinie, deren Breite der natürlichen Lebensdauer des angeregten Niveaus entspricht. Die daraus entstehende scharfe Zentrallinie ist einer breiteren Zwei-Photonen-Absorptionslinie, die von Prozessen mit  $k_2 \neq -k_1$  herrührt, überlagert.

Für Zwei-Photonen-Prozesse gelten andere Auswahlregeln. Es ist daher z.B. möglich die  $1s$  nach  $2s$  Übergänge im Wasserstoff zu beobachten. Da dies dopplerfrei geschieht, kann man daraus so wesentliche Informationen, wie die Lamb-Verschiebung (vergleiche Abschnitt 4.4), die Rydberg-Konstante oder die Isotopieverschiebung sehr exakt bestimmen.<sup>22</sup>

<sup>22</sup>Solche Arbeiten werden in der Arbeitsgruppe von T.W. Hänsch am Max-Planck-Institut für Quantenoptik, Garching, durchgeführt.

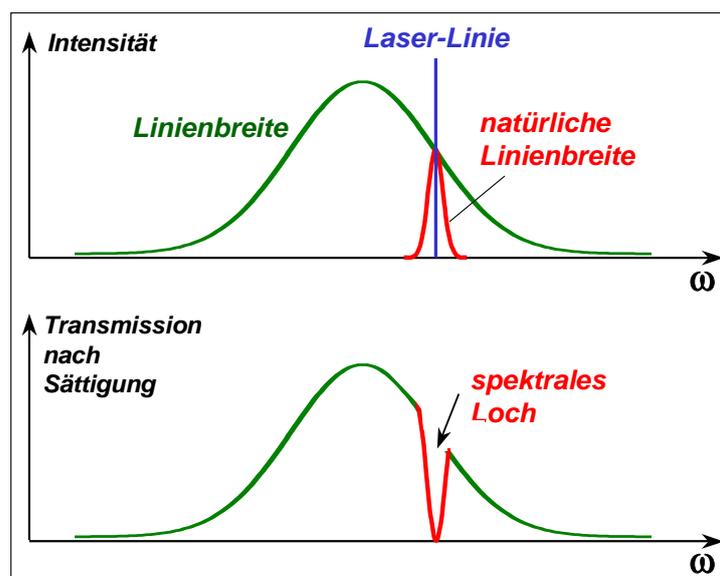


Abbildung 6.15: Prinzip der Energieselektion beim spektralen Lochbrennen. Durch Einstrahlen schmalbandigen Laserlichts werden nur die Atome, deren Übergangsfrequenzen  $\omega$  um weniger als die natürliche Linienbreite  $\delta\omega$  von der Laserlichtfrequenz  $\omega_0$  abweichen, angeregt. Bei anschließender Messung der Transmission stellt man die Existenz eines spektralen Lochs fest, welches in Echtzeit untersucht werden kann.

#### 6.4.9 Vertiefungsthema: Spektrales Lochbrennen

Eine weitere Möglichkeit, dopplerrfreie Spektroskopie zu betreiben, ist das spektrale Lochbrennen, welches vor allem bei Molekülen und Polymeren zum Einsatz kommt. Neben der Dopplerverbreiterung treten dort noch statische, d.h. von der Temperatur unabhängige inhomogene Verbreiterungen auf. Diese beruhen darauf, dass die einzelnen Moleküle, bzw. deren Atome in der Lösung oder im Festkörper verschiedenen Umgebungen ausgesetzt sind, was zu leichten Veränderungen der Übergangsfrequenzen führt.

Beim spektralen Lochbrennen wird das System mit einer schmalbandigen sehr intensiven Lichtquelle bestrahlt. Diejenigen Atome, die auf Grund ihrer Umgebung bzw. Geschwindigkeit in der Lage sind, die Lichtquanten zu absorbieren, gehen in den angeregten Zustand über. In anderen Worten: es wird eine ganz bestimmte Gruppe von Atomen über die Energie der Übergänge selektiert. Die Energieselektion kann dabei nicht besser sein, als es die natürliche Linienbreite der Übergänge zulässt. Das Grundzustandsniveau wird durch die Absorption entvölkert. Das System ist für die entsprechenden Farben ausgebleicht, d.h. es entsteht ein spektrales Loch (siehe Abb. 6.15). Die Form des Lochs und insbesondere seine Breite kann über eine Transmissionsmessung hoher Auflösung nach Abschalten der Anregung bestimmt werden. Dabei kann das Auffüllen des Lochs zeitlich verfolgt werden. Das Verfahren erlaubt es, Lebensdauern (aber auch andere Phänomene wie z.B. Molekülschwingungen etc.) zu untersuchen.

## Zusammenfassung

- Die Frequenzen  $\omega_{ik}$  des von Atomen absorbierten und emittierten Lichts werden durch die Energiedifferenz der beteiligten Zustände bestimmt:

$$\hbar\omega_{ik} = E_i - E_k$$

- Die mittlere Lebensdauer eines angeregten Zustands wird durch den Einstein-Koeffizienten der spontanen Übergangswahrscheinlichkeit bestimmt:

$$\tau_i = \frac{1}{A_i} \quad \text{mit} \quad A_i = \sum_{n_k < n_i} \sum_{l_k=0}^{n_k-1} \sum_{m_k=-l_k}^{+l_k} A_i^{n_k, l_k, m_k}.$$

- Zwischen den Einstein-Koeffizienten  $B_{ki}$  für stimulierte Absorption,  $B_{ik}$  für stimulierte Emission und  $A_{ik}$  für spontane Emission bestehen die Beziehungen:

$$\frac{B_{ik}}{B_{ki}} = \frac{g_k}{g_i}$$

und

$$\frac{A_{ik}}{B_{ik}} = \frac{\hbar\omega^3}{c^3\pi^2},$$

wobei  $g_i = 2J_i + 1$  das statistische Gewicht des Zustandes  $E_i$  ist.

- In einem Strahlungsfeld mit einem Photon pro Mode sind spontane und induzierte Emissionswahrscheinlichkeiten gleich groß.
- Die Linienbreite  $\delta\omega$  von Spektrallinien mit einer Mittenfrequenz  $\omega_{ik}$  wird verursacht durch die

1. natürliche Linienbreite

$$\delta\omega_{\text{nat}} = \frac{1}{\tau_i} + \frac{1}{\tau_k}.$$

Als Linienprofil erhält man ein Lorentz-Profil.

2. Dopplerverbreiterung

$$\delta\omega_{\text{Doppler}} = \frac{\omega_0}{c} \sqrt{\frac{8k_B T \ln 2}{m}},$$

die im Allgemeinen wesentlich größere ist als die natürliche Linienbreite. Als Linienprofil erhält man ein Gauß-Profil.

3. durch die Stoßverbreiterung durch elastische und inelastische Stöße des absorbierenden bzw. emittierenden Atoms mit anderen Atomen. In beiden Fällen erhält man ein Lorentz-Profil.

- Die Übergangswahrscheinlichkeit vom Zustand  $E_i$  nach  $E_k$  ist gegeben durch das Dipolmatrixelement

$$M_{ik} = e \int \Psi_i^* \mathbf{r} \Psi_k dV,$$

das die Wellenfunktionen der beteiligten Atomzustände enthält.  $M_{ik}$  stellt den quantenmechanischen Mittelwert des klassischen Dipolmoments  $\mathbf{p}_{\text{el}} = e \cdot \mathbf{r}$  dar.

- Für elektrische Dipolübergänge gelten folgende Auswahlregeln:

$$\Delta l = \pm 1, \quad \Delta m = 0, \pm 1, \quad \Delta j = 0, \pm 1 \ (j = 0 \leftrightarrow j = 0), \quad \Delta s = 0.$$

- Neben den elektrischen Dipolübergängen gibt es noch Übergänge höherer Ordnung (z.B. elektrische Quadrupolübergänge, magnetische Dipolübergänge) und Mehrphotonen-Übergänge, deren Wahrscheinlichkeiten allerdings um mehrere Größenordnungen kleiner sind.

## Kapitel 7

# Mehrelektronenatome

Wir wollen uns in diesem Kapitel mit Atomen beschäftigen, die *mehr als ein Elektron* in ihrer Hülle besitzen. Bei diesen Atomen treten neue Phänomene auf, die mit der gegenseitigen elektrostatischen und magnetischen Wechselwirkung der Elektronen zusammenhängen. Wir werden ferner berücksichtigen müssen, dass die Elektronen ununterscheidbar sind und eine bestimmte Austauschsymmetrie besitzen. Wir haben bereits in Abschnitt 1.6 gelernt, dass Elektronen als Spin-1/2 Teilchen einen antisymmetrischen Austausch zeigen.

Betrachten wir ein Mehrelektronenatom, so wäre es unsere Aufgabe, die Schrödinger-Gleichung mit dem Hamilton-Operator

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^Z \left( \frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m_e} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \right) + \sum_{i,k=1;i < k}^Z \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\hat{\mathbf{r}}_i - \hat{\mathbf{r}}_k|} + \sum_{i=1}^Z \Gamma(r_i) \hat{\mathbf{l}}_i \cdot \hat{\mathbf{s}}_i \quad (7.0.1)$$

zu lösen. Der erste Summand bezeichnet den kinetischen Anteil aller Elektronen plus die Wechselwirkung der Elektronen mit dem Kern. Es handelt sich dabei um eine Summe von Einteilchenproblemen, die wir mit den bisher entwickelten Konzepten angehen könnten. Der zweite Summand wird nötig, da die Elektronen als geladene Teilchen miteinander wechselwirken. Der dritte Summand beinhaltet die Spin-Bahn- Wechselwirkung.<sup>1</sup> Das mathematische Problem, die Eigenwerte und Eigenfunktionen des Mehrelektronen-Hamilton-Operators zu finden, ist einer analytischen Lösung nicht zugänglich. Mit modernen Rechnern ist es allerdings möglich, Mehrelektronenatome inklusive der relativistischen Korrekturen numerisch mit hoher Genauigkeit zu behandeln.

Wir werden im Folgenden skizzieren, wie man trotz der mathematischen Schwierigkeiten die charakteristischen Eigenschaften der Mehrelektronenatome durch geeignete Modelle und Annahmen beschreiben kann. Wir wollen dabei die grundsätzlichen Dinge anhand des einfachsten Mehrelektronenatoms – des Heliumatoms mit 2 Elektronen – klarmachen und dann das Aufbauprinzip für Atome mit einer größeren Elektronenzahl kennenlernen. Entscheidend wird dabei die Beachtung von Symmetrieprinzipien, wie der Austauschsymmetrie, und die richtige Kopplung der Drehimpulse der einzelnen Elektronen sein.

---

<sup>1</sup>Dabei haben wir das tatsächliche physikalische System bereits angenähert. Im Grunde müssten wir die Wechselwirkung von Spin und Bahndrehimpuls in allen möglichen Kombinationen – also  $\mathbf{l}_i$  mit  $\mathbf{s}_j$  – erlauben. Der magnetische Wechselwirkungsterm wird zunächst vernachlässigt und erst in Abschnitt 7.3 aufgegriffen.

## 7.1 Das Heliumatom

Das Heliumatom besteht aus einem Kern mit Kernladungszahl  $Z = 2$  und der Masse  $m_K \simeq 4m_H$  und zwei Elektronen. Der Zustand der Elektronen kann durch die Wellenfunktion

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$$

beschrieben werden, die von den Ortskoordinaten der beiden Elektronen abhängt. Da  $m_K > 7300m_e$ , ist die effektive Masse

$$\mu = \frac{m_K m_e}{m_K + m_e}$$

in sehr guter Näherung gleich der Elektronenmasse  $m_e$ . Wir werden deshalb in allen folgenden Gleichungen die Elektronenmasse  $m_e$  benutzen und sie kurz mit  $m$  bezeichnen.

Die potentielle Energie der beiden Elektronen, die die Abstände  $r_1$  und  $r_2$  vom Kern und einen gegenseitigen Abstand  $r_{12} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$  haben, beträgt

$$E_{\text{pot}} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{Z}{r_1} + \frac{Z}{r_2} - \frac{1}{r_{12}} \right) . \quad (7.1.1)$$

Der Operator der kinetischen Energie der beiden Elektronen ist im Schwerpunktsystem

$$\hat{E}_{\text{kin}} = -\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla_1^2(\mathbf{r}_1) + \nabla_2^2(\mathbf{r}_2)) , \quad (7.1.2)$$

wobei der Operator  $\nabla_i^2$  auf die Koordinate  $\mathbf{r}_i$  wirkt. Damit erhalten wir die Schrödinger-Gleichung für das Heliumatom zu

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \\ - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{Z}{r_1} + \frac{Z}{r_2} - \frac{1}{r_{12}} \right) \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = E \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) . \end{aligned} \quad (7.1.3)$$

Der Term  $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$  in der potentiellen Energie bewirkt, dass das Potenzial nicht mehr kugelsymmetrisch ist, sondern vom Winkel  $\alpha$  zwischen den Radiusvektoren der beiden Elektronen abhängt (siehe Abb. 7.1). Es gilt

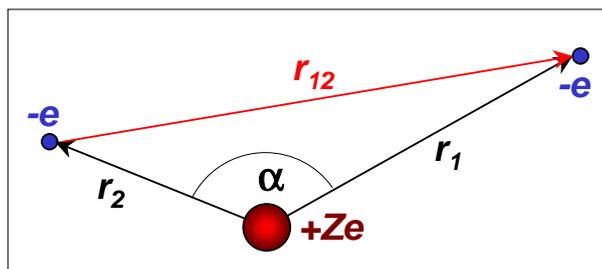


Abbildung 7.1: Heliumatom.

$$r_{12}^2 = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|^2 = r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2 \cos \alpha . \quad (7.1.4)$$

Ein wichtige Folge dieser Tatsache ist, dass wir jetzt nicht mehr wie beim Wasserstoffatom die Wellenfunktion in einen Radial- und einen Winkelanteil separieren können. Die Schrödinger-Gleichung ist deshalb nicht mehr analytisch lösbar. Diese Feststellung trifft natürlich auch auf Atome mit einer größeren Anzahl von Elektronen zu.

### 7.1.1 Die Zentralfeldnäherung

Die Wechselwirkung der Elektronen untereinander verhindert eine Trennung des mathematischen Problems bezüglich der Variablen der Einzelelektronen. Als Ausgangspunkt weiterer Betrachtungen benutzen wir deshalb Modellsysteme, bei denen der Einfluss der restlichen Elektronen auf den Zustand eines bestimmten Elektrons  $i$  durch ein effektives, kugelsymmetrisches Zentralpotenzial  $V_Z(r_i)$  beschrieben wird. Wir erhalten also eine Summe von Einteilchenoperatoren der Form

$$\hat{H}_Z = \sum_{i=1}^Z -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \hat{V}_Z(r_i) , \quad (7.1.5)$$

wobei die Summe beim Heliumatom bis  $Z = 2$  läuft. Alle über das Zentralfeld hinausgehenden Korrekturen sind als Störungen zu betrachten. Für das Helium wäre die Störung dann<sup>2</sup>

$$\hat{H}_{\text{kor}} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} . \quad (7.1.6)$$

Die einfachste Näherung wäre diejenige, diesen Term einfach zu vernachlässigen. Wir könnten dann die Schrödinger-Gleichung durch einen Produktansatz  $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \Psi_1(\mathbf{r}_1) \cdot \Psi_2(\mathbf{r}_2)$  lösen. Mit diesem Ansatz

<sup>2</sup>Für Atome mit einer größeren Anzahl von Atomen erhält man

$$\hat{H}_{\text{kor}} = \sum_{i,k=1;i < k}^Z \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k|} + \sum_{i=1}^Z \Gamma(r_i) \mathbf{L}_i \cdot \mathbf{S}_i,$$

wobei zusätzlich noch die Spin-Bahn-Kopplungsterme berücksichtigt wurden.

geht die Schrödinger-Gleichung in zwei getrennte Schrödinger-Gleichungen für die beiden Elektronen über. Berechnet man die Gesamtenergie des tiefsten Heliumzustandes, in dem sich beide Elektronen im Zustand mit  $n = 1$  befinden, so erhält man

$$E_{\text{He}} = -2 \cdot Z^2 \cdot E_H = -2 \cdot 4 \cdot 13.6 \text{ eV} = -108.8 \text{ eV} .$$

Die experimentell gemessene Energie beträgt allerdings nur  $-78.93 \text{ eV}$ . Das heißt, durch die Vernachlässigung der Wechselwirkung der beiden Elektronen erhalten wir einen Fehler von etwa 40%, was nicht tolerabel ist.

Eine wesentlich bessere Näherung erhalten wir, wenn wir berücksichtigen, dass sich jedes der beiden Elektronen in einem Potenzial bewegt, das sich aus dem Coulomb-Potenzial des Kerns mit  $Z = 2$  und der im zeitlichen Mittel kugelsymmetrischen Ladungsverteilung des anderen Elektrons zusammensetzt. Diese negative Ladung schirmt das Coulomb-Feld des Kerns teilweise ab. Dieses teilweise abgeschirmte Feld kann für das zweite Elektron wie ein Zentralfeld beschrieben werden, das durch eine *effektive Kernladung*  $(Z - \Sigma) \cdot e$  erzeugt wird. Die Größe  $\Sigma$  bezeichnen wird als den *Abschirmparameter*.

Bei vollständiger Abschirmung durch das eine Elektron beträgt die Bindungsenergie des anderen Elektrons gerade noch  $-E_H$ , für das zweite Elektron beträgt die Bindungsenergie dagegen  $-Z^2 E_H$ . Somit erhält man unter dieser Annahme insgesamt die Bindungsenergie der beiden Elektronen im Heliumatom ( $Z = 2$ ) zu

$$E_{\text{He}} = -E_H - Z^2 E_H = -5 E_H = -67.5 \text{ eV} .$$

Dieser Wert liegt wesentlich näher am experimentell bestimmten Wert von  $79.93 \text{ eV}$ .

Bei nur teilweiser Abschirmung des Coulomb-Feldes durch ein Elektron wird die Energie des Grundzustandes des Heliumatoms

$$E_{\text{He}} = -(Z - \Sigma)^2 E_H - Z^2 E_H . \quad (7.1.7)$$

Den experimentellen Wert von  $-78.983 \text{ eV}$  erhält man gerade für  $\Sigma = 0.656$ . Die Tatsache, dass der Abschirmparameter für das Heliumatom zwischen 0 und 1 (bzw. zwischen 0 und  $(Z - 1)$  für Atome mit einer größeren Zahl von Elektronen) liegen muss, lässt sich leicht einsehen. Wir wissen ja, dass das Elektron verschiedene Abstände vom Kern haben kann. Für sehr kleine Abstände wird das herausgegriffene Elektron in erster Linie das Kernpotenzial<sup>3</sup>

$$\phi_Z(r_i) = -\frac{Ze}{4\pi\epsilon_0 r_i} \quad r_i \rightarrow 0 \quad (7.1.8)$$

<sup>3</sup>Die Elektronen halten sich nur im zeitlichen Mittel in einem gewissen Abstand vom Kern auf. Man beachte in diesem Zusammenhang, dass sowieso nur die *s*-Elektronen eine am Kern endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit aufweisen. Klassisch kann man sich die Situation so vorstellen, dass sich das herausgegriffene Elektron im Inneren einer Ladungsschale befindet, welche durch die Restelektronen erzeugt wird. Dieser Faraday-Käfig ist frei von Feldern, d.h. er besitzt ein konstantes Potenzial plus das  $1/r$ -Potenzial des Kerns.

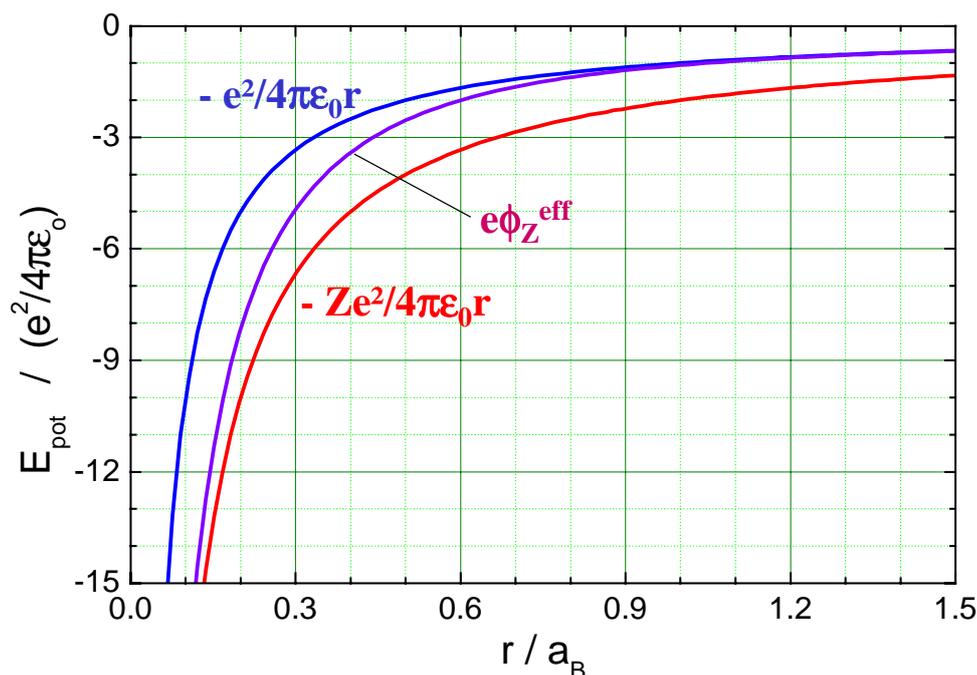


Abbildung 7.2: Effektive potentielle Energie  $E_{\text{pot}}^{\text{eff}}(r) = e\phi_Z^{\text{eff}}(r)$  nach (7.1.12). Das effektive Potenzial interpoliert zwischen dem kernnahen Bereich ( $\propto -Z/r$ ) und dem Fernfeld ( $\propto -1/r$ ).

spüren. Dies würde einem Abschirmparameter  $\Sigma = 0$  entsprechen. Für sehr große Abstände wird das Kernpotenzial durch die  $Z - 1$  Restelektronen abgeschirmt. Wir erhalten also ein effektives Potenzial

$$\phi_Z(r_i) = -\frac{e}{4\pi\epsilon_0 r_i} \quad r_i \rightarrow \infty, \quad (7.1.9)$$

welches dem Potenzial eines Elektrons im Wasserstoffatom (bzw. einem Abschirmparameter  $\Sigma = Z - 1$ ) entspricht.<sup>4</sup> Zwischen den beiden Grenzen können wir einen glatten Übergang erwarten. Dies ist in Abb. 7.2 gezeigt. Mittelt man über verschiedene Abstände, so erhält man einen mittleren Abschirmparameter  $\Sigma$ .

Wir betrachten den Fall des Heliumatoms noch etwas genauer. Da die Ladungsverteilung des abschirmenden Elektrons  $e_2$ , das sich im  $1s$ -Zustand befinden soll, durch

$$\rho_2 = e \cdot \Psi_2^*(1s)\Psi_2(1s) \quad (7.1.10)$$

gegeben ist, erhalten wir für die potentielle Energie des anderen Elektrons

$$E_{\text{pot}}(r_1) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{Z}{r_1} - \int \int \int \frac{\Psi_2^*\Psi_2}{r_{12}} dV_2 \right). \quad (7.1.11)$$

<sup>4</sup>Diesen Fall hatten wir bereits im Zusammenhang mit den Rydbergatomen kennengelernt. Da hier ein Elektron einen Zustand mit sehr großer Quantenzahl und deshalb sehr großem mittleren Bahnradius besetzt, ist (7.1.9) eine sehr gute Näherung für das effektive Potenzial.

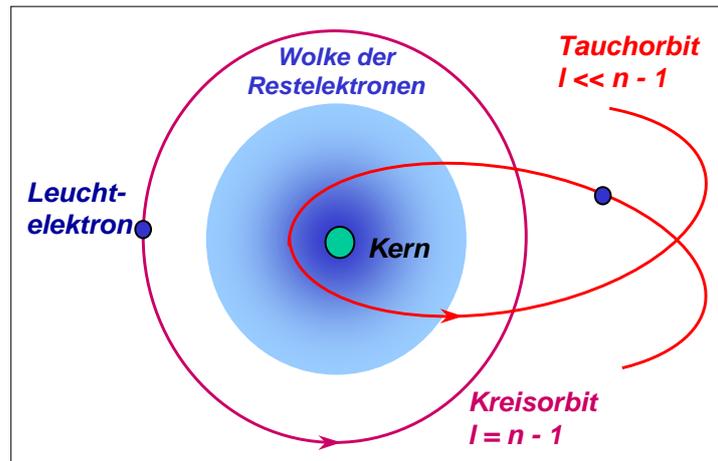


Abbildung 7.3: Zur Veranschaulichung der Aufhebung der  $l$ -Entartung mit Hilfe des Sommerfeldschen Modells. Für  $l = n - 1$  haben wir es mit einem Orbital zu tun, das einer klassischen Kreisbahn sehr nahe kommt. Für  $l \ll n - 1$  hingegen ist das Sommerfeldsche Orbit sehr stark elliptisch. Das Elektron kommt auf seiner "Tauchbahn" dem ungeschirmten Kern häufiger sehr nahe, was auf Grund der Attraktivität der Wechselwirkung zu einer Absenkung der Energieniveaus führt.

Nehmen wir an, dass die Ladungsverteilung des Elektrons  $e_2$  nicht wesentlich durch die Anwesenheit des anderen Elektrons  $e_1$  gestört wird, so erhalten wir (siehe Anhang E)

$$\begin{aligned}
 E_{\text{pot}}(r_1) &= -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{Z}{r_1} - 2 \left( \frac{Z}{a_B} \right)^3 \int_{r_2} \frac{\exp(-2Zr_2/a_B)}{r_{12}} dr_2 \right) \\
 &= -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[ \frac{Z-1}{r_1} + \left( \frac{Z}{a_B} + \frac{1}{r_1} \right) \exp(-2Zr_1/a_B) \right]. \quad (7.1.12)
 \end{aligned}$$

Es lässt sich leicht zeigen, dass diese potentielle Energie für  $r_1 \rightarrow 0$  und  $r_1 \rightarrow \infty$  die Grenzwerte (7.1.8) und (7.1.9) besitzt.

### Aufhebung der $l$ -Entartung

Die Einteilchenfunktionen des Hamilton-Operators (7.1.5) lassen sich, wie wir wissen, mit Hilfe der Quantenzahlen  $(n, l, m, m_s)$  klassifizieren. Die Hauptquantenzahl  $n$  ist dabei wie im Falle des Wasserstoffatoms über die Lösungen der Radialgleichung definiert. Zu jedem  $n$  gibt es Bahndrehimpulsquantenzahlen  $l \leq n - 1$ . Da wir es jetzt zwar mit einem kugelsymmetrischen, nicht aber mit einem einfachen  $1/r$ -Potenzial zu tun haben, ist die  $l$ -Entartung aufgehoben. Die  $m$ -Entartung ist dagegen eine reine Folge der sphärischen Symmetrie des Potenzials und besteht somit weiterhin. Wir erhalten jetzt also

$$E_i = E_i(n, l). \quad (7.1.13)$$

Die Aufhebung der  $l$ -Entartung kann man sehr gut verstehen, wenn man beachtet, dass kleinere  $l$  eine höhere Aufenthaltswahrscheinlichkeit in Kernnähe implizieren. Wir hatten diesen Sachverhalt auch im

Zusammenhang mit den Rydberg-Atomen (siehe Abschnitt 5.3) erwähnt: Orbitale mit  $l = n - 1$  entsprechen am ehesten den klassischen Kreisbahnen. Für kleinere  $l$  folgt das Elektron im Sommerfeldschen Bild so genannten Tauchbahnen, bei denen es dem Kern sehr nahe kommt (siehe Abb. 7.3). Nahe beim Kern ist die Kernladung weniger abgeschirmt. Dies führt zu einer größeren Bindungsenergie und damit zu einer Absenkung der Energieniveaus.

### 7.1.2 Symmetrie der Wellenfunktion

Wir wollen uns jetzt etwas genauer mit den Lösungen der Zentralfeldnäherung beschäftigen. Kennen wir die Eigenfunktionen

$$\Psi_{n_i, l_i, m_i}(\mathbf{r}_i) \quad i = 1, 2, 3, \dots, Z \quad (7.1.14)$$

zu den Einteilchen-Hamilton-Operatoren

$$\hat{H}_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \hat{V}_Z(r_i) , \quad (7.1.15)$$

für die dann

$$\hat{H}_i \Psi_{n_i, l_i, m_i}(\mathbf{r}_i) = E_i \Psi_{n_i, l_i, m_i}(\mathbf{r}_i) \quad (7.1.16)$$

gilt, so lässt sich leicht verifizieren, dass wir mit dem Produkt

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_Z) = \Psi_{n_1, l_1, m_1}(\mathbf{r}_1) \cdot \Psi_{n_2, l_2, m_2}(\mathbf{r}_2) \cdot \dots \cdot \Psi_{n_Z, l_Z, m_Z}(\mathbf{r}_Z) \quad (7.1.17)$$

auch eine Eigenfunktion zum Mehrteilchenoperator

$$\hat{H}_Z = \sum_{i=1}^Z \hat{H}_i \quad (7.1.18)$$

gefunden haben (vergleiche (7.1.5)).<sup>5</sup> Die Gesamtenergie setzt sich dabei aus der Summe der Einzelenergien zusammen:

<sup>5</sup>Die Einteilchenwellenfunktionen selbst können dabei über die Einteilchen-Schrödinger-Gleichung numerisch berechnet werden.

$$E_{\text{gesamt}} = \sum_{i=1}^Z E_i . \quad (7.1.19)$$

Wir betrachten nun wiederum die Situation für das Heliumatom. Um uns Schreibarbeit zu ersparen, bezeichnen wir die Quantenzahlen  $(n_1, l_1, m_1)$  und  $(n_2, l_2, m_2)$  für die beiden Elektronen  $e_1$  und  $e_2$  mit  $a$  und  $b$ . Nach (7.1.17) können wir die Wellenfunktion der beiden Elektronen für den Zustand, in dem sich  $e_1$  im Zustand  $a$  und  $e_2$  im Zustand  $b$  befindet, als

$$\Psi_{ab}^I(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \Psi_a(\mathbf{r}_1) \cdot \Psi_b(\mathbf{r}_2) \quad (7.1.20)$$

schreiben. Äquivalent dazu können wir die Wellenfunktion für den Zustand, in dem sich  $e_1$  im Zustand  $b$  und  $e_2$  im Zustand  $a$  befindet, als

$$\Psi_{ab}^{II}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) = \Psi_a(\mathbf{r}_2) \cdot \Psi_b(\mathbf{r}_1) \quad (7.1.21)$$

schreiben.

Nun sind aber die beiden Elektronen nicht unterscheidbar. Das bedeutet, dass sich die Ladungsverteilung des Gesamtatoms bei einer Vertauschung der beiden Elektronen nicht ändern darf. Es muss also

$$|\Psi_{ab}^I|^2 = |\Psi_{ab}^{II}|^2 \Rightarrow \Psi_{ab}^I = \pm \Psi_{ab}^{II} \quad (7.1.22)$$

gelten, so dass bei nochmaliger Vertauschung wiederum der Ausgangszustand erhalten wird. Wie wir bereits in Abschnitt 1.6 gesehen haben, erfüllen die Produktfunktionen (7.1.20) und (7.1.21) diese Forderung nicht. Wir können aber durch die folgenden symmetrischen und antisymmetrischen Linearkombinationen aus (7.1.20) und (7.1.21)

$$\Psi_{ab}^s = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_a(\mathbf{r}_1) \cdot \Psi_b(\mathbf{r}_2) + \Psi_a(\mathbf{r}_2) \cdot \Psi_b(\mathbf{r}_1)] \quad (7.1.23)$$

$$\Psi_{ab}^a = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_a(\mathbf{r}_1) \cdot \Psi_b(\mathbf{r}_2) - \Psi_a(\mathbf{r}_2) \cdot \Psi_b(\mathbf{r}_1)] \quad (7.1.24)$$

die Forderung (7.1.22) erfüllen, die aus der Ununterscheidbarkeit der beiden Elektronen resultiert. Der Faktor  $1/\sqrt{2}$  resultiert aus der Normierungsbedingung  $\int |\Psi_{ab}|^2 dV = 1$ . Hierbei geht  $\Psi^s$  bei Vertauschung der Elektronen in sich über, während  $\Psi^a$  in  $-\Psi^a$  übergeht. Die Funktionen  $\Psi^s$  und  $\Psi^a$  geben die Wahrscheinlichkeitsamplituden dafür an, dass sich ein Elektron im Zustand  $a$  und das andere in Zustand

$b$  befindet. Wir wissen dabei aber nicht, welches der beiden Elektronen sich in  $a$  und welches sich in  $b$  befindet.

Wir haben bereits gesehen, dass wir für die Beschreibung des Gesamtzustandes des Elektronensystems den Spin der Elektronen berücksichtigen müssen. Dies haben wir dadurch getan, dass wir die Gesamtwellenfunktion als Produktfunktion aus Orts- und Spinfunktion ausgedrückt haben. Für Mehrelektronensysteme schreiben wir analog (vergleiche hierzu Abschnitt 1.6 und 3.4.2):

$$\Phi(a, b, S, M_S) = \Psi_{ab}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \cdot \sigma(S, M_S) . \quad (7.1.25)$$

Hierbei ist  $\mathbf{S} = \mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2$  der Gesamtspin mit  $|\mathbf{S}| = \sqrt{S(S+1)} \hbar$  und  $M_S = m_{s_1} + m_{s_2}$  die Gesamtspinorientierungsquantenzahl mit  $S_z = M_S \hbar$ .

### Die Spinfunktion

Wir wissen, dass Elektronen den Spin  $s = 1/2$  besitzen (z.B. aus dem Stern-Gerlach-Experiment). Die Orientierungsquantenzahl  $m_{s_i}$  kann deshalb nur die Werte  $\pm 1/2$  annehmen. Diese beiden Einstellmöglichkeiten wollen wir durch die Spinfunktionen  $\sigma^+$  und  $\sigma^-$  beschreiben. Wir wollen nun aus den Spinfunktionen der Einzelelektronen die Gesamtspinfunktion konstruieren.

Zum Spinzustand des Heliumatoms mit parallelem Spin der beiden Elektronen ( $S = 1$ ) gehören die symmetrischen Spinfunktionen (siehe hierzu auch Abb. 7.4)

$$\sigma_1^s = \sigma^+(1) \cdot \sigma^+(2) \quad M_S = m_{s_1} + m_{s_2} = +1 \quad (7.1.26)$$

$$\sigma_2^s = \sigma^-(1) \cdot \sigma^-(2) \quad M_S = m_{s_1} + m_{s_2} = -1 . \quad (7.1.27)$$

Da die beiden Elektronen ununterscheidbar sind, müssen die beiden Zustände  $(\sigma^+(1), \sigma^-(2))$  und  $(\sigma^+(2), \sigma^-(1))$  als identisch angesehen werden. Analog zu (7.1.23) müssen wir die Linearkombination

$$\sigma_3^s = \frac{1}{\sqrt{2}} [\sigma^+(1) \cdot \sigma^-(2) + \sigma^+(2) \cdot \sigma^-(1)] \quad M_S = m_{s_1} + m_{s_2} = 0 \quad (7.1.28)$$

verwenden. Hierbei ist  $\frac{1}{\sqrt{2}}$  ein Normierungsfaktor, damit  $|\sigma^* \sigma| = 1$ . Da der Gesamtspin  $\mathbf{S}$  drei räumliche Einstellmöglichkeiten  $M_S = 0, \pm 1$  hat, nennen wir den  $S = 1$  Zustand einen *Triplet-Zustand*.

Zum Spinzustand des Heliumatoms mit antiparallelem Spin der beiden Elektronen ( $S = 0$ ) gehört die antisymmetrische Spinfunktion

$$\sigma^a = \frac{1}{\sqrt{2}} [\sigma^+(1) \cdot \sigma^-(2) - \sigma^+(2) \cdot \sigma^-(1)] \quad M_S = m_{s_1} + m_{s_2} = 0 . \quad (7.1.29)$$

Es gibt für den  $S = 0$  Zustand nur einen möglichen Zustand, den wir *Singulett-Zustand* nennen.

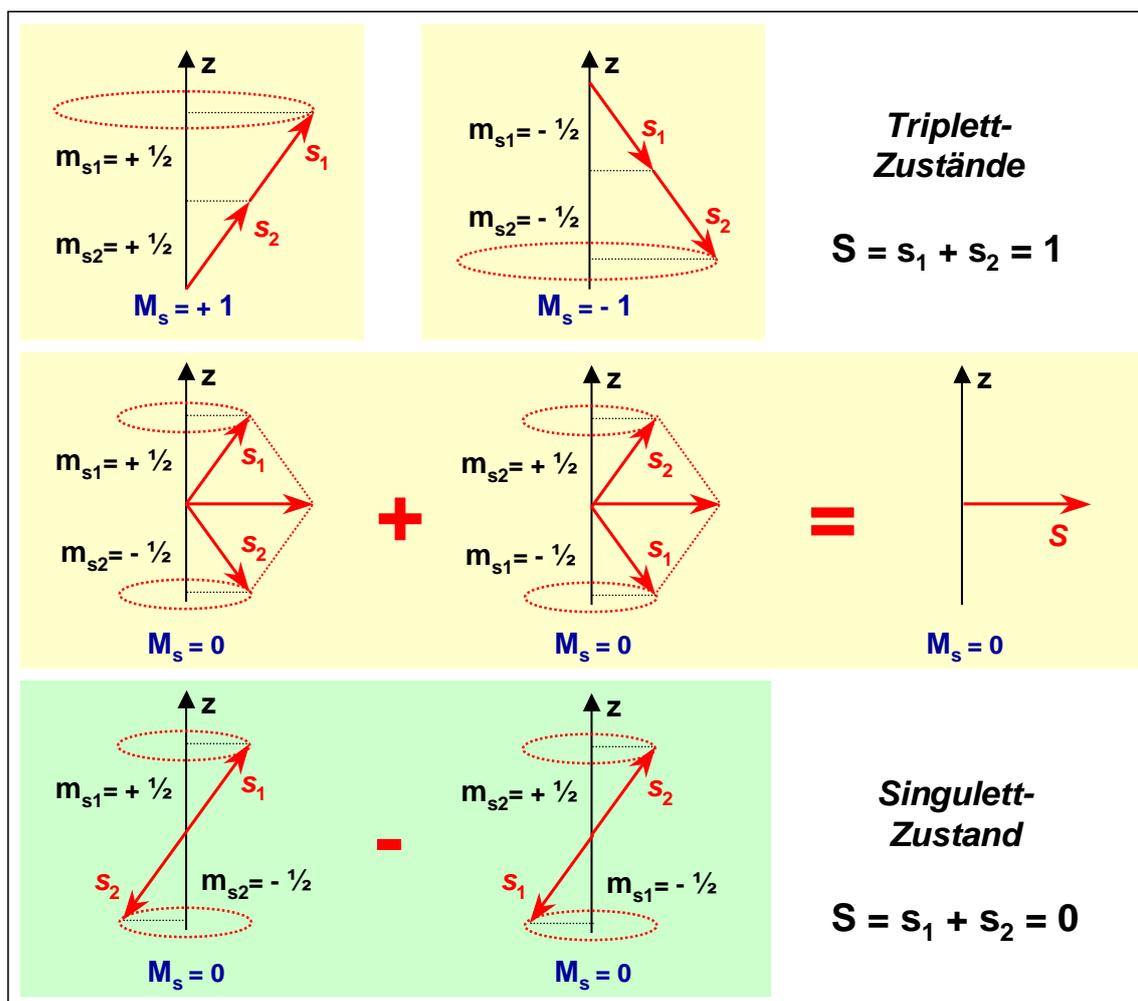


Abbildung 7.4: Vektormodell der drei Triplett-Zustände mit  $S = 1$  und  $M_S = 0, \pm 1$  und des Singulett-Zustands mit  $S = 0$  und  $M_S = 0$ .

### Das Pauli-Verbot

Die experimentelle Untersuchung der Spektren von Mehrelektronenatomen brachte das überraschende Ergebnis, dass es nur Atomzustände gibt, deren Gesamtwellenfunktion antisymmetrisch gegen Vertauschung zweier Elektronen ist (vergleiche hierzu Abschnitt 1.6.2). Befinden sich also z.B. die zwei Elektronen des Heliumatoms beide im gleichen Zustand  $\Psi_{n,l,m}$ , d.h. besitzen sie die gleichen Quantenzahlen  $(n, l, m)$ , so folgt aus (7.1.24) dass die antisymmetrische Ortsfunktion Null ist. Das bedeutet, dass das Atom durch eine bezüglich Elektronenvertauschung symmetrische Ortsfunktion beschrieben wird. Da die Gesamtwellenfunktion aber antisymmetrisch gegen Vertauschung sein muss, muss die Spinfunktion antisymmetrisch sein. Bei einer antisymmetrischen Spinfunktion unterscheiden sich die Projektionen  $m_{s1}\hbar$  und  $m_{s2}\hbar$  der Spins der beiden Elektronen in ihrem Vorzeichen, d.h. sie unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Quantenzahl  $m_s$ . Wir sehen also, dass zwei Elektronen, deren räumliche Quantenzahlen  $(n, l, m)$  gleich sind, sich in ihrer Spinquantenzahl  $m_s$  unterscheiden müssen.

Aufgrund dieser Überlegung und der experimentellen Befunde formulierte **Wolfgang Pauli** im Jahr 1925 folgendes verallgemeinerte Postulat, das für alle Fermionen, also Teilchen mit halbzahligem Spin (vergleiche hierzu auch Abschnitt 1.6.2), gilt:

Pauli-Verbot für Fermionen (äquivalente Formulierungen):

- Die Gesamtwellenfunktion eines Systems aus mehreren Fermionen ist immer antisymmetrisch gegen Vertauschung zweier Elektronen.
- In einem abgeschlossenen System können deshalb keine zwei Fermionen existieren, die einen völlig identischen Satz  $(n, l, m, m_s)$  von Quantenzahlen besitzen.
- Ein Zustand mit den räumlichen Quantenzahlen  $(n, l, m)$  kann höchstens von zwei Elektronen besetzt werden, deren Spinquantenzahlen  $m_s = +\frac{1}{2}$  und  $m_s = -\frac{1}{2}$  sich dann unterscheiden müssen.

### Vertiefungsthema:

#### Erweiterung auf Atome mit $Z$ Elektronen

Aufgrund der Ununterscheidbarkeit der Elektronen ist die Funktion (7.1.17) mit allen anderen Funktionen äquivalent, die sich aus (7.1.17) durch Permutation der Ortsvariablen ergeben. Ein Beispiel für eine permutierte Funktion ist

$$\Psi'(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_Z) = \Psi_{n_1, l_1, m_1}(\mathbf{r}_Z) \cdot \Psi_{n_2, l_2, m_2}(\mathbf{r}_2) \cdot \dots \cdot \Psi_{n_Z, l_Z, m_Z}(\mathbf{r}_1), \quad (7.1.30)$$

bei der das Elektron mit dem Label 1 seinen Einteilchenzustand mit dem Elektron mit dem Label  $Z$  vertauscht. Die Energie bleibt bei der Permutation unverändert. Es ist allgemein möglich, Eigenfunktionen zu derselben Energie über eine *Linearkombination permutierter Produkte* zu bilden. Aufgrund der Ununterscheidbarkeit der Elektronen muss das Absolutquadrat der Funktionen invariant gegen Permutation sein, d.h. es muss

$$|\Psi'(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_Z)|^2 = |\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_Z)|^2$$

gelten. Ferner muss aufgrund des Pauli-Prinzips, das ja für Elektronen als Spin  $1/2$  Teilchen gilt, die Eigenfunktion bei Vertauschung zweier Teilchen antisymmetrisch sein. Diese Anforderungen können erfüllt werden, indem wir die Wellenfunktion in Form einer so genannten Slater-Determinante<sup>6</sup> schreiben (vergleiche hierzu (1.6.9) in Abschnitt 1.6):

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_Z) = \frac{1}{Z!} \begin{vmatrix} \Psi_{n_1, l_1, m_1, m_{s_1}}(\mathbf{r}_1) & \dots & \dots & \Psi_{n_1, l_1, m_1, m_{s_1}}(\mathbf{r}_Z) \\ \Psi_{n_2, l_2, m_2, m_{s_2}}(\mathbf{r}_1) & \Psi_{n_2, l_2, m_2, m_{s_2}}(\mathbf{r}_2) & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Psi_{n_Z, l_Z, m_Z, m_{s_Z}}(\mathbf{r}_1) & \dots & \dots & \Psi_{n_Z, l_Z, m_Z, m_{s_Z}}(\mathbf{r}_Z) \end{vmatrix}, \quad (7.1.31)$$

<sup>6</sup>Es sollte der Vollständigkeit halber gesagt werden, dass die Slater-Determinante eines Satzes von Einteilchenfunktionen den Lösungsraum des Mehrteilchen-Hamilton-Operators nicht vollständig aufspannt. Dazu sind im Prinzip unendlich viele Slater-Determinanten nötig.

In der Slater-Determinante werden die Elektronen entlang der Zeilen und die Einteilchenfunktionen entlang der Spalten permutiert.<sup>7</sup> Wie wir aus der Mathematik wissen, ändert die Determinante bei Vertauschen von zwei Spalten oder zwei Zeilen ihr Vorzeichen. Auf die Spalten der Slater-Determinante angewandt garantiert diese Eigenschaft die Antisymmetrie der Wellenfunktion bei Teilchenpermutation. Des weiteren ist die Determinante Null, falls zwei Zeilen oder Spalten identisch sind. Dadurch wird das Pauli-Verbot erfüllt.

---

<sup>7</sup>Die Slater-Determinante stellt somit eine sehr kompakte Schreibweise für aus Einteilchenfunktionen generierte, antisymmetrisierte Mehrteilchenwellenfunktionen dar.

## 7.2 Numerische Methoden und Näherungsverfahren

Wir hatten bei der Behandlung des Heliumatoms im vorangegangenen Abschnitt darauf hingewiesen, dass eine exakte analytische Lösung der Schrödinger-Gleichung für Vielelektronenatome wegen der nicht mehr kugelsymmetrischen Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Elektronen nicht möglich ist. Wir müssen deshalb numerische Methoden oder Näherungsverfahren einsetzen. Bei letzteren beginnt man mit einem vereinfachten Atommodell, das man zwar auch nicht analytisch behandeln kann, aber mit relativ geringem numerischem Aufwand lösen kann. Der Weg der Näherungsverfahren hat den Vorteil, dass er einen Einblick in die Größenordnung der vernachlässigten Effekte gibt, die man dann nachträglich wieder zum vereinfachten Modell hinzufügen kann.

### 7.2.1 Das Modell unabhängiger Elektronen

Mit jedem Elektron  $i$  der Elektronenhülle, das sich in einem Einteilchenzustand  $\Psi_{q_i}$  befindet, ist eine Ladungsverteilung

$$\rho(\mathbf{r}_i) = -e|\Psi_{q_i}(\mathbf{r}_i)|^2 \quad (7.2.1)$$

verbunden. Hierbei steht  $q_i = n_i, l_i, m_i, m_{s_i}$  für die den Zustand charakterisierenden Quantenzahlen. Wie wir aus der Elektrostatik wissen, erzeugt diese Ladungsverteilung für andere geladene Teilchen am Ort  $\mathbf{r}_j$  ein Potenzial

$$\phi(\mathbf{r}_j) = \frac{-e}{4\pi\epsilon_0} \int_V \frac{|\Psi_{q_i}(\mathbf{r}_i)|^2}{r_{ij}} d^3 r_i, \quad (7.2.2)$$

wobei  $r_{ij} = |\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|$ . Damit erhalten wir für das Potential, dem ein willkürlich herausgegriffenes Elektron  $j$  auf Grund der Präsenz der anderen Elektronen ausgesetzt ist,

$$\phi_j(\mathbf{r}_j) = \frac{-e}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \int_V \frac{|\Psi_{q_i}(\mathbf{r}_i)|^2}{r_{ij}} d^3 r_i. \quad (7.2.3)$$

Mitteln wir dieses Potenzial über alle Winkel, so erhalten wir zusammen mit dem Kernpotenzial ein effektives, kugelsymmetrisches Zentralpotenzial  $\phi_{\text{eff}}(r)$ :

$$\phi_{j,\text{eff}}(r_j) = \frac{e}{4\pi\epsilon_0} \left[ \frac{Z}{r_j} - \left\langle \sum_{i \neq j} \int_V \frac{|\Psi_{q_i}(\mathbf{r}_i)|^2}{r_{ij}} d^3 r_i \right\rangle \right]. \quad (7.2.4)$$

Hierbei bedeutet  $\langle \rangle$  eine Mittelung über alle Winkel. In diesem Zentralpotential bewegt sich dann ein beliebig herausgegriffenes Elektron unabhängig vom momentanen Ort der anderen Elektronen. Wir haben dadurch das Problem für jedes einzelne Elektron auf ein Einteilchenproblem reduziert und können für dieses die Schrödinger-Gleichung lösen.

Die Lösungsfunktionen  $\Psi_{q_j}$  haben aufgrund der Kugelsymmetrie des effektiven Potenzials die gleichen Winkelanteile wie beim Wasserstoffatom, besitzen allerdings andere Radialanteile, da das Potenzial jetzt kein reines Coulomb-Potenzial mit  $1/r$ -Abhängigkeit mehr ist. Mit Hilfe dieses *Einteilchenmodells* können wir jedem Elektron Energiezustände  $E_{n_i, l_i, m_i, m_s_i}$  zuordnen. Jeder dieser Zustände kann aufgrund des Pauli-Prinzips mit nur einem Elektron besetzt werden.

Es stellt sich nun die Frage, wie wir das effektive Potenzial erhalten können. Wir sehen aus (7.2.4), dass das Potenzial von den Lösungsfunktionen  $\Psi_{q_i}$  abhängt, die wir aber mit Hilfe des effektiven Potenzials durch Lösen der Schrödinger-Gleichung erst bestimmen müssen. Wir haben es hier also mit einem *selbstkonsistenten Problem* zu tun. Derartige rückkoppelnde Probleme werden in der Regel mit Hilfe von Iterationsverfahren gelöst.

## 7.2.2 Das Hartree-Verfahren

In dem von **Douglas Rayner Hartree** (1897-1958) entwickelten Iterationsverfahren startet man mit einem kugelsymmetrischen Potenzial  $\phi_{\text{eff}}^0(r)$ , das die Abschirmung der Elektronen nur grob berücksichtigt. Dieses Potenzial könnte z.B. die Form

$$\phi_{\text{eff}}^0(r) = \frac{e}{4\pi\epsilon_0} \left[ \frac{Z}{r} - a \cdot e^{-br} \right] \quad (7.2.5)$$

schreiben. Diese nullte Näherung setzen wir dann in die Schrödinger-Gleichung für das  $j$ -te Elektron ein und berechnen die Wellenfunktionen  $\Psi_{q_j}^0$  und die Energieeigenwerte  $E_{q_j}^0$ . Dies machen wir für alle  $N$  Elektronen. Die Energiezustände werden jetzt von niedrigen zu hohen Energiewerten besetzt, bis alle  $N$  Elektronen untergebracht sind.

Mit den Wellenfunktionen  $\Psi_{q_i}^0$  können wir jetzt das effektive Potenzial für das  $j$ -te Elektron

$$\phi_{j,\text{eff}}^1(r_j) = \frac{e}{4\pi\epsilon_0} \left[ \frac{Z}{r_j} - \left\langle \sum_{i \neq j} \int_V \frac{|\Psi_{q_i}^0(\mathbf{r}_i)|^2}{r_{ij}} d^3 r_i \right\rangle \right] \quad (7.2.6)$$

in 1. Näherung berechnen, das durch alle Elektronen  $i \neq j$  und das Kernpotenzial erzeugt wird. Durch Einsetzen dieses Potenzials in die Schrödinger-Gleichung erhalten wir die Wellenfunktionen und die Energieeigenwerte in 1. Näherung. Dieses Verfahren wiederholen wir iterativ so lange, bis zwischen den Wellenfunktionen und Energieeigenwerten der  $n$ -ten und  $(n+1)$ -ten Ordnung nur noch eine genügend kleine Abweichung vorliegt. Wir haben dann eine *selbstkonsistente Lösung* des Problems gefunden. Das Verfahren wird mit *Hartree-Verfahren* bezeichnet. Der entscheidende Punkt des Verfahrens ist, dass die gesamte Wellenfunktion  $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$  eines Atoms mit  $N$  Elektronen auf das Produkt  $\Psi_1(\mathbf{r}_1) \cdot \Psi_2(\mathbf{r}_2) \cdot \dots \cdot \Psi_N(\mathbf{r}_N)$  von Einteilchenwellenfunktionen zurückgeführt wird.

Wir haben bei der obigen Argumentation nicht beachtet, dass die Wellenfunktionen antisymmetrisch bzgl. der Permutation von Teilchen sein müssen. Setzen wir als Lösungen nicht einfache Produkte sondern Slater-Determinanten an, so ist folgende Gleichung selbstkonsistent zu lösen:<sup>8</sup>

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + e\phi_{j,\text{eff}}(r_j) \right] \Psi_{q_j}(\mathbf{r}_j) + \sum_{j,j \neq i} \left[ \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_V \Psi_{q_i}^*(\mathbf{r}_i) \frac{e^2}{r_{ij}} \Psi_{q_j}(\mathbf{r}_j) d^3r_i \right] \cdot \Psi_{q_i}(\mathbf{r}_i) = E \Psi_{q_j}(\mathbf{r}_j) . \quad (7.2.7)$$

Der zusätzlich zur Hartree-Gleichung auftretende Term heißt *Austauschterm*.<sup>9</sup> Der Austauschterm ist so konstruiert, dass die Coulomb-Abstoßung von Elektronen im gleichen Spinzustand gegenüber solchen in antiparallelen Zuständen verstärkt wird. Die Lösung erfolgt wieder iterativ. Das Verfahren heißt *Hartree-Fock-Verfahren*.<sup>10</sup>

In der modernen Physik wird zur Bestimmung von Elektronenverteilungen in Atomen, Molekülen und Festkörpern heute im verstärkten Maße die *Dichtefunktionalmethode* benutzt.<sup>11</sup>

<sup>8</sup>Eine Ableitung kann in Lehrbüchern der Theoretischen Physik gefunden werden.

<sup>9</sup>siehe z.B. F. Schwabl, *Quantenmechanik*, Springer Verlag, Berlin (1993).

<sup>10</sup>siehe z.B. H. Friedrich, *Theoretische Atomphysik*, Springer Verlag, Berlin (1994).

<sup>11</sup>Für die Entwicklung dieser Methode wurde 1998 der Nobelpreis für Chemie an Walter Kohn, University of California at Santa Barbara, USA, und Professor John A. Pople, Northwestern University, Evanston, Illinois, USA, vergeben. Beide Wissenschaftler haben die grundlegenden Beiträge zur Entwicklung von Verfahren geliefert, die das theoretische Studium der Eigenschaften von Molekülen und chemischen Prozessen erlauben. Würdigung: "to Walter Kohn for his development of the density-functional theory and to John Pople for his development of computational methods in quantum chemistry."

### 7.3 Der Gesamtdrehimpuls

Bei Atomen mit mehreren Elektronen müssen wir außer der Coulomb-Wechselwirkung zwischen den einzelnen Elektronen und mit dem positiv geladenen Atomkern auch magnetische Wechselwirkungen berücksichtigen. Diese basieren auf den magnetischen Momenten der Elektronen und des Atomkerns und bewirken wie beim Einelektronenatom eine Aufspaltung der Energieniveaus in verschiedene Feinstrukturkomponenten. Im Gegensatz zum Einelektronenatom, wo wegen  $s = 1/2$  nur zwei Feinstrukturkomponenten (*Dublett*) auftreten, können es bei Mehrelektronenatomen weit mehr sein. Man spricht dann von einem *Multiplett*.

Haben wir z.B. zwei Elektronen in der  $2s$ -Unterschale und 3 Elektronen in der  $2p$ -Unterschale, so liegt die Elektronenkonfiguration  $2s^2 2p^3$  vor. Der Gesamtzustand hängt nun davon ab, wie die Drehimpulse der einzelnen Elektronen koppeln.

Wir werden folgende Nomenklatur verwenden:

Gesamtdrehimpulse aller Elektronen:	$\mathbf{L}, \mathbf{J}, \mathbf{S}$
zugehörige Quantenzahlen:	$L, J, S$
Drehimpulse der einzelnen Elektronen:	$\mathbf{l}, \mathbf{j}, \mathbf{s}$
zugehörige Quantenzahlen:	$l, j, s$

#### 7.3.1 Die L-S- oder Russel-Saunders-Kopplung

Wenn sowohl die Kopplungsenergie zwischen den Bahndrehimpulsen der einzelnen Elektronen als auch die Kopplungsenergie zwischen den einzelnen Spins der Elektronen groß ist gegenüber der Kopplungsenergie zwischen dem Spin- und Bahnmoment, d.h. wenn für die Wechselwirkungsenergien gilt

$$W_{l_i, l_k} = A_{ik} \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{l}_k, \quad W_{s_i, s_k} = B_{ik} \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_k \gg W_{l_i, s_i} = C_{ii} \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_i, \quad (7.3.1)$$

dann koppeln die einzelnen Bahndrehimpulse und Spins zu einem Gesamtdrehimpuls bzw Gesamtspin

$$\mathbf{L} = \sum_i \mathbf{l}_i \quad |\mathbf{L}| = \sqrt{L(L+1)} \hbar \quad (7.3.2)$$

$$\mathbf{S} = \sum_i \mathbf{s}_i \quad |\mathbf{S}| = \sqrt{S(S+1)} \hbar. \quad (7.3.3)$$

Der Gesamtdrehimpuls der Elektronenhülle ist dann

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} \quad |\mathbf{J}| = \sqrt{J(J+1)} \hbar. \quad (7.3.4)$$

Dieser Grenzfall der Drehimpuls-Kopplung heißt *Russel-Saunders-Kopplung* (siehe Abb. 7.5a).

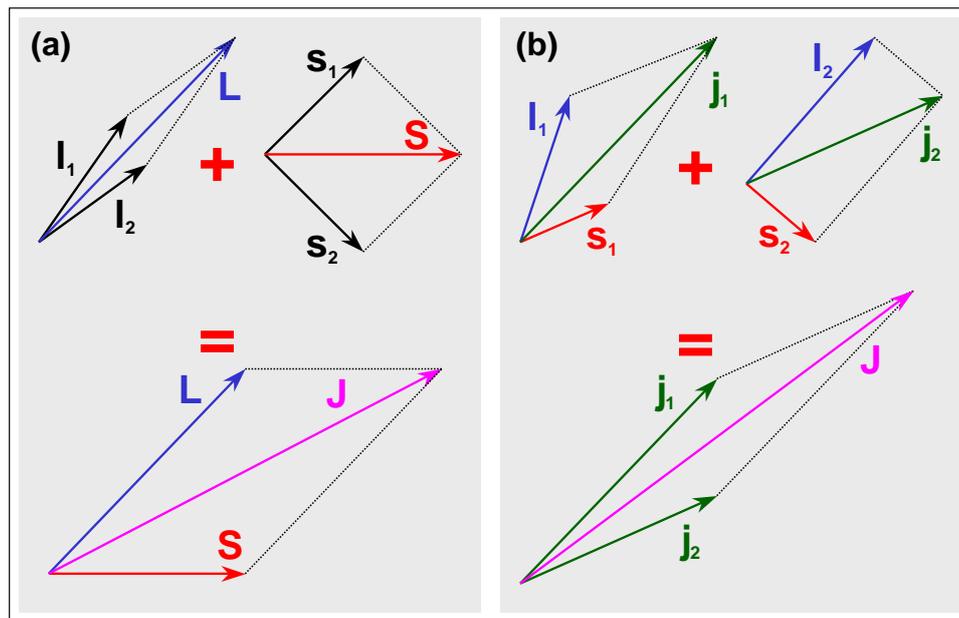


Abbildung 7.5: Vektormodell der L-S-Kopplung (a) und der j-j-Kopplung (b).

Das Zustandekommen der L-S-Kopplung können wir uns folgendermaßen klar machen. Die einzelnen Elektronen der Hülle unterliegen nicht nur dem Zentralfeld des Kerns, sondern es existiert auch eine gegenseitige Coulomb-Abstoßung (siehe Hartree-Verfahren). Ist letztere groß gegenüber der Spin-Bahn-Kopplung für jedes einzelne Elektron, dann sind Spin- und Bahnmomente als getrennte Systeme zu betrachten, die jeweils zu einem Gesamtsystem koppeln. Die Russel-Saunders-Kopplung hat also folgende Hierarchie der Wechselwirkungsenergien im Atom zur Voraussetzung:

1. Hauptbeitrag ist die Coulomb-Energie jedes Elektrons im Zentralfeld des Kerns.
2. An zweiter Stelle kommt die Coulomb-Abstoßung der Elektronen untereinander.
3. An dritter Stelle rangiert die Wechselwirkungsenergie von Spin  $s_i$  und Bahndrehimpuls  $l_i$ .

Diese Hierarchie bewirkt, dass die Feinstrukturaufspaltung klein gegenüber dem energetischen Abstand von Termen mit verschiedenen Werten der Quantenzahlen  $L$  bzw.  $S$  ist. Man sieht deshalb im Spektrum eine deutliche Multiplett-Struktur von eng benachbarten Feinstrukturkomponenten. Abb. 7.6 zeigt die Vektordiagramme der Kopplungsmöglichkeiten zweier  $p$ -Elektronen ( $l_1 = l_2 = 1$ ,  $s_1 = s_2 = 1/2$ ). Für die Gesamtdrehimpulsquantenzahl  $L$  sind die Werte zwischen  $l_1 + l_2 = 2$  und  $l_1 - l_2 = 0$ , also  $L = 0, 1, 2$  möglich. Analog gilt für die Gesamtspinquantenzahl  $S = 0, 1$ . Wir erkennen aus der Abbildung, dass die Parallelstellung zweier Drehimpulse niemals möglich ist, während eine antiparallele Einstellung erlaubt ist. Es ergeben sich bereits für den in Abb. 7.6 gezeigten einfachen Fall viele Werte für  $L$  und  $S$ . Die daraus resultierenden Werte für  $J$  sind in Tabelle 7.1 gezeigt.

### 7.3.2 Die j-j-Kopplung

Wenn sowohl die Kopplungsenergie zwischen den Bahndrehimpulsen der einzelnen Elektronen als auch die Kopplungsenergie zwischen den einzelnen Spins der Elektronen klein ist gegenüber der Kopplungsenergie zwischen den Spin- und Bahnmoment, d.h. wenn gilt

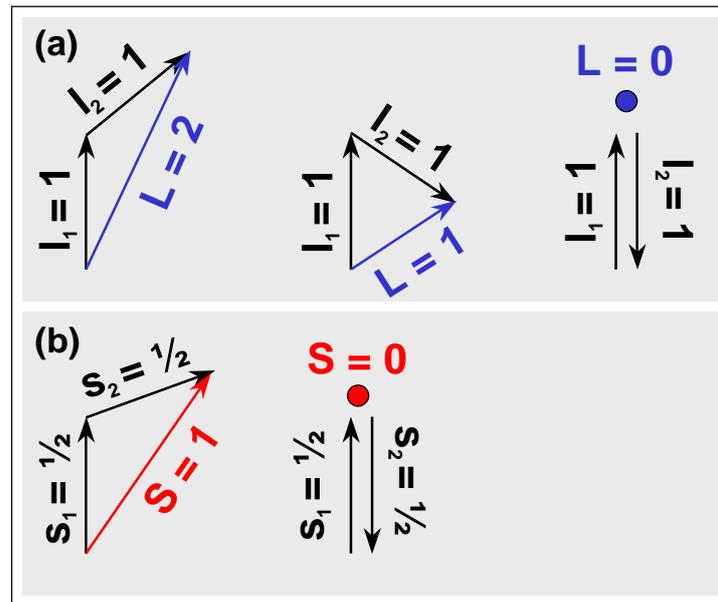


Abbildung 7.6: (a) Kopplungsmöglichkeiten (schematisch) zweier Bahndrehimpulse  $l_1 = l_2 = 1$  ( $p^2$ -Konfiguration) und (b) zweier Elektronenspins  $s_1 = s_2 = 1/2$ .

$$W_{l_i, l_k} = A_{ik} \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{l}_k, \quad W_{s_i, s_k} = B_{ik} \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_k \ll W_{l_i, s_i} = C_{ii} \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_i, \quad (7.3.5)$$

dann koppeln die Bahndrehimpulse  $\mathbf{l}_i$  und Spins  $\mathbf{s}_i$  der einzelnen Elektronen zuerst zu einem Gesamtdrehimpuls  $\mathbf{j}_i$  des Einzelelektrons, die dann anschließend zu dem Gesamtspin  $\mathbf{J}$  der Elektronenhülle koppeln. Es gilt dann

$$\mathbf{j}_i = \mathbf{l}_i + \mathbf{s}_i \quad \mathbf{J} = \sum_i \mathbf{j}_i. \quad (7.3.6)$$

Dieser Kopplungsfall heißt **j-j-Kopplung** (siehe Abb. 7.5b).

Ob im Einzelfall **L-S-** oder **j-j-Kopplung** vorliegt, hängt von den involvierten Wechselwirkungsenergien ab. Wir haben bereits gelernt (siehe (4.3.25) in Abschnitt 4.3.4), dass die Feinstrukturaufspaltung, welche ein Maß der Kopplung von  $\mathbf{l}_i$  und  $\mathbf{s}_i$  ist, proportional zu  $Z^4/n^3$  ansteigt, während der Abstand der Terme mit unterschiedlichem  $L$  nur mit  $Z^2/n^3$  anwächst. Die Feinstrukturaufspaltung ist also umso größer je größer  $Z$  ist. Die **j-j-Kopplung** tritt deshalb bei schweren Atomen auf. Gegenüber der Hierarchie der Wechselwirkungsenergien bei der Russel-Saunders-Kopplung sind hier 2. und 3. vertauscht. Ist die Spin-Bahn-Kopplung für jedes einzelne Elektron groß gegenüber der Coulomb-Abstoßung der einzelnen Elektronen, so dürfen Spin- und Bahnmomente der Elektronen nicht mehr als getrennte Systeme betrachtet werden. Vielmehr bildet jedes einzelne Elektron aufgrund der starken Spin-Bahn-Kopplung ein getrenntes Drehimpulssystem. Die Gesamtdrehimpulse  $\mathbf{j}_i$  der einzelnen Elektronen koppeln dann zum Gesamtdrehimpuls  $\mathbf{J}$  der Elektronenhülle.

Da bei **j-j-Kopplung** die Quantenzahlen  $L$  und  $S$  keine guten Quantenzahlen mehr sind, ist das Spektrum bei Vorliegen einer **j-j-Kopplung** sehr komplex. Wir wollen uns im Folgenden nur mit dem einfacheren Fall der **L-S-Kopplung** befassen.

### 7.3.3 Termschema bei L-S-Kopplung

Bei Vorliegen der L-S-Kopplung führt eine Elektronenkonfiguration mit Gesamtbahndrehimpuls  $\mathbf{L}$  und Gesamtspin  $\mathbf{S}$  je nach Kopplung von  $\mathbf{L}$  und  $\mathbf{S}$  zu  $\mathbf{J}$  zu verschiedenen Feinstrukturkomponenten, die sich nur in ihrer Quantenzahl  $J$  unterscheiden. Wir müssen jetzt überlegen, wie die zulässigen Werte des Gesamtdrehimpulses  $J$  zu bilden sind. Die Orientierungsquantenzahlen  $m_j$  folgen dann automatisch.

Beim Wasserstoffatom war die Situation sehr einfach. Hier war nur  $j = l \pm s = l \pm 1/2$  möglich, da für ein einzelnes Elektron immer  $s = 1/2$  ist. Die Verallgemeinerung auf Vielelektronenatome ist offenkundig. Es gilt, dass  $J$  die Werte zwischen

$$|L - S| \leq J \leq L + S \quad (7.3.7)$$

in ganzzahligen Schritten annehmen kann. Da  $J$  nicht negativ sein kann,  $L < S$  aber vorkommen kann, muss das Absolutzeichen in (7.3.7) verwendet werden. Die Anzahl der verschiedenen möglichen  $J$ -Werte gibt dann die Zahl der Feinstrukturkomponenten an. Gleichung (7.3.7) zeigt, dass die Zahl  $k$  der Feinstrukturkomponenten durch die kleinere der beiden Zahlen  $(2S + 1)$  und  $(2L + 1)$  gegeben ist, da es bei vorgegebenem  $L$  und  $S$  genauso viele Kopplungsmöglichkeiten  $\mathbf{L} + \mathbf{S} = \mathbf{J}$  gibt.

#### Spektroskopische Notation

Es ist offenbar notwendig, eine geeignete Nomenklatur einzuführen, mit der die Vielzahl der möglichen Zustände klassifiziert werden kann. Dazu dienen die *spektroskopischen Symbole* (vergleiche hierzu die bei der Diskussion des Wasserstoffs eingeführte Notation für Einelektronenatome in Abschnitt 4.3.4)

1. Zur Benennung der Quantenzahl  $L$  des Gesamtdrehimpulses benutzen wir zunächst die bekannte Buchstabensequenz  $S, P, D, F, \dots$ . Wir benutzen hierbei große Buchstaben, um sie von den Symbolen  $s, p, d, f, \dots$  der Bahndrehimpulsquantenzahlen  $l_i$  der einzelnen Elektronen zu unterscheiden.
2. Die Zahl  $k$  der Feinstrukturkomponenten, also die Zahl der möglichen Werte von  $J$ , ist  $2S + 1$  bzw.  $2L + 1$ , je nachdem welche der beiden Zahlen kleiner ist. Falls  $L < S$  existieren also nur  $2L + 1$  Werte von  $J$  statt  $2S + 1$ . Trotzdem wird hier zur Kennzeichnung des Zustandes weiterhin  $2S + 1$  verwendet. Dies tun wir deshalb, um eine Aussage über  $S$  in der spektroskopischen Notation machen zu können. Die Zahl  $2S + 1$  bezeichnen wir als *Multiplizität* und setzen sie als Hochzahl dem Buchstabensymbol der Gesamtbahndrehimpulsquantenzahl voraus. Einen Zustand mit Multiplizität 1 bezeichnen wir als *Singulett*, mit 2 als *Dublett*, mit 3 als *Triplet*, mit 4 als *Quartett*, usw. Falls  $L < S$  sprechen wir von einer nicht *vollständig entwickelten Multiplizität*, da jetzt statt  $2S + 1$  nur noch  $2L + 1$  Werte für  $J$  möglich sind.
3. Schließlich benötigen wir zur Charakterisierung des Zustandes die Quantenzahl  $J$  des Gesamtdrehimpulses. Man schreibt den Wert von  $J$  als Index rechts unter das Buchstabensymbol des Gesamtbahndrehimpulses.

Insgesamt ergibt sich damit folgende spektroskopische Notation:

$${}^{2S+1}L_J \quad L = S, P, D, F, \dots \quad (7.3.8)$$

Es sei hier nochmals darauf hingewiesen, dass diese Notation natürlich L-S-Kopplung voraussetzt.

Elektronen-konfiguration	Drehimpulsquantenzahlen			Spektroskopische Symbole
	L	S	J	
s	0	1/2	1/2	$^2S_{1/2}$
s <sup>2</sup>	0	0	0	$^1S_0$
	0	1	1	$^3S_1$
sp	1	0	1	$^1P_1$
	1	1	0,1,2	$^3P_0$ $^3P_1$ $^3P_2$
p <sup>2</sup>	0	0	0	$^1S_0$
	1	1	0,1,2	$^3P_0$ $^3P_1$ $^3P_2$
	2	0	2	$^1D_2$
	0	1	1	$^3S_1$
	1	0	1	$^1P_1$
	2	1	1,2,3	$^3D_{1,2,3}$

Tabelle 7.1: Mögliche Gesamtdrehimpulse und spektroskopische Symbole für verschiedene Elektronenkonfigurationen. Die rot markierten Terme sind aufgrund des Pauli-Prinzips für  $n_1 = n_2$  verboten.

### 7.3.4 Beispiele für Drehimpulskopplungen und Termschemata

In Tabelle 7.1 sind Kopplungsmöglichkeiten der Drehimpulse für einige einfache Fälle dargestellt. Es ist wichtig festzuhalten, dass einige Zustände für gleiche Hauptquantenzahl ( $n_1 = n_2$ ) der beiden Elektronen in Tabelle 7.1 aufgrund des Pauli-Prinzips verboten sind. So ist z.B. der  $^1P_1$ -Zustand der  $p^2$  Elektronenkonfiguration nicht erlaubt. Da die Spins einen Singulett-Zustand ( $S = 0$ ) mit antisymmetrischer Wellenfunktion bilden, muss die Ortsfunktion symmetrisch gegen Vertauschung der beiden Elektronen sein. Für  $m_{l_1} = 1$  und  $m_{l_2} = 0$  kann es aber keine symmetrische Wellenfunktion geben. Wir erkennen dies sofort daran, dass für  $S = 0$  wegen  $J = 1$  der Bahndrehimpuls der Gesamtwellenfunktion  $L = 1$  sein muss. Die Ortsfunktion für  $L = 1$  ist aber antisymmetrisch. Ebenso ist der  $^3S_1$ -Zustand der  $p^2$  Elektronenkonfiguration nicht erlaubt. Da die Spins einen Triplett-Zustand ( $S = 1$ ) mit symmetrischer Wellenfunktion bilden, muss die Ortsfunktion antisymmetrisch gegen Vertauschung der beiden Elektronen sein. Für  $m_{l_1} = m_{l_2} = 0$  kann es aber keine antisymmetrische Wellenfunktion geben. Wir erkennen dies wiederum sofort daran, dass für  $S = 1$  wegen  $J = 1$  der Bahndrehimpuls der Gesamtwellenfunktion  $L = 0$  sein muss. Die Ortsfunktion für  $L = 0$  ist aber symmetrisch.

Da  $-J \leq m_J \leq +J$  gibt es für die fünf erlaubten Terme  $^1S_0, ^3P_0, ^3P_1, ^3P_2, ^1D_2$  der  $p^2$  Konfiguration insgesamt 15 mögliche Zustände (siehe Tabelle 7.2).

In Abb. 7.7 sind als Beispiel die möglichen Atomterme der  $p^2$ -Elektronenkonfiguration gezeigt. Die durch das Pauli-Prinzip verbotenen Zustände sind wiederum rot markiert.

L	S	$m_{l1}$	$m_{l2}$	$m_{s1}$	$m_{s2}$	$M_S$	$M_J$	Term
0	0	0	0	+ 1/2	- 1/2	0	0	$^1S_0$
1	0	0	-1	+ 1/2	+ 1/2	+1	0	$^3P_0$
1	1	+1	-1	+ 1/2	+ 1/2	+1	+1	$^3P_1$
		+1	0	- 1/2	- 1/2	-1	0	
		+1	-1	- 1/2	- 1/2	-1	-1	
1	1	+1	0	+ 1/2	+ 1/2	+1	+2	$^3P_2$
		+1	-1	+ 1/2	+ 1/2	+1	+1	
		0	0	+ 1/2	- 1/2	0	0	
		+1	-1	- 1/2	- 1/2	-1	-1	
2	0	0	-1	+ 1/2	- 1/2	0	+2	$^1D_2$
		+1	-1	+ 1/2	- 1/2	0	+1	
		0	0	+ 1/2	- 1/2	0	0	
		0	-1	+ 1/2	- 1/2	0	-1	
		-1	-1	+ 1/2	- 1/2	0	-2	

Tabelle 7.2: Mögliche Zustände der Konfiguration  $np^2$  mit Quantenzahlen  $L, S, m_{l1}, m_{l2}, m_{s1}, m_{s2}, M_S = m_{s1} + m_{s2}$  und  $M_J = m_{l1} + m_{l2} + m_{s1} + m_{s2}$  für gleiche Hauptquantenzahlen  $n_1 = n_2$  der beiden  $p$ -Elektronen.

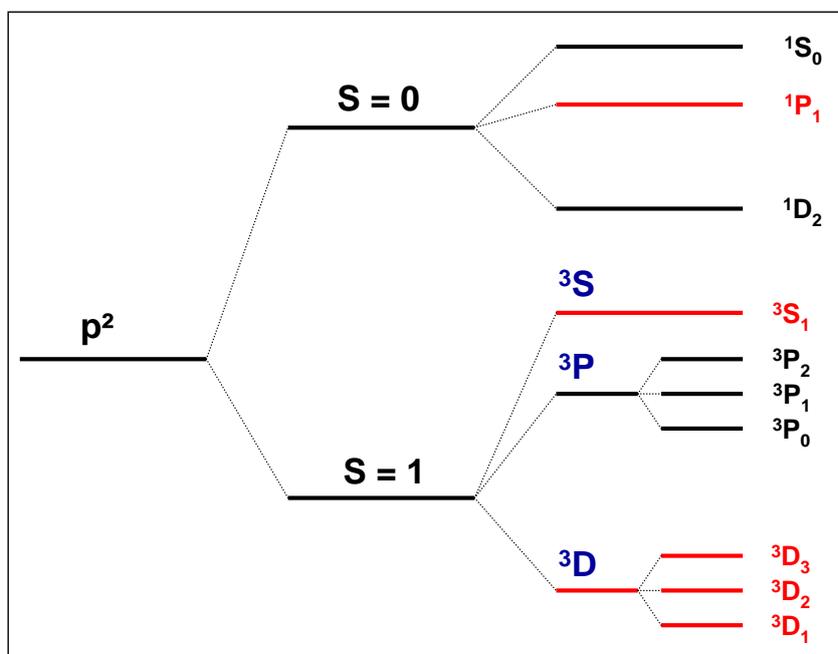


Abbildung 7.7: Mögliche Atomterme der  $p^2$ -Konfiguration. Die rot markierten Terme (gestrichelte Linien) sind aufgrund des Pauli-Prinzips verboten.

## 7.4 Der Grundzustand des Vielelektronenatoms – Hundsche Regeln

Wir haben gesehen, dass durch die Kopplung der Drehimpulse eine Vielzahl von möglichen Termen für eine bestimmte Elektronenkonfiguration möglich ist. Ein Beispiel für die  $p^2$ -Konfiguration wurde in Tabelle 7.1 gezeigt. Einer der vielen elektronischen Zustände muss der energetisch tiefste sein, den dann das Atom im Grundzustand einnimmt. Aus spektroskopischen Daten vieler Atome wurden von **Friedrich Hund** die folgenden Regeln für das Auffinden des Grundzustandsterms aufgestellt:

### Friedrich Hund (1896 - 1997) :

Friedrich Hund wurde 1896 in Karlsruhe geboren. Er studierte Mathematik, Physik und Geographie in Göttingen und Marburg und promovierte und habilitierte sich bei Born in Göttingen. Er war Privatdozent für theoretische Physik in Göttingen (1925) und wurde Professor in Rostock (1927). 1929 kam er nach Leipzig als enger Kollege Heisenbergs. Er war anschließend Professor in Jena (1946), Frankfurt (1951) und ab 1956 wieder in Göttingen. Insgesamt wurden mehr als 100 Schriften und Aufsätze von Hund veröffentlicht.

Friedrich Hund starb 1997 in Göttingen.



1. Für abgeschlossene Schalen und Unterschalen gilt:  $L = 0$ ,  $S = 0$  und somit auch  $J = 0$ .

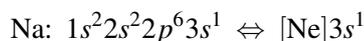
Bei geschlossenen Schalen sind alle Orbitale mit gleichem  $l$  aber unterschiedlichem  $m$  doppelt besetzt. Damit ist

$$M = \sum_{i=1}^{2l+1} m_i = \sum_{i=-m}^m i = 0 .$$

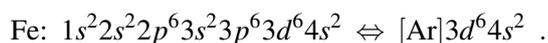
Andere  $M$  sind nicht zu verwirklichen. Daraus folgt wegen  $L = M_{\max}$  unmittelbar  $L = 0$ . Das analoge Argument gilt für  $S$ .

Die Überlagerung der Wellenfunktionen von geschlossenen Schalen führt auf eine kugelsymmetrische Ladungsverteilung. Die zugehörige spektroskopische Notation lautet:  $^1S_0$ . Wir haben es mit einem Singulett-Zustand zu tun, d.h. der Zustand besitzt wegen  $J = L$  keine Feinstruktur.

Diese Regel erlaubt es, in anderen Elektronenkonfigurationen sich auf die Elektronen außerhalb der abgeschlossenen Schalen zu beschränken, um die Werte für  $L$ ,  $S$  und  $J$  festzulegen. Man schreibt dann die Elektronenkonfiguration oft so, dass man nur die abgeschlossene Edelgaskonfiguration und die Konfiguration der offenen Schale angibt. Zum Beispiel:



oder



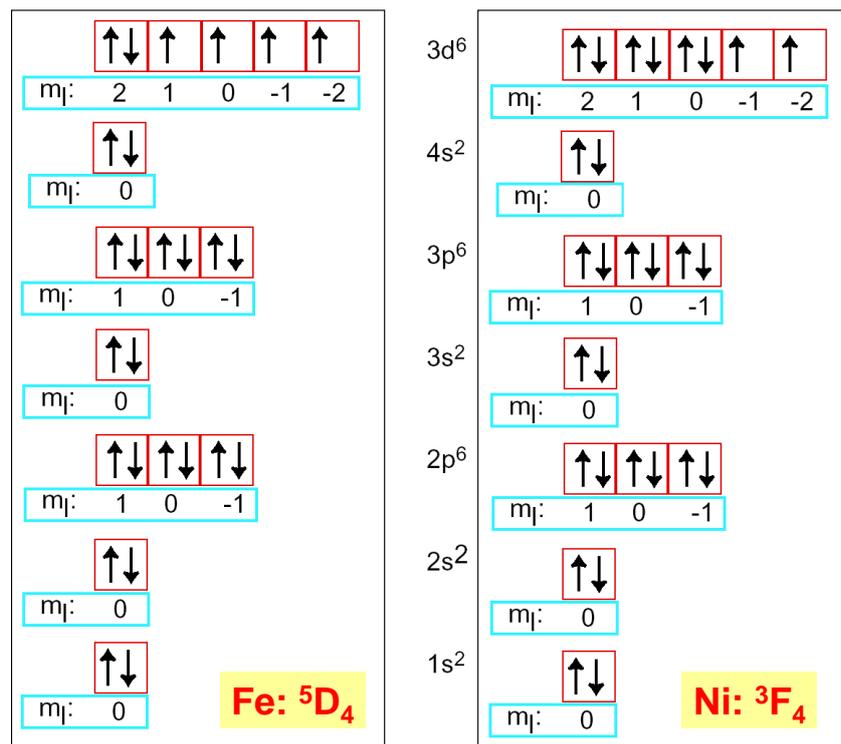


Abbildung 7.8: Grundzustand der Übergangsmetalle Eisen und Nickel entsprechend den Hund'schen Regeln.

2. In einer offenen  $s$ -,  $p$ -,  $d$ - oder  $f$ -Unterschale liegen die Zustände mit maximalen  $S$  energetisch am tiefsten.

Aufgrund dieser Regel werden zuerst alle mit dem Pauli-Prinzip verträglichen Ortsorbitale einfach besetzt, wodurch alle Spins parallel ausgerichtet werden können. Die zweite Hund'sche Regel wird verständlich, wenn man beachtet, dass bei Elektronen in unterschiedlichen Ortsorbitalen der mittlere Abstand maximiert und damit die Coulomb-Wechselwirkung minimiert wird. Die Multiplizität (Anzahl der verschiedenen mit  $S$  und  $L$  kompatiblen  $J$ -Werte) wird somit maximal. Da es zu  $S$  und  $L$  die möglichen  $J$ -Werte  $|L - S|, \dots, L + S$  gibt, haben wir es mit Multipletts zu tun, deren Dimension für  $S \leq L$  durch  $2S + 1$  und für  $S > L$  durch  $2L + 1$  festgelegt ist.

3. Für die Terme mit maximalen  $S$  liegen die Terme mit maximalen  $L$  am tiefsten.

Die zu einer Unterschale, d.h. zu einem  $l$  gehörenden  $m$ -Zustände werden also so aufgefüllt, dass die Elektronen mit Spin- $\uparrow$  zuerst in das Orbital  $m = l$ , dann in das Orbital  $m = l - 1$  usw. gesetzt werden. Sind alle Orbitale einfach besetzt, so wird die Prozedur mit dem komplementären Spinzustand (Spin- $\downarrow$ ) wiederholt.

Beispiel Kohlenstoff: Die  $1s$ - und  $2s$ -Unterschalen sind mit jeweils 2 Elektronen unterschiedlichen Spins besetzt. Die Schalen sind abgeschlossen und tragen weder Spin noch Bahndrehimpuls. Wir haben es mit der Elektronenkonfiguration des Berylliums zu tun. Es verbleiben zwei weitere Elektronen. Deren Spins sind parallel ausgerichtet und besetzen die  $p$ -Orbitale mit  $m = 1$  und  $m = 0$ . Dies ergibt einen Gesamtspin  $S = 1$  und Gesamtbahndrehimpuls  $L = 1$ .

4. Ist die  $s$ -,  $p$ -,  $d$ - oder  $f$ -Unterschale weniger als halb gefüllt, so bildet der Term mit  $J = |L - S|$  den Grundzustand, ist sie mehr als halb gefüllt, der Term mit  $J = L + S$ .

Beim Wasserstoffatom hatten wir gelernt, dass die Zustände mit dem kleinsten  $j$  energetisch am tiefsten lagen. Im klassischen Bild war dies eine Folge der Tatsache, dass für ein negativ geladenes

Teilchen das durch die Bahnbewegung erzeugte Magnetfeld so geartet ist, dass sich der Spin darin antiparallel zum Bahndrehimpuls ausrichten möchte. Das beim Wasserstoff festgestellte Verhalten finden wir auch bei Mehrelektronenatomen mit weniger als halbgefüllten Schalen wieder.

Dazu betrachten wir erneut den Kohlenstoff. Der Spin  $S = 1$  kann mit dem Bahndrehimpuls  $L = 1$  zu  $J = 2, 1, 0$  koppeln, was das Triplett  ${}^3P_2, {}^3P_1, {}^3P_0$  ergibt. Davon liegt, wie experimentell bestätigt wird, der  ${}^3P_0$ -Zustand energetisch am günstigsten (siehe Abb. 7.7).  $J$  wird also minimiert. Eine zu mehr als die Hälfte aufgefüllte Schale kann als gefüllte Schale mit positiven Löchern aufgefasst werden. Da für positive Teilchen die parallele Ausrichtung von Spin und Bahnmoment bevorzugt wird, liegen die Zustände mit maximalem  $J$  energetisch am günstigsten.

Beispiele für entsprechend den Hundschen Regeln abgeleiteten Elektronenkonfigurationen sind in Abb. 7.8 gezeigt.

## 7.5 Vertiefungsthema: Atomarer Magnetismus

Mit dem Drehimpulssystem ist ein atomares magnetisches Moment verbunden. Wie wir wissen, stimmt die Richtung des gesamten magnetischen Moments auf Grund der unterschiedlichen  $g$ -Faktoren von Bahndrehimpuls und Spin nicht mit der Richtung des Gesamtdrehimpulses  $\mathbf{J}$  überein. Für den Betrag des magnetischen Moments erhalten wir

$$|\mu_J| = -|g_J| \mu_B \sqrt{J(J+1)} \quad (7.5.1)$$

Die Projektion auf die Magnetfeldachse ist durch

$$\mu_{J,z} = -g_J \mu_B m_J \quad (7.5.2)$$

gegeben. Der atomare  $g_J$ -Faktor (Landé-Faktor) lautet bei **L-S**-Kopplung in völliger Analogie zum H-Atom (vergleiche (4.7.9))

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)} \quad (7.5.3)$$

Der einzige Unterschied besteht darin, dass  $L$  und  $S$  jetzt der Gesamtdrehimpuls und -spin aller Elektronen ist.

Atome mit abgeschlossenen Elektronenschalen sind diamagnetisch, da sie weder ein Spin- noch ein Bahnmoment besitzen. Prominente Beispiele sind die Edelgase. Aber auch Kohlenstoff besitzt wegen  $J = 0$  kein magnetisches Moment, d.h. Spin und Bahnmoment addieren sich zu Null. Beim Diamagnetismus kommt der zu  $B^2$  proportionale Kopplungsterm zum tragen (vergleiche (4.6.25)). Man kann sich das diamagnetische Verhalten so vorstellen, dass durch das Feld ein Wahrscheinlichkeitsstrom im Atom induziert wird. Dieser ist so geartet, dass er das äußere Feld abschirmt. Das damit verbundene magnetische Moment steht antiparallel zu  $\mathbf{B}$ . Da das Moment selbst zu  $B$  proportional ist, erhalten wir eine  $B^2$ -abhängige Kopplung.

Typische Vertreter von paramagnetischen Atomen sind die Übergangsmetalle. In diesem Fall richten sich die schon vorhandenen atomaren magnetischen Momente im äußeren Feld parallel aus.

## 7.6 Die Elektronenstruktur von Vielelektronenatomen

Mit den in den letzten Abschnitten abgeleiteten Kenntnissen zur Symmetrie der Zustandsfunktionen und zum Pauli-Verbot können wir nun den Elektronengrundzustand von Vielelektronensystemen aufbauen. Dabei müssen wir im Wesentlichen zwei Sachverhalte berücksichtigen:

- Wegen des Pauli-Prinzips darf ein Zustand mit den Quantenzahlen  $(n, l, m, m_s)$  nur einmal besetzt werden.
- Die Verteilung der Elektronen auf die verschiedenen Energiezustände  $(n, l, m, m_s)$  erfolgt so, dass die Gesamtenergie aller Elektronen für den Grundzustand jedes Atoms minimal ist.

Es zeigt sich, dass die Elektronenstruktur aller Atome nach diesen beiden Kriterien erklärt werden kann. Insbesondere lässt sich die Anordnung der chemischen Elemente in Spalten und Reihen des *Periodensystems der Elemente*, die ursprünglich aufgrund der chemischen Eigenschaften der Elemente vorgenommen wurde, auf die Struktur der Elektronenhülle zurückführen.

Die energetische Abfolge der Besetzung der verschiedenen Energiezustände  $E_{n,l}$  hängt glücklicherweise nicht stark von der exakten Form des Zentralpotentials  $V_z$  ab. Sie ist durch die Folge

$$1s \rightarrow 2s \rightarrow 2p \rightarrow 3s \rightarrow 3p \rightarrow [4s, 3d] \rightarrow 4p \rightarrow [5s, 4d] \rightarrow 5p \\ \rightarrow [6s, 4f, 5d] \rightarrow 6p \rightarrow [7s, 5f, 6d] \quad (7.6.1)$$

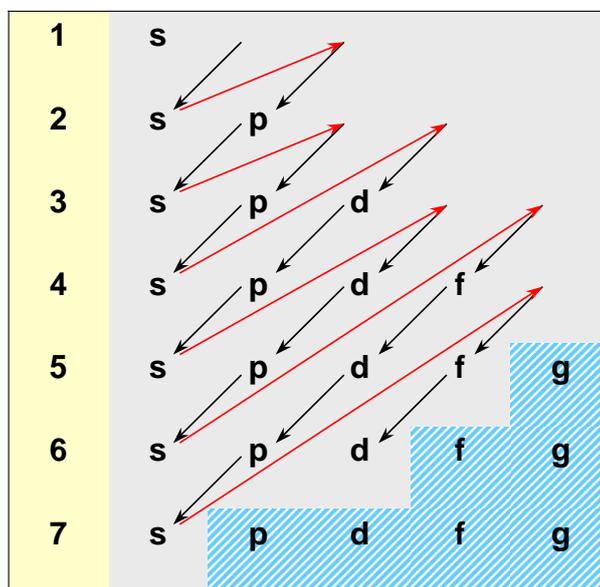


Abbildung 7.9: Graphisches Merkverfahren zur energetischen Abfolge der Einteilchenniveaus. Die Zahlen geben die Schale an, die Buchstaben die zu jeder Schale gehörigen Unterschalen. Die schraffiert hinterlegten Niveaus werden im Grundzustand der stabilen Atome nicht mehr besetzt.

gegeben (siehe hierzu auch auch Abb. 7.9). Die eckigen Klammern in (7.6.1) deuten an, dass die entsprechenden Einteilchenenergien sehr nahe beieinander liegen und es deshalb dort zu Variationen in der energetischen Reihenfolge abhängig von der jeweiligen Kernladungszahl  $Z$  kommen kann. Für ein reines Coulomb-Potenzial liegt der  $4s$ -Zustand oberhalb des  $3d$ -Zustandes. Bei den meisten Atomen ist

die Reihenfolge jedoch umgedreht. Auf analoge Weise erhalten wir die Konfigurationen der angeregten Zustände, indem wir einzelne Elektronen, bzw. ganze Gruppen von Atomen in energetisch höher liegende Niveaus anheben. Auch dabei ist das Pauli-Prinzip zu beachten.

### 7.6.1 Schalen und Unterschalen

Elektronische Zustände mit gleichen Hauptquantenzahlen  $n$  werden als *Schalen*, solche mit gleichen Haupt- und Bahndrehimpulszahlen  $(n, l)$  als *Unterschalen* bezeichnet. Die radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Elektrons wird durch  $r^2 |R_{n,l}(r)|^2$  gegeben und damit durch die Hauptquantenzahl  $n$  und die Bahndrehimpulsquantenzahl  $l$  (siehe Abschnitt 3.3.7). Wir haben in Abschnitt 3.3.6 ferner gesehen, dass es zu jedem Wert von  $l$  genau  $(2l + 1)$  Wellenfunktionen  $Y_l^m$  mit verschiedenen Quantenzahlen  $m$ , d.h. mit verschiedener Winkelverteilung gibt. Da  $0 \leq l \leq n - 1$ , gibt es für eine Hauptquantenzahl  $n$  genau

$$h = \sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = n^2 \quad (7.6.2)$$

verschiedene Zustände, die durch die Wellenfunktionen  $\Psi_{n,l,m}$  beschrieben werden. Berücksichtigt man noch die Spinquantenzahl  $m_s = \pm 1/2$ , so können diese Zustände mit insgesamt

$$h = 2 \cdot \sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = 2 \cdot n^2 \quad (7.6.3)$$

Elektronen besetzt werden.

Die gesamte zeitlich gemittelte Ladungsdichteverteilung

$$e|\Psi_n|^2 = e \sum_l \sum_m |\Psi_{n,l,m}|^2 = C \cdot 2n^2 \cdot e \sum_l |R_{n,l}(r)|^2 \quad (7.6.4)$$

aller  $2n^2$  Elektronen mit gleicher Hauptquantenzahl  $n$  erhalten wir durch Summation über alle zugelassenen Werte von  $l$  und  $m$ . Die so erhaltene Ladungsverteilung ist kugelsymmetrisch, da die Summe über alle Kugelflächenfunktionen  $Y_l^m$  bei festem  $n$  eine kugelsymmetrische Verteilung ergibt. Die Ladungsverteilungen  $e|\Psi_n|^2$  haben Maxima bei bestimmten Werten des Abstandes  $r_n$  vom Kern, die von der Hauptquantenzahl abhängen (siehe Abb. 7.10). Wir nennen die kugelsymmetrischen Ladungsverteilungen bei gegebener Hauptquantenzahl *Elektronenschalen* und benennen sie mit Buchstaben:

$n = 1$ :	K-Schale
$n = 2$ :	L-Schale
$n = 3$ :	M-Schale
$n = 4$ :	N-Schale
$n = 5$ :	O-Schale

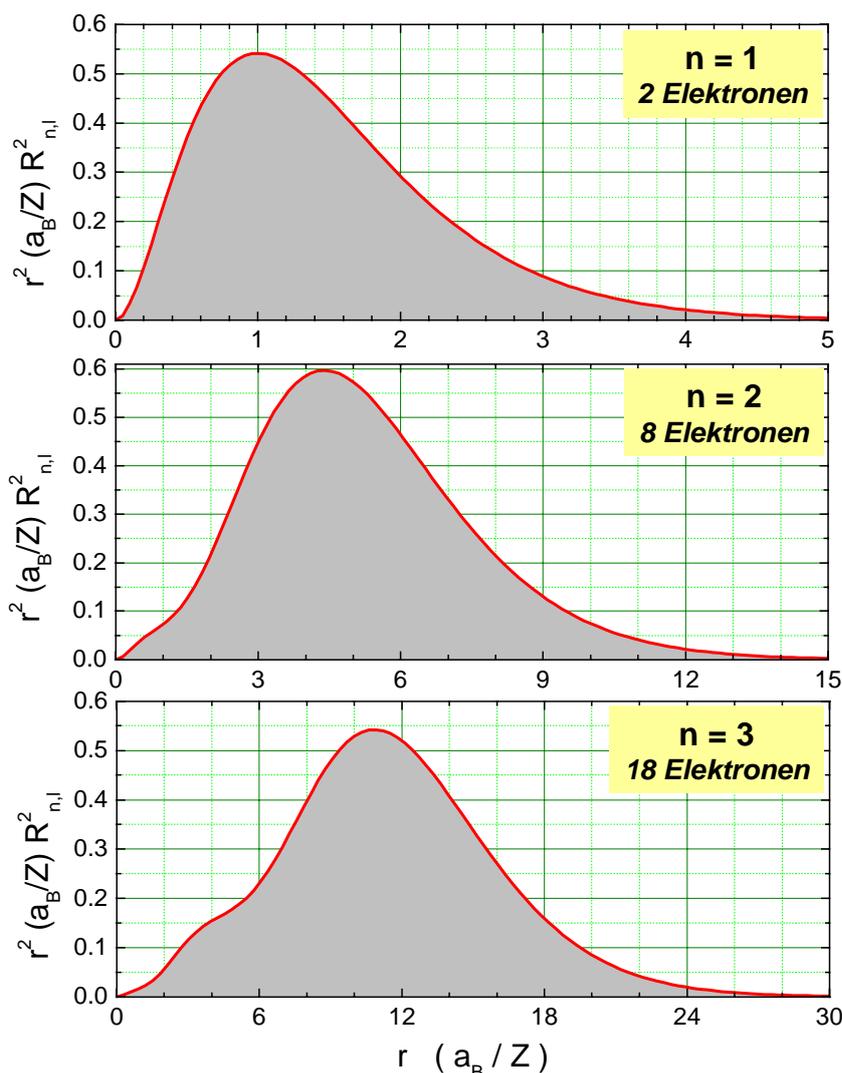


Abbildung 7.10: Radialverteilung der Elektronendichte bei voll besetzten Schalen. Man beachte, dass die Längeneinheit  $a_B/Z$  ist. Für  $n = 1$  wurde die Kernladungszahl  $Z = 2$  (He), für  $n = 2$  die Kernladungszahl  $Z = 10$  (Ne) und für  $n = 3$  die Kernladungszahl  $Z = 28$  gewählt. (Für  $Z = 28$  gibt es kein physikalisches Analogon, da die  $4s$ -Schale mit  $^{19}\text{K}$  und  $^{20}\text{Ca}$  vor der  $3d$ -Schale gefüllt wird, welche mit  $^{21}\text{Sc}$  beginnt und mit  $^{30}\text{Zn}$  endet.

Aufgrund des Pauli-Prinzips kann deshalb jede Schale nur  $2n^2$  Elektronen aufnehmen (siehe hierzu Tabelle 7.3), d.h. jede Schale besitzt  $2n^2$  Zustände  $(n, l, m, m_s)$ , die zum Teil auch energetisch entartet sein können. So sind z.B. alle  $2 \cdot (2l + 1)$  Zustände mit verschiedenem  $m$  ohne äußeres Magnetfeld entartet.

Da die radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeit von der Bahndrehimpulsquantenzahl  $l$  abhängt, nennt man die Anordnung aller Elektronen mit gleichen Quantenzahlen  $(n, l)$  ein *Unterschale*. Zu jeder Hauptquantenzahl  $n$  gibt es  $n$  verschiedene Werte von  $l$  ( $0 \leq l \leq n - 1$ ) und damit  $n$  Unterschalen. Die Unterschalen werden mit kleinen Buchstaben  $s, p, d, f, \dots$  bezeichnet.

Die Elektronenverteilung von aus Wasserstoffwellenfunktionen aufgebauten Schalen sind in Abb. 7.10 gezeigt. Wie zu erwarten, nimmt der mittlere Radius, bei dem das Maximum der radialen Aufenthaltswahrscheinlichkeit beobachtet wird, mit steigendem  $n$  zu. Da die intrinsische Längenskala aber, wie bereits diskutiert wurde, durch  $a_B/Z$  gegeben ist (der Radius in Abb. 7.10 ist in Einheiten von  $a_B/Z$  angegeben), wird dieser Zuwachs schnell durch die größere Coulomb-Anziehung zum Kern kompensiert. Diese ist aber wiederum durch die Restelektronen abgeschirmt, so dass präzise Aussagen über die Aus-

Schale	K	L	M	N	O
Maximale Elektronenzahl in der Schale	2	8	18	32	50
Elektronenzahl in den Unterschalen	1s 2	2s 2p 2 6	3s 3p 3d 2 6 10	4s 4p 4d 4f 2 6 10 14	5s 5p 5d 5f 5g 2 6 10 14 18
Gesamtzahl aller Elektronen bis zur gefüllten Schale	2	10	28	60	110

Tabelle 7.3: Elektronenzahlen im Schalenmodell.

dehnung der Orbitale schwierig sind. Generell weichen die Atomradien aller Elemente aber erstaunlich wenig voneinander ab. Würde man die Elektronendichte in Abb. 7.10 in absoluten Einheiten des Radius auftragen, so würden die Maxima der drei Verteilungen für  $n = 1, 2$  und  $3$  in etwa zusammenfallen. Eine Ausnahme bilden die Alkalimetalle, wie weiter unten noch diskutiert wird.

### 7.6.2 Aufbau der Atomhülle mit zunehmender Kernladungszahl

Das Auffüllen der Elektronenschalen nach dem Pauli-Prinzip und dem Prinzip der minimalen Grundzustandsenergie wird in Abb. 7.11 veranschaulicht, wo die Elektronenkonfigurationen der Grundzustände für die zehn leichtesten Atome dargestellt sind. Dabei steht  $\uparrow$  für  $m_s = +1/2$  und  $\downarrow$  für  $m_s = -1/2$ . Zunächst gibt es für  $n = 1$  nur zwei  $1s$ -Zustände zu besetzen. Die entsprechenden Atome sind  ${}^1_1\text{H}$  und  ${}^4_2\text{He}$ . Im Allgemeinen benutzt man für die Charakterisierung der *Elektronenkonfiguration* folgende Schreibweise:

$$[n \text{ als Zahl}] [l \text{ als Buchstabe}]^{\text{Zahl der Elektronen}} \quad (7.6.5)$$

also z.B.  $1s^2$  für He oder  $1s^2 2s^2 2p^2$  für Kohlenstoff.

Will man jenseits von Helium ein drittes Elektron einbringen, so ist für dieses Elektron in der K-Schale kein Platz mehr vorhanden. Man muss deshalb zu einem  $n = 2$  Zustand übergehen. Zunächst werden in der L-Schale die  $2s$ -Zustände besetzt mit den möglichen Quantenzahlen  $n = 2, l = 0, m = 0, m_s = \pm 1/2$ . Der Grundzustand des Li ist deshalb  $2^2S_{1/2}$  (zur spektroskopischen Notation der Zustände siehe (7.3.8) in Abschnitt 7.3.3) und die Elektronenkonfiguration ist  $1s^2 2s^1$ . Das vierte Elektron beim Be kann noch

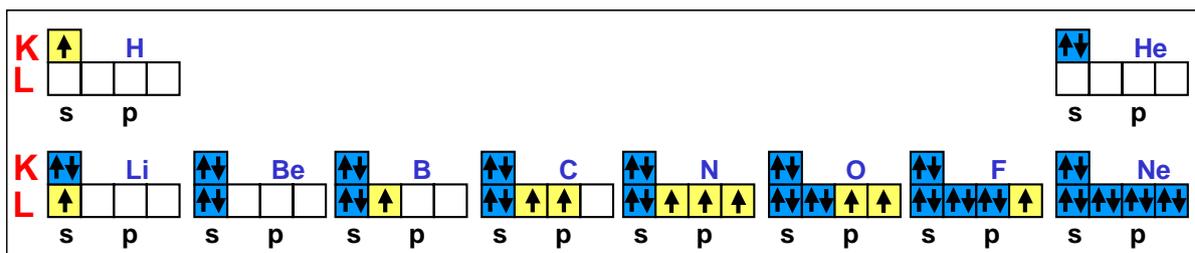


Abbildung 7.11: Darstellung der Elektronenkonfigurationen für die zehn leichtesten Elemente. Vollbesetzte Zustände sind blau, halbbesetzte sind gelb hinterlegt.

Schale			K				L			M			N				
Z	Element		1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s				4s	4p	4d	5s	5p
1	H	Wasserstoff	1														
2	He	Helium	2														
3	Li	Lithium	2	1													
4	Be	Beryllium	2	2													
5	B	Bor	2	2	1												
6	C	Kohlenstoff	2	2	2												
7	N	Stickstoff	2	2	3												
8	O	Sauerstoff	2	2	4												
9	F	Fluor	2	2	5												
10	Ne	Neon	2	2	6												
11	Na	Natrium	2	2	6	1											
12	Mg	Magnesium	2	2	6	2											
13	Al	Aluminium	2	2	6	2	1										
14	Si	Silizium	2	2	6	2	2										
15	P	Phosphor	2	2	6	2	3										
16	S	Schwefel	2	2	6	2	4										
17	Cl	Chlor	2	2	6	2	5										
18	Ar	Argon	2	2	6	2	6										
19	K	Kalium	2	2	6	2	6		1								
20	Ca	Calcium	2	2	6	2	6		2								
21	Sc	Scandium	2	2	6	2	6	1	2								
22	Ti	Titan	2	2	6	2	6	2	2								
23	V	Vanadium	2	2	6	2	6	3	2								
24	Cr	Chrom	2	2	6	2	6	5	1								
25	Mn	Mangan	2	2	6	2	6	5	2								
26	Fe	Eisen	2	2	6	2	6	6	2								
27	Co	Kobalt	2	2	6	2	6	7	2								
28	Ni	Nickel	2	2	6	2	6	8	2								
29	Cu	Kupfer	2	2	6	2	6	10	1								
30	Zn	Zink	2	2	6	2	6	10	2								
31	Ga	Gallium	2	2	6	2	6	10	2	1							
32	Ge	Germanium	2	2	6	2	6	10	2	2							
33	Ar	Arsen	2	2	6	2	6	10	2	3							
34	Se	Selen	2	2	6	2	6	10	2	4							
35	Br	Brom	2	2	6	2	6	10	2	5							
36	Kr	Krypton	2	2	6	2	6	10	2	6							
37	Rb	Rubidium	2	2	6	2	6	10	2	6						1	
38	Sr	Strontium	2	2	6	2	6	10	2	6						2	
39	Y	Yttrium	2	2	6	2	6	10	2	6	1					2	
40	Zr	Zirkonium	2	2	6	2	6	10	2	6	2					2	
41	Nb	Niob	2	2	6	2	6	10	2	6	4					1	
42	Mo	Molybdän	2	2	6	2	6	10	2	6	5					1	
43	Tc	Technetium	2	2	6	2	6	10	2	6	6					1	
44	Ru	Ruthenium	2	2	6	2	6	10	2	6	7					1	
45	Rh	Rhodium	2	2	6	2	6	10	2	6	8					1	
46	Pd	Palladium	2	2	6	2	6	10	2	6	10						
47	Ag	Silber	2	2	6	2	6	10	2	6	10	1					
48	Cd	Cadmium	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2					
49	In	Indium	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	1				
50	Sn	Zinn	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	2				
51	Sb	Antimon	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	3				
52	Te	Tellur	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	4				
53	I	Iod	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	5				
54	Xe	Xenon	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	6				

Tabelle 7.4: Elektronenanzordnung der Elemente im Grundzustand:  $Z = 1$  bis  $Z = 54$ .

den Zustand ( $n = 2, l = 0, m = 0$ ) besetzen, wenn sich seine Spinquantenzahl von derjenigen des dritten Elektrons unterscheidet. Der Grundzustand des Be ist damit  $2^1S_0$  und die Elektronenkonfiguration ist  $1s^2 2s^2$ .

Beim Boratom mit  $Z = 5$  ist der Zustand ( $n = 2, l = 0$ ) bereits gefüllt. Das fünfte Elektron muss deshalb in die  $2p$ -Unterschale ( $n = 2, l = 1$ ). Sein Grundzustand ist deshalb  $2^2P_{1/2}$  und die Elektronenkonfiguration lautet  $1s^2 2s^2 2p^1$ . Die nächsten Elemente, Kohlenstoff und Stickstoff können ihre zusätzlichen Elektronen noch in die  $2p$ -Unterschale ( $n = 2, l = 1, m = 0, \pm 1$ ) unterbringen. Hierbei tritt eine Besonderheit auf. Zunächst werden nämlich drei Elektronen mit  $m_s = +1/2$  in die  $2p$ -Unterschale eingebracht. Es findet also keine Spinabsättigung in Paaren statt. Die Ursache dafür ist ähnlich wie beim Singulett- und Triplett-Zustand des He-Atoms (siehe Abschnitt 7.7.1). Der Zustand mit größerem Gesamtspin besitzt eine niedrigere Gesamtenergie als die Zustände mit antiparallelem Spins. Dies liegt daran, dass zwei Elektronen mit parallelem Spin einen größeren mittleren Abstand  $r_{12}$  und damit eine geringere Coulomb-Abstoßungsenergie besitzen. Dieser Sachverhalt ist Teil der *Hundschen Regeln* (siehe Abschnitt 7.4).

Beim Neon ist die gesamte L-Schale besetzt. Der Gesamtdrehimpuls ist  $\mathbf{L} = \sum \mathbf{l}_i = 0$  und der Gesamtspin  $\mathbf{S} = \sum \mathbf{s}_i = 0$ . Die resultierende Ladungsverteilung ist im zeitlichen Mittel kugelsymmetrisch.

Vom Natrium mit  $Z = 11$  beginnt das Auffüllen der M-Schale mit  $n = 3$ . Zunächst wird beim Natrium und Magnesium die  $3s$ -Unterschale ( $n = 3, l = 0$ ) aufgefüllt. Es folgt dann vom Al mit  $Z = 13$  bis zum

Schale		N	O				P	Schale		N	O					P			Q
Z	Element	4f	5s	5p	5d	5f	6s	Z	Element	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	7s	
55	Cs Cäsium		2	6			1	80	Hg Quecksilber	14	2	6	10		2				
56	Ba Barium		2	6			2	81	Tl Thallium	14	2	6	10		2	1			
57	La Lanthan		2	6	1		2	82	Pb Blei	14	2	6	10		2	2			
58	Ce Cer	2	2	6			2	83	Bi Bismut	14	2	6	10		2	3			
59	Pr Praseodym	3	2	6			2	84	Po Polonium	14	2	6	10		2	4			
60	Nd Neodym	4	2	6			2	85	At Astat	14	2	6	10		2	5			
61	Pm Promethium	5	2	6			2	86	Rn Radon	14	2	6	10		2	6			
62	Sm Samarium	6	2	6			2	87	Fr Francium	14	2	6	10		2	6		1	
63	Eu Europium	7	2	6			2	88	Ra Radium	14	2	6	10		2	6		2	
64	Gd Gadolinium	7	2	6	1		2	89	Ac Actinium	14	2	6	10		2	6	1	2	
65	Tb Terbium	9	2	6			2	90	Th Thorium	14	2	6	10		2	6	2	2	
66	Dy Dysprosium	10	2	6			2	91	Pa Protactinium	14	2	6	10	2	2	6	1	2	
67	Ho Holmium	11	2	6			2	92	U Uran	14	2	6	10	3	2	6	1	2	
68	Er Erbium	12	2	6			2	93	Np Neptunium	14	2	6	10	5	2	6		2	
69	Tm Thulium	13	2	6			2	94	Pu Plutonium	14	2	6	10	6	2	6		2	
70	Yb Ytterbium	14	2	6			2	95	Am Americium	14	2	6	10	7	2	6		2	
71	Lu Lutetium	14	2	6	1		2	96	Cm Curium	14	2	6	10	7	2	6	1	2	
72	Hf Hafnium	14	2	6	2		2	97	Bk Berkelium	14	2	6	10	8	2	6	1	2	
73	Ta Tantal	14	2	6	3		2	98	Cf Californium	14	2	6	10	10	2	6		2	
74	W Wolfram	14	2	6	4		2	99	Es Einsteinium	14	2	6	10	11	2	6		2	
75	Re Rhenium	14	2	6	5		2	100	Fm Fermium	14	2	6	10	12	2	6		2	
76	Os Osmium	14	2	6	6		2	101	Md Mendeleevium	14	2	6	10	13	2	6		2	
77	Ir Iridium	14	2	6	7		2	102	No Nobelium	14	2	6	10	14	2	6		2	
78	Pt Platin	14	2	6	9		1	103	Lr Lawrencium	14	2	6	10	14	2	6	1	2	
79	Au Gold	14	2	6	10		1	104	Rf Rutherfordium	14	2	6	10	14	2	6	2	2	

Tabelle 7.5: Elektronenanzordnung der Elemente im Grundzustand:  $Z = 55$  bis  $Z = 104$ . Die  $K, L$  und  $M$ -Schale sowie die  $4s, 4p$  und  $4d$ -Unterschale sind vollständig gefüllt.

Argon mit  $Z = 18$  das Auffüllen der  $3p$ -Unterschale ( $n = 3, l = 1$ ). Beginnend mit Kalium ( $Z = 19$ ) müsste jetzt eigentlich die  $3d$ -Unterschale aufgefüllt werden. Dies ist allerdings nicht der Fall, sondern es folgt zunächst beim Kalium und Calcium die Besetzung der  $4s$ -Unterschale ( $n = 4, l = 0$ ). Erst mit dem nächsten Element, dem Scandium ( $Z = 21$ ) beginnt das Auffüllen der  $3d$ -Unterschale bis zum Zink ( $Z = 30$ ). Es gibt noch mehrere solcher Unregelmäßigkeiten beim Aufbau der Elektronenhülle der Atome (siehe Abb. 7.9). Ausführliche Computerrechnungen haben bestätigt, dass die in Tabelle 7.4 und 7.5 gezeigten Elektronenkonfigurationen immer einen Zustand minimaler Energie darstellen.

### Ionisierungsenergien und Atomvolumina

Wir wollen hier kurz auf die Ionisierungsenergien und die Volumina von Atomen eingehen, da diese die eben diskutierte Schalenstruktur der Elektronenhüllen der Atome klar belegen.

Die Atomvolumina zeigen eine typische Periodizität (siehe Abb. 7.12a). Immer dann, wenn beim Einbau eines weiteren Elektrons in die Elektronenhülle eine neue Schale angefangen wird (Li, Na, K, Rb, Cs) steigt das Atomvolumen sprunghaft an. Die gleiche Periodizität findet man in der Ionisierungsenergie (siehe Abb. 7.12b), wobei jetzt für Li, Na, K, Rb, Cs gerade Minima vorliegen. Die Ionisierungsenergie eines Atoms ist diejenige Energie, die man aufwenden muss, um das am schwächsten gebundene Elektron aus seinem Zustand  $(n, l, m)$  mit dem mittleren Radius  $\langle r \rangle = r_n$  ins Unendliche zu bringen. Das heißt, wir können die Ionisierungsenergie als

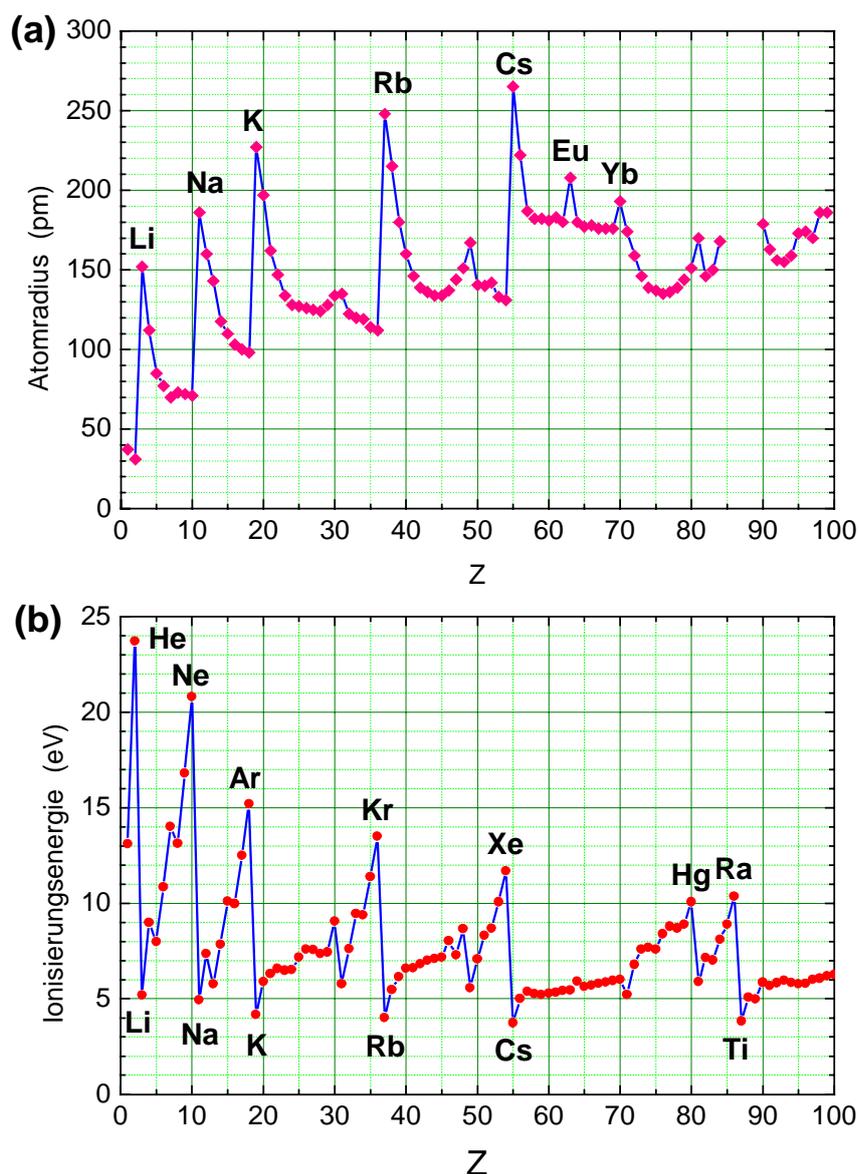


Abbildung 7.12: Atomradius (a) und Ionisierungsenergie (b) als Funktion der Kernladungszahl  $Z$ .

$$E_{\text{ion}} = \int_{r_n}^{\infty} \frac{Z_{\text{eff}} e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} dr \quad (7.6.6)$$

schreiben, wobei  $+eZ_{\text{eff}}$  die effektive, teilweise abgeschirmte Kernladung ist.

Abb. 7.12b zeigt, dass die Edelgase mit ihren abgeschlossenen Schalen die größte Ionisierungsenergie haben. Die Edelgase haben unter allen Elementen mit gleicher Anzahl von Schalen den kleinsten Wert von  $r_n$  und die größte effektive Kernladung und besitzen deshalb entsprechend (7.6.6) die größten Ionisierungsenergien. Die Alkaliatome besitzen dagegen die kleinsten Ionisierungsenergien. Dies liegt daran, dass bei diesen Atomen gerade mit dem Auffüllen einer neuen Schale begonnen wird. Zum Beispiel befindet sich das Na  $3s$ -Elektron (erstes Elektron in der M-Schale) im Mittel wesentlich weiter außen

als die Elektronen der abgeschlossenen Ne-Schale. Dies zeigt sich im sprunghaften Anstieg des Atomdurchmessers zwischen Ne und Na (siehe Abb. 7.12a). Das sich weiter außen befindende  $3s$ -Elektron sieht außerdem ein von der verbleibenden Ne-Edelgaskonfiguration gut abgeschirmtes Kernpotenzial. Das heißt, es liegt ein großes  $r_n$  und ein kleines  $Z_{\text{eff}}$  vor, was insgesamt in eine kleinen Ionisierungsenergie resultiert.<sup>12</sup>

## Übergangselemente

Wir haben bereits gesehen, dass beim Aufbau der Elektronenhülle einige Unregelmäßigkeiten auftreten. So wird z.B. bei  $Z = 18$ , obwohl in der M-Schale noch die  $3d$ -Unterschale leer ist, mit dem Auffüllen der  $4s$ -Unterschale begonnen. Dieses verfrühte Auffüllen der  $4s$ -Unterschale bedeutet, dass es energetisch günstiger ist, das nächste Elektron in die  $4s$ - statt in die  $3d$ -Unterschale einzubauen. Diese Abweichungen vom einfachen Aufbauprinzip der Elektronenhülle haben ihre Ursache in der Elektron-Elektron-Wechselwirkung. Zustände mit kleinerem  $l$  tauchen stärker in die Elektronenhülle ein (siehe Abb. 7.3 und Diskussion zur Aufhebung der  $l$ -Entartung) und sehen dadurch eine weniger abgeschirmte Kernladung. Dies führt zu einer größeren Bindungsenergie und damit energetisch tieferliegenden Energieniveaus.

Bei  $Z = 36$  (Krypton) liegt wieder eine Abweichung vor. Nachdem die  $4s$ - und die  $4p$ -Unterschale bei Krypton gefüllt ist, wird beim Rb ( $Z = 37$ ) zuerst die  $5s$ -Unterschale aufgefüllt. Die  $4d$ -Unterschale wird dann erst zwischen  $Z = 39$  und  $48$  aufgefüllt. Dann folgt die  $5p$ -Unterschale und nicht die  $4f$ -Unterschale.

Bei  $Z = 54$  (Xenon) liegt wiederum eine Abweichung vor. Nachdem die  $5s$ - und die  $5p$ -Unterschale bei Xenon ganz gefüllt wurde, wird beim Cs ( $Z = 55$ ) und Ba ( $Z = 56$ ) zuerst die  $6s$ -Unterschale aufgefüllt. Dann erst folgt die  $4f$ - und  $5d$ -Unterschale zwischen  $Z = 57$  und  $80$  (Quecksilber) und anschließend die  $6p$ -Unterschale.

Bei  $Z = 86$  (Radon) liegt die nächste Abweichung vor. Nachdem die  $6s$ - und die  $6p$ -Unterschale ganz gefüllt sind, wird beim Francium ( $Z = 87$ ) und Radium ( $Z = 88$ ) zuerst die  $7s$ -Unterschale aufgefüllt. Dann erst folgen die  $5f$ - und  $6d$ -Unterschale.

Interessant ist, dass der Radius der Unterschalen offenbar in etwa proportional zur Hauptquantenzahl  $n$  leicht anwächst. Das bedeutet, dass z.B. bei dem nachträglichen Einbau der Elektronen in die  $3d$ -,  $4d$ -,  $5d$ -,  $4f$ - und  $5f$ -Schale offenbar Zustände besetzt werden, die eine geringere radiale Ausdehnung besitzen als die bereits vorab besetzten  $s$  und  $p$ -Unterschalen mit höherem  $n$ . Man spricht deshalb hier von inneren Schalen:

$$\text{innere Unterschalen: } 3d, 4d, 5d, 4f, 5f \quad (7.6.7)$$

Diejenigen Elemente, bei denen die inneren Unterschalen aufgefüllt werden, bezeichnet man als *Übergangselemente*. Sie zeichnen sich durch spezielle chemische und magnetische Eigenschaften aus.

<sup>12</sup>Genaue Daten zu den Atomeigenschaften können gefunden werden in:  
J. Emsley, *The Elements*, Oxford University Press, Oxford (1996).  
C. C. Li, T. A. Carlson (eds.), *Atomic Data 1-3*, Academic Press, New York (1973).

### 7.6.3 Das Periodensystem der Elemente

Es war in der Chemie bereits seit längerem bekannt, dass die Elemente eine gewisse Periodizität in ihren grundlegenden chemischen Eigenschaften besitzen. Dies führte zur Aufstellung des *Periodensystems der Elemente* durch **Dimitrij Iwanowitsch Mendelejew** (1834-1907) und **Julius Lothar Meyer** (1830-1895). Sie hatten unabhängig voneinander alle damals bekannten chemischen Elemente nach steigenden Atomgewichten durchnummeriert und so in einer Tabelle in Zeilen und Spalten angeordnet, dass Elemente mit ähnlichen chemischen Eigenschaften untereinander stehen (siehe Abb, 7.13). Es ergaben sich sieben Zeilen (Perioden) und acht Spalten (Elementgruppen), wobei in jeder Gruppe alle chemisch ähnlichen Elemente zusammengefasst wurden. Die Alkali-Metalle bilden z.B. die erste Gruppe, die Erdalkali-Metalle die zweite Gruppe, die Halogene die siebte und die Edelgase die achte Gruppe. In der sechsten Periode sind in der dritten Gruppe alle seltenen Erden von La bis Lu und in der siebten alle Aktiniden und Transurane von Th bis zu den künstlich erzeugten schweren Elementen mit einer Ordnungszahl bis zu 103 zusammengefasst.

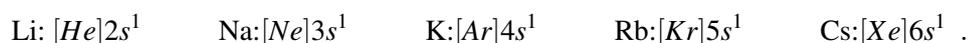
Auf unserer jetzigen Wissensbasis können wir das lange vor Kenntnis der Elektronenstruktur der Atomhülle aufgestellte Periodensystem einfach erklären:

- Die Ordnungszahl im Periodensystem entspricht der Kernladungszahl  $Z$ , d.h. der Zahl der Elektronen in der Atomhülle.
- Bei der  $n$ -ten Periode wird von links nach rechts die  $n$ -te Elektronenschale aufgefüllt.

Die im Periodensystem angegebenen Massenzahlen der einzelnen Elemente sind über die natürliche Isotopenverteilung gemittelte Werte und entsprechen deshalb keinen ganzen Zahlen (Zahl der Nukleonen im Kern). Nur bei Elementen mit nur einem Isotop liegt die Massenzahl nahe bei einer ganzen Zahl. Der geringe Unterschied wird durch den Massendefekt  $\Delta M = E_B/c^2$  der Kernbindungsenergie  $E_B$  bewirkt.

Wir wollen nun einige Besonderheiten des Periodensystems diskutieren:

- Die *Edelgase* in der achten Gruppe besitzen eine vollständig gefüllte  $p$ -Unterschale. Man nennt diese Konfiguration auch *Edelgaskonfiguration*. Wie Abb. 7.12b zeigt, weisen die Edelgase im Vergleich zu ihren Nachbarn mit kleinerem, bzw. größerem  $Z$  sehr hohe Ionisierungsenergien auf. Das heißt, es ist sehr schwer, Elektronen auszulösen. Die große Energie, die zum Auslösen eines Elektrons aus der gefüllten  $p$ -Unterschale notwendig ist, steht bei chemischen Reaktionen meist nicht zur Verfügung. Deshalb sind Edelgase chemisch inert, sie reagieren unter normalen Bedingungen nicht mit anderen Atomen.
- Ganz anders verhalten sich die *Alkali-Metalle* (Li, Na, K, Rb, Cs) in der ersten Gruppe. Sie haben nur ein einzelnes Elektron in der äußersten  $s$ -Schale. Die Elektronen der nicht vollständig besetzten Schalen nennt man auch *Valenzelektronen*. Die Elektronenkonfiguration der Alkalimetalle kann mit Hilfe der Edelgase wie folgt angegeben werden:



Nach Abb. 7.12b sind die Ionisierungsenergien von Alkalimetallen im Vergleich zu denen ihren Nachbarn sehr gering. Sie geben bereitwillig das einzelne Elektron in der  $s$ -Unterschale ab, was sie zu chemisch aktiven Substanzen macht.

### Periodensystem der Elemente

Periode	Hauptgruppen												Hauptgruppen					
	1 IA	2 IIA											13 IIIA	14 IVA	15 VA	16 VIA	17 VIIA	18 VIIIA
1	1 <u>H</u> 1.008																	2 <u>He</u> 4.003
2	3 <u>Li</u> 6.941	4 <u>Be</u> 9.012	Nebengruppen										5 <u>B</u> 10.81	6 <u>C</u> 12.01	7 <u>N</u> 14.01	8 <u>O</u> 16.00	9 <u>F</u> 19.00	10 <u>Ne</u> 20.18
3	11 <u>Na</u> 22.99	12 <u>Mg</u> 24.31	3 IIIB	4 IVB	5 VB	6 VIB	7 VIIB	8 VIII B	9 VIII B	10 VIII B	11 IB	12 IIB	13 <u>Al</u> 26.98	14 <u>Si</u> 28.09	15 <u>P</u> 30.97	16 <u>S</u> 32.07	17 <u>Cl</u> 35.45	18 <u>Ar</u> 39.95
4	19 <u>K</u> 39.10	20 <u>Ca</u> 40.08	21 <u>Sc</u> 44.96	22 <u>Ti</u> 47.88	23 <u>V</u> 50.94	24 <u>Cr</u> 52.00	25 <u>Mn</u> 54.94	26 <u>Fe</u> 55.85	27 <u>Co</u> 58.47	28 <u>Ni</u> 58.69	29 <u>Cu</u> 63.55	30 <u>Zn</u> 65.39	31 <u>Ga</u> 69.72	32 <u>Ge</u> 72.59	33 <u>As</u> 74.92	34 <u>Se</u> 78.96	35 <u>Br</u> 79.90	36 <u>Kr</u> 83.80
5	37 <u>Rb</u> 85.47	38 <u>Sr</u> 87.62	39 <u>Y</u> 88.91	40 <u>Zr</u> 91.22	41 <u>Nb</u> 92.91	42 <u>Mo</u> 95.94	43 <u>Tc</u> (98)	44 <u>Ru</u> 101.1	45 <u>Rh</u> 102.9	46 <u>Pd</u> 106.4	47 <u>Ag</u> 107.9	48 <u>Cd</u> 112.4	49 <u>In</u> 114.8	50 <u>Sn</u> 118.7	51 <u>Sb</u> 121.8	52 <u>Te</u> 127.6	53 <u>I</u> 126.9	54 <u>Xe</u> 131.3
6	55 <u>Cs</u> 132.9	56 <u>Ba</u> 137.3	57 <u>La</u> <sup>*</sup> 138.9	72 <u>Hf</u> 178.5	73 <u>Ta</u> 180.9	74 <u>W</u> 183.9	75 <u>Re</u> 186.2	76 <u>Os</u> 190.2	77 <u>Ir</u> 190.2	78 <u>Pt</u> 195.1	79 <u>Au</u> 197.0	80 <u>Hg</u> 200.5	81 <u>Tl</u> 204.4	82 <u>Pb</u> 207.2	83 <u>Bi</u> 209.0	84 <u>Po</u> (210)	85 <u>At</u> (210)	86 <u>Rn</u> (222)
7	87 <u>Fr</u> (223)	88 <u>Ra</u> (226)	89 <u>Ac</u> <sup>•</sup> (227)	104 <u>Rf</u> (257)	105 <u>Db</u> (260)	106 <u>Sg</u> (263)	107 <u>Bh</u> (262)	108 <u>Hs</u> (265)	109 <u>Mt</u> (266)	110 --- (0)	111 --- (0)	112 --- (0)	114 --- (0)	116 --- (0)	118 --- (0)			
			<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; display: inline-block;"> <span style="background-color: orange; width: 15px; height: 10px; display: inline-block; margin-right: 5px;"></span> künstlich erzeugt         </div>															
Lanthaniden <sup>*</sup>			58 <u>Ce</u> 140.1	59 <u>Pr</u> 140.9	60 <u>Nd</u> 144.2	61 <u>Pm</u> (147)	62 <u>Sm</u> 150.4	63 <u>Eu</u> 152.0	64 <u>Gd</u> 157.3	65 <u>Tb</u> 158.9	66 <u>Dy</u> 162.5	67 <u>Ho</u> 164.9	68 <u>Er</u> 167.3	69 <u>Tm</u> 168.9	70 <u>Yb</u> 173.0	71 <u>Lu</u> 175.0		
Actiniden <sup>•</sup>			90 <u>Th</u> 232.0	91 <u>Pa</u> (231)	92 <u>U</u> (238)	93 <u>Np</u> (237)	94 <u>Pu</u> (242)	95 <u>Am</u> (243)	96 <u>Cm</u> (247)	97 <u>Bk</u> (247)	98 <u>Cf</u> (249)	99 <u>Es</u> (254)	100 <u>Fm</u> (253)	101 <u>Md</u> (256)	102 <u>No</u> (254)	103 <u>Lr</u> (257)		

Abbildung 7.13: Periodensystem der Elemente mit ihren Kernladungszahlen (über Elementbezeichnung) und mittleren Massenzahlen gemittelt über die natürliche Isotopenverteilung (unter Elementbezeichnung). Die römischen Zahlen IA bis VIIIA bezeichnen die Hauptgruppen. Die Zahlen IB bis VIIB bezeichnen die Nebengruppen.

- Die *Halogene* (F, Cl, Br, J) der siebten Gruppe haben alle noch einen freien Platz in der äußersten Schale. Sie verhalten sich chemisch alle ähnlich und verbinden sich gerne mit den Alkalimetallen. Der Energiegewinn durch den Einbau des fehlenden Elektrons ist größer als der Energieaufwand, der zum Herauslösen des einzelnen Elektrons aus der Hülle des Alkaliatoms erforderlich ist. Die Alkali-Halogen-Moleküle bilden deshalb eine so genannte Ionenbindung ( $\text{Na} + \text{Cl} \rightarrow \text{Na}^+ \text{Cl}^-$ ).
- Die *d-Übergangselemente* haben nicht abgeschlossenen *d*-Unterschalen (z.B. 3*d*-Übergangsmetalle von Sc bis Zn). Bei diesen Elementen überlappen allerdings die *s* und die *d*-Zustände noch genügend stark, um eine gewisse Teilnahme der *d*-Elektronen an der chemischen Bindung zu ermöglichen. Ihre chemischen Eigenschaften unterscheiden sich deshalb und man bildet im Periodensystem getrennte Perioden für die 3*d* (Sc bis Zn), die 4*d* (Y bis Cd), die 5*d* (La bis Hg) und die 6*d*-Elemente (Ac bis Mt). Die damit verbundenen Gruppen nennt man *Nebengruppen*.
- Bei den *f-Übergangselementen* liegt die nicht abgeschlossene Schale sehr weit im Inneren des Atoms. Die chemische Bindungsfähigkeit ist deshalb fast ausschließlich durch die äußeren *s*-Elektronen festgelegt. Die chemischen Eigenschaften dieser Elemente sind deshalb sehr ähnlich. Eine chemische Trennung der 4*f*-Übergangselemente (Lanthanide oder seltene Erden) konnte erst nach großem Aufwand erfolgreich durchgeführt werden. Die Lanthaniden und die Actiniden werden deshalb im Periodensystem häufig wie ein einziges Element geordnet (keine eigenen Nebengruppen wie bei den *d*-Übergangselementen).

## 7.7 Spektren der Mehrelektronenatomen

Die Spektren der Mehrelektronenatome zeigen eine wesentlich kompliziertere Struktur als die Eielektronenspektren. Wir wollen in diesem Abschnitt an drei einfachen Fällen (Alkali-Atome, Heliumatom, Erdalkaliatome) die grundsätzlichen Unterschiede zum Eielektronenatom herausarbeiten. Prinzipiell weisen die Mehrelektronenspektren im Vergleich zu den Eielektronenspektren folgende Unterschiede auf:

- Es können keine allgemeinen Seriengesetze mehr angegeben werden.
- Es treten mehrere Energieniveausysteme auf, z.B. beim Zweielektronenatom ein Singulett- und ein Triplettssystem. Optische Übergänge zwischen den Energieniveaus verschiedener Multiplizität sind verboten (*Interkombinationsverbot*).
- Es können *Mehrfachanregungen* auftreten, bei denen die einem Atom zugeführte Energie zur gleichzeitigen Anregung von mehreren Elektronen gleichzeitig erfolgt.

Der Einfachheit halber wollen wir im Folgenden annehmen, dass immer nur ein Elektron die Termfolge durchläuft (keine Mehrfachanregungen). Wir nennen dieses Elektron das *Leuchtelektron*. Durch Energiezufuhr von außen (z.B. Stoßanregung) wird das Leuchtelektron in einen angeregten Zustand gebracht, von dem es dann unter Aussendung von Licht wieder in seinen Grundzustand relaxiert. Dieser Prozess kann in mehreren Stufen erfolgen. Wir nehmen an, dass nur die am schwächsten gebundenen Elektronen, die sich außerhalb einer geschlossenen Edelgasschale befinden, als Leuchtelektronen fungieren. Inner-schalenanregungen werden wir später in Kapitel 8 diskutieren. Bei den optischen Strahlungsübergängen zwischen den angeregten Zuständen des Leuchtelektrons müssen wir die Auswahlregeln beachten, die wir bereits in Kapitel 6 diskutiert haben.

### 7.7.1 Termschema des Heliumatoms

Das einfachste Mehrelektronenspektrum besitzt das Helium ( $Z = 2$ ). Der energetisch am tiefsten liegende Zustand des Heliumatoms wird realisiert, wenn beide Elektronen den Zustand mit  $n = 1$  besetzen. Dann sind die drei räumlichen Quantenzahlen ( $n_1 = n_2 = 1, l_1 = l_2 = 0, m_1 = m_2 = 0$ ) identisch. Das bedeutet, dass ihre Spinquantenzahlen  $m_{s_1} = 1/2$  und  $m_{s_2} = -1/2$  sich unterscheiden müssen. Anders ausgedrückt: Da die Ortsfunktion der beiden Elektronen symmetrisch ist, muss die Spinfunktion antisymmetrisch sein. Für den Gesamtspin muss somit  $\mathbf{S} = \mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2 = 0$  gelten, d.h. beide Spins sind antiparallel ausgerichtet und es gilt  $M_S = m_{s_1} + m_{s_2} = 0$ . Es liegt also im Grundzustand ein *Spin-Singulett-Zustand* vor. Wir haben bereits gelernt, dass man die Zahl  $2S + 1$  der Einstellmöglichkeiten, die der Gesamtspin  $\mathbf{S}$  hat, die *Multiplizität* des atomaren Zustands nennt und sie als linken oberen Index vor das Termsymbol des Zustandes schreibt (vergleiche hierzu (7.3.8) in Abschnitt 7.3.3). Der Grundzustand des Heliumatoms wird dann als

$$1^1S_0 - \text{Zustand} \quad n = 1, S = 0, 2S + 1 = 1, L = 0, J = 0 \quad (7.7.1)$$

bezeichnet. Hierbei ist  $L$  die Quantenzahl des Gesamtbahndrehimpulses  $\mathbf{L} = \mathbf{l}_1 + \mathbf{l}_2$  der beiden Elektronen und  $J$  die Quantenzahl des Gesamtdrehimpulses  $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$  (bei leichten Kernen liegt  $\mathbf{L}$ - $\mathbf{S}$ -Kopplung vor, siehe Abschnitt 7.3.1) mit  $|\mathbf{J}| = \sqrt{J(J+1)} \hbar$ . In der spektroskopischen Notation (7.7.1) steht  $J$  als rechter unterer Index.

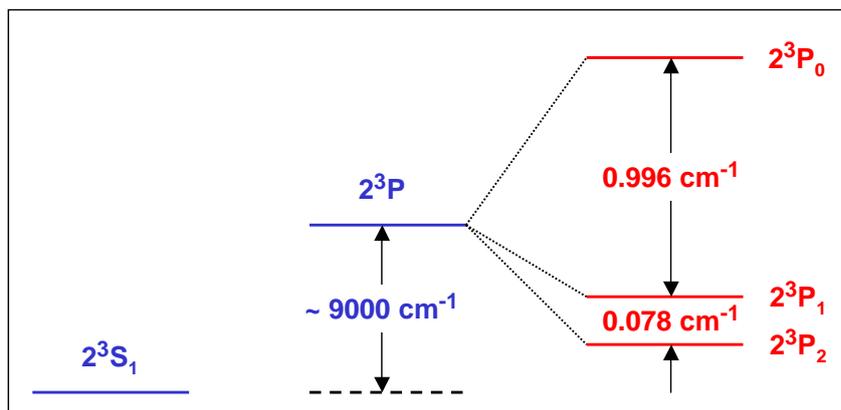


Abbildung 7.14: Feinstruktur des  $2^3P$ -Triplet-Zustandes von Helium im Vergleich zum nichtaufgespaltenen  $2^3S$ -Zustandes.

Wir betrachten nun den energetisch höher liegenden Zustand, bei dem ein Elektron (z.B.  $e_1$ ) einen Zustand mit  $n = 2$  besetzt. Jetzt kann die Bahndrehimpulsquantenzahl die Werte  $l_1 = 1$  oder  $l_1 = 0$  annehmen. Da sich die Hauptquantenzahlen ( $n_1 \neq n_2$ ) unterscheiden, dürfen die anderen Quantenzahlen alle übereinstimmen. Deshalb können für  $n_1 = 2$  folgende Zustände vorliegen, für die natürlich immer  $n_2 = 1$ ,  $l_2 = 0$  und  $m_{s_2} = +1/2$  gelten soll:

$$\begin{array}{lllll}
 2^1S_0 & l_1 = 0, & m_1 = 0, & m_{s_1} = -1/2, & J = 0 \\
 2^1P_1 & l_1 = 1, & m_1 = 0, \pm 1, & m_{s_1} = -1/2, & J = 1 \\
 2^3S_1 & l_1 = 0, & m_1 = 0, & m_{s_1} = +1/2, & J = 1 \\
 2^3P_0 & l_1 = 1, & m_1 = -1, & m_{s_1} = +1/2, & J = 0 \\
 2^3P_1 & l_1 = 1, & m_1 = 0, & m_{s_1} = +1/2, & J = 1 \\
 2^3P_2 & l_1 = 1, & m_1 = 1, & m_{s_1} = +1/2, & J = 2
 \end{array} \tag{7.7.2}$$

Wir sehen, dass zwar der Grundzustand aufgrund des Pauli-Prinzips nur als Singulett-Zustand realisiert werden kann, dass aber die angeregten Zustände sowohl als *Singulett-* als auch als *Triplet-Zustände* vorkommen können.

Wegen der Spin-Bahn-Kopplung spalten die Triplet-Zustände mit der Spinquantenzahl  $S = 1$  und der Bahndrehimpulsquantenzahl  $L \geq 1$  in drei Feinstrukturkomponenten mit der Gesamtdrehimpulsquantenzahl  $J$  des Gesamtdrehimpulses  $\mathbf{J} = \mathbf{I}_1 + \mathbf{I}_2 + \mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2$  auf (siehe Abb. 7.14). Die Größe der Aufspaltung und die Reihenfolge der Feinstrukturkomponenten hängt von der Art und der Stärke der Kopplung zwischen den einzelnen Drehimpulsen ab (siehe hierzu auch Abschnitt 7.3).

Das Termschema des Heliumatoms (siehe Abb. 7.15) besteht aus einem Singulett-System (einfache, nichtaufgespaltene Terme mit  $S = 0$  und deshalb  $J = L$ ) und einem Triplet-System, die völlig voneinander isoliert sind (Interkombinationsverbot). Die Energie der Singulett-Terme unterscheidet sich stark von derjenigen der Triplet-Terme mit gleichen Quantenzahlen ( $n_1, l_1, m_1$ ). Dies liegt allerdings nicht an der Spin-Bahn-Kopplung, welche ja nur kleine Aufspaltungen bewirkt. Der energetische Unterschied wird indirekt durch das Pauli-Prinzip bewirkt (z.B.  $E(2^1S) - E(2^3S) = 0.78 \text{ eV}$ ). Der  $2^3S$ -Zustand wird durch eine antisymmetrische Ortsfunktion beschrieben, bei der die beiden Elektronen im zeitlichen Mittel einen größeren gegenseitigen Abstand  $r_{12}$  haben als im  $2^1S$ -Zustand, dessen symmetrische räumliche Wellenfunktion auch für  $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2$  nicht Null wird. Deshalb ist die mittlere positive Coulomb-Energie zwischen den beiden Elektronen im Triplet-Zustand kleiner als im Singulett-Zustand.

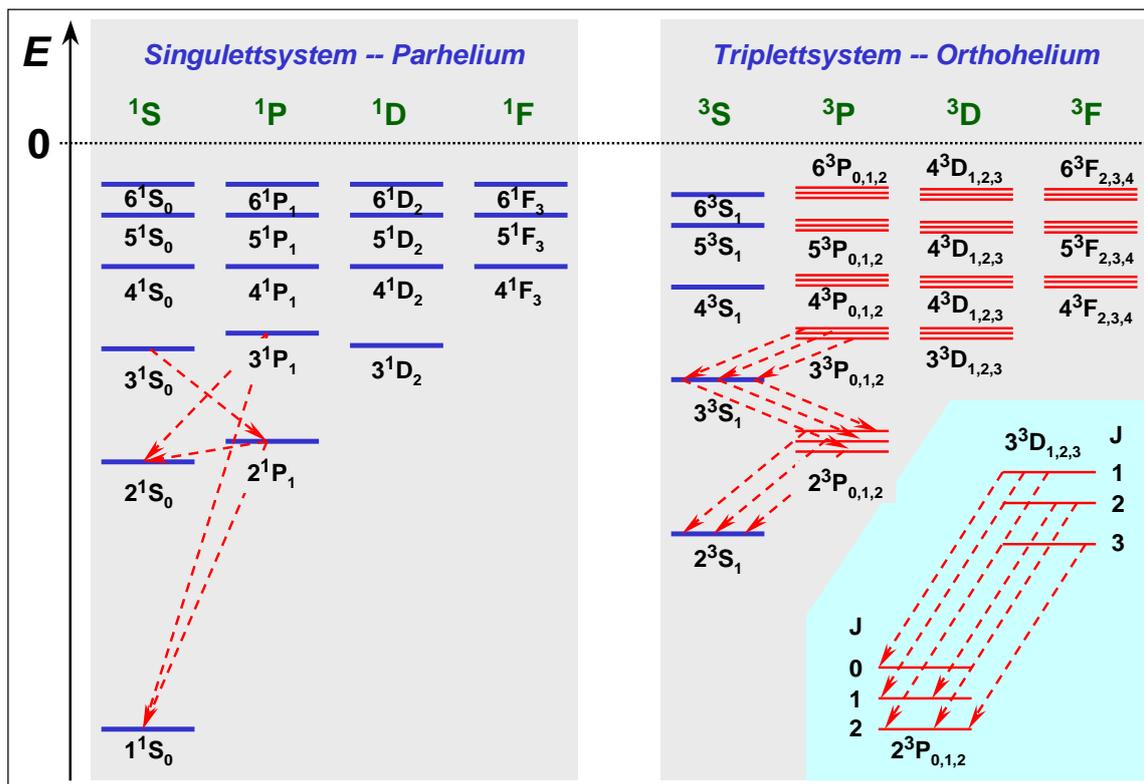


Abbildung 7.15: Energieniveauschema des Heliumatoms (qualitativ). Eingezeichnet sind einige Singulett- und Triplet-Übergänge im Emissionsspektrum von Helium. Die erlaubten Übergänge zwischen den Feinstrukturkomponenten von  $^3D$ - und  $^3P$ -Zuständen sind auf einer vergrößerten Skala gezeichnet.

Für die optischen Übergänge gelten die in Kapitel 6 diskutierten Auswahlregeln für die Änderung der Quantenzahlen  $(n, l, m, j, s)$  des angeregten Elektrons:  $\Delta l = \pm 1, \Delta m = 0, \pm 1, \Delta s = 0$  und  $\Delta j = 0, \pm 1$  außer  $j = 0 \rightarrow j = 0$ . Da sich bei der Anregung nur eines Elektrons (keine Mehrfachanregung) die Quantenzahlen des anderen nicht ändern können, gelten die Auswahlregeln entsprechend für die Gesamtdrehimpulse  $\mathbf{L} = \mathbf{l}_1 + \mathbf{l}_2, \mathbf{S} = \mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2$  und  $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ :

$$\Delta L = \pm 1, \quad \Delta M = 0, \pm 1, \quad \Delta S = 0 \quad \Delta J = 0, \pm 1 \text{ außer } J = 0 \rightarrow J = 0 . \quad (7.7.3)$$

Übergänge zwischen dem Singulett- ( $S = 0$ ) und dem Triplettsystem ( $S = 1$ ) sind demnach verboten. Dies gilt z.B. für den Übergang von  $2^3S_1$  nach  $1^1S_0$ . Für das Singulettssystem ist aufgrund der Auswahlregeln z.B. der Übergang von  $2^1S_0$  nach  $1^1S_0$ , für das Triplettsystem von  $3^3S_1$  nach  $2^3S_1$  verboten. Die Zustände  $2^1S_0$  und  $2^3S_1$  sind deshalb *metastabil* und besitzen große Lebensdauern. Bei Übergängen zwischen Zuständen mit  $L \geq 1$  sind aufgrund der Auswahlregeln häufig mehr als drei Linienkomponenten erlaubt, wie es in Abb. 7.15 am Beispiel des Übergangs von  $3^3D$  nach  $2^3P$  gezeigt ist.

### 7.7.2 Alkalimetalle

Sehr einfache Beispiele für Mehrelektronenspektren liefern die Alkaliatome Na, Li, K, Rb, Cs und Fr. Wir hatten schon mehrfach erwähnt, dass die Alkaliatome dem Wasserstoffatom spektroskopisch sehr ähnlich sind. Sie besitzen außer ihren abgeschlossenen Elektronenschalen nur ein einzelnes Elektron in

der äußersten Schale. Die abgeschlossenen inneren Schalen besitzen im zeitlichen Mittel eine kugelsymmetrische Elektronenverteilung mit  $L = 0$  und  $S = 0$ . Das einzelne Elektron in der äußersten Schale bewegt sich deshalb in einem kugelsymmetrischen Potenzial, das durch die punktförmige Kernladung  $+Ze$  und die räumlich ausgedehnte, kugelsymmetrische Elektronenverteilung der abgeschlossenen Schale mit einer Gesamtladung  $-(Z-1)e$  gebildet wird. Das äußere Elektron kann in höhere Schalen angeregt werden und strahlt beim Zurückfallen in die tieferliegenden Zustände Licht ab. Es wird deshalb auch als *Leuchtelektron* bezeichnet.

Wie bereits in Abschnitt 7.1.1 diskutiert wurde, kann das effektive Potenzial für sehr große und kleine Abstände des Leuchtelektrons vom Kern durch

$$\phi_{\text{eff}}(r) = -\frac{Ze}{4\pi\epsilon_0 r} \quad r \rightarrow 0 \quad (7.7.4)$$

$$\phi_{\text{eff}}(r) = -\frac{e}{4\pi\epsilon_0 r} \quad r \rightarrow \infty \quad (7.7.5)$$

beschrieben werden. Das heißt, für sehr kleine Abstände sieht das Elektron die volle Kernladung  $+Ze$ , während es für sehr große Abstände nur noch die Kernladung  $+e$  sieht, also die von den  $(Z-1)$  Elektronen der inneren Schalen abgeschirmte Kernladung.

Je näher das Leuchtelektron an den Kern kommt, desto schwächer wird die Abschirmung. Man kann im Prinzip jedem Abstand  $r$  eine effektive Kernladung  $Z_{\text{eff}}$  zuordnen und damit ein effektives Kernpotenzial  $\phi_{\text{eff}}(r)$  ableiten. Ein Beispiel hierfür wurde in (7.1.12) angegeben und in Abb. 7.2 dargestellt.

Beim Wasserstoffatom waren alle Energieniveaus mit gleichen Quantenzahlen  $(n, l)$  entartet. Dies ist eine direkte Folge der  $1/r$ -Abhängigkeit des Coulomb-Potenzials. Da das effektive Potenzial nun keine  $1/r$ -Abhängigkeit mehr zeigt, wird diese Entartung bei den Alkalimetallen aufgehoben. Das heißt, Niveaus mit gleichen Quantenzahlen  $n$  aber verschiedenen Bahndrehimpulsquantenzahlen  $l$  haben unterschiedliche Energien. Die auftretenden Unterschiede sind umso größer, je niedriger die Hauptquantenzahl  $n$  ist, da dann die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Leuchtelektrons in Kernnähe größer wird. Die Eintauchwahrscheinlichkeit des Leuchtelektrons in kernnahe Bereiche wird mit abnehmendem Bahndrehimpuls größer (siehe hierzu die Diskussion zu Abb. 7.3). Dadurch wird die energetische Reihenfolge der Niveaus mit gleicher Hauptquantenzahl  $n$  zu

$$E_n(S) < E_n(P) < E_n(D) < \dots$$

Zur Illustration ist in Abb. 7.16 das Termschema des Natriumatoms gezeigt. Markant ist die bereits diskutierte Aufhebung der  $l$ -Entartung. Die Energiedifferenz  $\Delta E_l$  zwischen zwei Termen mit gleicher Hauptquantenzahl  $n$  und benachbarten Bahndrehimpulsquantenzahlen  $l$  (z.B.  $3s \leftrightarrow 3p$ ) ist jetzt nicht mehr klein gegenüber der Energiedifferenz  $\Delta E_n$  zweier Niveaus mit unterschiedlicher Hauptquantenzahl aber gleicher Bahndrehimpulsquantenzahl (z.B.  $3s \leftrightarrow 4s$ ). Dies ist eine direkte Folge der Coulomb-Wechselwirkung der Elektronen untereinander.

Da wir bei den Alkali-Atomen nur ein einzelnes Leuchtelektron berücksichtigen müssen, ist  $S = 1/2$ . Die Multiplizität der Zustände ist also  $2S + 1 = 2$  und wir finden immer Dublett-Terme. Die erlaubten  $J$ -Werte sind dann  $L + 1/2$  und  $L - 1/2$  für alle Zustände mit  $L \geq 1$  ( $L > S$ , voll ausgebildete Multiplizität), also  $^2P_{1/2}$ ,  $^2P_{3/2}$ ,  $^2D_{3/2}$ ,  $^2D_{5/2}$ ,  $^2F_{5/2}$ ,  $^2F_{7/2}$ , usw.. Für  $L = 0$  ist die Multiplizität nicht voll entwickelt ( $L < S$ )

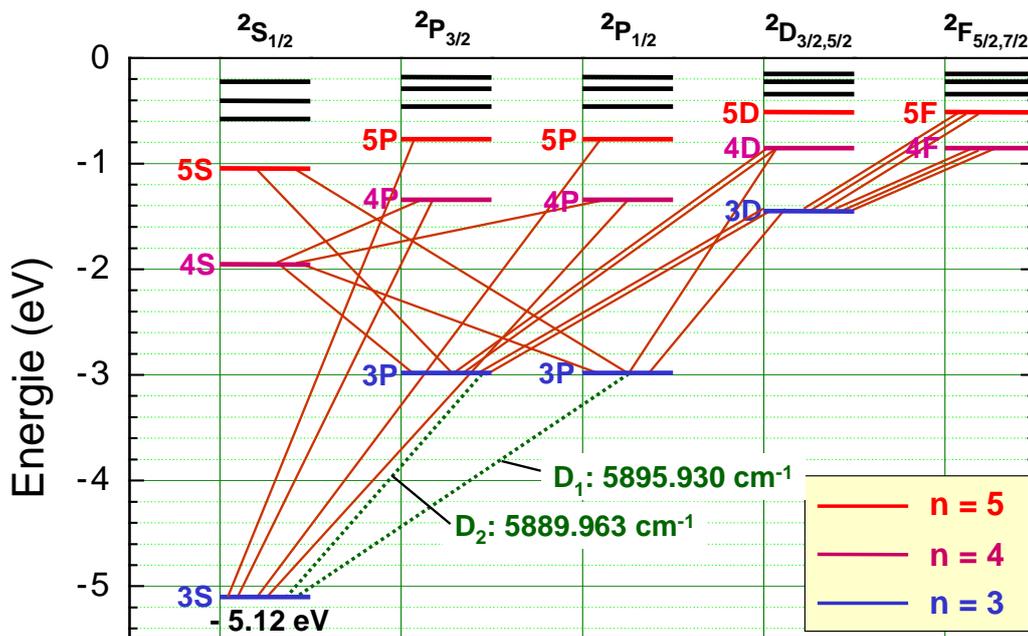


Abbildung 7.16: Termschema des Natriumatoms. Zur spektroskopischen Notation siehe (7.3.8). Besonders hervorgehoben ist die Dublettenstruktur der Natrium D-Linie.

und es gibt nur den  $^2S_{1/2}$ -Term. Ferner gibt es für das Leuchtelektron nur Zustände mit  $n = 3, 4, 5, \dots$ , da die Zustände mit  $n < 3$  alle besetzt sind. Der Übergang  $3^2P \rightarrow 3^2S$  ist die bekannte Natrium D-Linie. Bei guter spektroskopischer Auflösung sieht man, dass sie aus zwei Komponenten besteht (siehe Abb. 7.16). Diese Dubletten-Struktur ist charakteristisch für die Spektrallinien der Alkali-Atome. Die Dubletten-Struktur ist allerdings streng nur für Übergänge zu Termen mit nicht voll entwickelter Multiplizität gegeben. Im Allgemeinen sind sowohl Anfangs- als auch Endzustände Dublett-Terme und es gibt gemäß den Auswahlregeln drei mögliche Spektraltermine. Ein Beispiel ist der Übergang  $3^2D \rightarrow 3^2P$  (siehe Abb. 7.16).

Für große Hauptquantenzahlen  $n$  und somit große Abständen  $r$  des Leuchtelektrons vom Kern, können wir die Energiezustände der Alkaliatome gut durch die Rydberg-Formel

$$E_{n,l} = -E_{\text{Alkali}} \frac{1}{n_{\text{eff}}^2} = -E_{\text{Alkali}} \frac{1}{(n - \delta n_{n,l})^2} \quad (7.7.6)$$

beschreiben. Hierbei wird die ganzzahlige Hauptquantenzahl durch eine effektive Quantenzahl  $n_{\text{eff}} = n - \delta n_{n,l}$  ersetzt, die um den von  $n$  und  $l$  abhängigen Quantendefekt vermindert ist. In Tabelle 7.6 sind die für die verschiedenen Zustände des Na-Atoms gemessenen Quantendefekte zusammengefasst.

Wir verstehen nun auch, warum das 3d-Niveau energetisch über dem 4s-Niveau liegen kann. Obwohl sich das 4s-Elektron im Mittel weiter vom Kern entfernt aufhält, ist seine Aufenthaltswahrscheinlichkeit in unmittelbarer Kernnähe (Eintauchwahrscheinlichkeit) größer als beim 3d-Orbital. In dieser unmittelbaren Kernnähe kommt es zu einer verstärkten, da nicht abgeschirmten Wechselwirkung mit dem Kern, was eine Absenkung der elektronischen Energie nach sich zieht. Wie wir gesehen haben, hat dies direkte Folgen für das Periodensystem. Die Übergangsmetalle beginnend mit Scandium, welche teilweise besetzte 3d-Niveaus aufweisen, sind in der 4. und nicht in der 3. Periode angeordnet.

Zustand	n = 3	n = 4	n = 5	n = 6	n = 7	n = 8
S: $\ell = 0$	1.373	1.357	1.352	1.349	1.348	1.351
P: $\ell = 1$	0.883	0.867	0.862	0.859	0.858	0.857
D: $\ell = 2$	0.010	0.011	0.013	0.011	0.009	0.013
F: $\ell = 3$	--	0.000	- 0.001	- 0.008	- 0.012	-0.015

Tabelle 7.6: Gemessene Quantendefekte für das Natriumatom.

### 7.7.3 Erdalkalimetalle

Die Erdalkalimetalle besitzen zwei Elektronen außerhalb einer abgeschlossenen Edelgaskonfiguration (z.B.  $\text{Ca} = [\text{Ar}]4s^2$ ), und können deshalb prinzipiell als Zweielektronensysteme betrachtet werden. Bei Ca steht jedes der beiden  $4s$ -Elektronen als Leuchtelektron zur Verfügung. Wir beobachten aufgrund dieser Tatsache ein Termschema, das dem des Heliumatoms ähnlich ist. Insbesondere finden wir das für Zweielektronensysteme typische Singulett- und Triplettssystem, wobei Übergänge zwischen den beiden Systemen verboten sind (Interkombinationsverbot).

## Zusammenfassung

- Bei Atomen mit mehreren Elektronen führt die elektrostatische Wechselwirkung zwischen den Elektronen dazu, dass das gesamte Potenzial nicht mehr kugelsymmetrisch ist.
- Für die Besetzung der Zustände eines Mehrelektronenatoms gilt das Pauli-Prinzip, für das man folgende äquivalente Formulierungen angeben kann:
  1. Die Gesamtwellenfunktion aller Elektronen muss antisymmetrisch gegenüber Vertauschung zweier Elektronen sein.
  2. Ein atomarer Zustand, der durch die 4 Quantenzahlen  $n$  (Hauptquantenzahl),  $l$  (Bahndrehimpulsquantenzahl),  $m$  Bahndrehimpulsorientierungsquantenzahl) und  $m_s$  (Spinorientierungsquantenzahl) charakterisiert ist, kann nur von einem Elektron besetzt werden.
- Die Besetzung der möglichen Elektronenzustände eines Mehrelektronenatoms erfolgt unter Berücksichtigung des Pauli-Prinzips und der Energieminimierung.
- In der Elektronenhülle von Mehrelektronenatomen fassen wir Zustände mit gleicher Hauptquantenzahl in Schalen ( $n = 1, 2, 3, 4, \dots \Leftrightarrow K, L, M, N, \dots$ ) zusammen, solche mit gleicher Haupt- und Bahndrehimpulsquantenzahl in Unterschalen ( $l = 0, 1, 2, 3, \dots \Leftrightarrow s, p, d, f, \dots$ ) zusammen.
- Der Schalenaufbau der Atome wird durch die Abhängigkeit der Ionisierungsenergie und der Atomvolumina von der Zahl der Elektronen in der Hülle widergespiegelt. Die Alkalimetalle haben von allen Atomen in der gleichen Periode die kleinsten Ionisierungsenergien und den größten Atomradius, die Edelgase die größten Ionisierungsenergien und den kleinsten Atomradius.
- In einem Modell unabhängiger Elektronen nähert man die Wechselwirkung eines Elektrons mit der Kernladung  $+Ze$  und den verbleibenden  $(Z - 1)$  anderen Elektronen durch ein effektives kugelsymmetrisches Potenzial. Dadurch wird das Problem für jedes einzelne Elektron auf ein Einteilchenproblem reduziert. Eine numerische Berechnung kann mit Hilfe des Hartree-Verfahren erfolgen. Die Vielelektronenwellenfunktion wird durch eine antisymmetrische Linearkombination von Produkten von Einelektronenfunktionen angenähert.
- Die Reihenfolge bei der Kopplung der Drehimpulse hängt von der Größe der beteiligten Wechselwirkungen ab:
  1. L-S-Kopplung:  
Bei leichten Kernen ist die Spin-Bahn-Kopplung schwach, es koppeln zuerst alle Bahndrehimpulse zum Gesamtdrehimpuls  $\mathbf{L} = \sum \mathbf{l}_i$  und alle Spin zum Gesamtspin  $\mathbf{S} = \sum \mathbf{s}_i$ . Erst anschließend koppeln  $\mathbf{L}$  und  $\mathbf{S}$  zum Gesamtdrehimpuls  $\mathbf{J}$  des Atoms.
  2. j-j-Kopplung:  
Bei schweren Kernen ist die Spin-Bahn-Kopplung stark, es koppeln zuerst alle Bahndrehimpulse und Spins der einzelnen Elektronen zu den Gesamtdrehimpuls  $\mathbf{j}_i = \mathbf{l}_i + \mathbf{s}_i$  der einzelnen Elektronen. Anschließend koppeln dann die verschiedenen  $\mathbf{j}_i$  zum Gesamtdrehimpuls  $\mathbf{J} = \sum \mathbf{j}_i$  des Atoms.
- Für das Auffinden des Drehimpulszustandes des Grundzustandes eines Atoms können die Hund'schen Regeln verwendet werden:

1. Für Atome mit abgeschlossenen Schalen gilt  $L = S = J = 0$ .
  2. In offenen  $s$ -,  $p$ -,  $d$ - oder  $f$ -Unterschalen liegen die Zustände mit maximalem  $S$  energetisch am tiefsten.
  3. Für die Terme mit maximalem  $S$  liegen die Terme mit maximalem  $L$  energetisch am tiefsten.
  4. Ist eine  $s$ -,  $p$ -,  $d$ - oder  $f$ -Unterschale weniger als halb gefüllt, so bildet der Term mit  $J = |L - S|$  den Grundzustand, ist sie mehr als halb gefüllt, der Term mit  $J = L + S$ .
- Es wird folgende spektroskopische Notation für die Bezeichnung der Energieniveaus von Mehrelektronenatomen verwendet:

$${}^M\mathbf{L}_J \quad \text{mit der Multiplizität } M = 2S + 1 \quad \text{und} \quad |L - S| \leq J \leq L + S .$$

Für  $L > S$  entspricht die Zahl  $2S + 1$  der Feinstrukturkomponenten der Multiplizität des Zustandes. Für  $L < S$  ist die Zahl  $2L + 1$  der möglichen Feinstrukturkomponenten dagegen kleiner als die Multiplizität und wir sprechen von einer nicht vollständig entwickelten Multiplizität.

## Kapitel 8

# Angeregte Atomzustände

Die in Kapitel 7 diskutierten optischen Spektren reichten vom ultravioletten über den sichtbaren bis in den infraroten Spektralbereich hinein. Den einzelnen Linien waren dabei Übergänge eines einzelnen Leuchtelektrons (*Einelektronenanregung*) zwischen Energieniveaus zugeordnet, die alle oberhalb denen des Grundzustands des Atoms liegen. Das heißt, das Leuchtelektron konnte nicht in Niveaus tiefer liegender Schalen und Unterschalen übergehen, da diese Niveaus alle besetzt und somit Übergänge aufgrund des Pauli-Prinzips verboten waren. Die typischen Energien der betrachteten Übergänge lagen alle im Elektronenvoltbereich. Die Anregung der Atome konnte über inelastische Stöße, durch Absorption elektromagnetischer Strahlung oder durch hohe Temperaturen erfolgen.

Wir wollen uns nun mit den Möglichkeiten beschäftigen, Atome in höher angeregte Zustände zu bringen, bei denen die inneren Schalen der Atome beteiligt sind. Die in Emission erhaltenen Linien entsprechen dann Übergängen eines Leuchtelektrons in einen freien Zustand in einer inneren Schale. Umgekehrt werden bei der Absorption Elektronen aus der entsprechenden inneren Schale emittiert. Ist dabei nur ein Elektron beteiligt, sprechen wir wiederum von *Einelektronenanregungen*. Ganz allgemein wollen wir von *Einelektronenanregungen* sprechen, wenn im Modell unabhängiger Elektronen, in dem ja die Wechselwirkung der Elektronen untereinander nur in Form eines effektiven Potenzials berücksichtigt wird, sich die Quantenzahl nur eines einzelnen Elektrons ändert. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass aufgrund der Korrelationen der Elektronen die beim Übergang vom Zustand  $E_k$  zum Zustand  $E_i$  zugeführte Energie nicht nur auf das eine Elektron übertragen wird, sondern zum Teil auch auf die anderen. Dies liegt daran, dass sich die Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Elektronen ändert. Dieser Prozess ist besonders ausgeprägt bei der Anregungen von Elektronen aus inneren Schalen. Er spielt dagegen kaum eine Rolle bei der Anregung eines außen liegenden Leuchtelektrons in eine höhere Schale (z.B. die Anregung des einzelnen äußeren  $s$ -Elektrons von Alkaliatomen in eine höhere Schale oder Unterschale). Bei stärkeren äußeren Störungen können auch mehrere Elektronen gleichzeitig angeregt werden. In diesem Fall sprechen wir dann von *Mehrelektronenanregungen*.

Die beim Übergang von Elektronen in innere Schalen frei werdenden Photonen haben typische Energien von 100 eV bis 100 keV. Wir bezeichnen diese hochenergetische Strahlung als *Röntgenstrahlung*. Das Röntgenspektrum schließt sich zu kurzen Wellenlängen hin an das ultraviolette Gebiet des elektromagnetischen Spektrums an. Wir werden im Zusammenhang mit der Diskussion angeregter Atomzustände also auch auf die Röntgenstrahlung zu sprechen kommen. Die so genannte *charakteristische Röntgenstrahlung* wird in angeregten Atomen beim Übergang von Elektronen aus höheren Energieniveaus  $E_i$  in innere Schalen mit Energien  $E_k$  erzeugt. Sie besteht deshalb aus Photonen mit einer diskreten Energie  $\hbar\omega_{ik} = E_i - E_k$ , die für das betreffende Atom charakteristisch ist.

Die thermische Energie reicht, sofern keine ganz extremen Bedingungen vorliegen, nicht mehr aus, um Elektronen aus inneren Schalen der Atome anzuregen. Solche Anregungen erfolgen überwiegend durch

Stoßprozesse mit Elektronen oder Photonen. Wir werden deshalb in diesem Kapitel solche Prozesse diskutieren. Wir wollen an dieser Stelle auch darauf hinweisen, dass bei angeregten Atomen die Zahl der möglichen Drehimpulskopplungen im Allgemeinen wesentlich größer ist als im Grundzustand, da sich die Hauptquantenzahl  $n$  des angeregten Elektrons von denjenigen der anderen Elektronen der Hülle unterscheidet und deshalb das Pauli-Prinzip keine Beschränkungen für die anderen Quantenzahlen auferlegt.

## 8.1 Einfachanregungen

Anregungen in Mehrelektronenatomen können generell sehr komplex sein. Es stellt sich aber glücklicherweise heraus, dass wir in vielen Fällen von Eielektronanregungen sprechen können. Dem liegt die Annahme zu Grunde, dass sich sowohl der Grund- als auch der angeregte Zustand durch eine Slater-Determinante aus Eielektronwellenfunktionen (antisymmetrischer Zustand) darstellen lässt. Bei der Eielektronanregung ändern sich dann in diesem Modell die Quantenzahlen nur einer Zeile der Slater-Determinante. Dabei muss allerdings die Anregungsenergie  $\Delta E$  nicht mit der Differenz der Einzelenergien  $E_i - E_k$  übereinstimmen (siehe hierzu Abb. 8.1). Dabei bezeichnen  $E_i$  und  $E_k$  die Eigenwerte, die wir mit dem Einteilchen-Hamilton-Operator erhalten, d.h. sie geben den Beitrag des an der Anregung beteiligten Elektrons zur Gesamtenergie  $E$  im Grund- bzw. im angeregten Zustand wieder (vergleiche hierzu Abschnitt 7.1.1). Durch die mit der Anregung verbundene Ladungsumverteilung des Elektrons wird aber das effektive Zentralpotenzial aller anderen Elektronen verändert. Dies führt dazu, dass alle anderen Einzelenergien ebenfalls neu bestimmt werden müssen. Die Anregungsenergie wird also auf Grund der Korrelation der Elektronenorbitale auch bei der Eielektronanregung nicht dem angeregten Elektron alleine zuteil.

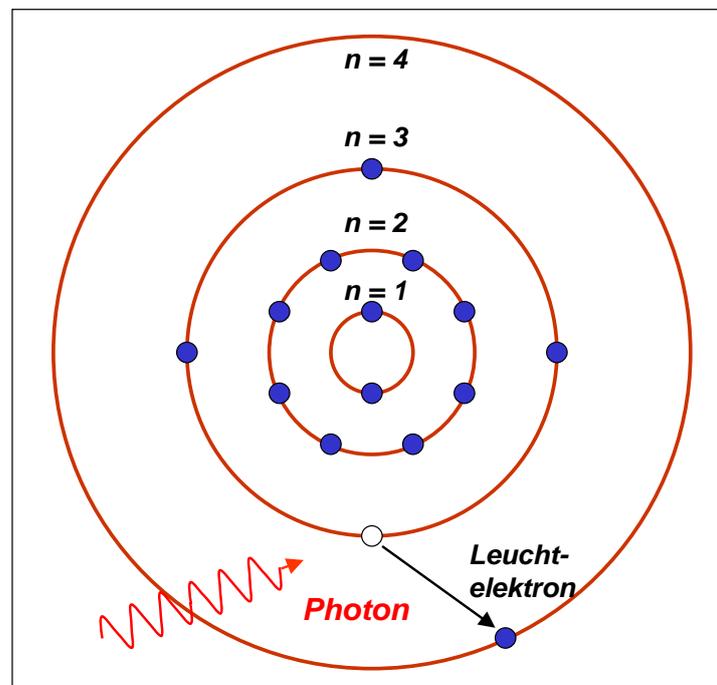


Abbildung 8.1: Schematische Darstellung einer Eielektronanregung. Das Leuchtelektron wird aus der nicht vollständig gefüllten  $n = 3$  Schale in die  $n = 4$  Schale angehoben. Diese Veränderung wirkt sich auch auf das Potenzial aller anderen Elektronen in der  $n = 3$  Schale aus. Die Energie des anregenden Photons muss deshalb nicht mit der Differenz  $\Delta E = E_i - E_k$  der "Einteilchenenergien" übereinstimmen.

Für die Emission und Absorption von Licht gelten im Falle dieser Eielektronanregungen des Mehrelektronensystems ähnliche Auswahlregeln wie wir sie in Kapitel 6 für das Eielektronenatom abgeleitet haben (siehe Abschnitt 6.4).

Regt man nur ein Elektron der Elektronenhülle an, so spricht man von *einfach angeregten Zuständen* oder *Einfachanregungen*. Die geringste Energie für eine solche Anregung benötigt man, wenn man ein Elektron in einer äußeren Schale (Valenzelektron) in höhere Energiezustände anregt. Die Anregungsenergien dieser Valenzelektronen liegen typischerweise im Bereich von 1 bis 10 eV. Der angeregte Zustand  $E_i$  geht spontan durch Lichtemission wieder in tieferliegende Zustände  $E_k$  über. Die mittlere Lebensdauer  $\tau_i$  ei-

nes angeregten Zustandes hängt von den entsprechenden Einstein-Koeffizienten  $A_{ik}$  ab (siehe Kapitel 6). Für manche Zustände ist die Übergangswahrscheinlichkeit sehr gering und deshalb ihre Lebensdauer entsprechend groß. Solche Zustände nennen wir *metastabil*. Beispiele für metastabile Zustände sind:

$$\begin{aligned} \text{H}(2^2S_{1/2}) : \quad \tau_i &= 8 \text{ s} \\ \text{He}(2^1S_0) : \quad \tau_i &= 19.6 \times 10^{-3} \text{ s} \\ \text{He}(2^3S_1) : \quad \tau_i &= 7870 \text{ s} . \end{aligned} \tag{8.1.1}$$

### 8.1.1 Anregung und Rekombination durch Stoßprozesse

Wir wollen kurz die Stoßprozesse zwischen Atomen und Elektronen sowie Photonen diskutieren, die es erlauben, Energieänderungen der Hüllenelektronen von Atomen zu erzeugen. Zu jedem Prozess gibt es auch einen Umkehrprozess, sofern jeder der Vorgänge in einem sich im thermischen Gleichgewicht befindlichen System abläuft.

Stoßprozesse zwischen Elektronen und Atomen haben wir bereits bei der Diskussion des Franck-Hertz-Versuchs (siehe Physik III) kennengelernt. Atome  $A$  werden hier durch Elektronen  $e$ , die in einem elektrischen Feld beschleunigt wurden, in einen angeregten Zustand  $A^+$  versetzt:



Hierbei ist  $e_1$  das stoßende Elektron mit der kinetischen Energie  $E_1$  und  $e_2$  dasjenige mit der kinetischen Energie  $E_2 < E_1$  nach dem Stoß. Wir nennen einen solchen Prozess einen *Stoß 1. Art*. Da die Masse des Atoms groß gegenüber der Elektronenmasse ist, ändert sich die kinetische Energie des Atoms beim Stoß praktisch nicht. Der Umkehrprozess zum Stoß erster Art ist der *Stoß 2. Art*:



wobei wiederum  $E_2 < E_1$  gilt. Beim Stoß zweiter Art wird die Energie des angeregten Atoms durch Stoß übertragen. Dabei erfolgt keine Strahlungsemission.

Die entsprechenden Prozesse beim Stoß mit Photonen kennen wir bereits. Es sind dies die *optische Anregung*



und die *spontane Emission*:



Besitzt ein stoßendes Elektron bzw. Photon eine genügend hohe Energie, so kann es zu einer *Stoßionisation*

$$A + e_1 \Rightarrow A^+ + e_2 + e , \quad (8.1.6)$$

wobei  $E_2 < E_1$  gilt, bzw. zu einer *Photoionisation*

$$A + \hbar\omega \Rightarrow A^+ + e \quad (8.1.7)$$

kommen. Der zur Stoßionisation gehörige Umkehrprozess ist der *Dreierstoß*

$$A^+ + e_2 + e \Rightarrow A + e_1 , \quad (8.1.8)$$

wobei  $E_1 > E_2 + E_e$  gelten muss. Die Anwesenheit des 2. Elektrons ist dabei notwendig, um die frei werdende Bindungsenergie aufzunehmen. Der zur Photoionisation gehörige Umkehrprozess ist der *Zweierstoß*

$$A^+ + e_1 \Rightarrow A + \hbar\omega , \quad (8.1.9)$$

bei dem die frei werdende Bindungsenergie in die Emission eines Photons geht.

Es ist weiterhin möglich, dass eine Elektron bei der Wechselwirkung mit der Elektronenhülle eines Ions nur abgebremst wird, ohne dass es eingefangen wird und in einen stationären Zustand übergeht:

$$A + e_1 \Rightarrow A^+ + e_2 + \hbar\omega , \quad (8.1.10)$$

wobei  $E_2 < E_1$  gilt. Das Spektrum der bei diesem Vorgang entstehenden Strahlung ist kontinuierlich und wird als *Bremsspektrum* bezeichnet. Wir werden das Bremsspektrum später bei der Diskussion der Röntgenstrahlung noch ausführlicher diskutieren.

## 8.2 Komplexere Anregungsprozesse

### 8.2.1 Anregung mehrerer Elektronen – Autoionisation

Ist die Störung des atomaren Systems durch Einstrahlung von Licht oder durch Stoßprozesse hinreichend stark, so kann es zur Anregung mehrerer Elektronen kommen. Wir wollen kurz den Fall der *Zweielektronenanregung* diskutieren. Bringt man zwei Elektronen in höhere Anregungszustände, so kann man die Gesamtenergie des Atoms im angeregten Zustand schreiben als

$$E = E_1 + E_2 + \Delta E, \quad (8.2.1)$$

wobei  $E_i$  die Energien der Einzelanregungen der Elektronen sind und  $\Delta E$  die durch die Anregung geänderte Wechselwirkungsenergie.

Da das angeregte Atom metastabil ist, wird es normalerweise wieder durch spontane oder induzierte Emission von 2 Photonen in den Grundzustand zurückkehren. Es besteht aber auch die Möglichkeit, dass eines der beiden Elektronen bei der Rückkehr in den Grundzustand seine Energie nicht an das Strahlungsfeld, sondern an das zweite angeregte Elektron abgibt. Dieser Prozess kann allerdings nur dann stattfinden, wenn Orbitale entsprechender Energie existieren. Für den Fall, dass die Energie nur zur weiteren Anhebung in einen gebundenen Zustand ausreicht, ist aufgrund der diskreten Natur dieser Zustände die Wahrscheinlichkeit dafür gering. Ist die Energie aber größer als die Erstionisationsenergie aus dem angeregtem Zustand, so steht zur Aufnahme des zweiten Elektrons ein Kontinuum von Zuständen zur Verfügung. Die Wahrscheinlichkeit für den Energieübertragungsprozess steigt deshalb sprunghaft an. Als Endprodukt erhält man ein freies Elektron und ein positiv geladenes Ion. Man spricht von *Autoionisation* (siehe Abb. 8.2a).

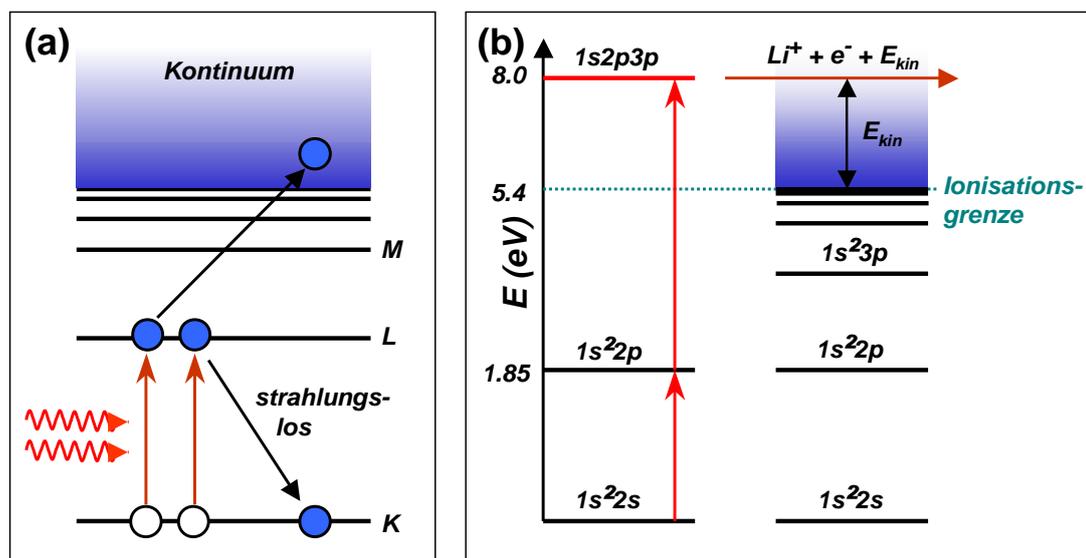


Abbildung 8.2: (a) Schematische Darstellung der photoinduzierten Autoionisation. (b) Termschema des Li-Atoms mit Autoionisation.

In Abb. 8.2b ist als Beispiel das Termschema des Li-Atoms gezeigt. Auf der rechten Seite sind die Energieniveaus für ein einzelnes angeregtes Elektron abgebildet. Für  $n \rightarrow \infty$  konvergieren die Energieniveaus gegen die Ionisationsgrenze. Auf der linken Seite sind die Energieniveaus für den doppelt angeregten

$1s2p3p$  Zustand gezeigt. Wir erkennen, dass die Energie des  $1s2p3p$  Zustandes bereits oberhalb der Ionisationsgrenze für die Anregung einzelner Elektronen liegt. Gibt daher das zweite Elektron seine Energie an das erste ab, so kann dieses das Atom verlassen und besitzt die endliche Energie  $E_{\text{kin}}$  (siehe Abb. 8.2b).

## 8.2.2 Innerschalenanregungen

### Charakteristische Röntgenstrahlung

Wir haben bisher in erster Linie von der Anregung der Elektronen in der äußersten Schale (Valenz- bzw. Leuchtelektronen) gesprochen. Es ist aber auch möglich, Elektronen aus den inneren abgeschlossenen Schalen auszulösen. Man spricht dann von *Innerschalenanregungen*. Dazu ist wegen der größeren Bindungsenergie der inneren Elektronen, die ja fast eine unabgeschirmte Kernladung sehen, aber hochfrequenteres Licht (z.B. UV-Licht oder Röntgen Strahlung) bzw. im Falle einer Stoßanregung eine höhere kinetische Energie der Stoßpartner notwendig.

Bei Innerschalenanregungsprozessen wird im Normalfall das Elektron nicht auf einem höheren Niveau eingefangen, sondern geht in einen nichtgebundenen Kontinuumszustand über (Ionisation). Das dadurch entstehende Loch in der inneren Schale kann durch ein Elektron aus den äußeren Schale aufgefüllt werden, wobei eine für den Übergang charakteristische Strahlung  $\hbar\omega_{ik} = E_i - E_k$  freigesetzt wird. Dieser Prozess ist die Quelle der *charakteristischen Röntgenstrahlung*. Die beobachteten Serien von Emissionslinien bei Innerschalenanregungen lassen sich mit den Schalen des Mehrelektronensystems identifizieren, aus der das Elektron herausgelöst wurde:

$n = 1$ :	K-Linien	$n = 2$ :	L-Linien
$n = 3$ :	M-Linien	$n = 4$ :	N-Linien ...

Das heißt, die K-Linien sind diejenigen Spektrallinien, die beim Auffüllen des Lochs in der K-Schale durch weiter außen liegende Elektronen entstehen.

Zum Herauslösen des Elektrons bedarf es einer für die jeweilige Schale charakteristischen, minimalen Energie  $E_{K,L,M,\dots}$ , welche z.B. im Falle der photoinduzierten Ionisation durch das absorbierte Photon aufgebracht werden muss. Es kommt daher zu den so genannten Absorptionskanten. Im Falle des Rhodiums benötigt man z.B. zur Beobachtung aller Linien Anregungsenergien von mindestens 23 keV. Durch das Studium dieser Kanten sowie deren Feinstruktur lassen sich wertvolle Informationen über den Schalenbau gewinnen. Details zu den Linienspektren und deren Feinstruktur werden wir in Abschnitt 8.3 diskutieren.

### Der Auger-Effekt

Die Energiedifferenz  $E_i - E_k$ , die beim Auffüllen eines Lochs in einer inneren Schale durch ein weiter außen liegendes Elektron frei wird, kann auch direkt auf ein anderes Elektron der Hülle übertragen werden. Ist dessen Bindungsenergie  $E_B$  kleiner als  $E_i - E_k$ , so kann es das Atom verlassen, d.h. es tritt Autoionisation auf. Dieser Prozess wird *Auger-Effekt* genannt. Die kinetische Energie des Auger-Elektrons beträgt  $E_{\text{kin}} = E_i - E_k - E_B$ . Das Auger-Elektron hat also eine charakteristische Energie, die anzeigt, aus welchem Zustand es kommt. Ferner sind die Energien charakteristisch für eine bestimmte Atomsorte. Der Auger-Effekt kann deshalb zur Materialanalyse verwendet werden (Auger-Elektronenspektroskopie). Da

die Elektronen aus einer nur wenige Atomlagen dicken Oberflächenschicht heraustreten, ist die Methode sehr oberflächensensitiv.

Die Emission von charakteristischer Röntgenstrahlung und Auger-Elektronen sind konkurrierende Prozesse. Der Anteil der Übergänge, der zur Aussendung von charakteristischer Röntgenstrahlung führt, heißt *Fluoreszenzausbeute*. Sie hängt vom Zustand  $E_k$  und von der Kernladungszahl  $Z$  ab. Für etwa  $Z < 30$  überwiegt der Auger-Prozess, für  $Z > 30$  die Emission charakteristischer Röntgen-Strahlung. Für  $Z > 60$  erreicht die Fluoreszenzausbeute bereits über 90%, wenn  $E_k$  in der K-Schale liegt.

## 8.3 Röntgenstrahlung

Im Jahr 1895 entdeckte **Wilhelm Conrad Röntgen** (1845-1923) beim Experimentieren mit von **Philipp Lenard** entwickelten Gasentladungsröhren, dass aus diesen Röhren Strahlung austritt, die verschiedene Stoffe wie Holz, Glas oder menschliches Gewebe durchdringen kann. Da Röntgen über die Natur dieser Strahlen noch nichts wusste, bezeichnete er die Strahlen als *X-Strahlen*. Im englischen Sprachraum werden Röntgenstrahlen deshalb als *X-rays* bezeichnet. Für die Entdeckung dieser Strahlen, die bald nach ihm *Röntgen-Strahlen* genannt wurden, erhielt er als erster Physiker überhaupt 1901 den Nobelpreis.

Heute versteht man unter Röntgenstrahlung kurzwellige elektromagnetische Strahlung, die sich an das Gebiet der Ultraviolettstrahlung anschließt. Der typische Wellenlängenbereich liegt zwischen 100 und  $0.1 \text{ \AA}$ , was in etwa Frequenzen  $\nu$  zwischen  $10^{16}$  und  $10^{19} \text{ Hz}$  und Photonenenergien  $h\nu$  zwischen 0.1 und 100 keV entspricht. Wie wir sehen werden, wird die Röntgenstrahlung durch das Abbremsen schneller Elektronen bei ihrer Wechselwirkung mit der Elektronenhülle von Atomen und beim Auffüllen von Löchern in den inneren Schalen der Atomhülle erzeugt. Noch kurzwelligere (höher energetische) elektro-

### Wilhelm Conrad Röntgen (1845 - 1923), Nobelpreis für Physik: 1901

Wilhelm Conrad Röntgen wurde am 27. März 1845 in Lennep geboren.

Er studierte Physik an der Universität Utrecht und später an der ETH Zürich. Er hörte dort die Vorlesungen von Clausius und arbeitete auch in den Labors von Kundt. 1869 promovierte er an der ETH Zürich und wurde dort zum Assistenten von Kundt ernannt. Er ging anschließend mit Kundt nach Würzburg und 3 Jahre später nach Straßburg. Bereits 1874 wurde er Dozent an der Universität Straßburg und wurde 1875 zum Professor an der Landwirtschaftlichen Hochschule in Hohenheim ernannt. 1876 kehrte er aber als Professor für Physik nach Straßburg zurück. Nur 3 Jahre später akzeptierte er einen Ruf auf einen Lehrstuhl für Physik an der Universität Giessen.

Nachdem Röntgen Rufe an die Universitäten Jena (1886) und Utrecht (1888) abgelehnt hatte, akzeptierte er einen Ruf an die Universität Würzburg (1888), wo er die Nachfolge von Kohlrausch antrat und als Kollegen u.a. Helmholtz und Lorentz antraf. 1899 lehnte er ein Angebot der Universität Leipzig ab, nahm dann aber 1900 auf besonderen Wunsch der Bayerischen Staatsregierung einen Ruf an die Universität München als Nachfolger von E. Lommel an. Dort blieb er bis zum Ende seiner Laufbahn, obwohl er weitere interessante Angebote erhielt (Präsident der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt in Berlin und Lehrstuhl für Physik der Berliner Akademie der Wissenschaften).

Obwohl sich Röntgen mit vielen anderen Dingen beschäftigt hat, wird sein Name natürlich hauptsächlich mit der Entdeckung der Röntgenstrahlung assoziiert. Im Jahr 1895 studierte er Phänomene, die beim Durchgang eines Stroms durch ein Gas extrem niedrigen Drucks auftreten. Diese Phänomene wurden schon von mehreren Wissenschaftlern wie z.B. J. Plucker (1801-1868), J. W. Hittorf (1824-1914), C. F. Varley (1828-1883), E. Goldstein (1850-1931), Sir William Crookes (1832-1919), H. Hertz (1857-1894) und Ph. von Lenard (1862-1947) untersucht und waren bereits gut bekannt. Röntgen's Arbeit über Kathodenstrahlen führte ihn aber zur Entdeckung einer neuen und völlig anderen Art von Strahlen. Für seine Entdeckung erhielt er als erster Physiker überhaupt im Jahr 1901 den Nobelpreis für Physik.

Am Abend des 8. November 1895 fand Röntgen, dass, obwohl die Entladungsröhre in einen dicken schwarzen Karton eingeschlossen wurde, um alles Licht abzuschirmen, eine Papierscheibe, die auf einer Seite mit Bariumplatincyanid beschichtet war, zu fluoreszieren begann, wenn sie in den Weg der Strahlen gebracht wurde. Diese Erscheinung wurde selbst in 2 Meter Entfernung beobachtet. Röntgen untersuchte die Eigenschaften dieser Strahlen intensiv und entdeckte bald, dass sie zur Abbildung des menschlichen Skeletts geeignet sind. Er nahm u.a. ein Röntgenbild der Hand seiner Frau auf. Da Röntgen nichts über diese neuen Strahlen wusste, nannte er sie X-Strahlen.

Röntgen erhielt für seine Entdeckung eine Vielzahl von Ehrungen und Auszeichnungen, deren Aufzählung leicht eine Seite füllen würde. Röntgen behielt immer seine Liebe zur Natur. Er war ein hervorragender Bergsteiger und verbrachte seine Ferien häufig in Weilheim am Fuße der Bayerischen Alpen. Er scheute sich immer davor, einen Assistenten zu haben, und bevorzugte es, alleine zu arbeiten. Viele Apparaturen hat er mit viel Genialität und experimentellem Geschick selbst gebaut.

Röntgen starb am 10. Februar 1923 in München an Darmkrebs.



magnetische Strahlung wird als  $\gamma$ -Strahlung bezeichnet. Diese wird im Allgemeinen durch Prozesse im Atomkern erzeugt. Die Grenzen zwischen harter UV- und weicher Röntgenstrahlung auf der einen Seite, sowie harter Röntgen- und weicher  $\gamma$ -Strahlung auf der anderen Seite sind fließend. Die oben angegebenen Zahlen stellen nur grobe Richtwerte dar.

Röntgenstrahlung besitzt aufgrund ihrer im Vergleich zu Licht hohen Frequenz und damit größeren Energie eine große Durchdringungsfähigkeit von Materie. Etwa 100 Jahre nach ihrer Entdeckung haben die Röntgenstrahlen eine Fülle von Anwendungen erschlossen und sind aus vielen Gebieten wie der Medizintechnik, der Materialforschung, der Sterilisation von Lebensmitteln oder der Röntgenastronomie nicht mehr wegzudenken.

### 8.3.1 Erzeugung von Röntgenstrahlung

Die wichtigsten Methoden zur Erzeugung von Röntgenstrahlung sind die Abbremsung schneller Elektronen beim Beschuss von Metallanoden in so genannten Röntgenröhren und die Ablenkung hochenergetischer Elektronen in Beschleunigern mit Hilfe von Magnetfeldern.

#### Die Röntgenröhre

Das ursprünglich von **Röntgen** benutzte Verfahren zur Erzeugung von Röntgenstrahlen basiert auf der Bestrahlung von Materie mit schnellen Elektronen ( $E_{\text{kin}} \sim 10 - 100 \text{ keV}$ ). Das Prinzip einer Röntgenröhre ist in Abb. 8.3 dargestellt. Von der Glühkathode werden Elektronen emittiert und mittels eines elektrisch geladenen Metallzylinders (Wehnelt-Zylinder, Wehnelt-Spannung  $U_W$ ) zu einer Stahl fokussiert. Der Elektronenstrahl durchläuft das Spannungsgefälle zur geerdeten Anode und wird dabei entsprechend beschleunigt (Beschleunigungsspannung  $U_B$ ). Beim Auftreffen der schnellen Elektronen auf der Anode werden Röntgenstrahlen emittiert. Die Anode besteht aus Metallen wie z.B. Kupfer, Molybdän oder Wolfram. Um Streuprozesse der Elektronen zu vermeiden, befindet sich die ganze Anordnung in einer Vakuumröhre.

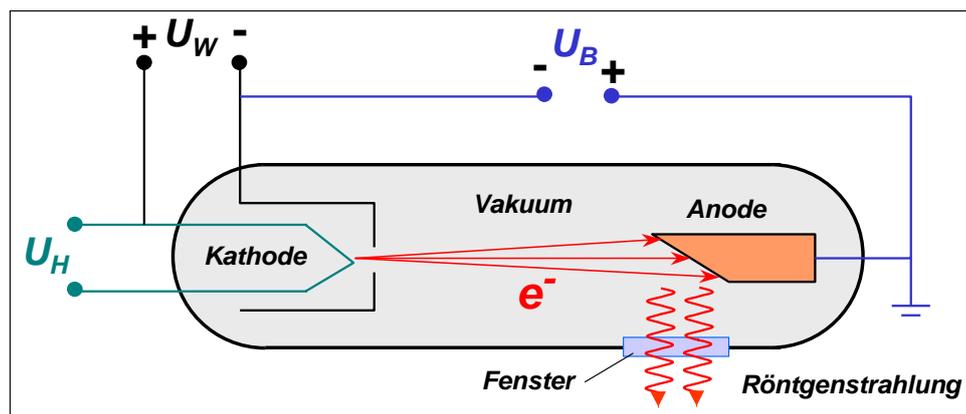


Abbildung 8.3: Schematische Darstellung des Aufbaus einer Röntgenröhre. Die Anode ist geerdet, um die Kühlung zu erleichtern. Die Kathode liegt auf negativer Hochspannung. Der Wehnelt-Zylinder ist gegenüber der Kathode leicht negativ vorgespannt und dient zur Fokussierung der aus der geheizten Kathode austretenden Elektronen.

Nur ein geringer Anteil der kinetischen Energie der Strahlelektronen wird in Röntgenstrahlung umgewandelt und verlässt das System wieder. Der größte Anteil wird in Wärme umgewandelt. Die Anode muss deshalb sehr gut gekühlt werden. Hochleistungsröntgenröhren arbeiten mit Strömen von etwa

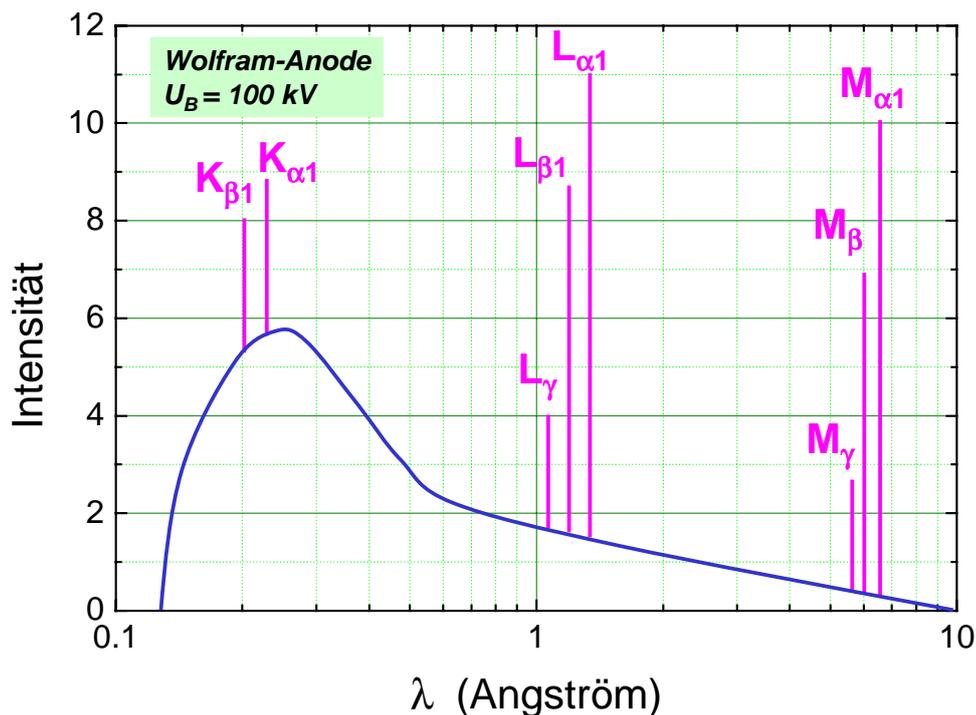


Abbildung 8.4: Schematische Darstellung der spektralen Verteilung der Röntgenstrahlung einer Röntgenröhre mit Wolfram-Anode. Das kontinuierliche Bremspektrum ist von den charakteristischen Röntgenlinien überlagert.

500 mA und Anodenspannungen von etwa 100 keV, was einer Leistung von 50 kW entspricht. In solchen Fällen verwendet man so genannte *Drehanoden*, d.h. die Anode ist eine drehbare Scheibe. Damit verteilt sich die Wärmebelastung auf eine größere Anodenfläche.

Das von einer Röntgenröhre emittierte Spektrum besteht aus zwei Anteilen:

1. einem kontinuierlichen Spektrum, das als *Bremsspektrum* bezeichnet wird. Das Bremspektrum besitzt eine kontinuierliche spektrale Intensitätsverteilung  $I(\lambda)$ , deren Verlauf von der Energie der Elektronen abhängt und eine kurzwellige Grenze besitzt.
2. einem Linienspektrum, das charakteristisch für das Element ist, aus dem die Anode gefertigt ist und gegenüber dem optischen Spektrum des entsprechenden Elements verblüffend wenige Linien besitzt. Man spricht von dem *charakteristischen Spektrum*. Auch das charakteristische Spektrum besitzt eine kurzwellige Grenze.

Beide Anteile sind elektromagnetische Strahlung, wie durch Messung der Polarisation durch den englischen Physiker **Charles Glover Barkla** (1877-1944, Nobelpreis 1917) und aus Beugungs- und Interferenzexperimenten zuerst von **Max von Laue** (1897-1960) und später von **William Henry Bragg** (1862-1942) und seinem Sohn **William Lawrence Bragg** (1890-1971), die beide zusammen 1915 den Nobelpreis erhielten, nachgewiesen wurde. Das von einer Röntgenröhre emittierte Spektrum ist in Abb. 8.4 schematisch dargestellt.

Aus der Optik ist bekannt, dass unpolarisiertes Licht durch Streuung polarisiert werden kann. Dazu lässt man einen Strahl unpolarisierten Lichts auf ein streuendes Medium treffen. Die elektrischen Feldvektoren liegen dabei senkrecht zur Strahlachse, sind aber sonst beliebig verteilt. Dadurch werden Atome und Moleküle des streuenden Mediums mit einem Dipolmoment senkrecht zur Strahlachse zu Schwingungen angeregt. Es entsteht dadurch sekundäre Streustrahlung, die sich aufgrund der Abstrahlcharakteristik

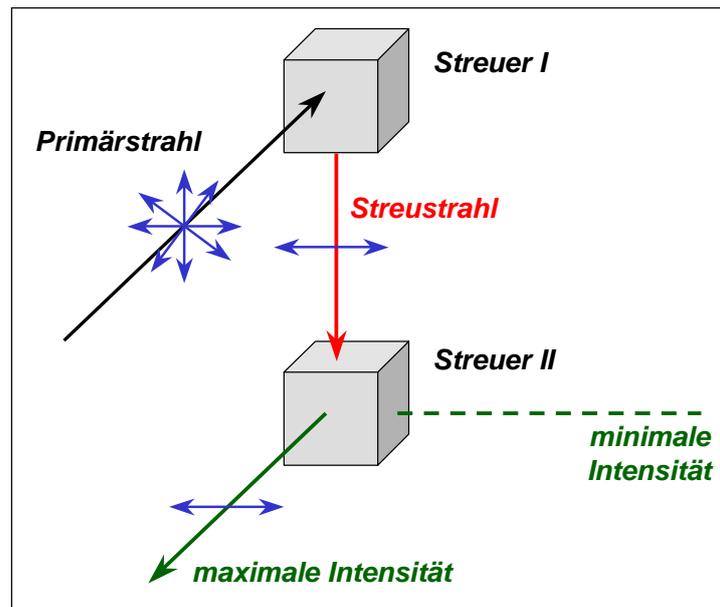


Abbildung 8.5: Zur Bestimmung der Polarisation der Röntgenstrahlung durch Streuung.

eines Dipolstrahlers bevorzugt senkrecht zum jeweiligen Dipolmoment ausbreitet. Das bedeutet, dass das senkrecht zum ursprünglichen Strahl beobachtete Streulicht linear polarisiert ist (siehe Physik III, Polarisation durch Streuung). Auch die Polarisation von Röntgenstrahlen kann mit Hilfe von Streuung erreicht werden. Als streuendes Medium wird hierbei eine stark wasserstoffhaltige Substanz wie z.B. Paraffin verwendet. Man lässt einen primären Röntgenstrahl auf den Streuer fallen und blendet aus der senkrecht zum Primärstrahl beobachteten Streustrahlung eine bestimmte Richtung aus. Bringt man in diesen sekundären Streustrahl einen zweiten Streuer, so streut dieser aufgrund der linearen Polarisation des Streustrahls vorzugsweise in die Richtung parallel zum Primärstrahl. Senkrecht dazu und senkrecht zum Streustrahl ist die Streuintensität Null. Mit diesem Experiment wies Barkla im Jahr 1905 den transversalen Charakter der Röntgenstrahlung nach.

### Das Synchrotron

In modernen Teilchenbeschleunigern können Elektronen auf sehr hohe Geschwindigkeiten beschleunigt werden. Beeinflusst man den Elektronenstrahl durch ein senkrecht zur Strahlrichtung ausgerichtetes Magnetfeld, so wird der Elektronenstrahl durch die auf die bewegten Ladungen wirkende Lorentzkraft auf eine Kreisbahn gezwungen. Die Strahlelektronen erfahren also eine Radialbeschleunigung und sind demnach eine Quelle von Bremsstrahlung, die in diesem Fall *Synchrotronstrahlung* genannt wird. Wie weiter unten noch genau diskutiert wird, ist das emittierte Spektrum kontinuierlich. Es tritt aber eine minimale Wellenlänge auf, die durch das Gesetz von Duane und Hunt (8.3.1) bestimmt ist (siehe Abb. 8.8).

### 8.3.2 Das Röntgenspektrum

#### Bremsstrahlung

Beim Durchlaufen des Coulombfeldes der positiv geladenen Atomkerne des Anodenmaterials ändern die eintreffenden schnellen Elektronen ihre Geschwindigkeit. Nach den Gesetzen der klassischen Elektrodynamik sendet ein geladenes Teilchen, wenn es beschleunigt wird, elektromagnetische Strahlung

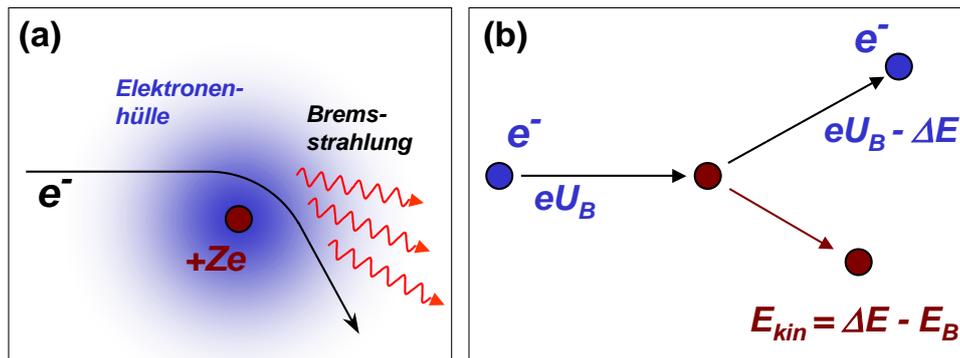


Abbildung 8.6: (a) Zur Entstehung von Bremsstrahlung. (b) Inelastischer Stoß des schnellen Elektrons mit einem Hüllenelektron des Anodenmaterials.  $E_B$  ist die Bindungsenergie des Hüllenelektrons.

aus (siehe Abb. 8.6a). Die abgestrahlte Energie wird der kinetischen Energie des Teilchens entnommen, wodurch dieses langsamer wird. Man spricht deshalb von *Bremsstrahlung*. Die Elektronen durchlaufen dabei keine quantisierten, gebundenen Zustände, weshalb das dazugehörige Spektrum kontinuierlich ist. Beim Auftreffen der Elektronen auf das Anodenmaterial können diese auch Stöße mit den Elektronen der Anodenatome ausführen. Dieser Prozess führt zu einer Erwärmung des Anodenmaterials aber auch zum Herauslösen von Elektronen aus den inneren Schalen. Das Auffüllen der Löcher in den inneren Schalen führt dann zur charakteristischen Röntgenstrahlung (siehe Abschnitt 8.2.2).

Das Bremsspektrum ist zwar kontinuierlich, besitzt aber zu kurzen Wellenlängen bzw. hohen Frequenzen hin eine charakteristische Abschneidewellenlänge bzw. -frequenz. Die maximale Frequenz bzw. die minimale Wellenlänge, die die Bremsstrahlung erreichen kann, ist dann gegeben, wenn das einfallende Elektron seine gesamte kinetische Energie in einem einzigen atomaren Bremsvorgang verliert. Das Bremsspektrum muss also bei der Wellenlänge  $\lambda_{\min}$  abbrechen (siehe Abb. 8.7). Falls  $U_B$  die Beschleunigungsspannung der Röntgenröhre ist, so gilt:

$$E_{\text{kin}} = eU_B = \hbar\omega_{\text{max}} = \frac{h \cdot c}{\lambda_{\min}}, \quad (8.3.1)$$

woraus wir das *Gesetz von Duane und Hunt* für die minimale Wellenlänge  $\lambda_{\min}$  erhalten:

$$\lambda_{\min} = \frac{h \cdot c}{e U_B}. \quad (8.3.2)$$

Einsetzen der Werte für die Naturkonstanten  $e$ ,  $h$  und  $c$  ergibt

$$\lambda_{\min}[\text{nm}] = 1234.58 \frac{1}{U_B[\text{Volt}]}.$$

Die Abstrahlung im Bereich nahe bei  $\lambda_{\min}$  erfolgt in einem einzigen Prozess. Der Abstrahlungsprozess kann somit mit einem mit der Frequenz  $\omega_{\text{max}}$  schwingenden Dipol dargestellt werden. Die Bremsstrahlung ist deshalb nahe der Grenzwellenlänge polarisiert. Für sehr hochenergetische Elektronen erfolgt die

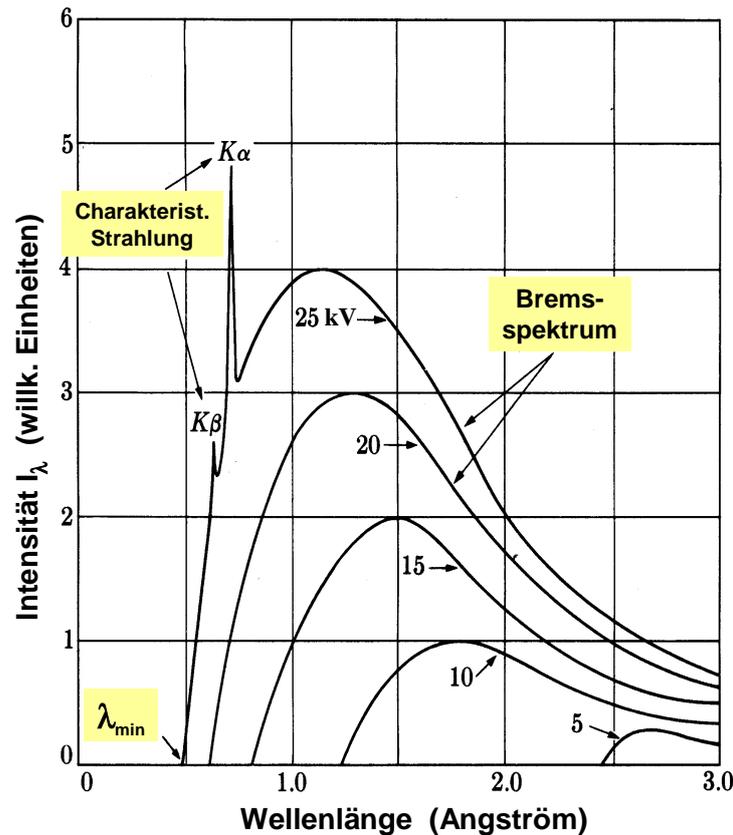


Abbildung 8.7: Röntgenspektren einer Molybdänanode bei verschiedenen Anodenspannungen. Man erkennt, dass sich die Abschneidewellenlänge mit abnehmender Anodenspannung zu größeren Werten verschiebt.

Abstrahlung bevorzugt in Richtung des einfallenden Elektrons. Dies folgt aus der Impulserhaltung. Für ein relativistisches Elektron gilt  $p \simeq E/c$ , für das emittierte Photon gilt  $\hbar k = E/c$  und damit  $p \simeq \hbar k$ .

Abb. 8.7 zeigt, dass das Röntgenspektrum bei der Grenzwellenlänge  $\lambda_{\min}$  abbricht. Diese Tatsache lässt sich noch deutlicher erkennen, wenn wir die Intensität  $I_\nu(\nu)$  pro Frequenzintervall  $d\nu$  als Funktion der Frequenz auftragen. In diesem Fall erhalten wir eine Gerade

$$I_\nu(\nu) = C \cdot (\nu_{\max} - \nu), \quad (8.3.3)$$

wobei  $\nu_{\max} = c/\lambda_{\min}$ . Die Konstante  $C$  ist im Wesentlichen proportional zur Kernladungszahl  $Z$  des Anodenmaterials. Der unterschiedliche Verlauf von  $I_\nu(\nu)$  und der in Abb. 8.7 gezeigte Verlauf von  $I_\lambda(\lambda)$ , d.h. der Intensität pro Wellenlängenintervall, ergibt sich daraus, dass wir beim Umrechnen nicht nur  $\nu$  durch  $c/\lambda$  ersetzen müssen, sondern auch das Frequenzintervall  $|d\nu|$  durch  $(c/\lambda^2)|d\lambda|$ . Damit erhalten wir

$$I_\lambda(\lambda) = C \cdot \frac{c^2}{\lambda^2} \left( \frac{1}{\lambda_{\min}} - \frac{1}{\lambda} \right). \quad (8.3.4)$$

## Synchrotronstrahlung

Bei der Synchrotronstrahlung werden schnelle Elektronen durch ein senkrecht zur Strahlrichtung ausgerichtetes Magnetfeld beeinflusst. Die auf die Elektronen wirkende Lorentzkraft zwingt diese auf eine Kreisbahn. Die dadurch erfahrene Radialbeschleunigung führt zur Abstrahlung von Bremsstrahlung, die in diesem Fall *Synchrotronstrahlung* genannt wird.<sup>1</sup> Das emittierte Spektrum ist kontinuierlich und es tritt eine minimale Wellenlänge  $\lambda_{\min}$  auf, die durch das Gesetz von Duane und Hunt (8.3.1) bestimmt ist.

Ein charakteristischer Strahlparameter für Synchrotronstrahlung ist die *kritische Wellenlänge*

$$\lambda_c = \frac{4\pi}{3} \frac{R}{\gamma^3} \qquad \lambda_c[\text{nm}] = 5.59 \frac{R[\text{m}]}{E^3[\text{GeV}]}, \qquad (8.3.5)$$

wobei  $R$  der Krümmungsradius der Elektronenbahn und  $\gamma = E/m_0c^2$  das Verhältnis von kinetischer Energie zur Ruheenergie der Elektronen ist. Das Maximum des spektralen Strahlflusses eines Synchrotrons liegt bei etwa  $1.5\lambda_c$ .

Die insgesamt abgegebene Strahlleistung ist durch

$$P_{\text{Synchrotron}} = \frac{I\gamma^4}{R^2} \qquad (8.3.6)$$

gegeben, wenn  $I$  die Stromstärke des Elektronenstrahls ist. Die Strahlleistung nimmt also mit der 4. Potenz der kinetischen Energie und proportional zu  $1/R^2$  zu. Da die Energieabhängigkeit dominiert, wählt man bei Synchrotrons eine hohe Teilchenenergie, selbst wenn dies bei den maximal zur Verfügung stehenden Ablenkmagnetfeldern (etwa 2 Tesla) zu größeren Radien führt. Im Prinzip strahlen alle geladenen Teilchen auf gekrümmten Bahnen Synchrotronstrahlung ab. Bei gegebener kinetischer Energie ist wegen der  $\gamma^4$  Abhängigkeit in (8.3.6) und wegen  $\gamma = E/m_0c^2$  aber eine kleine Ruhemasse der Teilchen von Vorteil. Man verwendet deshalb stets Elektronen.<sup>2</sup>

Wir wollen uns kurz mit der Abstrahlcharakteristik der beschleunigten Elektronen befassen. Im Ruhesystem des Elektrons erfolgt die Abstrahlung senkrecht zur Beschleunigung mit der für Dipolstrahlung charakteristischen Winkelverteilung  $I(\vartheta) \propto \sin^2 \vartheta$ .<sup>3</sup> Die Abstrahlcharakteristik ist rotationssymmetrisch um die Beschleunigungsrichtung, die auf den Mittelpunkt der Kreisbahn zeigt. In Richtung der Beschleunigungsrichtung wird nichts abgestrahlt (siehe Abb. 8.9a). Für langsame Elektronen ( $\beta = v/c \ll 1$ ) ist der Unterschied der Abstrahlcharakteristik zwischen Ruhesystem und Laborsystem unbedeutend. Um hohe Strahlleistungen zu erreichen, werden allerdings sehr schnelle Elektronen verwendet. Im relativistischen Fall ( $\beta \sim 1$ ) muss in das Laborsystem lorentztransformiert werden. Sei  $S$  das Laborsystem und  $S'$  das mit der Geschwindigkeit  $v \simeq c$  bewegte Ruhesystem des Elektrons, so können wir gemäß der Lorentztransformation für die Geschwindigkeitskomponente  $u_x$  im Laborsystem schreiben:

<sup>1</sup>Ein Synchrotron ist ein Kreisbeschleuniger für geladene Teilchen. Speziell bei der Beschleunigung von Elektronen im Synchrotron wurde diese Strahlungsform gefunden.

<sup>2</sup>Man kann natürlich auch Positronen verwenden, was in der neuen Synchrotronquelle am Argonne National Laboratory in den USA realisiert wurde.

<sup>3</sup>Hinweis: eine Kreisbewegung kann immer in zwei zueinander senkrechte harmonische Schwingungen mit Phasendifferenz  $\pi/2$  zerlegt werden.

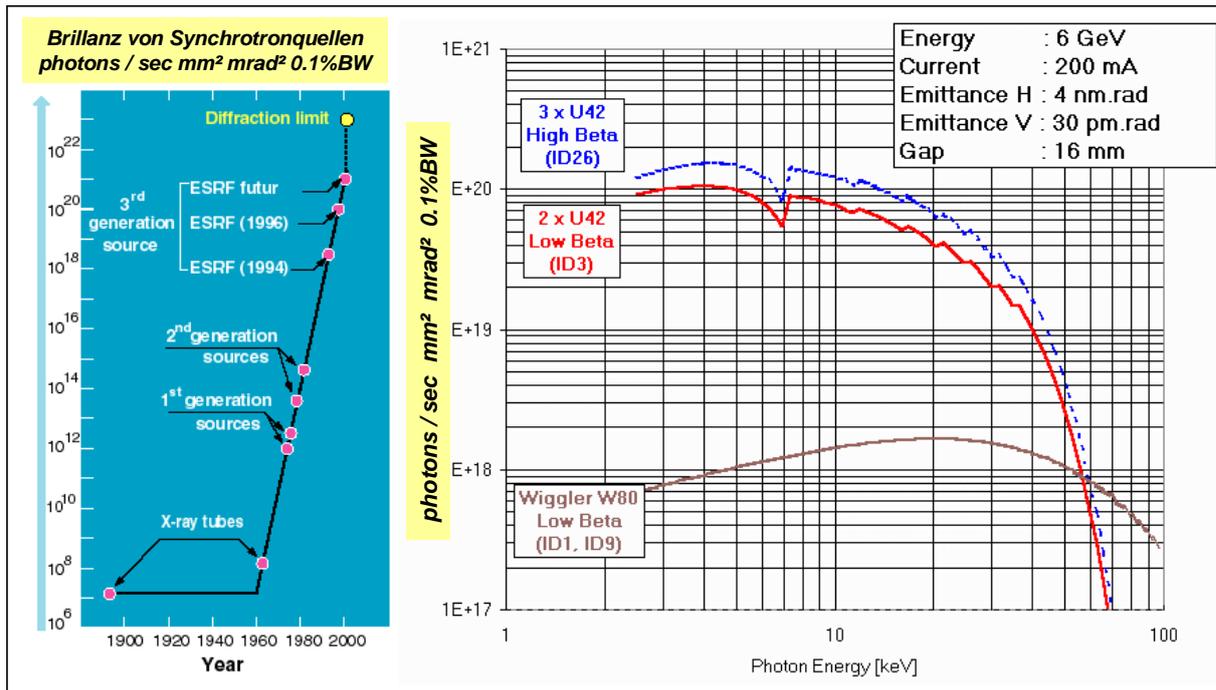


Abbildung 8.8: Links: Brillanz von Synchrotronstrahlungsquellen verschiedener Generationen. Die Brillanz ist definiert als Zahl der Photonen pro Einheitfläche der Quelle und Raumwinkel und für eine Bandbreite, die einem 1/1000-tel der Photonenenergie entspricht. Synchrotronquellen der 1. Generation ( $\sim 1970$ ) und der 2. Generation ( $\sim 1980$ ) benutzen die Ablenkung von schnellen Elektronen durch Magnetfelder. Die Quellen der 3. Generation (ab etwa 1995) benutzen so genannte *Insertion Devices* (Wellenlängenschieber, Wiggler, Undulatoren), die in lineare Bereiche eines Beschleunigerringes eingebracht werden. Die Quellen der 3. Generation haben eine etwa  $10^{12}$  mal höhere Brillanz als eine Röntgenröhre. Rechts: Beispiele für die Brillanz, die an der ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) als Funktion der Wellenlänge für verschiedene Insertion Devices erreicht wird (Stand: 1998). Quelle: ESRF.

$$u_x = \frac{u'_x + v}{1 + \frac{v}{c^2} u'_x} = \frac{u' \cos \vartheta' + v}{1 + \frac{v}{c^2} u' \cos \vartheta'} \quad (8.3.7)$$

Da im Ruhesystem des Elektrons  $\vartheta' \simeq 90^\circ$  und damit  $\cos \vartheta' \simeq 0$ , folgt  $u_x \simeq v$ . Aus der Bedingung  $u_x^2 + u_y^2 = u^2$  folgt dann

$$v^2 + u^2 \sin^2 \vartheta = u^2 \quad (8.3.8)$$

und mit  $v \simeq c$

$$\sin \vartheta = \sqrt{1 - \frac{u^2}{v^2}} \simeq \sqrt{1 - \frac{u^2}{c^2}} = \sqrt{1 - \beta^2} \quad (8.3.9)$$

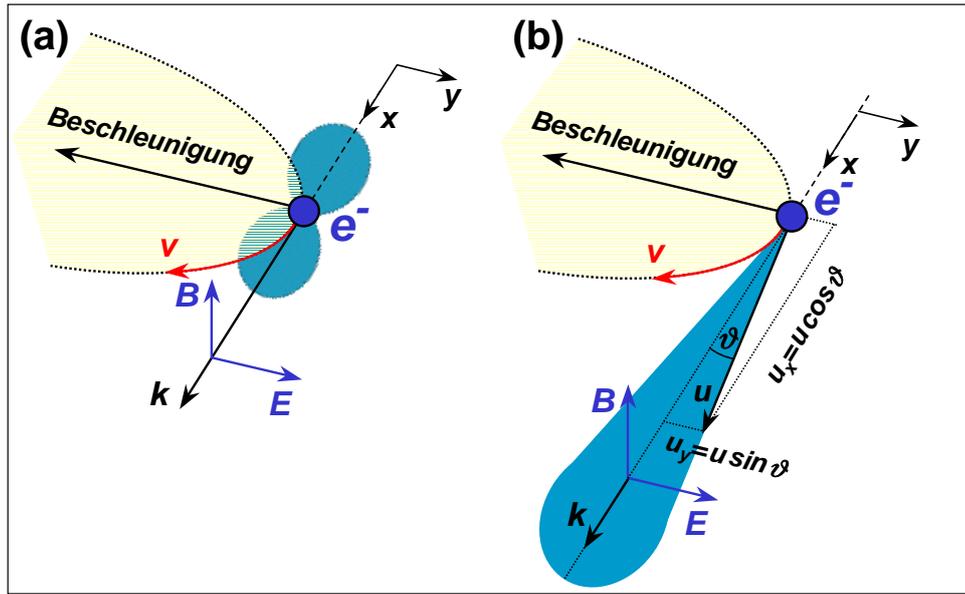


Abbildung 8.9: Abstrahlcharakteristik der Synchrotronstrahlung: (a) Im nicht-relativistischen Fall ( $\beta = v^2/c^2 \ll 1$ ) ergibt sich die typische Dipolcharakteristik  $I(\vartheta \propto \sin^2 \vartheta$ ). (b) Im relativistischen Grenzfall ( $\beta = v^2/c^2 \simeq 1$ ) ist der Strahl sehr eng in Vorwärtsrichtung gebündelt. Die Abstrahlung erfolgt immer senkrecht zur Beschleunigungsrichtung, also tangential zur Kreisbahn.

Dies führt zu einem sehr engen tangentialen Strahlbündel in Vorwärtsrichtung (siehe hierzu Abb. 8.9b), dessen Öffnungswinkel  $\Delta\vartheta \simeq 2\sqrt{1-\beta^2}$  ist und typischerweise im mrad-Bereich liegt. Da die Bahnebene der Elektronen durch die Geometrie des Speicherrings festliegt, ist die Synchrotronstrahlung ferner polarisiert und zwar rein linear in der Bahnebene. Die enge Strahlbündelung, der weite Spektralbereich, der sich über die Wahl von  $\lambda_c$  einstellen lässt, und der hohe Polarisationsgrad machen die Synchrotronstrahlung zu einer idealen Lichtquelle vom UV- bis zum Röntgenbereich.

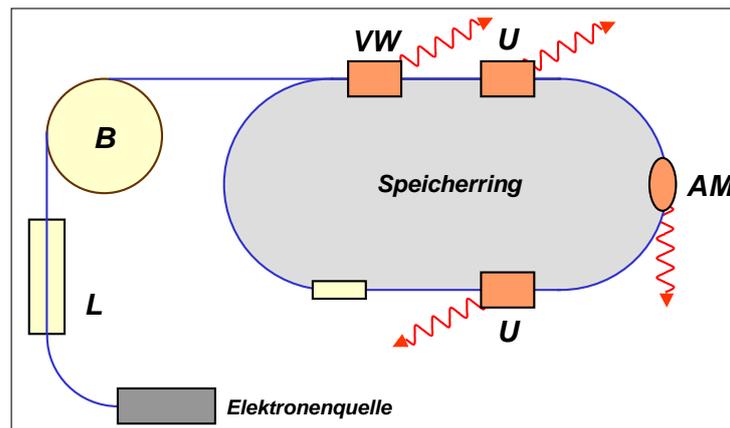


Abbildung 8.10: Schematische Darstellung einer Synchrotronstrahlungsquelle. Der Linearbeschleuniger  $L$  sorgt für die Anfangsbeschleunigung, der Booster  $B$  ist ein Synchrotron, mit dem die Elektronen bis auf ihre Endenergie (einige GeV) beschleunigt werden. Im Speicherring befinden sich einige Insertion Devices (Undulatoren  $U$ , Vielpolwiggler  $VW$  oder Ablenkmagneten  $AM$  etc.). Mit der Hochfrequenzbeschleunigungsstrecke  $RF$  wird der Energieverlust pro Umlauf ausgeglichen.

In den Synchrotronquellen der 1. Generation wurden Elektronenbeschleuniger (z.B. DESY in Hamburg) parasitär als Synchrotronstrahlungsquellen benutzt. Dies hat sich heute aufgrund der enormen Bedeutung der Synchrotronstrahlung in der Forschung völlig geändert. Es werden heute dezidierte Anlagen speziell

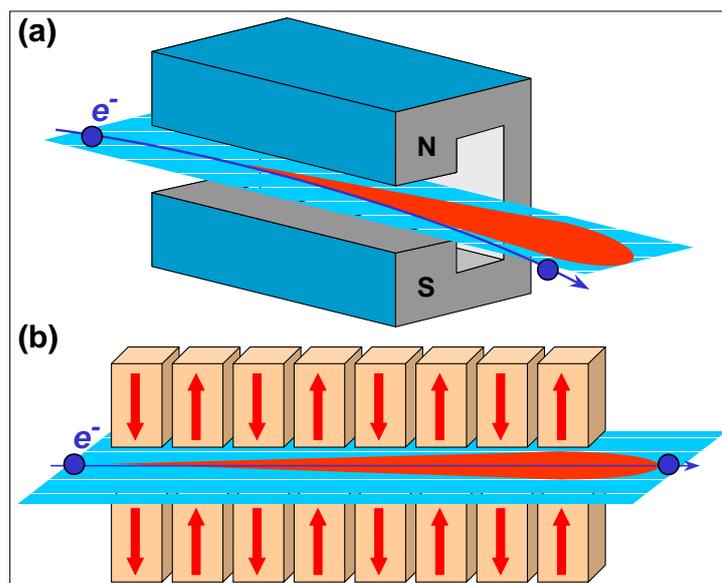


Abbildung 8.11: (a) Schematische Darstellung eines Dipolmagneten zur Ablenkung des Elektronenstrahl in einem Speicherring. (b) Schematische Darstellung eines Undulators. Durch die periodische Variation der Feldrichtung wird der Elektronenstrahl in der Strahlebene hin- und hergelenkt. Die Abstrahlung der Synchrotronstrahlung erfolgt gerichtet in Strahlrichtung (Quelle: ESRF).

als Synchrotronstrahlungsquellen gebaut. Dabei werden meist Elektronen in einem Teilchenbeschleuniger beschleunigt und dann in einen Speicherring eingeschossen. Der Speicherring ist ein evakuiertes Rohr, in dem man mit Hilfe von Ablenk- und Fokussiermagneten die schnellen Elektronen umlaufen lässt. Das heißt, man benutzt nicht den Teilchenbeschleuniger selbst als Strahlungsquelle, sondern injiziert die hochenergetischen Elektronen in einen Speicherring. In dem Ring existiert eine Hochfrequenz-Beschleunigungsstrecke, auf der die pro Umlauf entstehenden Strahlungsverlust wieder ausgeglichen werden.<sup>4</sup> Das Prinzip einer modernen Synchrotronlichtquelle ist in Abb. 8.10 gezeigt.

Abb. 8.11a zeigt einen typischen Ablenkmagneten der europäischen Synchrotronstrahlungsquelle in Grenoble (ESRF). Das Dipolfeld des Ablenkmagneten lenkt den Strahl ab, um ihn auf einer geschlossenen Bahn zu halten und gleichzeitig die Abstrahlung von Synchrotronstrahlung zu verursachen. Der ESRF Speicherring hat 64 Dipolmagnete, von denen jeder den Strahl um  $5.625^\circ$  ablenkt. Für einen Speicherringbetrieb bei 6 GeV beträgt die benötigte Feldstärke etwa 0.8 Tesla, die auf besser als 0.05% über eine Länge von 2.45 m kontrolliert werden muss.

Wir wollen darauf hinweisen, dass Ablenkmagnete nicht die einzige Möglichkeit sind, Synchrotronstrahlung zu erzeugen. Heute verwendet man hauptsächlich so genannte *Insertion Devices*, die in lineare Abschnitte des Speicherrings z.B. zwischen zwei Ablenkmagneten eingebracht werden. Diese Insertion Devices sind so konzipiert, dass die Elektronen in ihnen schnelle Schlenker erfahren, wodurch intensive Synchrotronstrahlung entsteht. Ziel ist hierbei, zu kürzeren Wellenlängen zu kommen und zu einer höheren Brillanz. Die Insertion Devices sind für die hohe Brillanz verantwortlich, die man mit Synchrotronquellen der 3. Generation erhält. Sie bestehen üblicherweise aus einer Abfolge von kleinen Magneten mit wohldefinierter Stärke und Polarität (siehe Abb. 8.11b). An der ESRF sind zur Zeit etwa 50 Insertion Devices installiert, die in so genannte *Wiggler* und *Undulatoren* unterteilt werden können.

Wir betrachten als Beispiel einen Undulator. Der Vorzeichenwechsel des Magnetfeldes (siehe Abb. 8.11b) verursacht durch die Lorentz-Kraft eine horizontale Oszillation des Elektronenstrahls. Die

<sup>4</sup>Ein Speicherring ist in Wirklichkeit kein ringförmiges Gebilde, sondern ein Polygon, das aus vielen geraden Teilen besteht, an deren Ende jeweils ein Ablenkmagnet den Strahl um einen bestimmten Winkel ablenkt.

aufeinanderfolgenden Ablenkungen des Elektronenstrahls resultieren in der Emission von Synchrotronstrahlung enorm hoher Brillanz. Das Emissionsspektrum ist bei der Grundenergie (-frequenz) des Undulators und deren Harmonischen konzentriert. Die Grundfrequenz wird durch die Periode der Feldoszillation und die Feldstärke der Einzelmagnete bestimmt. Da letztere durch Änderung des Abstandes der oberen und unteren Undulatorhälfte variiert werden kann, kann das Emissionsspektrum entsprechend den Anforderungen des Experiments eingestellt werden.

### Charakteristische Röntgenstrahlung

Den grundlegenden Mechanismus, der zur Aussendung der charakteristischen Röntgenstrahlung führt, haben wir bereits in Abschnitt 8.2.2 diskutiert. Schnelle Elektronen regen durch Stoßprozesse ein Hüllenelektron auch aus inneren Schalen bis ins Kontinuum hinein an. Zurück bleibt dann ein einfach ionisiertes Atom, das ein Loch in einer sonst ganz gefüllten inneren Schale besitzt. Dieser Lochzustand ist instabil und wird in sehr kurzer Zeit ( $\tau \approx 10^{-13}$  sec) durch ein Elektron aus einer höheren Schale aufgefüllt. Dabei strahlt das Elektron die entsprechende Energiedifferenz  $\Delta E$  als Röntgenstrahlung ab. Da die Lebensdauer des Lochzustandes sehr kurz ist, ist die Linienbreite  $\Gamma \simeq \hbar/\tau$  der Röntgenlinie viel größer als die von optischen Linien.

Das die innere Schale auffüllende Elektron hinterlässt wiederum ein Loch in einer weiter außen liegenden Schale, das dann durch ein Elektron in einer noch weiter außen liegenden Schale aufgefüllt wird. Wir können diesen Vorgang als äquivalent zum Durchlaufen eines Loch durch die verschiedenen Schalen, und zwar von innen nach außen, ansehen.<sup>5</sup> Der Lochzustand ist ein Einteilchenzustand und wir können deshalb das resultierende Linienspektrum durch ein wasserstoffähnliches Termschema charakterisieren (siehe Abb. 8.12).<sup>6</sup>

Gemäß dem in Abb. 8.12 gezeigten Termschema muss analog zum Wasserstoffatom für die Frequenz der Röntgenlinien gelten:

$$\hbar\omega_{ik} = E_i - E_k = E_X Z_{\text{eff}}^2 \left( \frac{1}{n_k^2} - \frac{1}{n_i^2} \right). \quad (8.3.10)$$

Hierbei ist  $Z_{\text{eff}}$  die effektive Kernladung, die das Loch in Gegenwart der anderen Elektronen sieht, und  $E_X$  die Rydberg-Energie des Atoms  $X$ . Aus Gleichung (8.3.10) erkennt man, dass die charakteristische Röntgenstrahlung analog zum Wasserstoff Spektralserien bildet, die man entsprechend der Startschale, aus der das Loch nach außen wandert, als K, L, M, ... Serien bezeichnet. Da das Loch von der Startschale in verschiedene Schalen übergehen kann, erhalten die Linien noch einen griechischen Buchstaben, um die Endschale festzuhalten (siehe Abb. 8.12):

$K_\alpha$	Lochübergang von K nach L
$K_\beta$	Lochübergang von K nach M
$K_\gamma$	Lochübergang von K nach N

Gleichung (8.3.10) zeigt ferner, dass die Frequenzen der charakteristischen Röntgenstrahlung wesentlich höher liegen als die des optischen Lichts. Die Energieabstände zwischen den inneren Schalen sind

<sup>5</sup>Offensichtlich kann es für ein Wasserstoffatom keine charakteristische Röntgenstrahlung geben, da hier nur eine Schale besetzt ist.

<sup>6</sup>Das Konzept des Loches wird in der Physik sehr häufig verwendet, z.B. in der Festkörperphysik zur Beschreibung von fehlenden Elektronen in einem fast vollständig gefüllten Band.

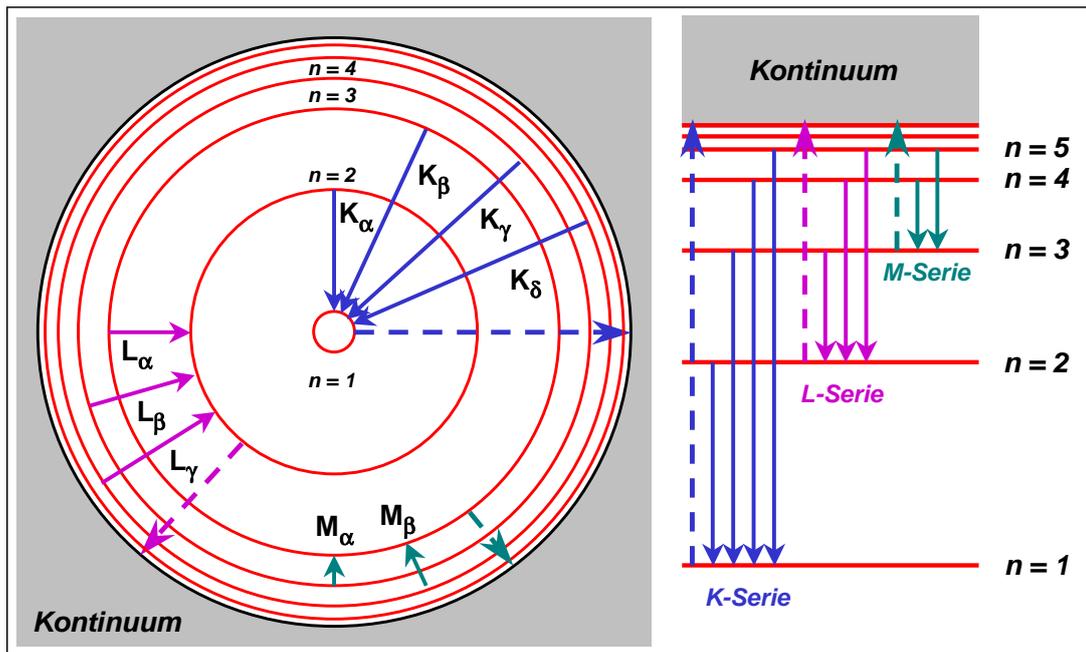


Abbildung 8.12: Termschema der Übergänge eines Elektronenloches in der K-, L- und M-Schale zur Erklärung der charakteristischen Röntgenstrahlung. Das Füllen eines Lochs in der K-Schale mit einem Elektron aus der L-Schale ist äquivalent zu einem Lochübergang von K nach L. Die Serien von charakteristischen Emissionslinien lassen sich mit den abgeschlossenen Schalen des Mehrelektronensystems identifizieren ( $n = 1 \rightarrow K$ ,  $n = 2 \rightarrow L$ ,  $n = 3 \rightarrow M$ ,  $n = 4 \rightarrow N$ ). Es wurde angenommen, dass die O-Schale die letzte gefüllte Schale ist. Die Absorptionskanten (gestrichelte Pfeile) bedeuten einen Elektronenübergang vom gebundenen Zustand an die Grenze des Kontinuums.

nämlich viel größer als die zwischen den äußeren Schalen, die bei optischen Übergängen die entscheidende Rolle spielen.<sup>7</sup> Dieser Unterschied ist besonders bei schweren Atomen markant. Für leichte Atome ist er weniger ausgeprägt, hier liegen die Frequenzen der charakteristischen Röntgenstrahlung im UV-Bereich.

Zur Auslösung des Elektrons bedarf es einer für die jeweilige Schale charakteristischen, minimalen Energie  $E_{K,L,M,\dots}$ , welche z.B. im Falle der photoinduzierten Ionisation durch das absorbierte Photon aufgebracht werden muss. Es kommt daher zu den so genannten *Absorptionskanten*. Man spricht von Absorptionskanten, da sich bei der Frequenz  $\hbar\omega_{K,L,M,\dots} = E_{K,L,M,\dots}$  die Absorption von Röntgenstrahlung sprunghaft ändert.

In Abb. 8.12 sind im Termschema zusätzlich zu den Emissionslinien auch die Absorptionskanten eingezeichnet (gestrichelte Pfeile). Wir erkennen, dass für einen bestimmten Kern immer

$$E_K^{\text{Absorption}} > E_K^{\text{Emission}} \quad (8.3.11)$$

gelten muss. Das gleiche gilt für die L, M, N, ... Zustände. Will man alle Röntgen-Linien beobachten, so muss man ein Elektron aus der innersten, d.h. der K-Schale herauslösen. Die Anregungsenergie der Photonen oder stoßenden Elektronen muss deshalb größer sein als  $E_K^{\text{Absorption}}$ . Die K-Absorptionskante

<sup>7</sup>Beispiel: Für einen Übergang zwischen den inneren Schalen K und L ist  $(1/1^2 - 1/2^2) = 0.75$ , während wir für einen Übergang zwischen den äußeren Schalen O und P  $(1/5^2 - 1/6^2) = 0.012$ , also einen viel kleineren Wert erhalten.

liegt im Falle des Rhodiums bei etwa 23 keV, für Molybdän bei 19.9 keV, für Kupfer bei 8.95 keV und für Nickel bei 8.31 keV. Die Anregungsenergie der Photonen oder stoßenden Elektronen muss also diese Werte übersteigen, damit alle Röntgen-Linien für diese Materialien beobachtet werden können. Durch das Studium der Absorptionskanten sowie deren Feinstruktur lassen sich wertvolle Informationen über den Schalenbau gewinnen.

Schon sehr früh (1913) wurde von **Henry G.J. Mosley** (1887-1915) festgestellt, dass für die Wellenzahl  $\bar{\nu} = \nu/c$  der Absorptionskanten der Röntgen-Strahlen die Beziehung

$$\bar{\nu}_n = K_n \left( \frac{Z - \Sigma_n}{n} \right)^2. \quad (8.3.12)$$

gilt, wobei  $K_n$  eine von der Hauptquantenzahl  $n$  abhängige Konstante ist. Diese empirisch von Mosley gefundene Beziehung können wir im Bild der Termenergien der absorbierenden Elektronenhülle verstehen. Sehen wir von den Wechselwirkungen der Elektronen untereinander ab, so besitzt das auszulösende Elektron eine Bindungsenergie, die der effektiven Kernladung  $Z_{\text{eff}}$  proportional ist. Dies führt beim Übergang zwischen zwei Zuständen mit den Hauptquantenzahlen  $n_i$  und  $n_k$  zu einer Wellenzahl der emittierten Strahlung von

$$\bar{\nu}_{ik} = R_X (Z - \Sigma)^2 \left( \frac{1}{n_k^2} - \frac{1}{n_i^2} \right), \quad (8.3.13)$$

wobei  $(Z - \Sigma) = Z_{\text{eff}}$  die auf das Elektron wirkende effektive Kernladung ist, die einer durch die anderen Elektronen der Hülle teilweise abgeschirmten Kernladung entspricht.

Bei einer Ionisation ist  $n_i = \infty$ , wodurch wir für die K, L, M, ...-Absorptionskante

$$\bar{\nu}_{K,L,M,\dots} = R_X \cdot \left( \frac{Z - \Sigma_{K,L,M,\dots}}{n} \right)^2 \quad (8.3.14)$$

mit  $n = 1, 2, 3, \dots$  für die K, L, M, ...-Absorptionskante erhalten. Ein Vergleich von (8.3.14) mit dem Mosleyschen Gesetz (8.3.12) zeigt, dass die Konstante  $K_n$  im Mosleyschen Gesetz der Rydberg-Konstante des Atoms und die empirische Größe  $\Sigma_n$  dem Abschirmparameter der  $n$ -ten Schale entspricht.

Durch Messen von  $\nu_{K,L,M,\dots}$  kann direkt der Abschirmparameter  $\Sigma_{K,L,M,\dots}$  der K-, L-, M-, ...-Schale bestimmt werden. Für die K-Kante, d.h. für  $n = 1$ , erwarten wir in erster Näherung ein nur durch das zusätzliche  $1s$ -Elektron abgeschirmte Kernladung  $Z_{\text{eff}} = Z - 1$ , d.h.  $\Sigma_K = 1$ . Für Blei ergibt das Experiment für die K-Kante  $\Sigma_K = 1.6$ , was darauf hindeutet, dass noch andere als das  $1s$ -Elektron an der Abschirmung teilnehmen. Dies ist verständlich, da diese Elektronen auch nahe beim Kern eine nicht verschwindende Aufenthaltswahrscheinlichkeit haben.

### 8.3.3 Die Feinstruktur der Röntgenlinien

In der obigen Betrachtung haben wir angenommen, dass die Energieniveaus nur von der Hauptquantenzahl  $n$  abhängen. Dies ist natürlich nur eine grobe Näherung. In Wirklichkeit besitzen die Röntgen-Emissionsspektren, wie die optischen Spektren, eine Feinstruktur. Diese ist einerseits der Aufhebung

Quantenzahlen				Elektronen-zahl	Schale	
n	l	j	m <sub>j</sub>			
1	0	1/2	-1/2, +1/2	2	K	
2	0	1/2	-1/2, +1/2	2	L <sub>I</sub>	L
	1	1/2	-1/2, +1/2	2	L <sub>II</sub>	
	1	3/2	-3/2, -1/2, +1/2, +3/2	4	L <sub>III</sub>	
3	0	1/2	-1/2, +1/2	2	M <sub>I</sub>	M
	1	1/2	-1/2, +1/2	2	M <sub>II</sub>	
	1	3/2	-3/2, -1/2, +1/2, +3/2	4	M <sub>III</sub>	
	2	3/2	-3/2, -1/2, +1/2, +3/2	4	M <sub>IV</sub>	
	2	5/2	-5/2, -3/2, -1/2, +1/2, +3/2, +5/2	6	M <sub>V</sub>	

Tabelle 8.1: Elektronenzustände der ersten drei Atomshalen.

der  $l$ -Entartung, wie wir sie schon bei den Alkali-Atomen kennengelernt haben und andererseits der Spin-Bahn-Kopplung zuzuschreiben. Letztere kann bei schweren Atomen wegen der  $Z^4$ -Abhängigkeit der Spin-Bahn-Kopplungskonstanten sehr stark werden.<sup>8</sup> Insgesamt erhalten wir für die Energieniveaus

$$E = E(n, l, j) .$$

Die Aufhebung der Entartung der Termenergien für Niveaus mit unterschiedlichem  $l$  oder  $j$  führt zu der Unterscheidung der Unterschalen  $L_I$  bis  $L_{III}$  und  $M_I$  bis  $M_V$  (siehe hierzu Tabelle 8.1).

Wir wollen nun die Auswahlregeln für die Übergänge zwischen den verschiedenen Zuständen diskutieren. Das durch den Ionisationsprozess in einer abgeschlossenen Schale entstandene Loch verhält sich, was die Drehimpulsquantenzahlen anbelangt, wie ein positiv geladenes Teilchen mit Spin  $s = 1/2$  und Bahndrehimpuls  $l$  in einer ansonsten leeren Schale. Dies ist der Tatsache zuzuschreiben, dass abgeschlossenen Schalen der Drehimpulszustand  $^1S_0$ , d.h.  $S = 0, L = 0, J = 0$  zukommt (siehe Abschnitt 7.4, erste Hundesche Regel). Damit lassen sich die Lochzustände wie die Zustände der Alkaliatome charakterisieren. Übergänge finden zwischen solchen Lochzuständen in verschiedenen Schalen statt. Das Loch wandert sozusagen durch das Mehrelektronensystem. Damit ist die Analogie zum Alkaliatom perfekt und es ergibt sich das in Abb. 8.13 gezeigte Termschema. Auch die Auswahlregeln können direkt vom Ein-elektronenatom übernommen werden. Das Konzept der Löcher findet in der Physik, wie schon mehrfach erwähnt, vielfältige Anwendung (z.B. in der Festkörperphysik). Am Beispiel der Röntgen-Feinstruktur wird deutlich wie das Lochkonzept zu einer vereinfachten Beschreibung führt.

Aufgrund der Auswahlregeln für Dipolstrahlung  $\Delta l = \pm 1$  ist ein Übergang von der K-Schale in die  $L_I$ -Schale nicht möglich. Die  $K_{\alpha_1}$ -Linie entspricht dem Übergang von der  $L_{III}$ - in die K-Schale, die  $K_{\alpha_2}$ -Linie dem Übergang von der  $L_{II}$ - in die K-Schale. Aufgrund der Feinstruktur des Termschemas beobachtet man auch bei den Absorptionskanten eine Feinstruktur.

<sup>8</sup>Beim Uran findet man z.B. eine Spin-Bahn-Aufspaltungen von bis zu 2 keV. Um ähnliche Aufspaltungen mit äußeren Magnetfeldern zu erreichen, wären enorme Felder von einer Million Tesla notwendig. Man beachte, dass der  $Z^4$ -Anstieg der Spin-Bahn-Kopplung bei der Röntgen-Strahlung nicht durch den Faktor  $\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{(n+1)^2}\right) \simeq \frac{1}{n^3}$  kompensiert wird, den man für große  $n$  erhält, da wir nicht Leuchtelektronen in äußeren Schalen, sondern Elektronen in den tiefliegenden Niveaus, d.h. mit  $n = 1, 2, 3$  betrachten.

### 8.3.4 Vertiefungsthema: Streuung und Absorption von Röntgenstrahlung

Röntgenstrahlung wird heute sehr häufig zur Materialanalyse und in der Medizintechnik eingesetzt. Dabei ist die Streuung und Absorption von Röntgenstrahlung durch Materialien von entscheidender Bedeutung. Fällt paralleles Röntgenlicht auf ein Material der Dicke  $dx$ , so stellt man fest, dass die Intensität  $I_0$  der einfallenden Röntgenstrahlung durch das Material um  $dI$  abgeschwächt wurde. Man findet, dass die Änderung der Strahlleistung mit der Schichtdicke durch die Beziehung

$$dI = -\mu I_0 dx \tag{8.3.15}$$

gegeben ist. Den Faktor  $\mu$  nennen wir den *Abschwächungskoeffizienten*. Wir erhalten somit für Röntgenstrahlung, genauso wie für jede elektromagnetische Strahlung, das exponentielle Gesetz

$$I(x) = I_0 \exp(-\mu x) . \tag{8.3.16}$$

Die Abschwächung der Röntgenstrahlung beim Durchlaufen der Materialdicke  $x$  hat zwei Ursachen:

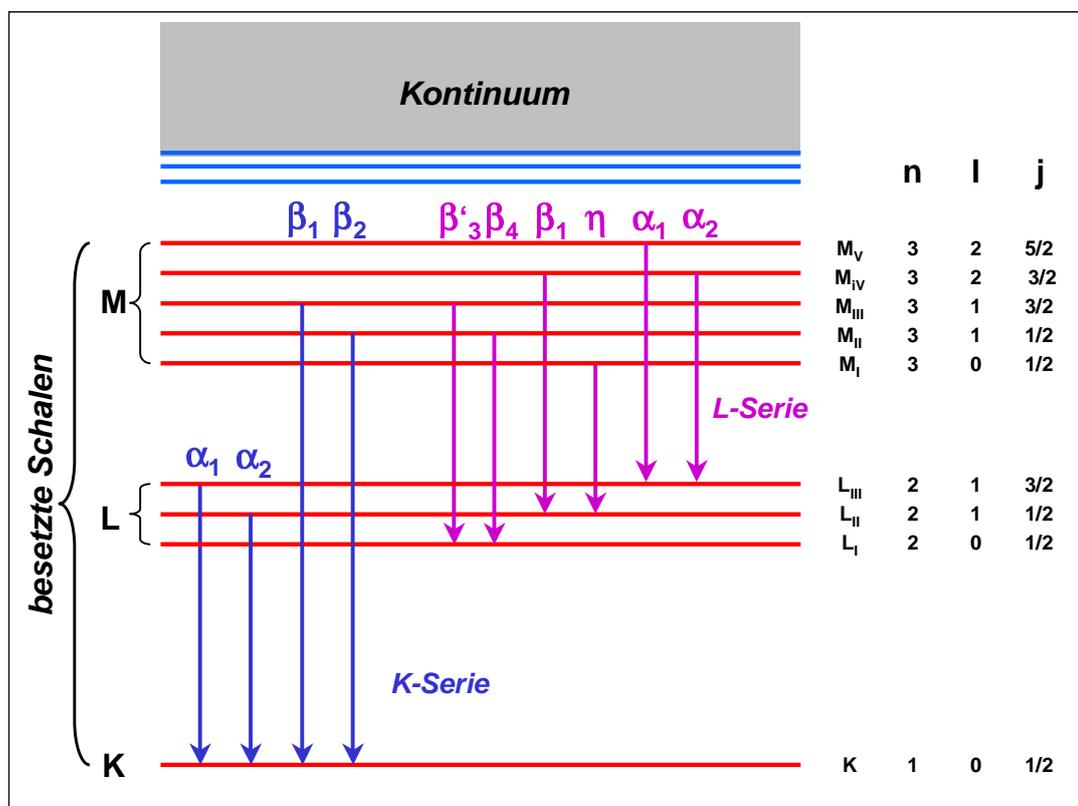


Abbildung 8.13: Energieniveauschema der Röntgenspektren bei Berücksichtigung der Feinstruktur (Lochübergänge der K- und L-Röntgenserie). Die Abstände der einzelnen Niveaus sind aus Gründen der Übersichtlichkeit willkürlich gewählt. Alle Schalen unterhalb der M-Schale sind gefüllt.

- Streuung, die wir durch den Streukoeffizienten  $\mu_s$  charakterisieren, und
- Absorption, die wir durch den Absorptionskoeffizienten  $\mu_a$  charakterisieren.

Der gesamte Abschwächungskoeffizient setzt sich dann aus der Summe der beiden Teilkoeffizienten zusammen:

$$\mu = \mu_s + \mu_a . \quad (8.3.17)$$

In der Praxis benutzt man für die Beschreibung der Röntgenabsorption häufig den so genannten *Massenabsorptionskoeffizienten* (siehe Tabelle 8.2)

$$\kappa_a = \frac{\mu_a}{\rho} , \quad (8.3.18)$$

wobei  $\rho$  die Massendichte ist. Das Absorptionsgesetz lautet dann

$$I = I_0 \exp(-\kappa_a \rho x) . \quad (8.3.19)$$

Die Größe  $\rho \cdot x$  gibt dabei die auf der Strecke  $x$  durchstrahlte Masse pro Flächeneinheit an. Der Massenabsorptionskoeffizienten gibt damit an, nach welcher durchstrahlten Masse pro Flächeneinheit die Intensität auf  $1/e$  abgesunken ist. Wegen  $\mu_a = n\sigma_a$  und  $\rho = nM$ , wobei  $\sigma_a$  der Absorptionsquerschnitt,  $n$  die Anzahl der Atome pro Volumeneinheit und  $M$  die Atommasse ist, erhalten wir

$$\kappa_a = \frac{\sigma_a}{M} . \quad (8.3.20)$$

## Röntgen-Streuung

Wir haben im Rahmen von Physik II und III bereits gelernt, dass die Streuwahrscheinlichkeit für elektromagnetische Wellen proportional zu  $\omega^4$  ansteigt, solange der Durchmesser  $d$  der streuenden Teilchen klein ist gegenüber der Wellenlänge  $\lambda$ . Für  $d \geq \lambda$  hängt die Streuwahrscheinlichkeit nur noch schwach von der Wellenlänge ab.

Insgesamt können wir daraus folgern, dass die Streuwahrscheinlichkeit von Röntgenstrahlung aufgrund ihrer höheren Frequenz wesentlich größer ist als die für sichtbares Licht.<sup>9</sup>

Außer elastischer Streuung tritt auch inelastische Streuung (Compton-Effekt, siehe Physik III) auf, bei der die Energie der Röntgen-Photonen teilweise absorbiert wird.

<sup>9</sup>Beispiel: Beim Durchgang durch reines Wasser wird sichtbares Licht bei  $\lambda = 500$  nm nach 1 km durch Streuung auf etwa  $1/e$  der Anfangsintensität abgeschwächt. Bei Röntgenstrahlung der Wellenlänge  $\lambda = 0.1$  nm erhält man die gleiche Abschwächung bereits nach 5 mm.

Energie		Luft	H <sub>2</sub> O	Al	Cu	W	Pb
E (eV)	λ (nm)	κ <sub>a</sub> (m <sup>2</sup> /kg)					
5	0.246	2	2.0	25	24	70	100
10	0.123	0.5	0.52	2.6	22.4	9.53	13.7
50	0.025	0.02	0.92	0.04	0.26	0.6	0.8
100	0.012	0.015	0.017	0.02	0.05	0.4	0.6

Tabelle 8.2: Massenabsorptionskoeffizienten  $\kappa_a$  verschiedener Absorbermaterialien für Röntgenstrahlung verschiedener Energie.

### Röntgen-Absorption

Wir wollen nun die Absorption von Röntgenstrahlung diskutieren. Für die Absorption sind im Wesentlichen 3 Prozesse verantwortlich (siehe hierzu Abb. 8.14):

1. Die Photoionisation (siehe Abschnitt 8.1):

Bei diesem Prozess überträgt das Photon seine gesamte Energie  $\hbar\omega$  auf ein im Atom mit der Bindungsenergie  $E_B$  gebundenes Elektron. Das Elektron verlässt dann das Atom mit der kinetischen Energie

$$E_{\text{kin}} = \hbar\omega - E_B . \quad (8.3.21)$$

Um diesen Prozess zu ermöglichen, muss  $\hbar\omega > E_B$  sein. Die Bindungsenergie der einzelnen Elektronen besitzt für die verschiedenen Schalen mit ihrer Feinstruktur charakteristische Werte (siehe Abschnitt 8.3.3). Sobald die Energie des Röntgen-Photons eine dieser charakteristische Energien überschreitet, stehen mehr Elektronen für den Photoionisationsprozess zur Verfügung. Als Folge davon steigt der Absorptionskoeffizient  $\mu_a$  stark an. Man erhält eine typische Kantenstruktur für den Absorptionskoeffizienten und man spricht von den K-, L-, M-, usw. *Absorptionskanten*. Bei den Absorptionskanten muss man beachten, dass es zu jeder Schale mit  $n \geq 2$  Unterschalen gibt. Dies führt zu einer Feinstruktur der L-, M-, usw. Absorptionskanten, während die K-Absorptionskante ( $n = 1$ ) keine Feinstruktur besitzt (siehe Abb. 8.15).

Für die charakteristischen Frequenzen der Absorptionskanten gilt das bereits oben diskutierte Mosleysche Gesetz (8.3.12).

2. Die Compton-Streuung:

Neben der Photoionisation tritt als weiterer Absorptionsprozess die Compton-Streuung auf. Bei diesem Streuprozess zwischen einem Röntgen-Photon und einem fast freien (schwach gebundenen,  $E_B$  ist sehr klein) Elektron einer äußeren Schale wird die Energie des Photons teilweise auf das Elektron übertragen:

$$\hbar\omega + E_B(e^-) \rightarrow \hbar\omega' + E_{\text{kin}}(e^-) . \quad (8.3.22)$$

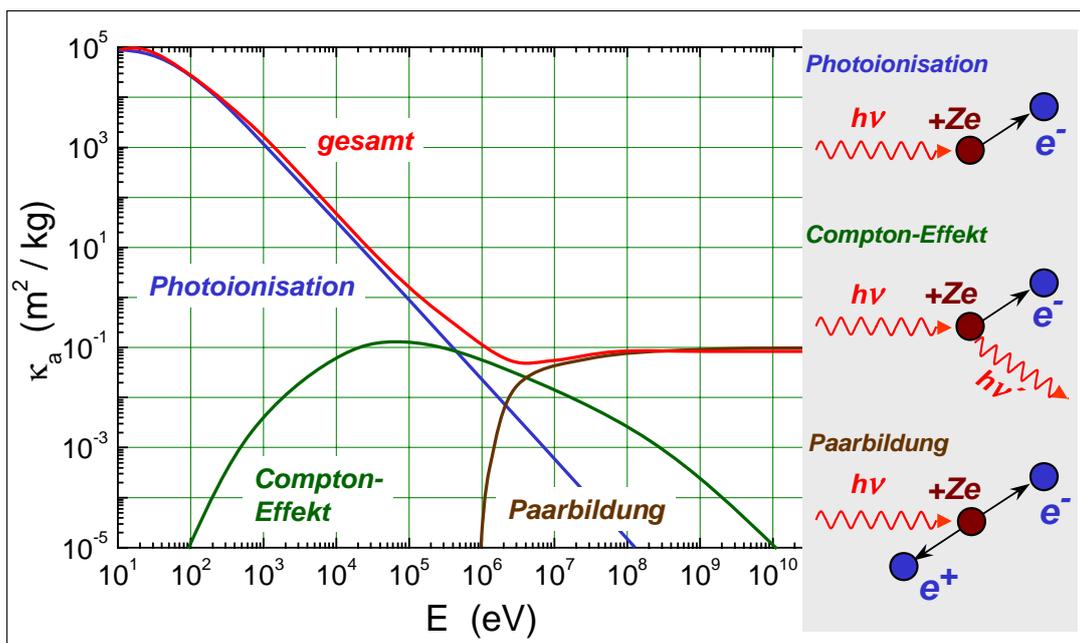


Abbildung 8.14: Qualitative Darstellung der einzelnen Beiträge (Photoionisation, Compton-Effekt, Paarbildung) zum Massenabsorptionskoeffizienten  $\kappa_a$  von Blei.

Hierbei haben wir angenommen, dass das Elektron vor dem Streuprozess in Ruhe ist. Das gestreute Photon kann dann durch die Photoionisation absorbiert werden.

### 3. Die Paarbildung:

Bei hinreichend großen Energien der Röntgen-Photonen ( $\hbar\omega > 2m_e c^2 \sim 1 \text{ MeV}$ ) kann das Röntgen-Quant im Absorbermaterial ein Elektron-Positron-Paar erzeugen:

$$\hbar\omega \rightarrow e^+ + e^- + 2E_{\text{kin}} . \quad (8.3.23)$$

Der gesamte Massenabsorptionskoeffizient aufgrund der drei Prozesse beträgt

$$\kappa_a = \frac{\mu_a}{\rho} = \frac{\alpha_a}{\rho} + \frac{\beta_a}{\rho} + \frac{\delta_a}{\rho} . \quad (8.3.24)$$

Die drei zum Absorptionskoeffizienten beitragenden Prozesse haben eine unterschiedliche Abhängigkeit von der Photonenenergie und der Kernladungszahl  $Z$ , die wir hier nur qualitativ diskutieren wollen (siehe hierzu Abb. 8.14). Für kleine Photonenenergien (für Blei etwa unterhalb von 500 keV) überwiegt der Photoionisationsprozess. Der zugehörige Massenabsorptionskoeffizient  $\alpha_a/\rho$  steigt schnell mit  $Z$  und nimmt mit zunehmender Photonenenergie ab:

$$\frac{\alpha_a}{\rho} \propto \frac{Z^4}{(\hbar\omega)^3} \propto Z^4 \lambda^3 . \quad (8.3.25)$$

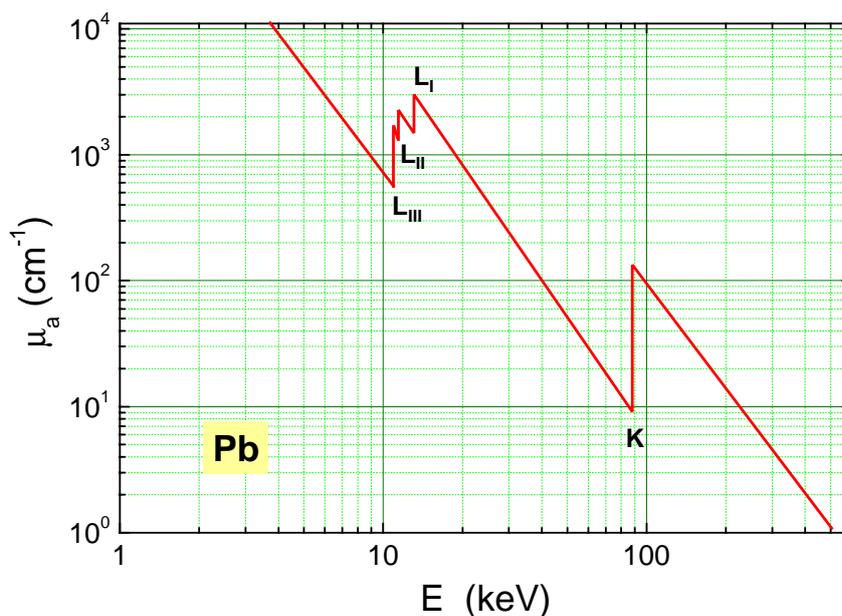


Abbildung 8.15: Photoabsorptionskoeffizient von Blei im Röntgenbereich.

Der Compton-Effekt dominiert im Bereich mittlerer Photonenenergien (bei Blei etwa im Bereich von 500 keV und 5 MeV). Der zugehörige Massenabsorptionskoeffizient  $\beta_a/\rho$  ist nahezu unabhängig von  $Z$  und umgekehrt proportional zur Photonenenergie:

$$\frac{\beta_a}{\rho} \propto \frac{1}{\hbar\omega} \propto \lambda . \quad (8.3.26)$$

Die Paarbildung dominiert für hohe Photonenenergien (für Blei etwa oberhalb von 5 MeV). Der zugehörige Massenabsorptionskoeffizient  $\delta_a/\rho$  ist proportional zu  $Z$  und steigt mit wachsender Photonenenergie logarithmisch an:

$$\frac{\delta_a}{\rho} \propto \frac{Z}{\ln(\hbar\omega)} . \quad (8.3.27)$$

Da in das Abschwächungsgesetz  $I = I_0 \exp(-\kappa_a \rho x)$  ferner die Dichte  $\rho$  des Absorbermaterials eingeht, verwendet man zur Abschwächung von Röntgenstrahlung Materialien mit hohem  $Z$  und hohem  $\rho$ . Aufgrund diesen Zusammenhangs schirmt z.B. Blei ( $Z = 82$ ) Röntgenstrahlung wesentlich besser ab als Aluminium ( $Z = 13$ ).

### 8.3.5 Vertiefungsthema: Röntgenfluoreszenz

Durch die Absorption von Röntgen-Strahlung kann ein Elektron des absorbierenden Materials aus einer inneren Schale in ein höheres, angeregtes Energieniveau angehoben werden. Dadurch kann ein anderes

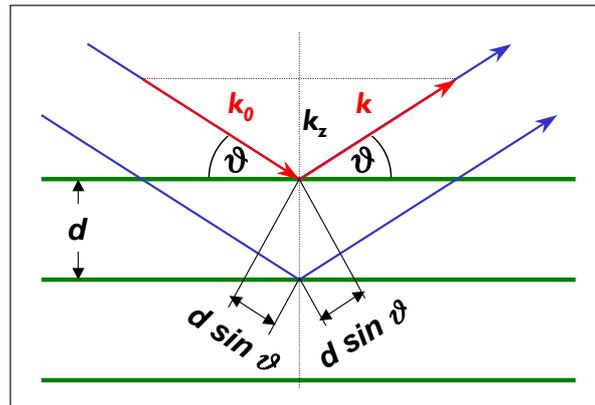


Abbildung 8.16: Bragg-Reflexion von Röntgen-Licht an benachbarten Netzebenen eines Kristalls. Die Probe kann in Richtung des reflektierten Strahl angebracht werden.

Hüllenelektron in den nun freien Platz in der inneren Schale zurückfallen und dabei ein Photon mit einer für das Atom charakteristischen Frequenz aussenden. Dieses Photon nennt man *Fluoreszenzphoton*.

Bestrahlt man ein Material mit Röntgenlicht, das eine breite Spektralverteilung hat, so erhält man eine Vielzahl von charakteristischen Röntgenlinien. Analysiert man diese Fluoreszenzstrahlung mit Hilfe eines energieauflösenden Detektors (z.B. Halbleiterdetektor), so kann man aus den im Spektrum enthaltenen charakteristischen Spektrallinien Aussagen über die Zusammensetzung des Materials machen. Da dieses Verfahren zerstörungsfrei ist und nicht nur auf die Oberfläche des Materials beschränkt ist, ist die Röntgenfluoreszenz eine vielbenutzte Methode zur *zerstörungsfreien Materialprüfung*.

Ein ähnliches Verfahren ist die *energiedispersive Röntgen-Analyse*, bei der die Anregung mit Hilfe eines fokussierten Elektronenstrahls erfolgt. Die Analyse des durch die lokale Elektronenbestrahlung erzeugten charakteristischen Röntgenspektrums gibt dann Information über die lokale Materialzusammensetzung. Man kann auch die Oberfläche eines Materials abrastern und somit räumliche Variationen der Materialzusammensetzung sichtbar machen. Aufgrund der geringen Eindringtiefe des Elektronenstrahls (typischerweise einige  $\mu\text{m}$ ) ist diese Methode aber auf oberflächennahe Bereiche beschränkt.

### 8.3.6 Vertiefungsthema: Monochromatisierung von Röntgenstrahlung

Röntgen-Röhren liefern eine Kombination von monochromatischer (charakteristische Röntgenlinien) und kontinuierlicher Strahlung (Bremspektrum). Für einige Anwendungen, wie z.B. die Röntgenstrukturanalyse, benötigt man monochromatische Röntgenstrahlung. Für die Monochromatisierung der Röntgenstrahlung gibt es mehrere Möglichkeiten:

1. Beugung an einem Kristallgitter:

Unter Ausnutzung der Braggschen Bedingung (vergleiche Physik III)

$$2d \sin \vartheta = m \lambda \quad m = 1, 2, 3, \dots \quad (8.3.28)$$

kann der Einfallswinkel  $\vartheta$  und die Reflexordnung  $m$  bei vorgegebenem Netzebenenabstand eines Einkristalls so gewählt werden, dass nur Strahlung einer gewünschten Wellenlänge auf die Probe fällt (siehe Abb. 8.16).

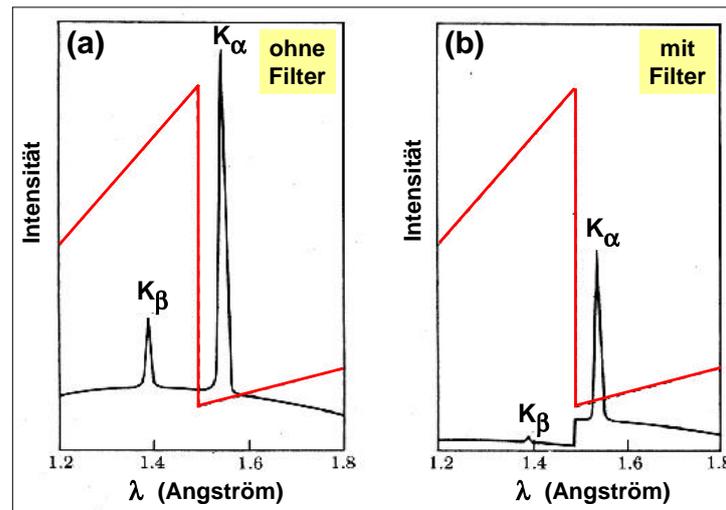


Abbildung 8.17: Vergleich der Röntgen-Spektren einer Kupferanode (a) vor und (b) nach einem Nickelfilter. Die rote Linie stellt den Absorptionskoeffizienten von Nickel dar.

Mit Hilfe dieses Verfahrens kann Röntgen-Strahlung mit einer sehr geringen Frequenzbreite realisiert werden. Allerdings kann dies nur auf Kosten einer starken Reduktion der Intensität erreicht werden. Das Verfahren funktioniert deshalb gut, weil der typische Abstand der Netzebenen in Kristallen in der gleichen Größenordnung wie die Wellenlänge der Röntgen-Strahlung liegt.

## 2. Monochromatisierung durch Filterung:

Ein wesentlich einfacheres Verfahren zur Herstellung von monochromatischer Röntgenstrahlung besteht in der Verwendung von dünnen Metallfolien als Filter. Aus Intensitätsgründen wird man im Allgemeinen als monochromatische Röntgenstrahlung die  $K_{\alpha}$ -Linie aus dem Gesamtspektrum wählen, da diese die höchste Intensität aller Linien besitzt und die Intensität der Bremsstrahlung bei weitem übersteigt. Zur Reduzierung des unerwünschten Untergrundes der anderen Linien und der Bremsstrahlung kann man nun Filter verwenden.

Element	$K_{\alpha 1}$ – Linie (nm)	$K_{\alpha 2}$ – Linie (nm)	$K_{\beta 1}$ – Linie (nm)	K – Absorptionskante (nm)
<b>Molybdän</b>	0.070926	0.071354	0.063225	0.06197
<b>Kupfer</b>	0.154050	0.154434	0.139217	0.13802
<b>Nickel</b>	0.165783	0.166168	0.150008	0.14869

Tabelle 8.3: Wellenlängen der charakteristischen Röntgenlinien ( $K_{\alpha 1}$ ,  $K_{\alpha 2}$ ,  $K_{\beta 1}$ ) und der K-Absorptionskante von Mo, Ni und Cu.

Abb. 8.17 skizziert schematisch die Filterwirkung am Beispiel einer Kupferanode und eines dafür geeigneten Nickelfilters. Die durchgezogenen Linien zeigen als Funktion der Wellenlänge die Intensität der Kupferstrahlung ohne (links) und mit (rechts) Nickelfilter, während die rote Linie jeweils den Absorptionskoeffizienten von Nickel andeutet. Die K-Absorptionskante für Nickel liegt bei 1,4869 Å (siehe Tabelle 8.3). Wegen der Absorptionskante wird die Röntgenstrahlung mit Wellenlängen unterhalb der Absorptionskante stark unterdrückt. Selbstverständlich muss das Filtermaterial in geeigneter Weise auf die Anode abgestimmt sein, wie z.B. Nickel im Fall einer

Kupferanode.

## Zusammenfassung

- Ein- und Mehrelektronenanregungen in Atomen können durch Absorption elektromagnetischer Strahlung oder durch inelastische Stoßprozesse erhalten werden.
- Werden Elektronen aus den inneren Schalen eines Atoms herausgelöst, spricht man von Innerschalenanregungen.
- Röntgenstrahlung entsteht
  1. beim Abbremsen von Elektronen mit Energien im keV-Bereich. Das resultierende Bremsspektrum ist kontinuierlich.
  2. durch Übergänge von Elektronen auf freie Plätze in inneren Schalen. Das daraus resultierende Spektrum ist ein Linienspektrum, das für jedes Atom charakteristisch ist (charakteristische Röntgenstrahlung).
- Die typische Wellenlänge von Röntgenstrahlung liegt zwischen etwa 100 und 0.1 Å, was in etwa Frequenzen  $\nu$  zwischen  $10^{16}$  und  $10^{19}$  Hz und Photonenenergien  $h\nu$  zwischen 0.1 und 100 keV entspricht.
- Die Absorption von Röntgenstrahlung erfolgt über (i) die Photoionisation, (ii) die Compton-Streuung und (iii) die Paarbildung für  $E_\gamma \geq 2m_0c^2 \simeq 1$  MeV.
- Der Absorptionskoeffizient aufgrund der Photoionisation steigt als Funktion der Energie der absorbierten Photonen immer dann sprunghaft an, wenn die Photonenenergie gerade dazu ausreicht, ein Elektron aus einer inneren Schale ins Kontinuum anzuheben. Es entstehen für jedes Atom charakteristische Absorptionskanten.
- Das charakteristische Linienspektrum und die Absorptionskanten zeigen eine Feinstruktur, die durch die Feinstruktur der inneren Schalen L, M, N, ... verursacht wird.
- Röntgenstrahlung kann durch Beugung an einem Kristallgitter oder durch Filterung mit dünnen Metallfolien monochromatisiert werden.



# Kapitel 9

## Moleküle

Moleküle sind Atomverbände, wobei zwischen den Atomen genügend starke Bindungskräfte herrschen, damit das Molekül nach außen als abgeschlossene Einheit betrachtet werden kann. Andererseits ist die Bindung der Atome zu einem Molekül schwächer als die Bindungskraft innerhalb eines einzelnen Atoms, so dass die elektronische Struktur der einzelnen Atome weitgehend erhalten bleibt bzw. durch die Bindung der Atome zu einem Molekül nur leicht modifiziert wird. Die Bindung der Atome zu einem Molekül beeinflusst in der Regel nur die Elektronen in der äußersten Schale der beteiligten Atome, die so genannten *Valenzelektronen*, die für die chemischen Eigenschaften der Atome von zentraler Bedeutung sind. Die Bindung der Atome zu einem Molekül beeinflusst daher maßgebend die chemischen Eigenschaften, so dass wir bei Molekülen hinsichtlich der chemischen Eigenschaften von einer neuen Substanz sprechen können.

Der Begriff Molekül schließt nach dieser Definition so einfache Dinge wie Wasserstoff ( $H_2$ ) und Sauerstoff ( $O_2$ ) genauso mit ein, wie künstliche Polymere, Proteine oder die extrem komplexe DNA. Dabei spricht man in letzteren Fällen aufgrund ihrer beträchtlichen Größe und Komplexität auch von *supramolekularen Objekten*. Supramolekulare Objekte können wir uns aus kleineren molekularen Untereinheiten aufgebaut denken.<sup>1</sup> Entscheidend dafür, was man als Molekül auffasst, sind letztendlich die chemischen Eigenschaften, für die man sich interessiert. Moleküle können die Bausteine sowohl von *Clustern* als auch von *Festkörpern* sein. Entscheidend dafür, ob ein Festkörper als molekular bezeichnet wird, ist die Existenz unterscheidbarer Energieskalen. Die Atome der molekularen Einheiten müssen wesentlich stärker aneinander gebunden sein als Atome, die verschiedenen Einheiten angehören. Dies kann man sehr schön am Beispiel der Polymerisation von Fullerenen verstehen (siehe Abb. 9.1).

Moleküle sind grundsätzlich in allen Aggregatzuständen anzutreffen. Das Studium ihrer Eigenschaften ist von eminenter Bedeutung für nahezu alle naturwissenschaftlichen und viele technische Disziplinen. Insbesondere die Komplexität der belebten Natur hat ihren Ursprung in der Vielfalt molekularer Systeme.<sup>2</sup> Dabei wird die Bedeutung physikalischer Eigenschaften von Molekülen für deren biologische Funktion erst nach und nach erkannt.<sup>3</sup> Die Frage der Bildung (zur Selbstorganisation siehe Abb. 9.2) sowie der Evolution makromolekularer Strukturen (Proteinfaltung) ist noch weitgehend unverstanden. Wie z.B. entsteht der natürliche Verbundwerkstoff Holz aus Zuckermonomeren? Welche Rolle spielt dabei die Selbstorganisation der Zwischenprodukte? Welche Rolle kommt den an der Herstellung beteiligten Enzymen zu? Wie bilden sich biologische Membranen und künstliche Schäume? Was passiert beim Kuchenbacken, der Extrusion von Polymeren? Die Liste der Fragestellungen ist nahezu unerschöpflich.

---

<sup>1</sup>So bestehen z.B. die auf der Erde am häufigsten vorkommenden, natürlichen Makromoleküle Stärke und Zellulose aus Zuckermonomeren.

<sup>2</sup>So kodiert die menschliche DNA in etwa 100 000 verschiedene Proteine.

<sup>3</sup>Es existiert z.B. ein Zusammenhang zwischen der molekularen "Beweglichkeit" und der Faltung von Proteinen.

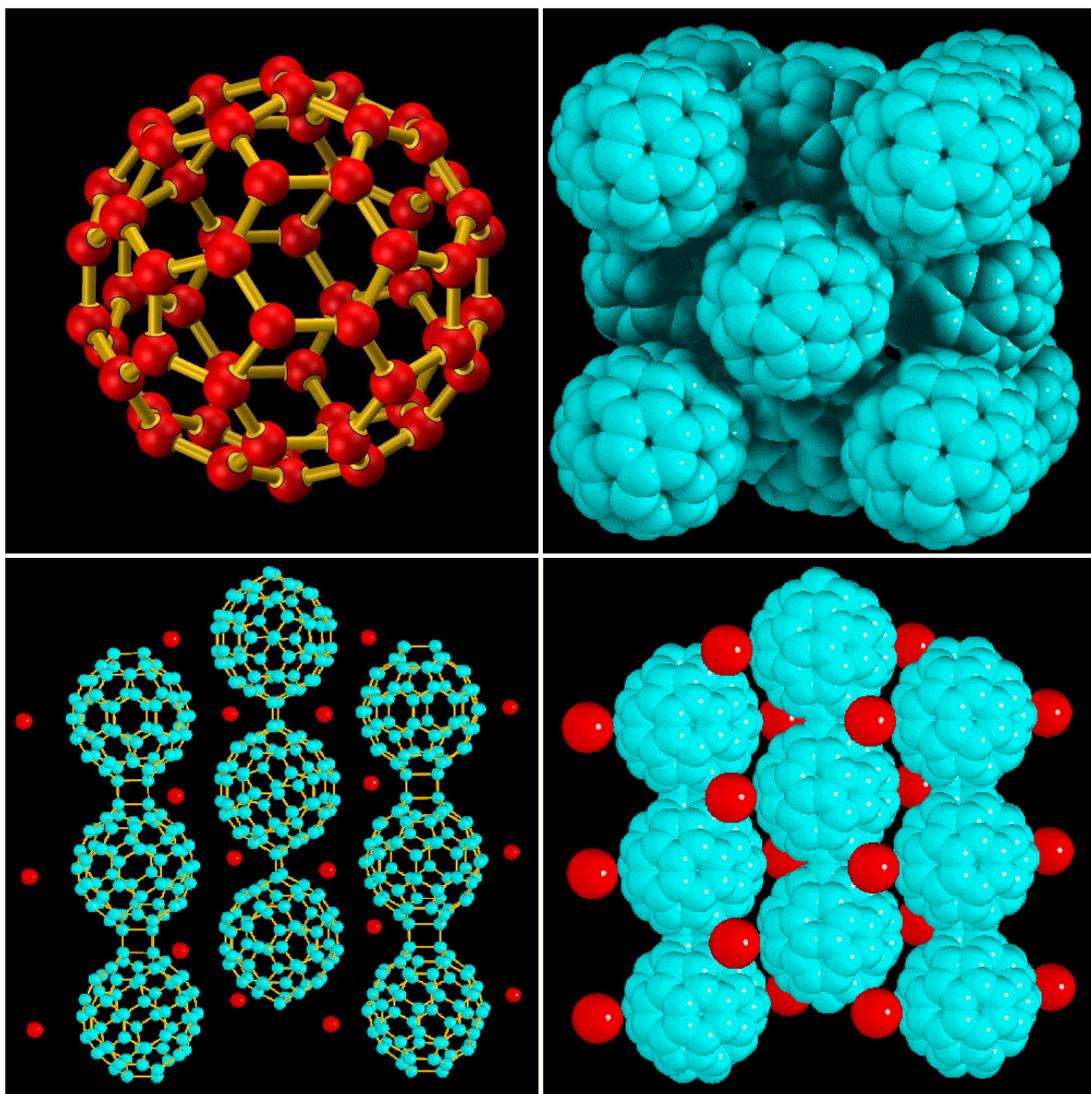


Abbildung 9.1: Fullerene als typische Vertreter molekularer Festkörper. Das  $C_{60}$ -Molekül ist im Bild oben links gezeigt. Es besitzt ikosaedrische Symmetrie und ähnelt strukturell einem Fußball.  $C_{60}$ -Moleküle bilden bei Abkühlung aus der Gasphase kristalline Festkörper, sie kristallisieren in eine kubisch-flächenzentrierte Struktur (Bild oben rechts). Die Wechselwirkung der C-Atome auf dem Ball sind auf Grund der kovalenten Bindungen um Größenordnungen stärker als die van der Waals Wechselwirkungen der Bälle untereinander. Diese Separation der Energieskalen spiegelt sich in allen physikalischen Eigenschaften von Fullerenen wieder. Unter geeigneten Bedingungen, z.B. Dotierung mit Alkali-Atomen (z.B. Rb), können sich die  $C_{60}$ -Moleküle kovalent aneinanderketten. Es entstehen Makromoleküle (Polymere), die im Festkörper hochsymmetrisch angeordnet sind. Neben den im unteren Bild gezeigten Ketten beobachtet man auch 2-dimensionale Schichtpolymere.

Dabei ist in nahezu allen Fällen die Grenze zwischen der Physik und den anderen Naturwissenschaften fließend.

Es wäre allerdings falsch anzunehmen, dass sich aktuelle Forschungsvorhaben nur auf komplexe Moleküle beschränken. Prominentestes Beispiel eines einfachen Moleküls, welchem wissenschaftlich sehr große Aufmerksamkeit geschenkt wird, ist das Wassermolekül. Das physikalische Verhalten dieses vor allem für die Biologie so wichtigen Lösungsmittels wirft weiterhin große Fragen auf. Wir können hier auch nicht annähernd auf all diese interessanten Fragestellungen eingehen. Es sollen im Folgenden nur die grundlegenden Konzepte der chemischen Bindung und der molekularen Anregungen diskutiert werden,

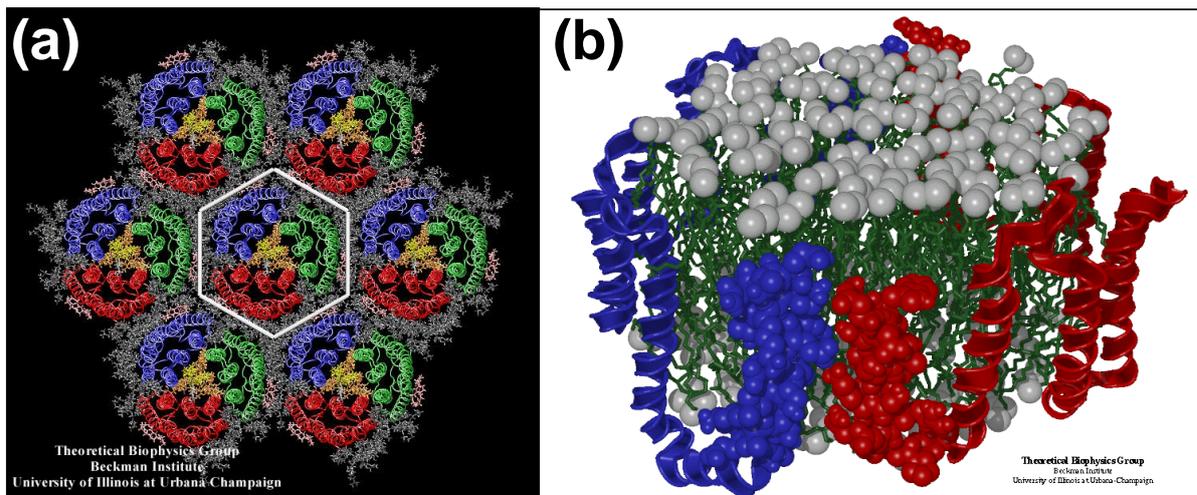


Abbildung 9.2: (a) Bacteriorhodopsin (bR) ist ein Transmembran-Protein, das als lichtgetriebene Protonenpumpe in *Halobacterium salinarum* agiert. (b) HDL: high density lipoprotein: HDL zirkuliert im Blutkreislauf, extrahiert Cholesterin (HDL) und transportiert es zur Leber zur Ausscheidung oder Wiederverwertung.

um eine Grundlage für spätere Spezialvorlesungen zu schaffen. Wir werden uns auf folgende Fragestellungen konzentrieren:

- Warum verbinden sich neutrale Atome zu Molekülen?
- Wie sieht die Energieniveaustuktur von Molekülen aus?
- Wie kann man chemische Reaktionen auf einer molekularen Basis verstehen?

Um ein grundlegendes Verständnis für die Physik von Molekülen zu entwickeln, werden wir uns nur mit den einfachsten Vertretern befassen. Als *Einelektronen-Molekül* werden wir das  $\text{H}_2^+$ -Molekülion und als *Mehrelektronen-Molekül* das  $\text{H}_2$ -Molekül diskutieren. Beide Moleküle sind zweiatomige Moleküle, anhand derer wir wichtige Begriffe wie das *Atomorbital* und das *Molekülorbital* einführen werden. Genau wie bei Atomen können Übergänge zwischen verschiedenen Energieniveaus von Molekülen durch Emission bzw. Absorption von Licht stattfinden. Da die Energieniveaus nicht nur durch die Elektronen sondern auch durch *Schwingungen* und *Rotationen* des Kerngerüst bestimmt werden, sind die Spektren der Moleküle wesentlich komplizierter als diejenigen der Atome.

## 9.1 Das Einelektronen-Molekül — $\text{H}_2^+$ -Molekülion

### 9.1.1 Die Schrödinger-Gleichung des Einelektronenmoleküls

Das  $\text{H}_2^+$ -Molekülion ist das einfachste aller Moleküle (siehe Abb. 9.3). Das Wechselwirkungspotenzial zwischen den 3 Teilchen ist

$$E_{\text{pot}} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{r_A} + \frac{1}{r_B} - \frac{1}{R} \right). \quad (9.1.1)$$

Legen wir den Koordinatenursprung in den Schwerpunkt  $S$  der Atomkerne,<sup>4</sup> so erhalten wir mit den Bezeichnungen aus Abb. 9.3:

$$\begin{aligned} \mathbf{r} &= \mathbf{R}_A + \mathbf{r}_A = \mathbf{R}_B + \mathbf{r}_B \\ \text{und damit} \quad \mathbf{r} &= \frac{1}{2}(\mathbf{r}_A + \mathbf{r}_B) \quad \text{weil} \quad \mathbf{R}_A = -\mathbf{R}_B \\ \mathbf{r}_A &= \mathbf{r} + \frac{1}{2}\mathbf{R} \quad \mathbf{r}_B = \mathbf{r} - \frac{1}{2}\mathbf{R}. \end{aligned} \quad (9.1.2)$$

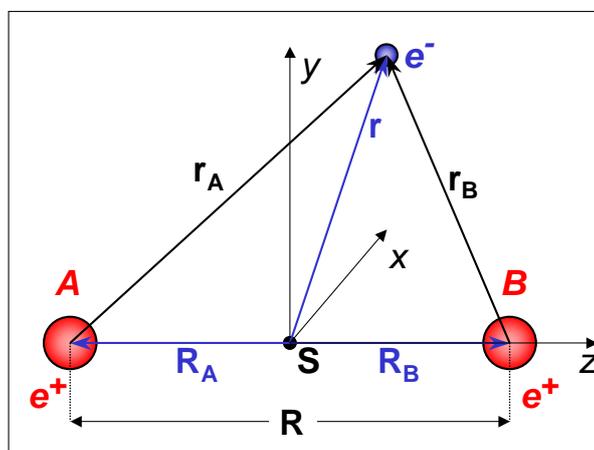


Abbildung 9.3: Zur Definition der Größen beim  $\text{H}_2^+$ -Molekülion.

Die Schrödinger-Gleichung für das Dreiteilchenproblem lautet dann:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2M} (\nabla_A^2(\mathbf{R}_A) + \nabla_B^2(\mathbf{R}_B)) - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_e^2(\mathbf{r}) + E_{\text{pot}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right] \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}_i) = E \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}_i). \quad (9.1.3)$$

Hierbei ist  $M$  die Protonenmasse und  $m$  die Elektronenmasse. Die ersten beiden Terme in den eckigen Klammern geben die kinetische Energie der Kerne, der dritte Term diejenige des Elektrons an.

<sup>4</sup>Das Elektron verschiebt den Schwerpunkt aufgrund seiner wesentlich kleineren Masse nur unwesentlich.

Die Schrödinger-Gleichung (9.1.3) ist nicht mehr, wie beim Wasserstoffatom, analytisch lösbar. Wir werden deshalb dazu gezwungen sein, Näherungen einzuführen, die physikalisch vernünftig sind und eine analytische Behandlung ermöglichen. Diese Vorgehensweise ist ähnlich zu den bei der Behandlung der Mehrelektronenatome benutzten Näherungen.

### 9.1.2 Die adiabatische Näherung

Wir wollen nun die Tatsache ausnutzen, dass die Trägheit der Protonen aufgrund ihrer größeren Masse diejenige der Elektronen um das nahezu 2000-fache übersteigt. Da Nukleonen und Elektronen den annähernd gleichen Kräften unterliegen, werden sich daher die Elektronen nahezu instantan auf die wesentlich langsameren Veränderungen der Kernpositionen einstellen. Wir haben es somit mit einer Trennung der Zeit- und damit auch der Energieskalen der Protonen- und Elektronendynamik zu tun. Die typische Energieskala (Rydberg-Energie) für die Beschreibung elektronischer Zustände liegt wegen

$$E = \frac{\hbar^2}{ma_B^2} \quad (9.1.4)$$

im eV-Bereich, was mit Hilfe der Unschärferelation auf eine typische Zeitskala im Bereich von Femtosekunden führt. Im Falle der Kernbewegung findet man dagegen typische Anregungsenergien im meV-Bereich, was wiederum einer typischen Zeitskala im Pikosekunden-Bereich entspricht.<sup>5</sup>

Können sich die Elektronen instantan auf die Kernposition einstellen, so lässt sich zu jedem Kernabstand  $R$  der Elektronenzustand  $\Psi^{el}(\mathbf{r}, R)$  durch Lösen der Schrödinger-Gleichung

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_e^2(\mathbf{r}) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{r_A} + \frac{1}{r_B} - \frac{1}{R} \right) \right] \Psi^{el}(\mathbf{r}, R) = E \Psi^{el}(\mathbf{r}, R) \quad (9.1.5)$$

bestimmen. Da die Ableitungen bezüglich  $R$  nicht mehr auftreten, stellt  $R$  in dieser Gleichung nur noch einen äußeren Parameter dar,  $\mathbf{r}$  ist die einzig verbleibende dynamische Variable. Man bezeichnet daher (9.1.5) als elektronische Wellengleichung. Die Funktionen  $\Psi_i^{el}(\mathbf{r}, R)$  ergeben für jeden Wert von  $R$  einen

<sup>5</sup>Die Unterschiede in den Energieskalen werden verständlich, wenn wir ein klassisches Analogon zur Illustration heranziehen. Die Anziehung der Nukleonen wird, wie wir später noch explizit darlegen werden, über die Elektronen vermittelt. In einem harmonischen Feld führt dies zu Eigenschwingungen der Nukleonen und Elektronen mit einer charakteristischen Frequenz

$$\omega_e = \sqrt{\frac{K}{m}} \quad \text{und} \quad \omega_N = \sqrt{\frac{K}{M}},$$

wobei  $K$  die Kraftkonstante des koppelnden Feldes darstellt. Wir erhalten damit

$$E_{\text{vibration}} = \sqrt{\frac{m}{M}} E_e.$$

Vibrationsanregungen liegen also energetisch um mindestens 2 Größenordnungen unterhalb der elektronischen Anregungen. Rotationsanregungen werden durch das Trägheitsmoment  $I = Ma^2/2$  bestimmt. Somit ergeben sich dafür noch kleinere Energien

$$E_{\text{rotation}} = \frac{\hbar^2}{Ma^2} = \frac{m}{M} E_e.$$

kompletten Satz von Lösungen. Die Gesamtwellenfunktion  $\Psi(\mathbf{r}, R)$  kann daher nach diesen Funktionen entwickelt werden:

$$\Psi(\mathbf{r}, R) = \sum_i F_i(R) \Psi_i^{el}(\mathbf{r}, R) . \quad (9.1.6)$$

Die Entwicklungskoeffizienten  $F_i(R)$  beschreiben die Wellenfunktion der Nukleonen für den Fall, dass sich das elektronische System im Zustand  $\Psi_i^{el}(\mathbf{r}, R)$  befindet. Die  $F_i(R)$  werden, wie man durch Einsetzen in die Schrödinger-Gleichung verifizieren kann, durch ein System von Differentialgleichungen aneinander gekoppelt. Die *Born-Oppenheimer Näherung* genannte Vereinfachung vernachlässigt in diesen Gleichungen den Kopplungsterm  $\nabla_R \Psi_i^{el}(R)$  gegen  $\nabla_R F_i(R)$ . Man erhält die Wellengleichung für die Kerne

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_R^2 + E_{\text{pot}}^i(R) \right] F_i(R) = E_i F_i(R) . \quad (9.1.7)$$

Diese Gleichung beschreibt quantenmechanisch die Bewegung eines Teilchens in einem Potential  $E_{\text{pot}}^i(R)$ . Um das Problem insgesamt zu lösen, müssen wir die beiden Wellengleichungen (9.1.5) und (9.1.7) lösen. Wir werden in diesem Abschnitt mit den Elektronen beginnen.

### 9.1.3 Lösung der elektronischen Wellengleichung

Betrachten wir die Elektronen, so können wir die beiden Kerne als starres Gebilde mit einem festen Abstand  $R$  zwischen den beiden Kernen betrachten. Wir können (9.1.5) analog zum Wasserstoffatom exakt analytisch lösen, wenn wir elliptische Koordinaten

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{r_A + r_B}{R} \\ \nu &= \frac{r_A - r_B}{R} \\ \varphi &= \arctan \frac{y}{x} \end{aligned} \quad (9.1.8)$$

einführen. Die Orte der beiden Kerne sind dabei in den Brennpunkten der Ellipse und die Verbindungsachse der beiden Kerne soll die  $z$ -Achse definieren (siehe Abb. 9.4).

In elliptischen Koordinaten faktorisiert die Wellenfunktion in das Produkt

$$\Psi(\mathbf{r}, R) = M(\mu) \cdot N(\nu) \cdot \Phi(\varphi) . \quad (9.1.9)$$

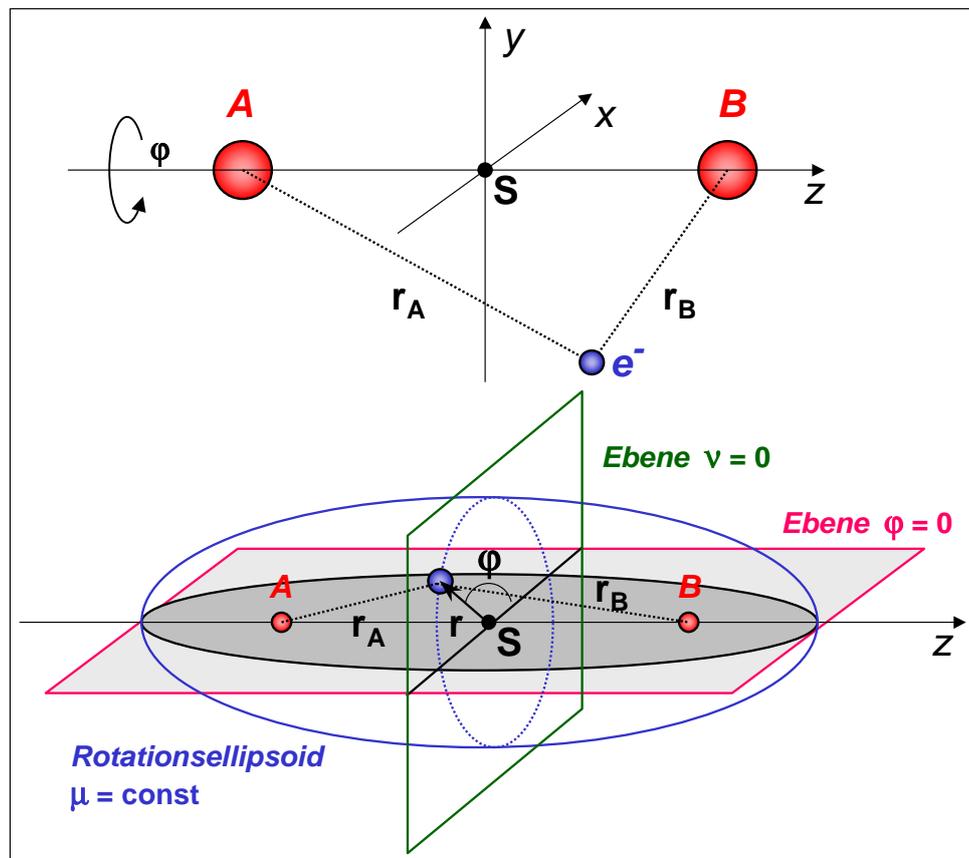


Abbildung 9.4: Zur Definition der elliptischen Koordinaten. Die beiden Kerne befinden sich in den Brennpunkten des Rotationsellipsoids. Der durch den Vektor  $\mathbf{r}$  charakterisierte Ort  $P$  des Elektrons wird bezüglich eines über  $\mu = (r_A + r_B)/R$  definierten Ellipsoids festgelegt.  $P$  liegt somit auf der Oberfläche des Ellipsoids. Die weitere Festlegung der Position von  $P$  auf der Oberfläche (2-D Mannigfaltigkeit) verlangt nach zwei weiteren Koordinaten  $\nu$  und  $\varphi$ .  $\nu = (r_A - r_B)/R$  entspricht Schnitten des Ellipsoids senkrecht zur Verbindungsachse der Brennpunkte. Die Grenzflächen dieser Schnitte sind Kreisbahnen. Der Winkel  $\varphi = \arctan(y/x)$  gibt den Ort  $P$  auf dem Kreis an.

Dadurch ergeben sich drei getrennte Gleichungen für die Funktionen  $M, N$  und  $\Phi$ , die analytisch lösbar sind. Ähnlich wie beim Wasserstoffatom erhalten wir aus der Forderung der Eindeutigkeit und der Normierbarkeit der Lösungsfunktionen 3 Quantenbedingungen, die zu den Quantenzahlen  $n_\mu, n_\nu$  und  $m$  führen.

Die Lösung der Differentialgleichung für  $M(\mu)$  und  $N(\nu)$  führt auf diskrete Energieniveaus

$$E_{n_\mu, n_\nu}(R),$$

die von den beiden Hauptquantenzahlen  $n_\mu$  und  $n_\nu$  abhängen. Die Hauptquantenzahlen geben direkt die Anzahl der Nullstellen der Funktionen  $M(\mu)$  und  $N(\nu)$  an. Die Energien sind dabei eine Funktion des Parameters  $R$ :

$$E_{n_\mu, n_\nu}(R) = \langle E_{\text{kin}}^{\text{Elektron}} \rangle + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left\langle \frac{1}{r_A} + \frac{1}{r_B} \right\rangle. \quad (9.1.10)$$

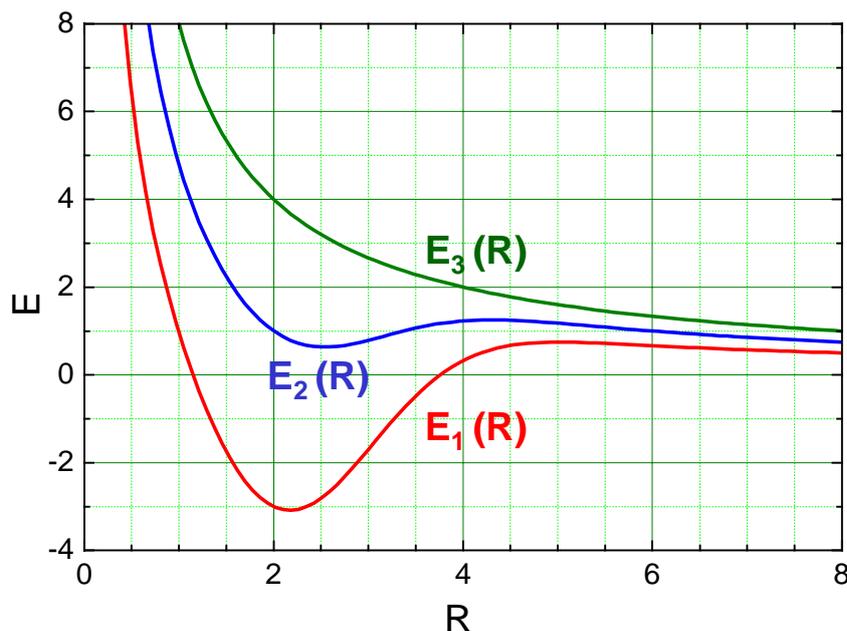


Abbildung 9.5: Schematische Darstellung der Potenzialkurven  $E(R)$ , die zu gebundenen bzw. instabilen Molekülzuständen führen.

Die Funktion  $E(R)$  heißt *Potenzialkurve*, obwohl sie außer der potentiellen Energie auch noch die zeitlich gemittelte kinetische Energie  $\langle E_{\text{kin}}^{\text{Elektron}} \rangle$  des Elektrons enthalten. Sie stellt das Potenzial für die Kernbewegung dar. Besitzt die Potenzialkurve  $E(R)$  ein Minimum, so haben wir es mit einem zumindest metastabilen, molekularen Zustand zu tun (siehe Abb. 9.5). Fällt die Kurve hingegen monoton ab, so dissoziiert das Molekül, da seine Energie für unendliche Abstände am geringsten ist.

Da das Potenzial für das Elektron nicht mehr kugelsymmetrisch ist, bleibt sein Drehimpuls  $\mathbf{l}$  nicht mehr zeitlich konstant. Er präzediert vielmehr um die Verbindungsachse der Kerne (siehe Abb. 9.6a). Sein Betrag hängt im Allgemeinen vom Abstand  $R$  der Kerne ab. Die  $z$ -Komponente  $l_z$  des Drehimpulses hat allerdings einen wohldefinierten Erwartungswert

$$\langle l_z \rangle = m \hbar . \quad (9.1.11)$$

Die Quantenzahl  $m$  folgt aus der Lösung der Winkelanteils  $\Phi(\varphi)$ . Man erhält

$$\Phi(\varphi) = e^{im\varphi} \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots . \quad (9.1.12)$$

Die Tatsache, dass  $l_z$  wohldefiniert ist, folgt aus der Tatsache, dass der Operator  $\hat{l}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi}$  nur von  $\varphi$ , nicht aber von  $R$  abhängt.

Der hier diskutierte Fall ist analog zum Wasserstoffatom im Magnetfeld, wo auch wegen der durch das Magnetfeld vorliegenden Zylindersymmetrie nur noch die  $z$ -Komponente der Bahndrehimpulses definierte Werte hat. Ein wesentlicher Unterschied zum Magnetfeld ist allerdings, dass die Energie eines Molekülzustandes im axialen elektrischen Feld der beiden Kerne nicht von der Richtung der Präzession

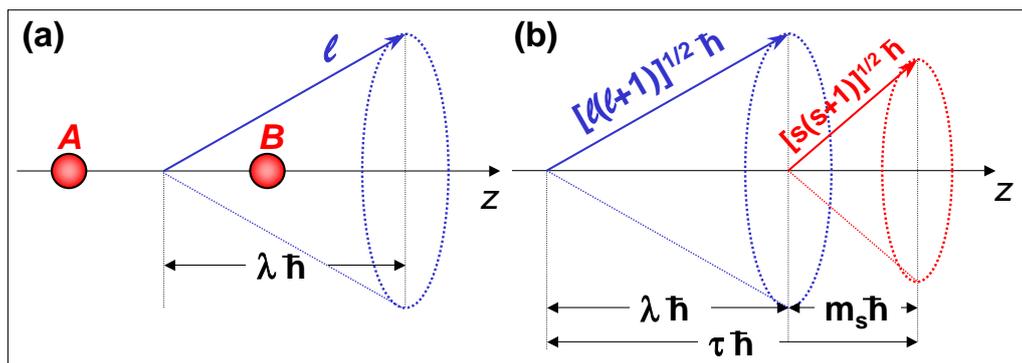


Abbildung 9.6: (a) Präzession des Bahndrehimpulses  $\mathbf{l}$  des Elektrons um seine zeitlich konstante Projektion  $l_z = \lambda \hbar$ . (b) Die Projektionen  $l_z = \lambda \hbar$  und  $s_z = m_s \hbar$  addieren sich zur Gesamtprojektion  $j_z = \tau \hbar$ .

abhängt, d.h. die Zustände mit  $l_z = \pm m \hbar$  haben im nichtrotierenden Molekül dieselbe Energie. Deshalb werden die Molekülzustände durch die Quantenzahl  $\lambda = |m|$  beschrieben. Das heißt, anstelle von (9.1.11) müssen wir schreiben:

$$|\langle l_z \rangle| = \lambda \hbar \quad \lambda = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (9.1.13)$$

Elektronen mit  $\lambda = 0, 1, 2, 3, \dots$  werden mit griechischen Buchstaben  $\sigma, \pi, \delta, \varphi, \dots$  bezeichnet.

Die Bewegung des Elektrons um die Kernverbindungsachse führt für  $\lambda > 0$  zu einem Magnetfeld in  $z$ -Richtung, in dem sich das durch den Elektronenspin bewirkte magnetische Moment  $\mu_s$  einstellen kann. Der Elektronenspin  $s$  präzessiert um die  $z$ -Achse und nur seine Projektion  $s_z = m_s \hbar$  hat definierte Werte (siehe Abb. 9.6b).

Insgesamt können wir somit festhalten:

Der Zustand eines Elektrons in einem zweiatomigen Molekül ist durch die beiden Hauptquantenzahlen  $n_\mu$  und  $n_\nu$ , die Bahndrehimpuls-Projektionsquantenzahl  $\lambda$  und die Spin-Projektionsquantenzahl  $m_s$  eindeutig bestimmt. Wir charakterisieren den Zustand also mit den vier Quantenzahlen  $(n_\mu, n_\nu, \lambda, m_s)$ .

Die Wellenfunktionen  $\Psi_{n_\mu, n_\nu, \lambda}(\mathbf{r})$ , deren Absolutquadrat die räumliche Verteilung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons im Molekül angibt, heißt *Molekülorbital* (siehe Abb. 9.7). Jedes Molekülorbital kann aufgrund des Pauli-Prinzips mit maximal zwei Elektronen mit  $m_s = \pm 1/2$  besetzt werden.<sup>6</sup>

### Die LCAO-Näherung

Die Tatsache, dass der elektronische Zustand des  $\text{H}_2^+$ -Moleküls in adiabatischer Näherung exakt bestimmt werden kann, ist für die Theorie der molekularen Bindung von großer Wichtigkeit. Sie erlaubt es uns, die bei komplexeren Molekülen notwendigerweise zur Anwendung kommenden Näherungsverfahren, kritisch zu testen.

<sup>6</sup>In der Literatur wird für die Spinprojektion häufig die Bezeichnung  $\sigma$  verwendet. Dies führt allerdings zu Verwechslungen mit dem Zustands  $\lambda = 0$ , der auch mit  $\sigma$  bezeichnet wird.

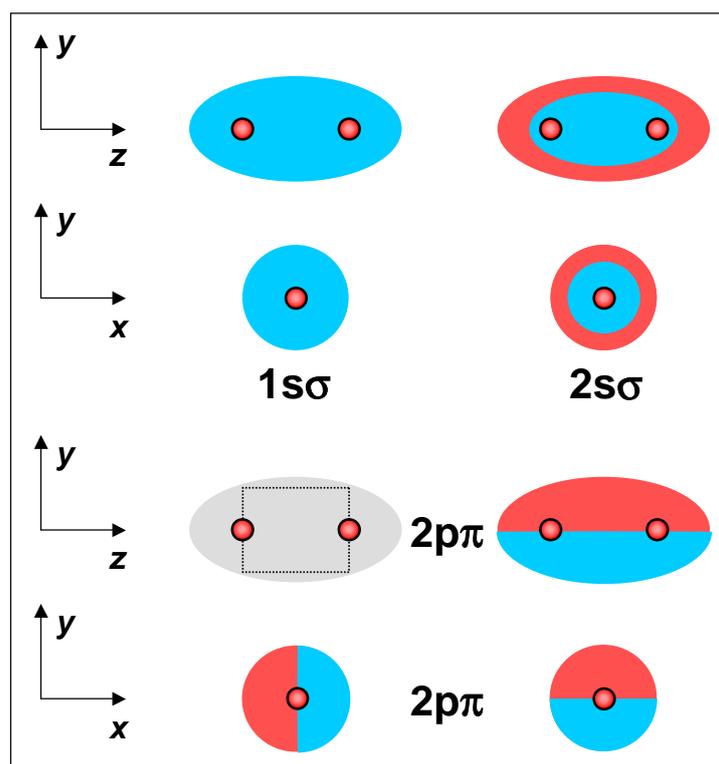


Abbildung 9.7: Beispiele für Molekülorbitale des Elektrons. In den blauen Bereichen ist  $\psi > 0$ , in den roten  $\psi < 0$ . Das gestrichelte Rechteck deutet an, dass die  $yz$ -Ebene die Knotenebene ( $\Psi = 0$ ) ist. Zur Charakterisierung des Zustandes (ohne Spin) benötigt man 3 Quantenzahlen. Üblicherweise werden die beiden Hauptquantenzahlen wie bei den Atomorbitalen mit einer ganzen Zahl ( $n_\mu \geq 1$ ) und einem Buchstaben ( $s, p, d, \dots$ ), die Bahndrehimpuls-Projektionsquantenzahl wie oben diskutiert mit einem griechischen Buchstaben ( $\sigma, \pi, \delta, \dots$ ) beschrieben.

Wir wollen hier eines dieser Verfahren näher diskutieren. Dazu betrachten wir zuerst den Grenzfall sehr großer Abstände  $R$  der beiden Kerne. In diesem Fall wird das  $\text{H}_2^+$ -System notgedrungen aus einem Proton und einem neutralen H-Atom bestehen. Indem wir das Proton an dem H-Atom streuen, kann es bei endlichen Abständen zur Bildung eines gebundenen  $\text{H}_2^+$ -Zustandes kommen. Vor dem Streuprozess ist das Elektron an einem der beiden Protonen lokalisiert. Dabei wird es sich bei tiefen Temperaturen mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit im Grundzustand mit den Quantenzahlen  $n = 1$  und  $l = 0$  befinden. Für endliche Abstände wird es unmöglich zu bestimmen, welchem Proton das Elektron zuzuordnen ist. Wir müssen deshalb als Ansatz für die Wellenfunktion des Moleküls eine Linearkombination von Atomzuständen wählen, wobei das Elektron sowohl dem Kern A als auch dem Kern B zugeordnet sein kann. Das heißt, wir benutzen als Lösungsansatz eine Linearkombinationen atomarer Orbitale, man bezeichnet diese Methode deshalb als *LCAO (linear combination of atomic orbitals) Näherung*.

Die atomare Wellenfunktion des  $1s$ -Zustandes für den Fall, dass das Elektron am Kern A oder am Kern B gebunden ist, lautet (siehe Kapitel 3):

$$\phi_A(r_A) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_B^3}} e^{-r_A/a_B} \quad \phi_B(r_B) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_B^3}} e^{-r_B/a_B} . \quad (9.1.14)$$

Da wir beim Molekülzustand nicht mehr unterscheiden können, bei welchem Kern sich das Elektron aufhält, setzen wir die Linearkombination

$$\Psi(\mathbf{r}, R) = c_A \phi_A(r_A) + c_B \phi_B(r_B) \quad (9.1.15)$$

an, wobei  $\mathbf{r}_A = \mathbf{r} + \mathbf{R}/2$  und  $\mathbf{r}_B = \mathbf{r} - \mathbf{R}/2$  durch  $\mathbf{r}$  und den Kernabstand  $R$  ausgedrückt werden können (vergleiche hierzu Abb. 9.3). Da die Gesamtwellenfunktion für jeden Kernabstand  $R$  normiert sein muss, müssen wir

$$\int |\Psi|^2 dV = c_A^2 \int |\phi_A(r_A)|^2 d^3r + c_B^2 \int |\phi_B(r_B)|^2 d^3r + 2c_A c_B \operatorname{Re} \int \phi_A^* \phi_B d^3r \equiv 1 \quad (9.1.16)$$

fordern, wobei wir jeweils über die Koordinaten des Elektrons integrieren müssen.

Die atomaren Wellenfunktionen  $\phi_A$  und  $\phi_B$  sind bereits normiert, so dass die beiden ersten Integrale jeweils eins ergeben. Wir erhalten somit

$$c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S_{AB} = 1, \quad (9.1.17)$$

wobei das Integral

$$S_{AB} = \operatorname{Re} \int \phi_A^*(\mathbf{r}_A) \phi_B(\mathbf{r}_B) d^3r \quad (9.1.18)$$

vom räumlichen Überlapp der beiden Atomwellenfunktionen abhängt. Wir nennen es deshalb *Überlappintegral*. Sein Wert hängt vom Abstand  $R$  der beiden Kerne ab, da über die Elektronenkoordinaten  $\mathbf{r} = \mathbf{r}_A - \mathbf{R}/2$  und  $\mathbf{r} = \mathbf{r}_B + \mathbf{R}/2$  integriert wird.

Aus Symmetriegründen gilt  $|c_A|^2 = |c_B|^2 = |c|^2$ . Außerdem muss die entstehende Wellenfunktion entweder symmetrisch oder antisymmetrisch beim Vertauschen der beiden Atomorbitale sein, woraus  $c_A = \pm c_B$  folgt. Damit erhalten wir die normierten (symmetrischen und antisymmetrischen) Molekülorbitale (siehe Abb. 9.8)

$$\Psi^s = \frac{1}{\sqrt{2+2S_{AB}}} (\phi_A + \phi_B) \quad (9.1.19)$$

$$\Psi^a = \frac{1}{\sqrt{2-2S_{AB}}} (\phi_A - \phi_B) . \quad (9.1.20)$$

Dabei ist die Normierungskonstante  $\frac{1}{\sqrt{2\pm 2S_{AB}}}$  für jeden Abstand  $R$  wegen des variierenden Überlapps immer wieder neu zu berechnen. Im Falle des Mehrelektronenatoms war dies auf Grund der Orthogonalität der Einteilchenfunktionen nicht nötig. Diese Orthogonalität gilt hier nicht mehr, da die Funktionen bzgl. verschiedener Zentren definiert sind.

Wir können nun den Hamilton-Operator (9.1.5) des starren Moleküls benutzen und den Erwartungswert der Energie

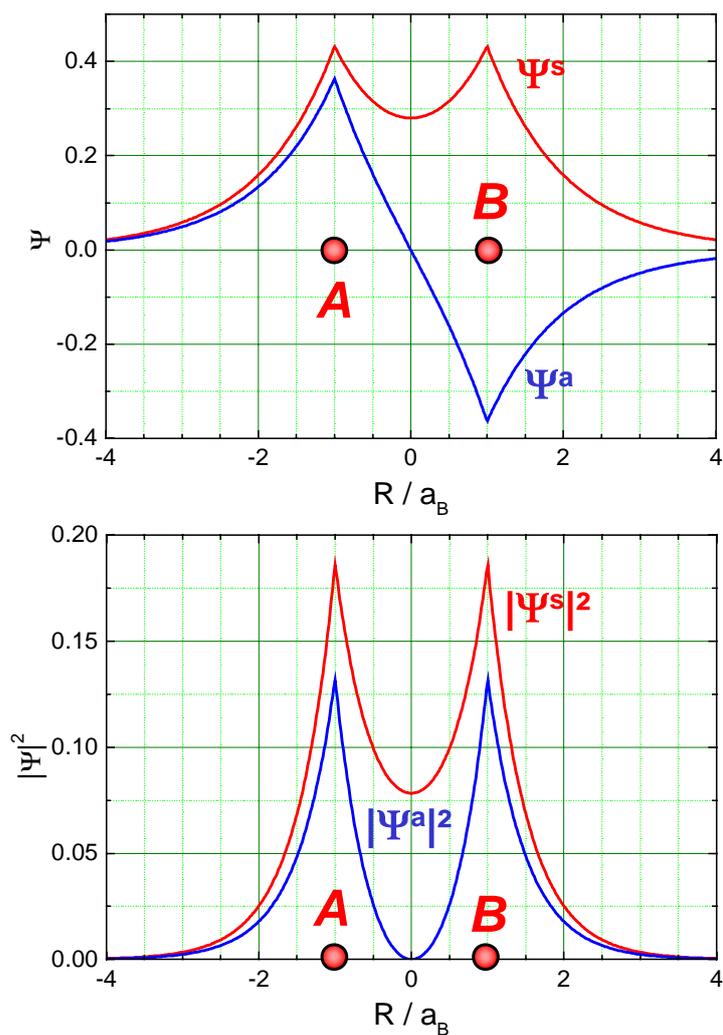


Abbildung 9.8: Symmetrische und anti-symmetrische Wellenfunktion des  $H_2^+$ -Moleküls zusammengesetzt aus Wasserstoff  $1s$ -Orbitalen. Gezeigt ist ein Schnitt durch die zylindersymmetrischen Funktionen  $\Psi^s$  und  $\Psi^a$  (oben) und deren Absolutquadrate  $|\Psi^s|^2$  und  $|\Psi^a|^2$  (unten).

$$\langle E \rangle = \int \Psi^* \hat{H} \Psi dV \quad (9.1.21)$$

bestimmen. Wir erhalten für den symmetrischen und den antisymmetrischen Zustand die beiden Energiefunktionen

$$E^s(R) = \frac{H_{AA} + H_{AB}}{1 + S_{AB}} \quad (9.1.22)$$

$$E^a(R) = \frac{H_{AA} - H_{AB}}{1 - S_{AB}} \quad (9.1.23)$$

mit den vom Kernabstand abhängigen Integralen<sup>7</sup>

<sup>7</sup>Beim Ausrechnen der Integrale über die Elektronenkoordinaten müssen die Variablen  $r_A$  und  $r_B$ , die jeweils auf den Kern

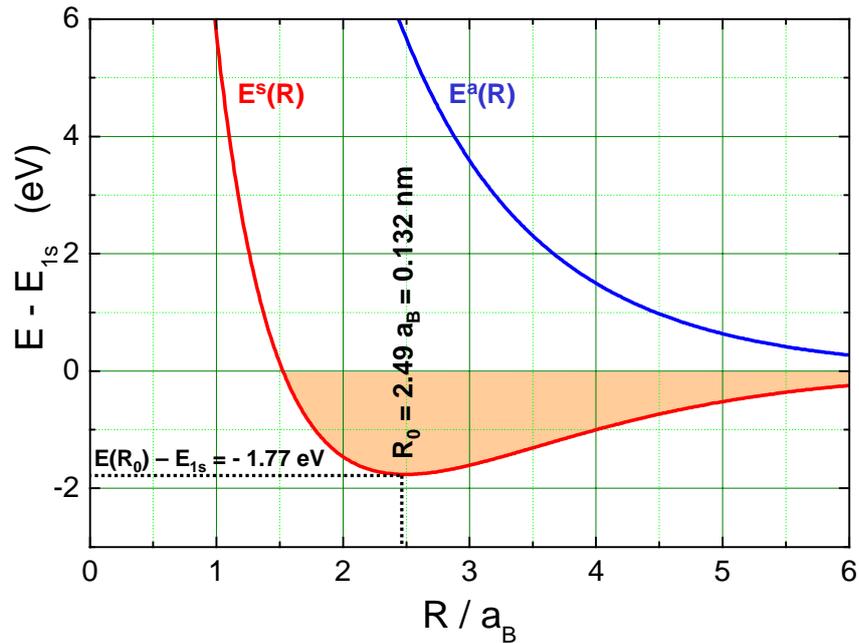


Abbildung 9.9: Energiefunktionen  $E^s(R)$  und  $E^a(R)$  für symmetrische und antisymmetrische Elektronendichteverteilungen berechnet mit (9.1.26).

$$H_{AA} = H_{BB} = \int \phi_A^* \hat{H} \phi_A d^3 r = \int \phi_B^* \hat{H} \phi_B d^3 r \quad (9.1.24)$$

$$H_{AB} = H_{BA} = \int \phi_A^* \hat{H} \phi_B d^3 r = \int \phi_B^* \hat{H} \phi_A d^3 r . \quad (9.1.25)$$

Die Ausdrücke  $H_{AB}$  in (9.1.25) werden als Austauschsterme bezeichnet. Sie unterscheiden sich von den Termen  $H_{AA}$  in (9.1.24) dadurch, dass im Integral  $\phi_A^* \phi_A$  durch  $\phi_B^* \phi_A$  ersetzt wird. Die Austauschsterme sind rein quantenmechanischer Natur und besitzen, da  $\phi_B^* \phi_A$  nicht als Ladungsdichte interpretiert werden kann, im Gegensatz zu den mit  $\phi_A^* \phi_A$  verbundenen Coulomb-Termen kein klassisches Analogon.<sup>8</sup>

Auf ein explizites Ausrechnen der Terme  $H_{AA}$ ,  $H_{AB}$  und  $S_{AB}$  wollen wir hier verzichten und nur das Ergebnis für die resultierenden Energiefunktionen angeben (eine Herleitung wird in Anhang F angegeben):

$$E^{s,a} = E_{1s} + H \frac{1}{\rho} \frac{(1 + \rho)^2 e^{-2\rho} \pm (1 - \frac{2}{3}\rho^2) e^{-\rho}}{1 \pm (1 + \rho + \frac{1}{3}\rho^2) e^{-\rho}} \quad (9.1.26)$$

angeben. Hierbei ist  $\rho = R/a_B$  und  $E_{1s} = -13.6 \text{ eV}$  die Bindungsenergie des  $1s$ -Zustandes des Wasserstoffatoms. Die dabei gewählte neue Energieeinheit  $H = 2E_{1s} = -27.211 \text{ eV}$  bezeichnet man als *ein Hartree*.

$A$  bzw.  $B$  bezogen sind, auf einen gemeinsamen Ursprung transformiert werden. Die Lösung von Integralen der Form

$$I(R) = \int \frac{e^{-r_A/a_B} e^{-r_B/a_B}}{r_A r_B} d^3 r$$

wird am besten in konfokalen elliptischen Koordinaten vollzogen.

<sup>8</sup>Wir können dies auch so formulieren. Der Ausdruck  $\phi_B^* \phi_A$  ist kein Quadrat einer Wahrscheinlichkeitsamplitude und somit nicht als Wahrscheinlichkeitsdichte interpretierbar. Es handelt sich, um einen Begriff aus der Optik zu benutzen, um die Interferenz von Wahrscheinlichkeitsamplituden. Die chemische Bindung ist eine Folge dieser Interferenz.

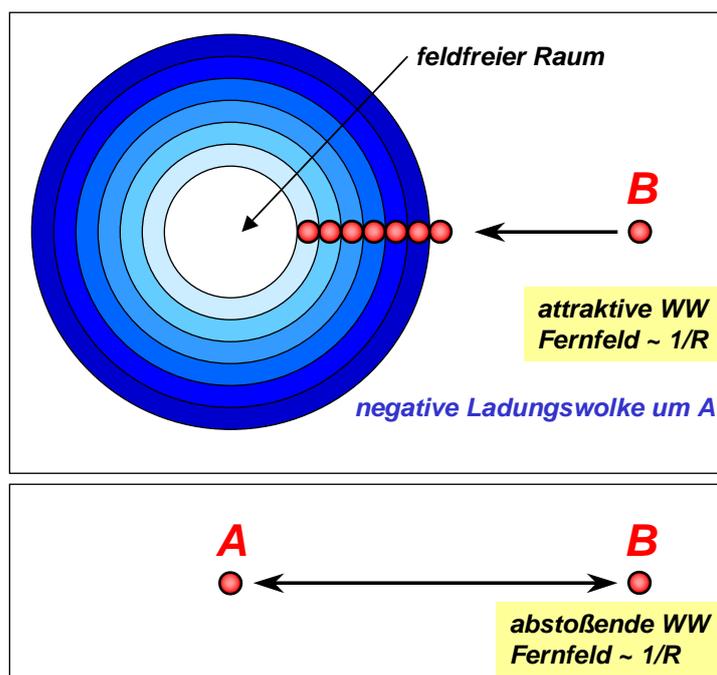


Abbildung 9.10: Die Coulomb-Wechselwirkung im  $\text{H}_2^+$ -Molekülion kann in zwei Anteile unterteilt werden. Der Kern  $B$  erfährt eine anziehende Wechselwirkung im Feld, das durch die negative Ladungswolke des Elektrons um den Kern  $A$  erzeugt wird (oben). Das Fernfeld (außerhalb der kugelsymmetrischen Ladungsverteilung) ist vom Feld einer negativen Elementarladung im Zentrum der Kugel nicht zu unterscheiden. Es kompensiert daher für große  $R$  exakt die abstoßende Wechselwirkung der beiden Kerne (unten). Da die negative Ladungswolke kugelsymmetrisch ist, können wir sie in Kugelschalen zerlegen. Dringt der Kern  $B$  in die Ladungswolke ein, so bleibt nur das attraktive Feld von Schalen, die innerhalb der Position des Kerns  $B$  liegen. Die äußeren, bereits durchdrungenen Schalen stellen feldfreie Faradaysche Käfige dar. Die Anziehung des Protons durch die negative Ladungsverteilung wird daher geschwächt. Der Nettoeffekt der beiden dargestellten Coulomb-Wechselwirkungen ist somit für kleine  $R$  immer abstoßend. Er kann daher nicht zur Bindung führen.

Die mit den berechneten Termen erhaltenen Energiefunktionen sind in Abb. 9.9 gezeigt. Man sieht, dass  $E^s(R)$  ein Minimum besitzt, während  $E^a(R)$  monoton mit zunehmendem  $R$  abfällt. Für  $E^s(R) - E_{1s}$  erhalten wir eine Kurve, die ein Minimum bei  $R_0 = 2.49 \cdot a_B \simeq 1.32 \text{ \AA}$  aufweist. Die zugehörige Energie  $D_e = E^s(R_0) - E_{1s} = -1.77 \text{ eV}$  ist negativ. Wir bezeichnen  $D_e$  als *Dissoziationsenergie*, da diese Energie notwendig ist, um das Molekül wieder in ein Proton und ein Wasserstoffatom zu trennen. Befindet sich das elektronische System im  $\Psi^s$ -Zustand, so kommt es also zur Energiabsenkung bzgl. des dissoziierten Systems, dessen elektronische Energie gleich  $E_{1s}$  ist. Die physikalische Folge ist ein stabiles Molekül.  $\Psi^s$  wird deshalb als *bindendes Molekülorbital* (MO) bezeichnet.  $E^a(R) - E_{1s}$  ist eine positive, für  $R \rightarrow 0$  monoton ansteigende Funktion. Sie führt somit nicht zu einem Bindungszustand.  $\Psi^a$  wird als *anti-bindendes Molekülorbital* bezeichnet.

Insgesamt können wir also Folgendes festhalten:

Das Molekülorbital  $\Psi^s$  ergibt einen bindenden Zustand, während das antisymmetrische Molekülorbital  $\Psi^a$  einen abstoßenden, antibindenden Zustand ergibt.

Zur Bindung im Zustand  $\Psi^s$  tragen zwei Effekte bei:

- Da die reine Coulomb-Wechselwirkung nicht zu einer anziehenden Wechselwirkung führen kann (siehe Abb. 9.10), kann eine Absenkung der Energie des Systems unterhalb  $E_{1s}$  nur mit Hilfe

der Austauschterme stattfinden. Die chemische Bindung ist damit ein rein quantenmechanisches Phänomen und klassisch nicht zu verstehen. Qualitativ können wir die Energieabsenkung wie folgt verstehen: Dem Elektron wird im Zustand  $\Psi^s$  mehr Raum gegeben als im Atomorbital  $\phi_A$  bzw.  $\phi_B$ . Dadurch wird seine Ortsunschärfe größer und somit seine Impulsunschärfe kleiner, wodurch wiederum die kinetische Energie  $E_{\text{kin}} = p^2/2m$  abgesenkt wird.

- Die mit dem bindenden und antibindenden Molekülorbitalen verbundenen Ladungsverteilungen (siehe Abb. 9.8) zeigen für die symmetrische, bindende Kombination eine erhöhte Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons zwischen den beiden Kernen. Dies führt zur Abschirmung der abstoßenden Kern-Kern-Wechselwirkung. Im Falle des antisymmetrischen Orbitals ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons im Mittelpunkt der Verbindungslinie der Protonen hingegen gleich Null.

## 9.2 Das Vielelektronen-Molekül — H<sub>2</sub>-Molekül

Wir wollen nun am Beispiel des H<sub>2</sub>-Moleküls darlegen, was zu beachten ist, wenn wir vom H<sub>2</sub><sup>+</sup>-Molekülion mit nur einem Elektron zu komplexeren Molekülen mit mehreren Elektronen übergehen. Wir wollen hier auch wiederum nur den einfachsten Fall, nämlich das H<sub>2</sub>-Molekül betrachten. Da das H<sub>2</sub>-Molekül wie das He-Atom zwei Elektronen besitzt, müssen wir die Wechselwirkung zwischen den beiden Elektronen berücksichtigen. Dies führt — auch bei festgehaltenen Kernen — dazu, dass wir die Schrödinger-Gleichung nicht mehr wie beim H<sub>2</sub><sup>+</sup>-Molekülion separieren können. Es gibt also keine exakte Lösung für das Problem mehr und wir müssen auf Näherungsverfahren zurückgreifen.

Wir wollen hier kurz auf die beiden wichtigsten Näherungsverfahren, die *Molekülorbitalnäherung* und die *Heitler-London Valenzbindungsmethode* eingehen.

### 9.2.1 Die Molekülorbitalnäherung

Der Grundzustand des H<sub>2</sub>-Moleküls geht für  $R \rightarrow \infty$  in zwei H-Atome im 1s-Zustand über. Deshalb wählen wir als Molekülorbital genauso wie beim H<sub>2</sub><sup>+</sup>-Molekülion die symmetrische normierte Linearkombination

$$\Psi^s = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S_{AB}}} (\phi_A + \phi_B) \quad (9.2.1)$$

aus den Wasserstoff 1s-Wellenfunktionen  $\phi_A$  und  $\phi_B$ .

Für den Fall, dass beide Elektronen im Grundzustand des H<sub>2</sub>-Moleküls sind, setzen wir für unsere Zweielektronen-Wellenfunktion das Produkt

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \Psi^s(\mathbf{r}_1) \cdot \Psi^s(\mathbf{r}_2) \quad (9.2.2)$$

der beiden Molekülorbitale (9.2.1) an. Wir sprechen deshalb von der *Molekülorbitalnäherung*. Dieser Ansatz bedeutet, dass wir den Einfluss der Wechselwirkung zwischen den beiden Elektronen auf die räumliche Verteilung der Molekülorbitale vernachlässigen (vergleiche hierzu Zentralfeldnäherung in Abschnitt 7.1.1).

Wir sehen ferner, dass unser Ansatz (9.2.2) symmetrisch bezüglich einer Vertauschung der beiden Elektronen ist. Da wir es aber mit Fermionen zu tun haben, für die das Pauli-Prinzip gilt, muss die Gesamtwellenfunktion antisymmetrisch sein. Dies können wir dadurch erreichen, indem wir den Ortsanteil mit einem antisymmetrischen Spin-Anteil multiplizieren und somit die antisymmetrische Gesamtwellenfunktion

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2) = \Psi^s(\mathbf{r}_1) \cdot \Psi^s(\mathbf{r}_2) \cdot [\sigma^+(\mathbf{r}_1)\sigma^-(\mathbf{r}_2) - \sigma^+(\mathbf{r}_2)\sigma^-(\mathbf{r}_1)] \quad (9.2.3)$$

erhalten. Hierbei bedeutet  $\sigma^+(\mathbf{r}_1)$ , dass der Spin des Elektrons am Kern 1 nach oben zeigt. Wir sehen, dass die beiden Elektronen antiparallelen Spin haben und somit einen Spin-Singulett-Zustand bilden.

Aus (9.2.2) erhalten wir unter Benutzung von (9.2.1):

$$\Psi^s(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{2 + 2S_{AB}} [\phi_A(\mathbf{r}_1) + \phi_B(\mathbf{r}_1)] \cdot [\phi_A(\mathbf{r}_2) + \phi_B(\mathbf{r}_2)] . \quad (9.2.4)$$

Ferner können wir die anti-symmetrische Wellenfunktion (9.2.3) in Form einer Slater-Determinante

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2) = \begin{vmatrix} \Psi^s(\mathbf{r}_1)\sigma^+(\mathbf{r}_1) & \Psi^s(\mathbf{r}_2)\sigma^+(\mathbf{r}_2) \\ \Psi^s(\mathbf{r}_1)\sigma^-(\mathbf{r}_1) & \Psi^s(\mathbf{r}_2)\sigma^-(\mathbf{r}_2) \end{vmatrix} \quad (9.2.5)$$

darstellen.

Die Gesamtenergie der Elektronen im starren  $\text{H}_2$ -Molekül erhalten wir mit dem Hamilton-Operator (siehe hierzu Abb. 9.11)

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( -\frac{1}{r_{A_1}} - \frac{1}{r_{B_1}} - \frac{1}{r_{A_2}} - \frac{1}{r_{B_2}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R} \right) . \quad (9.2.6)$$

Hierbei gibt der Anteil

$$\hat{H}_i = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( -\frac{1}{r_{A_i}} - \frac{1}{r_{B_i}} + \frac{1}{R} \right) \quad (9.2.7)$$

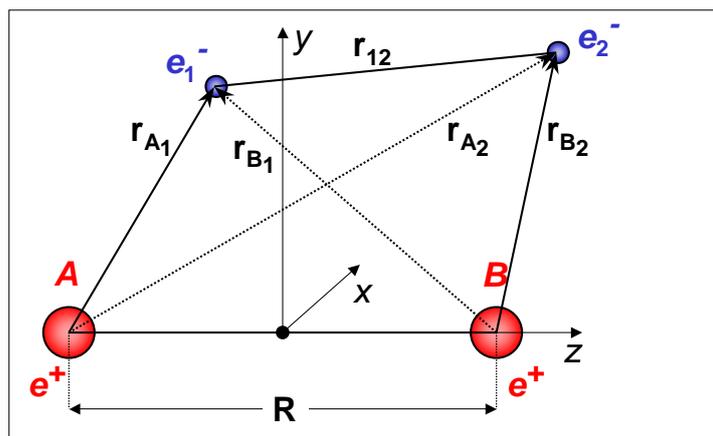
die Energie des  $\text{H}_2^+$ -Molekülions an, bei dem nur das Elektron  $i$  vorhanden ist. Den Ausdruck (9.2.6) können wir damit aufspalten in

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{R} \right) . \quad (9.2.8)$$

Der dritte Term beschreibt die Abstoßung der beiden Elektronen<sup>9</sup> und die Kernabstoßung  $e^2/4\pi\epsilon_0 R$  muss hier wieder einmal abgezogen werden, da sie bereits sowohl in  $\hat{H}_1$  als auch  $\hat{H}_2$ , also zweimal, berücksichtigt wurde. Die beiden ersten Terme in (9.2.8),  $\hat{H}_1$  und  $\hat{H}_2$ , beschreiben das  $\text{H}_2^+$ -Molekülion und wurden bereits im vorangegangenen Abschnitt behandelt. Insgesamt erhalten wir die Energie  $E(R)$  des  $\text{H}_2$ -Grundzustands also in dieser Näherung als die doppelte Energie des  $\text{H}_2^+$ -Molekülions plus der Elektronenabstoßung minus der Kernabstoßung.

Berechnen wir die Energiekurve  $E(R)$  des  $\text{H}_2$ -Grundzustands mit dem Hamilton-Operator (9.2.6), so erhalten wir eine Kurve die für  $R = R_0$  ein Minimum besitzt. Die Rechnung zeigt, dass in der Nähe von  $R = R_0$  sich die beiden Anteile des dritten Terms in (9.2.8) praktisch aufheben, so dass sich für die Bindungsenergie des  $\text{H}_2$ -Moleküls in dieser einfachen Näherung etwa der doppelte Wert der Bindungsenergie  $E_B$  des  $\text{H}_2^+$ -Molekülions ergibt. Das heißt, wir erhalten  $E_B = -2 \cdot 1.77 = -3.54$  eV, was mit dem experimentellen Wert  $E_B^{\text{exp}} = -4.747$  eV nicht gut übereinstimmt.

<sup>9</sup>Man beachte, dass die Elektronenabstoßung zwar im Hamilton-Operator berücksichtigt wird, nicht aber in dem Molekülorbitalansatz (9.2.1) für die Wellenfunktionen.

Abbildung 9.11: Zur Definition der Größen beim  $H_2$ -Molekül.

### 9.2.2 Die Heitler-London Näherung

Wir wollen nun eine andere Betrachtungsweise diskutieren, nämlich die *Valenzbindungsnaherung*, die auf **Walther Heitler** (1904-1981) und **Fritz London** (1900-1954) zurückgeht. In dieser Näherung gehen wir ebenfalls vom Molekülorbitalmodell aus. Allerdings setzen wir die Gesamtwellenfunktion hier nicht als Produkt von zwei Molekülorbitalen (wie bei der Molekülorbitalnäherung), sondern als Produkt von zwei Atomorbitalen an. Im tiefsten Molekülorbital können zwei Elektronen mit entgegengesetztem Spin untergebracht werden. Die dazugehörige Wellenfunktion

$$\Psi_1 = c_1 \phi_A(\mathbf{r}_1) \cdot \phi_B(\mathbf{r}_2) \quad (9.2.9)$$

gibt die Wahrscheinlichkeit dafür an, dass das Elektron 1 am Kern *A* ist, also durch die atomare Wellenfunktion  $\phi_A$  beschrieben werden kann, und das Elektron 2 gleichzeitig am Kern *B* zu finden ist und deshalb durch  $\phi_B$  beschrieben wird.

Da die beiden Elektronen nicht unterscheidbar sind, muss auch die Wellenfunktion

$$\Psi_2 = c_2 \phi_A(\mathbf{r}_2) \cdot \phi_B(\mathbf{r}_1) \quad (9.2.10)$$

eine mögliche Wellenfunktion mit gleicher Ladungsverteilung sein. Nach dem Pauli-Prinzip muss der räumliche Anteil der Wellenfunktion symmetrisch oder antisymmetrisch bezüglich der Vertauschung der beiden Elektronen sein, um so mit der entsprechenden Spinfunktion eine antisymmetrische Gesamtwellenfunktion zu ergeben. Mit  $c = c_1 = \pm c_2$  können wir schreiben:

$$\Psi^{s,a} = \Psi_1 \pm \Psi_2 = c [\phi_A(\mathbf{r}_1) \cdot \phi_B(\mathbf{r}_2) \pm \phi_A(\mathbf{r}_2) \cdot \phi_B(\mathbf{r}_1)] \quad (9.2.11)$$

Da die atomaren Wellenfunktionen  $\phi_A$  und  $\phi_B$  bereits normiert sind, erhalten wir nach einer zur Herleitung von (9.1.19) und (9.1.20) analogen Rechnung den Koeffizienten  $c = 1/\sqrt{2(1 \pm S_{AB}^2)}$ , so dass wir für die Heitler-London Wellenfunktion

**Fritz London (1900 - 1954):**

**Fritz London** wurde am 07. März 1900 in Breslau geboren. Er entwickelte zusammen mit Walther Heitler die erste quantenmechanische Behandlung des Wasserstoffmoleküls (1927).

London studierte an den Universitäten Bonn, Frankfurt, Göttingen, München (wo er 1921 seine Doktorarbeit abschloss) und Paris. Er war anschließend Rockefeller Research Fellow in Zürich und Rom und Dozent an der Universität Berlin. Von 1933 bis 1936 war er Research Fellow an der University of Oxford, von wo er anschließend an die Universität von Paris wechselte.

Im Jahr 1939 emigrierte er in die USA und wurde dort Professor für Theoretische Chemie an der Duke University, Durham, N.C. Von 1953 an war er dort James B. Duke Professor für Chemische Physik. Er wurde 1945 amerikanischer Staatsbürger. Seine Publikationen schließen zwei Bücher über Supraflüssigkeiten ein (1950, 1954).

London's Theorie der chemischen Bindung von homopolaren Molekülen markiert den Anfang der modernen quantenmechanischen Behandlung des Wasserstoffmoleküls und wird als eine der wichtigsten Weiterentwicklungen in der modernen Chemie betrachtet. Mit seinem Bruder Heinz London entwickelte er 1935 die phänomenologische Theorie der Supraleitung. Er stellte durch seine Arbeiten insgesamt die Basis für das Verständnis der molekularen Kräfte zur Verfügung und trug wesentlich zur Klärung des Zusammenhangs zwischen reinen Quantenphänomenen und den experimentellen Beobachtungen in der Chemie bei.

Fritz London starb am 30. März 1954 in Durham, N.C., USA.



$$\Psi^{s,a} = \frac{1}{\sqrt{2(1 \pm S_{AB}^2)}} [\phi_A(\mathbf{r}_1) \cdot \phi_B(\mathbf{r}_2) \pm \phi_A(\mathbf{r}_2) \cdot \phi_B(\mathbf{r}_1)] \quad (9.2.12)$$

erhalten.

Der Unterschied zur Molekülorbitalnäherung besteht darin, dass dort ein Molekülorbitalansatz für ein Elektron gemacht wurde, das sich sowohl in  $\phi_A$  als auch in  $\phi_B$  aufhalten kann und deshalb durch eine die Linearkombination (9.1.19) beschrieben wird. Für die Besetzung mit zwei Elektronen wird dann der Produktansatz (9.2.2) verwendet. Bei der Heitler-London Näherung werden dagegen gleich beide Elektronen betrachtet, so dass für  $\Psi_1$  der Produktansatz der atomaren Orbitale notwendig ist, deren Linearkombination dann durch das Pauli-Prinzip erzwungen wird.

Zur Berechnung der Bindungsenergie ordnen wir den Hamilton-Operator (9.2.6) um:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{A1}} \right) + \left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_2^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{B2}} \right) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{r_{A2}} + \frac{1}{r_{B1}} - \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{R} \right) \\ &= \hat{H}_A + \hat{H}_B - \hat{H}_{AB} . \end{aligned} \quad (9.2.13)$$

Wir schreiben hier also  $\hat{H}$  als Summe der beiden Anteile neutraler H-Atome minus dem Anteil  $\hat{H}_{AB}$ . Die beiden ersten Term ergeben somit die Energie der getrennten H-Atome, der letzte Term die Bindungsenergie des H<sub>2</sub>-Moleküls. Nur wenn dieser Term einen Beitrag  $E_B < 0$  zur Gesamtenergie ergibt, entsteht ein bindender Zustand.

Die Berechnung des Integrals

$$E(R) = \int \Psi^{s*} \hat{H} \Psi^s dV \quad (9.2.14)$$

mit der symmetrischen Wellenfunktion (9.2.12) der Heitler-London Näherung ergibt eine Bindungsenergie  $E_B = -3.14 \text{ eV}$ , was ebenfalls nicht gut mit dem experimentellen Wert  $E_B^{\text{exp}} = -4.747 \text{ eV}$  übereinstimmt.

### 9.2.3 Vergleich der Näherungen

Multiplizieren wir die Klammern in (9.2.4) aus, so erhalten wir für die Molekülorbitalnäherung (MO)

$$\begin{aligned}\Psi^{s,MO}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= c [\phi_A(\mathbf{r}_1)\phi_A(\mathbf{r}_2) + \phi_B(\mathbf{r}_1)\phi_B(\mathbf{r}_2) + \phi_A(\mathbf{r}_1)\phi_B(\mathbf{r}_2) + \phi_A(\mathbf{r}_2)\phi_B(\mathbf{r}_1)] \\ &= \Psi_{\text{ionisch}}^s + \Psi_{\text{kovalent}}^s\end{aligned}\quad (9.2.15)$$

mit

$$\Psi_{\text{ionisch}}^s(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \propto [\phi_A(\mathbf{r}_1)\phi_A(\mathbf{r}_2) + \phi_B(\mathbf{r}_1)\phi_B(\mathbf{r}_2)] \quad (9.2.16)$$

$$\Psi_{\text{kovalent}}^s(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \propto [\phi_A(\mathbf{r}_1)\phi_B(\mathbf{r}_2) + \phi_A(\mathbf{r}_2)\phi_B(\mathbf{r}_1)] \quad (9.2.17)$$

Vergleichen wir dies mit dem Heitler-London Ansatz, so erkennt man, dass im Heitler-London Ansatz die beiden ersten Terme fehlen. Sie beschreiben gerade die Situation, bei der beide Elektronen entweder am Kern  $A$  oder am Kern  $B$  sind und somit ein  $\text{H}^+ \text{-H}^-$ -Ionenmolekül vorliegt. Die Wellenfunktion  $\Psi_{\text{ionisch}}^s$  beschreibt deshalb ein System, bei dem beide Elektronen einem Proton zugeordnet sind. Für  $R \rightarrow \infty$  ergibt sich eine Separation in ein Proton und ein  $\text{H}^-$ -Ion. Wir bezeichnen Bindungen, die aufgrund derartiger Orbitale zustande kommen, als *ionisch*.

Für das  $\text{H}_2$ -Molekül ist der ionische Zustand wesentlich unwahrscheinlicher als der kovalente Zustand  $\Psi_{\text{kovalent}}^s$ . Die Wellenfunktion  $\Psi_{\text{kovalent}}^s$  beschreibt ein System, bei dem jedem Proton ein Elektron zugeordnet ist, wobei allerdings auch eine Mischung der beiden Elektronenwellenfunktionen auftritt. Für  $R \rightarrow \infty$  separiert dieses System in zwei neutrale H-Atome, die sich in ihrem jeweiligen  $1s$ -Grundzustand befinden. Wir bezeichnen Bindungen, die auf Grund derartiger Orbitale zustande kommen, als *kovalent*. Wir sehen also, dass in der Heitler-London Näherung nur der kovalente Anteil Berücksichtigung findet, während in der MO-Näherung der ionische und der kovalente Anteil mit gleichem Gewicht eingehen.

Vergleichen wir also die beiden Näherungen so sehen wir, dass die MO-Näherung den ionischen Anteil überbewertet, während die Heitler-London Näherung diesen unterbewertet. Ein Verbesserung der Näherungsmethoden können wir deshalb dadurch erreichen, indem wir den Ansatz

$$\Psi^{s,MO} = (1 - \lambda) \Psi_{\text{ionisch}}^s + (1 + \lambda) \Psi_{\text{kovalent}}^s \quad 0 \leq \lambda \leq 1 \quad (9.2.18)$$

machen, der es gestattet, das Verhältnis von ionischem und kovalentem Bindungsanteil durch einen Parameter  $\lambda$  zu regeln. Für  $\lambda = 0$  sind der ionische und kovalente Bindungsanteil gleich gewichtet. Vergrößern wir  $\lambda$ , so reduzieren wir das Gewicht des ionischen Anteils und gelangen dadurch zu einer

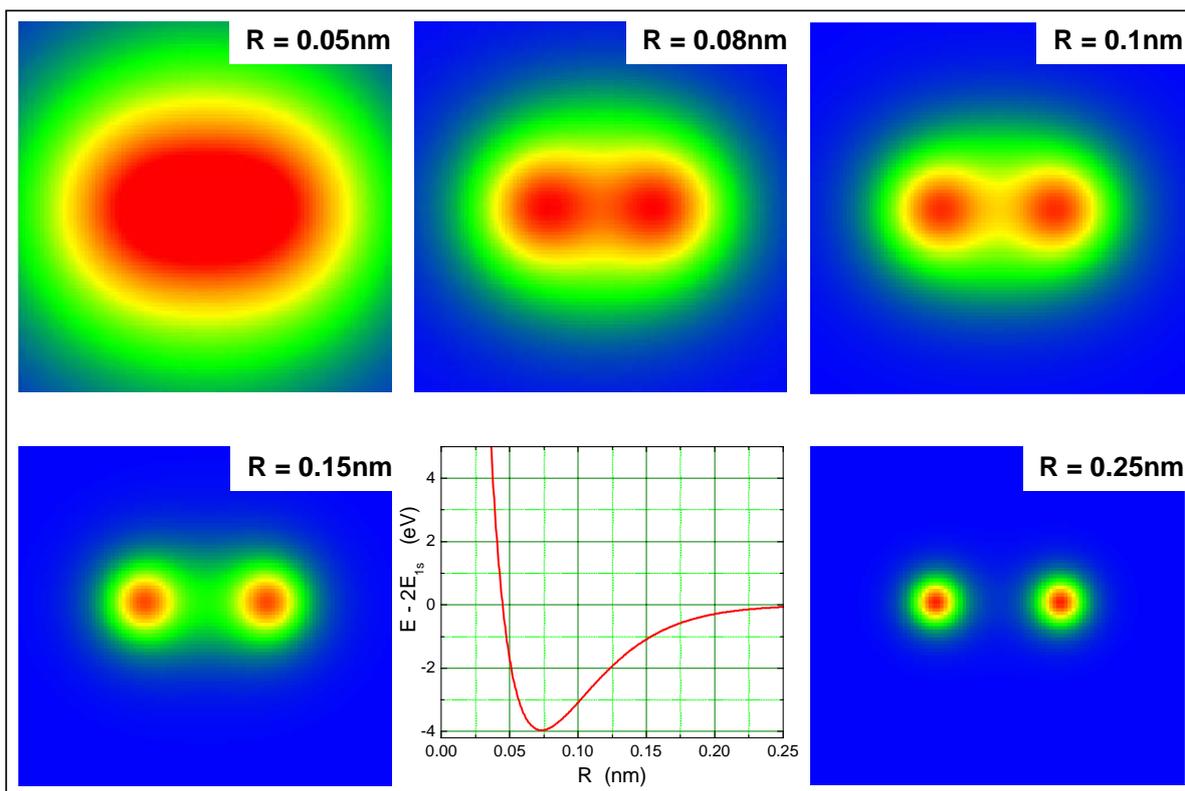


Abbildung 9.12: Energiekurve  $E(R)$  und Elektronendichten des Wasserstoffmoleküls für verschiedene Abstände  $R$  der Kerne berechnet mit dem LCAO-Programmpaket "Gauss".

realistischeren Situation. In der Tat lässt sich dadurch eine bessere Übereinstimmung mit dem Experiment erzielen. Optimieren wir den Parameter  $\lambda(R)$  durch eine Variationsrechnung, so erhalten wir  $E_B = -4.0 \text{ eV}$  bei  $R_0 = 0.75 \text{ \AA}$  bei  $\frac{1-\lambda}{1+\lambda} = 0.2$ . Der ionische Anteil variiert stark mit  $R$ . Für  $R \rightarrow \infty$  geht er gegen Null. Die Potenzialkurve sowie elektronische Ladungsverteilungen im Grundzustand bei verschiedenen Protonenabständen sind in Abb. 9.12 gezeigt.

Eine weitere Verbesserung können wir dadurch erreichen, dass wir eine mögliche Verzerrung der Atomorbitale bei der Annäherung der beiden Wasserstoffatome berücksichtigen. Dies können wir dadurch erreichen, indem wir für das Molekülorbital die Linearkombination

$$\Psi = \sum_{i=1}^N c_i \phi_i \quad (9.2.19)$$

aus  $N$  atomaren Orbitalen ansetzen. In der Summe werden alle Orbitale berücksichtigt, die das verformte  $1s$ -Orbital bei der Annäherung möglichst gut wiedergeben. Als Molekülorbital für beide Elektronen kann dann entweder in der Molekülorbitalnäherung das Produkt

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \Psi(\mathbf{r}_1) \cdot \Psi(\mathbf{r}_2) \quad (9.2.20)$$

oder in der Heitler-London Näherung den Ansatz

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \sum_{i,k} c_i \phi_i(\mathbf{r}_1) \cdot \phi_k(\mathbf{r}_2) \quad (9.2.21)$$

benutzt werden. In beiden Fällen werden die Koeffizienten so optimiert, dass die Gesamtenergie  $E(R)$  minimal wird. Sehr gute Rechnungen mit bis zu 50 Funktionen  $\phi_i$  ergeben  $E_B = -4.7467$  eV, was mit dem experimentellen Wert  $E_B^{\text{exp}} = -4.747$  eV sehr gut übereinstimmt.

### 9.3 Elektronische Zustände zweiatomiger Moleküle

Wir haben bis jetzt anhand des  $\text{H}_2^+$ -Molekülions den energetisch tiefsten Zustand – den Grundzustand – eines Molekül diskutiert, wobei wir angenommen haben, dass sich die Kerne nicht bewegen, sondern bei einem beliebigen Kernabstand festgehalten werden. Die Energie  $E(R)$  gab dann die Summe aus der potentiellen Energie des Systems Kerne plus Elektron und der zeitlich gemittelten kinetischen Energie des Elektrons an. Wir haben die Funktion  $E(R)$  als *Potenzialkurve* bezeichnet. Dieses Konzept können wir auch auf größere als zweiatomige Moleküle mit mehr als zwei Elektronen ausdehnen. Selbst wenn sich die Kerne bewegen, ist ihre Geschwindigkeit wegen ihrer großen Masse so klein gegen die Geschwindigkeit der Elektronen, so dass sich die Elektronendichteverteilung und die Elektronenenergie quasi instantan auf den jeweiligen Kernabstand einstellen kann. Wir können dann auch bei sich bewegenden Kernen die Potenzialkurve  $E(R)$  angeben. Diese zuerst von **Max Born** und **Julius Robert Oppenheimer** benutzte Näherung wird in Abschnitt 9.5 näher erläutert.

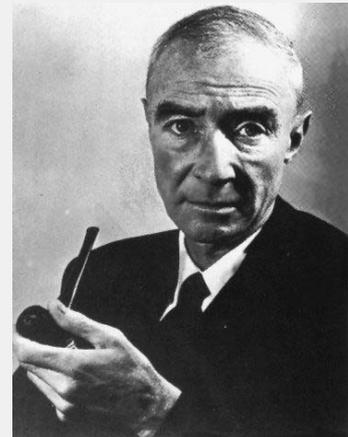
Durch die Kombination atomarer Wellenfunktionen, die angeregte Atomzustände beschreiben, lässt sich eine große Mannigfaltigkeit von elektronisch angeregten Molekülzuständen darstellen. Alle Molekülzustände werden durch ihre Gesamtwellenfunktion  $\Psi(\mathbf{r})$  charakterisiert, wobei  $\mathbf{r}$  hier für alle Elektronen und Kernkoordinaten steht. Diese Wellenfunktionen werden *Molekülorbitale* genannt.

#### Julius Robert Oppenheimer (1904 - 1967):

**Julius Robert Oppenheimer** wurde am 22. April 1904 in New York geboren. Er absolvierte ein Physik- und Chemiestudium an der Harvard University in Cambridge und an der Universität in Göttingen. Bereits in jungen Jahren (mit 25) wurde Oppenheimer 1929 Professor an der University of California. Darüber hinaus lehrte er in den Jahren von 1929 bis 1945 Physik am California Institute of Technology in Pasadena. Oppenheimer arbeitete auf dem Gebiet der Atomphysik und der Quantentheorie. Er machte sich einen Namen als glänzender Physiker auf den Gebieten der kosmischen Strahlen, Positronen und Neutronensternen. In der Zeit von 1943 bis 1945 war er Direktor der Forschungslaboratorien in Los Alamos in New Mexico und leitete das amerikanische Atomenergieprojekt, das Manhattan Project. In dieser Zeit wurde unter seiner Verantwortung die Atombombe entwickelt.

In den Jahren von 1947 bis 1966 leitete Oppenheimer das Institute for Advanced Studies in Princeton in New Jersey. Von 1947 bis 1956 saß er als Präsident dem General Advisory Committee der Atomic Energy Commission (AEC), der amerikanischen Atomenergiebehörde, vor. Danach hatte er eine Berater Tätigkeit auf diesem Gebiet inne. 1954 erfolgte die Entlassung aus dem Amt. Der Physiker war über die damals unvorstellbaren Verwüstungen der Atombomben so erschrocken, so dass er sich weigerte die Wasserstoffbombe zu entwickeln. Zudem sprach er sich öffentlich für eine Rüstungskontrolle aus. Daraufhin wurde Oppenheimer verdächtigt, den Kommunisten anzugehören. Er musste etliche Verhöre vor dem McCarthy-Ausschuss über sich ergehen lassen. Dort kamen seine früheren Verbindungen zu politisch linksgerichteten Kreisen zur Sprache. Seine konsequente Verweigerungshaltung führte zum Ausschluss Oppenheimers an weiteren Projekten der Geheimhaltungsstufe. Im Jahr 1963 erfuhr er eine Rehabilitation durch Präsident John F. Kennedy. Im gleichen Jahr wurde er mit dem Enrico-Fermi-Preis, dem höchst Preis der Atomenergiebehörde, ausgezeichnet. In seinem letzten Lebensabschnitt befasste sich Robert Oppenheimer mit der Beziehung zwischen Wissenschaft und Gesellschaft. Zu seinen Veröffentlichungen zählen unter anderem "Science and the Common Understanding" (1954, zu deutsch: "Wissenschaft und allgemeines Denken") und das posthum herausgegebene Werk "Lectures on Electrodynamics" (1970).

Julius Robert Oppenheimer starb am 18. Februar 1967 in Princeton, New Jersey.



### 9.3.1 Symmetrieeigenschaften

Ein wesentlicher Aspekt bei der Klassifizierung der Molekülorbitale stellen deren Symmetrieeigenschaften dar. Wir haben bei der Diskussion des  $H_2$  Moleküls bereits gesehen, dass es jeweils ein symmetrisches und ein antisymmetrisches Molekülorbital gibt. Wir nennen einen Molekülzustand *gerade* bzw. *ungerade*, je nachdem wie sich seine Wellenfunktion bei Spiegelung der Koordinaten am Ursprung verhält:

$$\Psi^g(\mathbf{r}) = +\Psi^g(-\mathbf{r}) \quad \text{gerader Zustand} \quad (9.3.1)$$

$$\Psi^u(\mathbf{r}) = -\Psi^u(-\mathbf{r}) \quad \text{ungerader Zustand} \quad (9.3.2)$$

Es ist wichtig festzuhalten, dass solche Zustände *gerader und ungerader Symmetrie nur bei Molekülen mit gleichen Kernen (homonukleare Moleküle) auftreten können*. Da für das  $H_2$  Molekül der Ursprung gerade in den Schwerpunkt gelegt wurde, der in der Mitte zwischen den beiden Kernen liegt, entspricht ein gerader Zustand hier einem symmetrischen, ein ungerader einem antisymmetrischen Zustand.

Als weitere Symmetrieoperation kommt die Spiegelung an einer Ebene durch die Kernverbindungsachse ( $z$ -Achse) in Frage. Wir unterscheiden hier

$$\Psi^+(x, y, z) = +\Psi^+(-x, y, z) \quad \text{positiver Zustand} \quad (9.3.3)$$

$$\Psi^-(x, y, z) = -\Psi^-(-x, y, z) \quad \text{negativer Zustand} \quad (9.3.4)$$

Die  $\pm$ -Symmetrie tritt sowohl bei homonuklearen als auch bei heteronuklearen Molekülen auf.

Da die Gesamtwellenfunktion Elektronen beschreibt, muss diese wegen des Pauli-Prinzips immer antisymmetrisch gegen Vertauschung zweier Elektronen sein. Dies ist keine geometrische Symmetrie sondern eine *Permutationssymmetrie*. Wird die Gesamtwellenfunktion durch ein Produkt aus Orts- und Spinfunktion ausgedrückt, so muss der Ortsanteil symmetrisch gegen Elektronenvertauschung sein, wenn der Spinanteil antisymmetrisch ist, und umgekehrt.

### 9.3.2 Elektronenkonfiguration und spektroskopische Symbole

Die Zustände in Mehrelektronenatomen haben wir durch ihre Elektronenkonfiguration und die spektroskopischen Symbole charakterisiert (vergleiche hierzu Kapitel 7). Zum Beispiel haben wir den Grundzustand des Natriumatoms durch die Elektronenkonfiguration  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$  (oder kurz mit  $[Ne]3s^1$ ) beschrieben. Die spektroskopische Notation  $^{2S+1}L_J$  lautete für das Natriumatom  $^2S_{1/2}$ , wobei wir den Gesamtdrehimpuls  $L$  immer mit den großen Buchstaben  $S, P, D, F, \dots$  für  $L = 0, 1, 2, 3 \dots$  bezeichnet haben.

#### Elektronenkonfiguration

Um die Zustände von Molekülen mit mehreren Elektronen zu charakterisieren, gehen wir ähnlich vor. Wir diskutieren zuerst die Elektronenkonfiguration. Hierzu ordnen wir die berechneten Molekülorbitale nach steigender Energie und besetzen sie unter Beachtung des Pauli-Prinzips nach aufsteigender Energie. Zur Charakterisierung der Elektronenkonfiguration des Molekülzustandes benutzen wir folgende Quantenzahlen/Nomenklatur:

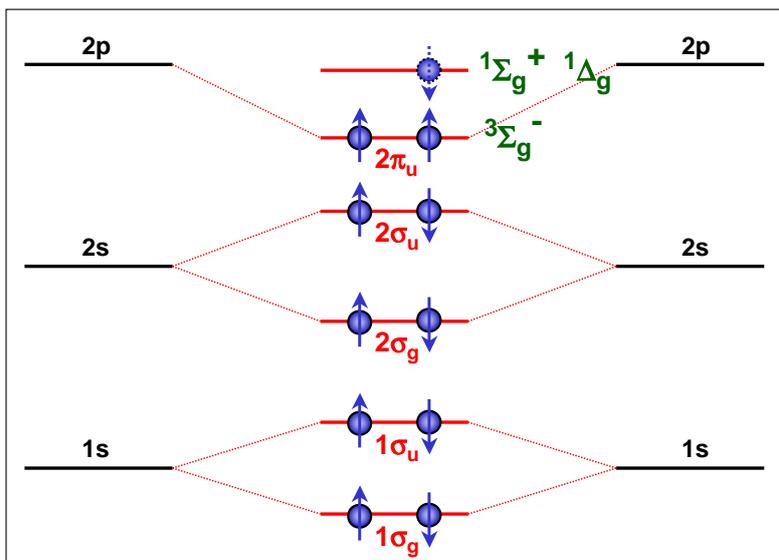


Abbildung 9.13: Grundzustandskonfiguration  ${}^3\Sigma_g^-$  und angeregter Zustand  ${}^1\Delta_g$  des Bormoleküls B<sub>2</sub>.

- die Hauptquantenzahl  $n$ , die die Energie  $E_n(R)$  im  $n$ -ten Zustand angibt.
- den elektronischen Bahndrehimpuls  $l$  der Atomorbitale charakterisiert durch die Buchstaben  $s, p, d, f, \dots$
- die Projektion des elektronischen Bahndrehimpulses  $l_z = \lambda \hbar$  charakterisiert durch die Bahndrehimpuls-Projektionsquantenzahl  $\lambda$ . Zur Bezeichnung von  $\lambda = 0, 1, 2, 3, \dots$  werden griechische Buchstaben  $\sigma, \pi, \delta, \varphi, \dots$  verwendet.

Einen Elektronenzustand mit  $n = 3$ ,  $l = 1$  und  $\lambda = 0$  bezeichnen wir also mit  $3p\sigma$ . Die energetische Reihenfolge der Orbitale ist:

$$1s\sigma, 2s\sigma, 2p\sigma, 2p\pi, 3s\sigma, 3p\sigma, 3p\pi, 3d\sigma, 3d\pi, \dots ,$$

wobei für homonukleare Moleküle jedes Orbital mit gerader und ungerader Symmetrie vorkommen kann. Die Zahl der Elektronen in einem Orbital (1 oder 2) schreibt man als rechten oberen Exponenten an.

Als Beispiel betrachten wir das Li<sub>2</sub>-Molekül bestehend aus 2 Li-Atomen im 2s-Grundzustand mit insgesamt 6 Elektronen:

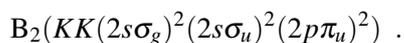
$$\text{Molekülorbitalkonfiguration: } \text{Li}_2(1s\sigma_g)^2(1s\sigma_u)^2(2s\sigma_g)^2 .$$

Dies schreibt man meist abgekürzt als

$$\text{Molekülorbitalkonfiguration: } \text{Li}_2(KK(2s\sigma_g)^2) ,$$

wobei  $KK$  die zwei Elektronenpaare in der  $K$ -Schale bezeichnet, die nicht zur Bindung beitragen.

Als weiteres Beispiel ist in Abb. 9.13 die Grundzustandskonfiguration des Bor-Moleküls mit insgesamt 10 Elektronen gezeigt. Die Konfiguration lautet:



### Spektroskopische Notation

Um den Zustand eines Moleküls weiter zu charakterisieren, müssen wir uns, wie wir es bei den Mehrelektronenatome auch getan haben, mit der Kopplung der Drehimpulse beschäftigen. Gehen wir davon aus, dass die Bahndrehimpulse  $\mathbf{l}_i$  zu einem Gesamtbahndrehimpuls  $\mathbf{L} = \sum \mathbf{l}_i$  und alle Spins  $\mathbf{s}_i$  zu einem Gesamtspin  $\mathbf{S} = \sum \mathbf{s}_i$  koppeln, so können wir den Molekülzustand im Falle einer  $LS$ -Kopplung charakterisieren durch

- den elektronischen Gesamtbahndrehimpuls  $\mathbf{L} = \sum \mathbf{l}_i$ . Hier ist allerdings nur die Projektion des elektronischen Gesamtbahndrehimpulses  $L_z = \Lambda \hbar = \hbar \sum \lambda_i$ , charakterisiert durch die Gesamtbahndrehimpuls-Projektionsquantenzahl  $\Lambda$ , von Bedeutung. In Analogie zu den Mehrelektronenatomen (hier wurde  $S, P, D, F, \dots$  verwendet für  $L = 0, 1, 2, 3, \dots$ ) werden bei den Molekülen in der spektroskopischen Notation für  $\Lambda = 0, 1, 2, 3, \dots$  große griechische Buchstaben  $\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi, \dots$  benutzt.
- den Gesamtelektronenspin  $\mathbf{S} = \sum \mathbf{s}_i$  und seine Projektion  $S_z = M_S \hbar = \hbar \sum m_{s_i}$  auf die Molekülachse charakterisiert durch die Spinprojektionsquantenzahl  $M_S$ .
- die Symmetrieeigenschaften (gerade/ungerade, positiv/negativ) des Zustands.

Eigentlich müssten wir, wie bei den Mehrelektronenatome auch, den elektronischen Gesamtdrehimpuls  $\mathbf{J}$  des Moleküls, der sich aus der Kopplung von der Bahndrehimpulse und der Spins ergibt, zur Klassifizierung angeben. Wir wollen allerdings hier nicht auf die Kopplungsregeln für die Bahndrehimpulse und die Spins eingehen, da dies bereits bei einem zweiatomigen Molekül sehr kompliziert werden kann. Aus der Kopplung der Bahndrehimpulse und der Spins erhalten wir außerdem nur den elektronischen Gesamtdrehimpuls, nicht aber den Gesamtdrehimpuls des Moleküls. Da das Molekül ja auch noch als Ganzes rotieren kann, erhalten wir aus dieser Rotation einen Beitrag zum Gesamtdrehimpuls. Somit ist im Allgemeinen der elektronische Gesamtdrehimpuls eines Moleküls keine gute Quantenzahl und wird deshalb bei der spektroskopischen Notation weggelassen.

Für die spektroskopische Notation verwenden wir folgende Nomenklatur:

$${}^{2S+1}\Lambda_{g,u}^{\pm} \quad (9.3.5)$$

Die Multiplizität  $2S + 1$  des Zustands schreiben wir als linken oberen Exponenten und die Gesamtbahndrehimpuls-Projektionsquantenzahl  $\Lambda$  geben wir als großen griechischen Buchstaben an. Die Symmetrieeigenschaften werden als rechte, untere und obere Indizes angegeben.

Als Beispiel wollen wir die Grundzustandskonfiguration des Bor-Moleküls mit der Elektronenkonfiguration  $B_2(KK(2s\sigma_g)^2(2s\sigma_u)^2(2p\pi_u)^2)$  betrachten. Aus dieser Konfiguration können die Zustände

$${}^3\Sigma_g^-, {}^1\Delta_g \text{ und } {}^1\Sigma_g^+$$

entstehen, wobei  ${}^3\Sigma_g^-$  der tiefste Zustand ist (vergleiche Hundsche Regel in Abschnitt 7.4) und die beiden anderen Zustände angeregte Zustände darstellen.

Als weiteres Beispiel sei hier der Grundzustand des Wasserstoffatoms angegeben. Aus der Elektronenkonfiguration  $\text{H}_2(1s\sigma_g)^2$  ergibt sich der bindende Zustand

$${}^1\Sigma_g^+ .$$

Der antibindende Zustand ist ein  ${}^3\Sigma_u$  Zustand. Er ist ein Spin-Triplett-Zustand ( $S = 1$ ), da für die antisymmetrische Ortsfunktion eine symmetrische Spinfunktion benötigt wird, um insgesamt eine antisymmetrische Wellenfunktion zu erhalten.

### 9.3.3 Valenzelektronen

Bei der Bildung von Molekülen aus Atomen mit vielen Elektronen spielen die Elektronen der abgeschlossenen Elektronenschalen eine untergeordnete Rolle. Sie bleiben auch bei der Molekülbildung um den Kern des jeweiligen Atoms konzentriert. Die Molekülbildung wird im Wesentlichen von den Elektronen der äußeren, nicht voll besetzten Elektronenschale bewirkt. Diese Elektronen nennen wir *Valenzelektronen*.

### 9.3.4 Vertiefungsthema: Excimere

Edelgase können in ihren Grundzuständen, die abgeschlossenen Elektronenschalen entsprechen, keine stabilen Moleküle bilden. Dies liegt daran, dass der Energieaufwand dafür, ein Elektron aus einem Atomorbital der geschlossenen Schale eines Atoms in ein beiden Atomen gemeinsames Molekülorbital zu bringen, größer ist als der Energiegewinn durch Erniedrigung der kinetischen Energie im Molekülorbital. Wird ein Edelgasatom dagegen in einen angeregten Zustand gebracht, so kann es durchaus mit anderen Atomen eine Molekülbindung eingehen.

Zweiatomige Moleküle, die nur in elektronisch angeregten Zuständen eine Potenzialkurve mit einem Minimum, also einen gebundenen Zustand besitzen, im Grundzustand dagegen ein rein repulsives Potenzial zeigen, werden *Excimere* (engl.: excited dimers) genannt (siehe Abb. 9.14). Typische Beispiele sind die angeregten Edelgasexcimere  $\text{He}_2^*$  und  $\text{Ar}_2^*$ , aber auch Kombinationen von Edelgasatomen mit anderen Atomen, die eine nicht abgeschlossene Elektronenschale haben. Wichtige Beispiele hierfür sind die Edelgas-Halogen-Verbindungen  $\text{ArF}^*$ ,  $\text{KrF}^*$  oder  $\text{XeCl}^*$ . Letztere sind ideale Kandidaten für durchstimmbare Laser, weil beim Übergang vom gebundenen, angeregten Zustand in den repulsiven Grundzustand das untere Niveau durch Dissoziation automatisch vollständig entvölkert wird. Deshalb kann eine für den Laserprozess notwendige Besetzungsinversion (vergleiche hierzu Physik III) leicht erreicht werden.

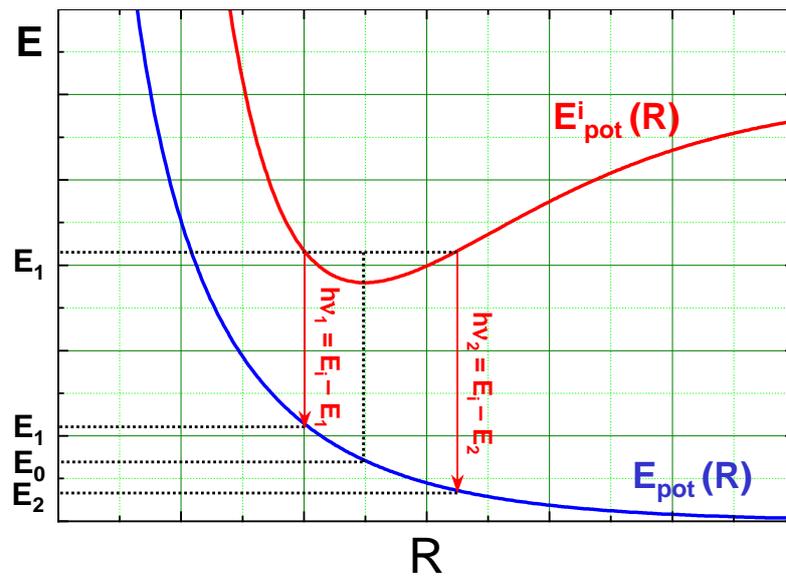


Abbildung 9.14: Potenzielschema für ein Excimer. Beim Übergang aus dem angeregten in den Grundzustand erhält man ein kontinuierliches Emissionsspektrum. Der Grundzustand dissoziiert aufgrund der repulsiven Potentials.

## 9.4 Die Molekülbindung

Wir können auf der Basis der bis jetzt geführten Diskussion einige wichtige Aussagen bezüglich verschiedener Bindungstypen in Molekülen zusammenfassen.<sup>10</sup>

### Die kovalente Bindung

Die *kovalente* oder *homöopolare Bindung* erfolgt durch den Austausch gemeinsamer Elektronen zwischen zwei Atomen und die dadurch erfolgte Umordnung der Dichteverteilung der Elektronen, die zu einer Erhöhung der Dichte der Elektronen zwischen den beiden Kernen und damit einer gerichteten elektrostatischen Anziehung führt. Sie spielt nur dann eine Rolle, wenn  $R < r_A + r_B$ , d.h. wenn der Abstand der Kerne klein gegenüber der Summe der Atomradien der beiden Atome ist. Dieser Effekt schlägt sich im *Valenzbindungsmodell* der Chemie nieder.

Ferner teilen sich, wie oben bereits diskutiert wurde, bei der kovalenten Bindung beide Atome ein oder mehrere Elektronen. Die im Vergleich zum Atomorbital größere räumliche Ausdehnung des Molekülorbitals verringert die mittlere kinetische Energie der an der Bindung beteiligten Valenzelektronen. Dieser Effekt trägt zum Minimum in der Potenzialkurve bei, in der ja die mittlere kinetische Energie enthalten ist. Dieser Beitrag zu Molekülbindung wird auch *Austauschwechselwirkung* genannt, weil er auf dem Austausch ununterscheidbarer Elektronen resultiert, und ist rein quantenmechanischer Natur.

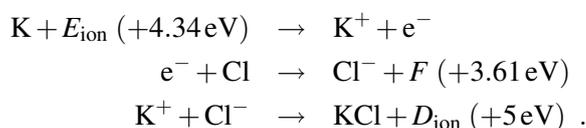
Beide zur Bindung führenden Effekte spielen für  $R < r_A + r_B$ , also für Abstände, bei denen sich die beiden Elektronenhüllen der Atome überlagern, eine Rolle. Es gibt also hier gemeinsame Elektronen.

### Die ionische Bindung

Die ionische Bindung erfolgt zwischen positiven und negativen Ionen. Sie tritt dann auf, wenn der Elektronenaustausch zwischen zwei Atomen zu einer erhöhten Dichte am Atom *A* und zu einer reduzierten Dichte am Atom *B* führt. Dies resultiert dann in einer gerichteten elektrostatischen Anziehung. Die Wechselwirkungsenergie der ionischen Bindung fällt mit  $1/R$  ab, sie ist also langreichweitig.

Die ionische Bindung ist immer dann sehr effektiv, wenn durch den Elektronentransfer die Partneratome eine stabile Edelgaskonfiguration erreichen können. Typische Vertreter sind also Verbindungen zwischen Atomen der ersten Hauptgruppe (mit einem Valenzelektron) und solchen der siebten Hauptgruppe (mit einem freien Platz in der Valenzschale). Für die Elemente der ersten Hauptgruppe ist die Ionisierungsenergie  $E_{\text{ion}}$  besonders klein (z.B.  $E_{\text{ion}} = 4.34 \text{ eV}$  für Kalium), da diese Atome durch Abgabe des einen Valenzelektrons eine Edelgaskonfiguration erreichen können. Andererseits führt das Auffüllen der Valenzschale des Elements der siebten Hauptgruppe zu einer Energieabsenkung. Diese Energieabsenkung nennt man *Elektronenaffinität*  $F$ . Ist  $F$  positiv (z.B.  $F = +3.61 \text{ eV}$  für Chlor), so ist das negative Ion stabil.

Die bei der ionischen Bindung ablaufenden Prozesse können wir wie folgt anhand der Bildung von KCl darstellen:



<sup>10</sup>Eine ausführliche Diskussion der Bindungstypen erfolgt später im Rahmen der Festkörperphysik.

Hierbei ist  $D_{\text{ion}}$  die Dissoziationsenergie, die man aufbringen muss, um das KCl-Molekül wieder in die beiden Ionen zu trennen. Will man das Molekül nicht in  $\text{K}^+$  und  $\text{Cl}^-$  dissoziieren, sondern in die beiden Atome K und CL, so muss man die Dissoziationsenergie

$$D_{\text{Atom}} = F - E_{\text{ion}} + D_{\text{ion}}$$

aufbringen.

### Die Van der Waals Bindung

Die van der Waals Bindung tritt zwischen zwei neutralen, polarisierbaren Atomen auf. Sie beruht auf der anziehenden Wechselwirkung elektrischer Dipole. Sie tritt nur dann zu Tage, wenn die kovalente oder ionische Bindung nicht vorhanden oder sehr schwach sind. Dies ist z.B. bei den Edelgasen der Fall. Die ionische Bindung tritt hier nicht auf, da beide Atome bereits in der stabilen Edelgaskonfiguration sind. Ebenso kann die kovalente Bindung nicht wirksam werden. Die beiden Edelgasatome können kein Elektron teilen, da keine gemeinsamen Elektronenorbitale existieren können. Die van der Waals Bindung ist demnach bei Edelgasatomen vorherrschend. Allerdings besitzen die Edelgasatome nicht von vorneherein ein Dipolmoment. Ein solches kann aber durch die Nachbarschaft eines anderen Atoms induziert werden. Also ist auch bei der van der Waals Bindung die Ladungsverschiebung der eigentliche Grund für die Bindung.

Wird ein neutrales Atom  $A$  in ein elektrisches Feld  $\mathbf{E}$  gebracht, so entsteht durch die entgegengesetzte Kraft auf negative und positive Ladungen ein *induziertes Dipolmoment*

$$\mathbf{p}_A^{\text{ind}} = \alpha_A \cdot \mathbf{E} , \quad (9.4.1)$$

das von der Polarisierbarkeit  $\alpha_A$  des Atoms  $A$  und der Feldstärke  $\mathbf{E}$  abhängt. Wird das elektrische Feld z.B. durch die Ladung  $q_B$  eines Ions  $B$  im Abstand  $R$  erzeugt (siehe Abb. 9.15b), so gilt

$$\mathbf{p}_A^{\text{ind}} = \frac{\alpha_A \cdot q_B}{4\pi\epsilon_0 R^2} \hat{\mathbf{R}} . \quad (9.4.2)$$

Hierbei ist  $\hat{\mathbf{R}}$  der Einheitsvektor entlang der Verbindungsachse von  $A$  und  $B$ . Die potentielle Energie des Atoms  $A$  ist gegeben durch

$$E_{\text{pot}} = -\mathbf{p}_A^{\text{ind}} \cdot \mathbf{E} = -(\alpha_A \mathbf{E}) \cdot \mathbf{E} . \quad (9.4.3)$$

Wird das elektrische Feld nicht durch ein Ion sondern durch ein neutrales Atom mit permanentem Dipolmoment  $\mathbf{p}_B$  erzeugt, so erhalten wir<sup>11</sup>

<sup>11</sup>Das von einem Dipol  $\mathbf{p}_B$  erzeugte elektrische Feld ist gegeben durch

$$\mathbf{E}(\mathbf{p}_B) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 R^3} \left( 3p_B \cdot \hat{\mathbf{R}} \cdot \cos \vartheta_B - \mathbf{p}_B \right) ,$$

wobei  $\vartheta_B$  der Winkel zwischen  $\mathbf{p}_B$  und der Verbindungsachse der Atome  $A$  und  $B$  ist.

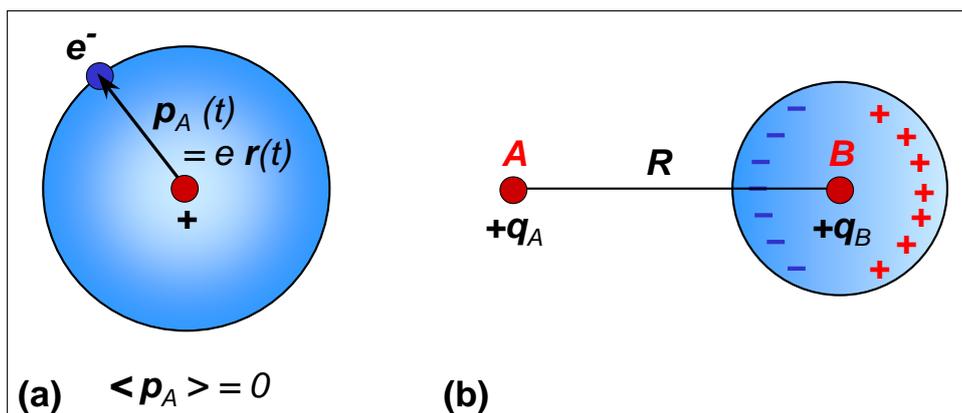


Abbildung 9.15: (a) Momentanes elektrisches Dipolmoment einer kugelsymmetrischen Ladungsverteilung. (b) Induziertes Dipolmoment durch Polarisierung der Elektronenhülle.

$$E_{\text{pot}} = -\frac{\alpha_A p_B^2}{(4\pi\epsilon_0 R^3)^2} \cdot (3 \cos^2 \vartheta_B + 1) . \quad (9.4.4)$$

Für die Van der Waals Bindung ist die Wechselwirkung neutraler Atome entscheidend. Hierbei ist wichtig, dass für eine im zeitlichen Mittel kugelsymmetrische Ladungsverteilung in der Elektronenhülle, wie sie bei den Edelgasen vorliegt, auch das zeitgemittelte Dipolmoment  $\langle \mathbf{p}_A \rangle$  verschwindet. Allerdings liegt immer ein momentanes Dipolmoment  $\mathbf{p}_A$  vor (siehe Abb. 9.15a), zu dem das elektrische Feld

$$\mathbf{E}_A = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 R^3} \left( 3 p_A \cdot \hat{\mathbf{R}} \cdot \cos \vartheta_A - \mathbf{p}_A \right) \quad (9.4.5)$$

gehört. Dieses induziert wiederum im Atom  $B$  ein Dipolmoment

$$\mathbf{p}_B^{\text{ind}} = \alpha_B \cdot \mathbf{E}_A , \quad (9.4.6)$$

welches seinerseits wieder am Ort des Atoms  $A$  ein elektrisches Feld  $\mathbf{E}_B$  erzeugt. Durch die gegenseitige Beeinflussung der beiden Atome wird deren kugelsymmetrische Ladungsverteilung permanent gestört, so dass im zeitlichen Mittel das Dipolmoment nicht mehr verschwindet.

Da die beiden induzierten Dipolmomente parallel zur Verbindungsachse der Atome ausgerichtet sind, ist  $\mathbf{p} \parallel \hat{\mathbf{R}}$  und  $\cos \vartheta_A = 1$ , so dass wir aus (9.4.5)

$$\mathbf{E}_A = \frac{2p_A}{4\pi\epsilon_0 R^3} \hat{\mathbf{R}} \quad \mathbf{E}_B = -\frac{2p_B}{4\pi\epsilon_0 R^3} \hat{\mathbf{R}} \quad (9.4.7)$$

erhalten. Für die potentielle Wechselwirkungsenergie erhalten wir

$$E_{\text{pot}}(R) = -\mathbf{p}_B^{\text{ind}} \cdot \mathbf{E}_A = -\mathbf{p}_A^{\text{ind}} \cdot \mathbf{E}_B \quad (9.4.8)$$

und weiter wegen  $\mathbf{p}_A^{\text{ind}} = \alpha_A \cdot \mathbf{E}_B$  und  $\mathbf{p}_B^{\text{ind}} = \alpha_B \cdot \mathbf{E}_A$

$$E_{\text{pot}}(R) \propto -\mathbf{p}_A^{\text{ind}} \cdot \mathbf{p}_B^{\text{ind}} = -\alpha_A \alpha_B \cdot |\mathbf{E}|^2 . \quad (9.4.9)$$

Wir erhalten schließlich für das Van der Waals Wechselwirkungspotenzial zwischen den beiden neutralen Atomen  $A$  und  $B$

$$E_{\text{pot}}(R) = -C \frac{\alpha_A \alpha_B}{R^6} . \quad (9.4.10)$$

Das Potenzial ist anziehend, wie wir sofort aus dem negativen Vorzeichen erkennen, und sehr kurzreichweitig, da es mit  $1/R^6$  abfällt. Die van der Waals Wechselwirkung ist schwach und kurzreichweitig.

Es sei hier noch angemerkt, dass für sehr kleine Kernabstände  $R$  die Überlappung der Elektronenhüllen berücksichtigt werden muss, die zur bereits oben behandelten Austauschwechselwirkung führt. Insgesamt können beide Wechselwirkungen empirisch durch das *Lennard-Jones-Potenzial*

$$E_{\text{pot}}(R) = \frac{a}{R^{12}} - \frac{b}{R^6} \quad (9.4.11)$$

beschrieben werden, wobei  $a$  und  $b$  Konstanten sind. Den Gleichgewichtsabstand  $R_0 = (2a/b)^{1/6}$  erhalten wir durch Nullsetzen der 1. Ableitung von  $E_{\text{pot}}(R)$ . Daraus ergibt sich die Bindungsenergie zu  $E_{\text{pot}}(R_0) = -b^2/2a$ .

## 9.5 Die Kernbewegung

Im Abschnitt 9.1.2 hatten wir die Kernbewegung mit Hilfe der *Born-Oppenheimer Näherung* (adiabatische Näherung) von der Elektronenbewegung absepariert. Wir wollen die sich daraus ergebende Wellengleichung (9.1.7) hier noch einmal angeben:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\mathbf{R}}^2 + E_{\text{pot}}^i(R) \right] F_i(R) = E_i F_i(R) . \quad (9.5.1)$$

Sie entspricht der Schrödinger-Gleichung eines Teilchens in einem Potential  $E_i(R)$ , wie wir sie z.B. bei der Behandlung gebundener Zustände im Potenzialtopf bereits kennengelernt haben.<sup>12</sup> Wie im Falle des Wasserstoffatoms ist das darin auftretende Potenzial isotrop, d.h. nur von  $R = |\mathbf{R}|$  abhängig. Wir dürfen daher die Wellenfunktion in der Form

$$F_i(\mathbf{R}) = F_i(R, \vartheta, \varphi) = S_i(R) \cdot Y(\vartheta, \varphi) . \quad (9.5.2)$$

Die  $Y(\vartheta, \varphi)$  sind dabei die harmonischen Kugelfunktionen, welche durch die beiden Quantenzahlen  $J$  und  $M$  des molekularen Gesamtdrehimpulses  $\mathbf{J}$  bestimmt sind.

Setzen wir den Produktansatz (9.5.2) in (9.5.1) ein, so erhalten wir (siehe hierzu Abschnitt 3.3.5) für die Radialfunktion die Gleichung

$$\frac{1}{R^2} \frac{d}{dR} \left( R^2 \frac{dS}{dR} \right) + \frac{2M}{\hbar^2} \left[ E - E_{\text{pot}}(R) - \frac{J(J+1)\hbar^2}{2MR^2} \right] S = 0 . \quad (9.5.3)$$

Der letzte Term in der eckigen Klammer ist, wie wir unten zeigen werden, die Rotationsenergie eines starren Rotators. Der erste Term verschwindet für  $R = R_0 = \text{const}$ , also für einen festen Abstand der beiden Kerne.

Für die Winkelfunktion die bereits in Abschnitt 3.3.3 behandelte Gleichung

$$\frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \sin \vartheta \frac{\partial Y}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} + J(J+1) = 0 . \quad (9.5.4)$$

<sup>12</sup>Der Index  $i$  soll uns daran erinnern, dass wir es mit einem spezifischen Elektronenzustand zu tun haben. Wir werden der Einfachheit halber im Folgenden aber den Index  $i$  weglassen.

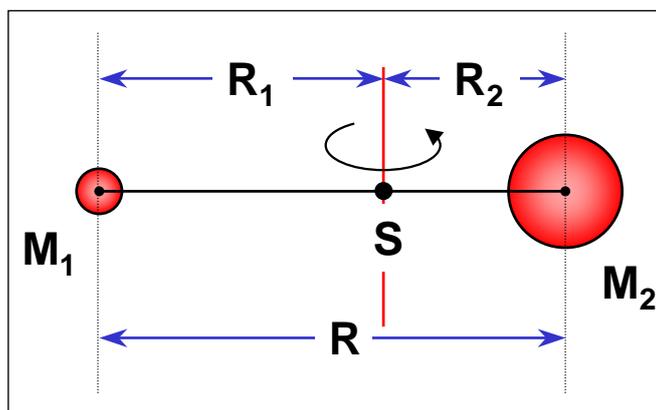


Abbildung 9.16: Zweiatomiges Molekül als starrer Rotator.

### 9.5.1 Der starre Rotator

Wir wollen hier die Rotation eines zweiatomigen Moleküls zunächst klassisch diskutieren (siehe Abb. 9.16), um zu zeigen, dass der letzte Term in der eckigen Klammer von (9.5.3) der Rotationsenergie eines starren Moleküls entspricht. Wir nehmen also zunächst an, dass sich der Abstand der beiden Atome bei der Rotationsbewegung nicht ändert. Wir sprechen deshalb von einem starren Rotator. Seine Rotationsenergie bei einer Rotation um eine Achse durch den Schwerpunkt der beiden Atommassen  $M_1$  und  $M_2$  ist bei einer Winkelgeschwindigkeit  $\omega$  gegeben durch

$$E_{\text{rot}} = \frac{1}{2} I \omega^2 = \frac{\mathbf{J}^2}{2I}, \quad (9.5.5)$$

wobei

$$I = M_1 R_1^2 + M_2 R_2^2 = M R^2 \quad \text{mit} \quad M = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2} \quad R = R_1 + R_2 \quad (9.5.6)$$

das Trägheitsmoment des Moleküls bezüglich seiner Rotationsachse und  $|\mathbf{J}| = I\omega$  der Betrag des resultierenden Drehimpulses ist. Da  $\mathbf{J}^2 = J(J+1)\hbar^2$  mit  $J = 0, 1, 2, 3, \dots$  gelten muss, erhalten wir für die Rotationsenergien beim Gleichgewichtsabstand  $R = R_0$

$$E_{\text{rot}} = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2MR_0^2} \quad (9.5.7)$$

eine Abfolge diskreter Energiewerte mit Abstand

$$\Delta E_{\text{rot}} = E_{\text{rot}}(J+1) - E_{\text{rot}}(J) = \frac{(J+1)\hbar^2}{I}. \quad (9.5.8)$$

Wir sehen, dass der Abstand der Energien linear mit  $J$  zunimmt.

Wir erhalten dieses Ergebnis auch direkt aus der Radialgleichung (9.5.3). Bei konstantem Abstand  $R = R_0$  verschwindet nämlich der erste Term in (9.5.3) und deshalb muss auch der Ausdruck in den eckigen Klammern Null werden. Da  $E$  die Gesamtenergie ist, folgt  $E_{\text{kin}} = E - E_{\text{pot}} = E_{\text{rot}}$  und damit sofort die Beziehung (9.5.7).

Geben wir die Energiewerte in Wellenzahlen an, so erhalten wir

$$\bar{\nu}_{\text{rot}} = \frac{E_{\text{rot}}}{hc} = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2hcMR_0^2} = B_e J(J+1) . \quad (9.5.9)$$

Die Konstante

$$B_e = \frac{\hbar}{4\pi cMR_0^2} \quad (9.5.10)$$

heißt *Rotationskonstante*. Sie wird durch  $M$  und  $R_0$  bestimmt und hat die Einheit  $\text{cm}^{-1}$ .

Durch Absorption von elektromagnetischer Strahlung können Übergänge  $J \rightarrow (J+1)$  zwischen benachbarten Rotationsniveaus induziert werden. Die dazugehörige Absorptionsfrequenzen bzw. Wellenzahlen sind

$$\nu(J) = c B_e \cdot 2(J+1) \quad \bar{\nu}(J) = B_e \cdot 2(J+1) \quad (9.5.11)$$

und liegen im Mikrowellenbereich. Das Rotationsspektrum ist also ein Linienspektrum, dessen Wellenzahlen die äquidistanten Abstände  $2B_e$  besitzen. Aus der Messung der Rotationsspektren kann deshalb die Rotationskonstante und daraus wiederum das Trägheitsmoment des Moleküls bestimmt werden. Da die Massen der das Molekül bildenden Atome gut bekannt sind, kann aus der Messung der Rotationsspektren der Abstand der Atome im Molekül bestimmt werden.

Für das Wasserstoffmoleküle ergeben sich mit  $B_e = 60.8 \text{cm}^{-1}$  (entspricht etwa 7 meV) typische Rotationsfrequenzen von einigen meV. Diese sind somit um zwei Größenordnungen kleiner als die Frequenz der Streckerschwingung  $\nu_0 = 285 \text{meV}$  (siehe nächster Abschnitt), welche ihrerseits etwa 10-mal kleiner als die Dissoziationsenergie ist. Die größte Rotationskonstante erhält man für das  $\text{H}_2$ -Molekül, da dessen Bindungsabstand wesentlich kleiner als der aller anderen biatomaren Moleküle ist. Aus der Rotationskonstante des Wasserstoffmoleküls können wir das Trägheitsmoment  $I = 4.6 \times 10^{-48} \text{kg m}^2$  und daraus mit der reduzierten Masse  $M = 0.5$  und  $M_H = 8.35 \times 10^{-28} \text{kg}$  den Gleichgewichtsabstand  $R_0 = 0.742 \text{Å}$  berechnen.

**Vertiefungsthema:****Die Zentrifugalaufweitung**

Für ein reales Molekül ist das Modell des starren Rotators natürlich nur eine mehr oder weniger grobe Näherung. Aufgrund der hohen Präzision der Methoden der optischen Spektroskopie muss zur genaueren Erklärung der gemessenen Molekülspektren das Modell des starren Rotators verfeinert werden. Bei einem realen rotierenden Molekül stellt sich der mittlere Abstand der beiden Atome so ein, dass die rücktreibende Kraft  $-\partial E_{\text{pot}}(R)/\partial R$  aufgrund des Potentials  $E(R)$  gleich der Zentripetalkraft  $-M\omega^2 R$  wird. In der Nähe des Gleichgewichts kann das Potenzial meist gut durch eine Parabel  $\frac{1}{2}k(R - R_0)^2$  annähert werden, so dass die rücktreibende Kraft durch  $k(R - R_0)$  ausgedrückt werden kann. Hierbei ist  $k$  die Kraftkonstante.

Mit  $\mathbf{J}^2 = I^2 \omega^2 = M^2 R^4 \omega^2$  erhalten wir dann

$$M\omega^2 R = \frac{J(J+1)\hbar^2}{MR^3} = k(R - R_0) \quad (9.5.12)$$

und damit

$$R - R_0 = \frac{J(J+1)\hbar^2}{MkR^3} . \quad (9.5.13)$$

Das heißt, der Kernabstand wird durch die Rotation des Moleküls aufgeweitet, wir bezeichnen dies als *Zentrifugalaufweitung*.

Durch die Zentrifugalaufweitung tritt, zusätzlich zur kinetischen Energie des starren Rotators, noch die potentielle Energie  $\frac{1}{2}k(R - R_0)^2$  auf, so dass die Gesamtenergie der Rotation

$$E_{\text{rot}} = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2MR_0^2} + \frac{1}{2}k(R - R_0)^2 \quad (9.5.14)$$

wird. Ersetzen wir mit Hilfe von (9.5.13) in (9.5.14)  $R$  durch  $R_0$ , so kann gezeigt werden, dass durch die Zentrifugalaufweitung die Rotationsenergie bei gleichem  $J$  kleiner wird. Dies resultiert aus einer Vergrößerung des Trägheitsmoments aufgrund der Zentrifugalaufweitung.

**9.5.2 Molekülschwingungen**

Wir betrachten jetzt ein nichtrotierendes Molekül, d.h. den Fall  $J = 0$ . In diesem Fall vereinfacht sich die Differentialgleichung (9.5.3) für den Radialanteil zu

$$\frac{1}{R^2} \frac{d}{dR} \left( R^2 \frac{dS}{dR} \right) + \frac{2M}{\hbar^2} [E - E_{\text{pot}}(R)] S(R) = 0 . \quad (9.5.15)$$

Das heißt, die Schwingungswellenfunktion  $S(R)$  hängt nur noch von der Form der potentiellen Energie ab.

Als einfachste Näherung betrachten wir ein harmonisches Oszillatorpotenzial<sup>13</sup>

$$E_{\text{pot}} = E_{\text{pot}}(R_0) + \frac{1}{2}k(R - R_0)^2 . \quad (9.5.16)$$

Die Energieeigenwerte des harmonischen Oszillators

$$E_{\text{vib}}(\nu) = \hbar\omega_0 \left( \nu + \frac{1}{2} \right) \quad \nu = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (9.5.17)$$

haben gleiche Abstände  $\Delta E = \hbar\omega_0$  mit der Eigenfrequenz

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{M}} . \quad (9.5.18)$$

Die beiden Kerne führen also Schwingungen um die Gleichgewichtslage  $R_0$  mit der Frequenz  $\omega_0$  aus. Für das  $\text{H}_2$ -Molekül wird die Streckschwingung im elektronischen Grundzustand experimentell zu  $\bar{\nu}(\text{H}_2) = 4160 \text{ cm}^{-1}$  bestimmt, was auf eine Kraftkonstante von  $k = 520 \text{ N/m}$  führt. Die Bindung des  $\text{H}_2^+$ -Ions ist weicher und die Frequenz der Streckschwingung deshalb kleiner. Wir erhalten experimentell  $\bar{\nu}(\text{H}_2^+) = 2297 \text{ cm}^{-1}$ . Man beachte, dass im Allgemeinen kein einfacher Zusammenhang zwischen der Stärke einer Bindung, d.h. der Dissoziationsenergie und der Frequenz der Streckschwingung  $\nu_0$  besteht. Letztere wird durch die Krümmung des Potenzials im Minimum bestimmt, welche a priori nicht an die Potentialtiefe gekoppelt ist.

Aufgrund der Nullpunktschwingung besitzt der Grundzustand des Moleküls die Energie

$$E_g = E(R_0) + \frac{1}{2}\hbar\omega_0 , \quad (9.5.19)$$

was zu einer Absenkung der zur Dissoziation notwendigen Energie führt (siehe hierzu Abb. 9.17).

<sup>13</sup>Eigentlich müssten wir hier wieder einen Index  $i$  verwenden, um zu verdeutlichen, dass wir es mit einem spezifischen Elektronenzustand zu tun haben.

### Das Morsepotenzial

Die harmonische, d.h. parabolische Näherung für das Potenzial  $E(R)$  versagt bei hohen Anregungsenergien. **P. M. Morse** hat eine empirische Formel vorgeschlagen, die die Potenzialkurve bindender Orbitale mit nur zwei Parametern sehr gut beschreibt:

$$E_{\text{pot}}(R) = E_{\text{diss}} \left(1 - e^{-a(R-R_0)}\right)^2. \quad (9.5.20)$$

Das Morse Potenzial besitzt ein Minimum der Tiefe  $E_{\text{diss}}$  an der Stelle  $R_0$ . Indem wir das Morse Potential um  $R_0$  entwickeln, erhalten wir

$$\begin{aligned} E_{\text{pot}}(R) &= E_{\text{diss}} \left(a^2(R-R_0)^2 + \dots\right) \\ &\simeq \frac{1}{2}k(R-R_0)^2 \end{aligned} \quad (9.5.21)$$

mit der Kraftkonstanten  $k = 2E_{\text{diss}}a^2$ . Da  $k$  die Anregungsenergie der Schwingungszustände festlegt, lässt sich der Parameter  $a$  des Morse Potentials bei Kenntnis der Dissoziationsenergie  $E_{\text{diss}}$  sowie des Gleichgewichtsabstands  $R_0$  experimentell aus der Schwingungsfrequenz bestimmen.

Abb. 9.17 macht klar, dass die parabolische Näherung umso schlechter ist, je größer  $v$  ist. Dies wird durch die exakte Lösung der Schrödinger-Gleichung für das Morse Potential bestätigt, worauf wir hier nicht eingehen wollen. In sehr guter Näherung erhalten wir für die Energieniveaus

$$E_v = \hbar\omega_0 \left[ \left(v + \frac{1}{2}\right) - b \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \right] \quad v = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (9.5.22)$$

mit

$$b = \frac{\hbar\omega_0}{4E_{\text{diss}}}. \quad (9.5.23)$$

Da die Größe  $b$  dafür verantwortlich ist, dass die Abstände zwischen den Energieniveaus der Schwingungen variieren, wird sie als *Anharmonizitätskonstante* bezeichnet. Sie ist dimensionslos und liegt typischerweise in der Größenordnung  $10^{-2}$ . Die anharmonischen Effekte kommen deshalb erst bei großen  $v$  wirklich zum tragen.

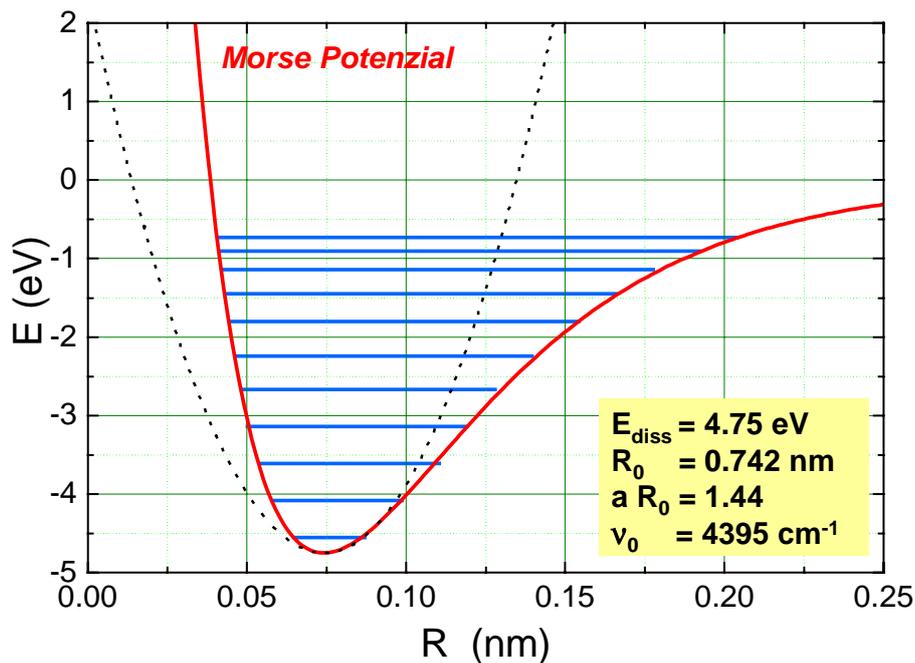


Abbildung 9.17: Das Morse Potenzial. Die angegebenen Parameter entsprechen dem Wasserstoffmolekül. Die parabolische Näherung des Potentials nach (9.5.21) ist ebenfalls gestrichelt gezeigt. Die Schwingungsniveaus nach (9.5.22) sind als horizontale Linien angedeutet. Für größere  $\nu$  variiert der Abstand zwischen aufeinanderfolgenden Niveaus in Folge der Anharmonizität des Morse Potentials. Die Dissoziationsenergie stimmt wegen der immer präsenten Nullpunktsfluktuationen nicht mit der Tiefe  $E_{\text{diss}}$  des Potentialtopfs überein.

### Vertiefungsthema:

#### Wechselwirkung zwischen Rotations- und Schwingungszuständen

Wir haben bisher angenommen, dass die Rotations- und Schwingungsvorgänge in einem Molekül völlig unabhängig voneinander sind. Dies ist natürlich nur eine grobe Näherung. Im Allgemeinen müssen wir berücksichtigen, dass die Moleküle sowohl rotieren als auch schwingen. Da die Schwingungsfrequenz wesentlich größer ist als die Rotationsfrequenz, durchläuft ein Molekül während einer Rotationsperiode viele Schwingungsvorgänge. Dies bedeutet, dass sich der Kernabstand während der Rotation aufgrund der Schwingungsprozesse dauernd ändert. Da der Drehimpuls eines freien Moleküls konstant ist, sich aber das Trägheitsmoment des Moleküls aufgrund des Schwingungsprozesses ständig ändert, muss sich auch die Rotationsfrequenz dauernd ändern. Wenn wir von der Rotationsenergie des Moleküls sprechen, müssen wir also von einem zeitlichen Mittelwert (gemittelt über viele Schwingungsperioden) sprechen. Die mittlere Rotationsenergie können wir schreiben als

$$\overline{E_{\text{rot}}} = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2M} \left\langle \frac{1}{R^2} \right\rangle, \quad (9.5.24)$$

wobei

$$\left\langle \frac{1}{R^2} \right\rangle = \int \Psi_{\text{vib}}^* \frac{1}{R^2} \Psi_{\text{vib}} dV \quad (9.5.25)$$

der quantenmechanische Erwartungswert von  $\frac{1}{R^2}$  für einen bestimmten Schwingungszustand  $\Psi_{\text{vib}}(\nu, R)$  ist. Damit hängt die Rotationskonstante  $B_e$  nicht nur vom Molekülpotenzial, sondern auch von der Schwingungsquantenzahl  $\nu$  ab und wir erhalten

$$B_\nu = B_e - C_e \left( \nu + \frac{1}{2} \right), \quad (9.5.26)$$

wobei  $C_e \ll B_e$  gilt.

## 9.6 Hybridisierung

In den Abschnitten 9.1 und 9.2 haben wir Einelektronenatomzustände zu Molekülorbitalen gemischt (LCAO-Verfahren). In manchen Fällen kann es aber günstiger sein, zuerst gewisse Atomorbitale zu mischen und diese gemischten Atomorbitale zur Molekülbindung heranzuziehen. Die Mischung von Atomorbitalen bezeichnen wir als *Hybridisierung*. Sie kommt bei freien Atome nicht vor. Hybridisierung ist vor allem dann einfach möglich, wenn der energetische Unterschied zwischen den beteiligten Einelektronenorbitalen im Molekülfeld klein wird.

### 9.6.1 Das Wassermolekül

Wir wollen uns die Bedeutung der Hybridisierung am Beispiel des Wassermoleküls  $\text{H}_2\text{O}$  klarmachen. Für die Bindung des  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküls müssen wir die Elektronen in den ungefüllten Schalen, also die  $1s$ -Orbitale des Wasserstoffs und die vier Valenzorbitale  $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$  und  $2p_z$  des Sauerstoffs betrachten. Die Elektronenkonfiguration des Sauerstoff lautet  $2s^2, 2p_x^1, 2p_y^1, 2p_z^2$ . Wir könnten deshalb annehmen, dass nur die beiden ungepaarten  $2p_x$  und  $2p_y$  Elektronen des Sauerstoffs zur Bindung beitragen, da nur dann ein bindendes Orbital mit je einem Elektron des O- und des H-Atoms mit einer großen Elektronendichte zwischen den beiden Kernen zustandekommt. Wir erhalten deshalb für die bindenden Molekülorbitale die symmetrischen Linearkombinationen

$$\Psi_1 = c_1\phi(1s) + c_2\phi(2p_x) \quad (9.6.1)$$

$$\Psi_2 = c_3\phi(1s) + c_4\phi(2p_y) \quad (9.6.2)$$

die jeweils von zwei Elektronen mit entgegengesetztem Spin (antisymmetrische Spinfunktion) besetzt werden. In diesem Fall würden wir die in Abb. 9.18a gezeigte Situation erhalten, nämlich ein Wassermolekül mit einem Bindungswinkel von  $90^\circ$ . Der experimentelle Wert liegt dagegen bei  $104.5^\circ$ .

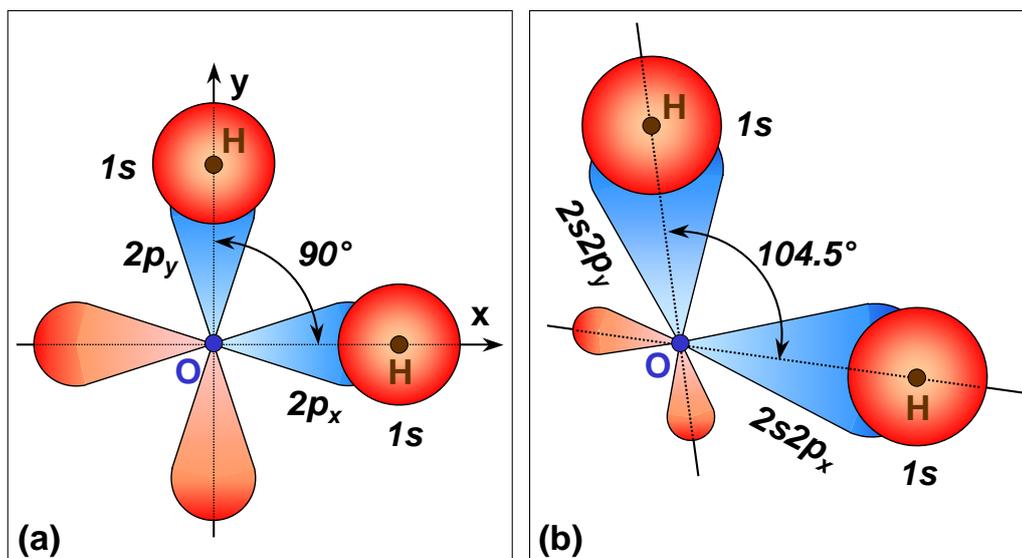


Abbildung 9.18: (a) Bindung zwischen den  $1s$ -Orbitalen der H-Atome und den  $2p_x$ - und  $2p_y$ -Orbitalen des Sauerstoffatoms ohne Hybridisierung. (b) Bildung des Wassermoleküls mit hybridisierten Orbitalen.

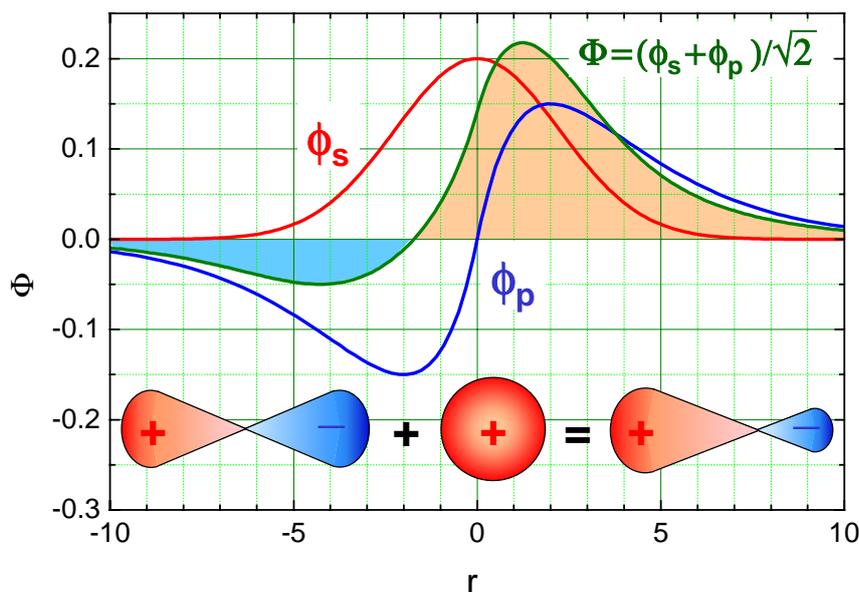


Abbildung 9.19: Schematische Darstellung der Bildung einer Linearkombination von  $s$ - und  $p$ -Orbitalen zur Bildung eines  $sp$ -Hybridorbitals.

Die Ursache für einen von  $90^\circ$  abweichenden Bindungswinkel ist die Hybridisierung des  $2s$ -Orbitals mit den  $2p$ -Orbitalen des Sauerstoffs. Anschaulich können wir uns das so vorstellen, dass durch die Wechselwirkung der Elektronen des O- und des H-Atoms die Elektronenhüllen der Atome leicht deformiert werden. Deshalb ist das  $2s$ -Orbital nicht mehr völlig kugelförmig, sondern muss als Linearkombination

$$\Phi = b_1\phi(2s) + b_2\phi(2p) \quad (9.6.3)$$

geschrieben werden. Durch die Beimischung der  $2p$ -Orbitale wird der Schwerpunkt der Ladungsverteilung (siehe Abb. 9.19) verschoben, wodurch ein größerer Überlapp der Wellenfunktion  $\Phi$  mit den  $1s$ -Orbitalen des H-Atoms und dadurch eine bessere Bindung resultiert. Wir müssen jetzt noch die Wellenfunktion  $\Phi$  für die größtmögliche Bindungsenergie optimieren. Hierzu variieren wir die Koeffizienten  $b_i$  in (9.6.3) so, dass die Bindungsenergie zwischen den H-Atomen und dem O-Atom maximal wird, also die Gesamtenergie des Moleküls minimiert wird. Mit den so gefundenen Koeffizienten erhalten wir *Hybridorbitale* (siehe Abb. 9.18b), die nicht mehr wie die  $2p_x$  und  $2p_y$  Orbitale senkrecht aufeinander stehen, sondern einen Winkel von  $104.5^\circ$  miteinander einschließen.

### 9.6.2 $sp$ -, $sp^2$ - und $sp^3$ -Hybridisierung

Wir haben bereits bei der Diskussion des Wassermoleküls gesehen, dass die Hybridisierung von Orbitalen eine Mischung von Orbitalen bedeutet, die durch die Verformung der Elektronenhülle aufgrund der Wechselwirkung zwischen den an der Bindung beteiligten Atome verursacht wird. Die Atomorbitale sind dann Linearkombinationen oder Hybride der beteiligten Orbitale. Wir werden uns in diesem Abschnitt näher mit der Hybridisierung von  $s$ - und  $p$ -Orbitalen beschäftigen, die vor allem für Kohlenstoffverbindungen sehr wichtig ist.

Die Elektronenkonfiguration des Kohlenstoffatoms ist in seinem Grundzustand

$$(1s^2) (2s^2) (2p_x) (2p_y) .$$

Das Kohlenstoffatom besitzt also 2 ungepaarte Elektronen in der  $2p$ -Unterschale, welche ohne Hybridisierung zu zwei gerichteten Bindungen in  $x$ - und  $y$ -Richtung und damit zu einem Bindungswinkel von  $90^\circ$  führen würden. Es kann nun aber in vielen Fällen energetisch günstiger sein, wenn neben den beiden  $2p$ -Elektronen auch noch die  $2s$ -Elektronen an der Bindung teilnehmen. Durch eine Verformung der  $2s$ -Orbitale kann nämlich ein Überlapp mit den Elektronenhüllen der an das C-Atom bindenden Atome erreicht werden und damit eine Vergrößerung der Bindungsenergie. Natürlich muss der Zugewinn an Bindungsenergie dabei größer sein als die Energie, die notwendig ist, um ein  $2s$ -Elektron in einen  $2p$ -Zustand anzuheben.

### sp-Hybridisierung

Wir sprechen von  $sp$ -Hybridisierung, wenn sich ein  $s$ -Orbital nur mit einem  $p$ -Orbital mischt. Zur Analyse der  $sp$ -Hybridisierung betrachten wir die beiden Linearkombinationen eines  $s$ -Orbitals mit dem noch unbesetzten  $p_z$ -Orbital:

$$\Phi_1 = c_1\phi(s) + c_2\phi(p_z) \quad (9.6.4)$$

$$\Phi_2 = c_3\phi(s) + c_4\phi(p_z) . \quad (9.6.5)$$

Die Koeffizienten  $c_i$  können wir aus den Normierungs- und Orthogonalitätsbedingungen

$$\int |\Phi_i|^2 dV = 1 \quad (9.6.6)$$

$$\int \Phi_i^* \Phi_k dV = \delta_{ik} \quad (9.6.7)$$

bestimmen. Wir erhalten

$$c_1 = c_2 = c_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad c_4 = -\frac{1}{\sqrt{2}} \quad (9.6.8)$$

und damit die beiden  $sp$ -Hybridorbitale

$$\Phi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi(s) + \phi(p_z)) \quad (9.6.9)$$

$$\Phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi(s) - \phi(p_z)) . \quad (9.6.10)$$

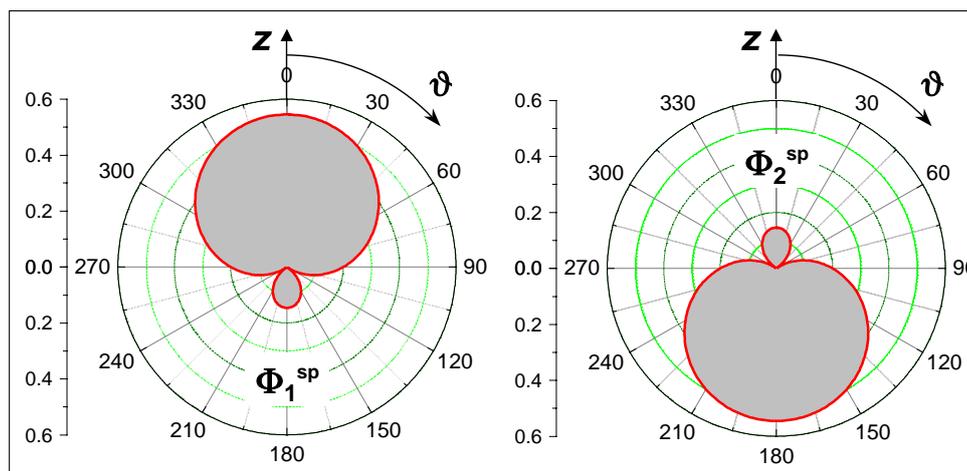


Abbildung 9.20: Polardarstellung der Orbitale der  $sp$ -Hybridisierung. Der Winkel  $\vartheta$  wird gegen die  $z$ -Achse gemessen.

Mit der Winkelabhängigkeit  $p_z = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \vartheta$  (siehe Tabelle 3.3) erhalten wir

$$\Phi_{1,2}^{sp}(\vartheta) = \sqrt{\frac{1}{8\pi}} \left( 1 \pm \sqrt{3} \cos \vartheta \right), \quad (9.6.11)$$

wobei der Winkel  $\vartheta$  gegen die  $z$ -Achse gemessen wird (siehe Abb. 9.20). Wir sehen, dass  $|\Phi_{1,2}^{sp}|^2$  für die Winkel  $\vartheta = 0^\circ$  und  $180^\circ$  maximal werden.

Durch die  $sp$ -Hybridisierung erhalten wir also zwei entgegengesetzt orientierte Bindungen, die zu einem linearen Molekül führen. Bei einem Kohlenstoffatom sind zusätzlich zu den beiden  $sp$ -Hybridorbitalen noch die  $2p_x$ - und  $2p_y$ -Orbitale vorhanden, so dass das Kohlenstoffatom insgesamt vier freie Bindungen hat. Geht das Kohlenstoffatom eine Bindung mit zwei anderen Atomen ein (z.B. in  $\text{CO}_2$ ), so wird bei einer  $sp$ -Hybridisierung der Überlapp mit den Atomorbitalen für die beiden entgegengesetzten Richtungen am größten. Wir erhalten somit ein lineares  $\text{O}=\text{C}=\text{O}$  Molekül.

### $sp^2$ -Hybridisierung

Für manche Verbindungen des Kohlenstoffatoms mit anderen Atomen ist es günstiger, wenn das  $s$ - und die beiden  $p$ -Elektronen eine räumliche Verteilung haben, die durch eine Linearkombination eines  $s$ -Orbitals und zweier  $p$ -Orbitale entsteht. Wir sprechen dann von einer  $sp^2$ -Hybridisierung, bei der wir drei Hybridorbitale aus Linearkombinationen der Atomorbitale  $\phi(s)$ ,  $\phi(p_x)$  und  $\phi(p_y)$  bilden. Analog zur  $sp$ -Hybridisierung erhalten wir unter Berücksichtigung der Normierungs- und Orthogonalitätsbedingungen die drei Orbitalfunktionen

$$\Phi_1^{sp^2} = \frac{1}{\sqrt{3}} \left( \phi(s) + \sqrt{2}\phi(p_x) \right) \quad (9.6.12)$$

$$\Phi_2^{sp^2} = \frac{1}{\sqrt{3}} \left( \phi(s) - \frac{1}{\sqrt{2}}\phi(p_x) + \sqrt{\frac{3}{2}}\phi(p_y) \right) \quad (9.6.13)$$

$$\Phi_3^{sp^2} = \frac{1}{\sqrt{3}} \left( \phi(s) - \frac{1}{\sqrt{2}}\phi(p_x) - \sqrt{\frac{3}{2}}\phi(p_y) \right) . \quad (9.6.14)$$

Die Winkelanteile dieser Funktionen sind durch (vergleiche hierzu Tabelle 3.3)

$$\Phi_1^{sp^2} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \left( \frac{1}{\sqrt{3}} + \sqrt{2} \cos \varphi \right) \quad (9.6.15)$$

$$\Phi_2^{sp^2} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \left( \frac{1}{\sqrt{3}} - \frac{1}{\sqrt{2}} \cos \varphi + \sqrt{\frac{3}{2}} \cos \varphi \right) \quad (9.6.16)$$

$$\Phi_3^{sp^2} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \left( \frac{1}{\sqrt{3}} - \frac{1}{\sqrt{2}} \cos \varphi - \sqrt{\frac{3}{2}} \cos \varphi \right) \quad (9.6.17)$$

gegeben, wobei der Winkel  $\varphi$  gegen die  $x$ -Achse gemessen wird. In Abb. 9.21 sind die Winkelverteilungen der drei Hybridorbitale dargestellt. Sie haben ihr Maximum für  $0^\circ$ ,  $120^\circ$  und  $240^\circ$ . Wir sehen daraus, dass die  $sp^2$ -Hybridisierung zu drei gerichteten Bindungen führt, die in einer Ebene liegen.

### $sp^3$ -Hybridisierung

Ganz analog zur  $sp$ - und  $sp^2$ -Hybridisierung lässt sich die  $sp^3$ -Hybridisierung behandeln, die z.B. beim Methanmolekül  $\text{CH}_4$  vorliegt. Im Falle einer  $sp^3$ -Hybridisierung mischen wir das  $s$ -Orbital mit allen 3  $p$ -Orbitalen. Die daraus entstehenden normierten und orthogonalen Hybridorbitale sind

$$\Phi_1^{sp^3} = \frac{1}{2} \left( \phi(s) + \sqrt{3}\phi(p_z) \right) \quad (9.6.18)$$

$$\Phi_2^{sp^3} = \frac{1}{2} \left( \phi(s) + \sqrt{\frac{8}{3}}\phi(p_x) - \sqrt{\frac{1}{3}}\phi(p_z) \right) \quad (9.6.19)$$

$$\Phi_3^{sp^3} = \frac{1}{2} \left( \phi(s) - \sqrt{\frac{2}{3}}\phi(p_x) + \sqrt{2}\phi(p_y) - \sqrt{\frac{1}{3}}\phi(p_z) \right) \quad (9.6.20)$$

$$\Phi_4^{sp^3} = \frac{1}{2} \left( \phi(s) - \sqrt{\frac{2}{3}}\phi(p_x) - \sqrt{2}\phi(p_y) - \sqrt{\frac{1}{3}}\phi(p_z) \right) \quad (9.6.21)$$

Setzen wir in diese Ausdrücke die Winkelanteile ein, so erhalten wir für die 4  $sp^3$ -Hybridorbitale Maxima, die in den Ecken eines Tetraeders liegen. Der Tetraederwinkel  $\theta$  beträgt  $109,47^\circ$  (siehe Abb. 9.22b).

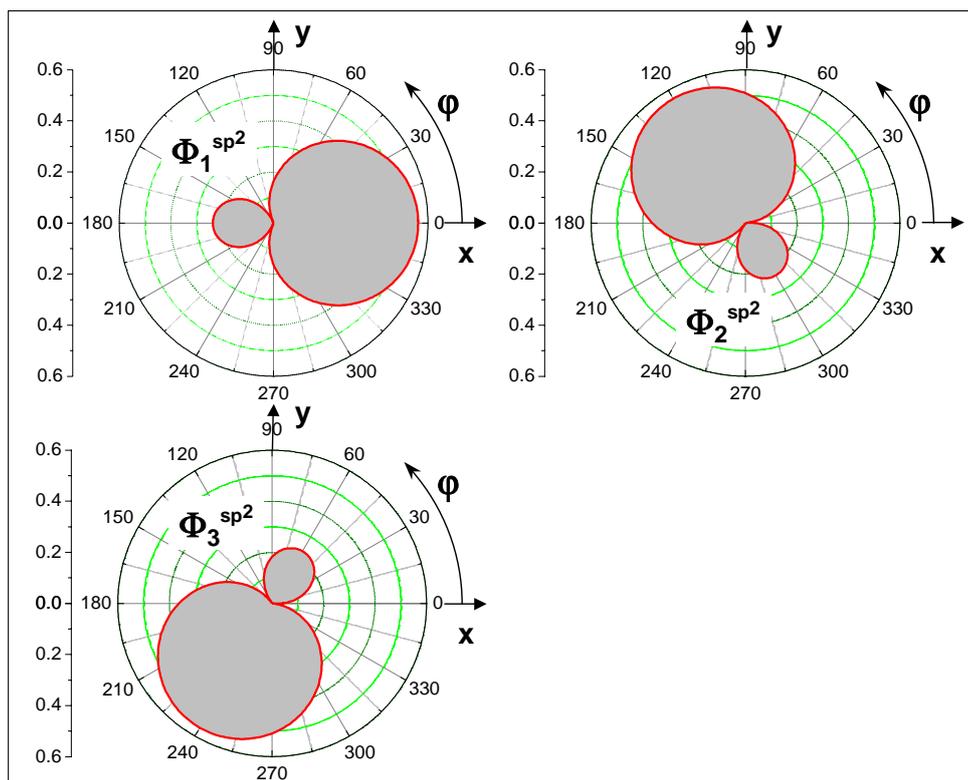


Abbildung 9.21: Polardarstellung der Orbitale der  $sp^2$ -Hybridisierung. Der Winkel  $\varphi$  wird gegen die  $x$ -Achse gemessen.

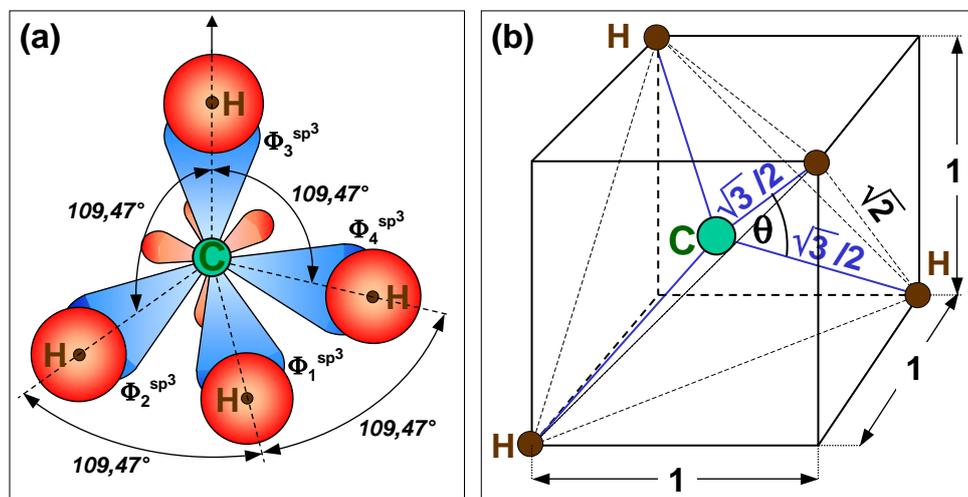


Abbildung 9.22: (a) Orientierung der vier  $sp^3$ -Hybridorbitale bei der Bindung im  $\text{CH}_4$ -Molekül. (b) Die aus der  $sp^3$ -Hybridisierung resultierende Tetraederstruktur.

### Hybridisierung und Molekülgeometrie

Außer der Mischung von  $s$ - und  $p$ -Orbitalen können natürlich auch  $d$ -Orbitale in der Hybridisierung vorkommen. Sie führen ebenfalls zu gerichteten Bindungen mit unterschiedlicher Molekülgeometrie. In Tabelle 9.1 sind einige Hybridisierungstypen und die daraus resultierende Molekülgeometrie zusammengestellt. Wir haben bereits gesehen, dass eine  $sp^3$ -Hybridisierung zu einer tetraedrischen Geometrie führt (siehe Abb. 9.22). Eine  $sp^2d$ -Hybridisierung führt zu vier gerichteten Bindungen, die alle in einer Ebene

Hybridtyp	Anzahl	Geometrie	Beispiel
$sp$	2	linear	$C_2H_2$
$sp^2$	3	eben, $120^\circ$	$C_2H_4$
$sp^3$	4	tetraedrisch	$CH_4$
$sp^2d$	4	eben, quadratisch	$XeF_4$
$sp^3d$	5	dreiseitige Doppelpyramide	$SF_4$
$sp^3d^2$	6	Oktaeder	$SF_6$

Tabelle 9.1: Hybridisierungstypen, Anzahl der Hybridorbitale und resultierende Molekülgeometrie.

liegen und den Winkel  $90^\circ$  miteinander einschließen. Dies resultiert in einer quadratisch-planaren Molekülgeometrie. Wir sehen daraus, dass wir die Geometrie eines Moleküls aus seinen Molekülorbitalen bestimmen können. Die eigentlich bindenden Molekülorbitale sind dann Linearkombinationen aus den atomaren Hybridorbitalen des Atoms  $A$  und der Atomorbitale der an der Bindung beteiligten Atome  $B$ . Dies ist in Abb. 9.22a für  $CH_4$  gezeigt. Die  $sp^3$ -Hybridorbitale des Kohlenstoff überlappen mit den  $1s$ -Orbitalen der Wasserstoffatome. Die bindenden Molekülorbitale ergeben sich deshalb als Linearkombinationen aus den  $sp^3$ -Hybridorbitalen und den  $1s$ -Orbitalen.

Wir weisen nochmals darauf hin, dass das Grundprinzip der Hybridisierung immer die Minimierung der Gesamtenergie durch Maximierung der (negativen) Bindungsenergie ist. Dies wird dadurch erreicht, dass der Überlapp zwischen den Wellenfunktionen der an der Bindung beteiligten Atome optimiert wird. Um festzustellen, welche Hybridisierung für eine bestimmte Bindung optimal ist, müssen wir das Überlappintegral  $S$  zwischen den beteiligten Orbitalen berechnen. Für eine C-C Bindung erhält man z.B., dass das Überlapp für eine  $sp$ -Hybridisierung größer ist als für eine  $sp^2$ - oder eine  $sp^3$ -Hybridisierung.

### Vertiefungsthema: Kohlenstoffchemie

Die starke Neigung des Kohlenstoffs zur Hybridisierung ist ein wesentlicher Punkt der speziellen Chemie des Kohlenstoff (organische Chemie), die ganz entscheidend für die Grundlagen unseres Lebens sind. Kohlenstoff kommt schon in elementarer Form in verschiedenen Modifikationen vor (siehe Abb. 9.23).

*Graphit* ist eine planare, hexagonale Schichtstruktur. Die Bindung in Graphit basiert auf einer  $sp^2$ -Hybridisierung (planare Koordination), was nach unsere obigen Diskussion eine planar Bindungsgeometrie nahelegt. Im Graphit liegen ebene Sechsecke aus trigonal planar koordinierten C-Atomen vor. Es gibt unterschiedliche Stapelfolgen, ABAB (hexagonaler Graphit) oder ABC (rhomboedrischer Graphit) und daneben viele Polytype.

*Diamant* wird durch die  $sp^3$ -Hybridisierung gebildet. In der kubischen Diamant-Struktur (Schichtenfolge ...ABCABC...) sind alle Kohlenstoffatome tetraedrisch von vier weiteren C-Atomen koordiniert. Es entsteht ein Raumnetz mit Sechsringen aus C-Atomen. Neben der kubischen Diamantstruktur gibt es noch die hexagonale Diamantstruktur (sog. Lonsdaleit), die wir hier nicht diskutieren wollen.

Eine erst vor kurzem (1985) entdeckte, ungewöhnliche Form des Kohlenstoff wurde bereits in Abb. 9.1 gezeigt, die so genannten *Fullerene*. Der wohl bekannteste Vertreter ist  $C_{60}$ , bei dem 60 Kohlenstoffatome in 32 Ringen, nämlich 12 Fünfecken und 20 Sechsecken, angeordnet sind. Das  $C_{60}$ -Molekül hat die Form eines Fußballs mit einem Durchmesser von nur wenigen Å. Die Bindung in diesem Molekül basiert wie in Graphit auf einer  $sp^2$ -Hybridisierung. Wir können uns die fußballartigen Kohlenstoffmoleküle

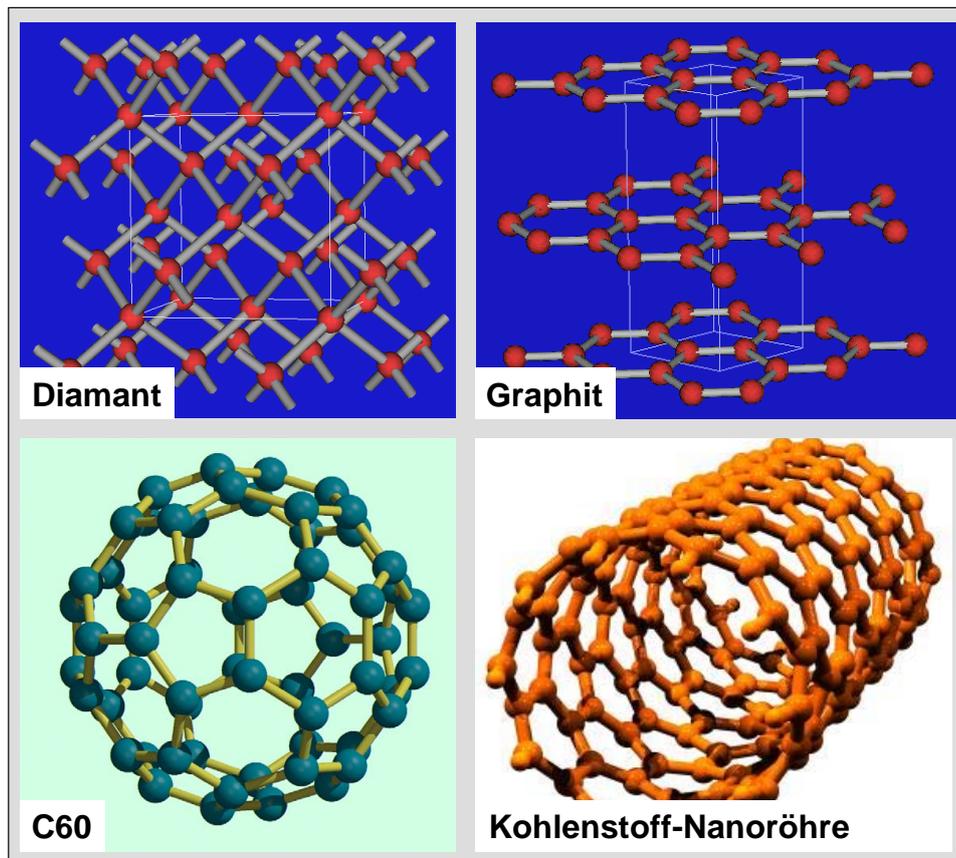


Abbildung 9.23: Modifikationen des elementaren Kohlenstoffs: Diamant (kubisch), Graphit, Fullere (C<sub>60</sub>) und Kohlenstoff-Nanoröhren.

dadurch entstanden denken, dass eine planare Kohlenstoffschicht zu einem Ball gebogen wird. Außer zu kugelförmigen Gebilden lassen sich auch röhrenförmige Strukturen bilden, die man als *Kohlenstoff-Nanoröhren* (engl.: carbon nanotubes) bezeichnet.

## Zusammenfassung

- Bei einem schwingenden und rotierende Molekül ist die kinetische Energie der Kernbewegung im Allgemeinen klein gegenüber der elektronischen Energie. Dies erlaubt eine Separation der Gesamtwellenfunktion (adiabatische Näherung) in ein Produkt aus elektronischer Wellenfunktion und einer Funktion, die die Kernbewegung beschreibt. Die Gesamtenergie eines Moleküls ist in dieser Näherung durch die Summe

$$E = E_{\text{el}} + E_{\text{rot}} + E_{\text{vib}}$$

aus elektronischer, Schwingungs- und Rotationsenergie gegeben.

- Für ein starres Einelektronen-Molekül lassen sich die elektronischen Wellenfunktionen  $\Psi(\mathbf{r}, R)$  analytisch bestimmen. In elliptischen Koordinaten faktorisiert die Wellenfunktion in

$$\Psi(\mathbf{r}, R) = M(\mu) \cdot N(\nu) \cdot \Phi(\varphi) .$$

Der Zustand des Elektrons ist durch die beiden Hauptquantenzahlen  $n_\mu$  und  $n_\nu$ , die Bahndrehimpuls-Projektionsquantenzahl  $\lambda$  und die Spin-Projektionsquantenzahl  $m_s$  eindeutig bestimmt. Wir charakterisieren den Zustand also mit den vier Quantenzahlen:

$$n_\mu, n_\nu, \lambda, m_s .$$

- Die Potenzialkurve  $E(R)$  eines zweiatomigen Einelektronen-Moleküls gibt die Summe der mittleren kinetischen Energie  $\langle E_{\text{kin}} \rangle$  des Elektrons, seiner mittleren potentiellen Energie und der Kernabstoßung als Funktion des Kernabstandes an. Besitzt  $E(R)$  ein Minimum, so ist das Molekül in diesem Zustand stabil (bindender Zustand). Fällt  $E(R)$  mit wachsendem  $R$  monoton ab, so dissoziiert der Zustand.
- Für ein starres Einelektronen-Molekül lassen sich die elektronischen Wellenfunktionen und die Potenzialkurve  $E(R)$  näherungsweise durch Linearkombinationen atomarer Wellenfunktionen bestimmen: LCAO-Methode.

Das symmetrische Molekülorbital  $\Psi^s$  ergibt einen bindenden Zustand, während das antisymmetrische Molekülorbital  $\Psi^a$  einen abstoßenden, antibindenden Zustand ergibt.

- Das Vielelektronen-Molekül kann näherungsweise mit der Molekülorbital-Näherung oder der Heitler-London-Näherung beschrieben werden. Erstere überbewertet den ionischen Anteil der Molekülbindung, während letztere den kovalenten Anteil überbewertet.

In einer verbesserten Näherung kann das Molekülorbital  $\Psi^{s,MO}$  durch eine Wichtung des ionischen und kovalenten Anteils erzielt werden:

$$\Psi^{s,MO} = (1 + \lambda)\Psi_{\text{ionisch}}^s + (1 - \lambda)\Psi_{\text{kovalent}}^s \quad 0 \leq \lambda \leq 1$$

- Die Rotationsenergie eines zweiatomigen Moleküls kann näherungsweise durch das Trägheitsmoment  $I = MR^2$  und die Rotationsquantenzahl  $J$  beschreiben werden:

$$E_{\text{rot}} = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I} .$$

Durch die Zentrifugalaufweitung des Kernabstandes nimmt  $I$  zu und deshalb  $E_{\text{rot}}$  ab.

- Die Schwingung der Kerne erfolgt in dem Potenzial  $E_{\text{pot}}(R)$ , das für niedrige Schwingungsenergien durch ein harmonisches Potenzial angenähert werden kann, wodurch das schwingende Molekül als harmonischer Oszillator mit der Schwingungsenergie

$$E_{\text{vib}} = \hbar\omega_0 \left( v + \frac{1}{2} \right) \quad v = 0, 1, 2, 3, \dots$$

behandelt werden kann.

Bei hohen Anregungsenergien versagt die harmonische Näherung. Der Potenzialverlauf lässt sich qualitativ gut mit dem Morse-Potenzial

$$E(R) = E_{\text{diss}} \left( 1 - e^{-a(R-R_0)} \right)^2$$

beschreiben. Durch die Anharmonizität nimmt der Abstand der Schwingungsniveaus mit steigender Schwingungsquantenzahl ab.

- Spektroskopische Notation für Molekülzustände:

$${}^{2S+1}\Lambda_{g,u}^{\pm} .$$

Hierbei ist  $S$  der Gesamtspin und  $\Lambda$  die Projektionsquantenzahl des vom Kernabstand abhängigen Gesamtbahndrehimpulses. Die rechten Indizes geben die Symmetrieeigenschaften des Zustandes an.

## **Teil II**

# **Wärmestatistik**



Seit Beginn des 20. Jahrhunderts gehört die Tatsache, dass *Wärme der ungeordneten Bewegung von Atomen und Molekülen entspricht*, zu den anerkannten Erkenntnissen der Physik. Als Hypothese existierte diese Aussage bereits viel länger.<sup>1</sup> Erste experimentelle Befunde für seine Gültigkeit gab es bereits Ende des 17. Jahrhunderts.<sup>2</sup> Erste quantitative Grundlagen zur einer molekularkinetischen Theorie der Wärme wurden bereits 1738 von **Daniel Bernoulli** in seiner *Hydrodynamica* gegeben. Die Skepsis vieler Wissenschaftler blieb allerdings bis Anfang des 20. Jahrhunderts groß. So schrieb **Ludwig Boltzmann** im Vorwort seiner *Gastheorie* noch im Jahr 1898:

Es wäre daher meines Erachtens ein Schaden für die Wissenschaft, wenn die Gastheorie durch die augenblicklich herrschende, ihr feindselige Stimmung zeitweilig in Vergessenheit geriete, wie z.B. einst die Undulationstheorie durch die Autorität Newtons. Wie ohnmächtig der Einzelne gegen Zeitströmungen bleibt, ist mir bewusst. Um aber doch, was in meinen Kräften steht, dazu beizutragen, dass, wenn man wieder zur Gastheorie zurückgreift, nicht allzuviel noch einmal entdeckt werden muss, nahm ich in das vorliegende Buch nun auch die schwierigsten, dem Missverständnis am meisten ausgesetzten Teile der Gastheorie auf.<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Ludwig Boltzmann nahm sich im Jahr 1906 in tiefer Verbitterung das Leben, kurz bevor Untersuchungen von **Perrin** (1908) eine glänzende Bestätigung seiner statistischen Mechanik lieferten.

Heute ist völlig unbestritten, dass das thermodynamische Verhalten makroskopischer Systeme aus der statistischen Mechanik in Verbindung mit der Quantenmechanik hergeleitet werden kann. Es besteht deshalb prinzipiell keine prinzipielle Notwendigkeit dafür, die Thermodynamik als unabhängige Disziplin der Physik vor der statistischen Mechanik einzuführen. Im Rahmen von Physik I wurde dies teilweise trotzdem gemacht, da die quantenmechanischen Begriffsbildungen noch völlig unvertraut waren. Die dort geführte Diskussion basierte auf der klassischen Physik. Wir wollen jetzt unser Grundwissen zur Quantenmechanik anwenden, um die dort geführte Diskussion zu erweitern.

Wir haben im Rahmen der Physik I bereits gesehen, dass das thermische Verhalten von Materie zunächst makroskopisch durch rein phänomenologische Beziehungen (thermodynamische Verknüpfungsgleichungen) beschrieben werden kann. Wir haben dann aber darüberhinausgehend gezeigt, dass die wichtigsten Aussagen der Thermodynamik auch auf die atomare Struktur der Materie und die Bewegung dieser mikroskopischen Einheiten zurückgeführt werden können. Wir sprachen von der *molekularkinetischen Theorie der Wärme* oder, auf Gase bezogen, von der *kinetischen Gastheorie*. Als Beispiele haben wir den Druck oder die innere Energie eines Gases diskutiert, die sich mit der Annahme einer regellosen Bewegung der Gasteilchen herleiten ließen. Dass die Annahme einer regellosen Bewegung gerechtfertigt ist, ließ sich über die *Brownsche Molekularbewegung* eindrucksvoll demonstrieren.

Bei der molekularkinetischen Beschreibung der Wärme mussten wir Methoden der Statistik verwenden, da die große Zahl von Teilchen in einem makroskopischen Stück Materie es uns nur erlaubt, Aussagen über Mittelwerte der Teilchenparameter zu machen. Wir werden in den folgenden Kapiteln diese statistische Betrachtungsweise etwas verfeinern, was uns zu einem der wichtigsten Begriffe der Wärmephysik, nämlich zum Begriff der *Entropie* führen wird. Der Begriff der Entropie wurde zwar im Rahmen der Physik I bereits eingeführt, die thermodynamische Formulierung dieses Begriffs ist aber nicht ganz zufriedenstellend. Insbesondere wird aus der thermodynamischen Formulierung nicht klar, wieso sich alle Systeme gemäß der Entropiebedingungen (Maximierung der Entropie) entwickeln, wenn sie sich selbst überlassen sind. Die statistische Formulierung der Entropie gibt hierzu eine zufriedenstellende Erklärung.

<sup>1</sup>**Roger Bacon** (1214 – 1294) sieht die innere Bewegung der Körper als Ursache der Wärme an.

**Johannes Kepler** (1605) sieht die Wärme als Ursache der Bewegung der Teile eines Körpers.

**Roger Boyle** (1665) betrachtet die Bewegung der Moleküle als Ursache der Wärme.

<sup>2</sup>**Leeuwenhoek** beobachtete unter dem Mikroskop eine scheinbar willkürlich Bewegung kleinster Partikel. Diese Erscheinung wurde allerdings nicht richtig verstanden. Man dachte an kleinste lebende Partikel oder auch an Lichtwirkungen. Eine ähnliche Beobachtung wurde von dem Botaniker **Robert Brown** im Jahr 1828 an Pollenkörnern gemacht (Brownsche Bewegung). Aber auch er konnte keine Erklärung dafür geben.

Schließlich wollen wir in den folgenden Kapiteln diskutieren, wie sich das statistische Verhalten der Teilchen ändert, wenn wir den Quantencharakter der Teilchen berücksichtigen. Wir werden dabei sehen, dass das für Fermionen geltende *Pauli-Verbot* einen ganz wesentlichen Einfluss auf das Verhalten der Teilchen hat. Das heißt, das statistische Verhalten von Bosonen (Teilchen mit ganzzahligem Spin) unterscheidet sich ganz wesentlich von dem Verhalten von Fermionen (Teilchen mit halbzahligem Spin).

## **Kapitel 10**

# **Grundlagen der Wärmelehre**

Wir wollen in diesem Kapitel zunächst einige Grundlagen der klassischen Thermodynamik, die wir uns bereits im Rahmen von Physik I erarbeitet haben, wiederholen. Es werden dabei die Definitionen wichtiger Begriffe wiederholt und die wesentlichen Aussagen der klassischen Thermodynamik so kurz wie möglich zusammengefasst. Das Kapitel dient also nur zur Wiederholung und Vertiefung, um eine solide Basis für die darauf folgenden Kapitel zu legen.

## 10.1 Systeme, Phasen und Gleichgewicht

### 10.1.1 Systeme

Unter einem *thermodynamischen System* verstehen wir eine beliebige Ansammlung von Materie, deren Eigenschaften eindeutig und vollständig durch die Angabe bestimmter *Zustandsvariablen* (Volumen, Energie, Teilchenzahl, ...) beschrieben werden können. Wir unterscheiden zwischen

- *isolierten* oder *abgeschlossenen Systemen*,
- *geschlossenen Systemen* und
- *offenen Systemen*.

#### Isolierte oder abgeschlossene Systeme

Unter einem abgeschlossenen System verstehen wir ein System, das keine Wechselwirkung mit der Umgebung zulässt. Insbesondere ist kein Energie- und Teilchenaustausch erlaubt. In einem abgeschlossenen System ist deshalb die Energie und die Teilchenzahl konstant. Diese Größen sind also Erhaltungsgrößen, wir sprechen von einer *mikrokanonischen Gesamtheit*.

#### Geschlossene Systeme

In einem geschlossenen System ist Energieaustausch, aber kein Teilchenaustausch mit der Umgebung erlaubt. Damit ist nur die Teilchenzahl, nicht jedoch die Energie, eine Erhaltungsgröße. Wir sprechen von einer *kanonischen Gesamtheit*.

Ist das geschlossene System im Gleichgewicht mit seiner Umgebung, so stellt sich ein bestimmter Mittelwert der Energie ein, den wir mit der Temperatur des Systems in Zusammenhang bringen können.

#### Offene Systeme

Bei einem offenen System kann sowohl Energie als auch Materie mit der Umgebung ausgetauscht werden. Weder die Energie noch die Teilchenzahl sind damit Erhaltungsgrößen. Befindet sich das offene System im Gleichgewicht mit seiner Umgebung, so stellt sich eine mittlere Energie und Teilchenzahl ein. Wir sprechen von einer *makrokanonischen* oder *großkanonischen Gesamtheit*.

### 10.1.2 Phasen

Wir können prinzipiell zwischen

- *homogenen Systemen* und
- *heterogenen Systemen*

unterscheiden. Ein homogenes System (z.B. ein Behälter mit einem Edelgas bei Normalbedingungen) ist ein System, dessen Eigenschaften in allen Teilbereichen gleich sind. Unter einem *heterogenen System* verstehen wir dagegen ein System, bei dem sich die Eigenschaften an bestimmten Grenzflächen sprunghaft ändern (z.B. ein Behälter mit Wasser und Eis).

In einem heterogenen System treten *Phasen* und *Phasengrenzflächen* auf. Unter einer Phase verstehen wir dabei einen homogenen Teil des heterogenen Systems. Die Phasengrenzfläche bildet die Grenzfläche zwischen zwei homogenen Phasen mit unterschiedlichen Eigenschaften (z.B. Grenzfläche zwischen Wasser und Eis).

### 10.1.3 Gleichgewicht

#### Gleichgewichtszustand

Unter einem *Gleichgewichtszustand* eines Systems verstehen wir den Zustand, der sich nach hinreichend langer Zeit von selbst einstellt. Im Gleichgewicht ändern sich die makroskopischen Zustandsgrößen nicht mehr mit der Zeit. Nur im Gleichgewicht lassen sich thermodynamische Zustandsgrößen definieren und messen. Wir sprechen von *globalem Gleichgewicht*, wenn sich die Zustandsgrößen in allen Phasen des Systems zeitlich nicht ändern. Wir sprechen von einem *lokalen thermischen Gleichgewicht*, wenn sich ein System nicht in einem globalen Gleichgewicht befindet, sich aber in Teilvolumina wie ein Gleichgewichtssystem verhält (z.B. Erdatmosphäre in verschiedenen Wetterzonen).

#### Stationärer Zustand

Als *stationär* bezeichnen wir einen Zustand, in dem sich die makroskopischen Zustandsgrößen zwar nicht mehr ändern, aber ein endlicher Energiefluss auftritt (z.B. Warmhalten einer Flüssigkeit in einem Topf auf einer Herdplatte). Kennzeichnend für ein stationäres System ist, dass es nicht abgeschlossen ist, sondern Energie ständig zu- und abgeführt wird, was bei Gleichgewichtszuständen nicht der Fall ist.

#### Thermisches, mechanisches und chemisches Gleichgewicht

Ein *thermisches Gleichgewicht* stellt sich ein, wenn zwei in einem abgeschlossenen System zwei Teilsysteme so lange in Kontakt (kein Teilchenaustausch) gebracht werden, bis sie keine Energie mehr austauschen. In dem sich einstellenden Gleichgewichtszustand haben die beiden Teilsysteme die gleiche Temperatur:

$$T_1 = T_2 . \quad (10.1.1)$$

Alle Systeme, die sich mit einem gegebenen System im thermischen Gleichgewicht befinden, befinden sich auch untereinander im thermischen Gleichgewicht. Diesen Erfahrungssatz über das thermische Gleichgewicht wird auch als *Nullter Hauptsatz der Thermodynamik* bezeichnet (siehe hierzu Abschnitt 10.5.5).

Ein *mechanisches Gleichgewicht* stellt sich zwischen zwei Systemen ein, wenn die auf die Grenzflächen zwischen den beiden Systemen wirkenden Kräfte gleich groß sind:

$$p_1 = p_2 . \quad (10.1.2)$$

Die Kraft pro Fläche entspricht dem Druck  $p$ .

Bei Systemen mit variabler Teilchenzahl sprechen wir von einem *chemischen Gleichgewicht*, wenn die Zahl der in ein System eintretenden Teilchen gleich der Zahl der das System verlassenden Teilchen ist. Im chemischen Gleichgewicht sind die chemischen Potentiale der Systeme gleich:

$$\mu_1 = \mu_2 . \quad (10.1.3)$$

### Bedingungen für Gleichgewicht

Das Gleichgewicht ist durch spezielle Bedingungen gekennzeichnet. Je nach äußeren Bedingungen gilt für das Gleichgewicht:

abgeschlossene, isochore Gleichgewichtszustände	$\Leftrightarrow$	Maximum der Entropie $S$
isotherm-isobare Gleichgewichtszustände	$\Leftrightarrow$	Minimum der freien Enthalpie $G$
isotherm-isochore Gleichgewichtszustände	$\Leftrightarrow$	Minimum der Energie $F$
adiabatisch-isobare Gleichgewichtszustände	$\Leftrightarrow$	Minimum der Enthalpie $H$ .

Hierbei sind

$$U(S, V, N) = TS - pV + \mu N \quad (10.1.4)$$

$$F(T, V, N) = U - TS = -pV + \mu N \quad (10.1.5)$$

$$H(S, p, N) = U + pV = TS + \mu N \quad (10.1.6)$$

$$G(T, p, N) = U + pV - TS = \mu N \quad (10.1.7)$$

die thermodynamischen Potentiale, die von der Entropie  $S$ , der Temperatur  $T$ , dem Volumen  $V$ , dem Druck  $p$  und der Teilchenzahl  $N$  abhängen. Eine genauere Diskussion folgt in Abschnitt 10.3.

## 10.2 Zustandsgrößen

### 10.2.1 Definitionen

Unter einer *Zustandsgröße* verstehen wir eine physikalische Größe, die eine makroskopische Eigenschaft eines Systems möglichst eindeutig kennzeichnet. Beispiele dafür sind

- *Temperatur  $T$ , Druck  $p$ , chemisches Potenzial  $\mu$ , innere Energie  $U$ , Ladung  $q$ , Brechungsindex  $n$ , Viskosität  $\eta$  etc..*

Nicht zu den Zustandsgrößen zählen mikroskopische Eigenschaften wie z.B. die Position oder die Geschwindigkeiten der Teilchen eines Systems. Wichtig ist, dass sich thermodynamische Zustandsgrößen nur im Gleichgewicht eindeutig definieren und messen lassen.

Unter einer *Zustandsgleichung* verstehen wir den funktionalen Zusammenhang zwischen verschiedenen Zustandsgrößen. Zustandsgleichungen eines Systems müssen in der Thermodynamik empirisch bestimmt werden. Ein typisches Beispiel ist die im Rahmen von Physik I diskutierte Zustandsgleichung eines *idealen Gases*

$$p \cdot V = N \cdot k_B \cdot T , \quad (10.2.1)$$

wobei  $k_B = 1.38066 \times 10^{-23} \text{J/K}$  die Boltzmann-Konstante ist. Für reale Gase muss diese Gleichung modifiziert werden (z.B. van der Waals Gleichung).

Unter einer *Zustandsvariable* verstehen wir eine Zustandsgröße, die sich in einem System verändern lässt. Zur eindeutigen Festlegung des Zustands eines System benötigen wir nur die Zustandsvariablen. Die übrigen Zustandsgrößen nehmen dann Werte an, die von den gewählten Zustandsvariablen abhängen. Die Zahl  $\phi$  der benötigten Zustandsvariablen hängt von der Zahl der Phasen ab. Der Zusammenhang wird durch die Gibbsche Phasenregel,  $\phi = K + 2 - P$  angegeben, wobei  $K$  die Zahl der Komponenten und  $P$  die Anzahl der Phasen ist. So benötigen wir zur eindeutigen Charakterisierung eines in ein Volumen eingeschlossenen Gases ( $K = 1, P = 1$ ) genau  $\phi = 1 + 2 - 1 = 2$  Zustandsvariablen, zum Beispiel Druck und Temperatur.

### Extensive Zustandsgrößen

Unter extensiven Zustandsgrößen verstehen wir solche Größen, die proportional zur Stoffmenge sind. Typische Beispiele hierfür sind

- *Volumen  $V$ , innere Energie  $U$ , Teilchenzahl  $N$ , Gesamtmasse  $m$ .*

Die extensiven Zustandsgrößen vervielfachen sich also bei einer Vervielfachung der Stoffmenge. Das Produkt einer extensiven und einer intensiven Zustandsgröße (siehe unten) ist eine extensive Zustandsgröße.

Liegt ein heterogenes System vor, so setzen sich die extensiven Zustandgrößen des Gesamtsystems aus den einzelnen extensiven Größen der einzelnen Phasen additiv zusammen. Zum Beispiel ist das Gesamtvolumen eines Gemisches aus Wasser und Eis gleich der Summe der Einzelvolumina der beiden Phasen.

Die für die Thermodynamik und die statistische Mechanik wohl charakteristischste extensive Größe ist die *Entropie  $S$* .

### Intensive Zustandsgrößen

Unter intensiven Zustandsgrößen verstehen wir solche Größen, die unabhängig von der Stoffmenge sind. Typische Beispiele sind

- *Druck  $p$ , Temperatur  $T$ , Dichte  $\rho$ , Brechungsindex  $n$ .*

Das Produkt zweier intensiver Größen ist wiederum eine intensive Größe. Liegt ein heterogenes System vor, so können (müssen aber nicht) in den einzelnen Phasen unterschiedliche Werte einzelner intensiver Zustandsgrößen vorliegen (z.B. Dichte).

Intensive Zustandsgrößen können räumlich veränderlich sein und müssen deshalb häufig lokal definiert werden. So nimmt z.B. die Dichte der Erdatmosphäre kontinuierlich mit wachsender Höhe über der Erdoberfläche ab.

### Spezifische und molare Größen

Unter einer *spezifischen Größe* verstehen wir eine intensive Zustandsgröße  $g$ , die aus einer extensiven Zustandsgröße  $G$  durch Teilen mit der Masse  $m$  hervorgeht:

$$g = \frac{G}{m} . \quad (10.2.2)$$

Ein Beispiel hierfür ist die *spezifische Wärme*, die die Wärmemenge pro Kilogramm angibt. Spezifische Größen werden üblicherweise durch kleine Buchstaben gekennzeichnet:

extensive Größe	Symbol	spezifische Größe	Symbol
Wärmemenge	Q	spezifische Wärme	q
Wärmekapazität	C	spezifische Wärmekapazität	c
Entropie	S	spezifische Entropie	s
Volumen	V	spezifische Volumen	v
Enthalpie	H	spezifische Enthalpie	h

Unter einer *molaren Größe* verstehen wir eine Zustandsgröße  $G_{\text{mol}}$ , die aus einer extensiven Zustandsgröße  $G$  durch Teilen mit der Stoffmenge oder Molzahl  $n$  hervorgeht:

$$G_{\text{mol}} = \frac{G}{n} . \quad (10.2.3)$$

Zum Beispiel ist die molare Wärmekapazität  $c_{\text{mol}}$  die Wärmekapazität pro Mol. Für den Zusammenhang zwischen molaren und spezifischen Zustandsgrößen erhalten wir

$$G_{\text{mol}} = g \cdot \frac{m}{n} = g \cdot m_{\text{mol}} , \quad (10.2.4)$$

wobei  $m_{\text{mol}} = m/n$  die Molmasse ist.

Fixpunkt	Stoff	$T$ [K]	$T$ [°C]
Tripelpunkt	Wasserstoff	13.81	-259.34
Siedepunkt (bei 333.306 Pa)	Wasserstoff	17.042	-255.11
Siedepunkt	Wasserstoff	20.28	-252.87
Siedepunkt	Neon	27.10	-246.05
Tripelpunkt	Sauerstoff	54.36	-218.79
Siedepunkt	Sauerstoff	90.19	-182.96
Tripelpunkt	Wasser	273.16	0.01
Siedepunkt	Wasser	373.15	100.00
Erstarrungspunkt	Zink	692.73	419.58
Erstarrungspunkt	Silber	1235.08	961.93
Erstarrungspunkt	Gold	1337.58	1064.43

Tabelle 10.1: IPTS-Fixpunkte. Die Siede- und Erstarrungspunkte beziehen sich auf Normaldruck  $p = 1013.25$  hPa.

### 10.2.2 Die Temperatur

Die *Temperatur*  $T$  ist eine gemeinsame intensive Zustandsgröße von Systemen, die sich im thermischen Gleichgewicht befinden. Systeme, die nicht miteinander im thermischen Gleichgewicht stehen, können unterschiedliche Temperaturen haben.

Die Temperatur steht im Zusammenhang mit der mittleren Bewegungsenergie der Teilchen eines Systems. Zum Beispiel steht in Gasen die mittlere Geschwindigkeit der Gasteilchen in direktem Zusammenhang mit der Temperatur des Gases. Bei Festkörpern hängt die Stärke der Schwingung der Atome um ihre Gleichgewichtslage mit der Temperatur zusammen.

Die Temperatur wird in Einheiten von 1 Kelvin = 1 K angegeben. Ein Kelvin ist dabei der 273.16-te Teil der Temperaturdifferenz zwischen dem Tripelpunkt des Wassers und dem absoluten Temperaturnullpunkt  $T_0 \equiv 0$  K. Weitere gebräuchliche Temperatureinheiten sind Grad Celsius ( $T[°C] = T[K] - 273.15$ ) und Grad Fahrenheit ( $T[°F] = \frac{9}{5}T[K] - 459.67$ ).

Als Eichpunkte für die Festlegung der Temperaturskala werden temperaturabhängige Eigenschaften von Materialien verwendet. Die IPTS-Eichpunkte, die von der Generalkonferenz für Maße und Gewichte verabschiedeten Fixpunkte für die heute gültige internationale Temperaturskala, sind in Tabelle 10.1 zusammengestellt.

### 10.2.3 Der Druck

Der Druck  $p$  ist durch die senkrecht auf eine Messfläche wirkende Kraftkomponente  $F_{\perp} = \mathbf{F} \cdot \hat{\mathbf{n}}_A$  dividiert durch die Größe  $A$  der Messfläche definiert:

$$p = \frac{F_{\perp}}{A} = \frac{\mathbf{F} \cdot \hat{\mathbf{n}}_A}{A} . \quad (10.2.5)$$

Hierbei ist  $\hat{\mathbf{n}}_A$  der auf der Messfläche senkrecht stehende Einheitsvektor. Mikroskopisch kommt der Druck auf eine Fläche dadurch zustande, dass Teilchen auf die Fläche aufprallen, dabei reflektiert werden und einen bestimmten Impuls übertragen. Der Druck ist damit der mittlere auf die Fläche übertragene

Impuls pro Zeit und Flächeneinheit. Der Druck hat die gleiche Dimension wie eine Energiedichte. Der Druck hängt deshalb häufig in einfacher Weise mit der Energiedichte eines Systems zusammen. Für ein ideales Gas gilt z.B.  $p = \frac{2}{3}e_{\text{kin}}$ , wobei  $e_{\text{kin}} = \rho_N E_{\text{kin}}$  die mittlere kinetische Energiedichte ist ( $\rho_N$ : Teilchendichte,  $E_{\text{kin}}$ : mittlere kinetische Energie).

Der Druck wird in Einheiten von

$$1 \text{ Pa} = 1 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} = 1 \frac{\text{kg}}{\text{m s}^2} \quad (10.2.6)$$

angegeben. Da in der Praxis die Drücke häufig im Bereich von  $10^5 \text{ Pa}$  liegen (ungefähr normaler Luftdruck), wird häufig die Einheit  $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$  verwendet. Weitere oft verwendete, wenn auch nicht mehr gesetzlich zulässige Druckeinheiten sind:

$$\begin{aligned} 1 \text{ at} &= 1 \frac{\text{kp}}{\text{cm}^2} = 1 \frac{\text{kg}}{\text{cm}^2} \cdot g = 98\,066.5 \text{ Pa} = 0.980\,665 \text{ bar} \\ 1 \text{ atm} &= 760 \text{ Torr} = 101\,325 \text{ Pa} \\ 1 \text{ Torr} &= 133.32 \text{ Pa} \hat{=} 1 \text{ mm Hg} . \end{aligned}$$

Hierbei ist  $g = 9.80665 \text{ m/s}^2$  der Erdbeschleunigung.

Als *Normaldruck* oder *Normdruck* für die Angabe von Materialeigenschaften (siehe Tabelle 3.1) wird der Wert

$$p_n = 101\,325 \text{ Pa} = 1 \text{ atm} = 760 \text{ Torr} \quad (10.2.7)$$

verwendet. So werden z.B. Schmelz- und Siedepunkte von Materialien im Allgemeinen bei Normaldruck angegeben.

### 10.2.4 Teilchenzahl, Stoffmenge und Avogadrozahl

Die *Teilchenzahl* ist eine dimensionslose Größe und beschreibt die Anzahl der in einem System vorhandenen Teilchenzahl  $N$ . Da  $N$  für makroskopische Systeme eine sehr große Zahl ist, verwenden wir Vielfache der *Avogadro-Zahl*

$$N_A = 6.022\,141\,99(47) \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} , \quad (10.2.8)$$

die wir bereits in Abschnitt 2.2 eingeführt haben (vergleiche (2.2.5)). Die Avogadro-Konstante gibt die Teilchenzahl in der Stoffmenge 1 mol an. Ein Mol ist hierbei die *Stoffmenge*, die ebenso viele Teilchen (Atome oder Moleküle) enthält wie 12 g des Kohlenstoffisotops  $^{12}\text{C}$ . Da  $N_A$  die Teilchenzahl in der Stoffmenge 1 mol angibt, können wir für die Stoffmenge in Einheiten von 1 mol oder Molzahl  $n$  schreiben:

$$n = \frac{N}{N_A} . \quad (10.2.9)$$

Als *Molvolumen* bezeichnen wir das Volumen der Stoffmenge von 1 mol bei Normalbedingungen ( $T = 0^\circ\text{C}$ ,  $p_n = 101\,325\text{ Pa}$ ). Ein ideales Gas hat unter Normalbedingungen ein Molvolumen von etwa 22.4 Litern. Als *Molmasse* bezeichnen wir die Masse der Stoffmenge 1 mol. Mit der Teilchenmasse  $m_N$  erhalten wir

$$M_{\text{mol}} = N_A \cdot m_N = \frac{m}{n} , \quad (10.2.10)$$

wobei  $m$  die Gesamtmasse ist.

Mit den jetzt eingeführten Größen können wir die allgemeine Gasgleichung (10.2.1) schreiben als

$$p \cdot V = N \cdot k_B \cdot T = \frac{N}{N_A} N_A \cdot k_B \cdot T = n \cdot R \cdot T . \quad (10.2.11)$$

Hierbei ist

$$R = N_A \cdot k_B = 8.314\text{ J/mol K} \quad (10.2.12)$$

die *allgemeine Gaskonstante*.

### 10.2.5 Die Entropie

Die *Entropie*  $S$  ist eine extensive Zustandsfunktion, die die Unordnung in einem System beschreibt. Die Entropieänderung in einem System kann bei kleinen Temperaturänderungen über die reduzierte Wärme definiert werden:

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T} = \frac{C \cdot \Delta T}{T} . \quad (10.2.13)$$

Hierbei ist  $\Delta Q$  die einem System zu- oder abgeführte Wärmemenge, die durch das Produkt von Wärmekapazität  $C$  und Temperaturänderung  $\Delta T$  gegeben ist. Mit dieser Beziehung sind nur Entropieänderungen, nicht aber der absolute Wert der Entropie definiert. Die absolute Normierung erfolgt durch den dritten Hauptsatz der Thermodynamik, der besagt, dass die Entropie am absoluten Temperaturnullpunkt Null ist.

Ein ausführliche Diskussion des Begriffs der Entropie auf der Basis einer statistischen Betrachtung folgt in Kapitel 11.

## 10.3 Die thermodynamischen Potenziale

### 10.3.1 Prinzip der maximalen Entropie und minimalen Energie

Abgeschlossenen Systeme streben einen Gleichgewichtszustand an, der durch ein *Maximum der Entropie* gekennzeichnet ist. Wir werden später in Kapitel 11 sehen, dass dieser Zustand die meisten mikroskopischen Realisierungsmöglichkeiten besitzt und deshalb aus statistischen Gründen angestrebt wird. Diese Aussage ist ein Folge des 2. Hauptsatzes der Thermodynamik: Alle in einem abgeschlossenen System ablaufenden irreversiblen Prozesse vergrößern die Entropie bis ein Gleichgewichtszustand mit maximaler Entropie erreicht ist. Wir nennen diesen Sachverhalt das Prinzip der maximalen Entropie.

In der Mechanik und Elektrodynamik sind nichtabgeschlossene Systeme bestrebt, ihre Energie zu minimieren. Wir wissen, dass mechanische Systeme nach einem Minimum der potentiellen Energie streben. Allgemein können wir sagen, dass ein nichtabgeschlossenes System mit konstanter Entropie einen Zustand minimaler Energie anstrebt. Diesen Sachverhalt nennen wir das Prinzip der minimalen Energie.

Beide Prinzipien hängen über die Hauptsätze der Thermodynamik miteinander zusammen.

### 10.3.2 Innere Energie als Potenzial

Die *innere Energie*  $U$  eines Systems ist eine extensive Variable und beschreibt die gesamte Energie, die im System vorhanden ist. Sie ist in einem abgeschlossenen System eine zentrale Variable. Die innere Energie wird als Funktion der natürlichen extensiven Variablen Entropie  $S$ , Volumen  $V$  und Teilchenzahl  $N$  geschrieben. Kennen wir die Abhängigkeit der inneren Energie  $U(S, V, N, \dots)$  von den anderen Variablen, so ist die vollständige Kenntnis aller thermodynamischen Größen gewährleistet.

Die innere Energie eines Systems ist gegeben durch

$$U = TS - pV + \mu N + \dots \quad (10.3.1)$$

Sehr häufig wird die differentielle Form der inneren Energie

$$dU = TdS - pdV + \mu dN + \dots \quad (10.3.2)$$

verwendet. Wir sehen, dass wir die intensiven Variablen  $T$ ,  $p$  und  $\mu$  als Funktion der natürlichen extensiven Variablen schreiben können. Die intensiven Variablen sind durch partielle Ableitungen der inneren Energie nach einer extensiven Variablen gegeben, wobei die anderen extensiven Variablen konstant gehalten werden müssen:

$$T = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V, N, \dots} \quad (10.3.3)$$

$$-p = \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{S, N, \dots} \quad (10.3.4)$$

$$\mu = \left. \frac{\partial U}{\partial N} \right|_{S, V, \dots} \quad (10.3.5)$$

Aus (10.3.2) erkennen wir, dass die innere Energie für isochore ( $dV = 0$ ) adiabatische ( $dQ = TdS = 0$ ) Systeme ein Minimum hat:  $dU \geq 0$ .

### 10.3.3 Entropie als thermodynamisches Potenzial

Die *Entropie*  $S$  ist wie die innere Energie in einem abgeschlossenen System eine zentrale Variable. Sie beschreibt die Anzahl der möglichen Mikrozustände im System. Die differentielle Darstellung der Entropie lautet

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN + \dots \quad (10.3.6)$$

Kennen wir die Abhängigkeit  $S(U, V, N, \dots)$ , so ist wiederum die vollständige Kenntnis aller thermodynamischen Größen gewährleistet.

Die intensiven Variablen  $T$ ,  $p$  und  $\mu$  können wir wiederum durch partielle Ableitungen der Entropie nach einer extensiven Variablen angeben, wobei die anderen extensiven Variablen konstant gehalten werden müssen:

$$\frac{1}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_{V, N, \dots} \quad (10.3.7)$$

$$\frac{p}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{U, N, \dots} \quad (10.3.8)$$

$$-\frac{\mu}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_{U, V, \dots} \quad (10.3.9)$$

Die Entropie hat für isochore ( $dV = 0$ ) Systeme mit konstanter Energie ( $dU = 0$ ) ein Maximum:  $dS \leq 0$  für  $dV = \text{const}$  und  $U = \text{const}$ .

### 10.3.4 Die freie Energie oder das Helmholtz-Potenzial

Die *freie Energie* bzw. das *Helmholtz-Potenzial*  $F$  ist vor allem für die Beschreibung von Prozessen wichtig, die bei konstanter Temperatur ablaufen. Wir nennen solche Prozesse *isotherm*. Die freie Energie  $F$  ergibt sich aus der inneren Energie  $U$  durch Abziehen der des Produkts aus Temperatur und Entropie:

$$F = U - TS = -pV + \mu N \quad (10.3.10)$$

Für das totale Differential der freien Energie erhalten wir mit Hilfe von (10.3.2)

$$dF = dU - TdS - SdT = -SdT - pdV + \mu dN + \dots \quad (10.3.11)$$

Kennen wir die Abhängigkeit  $F(T, V, N, \dots)$ , so ist die vollständige Kenntnis aller thermodynamischen Größen gewährleistet. Die übrigen Variablen können über partielle Ableitung erhalten werden:

$$-S = \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_{V,N,\dots} \quad (10.3.12)$$

$$-p = \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{T,N,\dots} \quad (10.3.13)$$

$$\mu = \left. \frac{\partial F}{\partial N} \right|_{T,V,\dots} . \quad (10.3.14)$$

Bei isothermer Prozessführung ( $T = \text{const}$ ) stellt die Änderung der freien Energie,  $dF = -pdV$  die dem System bei reversibler Prozessführung entnommene bzw. zugeführte Arbeit dar. Isotherme Prozessführungen, bei denen das System zwar Wärme aber keine Arbeit mit der Umgebung austauschen kann, streben nach einem Minimum der freien Energie:  $dF \geq 0$ . Das heißt, dass das System für  $dF = 0 = dU - TdS + SdT = dU - TdS$ , gleichzeitig nach minimaler innerer Energie und maximaler Entropie strebt.

Wir wollen darauf hinweisen, dass isotherme Prozesse, die die innere Energie erhöhen (also nur unter Energieaufwand ablaufen), trotzdem spontan ablaufen können. Bei gegebener Temperatur muss der entsprechende Energiegewinn  $TdS$  größer sein als der Energieaufwand  $dU$ . Die Energie wird dabei dem Wärmebad entzogen.

### 10.3.5 Die Enthalpie

Die *Enthalpie*  $H$  ist vor allem für die Beschreibung von Prozessen wichtig, die bei konstantem Druck ablaufen. Wir nennen solche Prozesse *isobar*. Zum Beispiel laufen sehr viele chemische Prozesse unter konstantem Druck ab. Die Enthalpie ergibt sich aus der Summe der inneren Energie und dem Produkt aus  $pV$  aus Druck und Volumen, der so genannten Verdrängungsarbeit. Wir erhalten also

$$H = U + pV = TS + \mu N . \quad (10.3.15)$$

Das totale Differential der Enthalpie lautet:

$$dH = dU + pdV + Vdp = TdS + Vdp + \mu dN + \dots . \quad (10.3.16)$$

Die Enthalpie strebt für adiabatische ( $dQ = TdS = 0$ ) isobare ( $dp = 0$ ) Systeme nach einem Minimum:  $dH \geq 0$ .

Die Enthalpie wird als Funktion von  $S$ ,  $p$  und  $N$  geschrieben. Kennen wir die Abhängigkeit  $H(S, p, N, \dots)$ , so ist die vollständige Kenntnis aller thermodynamischen Größen gewährleistet. Die übrigen Variablen können wiederum über partielle Ableitung erhalten werden:

$$T = \left. \frac{\partial H}{\partial S} \right|_{p,N,\dots} \quad (10.3.17)$$

$$V = \left. \frac{\partial H}{\partial p} \right|_{S,N,\dots} \quad (10.3.18)$$

$$\mu = \left. \frac{\partial H}{\partial N} \right|_{S,p,\dots} . \quad (10.3.19)$$

Die Enthalpie ist besonders für isobare ( $dp = 0$ ) und adiabatische ( $dQ = 0$ ) Systeme ( $dH = 0$ ) zweckmäßig. Solche Systeme tauschen keine Wärme mit der Umgebung aus, können aber bei einer Expansion gegen einen konstanten äußeren Druck Volumenarbeit leisten ( $pdV \neq 0$ ). Aus  $dH = 0 = dU + pdV$  folgt, dass die Änderung  $dU$  der inneren Energie des Systems gerade der geleisteten Volumenarbeit  $pdV$  entspricht.

### Enthalpie und Phasenübergänge

Phasenübergänge laufen häufig bei konstantem Druck (isobar) und bei konstanter Temperatur (isotherm) ab (z.B. Schmelzen von Eis). Die Enthalpieänderung  $\Delta H = T\Delta S = \Delta Q$  der Substanz beim Phasenübergang ist dann gleich der latenten Wärme, die beim Phasenübergang aufgenommen bzw. abgegeben wird. Bei Schmelzen von Eis können wir z.B. schreiben:  $\Delta H_S = H_{\text{flüssig}} - H_{\text{fest}}$ . Wir nennen  $\Delta H_S$  die *Schmelzenthalpie* oder die beim Schmelzen aufgewendete Enthalpie.

### 10.3.6 Die freie Enthalpie oder das Gibbsche Potenzial

Die *freie Enthalpie*  $G$  wurde von **J. W. Gibbs** eingeführt (1875) und wird deshalb auch als *Gibbssches Potenzial* bezeichnet. Sie eignet sich besonders für die Beschreibung von Systemen bei vorgegebener Temperatur und vorgegebenem Druck. Sie ist gegeben durch

$$G = U - TS + pV = \mu N . \quad (10.3.20)$$

Die freie Enthalpie pro Teilchen stimmt also mit dem chemischen Potenzial überein. Diese Aussage gilt allerdings nur für ein System, das nur aus einer Teilchensorte besteht und bei dem die Teilchen keine weitere Energieformen (z.B. elektromagnetische Energie) mit der Umgebung austauschen können.

Das totale Differential der freien Enthalpie lautet mit Hilfe von (10.3.2):

$$dG = dU - TdS - SdT + pdV + Vdp = -SdT + Vdp + \mu dN + \dots . \quad (10.3.21)$$

Für ein isobar-isothermes System ( $dp = 0$ ,  $dT = 0$ ) besitzt die freie Enthalpie ein Minimum:  $dG \geq 0$ .

Die freie Enthalpie wird als Funktion von  $T$ ,  $p$  und  $N$  angegeben. Bei Kenntnis der Funktion  $G(T, p, N, \dots)$  ist die vollständige Kenntnis aller thermodynamischer Größen gegeben. Ist  $G(T, p, N)$  bekannt, erhalten wir die weiteren Größen durch partielle Differentiation:

$$-S = \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_{p, N, \dots} \quad (10.3.22)$$

$$V = \left. \frac{\partial G}{\partial p} \right|_{T, N, \dots} \quad (10.3.23)$$

$$\mu = \left. \frac{\partial G}{\partial N} \right|_{T, p, \dots} . \quad (10.3.24)$$

Wir sehen, dass die Änderung der freien Enthalpie gerade die vom System bei isothermer und isobarer Prozessführung umgesetzte Arbeit ist, und zwar ohne die gegen den konstanten äußeren Druck geleistete Volumenarbeit. In einem sich selbst überlassenen isothermen isobaren System laufen so lange irreversible Prozesse ab, bis die freie Enthalpie ein Minimum erreicht hat.

## Chemische Reaktionen

Die freie Enthalpie hat eine große Bedeutung bei langsam ablaufenden chemischen Reaktionen. Wir unterscheiden zwischen

- *exergonischen Reaktionen*, bei denen freie Enthalpie frei wird, und
- *endergonischen Reaktionen*, bei denen freie Enthalpie aufgebracht werden muss.

Bei einer chemischen Reaktion



bestimmt das *Massenwirkungsgesetz* das Umwandlungsverhältnis zwischen den Produkten und den Edukten, wobei

$$\frac{(x_{B_1})^{b_1} (x_{B_2})^{b_2} \dots}{(x_{A_1})^{a_1} (x_{A_2})^{a_2} \dots} = \exp\left(-\frac{\Delta G^0(p, T)}{k_B T}\right) = K(p, T) . \quad (10.3.26)$$

Die Differenz  $\Delta G^0(p, T)$  der freien Enthalpien ist hierbei eine für die Reaktion charakteristische Größe. Die so genannte *Gleichgewichtskonstante*  $K(p, T)$  wird durch  $\Delta G^0(p, T)$  bestimmt. Gleichung (10.3.26) zeigt, dass für  $K > 1$  die Konzentration der Produkte (rechte Seite von (10.3.25)), für  $K < 1$  diejenige der Edukte (linke Seite von (10.3.25)) überwiegt.

### 10.3.7 Die Maxwell-Relationen

Wir haben in den letzten Abschnitten die partiellen Ableitungen der verschiedenen thermodynamischen Potentiale angegeben. Die *Maxwell-Relationen* verknüpfen diese partiellen Ableitungen miteinander. Es gilt:

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_S &= - \left. \frac{\partial p}{\partial S} \right|_V & \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T &= \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V \\ \left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_S &= - \left. \frac{\partial V}{\partial S} \right|_p & - \left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_T &= \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p \end{aligned} \quad (10.3.27)$$

Hierbei haben wir nur Systeme mit konstanter Teilchenzahl betrachtet, wodurch sich die Anzahl der Relationen erheblich verkleinert. In einigen Fällen treten aber noch zusätzliche Zustandsvariable auf, wie z.B. ein Magnetfeld und ein magnetisches Dipolmoment. In diesem Fall kommen dann noch zusätzliche Relationen hinzu.

Eine einfache Merkhilfe, welche einen schnellen Überblick über die Potentiale und deren Variablen gibt und ein schnelles Ableiten der Maxwell-Relationen erlaubt, ist in Abb. 10.1 gezeigt. Die Merkhilfe ist speziell für den Fall konstanter Teilchenzahl und ohne weitere Zustandsvariablen ausgelegt. Die Ecken der Merkhilfe bilden die Variablen  $V, T, p, S$  und an den Kanten sind jeweils die Potentiale angegeben, die

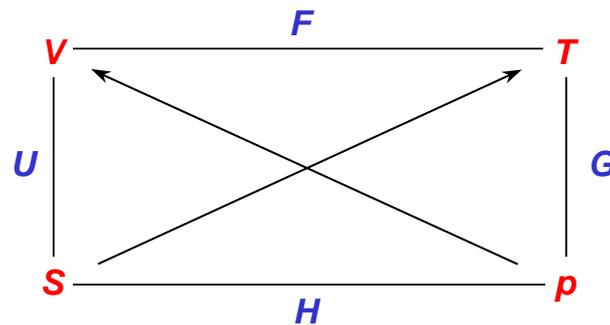


Abbildung 10.1: Thermodynamisches Viereck für  $N = \text{const}$  als Merkhilfe für die thermodynamischen Potentiale und deren Ableitungen.

von den zugehörigen Zustandsvariablen an den Ecken abhängen (Beispiel:  $F = F(V, T)$ ).<sup>1</sup> Die Ableitung eines Potentials nach einer Variable (Ecke) ist gerade durch die diagonal gegenüber liegende Variable gegeben. Die Pfeilrichtungen bestimmen das Vorzeichen (+: in Pfeilrichtung, -: gegen Pfeilrichtung).

### 10.3.8 Thermodynamische Stabilität

Wir haben in den vergangenen Abschnitten gesehen, dass Gleichgewichtszustände durch ein Maximum der Entropie bzw. durch ein Minimum in den verschiedenen thermodynamischen Potentials ausgedrückt sind. Wir wollen diesen Sachverhalt hier nochmals für verschiedene Zustände mit konstanter Teilchenzahl ( $N = \text{const}$ ) zusammenfassen:

abgeschlossene isochore Zustände:	$S = \text{max}$	
	$dS \leq 0$	(10.3.28)
isotherm-isobare Zustände:	$G = U + pV - TS = \text{min}$	
	$dG = Vdp - SdT \geq 0$	(10.3.29)
isotherm-isochore Systeme:	$F = U - TS = \text{min}$	
	$dF = -pdV - SdT \geq 0$	(10.3.30)
adiabatisch-isobare Systeme:	$H = U + pV = \text{min}$	
	$dH = Vdp + TdS \geq 0$	(10.3.31)
adiabatisch-isochore Systeme:	$U = TS - pV = \text{min}$	
	$dU = -pdV + TdS \geq 0$	(10.3.32)

Eine Übersicht über die Gleichgewichtsbedingungen ist in Tabelle 10.2 gegeben. Wenn sich ein System in einem stabilen Gleichgewicht befindet, dann müssen alle spontanen Änderungen der Systemparameter solche Prozesse hervorbringen, die das System zum Gleichgewicht zurückbringen, d.h. den spontanen Änderungen entgegenwirken.

<sup>1</sup>Merksatz für die Reihenfolge der Buchstaben entlang des Vierecks in Abb. 10.1: Viereck für thermodynamisch genutzte Potentiale hilft (bei) schnellem Umrechnen.

im System ist	isotherm	isobar	isochor	adiabatisch	abgeschlossen
Entropie $S$ maximal			$dV = 0$		$dU = 0$
innere Energie $U$ minimal			$dV = 0$	$\Delta Q = 0$	
freie Energie $F$ minimal	$dT = 0$		$dV = 0$		
Enthalpie $H$ minimal		$dp = 0$		$\Delta Q = 0$	
freie Enthalpie $G$ minimal	$dT = 0$	$dp = 0$			

Tabelle 10.2: Übersicht zu den Gleichgewichtsbedingungen verschiedener thermodynamischer Systeme.

## 10.4 Die kinetische Gastheorie

Wir fassen in diesem Abschnitt kurz die wesentlichen Ergebnisse der kinetischen Theorie eines idealen Gases zusammen, die wir bereits im Rahmen von Physik I diskutiert haben. Unter einem *idealen Gas* verstehen wir ein System aus identischen Gasteilchen, die sich wie Punktteilchen der klassischen Mechanik ohne jegliche Wechselwirkung verhalten. Das heißt, wir vernachlässigen die endliche Ausdehnung der Gasteilchen. Das Modell des idealen Gases stellt auch für reale Gase eine gute Näherung dar, wenn diese stark verdünnt sind.

Wir können jedem Gasteilchen eines idealen Gases einen Geschwindigkeitsvektor  $\mathbf{v}$  zuordnen. Im Gleichgewichtszustand ändert sich die *Geschwindigkeitsverteilung*  $F(v)$  der Gasteilchen nicht, wenn gleich sich die Geschwindigkeit eines einzelnen Gasteilchens natürlich ändern kann.

### 10.4.1 Druck und Temperatur

Mit Hilfe der kinetischen Gastheorie können wir die Zustandsvariablen Druck und Temperatur mit der Geschwindigkeit der Gasteilchen in Zusammenhang bringen. Wir können also eine mikroskopische Interpretation für die Größen Druck und Temperatur geben. Bewegen sich, wie in Abb. 10.2 gezeigt, Gasteilchen in einem geschlossenen Behälter, so treffen sie auf die Wände des Behälters und übertragen dadurch auf diese einen bestimmten mittleren Impuls pro Zeit- und Flächeneinheit, den wir als Druck interpretieren können. Der Zusammenhang zwischen Druck und der gesamten kinetischen Energie  $E_{\text{kin}}$  ist durch die *Hauptgleichung der Gastheorie* gegeben:

$$p \cdot V = \frac{2}{3} E_{\text{kin}} \quad (10.4.1)$$

Die mittlere kinetische Energie pro Gasteilchen,  $\epsilon_{\text{kin}}$ , ergibt sich aus der gesamten kinetischen Energie nach Teilen durch die Teilchenzahl  $N$ :

$$\epsilon_{\text{kin}} = \frac{E_{\text{kin}}}{N} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{m_{N,i} v_i^2}{2}. \quad (10.4.2)$$

Mit Hilfe der allgemeinen Gasgleichung,  $pV = Nk_B T$ , erhalten wir

$$E_{\text{kin}} = \frac{3}{2} N \cdot k_B \cdot T \quad (10.4.3)$$

$$\epsilon_{\text{kin}} = \frac{3}{2} k_B \cdot T. \quad (10.4.4)$$

Mit Hilfe von (10.4.3) können wir die *mittlere quadratische Geschwindigkeit*  $v_{\text{rms}}$  (rms = root mean square) als Wurzel aus dem Mittelwert  $\overline{v^2}$  der Geschwindigkeitsquadrate schreiben als

$$v_{\text{rms}} = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{2\epsilon_{\text{kin}}}{m_N}} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m_N}}. \quad (10.4.5)$$

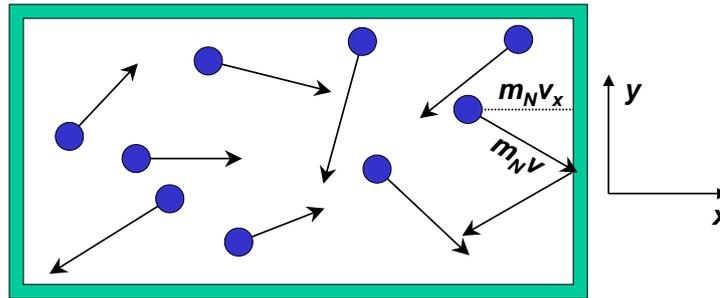


Abbildung 10.2: Schematische Darstellung zur Berechnung des Drucks auf eine Gefäßwand. Es wird nur die Impulskomponente senkrecht zur Gefäßwand berücksichtigt.

Hierbei ist  $m_N$  die Masse der Gasteilchen. Die Größe  $k_B/m_N = k_B N_A/m = R/m$ , wobei  $m$  die Gesamtmasse ist, wird auch als *spezifische Gaskonstante* bezeichnet. Wir sehen also, dass die Temperatur eines Gases mit der mittleren quadratischen Geschwindigkeit verknüpft ist.

Wir können auch die *mittlere Geschwindigkeit*  $\langle v \rangle$ , das arithmetische Mittel der Geschwindigkeitsbeträge, angeben. Die mittlere Geschwindigkeit hängt von der angenommenen Geschwindigkeitsverteilung ab, die wir weiter unten diskutieren werden.

## 10.4.2 Die Maxwell-Boltzmann-Verteilung

Die Geschwindigkeitsverteilung in einem idealen Gas wird im Detail in Abschnitt 12.5 diskutiert. Wir fassen hier nur die wesentlichen Ergebnisse zusammen. Die Geschwindigkeitsverteilung ist eine Verteilungsfunktion, die die relative Häufigkeit eines Geschwindigkeitsbetrages angibt. Die Wahrscheinlichkeit  $w(v_0)$ , eine Geschwindigkeit  $v$  im Geschwindigkeitsintervall  $[v_0, v_0 + dv]$  um  $v_0$  zu finden, ist gegeben durch

$$w(v_0) = \frac{N(v \leq v_0 \leq v + dv)}{N} = \int_{v_0}^{v_0+dv} F(\mathbf{v}) d^3v . \quad (10.4.6)$$

Hierbei ist  $F(\mathbf{v})$  die Geschwindigkeitsverteilung, deren Integral über alle Geschwindigkeiten eins ergeben muss:

$$\int_{v=0}^{v=\infty} F(\mathbf{v}) d^3v = 1 . \quad (10.4.7)$$

In Physik I wurde gezeigt, dass die Geschwindigkeitsverteilung eines idealen Gases durch die *Maxwell-Boltzmann-Verteilung* (zur Herleitung siehe Abschnitt 12.5)

$$F(\mathbf{v}) = 4\pi v^2 \left( \frac{m_N}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp\left( -\frac{\frac{1}{2} m_N v^2}{k_B T} \right) \quad (10.4.8)$$

gegeben ist. Hierbei resultiert der Term  $4\pi v^2$  aus der Annahme der Richtungsunabhängigkeit der Verteilungsfunktion, d.h.  $F(\mathbf{v}) \rightarrow F(v)$ .<sup>2</sup> Der Term  $(m/2\pi k_B T)^{3/2}$  resultiert aus der Normierung der Funktion. Wir sehen, dass die Geschwindigkeitsverteilung von der Temperatur und der Teilchenmasse abhängt. Mit zunehmender Temperatur und abnehmender Teilchenmasse wird die Geschwindigkeitsverteilung breiter und ihr Maximum verschiebt sich zu höheren Geschwindigkeitswerten.

Den Exponentialterm  $\exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) = \exp\left(-\frac{E_{\text{kin}}}{k_B T}\right)$  bezeichnet man als *Boltzmann-Faktor*. Wir werden in Kapitel 12 sehen, dass die für identische klassische (also unterscheidbare) Teilchen erhaltene Verteilungsfunktion für identische Quantenteilchen (also ununterscheidbare Teilchen) modifiziert werden muss.

### Wahrscheinlichste und durchschnittliche Geschwindigkeit

Die wahrscheinlichste Geschwindigkeit  $v_{\text{max}}$  ist durch das Maximum der Maxwell-Boltzmann-Verteilung gegeben. Die durchschnittliche Geschwindigkeit  $\langle v \rangle$  ist durch den Mittelwert der Geschwindigkeiten gegeben. Wir erhalten (siehe Abschnitt 12.5.1):

$$v_{\text{max}} = \sqrt{\frac{2k_B T}{m_N}} = \sqrt{\frac{2}{3}} v_{\text{rms}} \quad (10.4.9)$$

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m_N}} = \sqrt{\frac{8}{3\pi}} v_{\text{rms}} \quad (10.4.10)$$

Wir sehen, dass die durchschnittliche Geschwindigkeit  $\langle v \rangle$  zwischen der mittleren quadratischen Geschwindigkeit  $v_{\text{rms}}$  und der wahrscheinlichsten Geschwindigkeit  $v_{\text{max}}$  liegt.

### 10.4.3 Freiheitsgrade

Unter einem *Freiheitsgrad* eines Teilchens verstehen wir ganz allgemein die Beschreibung der Möglichkeiten, Energie aufzunehmen und in eine Form von Bewegung umzusetzen. Hierbei kann es sich um eine Translations-, Rotations- oder Schwingungsbewegung handeln. Die Anzahl der Freiheitsgrade bezeichnen wir mit der dimensionslosen Größe  $f$ , die die Anzahl der voneinander unabhängigen Bewegungsformen angibt.

Für einatomige Teilchen (z.B. alle Edelgase) gibt es nur 3 Freiheitsgrade für die Translationsbewegung entsprechend der Bewegung in  $x$ -,  $y$ - und  $z$ -Richtung. Für zweiatomige Teilchen (z.B.  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ) kommen zwei weitere Freiheitsgrade hinzu entsprechend der Rotation um die beiden Achsen, die senkrecht zur Verbindungslinie der beiden Atome liegen. Es liegen also insgesamt 5 Freiheitsgrade vor. Mehratomige Systeme (z.B.  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_4$ ) haben meist drei Rotationsachsen und somit insgesamt 6 Freiheitsgrade.

Die Schwingungsfreiheitsgrade werden in Gasen meist erst bei sehr hohen Temperaturen angeregt (vergleiche Kapitel 9), so dass die Schwingungsfreiheitsgrade oft vernachlässigt werden können. Bei Festkörpern ergeben die Translationsfreiheitsgrade ( $f = 3$ ) und die Schwingungsfreiheitsgrade um die Gitterplätze ( $f = 3$ ) insgesamt 6 Freiheitsgrade. Die Rotationsfreiheitsgrade fallen hier weg.

<sup>2</sup>In diesem Fall gilt  $\int F(\mathbf{v}) dv_x dv_y dv_z = \int F(v) dv_x dv_y dv_z = \int F(v) v^2 dv \sin \vartheta d\vartheta d\varphi = 4\pi \int F(v) v^2 dv$ .

#### 10.4.4 Der Gleichverteilungssatz

Der *Gleichverteilungssatz* oder das *Äquipartitionstheorem* schreibt allen Freiheitsgraden des Systems die gleiche Bedeutung hinsichtlich der Energieaufnahme zu. Das heißt, wird einem System Energie zugeführt, so verteilt sich diese statistisch gleichwertig auf die Freiheitsgrade. Jeder Freiheitsgrad besitzt deshalb im Mittel gleich viel Energie. Die mittlere Energie pro Freiheitsgrad beträgt (siehe Abschnitt 12.4.3)

$$\overline{E_{\text{kin}}} = \frac{f}{2} k_B T \quad (10.4.11)$$

Das bedeutet, dass einatomige Gase ( $f = 3$ ) eine mittlere kinetische Energie pro Teilchen von  $\overline{E_{\text{kin}}} = \frac{3}{2} k_B T$  besitzen, für zweiatomige Gase ( $f = 5$ ) gilt  $\overline{E_{\text{kin}}} = \frac{5}{2} k_B T$ , für drei- und mehratomige Moleküle  $\overline{E_{\text{kin}}} = 3 k_B T$ .

## 10.5 Energieformen, Zustandsänderungen und Hauptsätze

### 10.5.1 Energieformen

Die Gesamtenergie  $E$  eines Systems ist eine makroskopische Größe, die in der Thermodynamik eine ganz wichtige Rolle spielt. Die Gesamtenergie ist durch das Produkt der mittleren Energie eines Teilchens und der Teilchenzahl gegeben. Die Energie eines einzelnen Teilchens des Systems und die genaue Aufteilung der Gesamtenergie auf die einzelnen Teilchen spielt meist nur eine untergeordnete Rolle. Wir werden später sehen, dass die Gesamtenergie des Systems eine Erhaltungsgröße ist (1. Hauptsatz der Thermodynamik), das heißt, Energie kann weder erzeugt noch vernichtet werden, sondern lediglich von einem zu einem anderen System transportiert werden.

Energie kann in verschiedenen Formen vorliegen und der Energietransport kann auf unterschiedliche Art und Weise geschehen. Zum Beispiel wird beim Abbremsen eines bewegten Körper durch Reibung Wärme erzeugt, d.h. es wird mechanische Energie in Wärme umgewandelt. In einem Generator wird mechanische Arbeit in elektrische Energie umgewandelt. Für die Umwandlung einer Energieform in eine andere können wir einen *Wirkungsgrad*  $\eta$  definieren, der durch

$$\eta = \frac{\text{umgewandelte Energie}}{\text{insgesamt aufgewendete Energie}} \quad (10.5.1)$$

definiert ist. Der Wirkungsgrad kann maximal gleich eins werden (Energieerhaltung). Häufig ist der Wirkungsgrad aber wesentlich kleiner als eins. So wird z.B. in einem Verbrennungsmotor chemische Energie nur teilweise in mechanische Energie, der Rest in Wärme umgewandelt.

### Einheiten der Energie

Es werden folgende Energieeinheiten bevorzugt benutzt:

<b>Energieeinheit</b>	<b>bevorzugt verwendet für</b>
Newtonmeter, 1 Nm	mechanische Arbeit
Joule, 1 J	Wärme
Wattsekunde, 1 Ws	elektrische Energie

Für die Umrechnung der Energieeinheiten gilt:

$$1 \text{ Nm} = 1 \frac{\text{kg m}^2}{\text{s}^2} = 1 \text{ J} = 1 \text{ Ws} = 1 \text{ VAs} \quad (10.5.2)$$

Außerhalb der gesetzlich vorgeschriebenen SI-Norm werden häufig die Einheiten  $1 \text{ erg} = 10^{-7} \text{ J}$  und  $1 \text{ Kalorie} = 1 \text{ cal} = 4.187 \text{ J}$  verwendet. Ferner wird in der Atom- und Kernphysik häufig die Energieeinheit  $1 \text{ Elektronenvolt} = 1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$  verwendet.

**James Prescott Joule (1818 - 1889):**

**James Prescott Joule**, britischer Physiker, wurde 1818 am Weihnachtsabend in Salford bei Manchester geboren. Sein Vater war Besitzer einer Bierbrauerei. Joule konnte bis zum 15. Lebensjahr aufgrund eines angeborenen Rückenleidens nicht die Schule besuchen und wurde zusammen mit seinem älteren Bruder Benjamin von Privatlehrern unterrichtet. Als James sechzehn Jahre alt war, wurde er mit seinem Bruder Benjamin zum berühmten Naturforscher John Dalton (1766 - 1844) geschickt, dem Begründer der Atomtheorie. Dieser alte Herr war bettelarm und musste sich seinen Lebensunterhalt durch Privatstunden verdienen. Mit besonderer Liebe nahm er sich der beiden Söhne des reichen Bierbrauers an und brachte, ihnen die Grundzüge der Arithmetik, Algebra und Geometrie bei.

James Prescott Joule wurde durch seine Forschungsarbeiten zur Elektrizität und Thermodynamik berühmt. Im Verlauf seiner Untersuchungen zur Wärme, die in einem elektrischen Stromkreis erzeugt wird, formulierte er 1840 das Gesetz der elektrischen Erwärmung, das man heute das Joulesche Gesetz nennt. Nach diesem Gesetz ist die Wärmemenge, die ein elektrischer Strom in jeder Sekunde in einem Leiter erzeugt, dem Widerstand des Leiters und dem Quadrat des Stromes proportional.

Mit seinen Untersuchungen zur Umwandlung mechanischer Energie in Wärmeenergie konnte Joule das Gesetz von der Erhaltung der Energie experimentell bestätigen. Mit Hilfe vieler voneinander unabhängiger Methoden bestimmte Joule die numerische Beziehung zwischen Wärme und mechanischer Energie, das mechanische Wärmeäquivalent. Die Einheit der Energie, das so genannte Joule, wurde nach ihm benannt. Es entspricht einer Wattsekunde.

Gemeinsam mit dem Physiker William Thomson (später Lord Kelvin) fand Joule heraus, dass die Temperatur eines Gases bei einer Ausdehnung gegen einen Widerstand ohne äußere Arbeitsleistung sinkt. Dieses Phänomen, das als Joule-Thomson-Effekt bezeichnet wird, liegt den herkömmlichen Verfahren von Kühlung und der Funktionsweise klimatechnischer Anlagen zugrunde. In seinem letzten Lebensjahrzehnt wurde es still um den großen Gelehrten. Seine Lebenskraft war gebrochen, seine Gesundheit verschlechterte sich, oft litt er unter hartnäckigem Nasenbluten. Noch in seinem Sterbebett war er der irrümlichen Meinung, nichts wirklich Großartiges geleistet zu haben.

Nach langer Krankheit starb Joule am 11. Oktober 1889 in Sale bei London.

**Die Arbeit**

In der Thermodynamik entspricht *Arbeit* der mechanischen Form der Arbeit. Die an einem System *geleistete Arbeit* wird *positiv*, die einem System *entzogene Arbeit* wird *negativ* gerechnet. Die beim Übergang eines Systems vom Zustand 1 in den Zustand 2 geleistete mechanisch Arbeit ist gegeben durch

$$W_{12} = - \int_1^2 \mathbf{F} \cdot d\mathbf{s} , \quad (10.5.3)$$

das heißt durch das Integral des Skalarprodukts des Kraftvektors  $\mathbf{F}$  und des Wegelements  $d\mathbf{s}$  entlang dem Weg von Zustand 1 zu Zustand 2.

In Abb. 10.3 ist als Beispiel die bei einer Volumenänderung an einem System geleistete bzw. dem System entzogene Kompressionsarbeit gezeigt. Kompressionsarbeit wird geleistet, wenn gegen den inneren Druck das Volumen verkleinert wird. Dem System wird dagegen Kompressionsarbeit entzogen, wenn das Volumen sich aufgrund des inneren Drucks vergrößert. Da die Kraft pro Fläche dem Druck entspricht, können wir die Kompressionsarbeit schreiben als

$$W_{12} = - \int_1^2 \frac{\mathbf{F}}{A} \cdot A d\mathbf{s} = - \int_1^2 \mathbf{p} \cdot d\mathbf{V} , \quad (10.5.4)$$

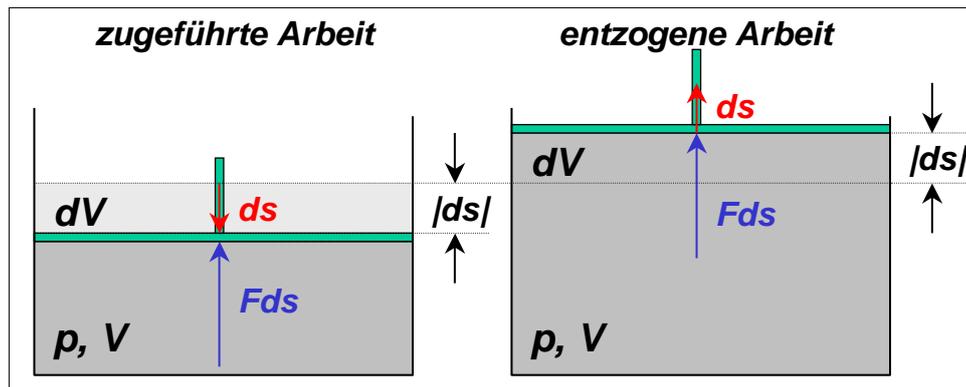


Abbildung 10.3: Zur Kompressionsarbeit: Die zu leistende Arbeit entspricht dem Produkt aus innerer Kraft  $\mathbf{F}$  und Wegelement  $ds$ , bzw. Druck  $p = \mathbf{F}/A$  und Volumenelement  $dV = A ds$ .

wobei der Vektor  $dV$  die Richtung von  $ds$  und die Länge  $A ds$  hat. Da bei einer Volumenverkleinerung  $dV$  antiparallel zu  $\mathbf{F}$  ist, erhalten wir bei einer Volumenverkleinerung aus (10.5.4) eine positive Arbeit, entsprechend unserer obigen Definition.

### Das chemische Potenzial

Das *chemische Potenzial*  $\mu$  beschreibt die Energiemenge bzw. Arbeit, die aufgewendet werden muss, um die Teilchenzahl eines Systems zu ändern, ohne dabei das System aus dem Gleichgewicht zu bringen. Es gilt

$$\mu = \frac{\text{zugeführte Arbeit}}{\text{Änderung der Teilchenzahl}} = \frac{\Delta W}{\Delta N} . \quad (10.5.5)$$

Die durch Zuführen von  $\Delta N$  weiteren Teilchen zum System erhaltene bzw. benötigte Arbeit ist damit gegeben durch

$$W = \mu \cdot \Delta N . \quad (10.5.6)$$

Beim Zuführen der Teilchen zum System muss Energie zugeführt bzw. es muss Arbeit geleistet werden, da die Teilchen nicht "kalt" in das System eingebracht werden können. Damit das System insgesamt im thermischen Gleichgewicht bleibt, muss den Teilchen die mittlere Energie der Teilchen im System mitgegeben werden.

### Die Wärme

*Wärme* ist eine spezielle Form der Energie, die mit der Temperaturzunahme eines Systems zusammenhängt. Eine Zufuhr von Wärme resultiert in einer Temperaturerhöhung. Der Wert der Temperaturerhöhung wird durch die *Wärmekapazität*  $C$  bestimmt.

Die Wärmemenge  $\Delta Q$  bezeichnet die bei einer Temperaturerhöhung  $\Delta T$  vom System aufgenommene Energie. Es gilt:

$$\Delta Q = C \Delta T \quad Q_{12} = \int_{T_1}^{T_2} C dT \quad dQ = C dT . \quad (10.5.7)$$

Die differentielle Darstellung gilt dabei natürlich nur dann, wenn keine weitere mechanische oder chemisch Arbeit aufgewendet wird. Ansonsten ist  $dQ$  kein totales Differential.

### 10.5.2 Energieumwandlung

Verschiedene Energieformen können ineinander umgewandelt werden. Zum Beispiel kann mit Hilfe eines Elektromotors mit elektrischer Energie ein Gewicht gehoben werden. Andererseits kann mit einem Generator aus mechanischer Arbeit elektrische Energie gewonnen werden. Prinzipiell spricht nichts dagegen, dass diese Umwandlungen vollständig verlaufen. Bei realen Energieumwandlungsprozessen treten aber immer Verluste auf. Das bedeutet aber nicht, dass bei dem Umwandlungsprozess Energie verloren geht, sondern dass ein Teil der Energie in eine andere als die gewünschte Energieform umgewandelt wird. Die Gesamtenergie des Systems ist eine Erhaltungsgröße. Wir werden noch im Detail diskutieren, dass Wärme nicht vollständig in mechanische oder elektrische Energie umgewandelt werden kann. Dies ist der Inhalt des 2. Hauptsatzes der Thermodynamik. Umgekehrt ist aber eine vollständige Umwandlung von mechanischer oder elektrischer Energie in Wärme möglich.

#### Umwandlung von äquivalenten Energien in Wärme

Wir können Wärme auf verschiedene Arten erzeugen. Es ist z.B. möglich, *mechanische* oder *elektrische Energie* durch Reibung in Wärme umzuwandeln. Bei der Umwandlung von elektrischer Energie in Wärme in einem ohmschen Widerstand kommt es z.B. zu Reibungsprozessen der Leitungselektronen. Bei der vollständigen Umwandlung von mechanischer oder elektrischer Energie in Wärme werden folgende Wärmemengen  $Q$  freigesetzt:

$$\text{elektrische Energie:} \quad Q = U \cdot I \cdot t = I^2 R t = \frac{U^2 t}{R} \quad (10.5.8)$$

$$\text{mechanische Energie:} \quad Q = \Delta E_{\text{kin}} + \Delta E_{\text{pot}} \quad . \quad (10.5.9)$$

Hierbei sind  $\Delta E_{\text{kin}}$  und  $\Delta E_{\text{pot}}$  die aufgewandte kinetische und potentielle Energie.

Eine wichtige Energieform ist die *Verbrennungsenergie*, die bei der Umwandlung von chemischer Energie in Wärme frei wird. Im Zusammenhang mit der Verbrennungsenergie verwendet man häufig den *spezifischen Heizwert*  $H = Q/m$  eines Stoffes, der die beim Verbrennungsprozess frei werdende Wärmemenge pro Masseneinheit angibt.

#### Umwandlung von Wärme in äquivalenten Energieformen

Wir haben bereits im Rahmen von Physik I gesehen, dass wir die Umwandlung von Wärmeenergie in andere Energieformen mit Hilfe von *Wärmemaschinen* vornehmen können. Das Grundprinzip solcher Maschinen besteht darin, verschiedene Arten von Zustandsänderungen in solcher Folge vorzunehmen, dass ein System in abwechselnder Folge mit einem heißen und kalten Temperaturbad in Berührung kommt,

Wärme dadurch vom heißen zum kalten Bad transportiert wird und dabei mechanische Arbeit verrichtet wird. Diese kann wiederum in andere Energieformen umgewandelt werden. Die Effektivität der Umwandlung wird mit dem *Wirkungsgrad*  $\eta$  beschrieben, der den Anteil der gewonnenen mechanischen Energie am gesamten Energieumsatz angibt. Der Wirkungsgrad für die Umwandlung von Wärmeenergie in mechanische Energie ist immer kleiner als eins.

Der Wirkungsgrad einer Wärmemaschine hängt stark von den Temperaturen  $T_h$  und  $T_k$  des heißen und kalten Wärmebades zusammen, zwischen denen der Wärmeaustausch stattfindet. Für den idealen Wirkungsgrad  $\eta_C$  gilt

$$\eta_C = 1 - \frac{\text{Temperatur des Kältereservoirs}}{\text{Temperatur des Wärmereservoirs}} = 1 - \frac{T_k}{T_h} < 1 . \quad (10.5.10)$$

Da  $T_k > 0$  lässt sich Wärmeenergie nicht vollständig in andere Energieformen umwandeln. Mechanische oder elektrische Energie lassen sich dagegen vollständig in Wärmeenergie umwandeln.

### 10.5.3 Die Wärmekapazität

Die *Wärmekapazität*  $C$  ist eine Materialeigenschaft eines Körper, die angibt, um welche Temperaturdifferenz  $\Delta T$  sich seine Temperatur bei Zufuhr einer Wärmemenge  $\Delta Q$  ändert:

$$C = \frac{\text{Wärmemenge}}{\text{Temperaturdifferenz}} = \frac{\Delta Q}{\Delta T} . \quad (10.5.11)$$

Häufig wird die Wärmekapazität auf die Stoffmenge  $n$  oder die Gesamtmasse  $m$  normiert. Wir erhalten dann die *molare* oder die *spezifische Wärmekapazität*:

$$c_{\text{mol}} = \frac{C}{n} \quad \text{molare Wärmekapazität} \quad (10.5.12)$$

$$c = \frac{C}{m} \quad \text{spezifische Wärmekapazität} . \quad (10.5.13)$$

Wegen  $m = n \cdot m_{\text{mol}}$ , wobei  $m_{\text{mol}}$  die Molmasse ist, können wir auch  $c = c_{\text{mol}}/m_{\text{mol}}$  schreiben.

### Spezifische Wärme eines idealen Gases

Die spezifische Wärmekapazität von Gasen können wir sowohl bei konstantem Volumen oder bei konstantem Druck messen (wobei letzteres experimentell wesentlich einfacher ist). Die bei konstantem Druck gemessene spezifische Wärmekapazität  $c_p$  ist dabei größer als die bei konstantem Volumen gemessene Wärmekapazität  $c_V$ . Der Grund dafür ist, dass die bei konstantem Druck zugeführte Wärmemenge nicht nur zur Temperaturerhöhung, sondern auch für die gegen den äußeren Druck zu leistende Volumenausdehnung  $\Delta V$  verbraucht wird. Es gilt deshalb:

**William Thomson Kelvin Lord of Largs (1824 - 1907):**

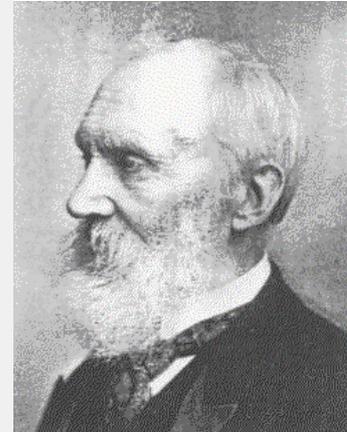
**William Thomson Kelvin Lord of Largs** wurde am 26.06.1824 in Belfast geboren. Nach dem Tod seiner Mutter im Jahr 1830 übernahm Thomsons Vater, ein Mathematikprofessor, seine Grundausbildung. Bereits mit elf Jahren besuchte er als "Wunderkind" die Universität in Glasgow, an der er das Mathematikstudium erfolgreich bewältigte. Naturwissenschaft studierte er in Cambridge im Jahre 1841.

1846 erhielt er einen Ruf als Professor an seine alte Universität in Glasgow. Mit seinem Freund George Stockes experimentierte er 1847 im Bereich der Hydrodynamik. Auf dem Gebiet der Thermodynamik entwickelte er das Werk von James Prescott Joule zur Wechselbeziehung zwischen Wärme und mechanischer Energie weiter. Im Jahre 1852 untersuchten die beiden Wissenschaftler gemeinsam ein Phänomen, das heute noch als Joule-Thomson-Effekt bekannt ist. 1848 veröffentlichte Thomson die erste größere Arbeit auf dem Gebiet der Thermodynamik, in der er eine absolute Skala für die Temperatur vorschlug. Die absolute Temperatur wird heute noch in Kelvin angegeben.

Von praktischer Bedeutung für die Telegraphie war seine Wirkung auf dem Gebiet der Elektrizität. Von 1857 bis 1858 und von 1865 bis 1866 war er als wissenschaftlicher Berater beim Verlegen der Telegraphenkabel am Atlantik angestellt. Wegen seiner besondere Verdienste beim Bau der transatlantischen Kabel für die Telefonverbindung wurde er 1899 zum Ritter geschlagen.

Er beschäftigte sich viel mit den Gezeiten. Seine bekannteste Arbeit ist wohl die Gezeitenrechenmaschine, die 1872 von ihm entwickelt und 1876 gebaut wurde. 1899 emeritierte er und zog sich auf sein Schloss in Netherhall zurück. 1890 wurde er zum Präsidenten der Londoner Royal Society gewählt und zwei Jahre später in den Adelsstand mit dem Titel Lord Kelvin of Largs gehoben.

Lord Kelvin starb am 17.12.1907 in Netherhall Largs. Er wurde in London neben dem Grab von Newton beigesetzt.



$$\Delta Q = c_p m \Delta T = c_v m \Delta T + p \Delta V . \quad (10.5.14)$$

Für ein ideales Gas gilt  $p \Delta V = n R \Delta T$ , womit wir  $c_p m \Delta T = c_v m \Delta T + n R \Delta T$  und damit

$$c_p - c_v = \frac{n}{m} R \quad (10.5.15)$$

mit der universellen Gaskonstante  $R = 8.314 \text{ J/K mol}$  erhalten. Für die Differenz der molaren Wärmekapazitäten erhalten wir  $c_{p,\text{mol}} - c_{v,\text{mol}} = R$ .

### 10.5.4 Zustandsänderungen

#### Reversible und irreversible Prozesse

Wir haben bereits definiert, dass wir unter einem Gleichgewichtszustand einen Zustand verstehen, den ein System nach langer Zeit von selbst einnimmt. Nach unserer allgemeinen Erfahrung laufen in einem abgeschlossenen System so lange Prozesse von selbst ab, bis der Gleichgewichtszustand erreicht ist. Das System geht von einem Nichtgleichgewichtszustand in einen Gleichgewichtszustand über. Unter einem *irreversiblen Prozess* verstehen wir nun einen solchen Prozess, der ein System von einem Nichtgleichgewichtszustand in einen Gleichgewichtszustand überführt. Irreversible Prozesse führen also über

Nichtgleichgewichtszustände. Aus unserer Erfahrung wissen wir, dass solche Prozesse nicht von selbst in umgekehrter Richtung ablaufen können. Ein typisches Beispiel ist das Zusammenbringen von zwei unterschiedlich warmen Körpern, die durch Wärmeaustausch ihre Temperatur angleichen bis ein Gleichgewichtszustand erreicht ist. In umgekehrter Richtung läuft dieser Prozess nicht von alleine ab, es handelt sich also um einen irreversiblen Prozess. Wir werden später in Abschnitt 11.5 für diesen Sachverhalt ein statistisches Argument angeben. Während der Übergang von einem Nichtgleichgewichts- in einen Gleichgewichtszustand sehr wahrscheinlich ist, ist der umgekehrte Vorgang sehr unwahrscheinlich und wird deshalb nicht beobachtet. Generell erhöhen irreversible Prozesse die mikroskopische Unordnung (Entropie) im System.

Prozesse die nur über Gleichgewichtszustände führen, nennen wir *reversible Prozesse*. Im Prinzip stellen reversible Prozesse eine Idealisierung dar, die es streng genommen gar nicht gibt. Befindet sich nämlich ein System im Gleichgewicht, so sind seine Zustandsvariablen zeitunabhängig und das System ändert sich makroskopisch nicht mehr. Reversible Prozesse lassen sich allerdings durch infinitesimale Änderungen der Zustandsvariablen simulieren, bei denen das Gleichgewicht quasi nicht gestört wird. Wenn diese Änderungen genügend langsam erfolgen, so hat das System genügend Zeit, immer wieder ins Gleichgewicht zu kommen. Die besondere Bedeutung reversibler Prozesse liegt darin begründet, dass wir in jedem Teilschritt eines Prozesses einen Gleichgewichtszustand mit wohldefinierten Werten der Zustandsvariablen vorliegen haben. Die gesamte Änderung von Zustandsgrößen können wir dann durch Integration über die infinitesimalen Änderungen erhalten. Bei irreversiblen Prozessen ist dies nicht möglich.

### Isothermer Prozess

Unter einem *isothermen Prozess* verstehen wir einen Prozess, bei dem die Temperatur  $T$  konstant bleibt. Dies können wir z.B. dadurch erreichen, dass wir das System an ein Wärmebad mit der Temperatur  $T$  ankoppeln.

Für ein ideales Gas gilt wegen  $pV = Nk_B T$  für isotherme Prozesse

$$p \cdot V = \text{const.} \quad (10.5.16)$$

Der Druck variiert also bei isothermer Kompression/Expansion proportional zu  $1/V$ . Dies ist uns als das *Gesetz von Boyle-Mariotte* bekannt.

Die Änderung der inneren Energie ist bei  $T = \text{const}$  gleich Null. Wir können schreiben:

$$\Delta U = C_V \Delta T = 0 \quad \Delta U = \Delta Q + \Delta W \quad \Delta Q = -\Delta W \quad (10.5.17)$$

Wir sehen, dass bei isothermen Prozessen die Wärmezufuhr gleich der Volumenarbeit des Gases ist.

Wir betrachten noch die bei einem isothermen Prozess geleistete Arbeit und die Änderung der Entropie. Die bei der Zustandsänderung vom Gas geleistete Arbeit ist bei  $T = \text{const}$

$$\begin{aligned}
 W_{12} &= - \int_1^2 p \cdot dV = - \int_1^2 \frac{pV}{V} \cdot dV \\
 &= p_1 V_1 \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right) = p_2 V_2 \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right) \\
 &= nRT \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right) .
 \end{aligned} \tag{10.5.18}$$

Unter Verwendung des Drucks erhalten wir mit  $pdV = -Vdp$

$$\begin{aligned}
 W_{12} &= \int_1^2 V dp = \int_1^2 \frac{pV}{p} \cdot dp \\
 &= p_1 V_1 \ln \left( \frac{p_1}{p_2} \right) = p_2 V_2 \ln \left( \frac{p_1}{p_2} \right) \\
 &= nRT \ln \left( \frac{p_1}{p_2} \right) .
 \end{aligned} \tag{10.5.19}$$

Die Entropieänderung ist gegeben durch

$$\begin{aligned}
 \Delta S &= \int_1^2 \frac{dQ}{T} = \int_1^2 \frac{dQ}{pV/nR} \frac{dT}{dT} \\
 &= \int_1^2 \frac{dQ}{dT} \frac{pdV + Vdp}{pV} = \int_1^2 \left( \frac{dQ}{dT} \right)_V \frac{dp}{p} + \int_1^2 \left( \frac{dQ}{dT} \right)_p \frac{dV}{V} \\
 &= C_V \ln \left( \frac{p_2}{p_1} \right) + C_p \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right) .
 \end{aligned} \tag{10.5.20}$$

### Isobarer Prozess

Unter einem *isobaren Prozess* verstehen wir einen Prozess, bei dem der Druck  $p$  konstant bleibt. Bleibt der Druck eines idealen Gases konstant, so nimmt mit zunehmender Temperatur das Volumen linear mit der Temperatur zu:

$$V = \frac{nR}{p} T . \tag{10.5.21}$$

Dieser lineare Zusammenhang zwischen Volumen und Temperatur ist uns als das *Gesetz von Gay-Lussac* bekannt. Im  $pV$ -Diagramm verlaufen isobare Prozesse in horizontaler Richtung (siehe Abb. 10.4).

Die bei der Volumenänderung geleistete Arbeit beträgt

$$W_{12} = - \int_1^2 p dV = p(V_1 - V_2) . \quad (10.5.22)$$

Die Entropieänderung beim isobaren Prozess ist durch

$$\begin{aligned} \Delta S &= \int_1^2 \frac{dQ}{T} = \int_1^2 \frac{dQ}{dT} \frac{dT}{T} = \int_1^2 \frac{dQ}{dT} \frac{dV}{V} \\ &= C_p \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right) = C_p \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right) . \end{aligned} \quad (10.5.23)$$

### Isochorer Prozess

Unter einem *isochoren Prozess* verstehen wir einen Prozess, bei dem das Volumen  $V$  konstant bleibt. Bleibt das Volumen eines idealen Gases konstant, so nimmt mit zunehmender Temperatur der Druck linear mit der Temperatur zu:

$$p = \frac{nR}{V} T . \quad (10.5.24)$$

Dieser lineare Zusammenhang zwischen Druck und Temperatur entspricht dem *Gesetz von Gay-Lussac*. Wegen  $V = \text{const}$  ist die Volumenänderungsarbeit beim isochoren Prozess gerade gleich null. Im  $pV$ -Diagramm verlaufen isochore Prozesse in vertikaler Richtung (siehe Abb. 10.4).

Die Wärmeänderung  $dQ = T dS$  entspricht bei einem isochoren Prozess wegen  $dU = T dS + p dV$  gerade der Änderung der inneren Energie:

$$Q_{12} = \int_1^2 dQ = \int_1^2 dU = \int_1^2 \left( \frac{dU}{dT} \right)_V dT = C_V (T_2 - T_1) . \quad (10.5.25)$$

Die Entropieänderung ist gegeben durch

$$\begin{aligned} \Delta S &= \int_1^2 \frac{dQ}{T} = \int_1^2 \frac{dQ}{dT} \frac{dT}{T} = \int_1^2 \frac{dQ}{dT} \frac{dp}{p} \\ &= C_V \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right) = C_V \ln \left( \frac{p_2}{p_1} \right) . \end{aligned} \quad (10.5.26)$$

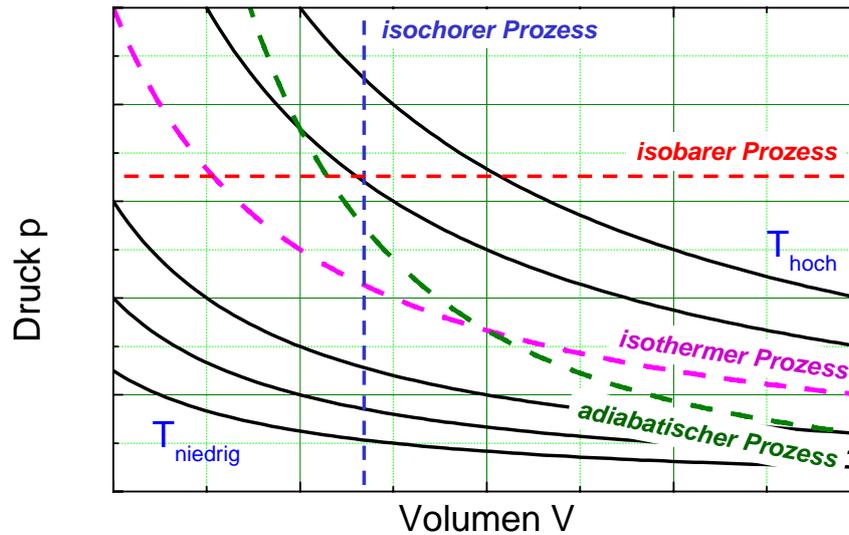


Abbildung 10.4: Zustandsänderungen: Die durchgezogenen Kurven zeigen isotherme Prozesse ( $T = \text{const.}$ ). Isobare Prozesse verlaufen in horizontaler, isochore in vertikaler Richtung. Adiabatische Prozesse verlaufen steiler als isotherme Prozesse.

### Adiabatischer isentropischer Prozess

Unter einem *adiabatischen isentropischen Prozess* verstehen wir einen Prozess, bei dem die Entropie  $S$  konstant bleibt und bei dem keine Wärme mit der Umgebung ausgetauscht wird. Im Allgemeinen sind die Begriffe adiabatisch und isentrop gleichbedeutend verwendbar. In manchen Fällen, z.B. der Entmagnetisierung von Kristallen, können allerdings adiabatische und isentropische Prozesse unterschiedlich verlaufen. Im  $pV$ -Diagramm verlaufen adiabatische Prozesse steiler als isotherme Prozesse (siehe Abb. 10.4) und folgen einem Verlauf  $pV^\kappa = \text{const}$  mit dem Adiabatenkoeffizienten  $\kappa > 1$ .

Bei einem adiabatischen isentropischen Prozess sind sowohl die Änderung der Wärme als auch die Änderung der Entropie gleich null:

$$\Delta Q = 0 \quad \Delta S = 0 \quad (10.5.27)$$

Die Volumenänderungsarbeit ist gleich der Änderung der inneren Energie

$$\begin{aligned} W_{12} &= - \int_1^2 p dV = - \int_1^2 dU - T dS = - \int_1^2 dU = \Delta U \\ W_{12} &= - \int_1^2 \frac{dU}{dT} dT = C_V (T_2 - T_1) \quad (10.5.28) \end{aligned}$$

### Polytroper Prozess

Unter einem *polytropen Prozess* verstehen wir einen Prozess, bei dem das Produkt  $pV^n$  konstant bleibt. Der Koeffizient  $n$  heißt Polytropenkoeffizient. Die bisherigen Prozesse können als Spezialfälle eines polytropen Prozesses aufgefasst werden: Isobarer Prozess:  $n = 0$ , isothermer Prozess:  $n = 1$ , adiabatischer Prozess:  $n = \kappa$ , isochorer Prozess:  $n \rightarrow \infty$ .

## 10.5.5 Die thermodynamischen Hauptsätze

Unter einem thermodynamischen Hauptsatz verstehen wir eine fundamentale Beziehung zwischen Zustandsgrößen, die erfahrungsgemäß für alle bekannten Systeme gilt.

### Der nullte Hauptsatz

Der nullte Hauptsatz drückt die allgemeine Erfahrung aus, dass Wärme zwar von einem System zu einem anderen fließen kann, der Wärmefluss aber nicht so vor sich geht, dass Wärme freiwillig von einem System tieferer Temperatur zu einem mit höherer Temperatur fließt. Allgemein können wir sagen, dass beim Zusammenfügen von zwei Systeme so lange Austauschprozesse stattfinden, bis sich die intensiven Größen (Druck, Temperatur, chemisches Potenzial) der beiden Systeme angeglichen haben. Bei der Annäherung an das thermische Gleichgewicht findet so lange ein Wärmeaustausch statt, bis die Temperaturen beider Systeme gleich sind. Im Gleichgewichtszustand ändern sich dann die makroskopischen Zustandsgrößen der Systeme nicht mehr.

Der nullte Hauptsatz beschreibt die Äquivalenz thermischer Systeme und wird üblicherweise wie folgt formuliert:

Nullter Hauptsatz:

1. Wärme fließt freiwillig nur zu einem Gegenstand niedriger Temperatur.
2. Befinden sich zwei Systeme im thermischen Gleichgewicht mit einem dritten System, so sind sie auch untereinander im thermischen Gleichgewicht und haben dieselbe Temperatur.

Auf dem nullten Hauptsatz beruht die Wirkungsweise eines Thermometers.

### Der erste Hauptsatz

Erhaltungsgrößen eines Systems sind solche Zustandsgrößen, die sich nicht ändern. Erhaltungsgrößen können deshalb zur Kennzeichnung eines makroskopischen Zustands verwendet werden. Die *Gesamtenergie*  $E$  eines abgeschlossenen Systems ist eine solche Erhaltungsgröße. Das Prinzip der Energieerhaltung ist in der Physik von fundamentaler Bedeutung. Alle Erfahrung bestätigt die Annahme, dass dieses Prinzip sowohl auf makroskopischer als auch auf mikroskopischer Ebene gültig ist.

Der erste Hauptsatz der Thermodynamik besagt, dass bei der Betrachtung von Energieänderungen eines Systems sowohl die vom System geleistete Arbeit als auch die mit der Umgebung ausgetauschte Wärmemenge berücksichtigt werden muss. Die Änderung der inneren Energie eines Systems ist dann bei einer beliebigen Zustandsänderung durch die Summe der mit der Umgebung ausgetauschten Arbeit  $\Delta W$  und Wärme  $\Delta Q$  gegeben:

Erster Hauptsatz:

$$\begin{aligned} \text{innere Energie} &= \text{Arbeit} + \text{Wärme} \\ \Delta U &= \Delta W + \Delta Q . \end{aligned}$$

Hierbei ist  $\Delta W < 0$  die vom System geleistete,  $\Delta W > 0$  die am System verrichtete Arbeit.

Diese Erkenntnis geht auf **Robert Mayer** (1814 - 1878) und **James Prescott Joule** (1818 - 1889) zurück, die mit präzisen Experimenten nachweisen konnten, dass Wärme eine spezielle Form der Energie ist.

Es gibt die folgenden äquivalenten Formulierungen des 1. Hauptsatzes:

**Robert Julius Mayer (1814 - 1878):**

**Robert Julius Mayer** wurde 1814 in Heilbronn geboren und studierte 1832-1837 in Tübingen Medizin. Er wurde 1840 Schiffsarzt auf einem Kauffahrtsschiff, dessen Route von Rotterdam aus nach Indonesien und zurück führte. Er stellte fest, dass unter tropischem Klima das Venenblut von Europäern eine dem arteriellen Blut ähnliche hellrote Färbung annimmt. Diese Beobachtung regte ihn dazu an, den Wärmehaushalt des menschlichen Organismus genauer zu untersuchen, und kam dabei zu dem Resultat: *“Wenn Bewegung abnimmt und aufhört, so bildet sich immer ein dem verschwindenden Kraft-(Bewegungs)Quantum genau entsprechendes Quantum von Kraft mit anderer Qualität, namentlich also Wärme”* (aus einem Brief vom 24.07.1841).

Dies ist eine Rohfassung dessen, was wir heute als Ersten Hauptsatz der Thermodynamik oder Energieerhaltungssatz bezeichnen. Die quantitative Fassung ist erstmalig in Mayers Aufsatz *Bemerkungen über die Kräfte der unbelebten Natur* veröffentlicht: *“Unter Anwendung der aufgestellten Sätze auf die Wärme- und Volumenverhältnisse der Gasarten findet man [...], dass dem Herabsinken eines Gewichtsteiles von einer Höhe von circa 365 m die Erwärmung eines gleichen Gewichtsteiles Wasser von 0°C auf 1°C entsprechen”* (erschienenen in J. Liebigs Annalen der Chemie und Pharmacie am 31.05.1842). Er gab allerdings nicht den Weg seiner Berechnung an. Diese Veröffentlichung blieb in der Fachwelt ganz ohne Widerhall und Würdigung.

1843 konnte James Prescott Joule auf der Grundlage von Überlegungen Michael Faradays ein Experiment vorführen, das ergab: Fällt eine Masse von 42,7 Kilogramm um zehn Meter, und wird diese Arbeit vollständig in Wärme umgewandelt, so erwärmt sich ein Liter Wasser um einen Grad. Das ist gleichbedeutend mit Mayers Resultat. Am 23.07.1847 hielt Herrmann Helmholtz vor der Physikalischen Gesellschaft in Berlin einen Vortrag *Über die Erhaltung der Kraft*, der ebensowenig einen Hinweis auf Mayer enthielt wie die zahlreichen Publikationen Joules. In Briefen an die Académie des Sciences in Paris reklamierte Mayer seine Priorität, fand aber kein Gehör. Gleichzeitig wurde von anderer Seite sein Lehrsatz als *“ein vollkommen unwissenschaftliches, allen klaren Ansichten über die Naturtätigkeit widersprechendes Paradoxon”* mit heftiger Polemik angegriffen. Er begann an starken Depressionen zu leiden. Am Morgen des 18.05.1850 sprang Mayer vor den Augen seiner Ehefrau zwei Stockwerke tief aus dem Fenster auf die Straße. Nachdem er sich physisch erholt hatte (er behielt jedoch zeitlebens eine Gehbehinderung), wurde er in eine Irrenanstalt eingewiesen. Im September 1853 erzwang er seine Entlassung aus der Anstalt. Mittlerweile feierte das Energieprinzip einen wahren Siegeszug durch die Physik. Der Begriff Energie wurde in den 1850er Jahren von William Thomson und William Rankine eingeführt. 1862 stellte John Tyndall (im Gegensatz zu den von Helmholtz erhobenen Ansprüchen) in einem Vortrag vor der Royal Institution in London richtig, dass unter den Entdeckern des Energieprinzips Mayer an erster Stelle steht.



Robert Mayer erhielt im Alter zahlreiche Auszeichnungen und Ehrenmitgliedschaften. Er starb 1878 als berühmter Mann.

**1. Die innere Energie eines Systems ist eine Zustandsfunktion.**

Dies bedeutet, dass der totale Energieinhalt eines Systems nach Einnehmen desselben Makrozustandes immer derselbe ist.

**2. Es gibt kein Perpetuum Mobile der ersten Art.**

Als Perpetuum Mobile der ersten Art bezeichnet man eine Maschine, die dauernd Energie erzeugt, ohne ihre Umgebung zu verändern.

**3. Die Änderung der inneren Energie bei einer beliebigen infinitesimalen Zustandsänderung ist ein totales Differential.**

Die Änderung der Energie hängt nur vom Anfangs- und Endzustand, nicht aber von dem genauen Weg zwischen beiden Zuständen ab.

### Der zweite Hauptsatz

Unsere Erfahrungen bestätigen, dass die Entropie im Gleichgewichtszustand eines Systems ein Maximum hat. Diese Erfahrungstatsache wird im 2. Hauptsatz zum Ausdruck gebracht:

#### Zweiter Hauptsatz:

Es gibt keine natürlichen Prozesse, in denen die Gesamtentropie abnimmt. Alle irreversiblen Prozesse in einem abgeschlossenen System sind mit einer Entropievergrößerung verbunden. Nach einer Zustandsänderung muss das System wieder ins Gleichgewicht laufen, wobei die Entropie zunimmt.

reversible Prozesse:  $dS = 0$

irreversible Prozesse:  $dS > 0$  .

Es gibt die folgenden äquivalenten Formulierungen des 2. Hauptsatzes:

**1. Es gibt kein Perpetuum Mobile der zweiten Art.**

Unter einem Perpetuum Mobile zweiter Art verstehen wir eine Maschine, die nichts anderes tut als unter Abkühlung eines Wärmereservoirs Arbeit zu leisten. Mit einer solchen Maschine könnten wir Wärme vollständig in Arbeit umwandeln. Dies ist nicht möglich. Wir brauchen immer ein zweites Reservoir, das wir aufheizen.

**2. Wärme kann nicht vollständig in mechanische Arbeit umgewandelt werden.**

**3. Jedes abgeschlossene makroskopische System strebt seinen wahrscheinlichsten Zustand an.**

Dies ist die statistische Begründung für die Maximierung der Entropie. Der wahrscheinlichste Zustand besitzt die meisten mikroskopischen Realisierungsmöglichkeiten, also die größte Entropie (Unordnung).

### Der dritte Hauptsatz

Der dritte Hauptsatz macht eine Aussage über die Entropie am absoluten Temperatur-Nullpunkt:

#### Dritter Hauptsatz:

Für  $T \rightarrow 0$  geht auch die Entropie gegen 0:

$$S \rightarrow 0 \quad \text{für} \quad T \rightarrow 0 \text{ .}$$

Es gibt die folgenden äquivalenten Formulierungen des 3. Hauptsatzes:

**1. Die spezifische Wärmekapazität aller Stoffe verschwindet am absoluten Nullpunkt:  $C \rightarrow 0$  für  $T \rightarrow 0$ .**

**2. Der absolute Temperatur-Nullpunkt ist experimentell nicht zu erreichen.**



# Kapitel 11

## Statistische Beschreibung

Wir haben in Teil I Atome und Moleküle als isolierte quantenmechanische Systeme betrachtet. Den physikalischen Zustand solcher Systeme konnten wir durch eine Lösung der stationären Schrödinger-Gleichung beschreiben.<sup>1</sup> Die Beschreibung ist in diesem quantenmechanischen Sinne statistischer Natur. Allerdings ist unsere Kenntnis des Systems durch Angabe des Zustandsvektors, zumindest nach der derzeit akzeptierten Interpretation der Quantenmechanik, komplett. Die Schrödinger-Gleichung erlaubt es, die weitere Entwicklung des Systems deterministisch vorauszusagen.

Es ist mit modernen experimentellen Methoden (z.B. mit Atomfallen) durchaus möglich, einzelne Atome oder Moleküle zu untersuchen. Selbst in diesen Fällen ist das Atom aber nicht isoliert, sondern über das Strahlungsfeld an die Umgebung angekoppelt. Im Allgemeinen haben wir es mit komplexeren Systemen wie Gasen, Flüssigkeiten und Festkörpern zu tun, deren makroskopische Eigenschaften wir aus den atomaren Zuständen ableiten wollen. Wenn wir eine große Zahl von Atomen oder Molekülen betrachten (z.B.  $N_A = 6.02 \times 10^{23}$  Atome in einem Mol eines Gases), wird die Angabe des quantenmechanischen Zustandsvektors sehr schnell unpraktikabel und durch die angesprochene Ankopplung an äußere, fluktuierende Felder sogar prinzipiell unmöglich. Wir hatten dies schon bei der Diskussion der spontanen Emission festgestellt. Jedes Atom, welches sich in einem "stationären", angeregten Zustand befindet, wird auf Grund der Vakuumfluktuationen früher oder später in den Grundzustand zurückkehren. Wir müssen deshalb einen Formalismus erarbeiten, der es uns erlaubt, *ein makroskopisches System vieler Teilchen ohne Kenntnis der mikroskopischen Details zu beschreiben*. Dabei wird der Besetzungswahrscheinlichkeit der quantenmechanischen Zustände eine zentrale Rolle zukommen.<sup>2</sup>

Historisch betrachtet haben zwei Arbeiten die Entwicklung der Physik der Wärme wesentlich beeinflusst. Im Jahr 1901 schrieb **Max Planck**<sup>3</sup> seinen bedeutenden Artikel zur Energieverteilung bei der Wärmestrahlung eines schwarzen Strahlers. Sein Artikel führte zur Theorie der Quanten, woraus sich die Quantenmechanik entwickelte. Im selben Jahr schrieb **J. W. Gibbs** eine Abhandlung mit dem Titel *Elementary Principles in Statistical Mechanics*.<sup>4</sup> Diese Abhandlung bildete das Fundament der statistischen Beschreibung der Thermodynamik auf der Basis der klassischen Physik. Heute wissen wir, dass wir bei der Beschreibung der Physik der Wärme besser vom quantenmechanischen Standpunkt ausgehen, als von dem der klassischen Physik, der Gibbs zur Verfügung stand. Übertragen wir die Gibbsschen

---

<sup>1</sup>Dabei handelt es sich im Allgemeinen um Mehrteilchensysteme. So bezieht sich die quantenmechanische Wellenfunktion im Falle der Mehrelektronenatome auf die Gesamtheit der Elektronen. Sie gibt die Wahrscheinlichkeit an, ein Elektronen am Ort  $\mathbf{r}_1$  und ein weiteres am Ort  $\mathbf{r}_2$  zu finden.

<sup>2</sup>Die mathematischen Ausdrücke für die Besetzungswahrscheinlichkeiten werden wir über eine kurze Einführung in die statistische Quantenmechanik explizit herleiten. Dabei muss allerdings die Diskussion in weiten Teilen oberflächlich bleiben. Eine ausführliche Diskussion folgt dann später in den Theorievorlesungen zur statistischen Physik.

<sup>3</sup>**M. Planck**, *Annalen der Physik* **4**, 553 (1901).

<sup>4</sup>**J. W. Gibbs**, *Elementary principles in statistical mechanics developed with especial reference to the rational formulation of thermodynamics*, Yale University Press (1902).

Annahmen in die Sprache der Quantenmechanik, so erhalten wir eine klare und einfache Darstellung der physikalischen Grundlagen der Thermodynamik und der statistischen Mechanik. Bei der Übertragung nutzen wir im Wesentlichen nur eine einzige Vorstellung der Quantenmechanik aus, nämlich die eines *stationären Zustandes*<sup>5</sup> eines Systems von Teilchen. Wir werden sehen, dass, wenn es uns möglich ist, die stationären Zustände, in denen sich ein System befinden kann, zu zählen, wir die Entropie des Systems kennen, da die Entropie der Logarithmus der Anzahl der möglichen Zustände ist. Aus der Entropie erhalten wir dann die Temperatur, den Druck, das chemische Potenzial, das magnetische Moment und andere thermodynamische Größen. Wir sehen also, dass das Hauptproblem, mit dem wir konfrontiert werden, darin besteht, die stationären Zustände abzuzählen. Um es mit den Worten von **David L. Goodstein**<sup>6</sup> zu formulieren *“The job of statistical mechanics is basically to count — or, more realistically, to find ways to avoid counting — the number of equally probable ways in which a system may divide up its energy.”*

Der Ausgangspunkt der statistischen Physik war sicherlich die kinetische Gastheorie. Sie beschäftigt sich mit der Berechnung von Mittelwerten (z.B für das Geschwindigkeitsquadrat  $\langle v^2 \rangle$ ) und deren Schwankungen sowie mit der Vorhersage des Gleichgewichtszustandes. Mit Hilfe der kinetischen Gastheorie fanden die Aussagen der phänomenologischen Thermodynamik eine mikroskopische Bestätigung. Heute reicht die Bedeutung der statistischen Physik weit über die Wärmelehre hinaus. Sie erstreckt sich von der Analyse der Finanzmärkte bis zur Bereitstellung neuer Berechnungsmethoden für komplizierte mathematische Probleme. Als Beispiele seien hier die Renormierungsgruppenanalyse und die Monte-Carlo-Methoden genannt.

Mit der Weiterentwicklung der Computer ist es heute möglich, mit Hilfe der so genannten Quanten-Monte-Carlo Methode System von einigen hundert Atomen numerisch zu behandeln. Solche Computersimulationen ergeben wichtige Erkenntnisse zum Beispiel im Bereich der Molekulardynamik. Es wäre aber völlig falsch zu glauben, dass durch eine ständige Leistungssteigerung der Computer irgendwann eine statistische Beschreibung makroskopischer Systeme überflüssig würde. Dagegen spricht einerseits die enorm große Zahl von Freiheitsgraden (etwa  $10^{23}$  für ein Mol eines Gases). Andererseits würde eine genaue Verfolgung aller Freiheitsgrade eines makroskopischen Systems gar nicht interessieren, da wir meist nur für wenige Mittelwerte und Korrelationen, also statistische Größen interessieren. Die Stärke der statistischen Physik liegt gerade darin, Verfahren anzugeben, mit denen die interessierenden statistischen Größen bestimmt werden können. Eine detaillierte mikroskopische Beschreibung eines makroskopischen Systems kommt aus mehreren Gründen nicht in Frage. Erstens ist es praktisch unmöglich, die Bewegungsgleichungen (klassische Mechanik) oder die Schrödinger-Gleichung (Quantenmechanik) für alle Atome eines makroskopischen Systems zu lösen. Zweitens ist es unmöglich, experimentell die zur Festlegung der möglichen Lösungen notwendigen Anfangsbedingungen aller Atome zu ermitteln. Bei quantenmechanischen Systemen ist dies aufgrund der Unschärferelation prinzipiell unmöglich.

Die Systeme, die wir im Folgenden betrachten werden, sind Systeme aus sehr vielen Teilchen. Jeder stationäre Quantenzustand hat eine bestimmte Energie, aber es kann auch vorkommen, dass verschiedene Zustände gleiche oder fast gleiche Energien besitzen. Wir werden deshalb den Begriff der *Entartung eines Energieniveaus* benutzen (vergleiche hierzu (1.3.17) in Abschnitt 1.3.1 und Kapitel 3), der angibt, wie viele Quantenzustände einer bestimmten Energie oder in einem sehr engen Energieintervall vorliegen. In der Praxis hängt die Definition der Entartung eines Energieniveaus von der experimentell zur Verfügung stehenden Auflösung ab. Da die Quantenzustände, die wir im Folgenden betrachten wollen, alle stationär sein sollen, lassen wird die das Wort stationär künftig einfach weg.

Wir werden sehen, dass bei der Beschreibung eines makroskopischen Systems vieler Teilchen ohne Kenntnis seiner mikroskopischen Details der Besetzungswahrscheinlichkeit der quantenmechanischen

<sup>5</sup>Wir haben in Teil I gelernt, dass die Vorstellung eines stationären Zustands ursprünglich von **Niels Bohr** stammt. Ein stationärer Zustand zeichnet sich dadurch aus, dass die Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen in einem bestimmten Volumenelement zu finden, zeitlich konstant ist.

<sup>6</sup>**D. L. Goodstein**, *States of Matter*, Dover Publications, Inc., New York (1985).

Zustände eine zentrale Rolle zukommt. Um die Besetzungswahrscheinlichkeiten zu bestimmen, bedarf es statistischer Werkzeuge. Insbesondere müssen wir die Begriffe Entropie und Temperatur einführen. Dies geschieht am besten an Hand einfacher Modellsysteme. Wir wollen im Folgenden die grundlegenden Konzepte der statistischen Physik an Hand eines Spinmodellsystems erarbeiten.<sup>7</sup>

---

<sup>7</sup>siehe hierzu auch Ch. Kittel und H. Krömer: *Physik der Wärme*, Oldenbourg Verlag München (1999).

## 11.1 Grundbegriffe der Statistik

### 11.1.1 Wahrscheinlichkeiten

#### Beispiel: Spielwürfel

Wir betrachten  $N$  Würfel, die gleichzeitig geworfen werden sollen. Dann kann die Augenzahl  $m$  zwischen  $N$  und  $6N$  liegen, wobei die Augenzahlen  $N$  und  $6N$  genau einmal realisiert werden können. Alle dazwischen liegenden Augenzahlen  $m$  können dagegen wegen der größeren Kombinationsmöglichkeiten häufiger vorkommen. Da die Summe aller Wahrscheinlichkeiten  $p(m)$  eine Augenzahl  $m$  zu erzielen

$$\sum_{m=N}^{6N} p(m) = 1 \quad (11.1.1)$$

sein muss, muss für die Wahrscheinlichkeit

$$p(m) = \frac{g(m)}{\sum_{m=N}^{6N} g(m)} \quad (11.1.2)$$

gelten. Hierbei ist  $g(m)$  die Anzahl der Kombinationsmöglichkeiten für die Realisierung der Augenzahl  $m$ .

Als einfaches Beispiel betrachten wir nur zwei Würfel ( $N = 2$ ) (siehe Abb. 11.1). In diesem Fall ist

$$\sum_{m=2}^{12} g(m) = 36$$

und damit z.B.

$$\begin{aligned} p(2) &= 1/36, & p(3) &= 2/36, & p(4) &= 3/36, & p(5) &= 4/36, \\ p(6) &= 5/36, & p(7) &= 6/36, & p(8) &= 5/36, \dots \end{aligned}$$

#### Beispiel: Wappen und Zahl

Wir können uns auch fragen, wie groß die Wahrscheinlichkeit  $p(+)$  und  $p(-)$  für das Auftreten von *Zahl* und *Wappen* beim Wurf einer Münze ist. Dazu können wir ein System von  $N$  Münzen nach dem Wurf betrachten und einfach die Zahl der Münzen mit Zahl bzw. Wappen nach oben abzählen. Solange  $N$  recht klein ist, werden die beobachteten Schwankungen um den erwarteten Wert  $p(+)=p(-)=1/2$  recht groß sein. Nur wenn wir  $N$  sehr groß machen, bekommen wir ein Ergebnis, dass kaum noch vom statistisch erwarteten Wert  $1/2$  abweicht. Dies zeigt den Vorteil statistischer Betrachtungen. Mit diesen können wir den Wert  $p(+)=p(-)=1/2$  ableiten, ohne ein sehr großes System von sehr vielen Münzen betrachten zu müssen, für deren Abzählung wir eventuell Stunden oder gar Tage benötigen würden.

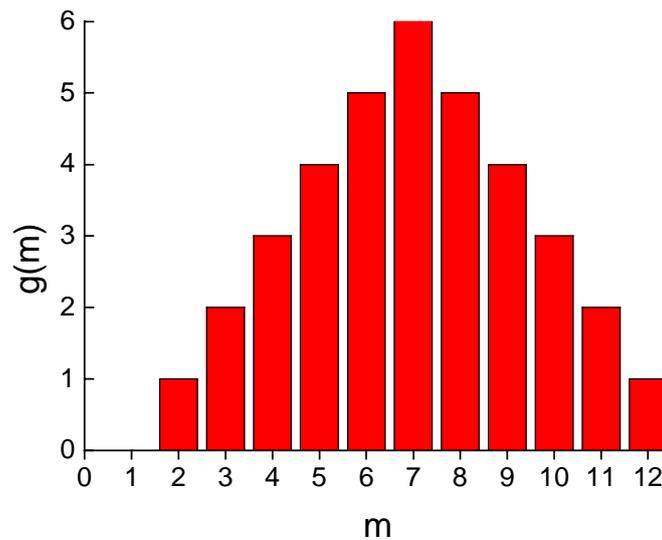


Abbildung 11.1: Anzahl der Kombinationsmöglichkeiten  $g(m)$  zur Realisierung der Augenzahl  $m$  beim Wurf mit zwei Würfeln.

### Beispiel: $N$ Teilchen in $N$ Zellen

Wir betrachten als nächstes  $N$  unterscheidbare Teilchen, die auf  $N$  Zellen verteilt werden sollen, so dass jede Zelle genau ein Teilchen enthält. Es gibt dafür genau

$$g = N! \quad (11.1.3)$$

Möglichkeiten, wobei  $N$ -Fakultät durch

$$N! = \prod_{i=1}^N i$$

definiert ist. Für große  $N$  ist  $N!$  eine unhandlich große Zahl und wir können zu ihrer Berechnung die *Stirlingsche Näherungsformel*<sup>8</sup>

$$\ln N! = \sum_{i=1}^N \ln i \simeq \int_1^N \ln x \, dx \simeq N \ln N - N \quad (11.1.4)$$

verwenden. Zahlenbeispiel: Für  $N = N_A = 6.23 \times 10^{23}$  gilt z.B.  $\ln N \simeq 55$  und damit  $\ln N! \simeq N \ln N$  oder  $N! \simeq N^N$ .

<sup>8</sup> Diese Näherungsformel wird in den meisten mathematischen Formelsammlungen bzw. in den meisten Büchern über höhere Mathematik abgeleitet.

Sind von  $N$  Teilchen  $p$  ununterscheidbar, so gibt es nur

$$g = \frac{N!}{p!} \quad (11.1.5)$$

Möglichkeiten, die Teilchen auf die  $N$  Zellen zu verteilen.

### 11.1.2 Mittelwert, Mittelwert der Abweichung, Schwankung

Wollen wir man die mittlere Augenzahl nach  $N$ -maligem Würfeln oder bei einmaligem Würfeln mit  $N$  Würfeln ermitteln, so summieren wir einfach die gewürfelte Augenzahlen auf und teilen sie durch die Zahl  $N$  der Würfelvorgänge oder Würfel. Übertragen wir diese Vorgehensweise für die Mittelwertbildung auf eine System von mikroskopischen Teilchen, so hilft uns diese Definition des Mittelwerts oft nicht weiter. Wollen wir z.B. den Mittelwert der Geschwindigkeit bestimmen, so scheitert dies daran, dass wir die einzelnen Geschwindigkeiten der Teilchen gar nicht kennen. Es ist deshalb zweckmäßiger, den Mittelwert  $\langle A \rangle$  einer Größe  $A$  über die Wahrscheinlichkeiten  $p(m)$  zu berechnen. Dabei ist  $p(m)$  als die Wahrscheinlichkeit definiert, einen Wert  $A(m)$  der Größe  $A$  zu finden. Auf unser Beispiel mit dem Würfel übertragen bedeutet also z.B.  $p(5)$  die Wahrscheinlichkeit dafür, die Augenzahl 5 zu würfeln.

Wir überlegen uns nun, welchen Mittelwert  $\langle A \rangle$  wir erhalten, wenn wir sehr oft messen und den *Mittelwert* bilden. Wir erhalten

$$\langle A \rangle = \frac{\sum_{m=1}^M A(m)p(m)}{\sum_{m=1}^M p(m)} = \sum_{m=1}^M A(m)p(m) , \quad (11.1.6)$$

da  $\sum_{m=1}^M p(m) = 1$ . Hierbei ist auf den Würfel bezogen  $M = 6$  die Zahl der möglichen Werte von  $A$ . Wir summieren jetzt also nicht mehr über eine große Zahl von Einzelmessungen auf (z.B. von Würfelvorgängen), sondern nur noch über alle möglichen Messergebnisse (z.B. über die möglichen Augenzahlen), wobei wir mit deren Wahrscheinlichkeiten wichten müssen.

Liegt eine kontinuierliche Verteilung von Messwerten vor, so müssen wir die Summation in (11.1.6) durch eine Integration ersetzen und erhalten

$$\langle A \rangle = \int A(m)p(m) dm . \quad (11.1.7)$$

Hierbei ist jetzt  $p(m)$  eine *Wahrscheinlichkeitsdichte* oder *Verteilungsdichte*, für die

$$\int p(m) dm = 1 \quad (11.1.8)$$

gilt. Die Verteilungsdichte kann z.B. eine Geschwindigkeitsverteilung sein. In diesem Fall muss dann über alle Geschwindigkeiten integriert werden.

Wir wollen anhand unseres einfachen Beispiels noch zwei weitere wichtige statistische Größen in Erinnerung rufen, die aus der Fehlerrechnung bekannt sind. Als erstes betrachten wir den Mittelwert der Abweichungen

$$\begin{aligned}\langle A - \langle A \rangle \rangle &= \sum_m p(m)(A(m) - \langle A \rangle) = \sum_m p(m)A(m) - \langle A \rangle \sum_m p(m) \\ &= \langle A \rangle - \langle A \rangle = 0 .\end{aligned}\tag{11.1.9}$$

Der Mittelwert der Abweichungen verschwindet, weil positive und negative Abweichungen sich aufheben.

Wir wollen weiter die Schwankung betrachten. Darunter verstehen wir die Wurzel aus der mittleren quadratischen Abweichung:

$$\Delta A = \sqrt{\langle (A - \langle A \rangle)^2 \rangle} = \sqrt{\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2} .\tag{11.1.10}$$

Sie verschwindet nicht, da die quadratische Abweichung stets positiv ist:

$$\begin{aligned}(\Delta A)^2 &= \sum_m P(m)(A(m) - \langle A \rangle)^2 = \sum_m P(m)A^2(m) - 2\langle A \rangle \sum_m P(m)A(m) + \langle A \rangle^2 \sum_m P(m) \\ &= \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2 .\end{aligned}\tag{11.1.11}$$

Aus der Überlegung  $(\Delta A)^2 > 0$  folgt eine wichtige Aussage der Statistik:

$$\langle A^2 \rangle \geq \langle A \rangle^2 .\tag{11.1.12}$$

Für das Würfelspiel erhalten wir  $\langle A \rangle^2 \simeq 15$  und  $\Delta A \simeq 1.7$ .

## 11.2 Phasenraum und Verteilungen

### 11.2.1 Mikro- und Makrozustände

Wir betrachten als Beispiel ein ideales Gas, welches ein abgeschlossenes System darstellen soll. Seinen *Makrozustand* können wir durch Angabe der Zustandsgrößen (z.B.  $V, T, p$ ) festlegen. Das System lässt sich aber auch beschreiben, indem wir die  $6N$  Orts- und Impulskoordinaten aller im System vorhandenen Teilchen zu jedem Zeitpunkt angeben. Diese definieren den *Mikrozustand* des Systems.

Wenn sich das System im thermischen Gleichgewicht befindet, so ändert sich sein Makrozustand zeitlich nicht. Trotzdem wird sich infolge der statistischen Teilchenbewegung der Mikrozustand des Systems ständig ändern. Dabei müssen allerdings bestimmte Randbedingungen erfüllt werden. Es muss gelten:

- die innere Energie  $U = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N p_i^2$  bleibt konstant,
- die Teilchenzahl  $N$  bleibt konstant und
- alle Ortskoordinaten liegen innerhalb des Volumens  $V$ .

Für reale Systeme ist  $N$  meist eine sehr große Zahl. Dann gehören zu einem einzigen Makrozustand offensichtlich sehr viele Mikrozustände.

### 11.2.2 Der Phasenraum

Um die große Zahl der Mikrozustände übersichtlicher behandeln zu können, führen wir den Phasenraum ein. Darunter verstehen wir z.B. für ein freies Teilchen allgemein einen 6-dimensionalen Raum mit den Koordinaten  $x, y, z, p_x, p_y, p_z$ , also einen kombinierten Orts- und Impulsraum. Zu jedem Zeitpunkt ist jedes der  $N$  Teilchen eines Systems durch einen Punkt im Phasenraum dargestellt. Es existieren somit  $N$  Punkte im Phasenraum, die innerhalb des zulässigen Phasenvolumens liegen. Jedes Punktmuster im Phasenraum stellt einen speziellen Mikrozustand dar.

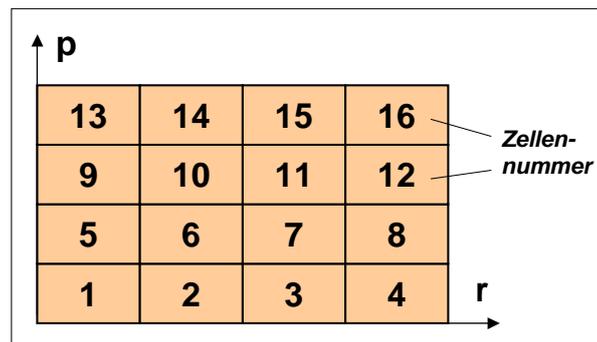


Abbildung 11.2: Einteilung des Phasenraumes in Zellen.

Zur einfachen Darstellung des 6-dimensionalen Phasenraumes benutzen wir Orts- und Impulsvektoren  $\mathbf{r}$  und  $\mathbf{p}$  und reduzieren somit den Phasenraum effektiv auf 2 Dimensionen (siehe Abb. 11.2). Um Wahrscheinlichkeitsaussagen machen zu können, müssen wir den Phasenraum in diskrete Volumenelemente. Dazu unterteilen wir die Koordinatenachsen in  $M$  Elemente und erhalten somit  $M^d$  Phasenraumelemente. Hierbei ist  $d$  die Dimension des Phasenraumes ( $d = 6$  in dem diskutierten Fall). Damit wir aus dieser

Zellenindex	i	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Teilchen - Nr.	k	3	18	9	2	1	4	10	12	23
		6		8	15	13	5		7	11
		16		21	22	19			24	
		20		17						
				14						
Besetzungszahl	n(i)	4	1	5	3	3	2	1	3	2

Tabelle 11.1: Beispiel einer Verteilung von Mikrozuständen auf verschiedenen Phasenraumzellen. Zu einer Verteilung gehört eine große Anzahl von Mikrozuständen.

Einteilung Vorteile ziehen können, sollten in jedem Phasenraumelement mehrere Teilchen liegen. Das bedeutet, es muss

$$1 \ll M^d \ll N \quad (11.2.1)$$

gelten. Die so entstandenen *Phasenraumzellen* kennzeichnen wir durch einen Zellenindex  $i$ , der in unserem Beispiel in Abb. 11.2 von 1 bis 16 läuft.

Im Allgemeinen können Systemzustände klassischer Systeme mit  $2f$  Koordinaten beschrieben werden und zwar durch  $f$  generalisierte Ortskoordinaten  $q_k$  und  $f$  generalisierte Impulse  $p_k$ , wobei  $f$  die Anzahl der Freiheitsgrade des Systems ist. Werden die  $q_k$  und  $p_k$  als kartesische Koordinaten aufgefasst, so spannen sie einen  $2f$  dimensionalen Raum auf, den wir Phasenraum nennen.

### 11.2.3 Verteilungen

Jedem Mikrozustand entspricht eine bestimmte Verteilung der  $N$  Teilchen des Systems auf die Zellen des Phasenraumes. Wir werden später auch den Begriff *Klasse* statt den Begriff *Verteilung* verwenden. Für eine bestimmte Verteilung ist demnach die Zahl der Teilchen, die sich in den verschiedenen Zellen befinden, maßgebend. Auf diese Weise ist die Besetzungszahl  $n(i)$  der Phasenraumzelle  $i$  definiert. Wir können diese Besetzungszahl auf die lokale Phasenraumdicke  $D$  zurückführen, welche durch

$$D(i) = \frac{n(i)}{\Gamma(i)} \quad (11.2.2)$$

gegeben ist. Hierbei ist  $\Gamma(i)$  das Phasenraumvolumen der Zelle  $i$ .

Es ist wichtig, sich klarzumachen, dass die Anzahl der möglichen Mikrozustände sehr viel größer ist als die Zahl der Verteilungen. So ändert sich z.B. eine Verteilung beim Austausch von zwei Teilchen nicht, wohl aber der Mikrozustand. Als veranschaulichendes Beispiel betrachten wir Tabelle 11.1. Gegeben ist dort ein System aus 24 Teilchen, die auf die 9 Zellen des Phasenraumes verteilt werden. Vertauschen wir nun z.B. das Teilchen 6 mit dem Teilchen 18, so hat sich der Mikrozustand verändert, die Verteilung ist jedoch gleich geblieben.

Wir wollen nun die Anzahl der Mikrozustände, die zu einer bestimmten Verteilung gehören, bestimmen. Dazu müssen wir die Zahl der Vertauschungsmöglichkeiten der Teilchen zwischen den Phasenraumzellen berechnen. Es gibt insgesamt  $M^6$  Zellen mit den Besetzungszahlen  $n(i)$  mit  $i = 1, 2, 3, \dots, M^6$ . Aus der Wahrscheinlichkeitsrechnung folgt für die Zahl der Vertauschungsmöglichkeiten

$$g = \frac{N!}{\prod_{i=1}^{M^6} n(i)!} . \quad (11.2.3)$$

Die Zahl  $g$  nennen wir auch die *Entartung* einer Verteilung. Die Entartung gibt an, wie viele Mikrozustände zu einer bestimmten Verteilung gehören. Analog haben wir in Teil I mit der Entartung eines Energieniveaus bei einem Atom die Zahl der Zustände bezeichnet, die zu einer bestimmten Energie gehören. Wir können aus (11.2.3) leicht das obige Ergebnis (11.1.3) für die Verteilung von  $N$  Teilchen auf  $N$  Zellen ableiten. Da in diesem Beispiel jede Zelle nur einfach besetzt sein sollte, folgt  $n(i) = 1$ , wodurch der Nenner in (11.2.3) eins wird und wir  $p = N!$  erhalten.

Für das zweidimensionale Beispiel aus Tabelle 11.1 ergibt sich nach (11.2.3)

$$g = \frac{24!}{4! \cdot 1! \cdot 5! \cdot 3! \cdot 3! \cdot 2! \cdot 1! \cdot 3! \cdot 2!} \simeq 2.5 \times 10^{17} , \quad (11.2.4)$$

also eine bereits sehr hohe Zahl. Wir sehen auch, dass die absolute Größe von  $g$  von der Wahl der Zellengröße abhängt, da diese eine Bestimmungsgröße für die Besetzungszahlen  $n(i)$  ist.

Wir verteilen nun die  $N$  Teilchen neu auf den Phasenraum, so dass sich die Besetzungszahlen  $n(i)$  ändern. Dadurch wird eine neue Verteilung geschaffen. Solange wir aber dafür sorgen, dass alle Teilchen innerhalb des durch die oben definierten Randbedingungen begrenzten Phasenraumvolumens liegen, wird der Makrozustand nicht geändert. Wir sehen also: *Zu einem Makrozustand gibt es eine Vielzahl von möglichen Verteilungen.* Dies gilt insbesondere dann, wenn  $N$  groß ist und  $M$  nicht zu klein gewählt wurde. Jede Verteilung enthält wiederum eine Vielzahl von Mikrozuständen.

Die Bedeutung der eben eingeführten Begriffe werden wir uns später im Zusammenhang mit dem Grundpostulat der statistischen Physik, dass alle erlaubten Mikrozustände mit gleicher Wahrscheinlichkeit anzutreffen sind, weiter vertiefen. Aus diesem Postulat folgt hier unmittelbar, dass eine bestimmte Verteilung umso eher anzutreffen ist, je größer die Zahl  $g$  ihrer Mikrozustände ist. Anders formuliert können wir festhalten:

Die Wahrscheinlichkeit für die Realisierung einer Verteilung bei gegebenem Makrozustand ist proportional zur Zahl der zu dieser Verteilung gehörenden Mikrozustände. Die Zahl der zu einer Verteilung gehörenden Mikrozustände ist durch die Entartung  $g$  gegeben.

Wir wollen uns diesen Sachverhalt nochmals anhand unseres Würfelspiels klar machen. Wir können hier eine Verteilung so definieren, dass sie gerade einer bestimmten Augenzahl entspricht, man bezeichnet deshalb eine Verteilung auch als eine Klasse. Benutzen wir zwei Würfel, so liegen insgesamt 36 Mikrozustände (mögliche Wurfresultate) vor, die wir entsprechend der möglichen Augenzahlen von 2 bis 12 in genau 11 Verteilungen oder Klassen aufteilen müssen. Wir sehen, dass die Klasse, die der Augenzahl 2 oder 12 entspricht nur einen Mikrozustand enthält, während die Klasse mit der Augenzahl 7 sechs

Mikrozustände enthält. Da alle Mikrozustände, also alle Wurfresultate gleich wahrscheinlich sind, bedeutet dies entsprechend der obigen Aussage, dass die Realisierung der Verteilung mit der Augenzahl 7 sechsmal wahrscheinlicher ist als die Realisierung der Verteilung mit der Augenzahl 2 oder 12. Dies entspricht unserer Erfahrung.

### 11.3 Das Spin-1/2 System

Wir betrachten jetzt als wichtigen Spezialfall ein System, bei dem es genau zwei Sorten von jeweils ununterscheidbaren Teilchen gibt. Ein solches System stellt z.B. ein System von  $N$  Elementarmagneten dar, dessen magnetisches Moment  $\mu$  genau zwei Richtungen, z.B. nach oben und nach unten ( $\pm\mu$ ) einnehmen kann. Das System kann durch eine Kette von Teilchen, die den Spin  $S = 1/2$  besitzen, realisiert werden, wobei zwischen den Spins keinerlei Wechselwirkung bestehen soll. Wir wollen anhand dieses Modellsystems einige bereits eingeführte Grundbegriffe vertiefen und explizit für ein System mit großer Teilchenzahl berechnen. Insbesondere werden wir uns mit der Entartungsfunktion  $g$  beschäftigen, die angibt, wie viele Möglichkeiten (Mikrozustände) es für die Realisierung eines Zustands mit einer bestimmten makroskopischen Eigenschaft (Makrozustand) gibt. Auf das Spin-1/2-System bezogen bedeutet das zum Beispiel, dass wir uns überlegen müssen, wie viele verschiedene Konfigurationen der Spins es für einen bestimmten Spinüberschuss in eine Richtung gibt.

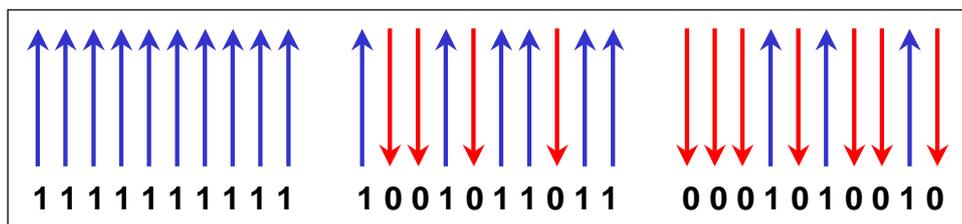


Abbildung 11.3: Drei von  $2^{10} = 1024$  möglichen Zuständen eines Systems von 10 nicht miteinander wechselwirkenden Spin-1/2-Teilchen. Das Spin-1/2-System ist zur Darstellung der binären Zahlen isomorph. Die den Spinzuständen entsprechende (0,1)-Folgen sind im Bild unten gezeigt.

Im homogenen Magnetfeld, welches wir senkrecht zur Teilchenkette anlegen, kann jeder Spin die Einstellungen  $m_s = \pm 1/2$  annehmen. Mit jeder Spineinstellung ist ein magnetisches Moment entlang der Feldrichtung von  $\mu = -g_s \mu_B m_s = \pm \mu_B$  verbunden, da  $g_s \simeq 2$  und  $m_s = \pm 1/2$ . Aufgrund der fehlenden Wechselwirkung sind die Einstellungen der einzelnen Spins nicht miteinander korreliert. Mögliche Zustände für den Spezialfall  $N = 10$  sind in Abb. 11.3 gezeigt.<sup>9</sup>

Da jeder Spin zwei Einstellungen aufweisen kann, haben wir es mit  $2^N$  möglichen Zuständen zu tun, die wir symbolisch mit geordneten Pfeilfolgen bezeichnen können.<sup>10</sup> Ein möglicher Zustand wäre z.B.

<sup>9</sup>Das Modell des Spin-1/2-Systems ist einer ganzen Reihe ähnlicher Systeme isomorph. Wir wollen hier den Zusammenhang mit der Darstellung von Zahlen unterstreichen. Indem wir die Abbildung  $\uparrow \equiv 1$  und  $\downarrow \equiv 0$  vornehmen, wird unmittelbar klar, dass das Spin-1/2-System zur Darstellung binärer Zahlen herangezogen werden kann. Insbesondere sind die uns interessierenden, statistischen Eigenschaften des Spin-1/2-Systems mit denen von binären Zahlenfolgen identisch. Da wir durch den Umgang mit Computern sehr gut mit binären Zahlen vertraut sind, werden wir diese Isomorphie des öfteren zur Illustration heranziehen. Insbesondere dürfen wir uns die Quantenzustände des Systems durch Computerworte veranschaulichen. Die angesprochene Isomorphie lässt sich weiter verallgemeinern: Alle Zahlensysteme mit Basen  $n \in \{2, 3, \dots\}$  sind auf ideale Spin-Systeme mit  $S = (n-1)/2$  abbildbar. Für das Zehnersystem benötigen wir z.B. einen Spin  $S = 9/2$ . Das ideale Spin-System ist für  $S = 1/2$  außerdem mit einer Folge von Münzwürfen vergleichbar. Spin- $\uparrow$  entspricht Zahl, Spin- $\downarrow$  entspricht Kopf. Für  $S = 5/2$  erhalten wir ein System mit 6 Einstellungsmöglichkeiten. Im Nullfeld sind diese Einstellungen gleich wahrscheinlich, so dass das System statistisch gesehen dem Würfelspiel isomorph ist.

<sup>10</sup>Wir erhalten also sehr schnell eine ganz beachtliche Anzahl von Zuständen. Wie groß diese Zahlen wirklich sind, wollen wir an zwei Beispielen ganz kurz verdeutlichen.

(i) Plexiglas (PMMA) ist ein Festkörper der aus organischen Makromolekülen aufgebaut ist. Deren mittlere Länge beträgt etwa 200 Monomere. Jedes Monomer kann bezüglich seines Nachbarn zwei Orientierungen einnehmen, welche wir mit den Spin- $\uparrow$  und Spin- $\downarrow$  Einstellungen in unserem Modell identifizieren dürfen. Sind die Orientierungen, wie experimentell verifiziert, mehr oder minder unkorreliert, so ergeben sich  $2^{200}$  verschiedene Möglichkeiten aus 200 Monomeren Makromoleküle zu bilden. Da die Realisierung jeder dieser Möglichkeiten im Herstellungsprozess gleichwahrscheinlich ist, bedeutet dies, dass bisher mit an 100% grenzender Wahrscheinlichkeit noch keine zwei identischen PMMA-Moleküle produziert wurden. Kunststoffe sind daher äußerst ungeordnete Systeme.

(ii) Berechnen wir die Möglichkeiten aus 4 Aminosäuren RNA-Sequenzen der Länge  $N \simeq 50$  zu bilden, so finden wir, dass

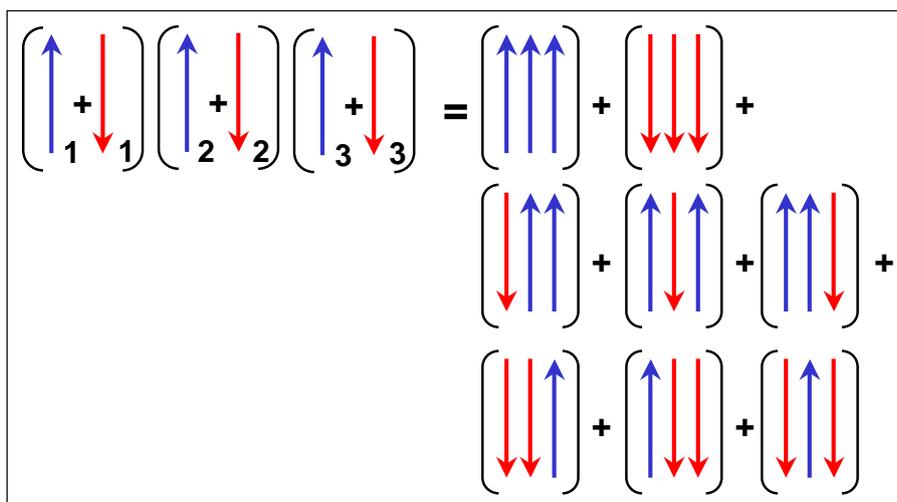


Abbildung 11.4: Zur Veranschaulichung der erzeugenden Funktion (11.3.2) für  $N = 3$ . Jeder Summand, den wir nach Ausmultiplizieren des Ausdrucks erhalten, entspricht einem der 8 möglichen Zustände unseres Modellsystems.

durch

$$\Psi_i = \uparrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow \dots = \uparrow_1\uparrow_2\downarrow_3\uparrow_4\downarrow_5\uparrow_6\uparrow_7 \dots \tag{11.3.1}$$

gegeben. Die Angabe der Position als Index erlaubt es uns, die Gesamtheit der Zustände in der Form

$$(\uparrow + \downarrow)^N = (\uparrow_1 + \downarrow_1) \cdot (\uparrow_2 + \downarrow_2) \cdot \dots \cdot (\uparrow_N + \downarrow_N) = \Psi_1 + \Psi_2 + \dots + \Psi_{2^N} \tag{11.3.2}$$

auszudrücken. Die Multiplikationsregel für die Symbolfolgen entspricht derjenigen für normale Zahlen. Die Erzeugung ist in Abb. 11.4 für den Fall  $N = 3$  explizit aufgeführt.

### 11.3.1 Die Magnetisierung

Wir wollen nun eine Einteilung der möglichen Spin-Einstellungen des Spin-1/2-Systems in verschiedene Klassen vornehmen. Dies entspricht der bereits oben diskutierten Einteilung von Mikrozuständen in Verteilungen. Eine mögliche Unterteilung des Zustandsraumes des Spin-1/2-Systems kann mit Hilfe der Summe der magnetischen Einzelmomente, d.h. der Magnetisierung

$$M = \sum_{i=1}^N \mu_i \tag{11.3.3}$$

---

zu deren vollständiger Realisierung die gesamte Biomaterie der Erde nötig wäre. Derartige Überlegungen sind sehr wichtig, falls man ein glaubhaftes Szenario für das Entstehen von Leben auf der Erde entwickeln will. Man beachte, dass es im ganzen Universum nur etwa  $10^{80}$  Atome gibt.

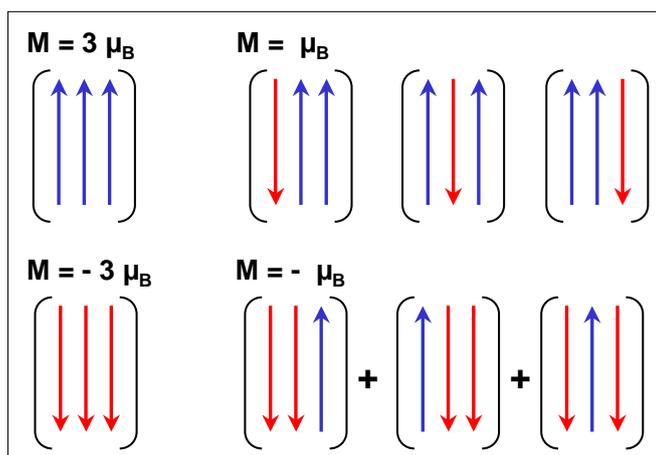


Abbildung 11.5: Mögliche Magnetisierungen mit den dazugehörigen Zuständen für  $N = 3$ .

realisiert werden. Die Magnetisierung besitzt als Extremalwerte

$$M_{\max} = N\mu_B \quad \text{und} \quad M_{\min} = -N\mu_B . \quad (11.3.4)$$

Alle Zustände mit einer bestimmten Magnetisierung  $M \in \{-N\mu_B, \dots, +N\mu_B\}$  bilden eine Klasse. Die Extremalwerte der Magnetisierung entsprechen den Zuständen  $\uparrow\uparrow\uparrow \dots$  und  $\downarrow\downarrow\downarrow \dots$  und stellen für sich Klassen dar. Ausgehend davon können alle anderen Klassen erzeugt werden, indem wir jeweils einen beliebigen Spin umkehren. Dabei erhöht bzw. erniedrigt sich  $M$  jeweils um  $2\mu_B$  (siehe Abb. 11.5).

Wie können dieses Ergebnis auch anders herleiten: Ein Zustand ist durch  $\frac{1}{2}N + m$   $\uparrow$ -Spins charakterisiert.<sup>11</sup> Die Anzahl der  $\downarrow$ -Spins ist durch  $\frac{1}{2}N - m$  gegeben. Der Spinüberhang, d.h. die Anzahl der  $\uparrow$ -Spins minus die Anzahl der  $\downarrow$ -Spins beträgt somit  $2m$ .

### 11.3.2 Entartung der Zustände

Wir wollen nun, ähnlich wie wir oben überlegt haben, wie viele Realisierungsmöglichkeiten es für eine bestimmte Augenzahl beim Würfeln mit  $N$  Würfeln gibt oder wieviele Mikrozustände es für eine bestimmte Verteilung von  $N$  Teilchen auf  $M^d$  Phasenraumzellen gibt, nun herleiten, wie viele Realisierungsmöglichkeiten es für eine bestimmte Magnetisierung  $M$  im Ensemble der  $N$  Spins gibt. Das heißt, wir fragen nach der Anzahl der Zustände in der durch  $M$  charakterisierten Verteilung oder Klasse. Um dieses Abzählen durchzuführen, benutzen wir das *Binomialtheorem*

$$\begin{aligned} (a+b)^N &= \sum_{s=0}^N \frac{N!}{(N-s)! s!} a^{N-s} b^s \\ &= \sum_{m=-\frac{1}{2}N}^{m=+\frac{1}{2}N} \frac{N!}{(\frac{1}{2}N+m)! (\frac{1}{2}N-m)!} a^{\frac{1}{2}N+m} b^{\frac{1}{2}N-m} . \end{aligned} \quad (11.3.5)$$

<sup>11</sup>Im Folgenden werden wir implizit annehmen, dass es sich bei  $N$  um eine gerade Zahl handelt, da uns dies die Diskussion erleichtert. Im Limes  $N \rightarrow \infty$  ist dies keine starke Einschränkung.

Mit diesem Resultat wird der symbolische Ausdruck  $(\uparrow + \downarrow)^N$  zu

$$(\uparrow + \downarrow)^N = \sum_{m=-\frac{1}{2}N}^{m=+\frac{1}{2}N} \frac{N!}{(\frac{1}{2}N+m)! (\frac{1}{2}N-m)!} \uparrow^{\frac{1}{2}N+m} \downarrow^{\frac{1}{2}N-m} . \quad (11.3.6)$$

Die Schreibweise  $\uparrow^{\frac{1}{2}N+m} \downarrow^{\frac{1}{2}N-m}$  bezeichnet dabei keinen speziellen Zustand mehr, da wir ja die Platzhalter weggelassen haben. Der Koeffizient des Terms  $\uparrow^{\frac{1}{2}N+m} \downarrow^{\frac{1}{2}N-m}$  gibt daher die Anzahl von verschiedenen Zuständen an, in denen  $\frac{1}{2}N+m$  Spins nach oben und  $\frac{1}{2}N-m$  Spins nach unten zeigen. Diese Zustände besitzen alle die gleiche Magnetisierung  $M = 2m\mu_B$ . D.h. der Koeffizient gibt die Anzahl der Zustände in der Klasse an, die durch die Magnetisierung  $M = 2m\mu_B$  charakterisiert ist.

Der Entwicklungskoeffizient von  $\uparrow^{\frac{1}{2}N+m} \downarrow^{\frac{1}{2}N-m}$  ist

$$g(N, m) = \frac{N!}{(\frac{1}{2}N+m)! (\frac{1}{2}N-m)!} \quad (11.3.7)$$

und gibt die Anzahl dieser Zustände mit der Magnetisierung  $2m\mu_B$  an, das heißt die Anzahl der Zustände mit einem Spinüberschuss von  $2m$  für ein System von  $N$  Spins. Die Größe  $g(N, m)$  ist ein Binomialkoeffizient, wobei  $m$  jede beliebige ganze Zahl zwischen  $-\frac{1}{2}N$  und  $+\frac{1}{2}N$  ist.

Da  $g(N, m)$  die Anzahl der Zustände mit gleicher Magnetisierung angibt, nennen wir  $g(N, m)$  *Entartungsfunktion*. Sie ist in Abb. 11.6 für den Fall  $N = 10$  gezeigt. Die Verteilung ist schon für diese relativ kleine Anzahl von Spins stark um den Wert  $m = 0$  zentriert.

Es ist zu beachten, dass nach (11.3.5) die gesamte Anzahl von Zuständen durch

$$(1+1)^N = 2^N = \sum_{m=-\frac{1}{2}N}^{m=+\frac{1}{2}N} g(N, m) \quad (11.3.8)$$

gegeben ist. In der Wahrscheinlichkeitstheorie leitet man die Größe  $g(N, m)$  oft als die Anzahl von Möglichkeiten,  $\frac{1}{2}N+m$  nach oben und  $\frac{1}{2}N-m$  nach unten gerichteter Spins aus einer Gruppe von  $N$  Spins auszuwählen, her. Die hier verwendete Argumentation ist äquivalent, führt aber etwas schneller zum Ziel.

Analog zu (11.1.2) erhalten wir die Wahrscheinlichkeit, den Spinüberschuss  $m$  anzutreffen, zu

$$p(m) = \frac{g(N, m)}{\sum_{m=-\frac{1}{2}N}^{m=+\frac{1}{2}N} g(N, m)} . \quad (11.3.9)$$

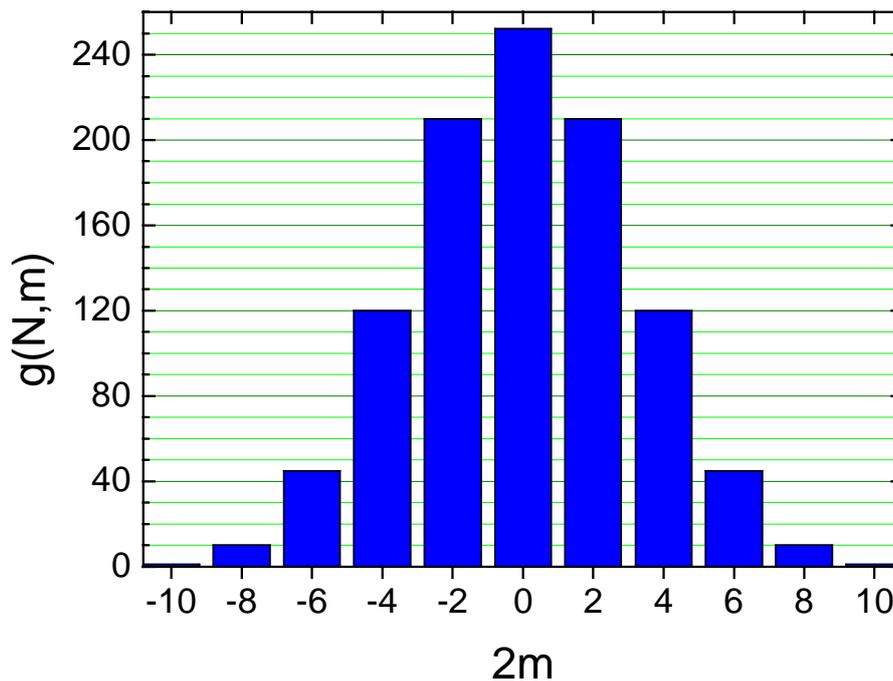


Abbildung 11.6: Entartungsfunktion  $g(N, m)$  für  $N = 10$ . Die Gesamtzahl der Zustände ist  $2^{10} = 1024$ .

### 11.3.3 Statistische Eigenschaften der Magnetisierung

Wir wollen nun den Mittelwert der Magnetisierung über alle möglichen Zustände diskutieren. Da die Entartungsfunktion, die wir auch als Verteilungsfunktion bezeichnen können, bezüglich  $m = 0$  symmetrisch ist, erhalten wir für den Mittelwert der Magnetisierung

$$\begin{aligned}
 \langle M \rangle &= \left\langle \sum_{s=1}^N \mu_s \right\rangle \\
 &= \sum_{m=-\frac{1}{2}N}^{m=+\frac{1}{2}N} g(N, m) \mu_m = 2\mu_B \sum_{m=-\frac{1}{2}N}^{m=+\frac{1}{2}N} g(N, m) m \\
 &= 0 .
 \end{aligned} \tag{11.3.10}$$

Hierbei bedeutet  $\langle \dots \rangle$  den über alle Zustände des Systems gemittelten Wert.

Es ist instruktiv, dieses Ergebnis dadurch herzuleiten, indem wir von der Vertauschbarkeit der Mittelung (entspricht Summation) über die Zustände mit der Summation über die Spins Gebrauch machen:

$$\begin{aligned}
 \langle M \rangle &= \left\langle \sum_{s=1}^N \mu_s \right\rangle = \sum_{s=1}^N \langle \mu_s \rangle \\
 &= \frac{1}{2^N} \sum_{s=1}^N \sum_{\sigma=1}^{2^N} \mu_s^\sigma .
 \end{aligned} \tag{11.3.11}$$

Dabei bezeichnet  $\mu_s^\sigma = \pm\mu_B$  das Moment am Ort  $s$  im Zustand  $\sigma$ . Da  $\mu_s^\sigma$  in der Summation über die Zustände genauso oft positiv wie negativ auftritt, ist das magnetische Moment an einem Ort  $s$  der Spinkette über alle Zustände gemittelt gleich Null, d.h.  $\langle\mu_s\rangle = 0$ .

Wir betrachten nun den Mittelwert des Quadrats der Magnetisierung:

$$\langle M^2 \rangle = \left\langle \left( \sum_{s=1}^N \mu_s \right)^2 \right\rangle = \sum_{r=1}^N \sum_{s=1}^N \langle \mu_r \mu_s \rangle . \quad (11.3.12)$$

Hierbei laufen  $r$  und  $s$  unabhängig voneinander von 1 bis  $N$ .

In der Doppelsumme treten Terme auf, für die  $r = s$ . Der Beitrag dieser Term zu  $\langle M^2 \rangle$  ist

$$\langle \mu_r \mu_s \rangle = \langle \mu_r^2 \rangle = \frac{1}{2} [(+\mu_B)^2 + (-\mu_B)^2] = \mu_B^2 . \quad (11.3.13)$$

Für  $r \neq s$  ist  $\langle \mu_r \mu_s \rangle = 0$ , was sich anhand des Beispiels  $N = 2$  noch anschaulich zeigen lässt:

$$\begin{aligned} \langle \mu_1 \mu_2 \rangle &= \frac{1}{4} [(+\mu_B)(+\mu_B) + (+\mu_B)(-\mu_B) + (-\mu_B)(+\mu_B) + (-\mu_B)(-\mu_B)] \\ &= 0 . \end{aligned} \quad (11.3.14)$$

Wir erhalten daher insgesamt

$$\langle M^2 \rangle = N \mu_B^2 . \quad (11.3.15)$$

Der quadratische Mittelwert ist als  $\langle M^2 \rangle^{1/2}$  definiert und wird üblicherweise als  $M_{\text{rms}}$  bezeichnet. Es gilt also

$$M_{\text{rms}} = \sqrt{N} \mu_B . \quad (11.3.16)$$

Wie wir aus der Statistik wissen, stellt  $M_{\text{rms}}$  ein Maß für die Breite der Verteilung um den Mittelwert dar. In der Physik spricht man auch von Fluktuation, insbesondere wenn die Mittelung über die Zustände dadurch zustande kommt, dass diese vom System in zeitlicher Abfolge durchlaufen werden. Vergleichen wir die Fluktuation der Magnetisierung mit deren Maximalwert, so ergibt sich

$$\frac{M_{\text{rms}}}{M_{\text{max}}} = \frac{\sqrt{N} \mu_B}{N \mu_B} = \frac{1}{\sqrt{N}} . \quad (11.3.17)$$

Wenn  $N$  groß ist, werden die Fluktuationen — an der maximalen Magnetisierung gemessen — immer geringer. Ist  $N = 10^{24}$  (also etwa die Anzahl der Atome in einem Mol eines Gases), so finden wir

$$\frac{M_{\text{rms}}}{M_{\text{max}}} \simeq 10^{-12} \dots$$

### 11.3.4 Die Gauß-Verteilung für große $N$

Bei sehr großen  $N$  wird es unpraktikabel, mit Fakultäten zu arbeiten. Wir benutzen zu deren Darstellung Näherungsformeln, wie z.B. diejenige von **Stirling**:

$$N! = \sqrt{2\pi N} N^N \exp\left(-N + \frac{1}{12N} + \dots\right). \quad (11.3.18)$$

Für große  $N$  erhalten wir daraus den Ausdruck (11.1.4).

Wird der Näherungsformalismus, auf den wir hier nicht weiter eingehen wollen, konsequent angewendet, so findet man, dass die Entartungsfunktion bei großen  $N$  gut durch eine Gauß-Funktion beschrieben wird:

$$g(N, m) = 2^N \sqrt{\frac{2}{\pi N}} e^{-\frac{2m^2}{N}}. \quad (11.3.19)$$

Mit der Standardabweichung  $\sigma(N)$ , die die halbe Breite der Gauß-Kurve an der Stelle bezeichnet, an der die Funktion auf  $1/\sqrt{e}$  ihres Maximalwertes abgefallen ist, erhalten wir

$$\sigma(N) = \frac{\sqrt{N}}{2} \quad (11.3.20)$$

und somit

$$M_{\text{rms}} = 2 \sigma(N) \mu_B = \sqrt{N} \mu_B. \quad (11.3.21)$$

Für makroskopische  $N$  ist die Magnetisierungskurve bezogen auf den Maximalwert beliebig schmal (vergleiche (11.3.17)). Beispiele sind in Abb. 11.7 gezeigt.

Unter Benutzung von  $\sigma(N) = \frac{\sqrt{N}}{2}$  erhalten wir

$$g(N, m) = g(N, 0) e^{-\frac{m^2}{2\sigma^2}} = 2^N \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-\frac{m^2}{2\sigma^2}}. \quad (11.3.22)$$

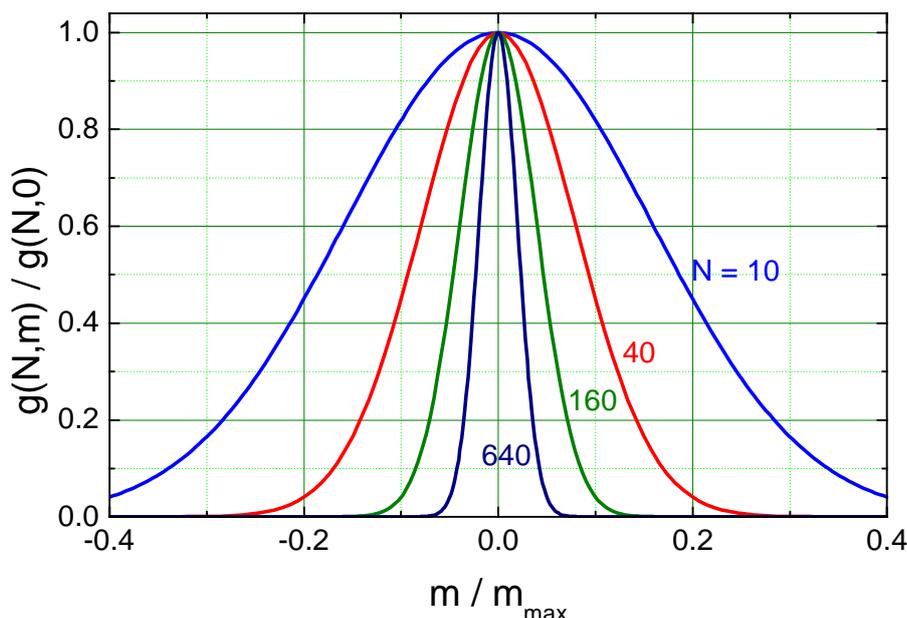


Abbildung 11.7: Verteilungsfunktion in der Gauß-Näherung für  $N = 10, 40, 160$  und  $640$ . Die Breite der Verteilungsfunktion (bezogen auf  $m_{\max}$ ) nimmt um den Faktor  $\sqrt{640}/\sqrt{10} = 8$  ab.

Diese in der Statistik sehr häufig auftretende Verteilungsfunktion nennt man *Normalverteilung*. Die Normalverteilung ist eine Gauß-Funktion, sie ist symmetrisch zum Mittelwert. Aufgrund ihrer glockenförmigen Form wird sie auch häufig Glockenkurve genannt.

Anmerkung: Ein Vorteil der Näherungsfunktion (11.3.19) bzw. (11.3.22) ist, dass das Integral dieser Funktion über  $m$  den korrekten Wert  $2^N$  für die Gesamtzahl der Zustände liefert. Das heißt, es gilt

$$\int_{-\infty}^{\infty} dm g(N, m) = 2^N ,$$

was man durch Ausführen der Integration leicht zeigen kann.

### 11.3.5 Die Energie des Spin-1/2-Systems

Nachdem wir uns mit der Magnetisierung beschäftigt haben, wollen wir uns der Energie des Systems zuwenden. Da die Spins nicht miteinander wechselwirken, besitzt das System ohne äußeres Magnetfeld  $\mathbf{B}$  keine potentielle Energie.<sup>12</sup> Um eine Energieabhängigkeit der verschiedenen Zustände zu erhalten, ist ein äußeres Feld also zwingend notwendig. Wie wir beim Zeeman-Effekt gelernt haben, ist die Energie eines Zustands im äußeren Feld durch das Skalarprodukt von magnetischem Moment und Magnetfeld gegeben. Für ein Modellsystem aus  $N$  Elementarmagneten, von denen jeder zwei erlaubte Einstellmöglichkeiten in einem homogenen Magnetfeld besitzt, ist die gesamte potentielle Energie durch

<sup>12</sup>Ein kinetischer Energieterm tritt ebenfalls nicht auf, da wir die Spins nicht als dynamische Einheiten betrachten. Dies ist der Preis, den wir dafür bezahlen müssen, dass wir dieses einfachste aller Systeme gewählt haben. Um an die physikalische Realität anzuknüpfen, dürfen wir unser Modell mit Atomen im Magnetfeld vergleichen. Der Energienullpunkt entspricht dem elektronischen Niveau im Nullfeld.

$$U_{\text{magn}} = E_{\text{magn}} = -B \sum_{i=1}^N \mu_i = -2m\mu_B B = -M \cdot B . \quad (11.3.23)$$

gegeben. Die Energien sind diskret und besitzen einen konstanten Abstand  $\Delta E = 2\mu_B B$ . Dieser Abstand entspricht der Energie, die aufgewendet werden muss, um einen Spin im äußeren Feld zu flippen. Die Energiewerte sind aufgrund des linearen Zusammenhangs (11.3.23) wie die Magnetisierung verteilt. Die Bezeichnung  $U_{\text{magn}}$  wurde gewählt, da diese für innere Energien in der statistischen Physik üblich ist.

Wir wissen, dass nur Zustände mit wohldefinierter Energie stationär sind. Eine zeitliche Entwicklung dieser Zustände muss daher bei der statistischen Betrachtung nicht berücksichtigt werden. Die Klassifizierung von Quantenzuständen nach der Energie nimmt daher in der Physik eine Sonderstellung ein. Dies hat, wie wir später sehen werden, weitreichende Konsequenzen. Sie ist z.B. für die Rolle, welche die Temperatur in unserem täglichen Leben spielt, verantwortlich.

## 11.4 Grundlegende Annahmen der Wärmephysik

Um in der statistischen Beschreibung von Systemen weiterzukommen, ist es notwendig, einige Postulate darüber zu machen, wie groß die relativen Wahrscheinlichkeiten sind, ein System in irgendeinem seiner *zugänglichen Zustände* vorzufinden. Dabei nehmen wir zunächst an, dass das betrachtete System *abgeschlossen* sei und somit keine Energie oder Teilchen mit seiner Umgebung austauschen kann. Gemäß den Gesetzen der Mechanik ist dann die Energie und die Teilchenzahl eine Erhaltungsgröße. Wir wollen ferner annehmen, dass sich das System im *Gleichgewicht* befindet.

Wir wollen zunächst die Begriffe abgeschlossenes System, zugängliche Zustände und Gleichgewicht definieren (vergleiche hierzu Kapitel 10):

- Ein System wird als *abgeschlossen* bezeichnet, wenn es eine konstante Energie, konstante Teilchenzahl und ein konstantes Volumen besitzt.
- Ein Zustand des Systems wird als *zugänglich* bezeichnet, wenn er mit der makroskopischen Charakterisierung durch Teilchenzahl, Energie, Volumen, sowie allen anderen dem System auferlegten Randbedingungen kompatibel ist.
- Ein System befindet sich im Gleichgewicht, wenn die Wahrscheinlichkeit dafür, das System in irgendeinem seiner zugänglichen Zustände zu finden, zeitunabhängig ist. Alle makroskopischen Parameter, die zum abgeschlossenen System gehören, sind dann ebenfalls zeitunabhängig.

Hinsichtlich der Zugänglichkeit eines Zustandes kommt es nicht darauf an, wie gut wir die Parameter Energie, Volumen und Teilchenzahl kennen, sondern wie gut sie prinzipiell auf Grund der Präparation des Systems bekannt sein können. In anderen Worten, es zählen nicht die uns bekannten Zwangsbedingungen, sondern die Zwangsbedingungen, denen das System tatsächlich unterliegt. Werden die Zwänge nicht korrekt eingeschätzt, so wird dies durch falsche, d.h. durch das Experiment nicht bestätigte, statistische Voraussagen offenbar.<sup>13</sup>

Für ein abgeschlossenes System sind die Werte von  $E$ ,  $N$  und  $V$  fixiert. Auf unser Spin-Modell übertragen bedeutet dies, dass nur die Zustände mit einem durch die Energie wohldefiniertem Spinüberhang  $m = -E_{\text{magn}}/2\mu_B B$  zugänglich sind. Dies ist in Abb. 11.8 veranschaulicht.

Wenn wir ein solches abgeschlossenes System im Gleichgewicht betrachten, so besteht die einzige Information, die über das System vorhanden ist, darin, dass sich das System in einem seiner Zustände befindet, die mit dem Wert seiner Energie und Teilchenzahl verträglich ist. Legen wir die Gesetze der klassischen Mechanik zugrunde, so lässt sich in diesen kein Argument finden, das Anlass zu der Annahme geben könnte, dass das System sich in einem seiner zugänglichen Zustände bevorzugt aufhalten würde. Daher scheint es außerordentlich einleuchtend, einfach anzunehmen, dass das System in jeden der ihm zugänglichen Zustände mit gleicher Wahrscheinlichkeit vorgefunden werden kann. Tatsächlich kann man mit den Gesetzen der klassischen Mechanik explizit zeigen, dass aus der Annahme, das betreffende System sei zu einem bestimmten Zeitpunkt gleichmäßig über seine zugänglichen Zustände verteilt, die gleichmäßige Verteilung *zu allen Zeiten* folgt.<sup>14</sup> Dies zeigt, dass eine gleichmäßige Verteilung des Systems über seine möglichen Zustände tatsächlich einer möglichen Gleichgewichtssituation entspricht,

<sup>13</sup>Das Prinzip der Zugänglichkeit wird im Falle der binären Worte eines Computers besonders deutlich. So können wir verlangen, dass bei der Datenübertragung das letzte Bit eines  $n$ -Bit Datenwortes ein Paritätsbit ist. Es ist daher durch die Summe aller anderen  $n - 1$  Bits bestimmt und kann nicht frei gewählt werden. Die maximale Anzahl der zugänglichen Worte ist damit nicht  $2^n$ , sondern  $2^{n-1}$ . Tritt ein Wort, das nicht zur Klasse der zugänglichen Worte gehört, beim Empfänger auf, so kann es sich nur um eine Folge fehlerhafter Übertragung handeln. Das Wort wird dann verworfen.

<sup>14</sup>Dies ist eine Folgerung aus dem Theorem, das als Liouvillescher Satz bezeichnet wird. Der Beweis dieses Satzes kann in den einschlägigen Lehrbüchern zur Statistischen Mechanik gefunden werden.

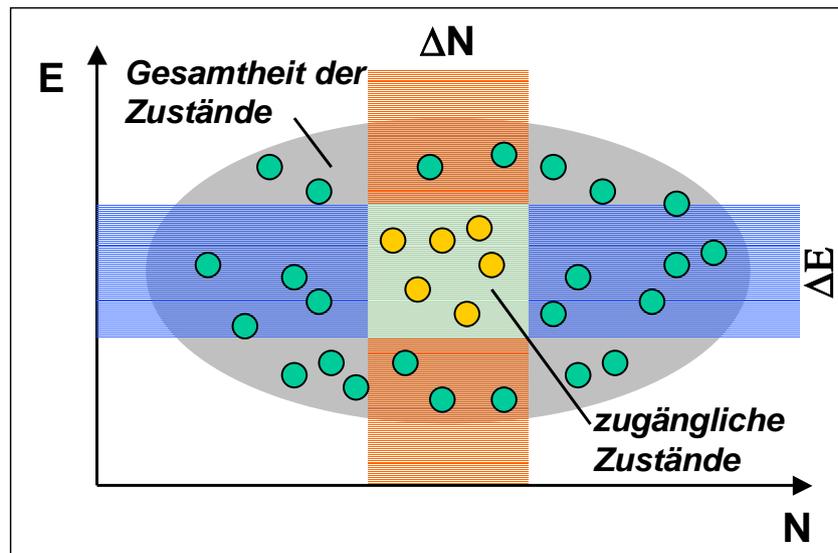


Abbildung 11.8: Schematische Veranschaulichung des Prinzips der zugänglichen Zustände. Nur die Quantenzustände, die mit der "makroskopischen" Energie und Teilchenzahl innerhalb der vorgegebenen Grenzen übereinstimmen, können vom System überhaupt eingenommen werden. Dabei hängen die Grenzen selbst von der Präparation des Systems ab.

die sich zeitlich nicht ändert. Die Gesetze der klassischen Mechanik geben also keinen Anhaltspunkt dafür, dass einige Zustände des Systems auf Kosten von anderen bevorzugt werden, da ja keine Tendenz dafür besteht, die gleichmäßige Verteilung dadurch zu zerstören, dass einige Zustände bevorzugt besetzt werden.

Unsere bisherige Diskussion legt nahe, dass alle zugänglichen Zustände eines abgeschlossenen Systems die gleiche Besetzungswahrscheinlichkeit besitzen. Dies führt uns zur Einführung des grundlegenden Postulates der Wärmetatistik:

In einem abgeschlossenen System im Gleichgewicht ist jeder der dem System zugänglichen Quantenzustände mit gleicher Wahrscheinlichkeit besetzt.

Diese grundlegende Annahme wird bei der Definition der Wahrscheinlichkeit eines Zustandes und bei der Definition des Mittelwerts einer physikalischen Größe benutzt. Man verwendet sie aber auch, wenn man untersucht, was passiert, wenn man zwei Systeme in Kontakt miteinander bringt. Aus diesem Grundpostulat folgt unmittelbar, dass eine bestimmte Verteilung um so eher anzutreffen ist, je größer die Zahl ihrer Mikrozustände ist. Das heißt, *die Wahrscheinlichkeit für die Besetzung einer Verteilung ist bei gegebenem Makrozustand proportional zu der Zahl der zu dieser Verteilung gehörenden Mikrozustände.*

Das grundlegende Postulat ist äußerst einsichtig und widerspricht zweifellos keinem der Gesetze der Mechanik. Ob das Postulat wirklich gilt, kann natürlich nur dadurch entschieden werden, dass mit seiner Hilfe theoretische Vorhersagen gemacht werden, die experimentell überprüft werden können. In der Tat haben eine große Anzahl von Berechnungen, die auf diesem Postulat beruhen, zu Ergebnissen geführt, die sehr gut mit den experimentellen Ergebnissen übereinstimmen. Die Gültigkeit dieses Postulates kann deshalb als gut gesichert angenommen werden und als Basis für unsere weiteren Überlegungen verwendet werden.

### Beispiel: System mit 3 Spins

Wir wollen das Grundpostulat anhand eines einfachen Beispiels erläutern. Hierzu betrachten wir ein abgeschlossenes System aus 3 Spin-1/2-Teilchen. Seine Gesamtenergie ist bekannt und entspricht einem

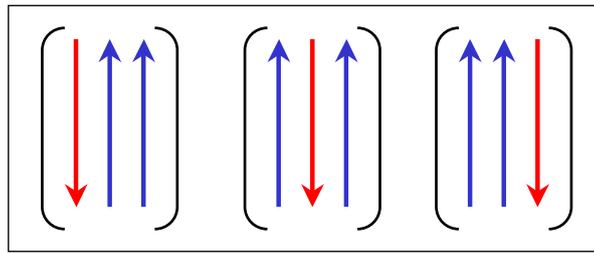


Abbildung 11.9: Mögliche Zustände eines Systems aus drei Spin-1/2-Teilchen, dessen Gesamtenergie  $-\mu_B B$  beträgt.

Wert  $-\mu_B B$ . Daraus können wir schließen, dass das System nur Zustände einnehmen kann, in denen zwei Spins nach oben und einer nach unten zeigen (siehe hierzu Abb. 11.9). Das Postulat bedeutet nun auf dieses System bezogen, dass im Gleichgewicht das System in allen drei in Abb. 11.9 gezeigten Zuständen mit gleicher Wahrscheinlichkeit vorgefunden wird.

Wir wollen darauf hinweisen, dass es natürlich nicht stimmt, dass die beiden Zustände eines Einzelspins (nach oben und nach unten) gleichwahrscheinlich sind. Dies liegt daran, dass die Einzelspins in dem betrachteten System aus drei Spins keine abgeschlossenen Systeme darstellen.

### 11.4.1 Zeitmittel und Scharmittel

Wir unterscheiden in der statistischen Physik der Wärme zwei Arten von Mittelwerten, und zwar das Scharmittel und das Zeitmittel. Wir betrachten zunächst das Zeitmittel.

#### Das Zeitmittel

Präparieren wir das physikalische System z.B. durch Messung der Energie, der Teilchenzahl etc. zum Zeitpunkt  $t = 0$  so, dass es einen bestimmten Quantenzustand einnimmt, so ist nicht klar, ob die Realisierung aller anderen, prinzipiell zugänglichen Quantenzustände im Laufe der Zeit auch wirklich eintreten wird.<sup>15</sup> Im Bild unseres Spin-Modells heißt dies konkret, dass der Übergang von einem Zustand  $|\sigma\rangle$  mit Magnetisierung  $M$  in einen anderen Zustand  $|\sigma'\rangle$  unter Beibehaltung der Magnetisierung  $M$  (z.B. über einen Doppelspinflip) einer gewissen Zeitkonstante unterliegt. Wir hatten schon erwähnt, dass Störungen des Systems bei der Festlegung dieser Zeitkonstante eine zentrale Rolle spielen. Sind diese Störungen zu schwach, so ist es möglich, dass das System in einem Unterraum der a priori zugänglichen Zustände verweilt. Dies ist z.B. bei einem Glas der Fall. Während in der Flüssigkeit die Moleküle frei diffundieren, sind ihre Positionen in Gläsern eingefroren. Dabei ist jeder Glaszustand, den wir durch Abschrecken der Flüssigkeit erhalten, verschieden. Die Barriere zwischen den Zuständen ist allerdings zu hoch, um innerhalb der Beobachtungszeit überwunden zu werden.

Führen wir am System zu sehr vielen Zeitpunkten  $t_1, t_2, \dots, t_q$  Beobachtungen durch, die als Ergebnis jeweils einen der möglichen Eigenzustände  $|m\rangle$  liefern, so ergibt sich für die Wahrscheinlichkeit

<sup>15</sup>Dies gilt übrigens im verstärkten Maße für klassische, statistische Systeme. Auf Grund der deterministischen Teilchenbewegung legen dort die Anfangsbedingungen die Trajektorien der Teilchen für immer fest. Diese können insbesondere periodisch sein. Gewisse Punkte im Phasenraum, d.h. Orts-Geschwindigkeits-Kombinationen werden dann nicht mehr durchlaufen. Die Chaostheorie zeigt, unter welchen Bedingungen, jeder Punkt erreicht wird und somit eine gute Mittelung (Ergodizität) zu erwarten ist.

$$p(m) = \frac{n(m)}{\sum_m n(m)} = \frac{1}{q} n(m) , \quad (11.4.1)$$

wobei  $n(m)$  die Trefferzahl des Zustandes  $|m\rangle$  bezeichnet. Dieser Ausdruck ist äquivalent zur Wahrscheinlichkeit (11.1.2), eine bestimmte Augenzahl beim Würfeln mit  $N$  Würfeln zu erhalten. Wir bemerken, dass die Definition der Wahrscheinlichkeit festlegt, dass

$$\sum_m p(m) = 1 . \quad (11.4.2)$$

Das heißt, die Gesamtwahrscheinlichkeit, das System in irgendeinem Zustand anzutreffen, ist eins.

Die durch (11.4.1) definierte Wahrscheinlichkeit führt in einfacher Weise auf die Definition des *Mittelwertes* einer beliebigen physikalischen Größe. Die physikalische Eigenschaft  $A$  (z.B. Energie, Magnetisierung) soll die Größe  $A(m)$  haben, wenn sich das System im Zustand  $|m\rangle$  befindet. Der Mittelwert  $\langle A \rangle$  unserer Beobachtungsgröße ist dann definiert durch (vergleiche hierzu (11.1.6))

$$\langle A \rangle = \sum_m A(m)p(m) = \frac{1}{q} \sum_m A(m)n(m) . \quad (11.4.3)$$

$p(m)$  ist hierbei die Wahrscheinlichkeit dafür, dass sich das System in einem Zustand  $m$  befindet, während  $n(m)$  die Häufigkeit angibt, mit der das System bei einer Reihe von  $q$  Messungen im Zustand  $m$  angetroffen wird. Der Mittelwert ist ein zeitlicher Mittelwert eines einzelnen Systems, da die Werte der  $n(m)$  an aufeinanderfolgenden Zeitpunkten bestimmt werden. Wir sprechen deshalb von einem *Zeitmittel*.

Im Zusammenhang mit der obigen Definition der Wahrscheinlichkeit ist wichtig, dass die Beobachtungszeitraum so lange gewählt wird, dass  $p(m)$  nicht mehr von der Zeit abhängt. Man spricht in diesem Zusammenhang von der Relaxationszeit des Systems.<sup>16</sup> Die Störungen des Systems sollen einerseits so schwach sein, dass die Eigenzustände  $|m\rangle$  des Systems nicht wesentlich beeinflusst werden, und andererseits so stark, dass die Relaxationszeiten wesentlich kleiner als der Beobachtungszeitraum sind.

Auf der Basis dieser Überlegungen können wir folgende statistische Definition des thermodynamischen Gleichgewichtszustandes machen:

Ein System, für das  $p(m)$  nicht explizit von der Zeit abhängt, ist im thermodynamischen Gleichgewicht.

### Das Ensemble- oder Scharmittel

Falls sich ein System im thermodynamischen Gleichgewicht befindet, ist es möglich, die im Experiment vollzogene Zeitmittelung durch eine Ensemblemittelung zu ersetzen (siehe hierzu Abb. 11.10). Dieses Konzept geht auf **Ludwig Boltzmann** (1844-1906) und **Josiah Willard Gibbs** (1839-1903) zurück. Wir duplizieren dazu das System so oft, wie dies aufgrund der Anzahl der zugänglichen Zustände nötig ist. Alle Mittelungen werden dann über das so entstandene Ensemble durchgeführt. Ein *Ensemble* besteht also aus sehr vielen Systemen, die alle gleich sind. Die Systeme des Ensembles besitzen keine Dynamik.

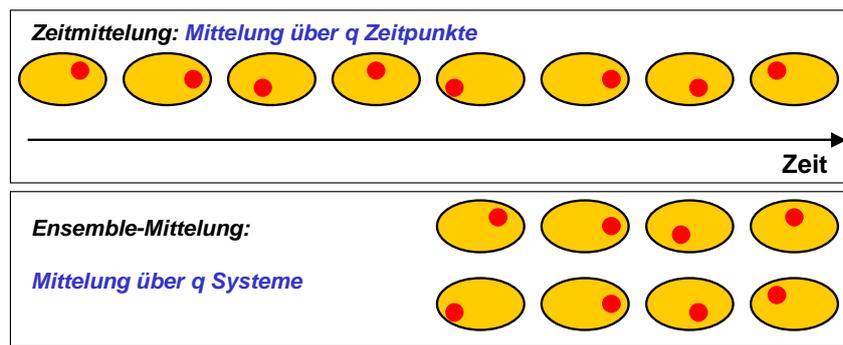


Abbildung 11.10: Zur Veranschaulichung der Zeit- und Ensemble-Mittelung.

Die Zeit tritt deshalb in der Mittelung nicht mehr in Erscheinung. Im Fall unseres Spin-Modells besteht das Ensemble ohne Magnetfeld aus  $2^N$  unterschiedlichen Spinfolgen.

Das Gibbsche Schema ersetzt Zeitmittelwerte eines einzelnen Systems durch Ensemble-Mittelwerte, die auch *Scharmittel* genannt werden. Physikalische Systeme, für die die Ensemblemittelung die gleichen Resultate liefert wie die Zeitmittelung, werden als *ergodisch* bezeichnet. Der Beweis der Äquivalenz von Scharmittel und Zeitmittel ist schwierig und hat viele Mathematiker herausgefordert. Es ist bisher in vielen Fällen noch nicht gelungen, notwendige und hinreichende Bedingungen für die Ergodizität mathematisch sauber zu definieren. Es ist aber z.B. intuitiv klar, dass der Übergang von der idealen Flüssigkeit zu einem Glas ein Übergang von einem ergodischen zu einem nicht-ergodischen System sein muss.

### Beispiel: Der Spielwürfel

Der Vorteil der Wahrscheinlichkeitsdefinition von Mittelwerten ist der, dass wir oftmals über Wahrscheinlichkeiten allgemeine Aussagen machen können. Zum Beispiel wissen wir, dass die Wahrscheinlichkeit  $p(m)$ , mit einem Spielwürfel die Augenzahl  $A(m) = 1, 2, 3, 4, 5, 6$  zu würfeln, unabhängig von  $m$  gleich  $1/6$  ist. Somit erhalten wir

$$\langle A \rangle = \sum_m A(m)p(m) = \frac{1+2+3+4+5+6}{6} = \frac{7}{2}. \quad (11.4.4)$$

Um diesen Wert im Experiment zu realisieren, müssen wir entweder einen Würfel sehr oft werfen (Zeitmittel) oder mit einer sehr großen Zahl von Würfeln einmal werfen (Scharmittel).

<sup>16</sup>Die Relaxationszeiten müssen nicht für alle Beobachtungsgrößen gleich sein. Darauf wollen wir hier nicht weiter eingehen.

## 11.5 Systeme in thermischem Kontakt

Wir hatten Systeme als abgeschlossen bezeichnet, wenn ihre Energie und Teilchenzahl erhalten ist. Verbinden wir zwei abgeschlossene Systeme so miteinander, dass sie zwar Energie aber keine Teilchen austauschen können, so sind sie im thermischen Kontakt. Physikalisch kann dies durch eine wärmeleitende Barriere geschehen. Ist die Barriere auch für die Teilchen durchlässig, so spricht man von diffusivem Kontakt zwischen den Systemen. Die verschiedenen Kontaktmodi für zwei Systeme sind in Abb. 11.11 dargestellt. Etablieren wir zwischen zwei ursprünglich isolierten Systemen einen thermischen Kontakt, so wird es zum Energieaustausch kommen, wir sprechen dann davon, dass "Wärme" zwischen den beiden Systemen fließt. Dies ist ein uns aus dem Alltag äußerst vertrauter Prozess, der bekanntlich durch die Temperatur geregelt wird. Es wird daher unsere Aufgabe sein, die *Temperatur als Konzept der statistischen Mechanik* zu etablieren. Dabei wird sich herausstellen, dass es sich bei der Temperatur um eine abgeleitete Größe handelt. Die zentrale Rolle kommt der *Entropie* zu. Während die Entropie in der klassischen Thermodynamik eine nur schwer fassbare und schwierig zu vermittelnde Größe darstellt, ist ihre Definition im Rahmen der statistischen Mechanik von bestechender Einfachheit.

Wie bisher wollen wir die Diskussion exemplarisch an Hand des Spin-Modells führen. Im Spin-Modell sind die beiden Teilsysteme durch die Anzahl  $N_1$  und  $N_2$  ihrer jeweiligen Spinzustände festgelegt. Abhängig von den quantenmechanischen Mikrozuständen, die ihnen zugänglich sind, beträgt ihr jeweiliger Spinüberhang  $2m_1$  bzw.  $2m_2$ . Dabei sind  $m_1$  und  $m_2$  durch die Energien  $U_1$  und  $U_2$  der Teilsysteme eindeutig festgelegt. Die Magnetisierung des Gesamtsystems ist durch

$$M = 2m\mu_B = (2m_1 + 2m_2)\mu_B \quad (11.5.1)$$

gegeben. Da die Bedingung

$$U(m) = U_1(m_1) + U_2(m_2) \quad (11.5.2)$$

bei thermischen Kontakt erfüllt sein muss, und  $U = -M \cdot B$  linear von der Magnetisierung abhängt, verändert sich der Spinüberhang  $m$  durch das Zustandekommen des thermischen Kontakts nicht.

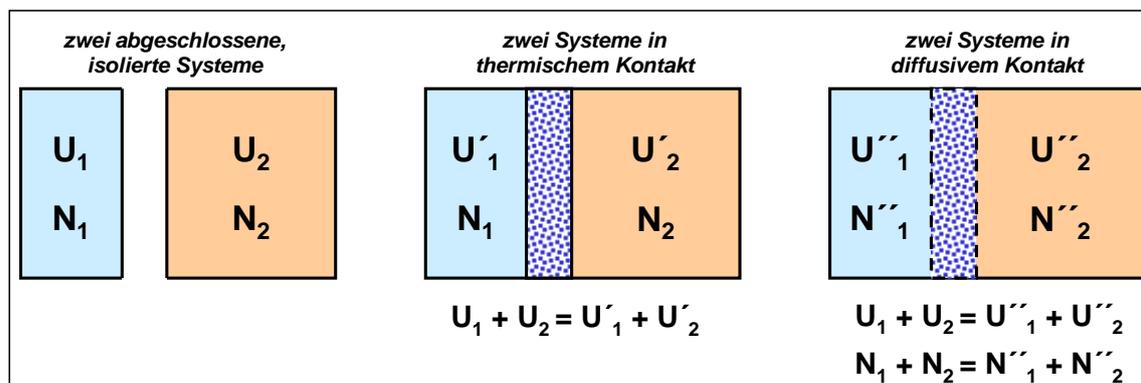


Abbildung 11.11: Mögliche Kontaktarten von zwei thermodynamischen Systemen.

Uns interessiert nun, welche Kombination von  $m_1$  und  $m_2$ , d.h. von  $U_1$  und  $U_2$  nach der Relaxation des Systems die größte Entartung und damit die höchste Wahrscheinlichkeit aufweist. Haben wir diese Frage beantwortet, so wissen wir auch, welches System aufgrund der Relaxation Energie aufnimmt und welches Energie abgibt, d.h. wir haben die Richtung des Energieflusses etabliert. Besitzt das Gesamtsystem den Entartungsgrad  $g(N, m)$  und das erste Untersystem<sup>17</sup> den Entartungsgrad  $g_1(N_1, m_1)$ , so folgt für den Entartungsgrad des zweiten Systems aufgrund der durch (11.5.1) zum Ausdruck gebrachten Kopplung<sup>18</sup>

$$g_2(N_2, m_2) = g_2(N_2, m - m_1) . \quad (11.5.3)$$

Indem wir  $m_1$  innerhalb der Grenzen  $[-\frac{1}{2}N_1, \frac{1}{2}N_1]$  variieren, erhalten wir den Zusammenhang

$$g(N, m) = \sum_{m_1=-\frac{1}{2}N_1}^{+\frac{1}{2}N_1} g_1(N_1, m_1) g_2(N_2, m - m_1) . \quad (11.5.4)$$

Wegen der direkten Beziehung zwischen Spin und innerer Energie können wir dieses Ergebnis auch als

$$g(N, U) = \sum_{U_1} g_1(N_1, U_1) g_2(N_2, U - U_1) \quad (11.5.5)$$

schreiben.

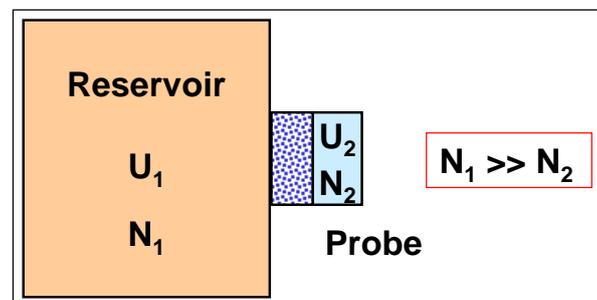


Abbildung 11.12: Systeme im thermischen Kontakt: Ist eines der beiden Systeme sehr groß ist, so können wir dieses als Reservoir betrachten. Diese Betrachtungsweise entspricht den meisten experimentellen Situationen, bei denen eine Probe an ein "Wärmebad" thermisch gekoppelt wird.

Unsere Frage nach der wahrscheinlichsten Kombination von  $m_1$  und  $m_2$  ist beantwortet, wenn wir den größten Summanden in (11.5.4) bestimmt haben. Dies ist eine natürliche Folge der a priori Annahme, dass alle Zustände gleich wahrscheinlich sind. Es geht daher der Unterraum von Zuständen mit

<sup>17</sup>Dabei sei das erste System dasjenige, für welches  $N_1 > N_2$ .

<sup>18</sup>Wir betrachten die Konfiguration des kombinierten Systems, bei dem das erste System einen Spinüberschuß von  $2m_1$  und das zweite von  $2m_2$  hat. Die kombinierte Konfiguration besteht aus dem Satz von Zuständen, die durch feste Werte von  $m_1$  und  $m_2$  charakterisiert sind. Das erste System hat  $g_1(N_1, m_1)$  mögliche Zustände, das zweite  $g_2(N_2, m_2)$ . Die Gesamtzahl von Zuständen in einer Konfiguration des kombinierten Systems ist durch das Produkt  $g_1 g_2$  gegeben. Da aber  $m = m_1 + m_2 = \text{const}$ , können wir  $m_2 = m - m_1$  setzen.

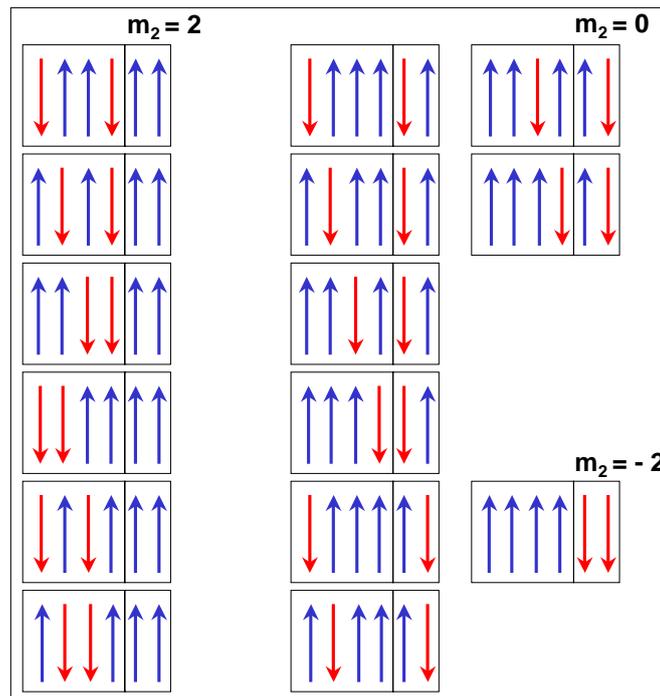


Abbildung 11.13: Zwei Spinsysteme mit  $(N_1 = 4, M = 0)$  und  $(N_2 = 2, M = 2\mu_B)$  werden in thermischen Kontakt gebracht. Die Spalte links zeigt alle 6 möglichen Quantenzustände vor dem Relaxationsprozess. Durch den thermischen Kontakt kommen neun weitere mögliche Quantenzustände hinzu. Der Gesamtzustand  $(N = 6, M = 2\mu_B)$  ist also 15-fach entartet. Dabei tragen die Quantenzustände mit  $M_2 = 0$  (d.h.  $M_1 = 2\mu_B$ ) am meisten zur Entartung bei. Sie stellen somit den maximalen nach  $M_1$  charakterisierten Unterraum dar.  $M_1 = -4\mu_B$  enthält nur einen Quantenzustand und ist damit der minimale nach  $M_1$  charakterisierte Unterraum.

der höchsten Mächtigkeit als Sieger aus dem Relaxationsprozess hervor. Dabei sind wir hier an den Unterräumen von Quantenzuständen interessiert, die einen festen Spinüberhang  $2m_1$  im System 1 und damit  $2m_2 = 2(m - m_1)$  im System 2 aufweisen. Wir wollen den Spinüberhang im System 1 dieses “maximalen” Unterräumen mit  $\tilde{m}_1$  bezeichnen.<sup>19</sup> Damit ist

$$g(N_1, N_2, m, \tilde{m}_1) = g_1(N_1, \tilde{m}_1) \cdot g_2(N_2, m - \tilde{m}_1) \quad (11.5.6)$$

der größte Summand, der in (11.5.4) auftritt. Es wird sich herausstellen, dass bei großen Systemen dieser Summand die Summe (11.5.4) dominiert.

Es ist mit Hilfe der Kombinatorik möglich, das Maximum der Funktion  $g(N_1, N_2, m, m_1)$  zu bestimmen. In Abb. 11.13 ist dies am Beispiel zweier kleiner Spinsysteme gezeigt. Da wir aber in der Physik nur gekoppelte Systeme betrachten wollen, von denen zumindest eines sehr groß ist — dieses wird dann als Reservoir bezeichnet (siehe hierzu Abb. 11.12) — ist diese kombinatorische Lösungsmethode sehr schwerfällig. In diesen Fällen können wir für unser Spin-Modell die Näherung (11.3.19) bzw. (11.3.22)

<sup>19</sup>Wir stellen einmal mehr die Bedeutung der Einteilung in Klassen fest. Im vorliegenden Fall werden Quantenzustände nach ihrer Magnetisierung in den beiden Teilsystemen klassifiziert. Das Problem ist also zuerst algebraisch. Im zweiten Schritt müssen dann die Mächtigkeiten der Klassen errechnet werden. Hier kommt die Arithmetik und insbesondere die Kombinatorik ins Spiel.

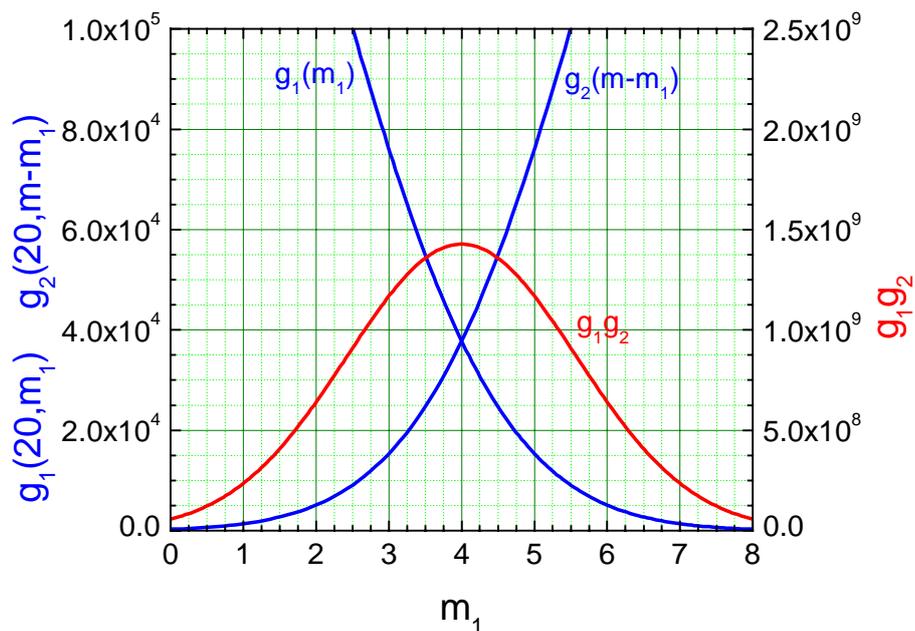


Abbildung 11.14: Schematische Darstellung von  $g_1$ ,  $g_2$  sowie  $g_1g_2$  für zwei kleine Systeme mit  $N_1 = N_2 = 20$  und  $m = 8$ .

$$g(N, m) = g(N, 0) e^{-\frac{2m^2}{N}} \quad (11.5.7)$$

verwenden.

Damit erhalten wir

$$\begin{aligned} g(N_1, N_2, m, m_1) &= g_1(N_1, 0) g_2(N_2, 0) e^{-\frac{2m_1^2}{N_1}} e^{-\frac{2(m-m_1)^2}{N_2}} \\ &= g_1(N_1, 0) g_2(N_2, 0) e^{-\left(\frac{2m_1^2}{N_1} + \frac{2(m-m_1)^2}{N_2}\right)} \end{aligned} \quad (11.5.8)$$

Dieses Produkt gibt die Zahl der für das kombinierte System möglichen Zustände an, wenn der Spinüberschuss des ersten Systems  $2m_1$  ist. Die schematische Darstellung in Abb. 11.14 soll ein Gefühl für das Produkt vermitteln, obwohl die Darstellung nur für kleine Systeme gilt.

Wir suchen das Maximum dieser Funktion bzgl. der Variablen  $m_1$ . Elementares Ableiten ergibt

$$\frac{\partial}{\partial m_1} g(N_1, N_2, m, m_1) = \left( -\frac{4m_1}{N_1} + \frac{4(m-m_1)}{N_2} \right) g(N_1, N_2, m, m_1) \quad (11.5.9)$$

Die Ableitung ist Null, falls

$$\frac{m_1}{N_1} = \frac{m - m_1}{N_2} = \frac{m_2}{N_2} . \quad (11.5.10)$$

Durch die Berechnung der zweiten Ableitung kann man sich davon überzeugen, dass es sich bei dem identifizierten Extremum wirklich um ein Maximum handelt.

Das Ergebnis ist anschaulich klar. Das System vermeidet die Clusterung von Spins. Energie wird solange ausgetauscht, bis die Spindichte  $m/N$  in den beiden Untersystemen gleich, d.h. im gesamten System homogen verteilt ist. Das hätten wir vermutet, handelt es sich doch dabei um die einzige wirklich ausgezeichnete Verteilung. Wir müssen aber in diesem Zusammenhang beachten, dass unser ideales Spin-System keine Wechselwirkung zwischen den Spins aufweist, die eine Clusterung fördern könnte.

Für das in Abb. 11.13 gezeigte Spin-Modell finden wir das Maximum der Entartung für  $\tilde{m}_1 = 2$

$$g(N_1 = 4, N_2 = 2, m = 2, \tilde{m}_1 = 2) = 8 . \quad (11.5.11)$$

Für den Term  $\tilde{m}_1 = 0$  ergibt sich

$$g(N_1 = 4, N_2 = 2, m = 2, \tilde{m}_1 = 0) = 6 . \quad (11.5.12)$$

Das Maximum in der Entartungsfunktion ist somit nur sehr schwach ausgeprägt. Zugegebenermaßen handelt es sich dabei nicht um große Systeme. Es wäre also in dem gegebenen Fall falsch, thermodynamisch zu argumentieren und die Eigenschaften des Systems unter ausschließlicher Einbeziehung der wahrscheinlichsten Quantenzustände zu berechnen.

Was passiert nun im Falle wirklich großer Systeme? Führen wir eine kleine Fluktuation  $\delta$  ein, so dass

$$m_1 = \tilde{m}_1 + \delta \quad \text{und} \quad m_2 = \tilde{m}_2 - \delta , \quad (11.5.13)$$

so ergibt sich für die Quadrate

$$m_1^2 = \tilde{m}_1^2 + 2\tilde{m}_1\delta + \delta^2 \quad \text{und} \quad m_2^2 = \tilde{m}_2^2 - 2\tilde{m}_2\delta + \delta^2 , \quad (11.5.14)$$

und somit

$$g(N_1, N_2, m_1, m_2) = g_1(N_1, \tilde{m}_1)g_2(N_2, \tilde{m}_2) \times \exp\left(-4\delta\left[\frac{\tilde{m}_1}{N_1} - \frac{\tilde{m}_2}{N_2}\right] - 2\delta^2\left[\frac{1}{N_1} + \frac{1}{N_2}\right]\right) . \quad (11.5.15)$$

Dabei haben wir die Gleichverteilung (11.5.10) ausgenutzt.

**Zahlenbeispiel:** Wählen wir für die Teilchenzahl  $N_1 = N_2 = 10^{22}$  und betrachten Fluktuationen  $\delta = 10^{12}$ , was einer relativen Abweichung von  $\delta/N \simeq 10^{-10}$  entspricht, so ergibt sich

$$\frac{g(N_1, N_2, m_1, m_2)}{g(N_1, N_2, \tilde{m}_1, \tilde{m}_2)} = e^{-200} \simeq 10^{-173} . \quad (11.5.16)$$

Daraus lernen wir, dass selbst eine Fluktuation dieser geringen Stärke — von den  $10^{22}$  Spins im System 1 ist im Mittel jeder  $10^{10}$ -te falsch herum orientiert — wird daher praktisch nie beobachtet. Setzen wir für die Zeit, die zu einem Spinflip benötigt wird, eine Femtosekunde an, so werden in einer Sekunde etwa  $10^{15} \cdot 10^{22} = 10^{37}$  zugängliche Quantenzustände durchlaufen. Bevor das System einmal in einen Zustand mit Spinüberhang  $2m_1 = 2(\tilde{m}_1 + \delta)$  gelangt, wird es  $10^{173}$  Zustände mit  $2m_1 = 2\tilde{m}_1$  durchlaufen. Dazu benötigt es  $10^{173} \cdot 10^{-37} = 10^{136}$  Sekunden. Das Alter des Universums wird auf  $10^{18}$  Sekunden geschätzt. Das Ereignis tritt also statistisch gesehen nie ein. Dieses Ergebnis hat eine interessante Konsequenz für die Ergodizität. Man könnte ja annehmen, dass ein ergodisches System innerhalb der Relaxationszeit alle zugänglichen Zustände durchläuft. Dies ist, wie die obige Rechnung zeigt, selbst innerhalb der Lebenszeit unseres Universums definitiv nicht möglich. Es werden bei den uns umgebenden makroskopischen Systemen deshalb nie alle zugänglichen Quantenzustände realisiert.<sup>20</sup>

Wir weisen darauf hin, dass die in Abb. 11.7 bzw. in Abb. 11.6 gezeigten Entartungsfunktionen die Situation für kleine  $N$  darstellen. Z.B. ist die Wahrscheinlichkeit für eine völlig parallele Ausrichtung der Spins für das in Abb. 11.6 gezeigte System aus nur 10 Spins immerhin noch  $1/2^{10} = 1/1024$ , also noch so wahrscheinlich, dass wir diese Situation irgendwann auch beobachten könnten. Dies kann nicht auf die Situation für thermodynamische Systeme mit großen  $N \sim N_A$  übertragen werden. Die Wahrscheinlichkeit für eine parallele Ausrichtung der Spins wäre in diesem Fall nur  $1/2^{N_A} \simeq 10^{-10^{23}}$  und damit verschwindend klein. Die Abhängigkeit  $g(N, m)$  entwickelt sich für diese großen  $N$  praktisch zu einer  $\delta$ -Funktion beim Gleichgewichtswert. Dies bedeutet, dass die Wahrscheinlichkeit, in einem abgeschlossenen System mit großer Teilchenzahl eine andere Verteilung als die Gleichgewichtsverteilung zu finden äußerst gering ist. Man erkennt weiter, dass sich das System, falls es sich anfänglich in einem Zustand befindet, der nicht dem Gleichgewichtszustand entspricht, von selbst in den Gleichgewichtszustand einlaufen wird und dann dort verbleiben wird. Diese Situation ist in Abb. 11.15 dargestellt.

Insgesamt können wir folgendes wichtige Resultat festhalten:

Der Übergang eines Nichtgleichgewichtszustandes in einen Gleichgewichtszustand ist irreversibel.

**Beispiel Affen-Hamlet:** Wir nehmen an, dass im Laufe des Alters unseres Universum ( $10^{18}$  sec)  $10^{10}$  Affen an Schreibmaschinen gesetzt werden. Ein Affe soll in der Lage sein, 10 Schreibmaschinentasten pro Sekunde anzuschlagen, eine Schreibmaschine soll 44 Tasten haben, wobei wir nur kleine Buchstaben berücksichtigen wollen. Die Frage stellt sich dann, werden die Affen per Zufall irgendwann einmal auf Shakespeares Hamlet stoßen, wenn man annimmt, dass Hamlet aus etwa 100 000 Buchstaben besteht. Die Antwort ist nein. Die Wahrscheinlichkeit, die 100 000 Buchstaben in der richtigen Reihenfolge anzuschlagen ist  $(1/44)^{100\,000} = 10^{-164\,243}$ . Bei  $10^{10}$  Affen, der angegebenen Anschlaggeschwindigkeit und dem Alter unseres Universums ist die Wahrscheinlichkeit für den Affen-Hamlet nur  $10^{-164\,214}$ , was

<sup>20</sup>Zitat von Boltzmann (1898): "Man darf sich nicht vorstellen, dass zwei Gase in einem Behälter, die ursprünglich unvermischt waren, sich vermischen, nach ein paar Tagen wieder entmischen, dann wieder mischen usw. Man findet im Gegenteil, dass innerhalb einer Zeitspanne, die verglichen mit  $10^{10^{10}}$  Jahren ungeheuer lang ist, keine merkbare Entmischung der Gase eintreten wird. Man darf wohl anerkennen, dass dies praktisch gleichbedeutend ist mit nie ...."

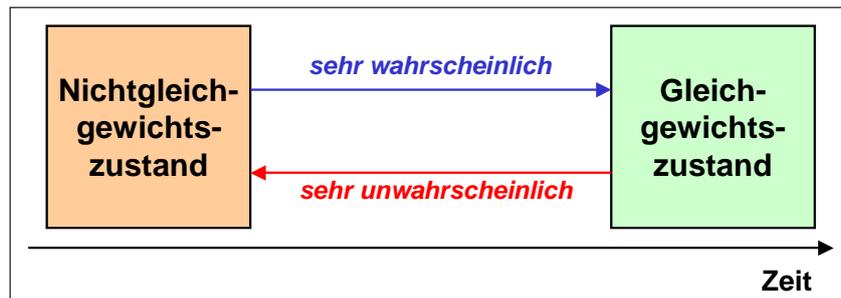


Abbildung 11.15: Zum Begriff des irreversiblen Übergangs von einem Nichtgleichgewichts- in einen Gleichgewichtszustand.

wir als Null bezeichnen können. Nehmen wir an, dass es zur Zeit etwa  $10^8$  Buchtitel gibt, so ist auch die Wahrscheinlichkeit dafür, dass die Affen durch Zufall irgendein existierendes Buch produzieren würden, immer noch verschwindend gering.

## 11.6 Entropie, Temperatur und chemisches Potenzial

Wir wollen in diesem Abschnitt die statistischen Definitionen für die Größen Entropie, Temperatur und chemisches Potenzial geben. Dazu betrachten wir zwei Systeme die in thermischem und diffusivem Kontakt stehen, also sowohl Energie als auch Teilchen austauschen können.

### 11.6.1 Entropie

Wir sagen, dass zwei Systeme miteinander im *thermischen und diffusiven Gleichgewicht* stehen, wenn sich das kombinierte System in seiner wahrscheinlichsten Konfiguration befindet, d.h in der Konfiguration, für welche die Anzahl der möglichen Zustände ein Maximum ist.

Unter den Bedingungen

$$U = U_1 + U_2 = \text{const} \qquad N = N_1 + N_2 = \text{const} \qquad (11.6.1)$$

ist die wahrscheinlichste Kombination des kombinierten Systems dasjenige, für die die Zahl der möglichen Zustände ein Maximum hat. Diese ist maximal, wenn das Produkt

$$g(N_1, N_2, U, U_1) = g_1(N_1, U_1) \cdot g_2(N - N_1, U - U_1) \qquad (11.6.2)$$

der Zahlen der möglichen Zustände der getrennten Systeme hinsichtlich einer unabhängigen Variation von  $N_1$  und  $U_1$  ein Maximum hat. Betrachten wir sehr große  $N$ , so kann die Energie als kontinuierlich angesehen werden, und die Summe kann durch das Integral

$$g(N, U) = \int dg = \int \left[ \left( \frac{\partial g_1}{\partial U_1} \right)_{N_1} g_2 dU_1 + \left( \frac{\partial g_2}{\partial U_2} \right)_{N_2} g_1 dU_2 \right] + \int \left[ \left( \frac{\partial g_1}{\partial N_1} \right)_{U_1} g_2 dN_1 + \left( \frac{\partial g_2}{\partial N_2} \right)_{U_2} g_1 dN_2 \right] \qquad (11.6.3)$$

ausgedrückt werden. Der Integrand besitzt ein Extremum, falls das totale Differential  $dg = 0$  ist, falls also

$$\left( \frac{\partial g_1}{\partial U_1} \right)_{N_1} g_2 dU_1 + \left( \frac{\partial g_2}{\partial U_2} \right)_{N_2} g_1 dU_2 + \left( \frac{\partial g_1}{\partial N_1} \right)_{N_1} g_2 dN_1 + \left( \frac{\partial g_2}{\partial N_2} \right)_{N_2} g_1 dN_2 = 0. \qquad (11.6.4)$$

Dieser Ausdruck stellt somit die Bedingung dafür dar, dass sich die beiden Systeme im thermischen und diffusiven Gleichgewicht befinden.

Wegen (11.6.1) ist

$$dU_1 = -dU_2 \quad \text{und} \quad dN_1 = -dN_2, \quad (11.6.5)$$

womit dann

$$\frac{1}{g_1} \left( \frac{\partial g_1}{\partial U_1} \right)_{N_1} dU_1 + \frac{1}{g_1} \left( \frac{\partial g_1}{\partial N_1} \right)_{U_1} dN_1 = \frac{1}{g_2} \left( \frac{\partial g_2}{\partial U_2} \right)_{N_2} dU_1 + \frac{1}{g_2} \left( \frac{\partial g_2}{\partial N_2} \right)_{U_2} dN_1 \quad (11.6.6)$$

folgt. Wegen der Identität

$$\frac{1}{f(x)} \frac{df}{dx} = \frac{d}{dx} \ln f(x)$$

erhalten wir

$$\left( \frac{\partial \ln g_1}{\partial U_1} \right)_{N_1} dU_1 + \left( \frac{\partial \ln g_1}{\partial N_1} \right)_{U_1} dN_1 = \left( \frac{\partial \ln g_2}{\partial U_2} \right)_{N_2} dU_1 + \left( \frac{\partial \ln g_2}{\partial N_2} \right)_{U_2} dN_1. \quad (11.6.7)$$

Die Werte der jeweiligen Entartung von  $g$  sind gewöhnlich sehr große Zahlen. Es ist bequem, mit einer kleineren Zahl  $\sigma$  zu arbeiten, die als natürlicher Logarithmus von  $g$  definiert ist.<sup>21</sup> Wir führen also die folgende Definition ein:

Der Logarithmus der Entartungsfunktion

$$\sigma(N, U) \equiv \ln g(N, U) \quad (11.6.8)$$

werde als Entropie bezeichnet. Die Entropie ist somit der Logarithmus der Anzahl der Zustände, die dem System zugänglich sind.

Man sagt, dass die Entropie ein Maß für die Unordnung eines Systems ist. Diese Feststellung wird durch die Definition  $\sigma \equiv \ln g$  präzisiert. Je mehr Zustände möglich sind, desto größer die Entropie. In der obigen Definition haben wir eine Abhängigkeit der Entropie von der Teilchenzahl und der inneren Energie angedeutet. Die Entropie kann aber auch von zusätzlichen unabhängigen Parametern abhängen (z.B. vom Volumen).

Mit der Definition der Entropie können wir (11.6.6) schreiben als

$$d\sigma = \left[ \left( \frac{\partial \sigma_1}{\partial N_1} \right)_{U_1} - \left( \frac{\partial \sigma_2}{\partial N_2} \right)_{U_2} \right] dN_1 + \left[ \left( \frac{\partial \sigma_1}{\partial U_1} \right)_{N_1} - \left( \frac{\partial \sigma_2}{\partial U_2} \right)_{N_2} \right] dU_1. \quad (11.6.9)$$

Aus dieser Beziehung können wir folgern, dass sich die beiden Systeme im thermischen und diffusiven Gleichgewicht befinden, wenn die beiden Terme in den eckigen Klammern verschwinden:

$$\left( \frac{\partial \sigma_1}{\partial U_1} \right)_{N_1} = \left( \frac{\partial \sigma_2}{\partial U_2} \right)_{N_2} \quad \left( \frac{\partial \sigma_1}{\partial N_1} \right)_{U_1} = \left( \frac{\partial \sigma_2}{\partial N_2} \right)_{U_2}. \quad (11.6.10)$$

<sup>21</sup>Weitere Vorteile dieser Wahl wie z.B. die Additivität des Logarithmus werden wir im Laufe der Diskussion kennenlernen.

### 11.6.2 Statistische Definition der Temperatur

Wir betrachten jetzt zwei Systeme im thermischen Gleichgewicht, d.h. es ist kein Teilchenaustausch erlaubt. In diesem Fall gilt wegen (11.6.7) und (11.6.10)

$$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial U_1}\right)_{N_1} = \left(\frac{\partial\sigma}{\partial U_2}\right)_{N_2}. \quad (11.6.11)$$

Dies führt uns unmittelbar auf die statistische Definition der Temperatur  $\tau$

$$\frac{1}{\tau} \equiv \left(\frac{\partial\sigma}{\partial U}\right)_N. \quad (11.6.12)$$

Wir werden im Folgenden auch häufig die Größe  $\beta \equiv 1/\tau$  verwenden. Nach dieser Definition sind zwei Systeme im thermischen Gleichgewicht, wenn sie die gleiche Temperatur  $\tau$  aufweisen. Dabei hätten wir aber, im Prinzip jede beliebige Funktion  $F(\partial\sigma/\partial U)$  wählen können, um eine "statistische" Temperatur  $\tau$  zu etablieren. Wir wollen nun zeigen, dass die getroffene Konvention sicherstellt, dass die Energie von einem System hoher Temperatur zu einem System niedriger Temperatur fließt.

Wir wollen hier noch anmerken, dass die Entropie definitionsgemäß keine Dimension besitzt. Die Temperatur  $\tau$  hat somit die Dimension einer Energie.

### 11.6.3 Statistische Definition des chemischen Potentials

Wir betrachten nun zwei Systeme, die sich sowohl in thermischem als auch diffusivem Kontakt befinden. Da nun Teilchenaustausch erlaubt ist, müssen beide Bedingungen in (11.6.10) erfüllt sein. Die zweite Bedingung führt uns auf die Definition des chemischen Potentials  $\mu$ :

$$-\frac{\mu}{\tau} \equiv \left(\frac{\partial\sigma}{\partial N}\right)_U. \quad (11.6.13)$$

Die Tatsache, dass in dieser Definition des chemischen Potentials die Temperatur  $\tau$  auftritt, zerstört leider die Symmetrie der Formulierung, hat aber zur Folge, dass das chemische Potential, wie wir das fordern müssen, die Dimension einer Energie besitzt. Wesentlich für uns ist, dass das chemische Potential eine Funktion der Ableitung der Entropie nach der Teilchenzahl und die Temperatur eine Funktion der Ableitung der Entropie nach der Energie darstellt. Diese beiden Ableitungen sind die grundlegenden Größen.

Das chemische Potential gibt an, wie sich die Zahl der zugänglichen Zustände mit der Teilchenzahl ändert. Bringt man zwei Systeme in diffusiven Kontakt, so werden, wie wir weiter unten zeigen werden, die Teilchen zum System mit dem kleineren Potential wandern, da dies einer Steigerung der Anzahl der zugänglichen Zustände entspricht. Dies ist durch das Minuszeichen in (11.6.13) sichergestellt. Das chemische Potential ist experimentell nicht so leicht zugänglich wie die Temperatur, aber von ähnlicher Bedeutung. Es sorgt dafür, dass Teilchen die Tendenz haben den Zustandsraum gleichmäßig auszufüllen, selbst wenn dies energetisch für den einzelnen Zustand ungünstig sein sollte.

Für zwei Systeme mit der gleichen Temperatur  $\tau$  gilt unmittelbar

$$-\frac{\mu_1}{\tau} = -\frac{\mu_2}{\tau} \quad \text{oder} \quad \mu_1 = \mu_2 . \quad (11.6.14)$$

Insgesamt können wir also das folgende wichtige Resultat festhalten:

Zwei Systeme, die Energie und Teilchen austauschen können, sind im Gleichgewicht, wenn ihre Temperaturen und chemischen Potenziale gleich sind.

### 11.6.4 Der 3. Hauptsatz

Die Definition der Entropie führt unmittelbar zu einer Feststellung, die man den *dritten Hauptsatz der Thermodynamik* nennt. Zum dritten Hauptsatz ist allerdings zu bemerken, dass er im Wesentlichen eine Definition darstellt und deshalb nicht zu einem Naturgesetz erhoben werden sollte.<sup>22</sup>

Eine wesentliche Aussage des *dritten Hauptsatzes der Thermodynamik* ist:

Die Entropie eines Systems wird zu Null, wenn das System sich in seinem tiefsten Energieniveau befindet, wie etwa am absoluten Nullpunkt der Temperatur.

$$\sigma \rightarrow 0 \quad \text{für} \quad \tau \rightarrow 0$$

Dieses Ergebnis folgt direkt aus der Definition der Entropie, wenn das tiefste Energieniveau nur einem einzigen Zustand des Systems mit  $g = 1$  und daher  $\sigma = \ln g = 0$  entspricht.<sup>23</sup>

### 11.6.5 Der 2. Hauptsatz

Wir betrachten zunächst zwei isolierte Systeme. In diesem Fall ist die Anzahl der Zustände des Gesamtsystems durch das Produkt

$$g(N_1, N_2, U_1, U_2) = g_1(N_1, U_1) \cdot g_2(N_2, U_2) \quad (11.6.15)$$

gegeben, da es zu jedem Zustand aus dem System 1 genau  $g(N_2, U_2)$  Zustände im System 2 gibt.<sup>24</sup> Für die Entropie bedeutet dies

$$\begin{aligned} \sigma(N_1, N_2, U_1, U_2) &= \ln[g_1(N_1, U_1) \cdot g_2(N_2, U_2)] = \ln g_1(N_1, U_1) + \ln g_2(N_2, U_2) \\ &= \sigma(N_1, U_1) + \sigma(N_2, U_2) \end{aligned} \quad (11.6.16)$$

<sup>22</sup>Im Frühstadium der Physik der Wärme war man sich nicht über den Begriff der Entropie klar. Man glaubte, dass diese nicht unmittelbar einer messbaren physikalischen Größe entspricht, sondern vielmehr nur eine mathematische Funktion darstellt, die sich aus der Definition der Temperatur ergibt. Heute wissen wir aber, welche physikalische Eigenschaft die Entropie misst und dass die Entropie in der Physik der Wärme eine zentrale Rolle spielt.

<sup>23</sup>Für viele Systeme kann allerdings das tiefste Energieniveau entartet sein, so dass  $g$  nicht gleich eins und  $\sigma$  nicht gleich Null ist.

<sup>24</sup>Mathematisch kann man sich den gemeinsamen Zustandsraum als direktes Produkt zweier Vektorräume vorstellen.

Wir sehen, dass *Entropien additiv sind*.

Bringen wir jetzt die ursprünglich isolierten Systeme in thermischen Kontakt, so kann sich die Anzahl der zugänglichen Quantenzustände dadurch nur vergrößern. Im Extremfall bleibt sie konstant. Damit ergibt sich

$$\sigma(N_1, N - N_1, U_1, U - U_1) \geq \sigma(N_1, U_1) + \sigma(N_2, U_2) \quad (11.6.17)$$

Die Entropie nimmt also zu, falls der Ausgangszustand als Nicht- Gleichgewichtszustand präpariert wurde. Dies ist die *statistische Formulierung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik*. Er ist eine direkte Folge der Annahme, dass alle zugänglichen Zustände gleich wahrscheinlich sind.

Die Tendenz der Entropie eines abgeschlossenen Systems anzuwachsen ist unmittelbar einsehbar. Zwei getrennte Systeme sind jeweils eigenen Vorschriften für ihre inneren Energien  $U_1$  und  $U_2$  unterworfen. Das kombinierte System hat jedoch nur noch eine einzige Vorschrift  $U = U_1 + U_2$  für die Energie anstelle von zwei. Die Beseitigung eines Zwanges erlaubt dem System, die Zahl der möglichen Zustände zu vermehren.

**Anmerkung:** Man sollte bei der Anwendung des zweiten Hauptsatzes immer beachten, unter welchen Voraussetzungen er abgeleitet wurde. Ein System wie die Sonne, das ständig Energie an das Reservoir Weltall verliert, besitzt z.B. eine Entropie, die mit der Zeit abnimmt. Es handelt sich dabei aber um kein abgeschlossenes System.

### 11.6.6 Wärmefluss

Wir betrachten 2 Systeme mit  $\tau_1 > \tau_2$ , die miteinander in thermischen Kontakt gebracht werden. Wir wollen überlegen, ob und in welche Richtung ein Energieausgleich zwischen den beiden Systemen stattfindet.

Das totale Differential der Entropie zweier Systeme im thermischen Kontakt als Funktion der Temperaturen  $\tau_1$  und  $\tau_2$  ist gegeben durch

$$d\sigma = \left( \frac{\partial \sigma_1}{\partial U_1} \right)_{N_1} dU_1 + \left( \frac{\partial \sigma_2}{\partial U_2} \right)_{N_2} dU_2 = \left[ -\frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2} \right] dU . \quad (11.6.18)$$

Hierbei haben wir die Vorzeichenkonvention  $dU = -dU_1 = +dU_2$  verwendet. Da die Entropieänderung positiv sein muss, gilt wegen

$$\frac{1}{\tau_2} - \frac{1}{\tau_1} > 0 \quad \text{für } \tau_1 > \tau_2 \quad (11.6.19)$$

für die Änderung der inneren Energie

$$dU = dU_2 > 0 . \quad (11.6.20)$$

Aus  $dU > 0$  folgt mit der obigen Vorzeichenkonvention unmittelbar  $dU_1 = -dU < 0$  und  $dU_2 = +dU > 0$ . Das heißt, die Energie fließt von einem System höherer Temperatur zu einem System niedrigerer Temperatur. Auf ähnliche Weise lässt sich zeigen, dass die Energie eines Systems mit steigender Temperatur zunimmt. Es wäre aber falsch anzunehmen, dass die Energie eines Systems  $A$ , das eine höhere Temperatur als  $B$  aufweist, notwendigerweise die Energie von  $B$  übersteigen müsse.

### 11.6.7 Teilchenfluss

Wir wollen jetzt überlegen, in welche Richtung der Teilchenfluss geht, wenn wir zwei Systeme mit  $\mu_1 > \mu_2$  mit gleicher Temperatur in diffusiven Kontakt bringen.

Das totale Differential der Entropie zweier Systeme im diffusiven Kontakt als Funktion der chemischen Potentiale  $\mu_1$  und  $\mu_2$  ist gegeben durch

$$d\sigma = \left( \frac{\partial \sigma_1}{\partial N_1} \right)_{U_1} dN_1 + \left( \frac{\partial \sigma_2}{\partial N_2} \right)_{U_2} dN_2 = \left[ \frac{\mu_1}{\tau} - \frac{\mu_2}{\tau} \right] dN . \quad (11.6.21)$$

Hierbei haben wir die Vorzeichenkonvention  $dN = -dN_1 = +dN_2$  verwendet. Da die Entropieänderung positiv sein muss, gilt wegen<sup>25</sup>

$$\frac{\mu_1}{\tau} - \frac{\mu_2}{\tau} > 0 \quad \text{für } \mu_1 > \mu_2 \quad (11.6.22)$$

für die Änderung der Teilchenzahl

$$dN = dN_2 > 0 . \quad (11.6.23)$$

Aus  $dN > 0$  folgt mit der obigen Vorzeichenkonvention unmittelbar  $dN_1 = -dN < 0$  und  $dN_2 = +dN > 0$ . Das heißt, Teilchen fließen von einem System höherem chemischen Potenzial zu einem System niedrigerem chemischem Potenzial. Auf ähnliche Weise lässt sich zeigen, dass die Teilchenzahldichte eines Systems mit steigendem chemischen Potenzial zunimmt (siehe hierzu Abb. 11.16).

### 11.6.8 Zusammenhang zwischen statistischen und thermodynamischen Größen

Der Zusammenhang zwischen den statistischen Größen  $\sigma$  und  $\tau$  und den thermodynamischen Größen, der Entropie  $S$  und der konventionellen Temperatur  $T$  kann z.B. vollzogen werden, indem man einen thermodynamischen Carnot-Zyklus mit den Werkzeugen der statistischen Mechanik analysiert.

Das Ergebnis lautet<sup>26</sup>

<sup>25</sup>Die Temperatur  $\tau$  kann nur positive Werte annehmen.

<sup>26</sup>Den Beweis dieses Zusammenhangs wollen wir der Theorievorlesung zur Statistischen Mechanik überlassen. Er kann in den meisten Theorielehrbüchern gefunden werden, siehe z.B. W. Brenig, *Statistische Theorie der Wärme*, Springer, Berlin (1996).

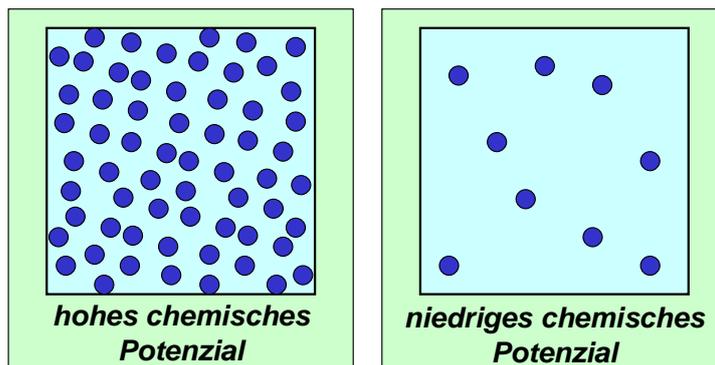


Abbildung 11.16: Bei gleicher Temperatur besitzt das System mit einer höheren Teilchendichte ein höheres chemisches Potenzial als das System mit niedrigerer Teilchendichte.

$$S = k_B \cdot \sigma \qquad T = \frac{1}{k_B} \cdot \tau, \qquad (11.6.24)$$

wobei

$$k_B = 1.38062 \times 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}} = 8.617 \times 10^{-5} \frac{\text{eV}}{\text{K}} = 0.695 \frac{\text{cm}^{-1}}{\text{eV/K}} \qquad (11.6.25)$$

die *Boltzmann-Konstante* ist. Gleichung (11.6.24) stellt die statistische Definition der thermodynamischen Größen  $S$  und  $T$  dar. Dieses Resultat war einer der größten Triumphe der statistischen Mechanik. Die Formel  $S = k_B \cdot \ln g$  findet sich auf dem Grabstein Boltzmanns in Wien und stellt auch die originale Definition der Boltzmann-Konstante  $k_B$  dar.

Wir werden bei der Diskussion der Fermi-Dirac-Verteilung ein Verfahren kennenlernen, mit dem man  $k_B$  experimentell ohne Umweg über den Carnot-Prozess bestimmen kann. Die Dimension von  $k_B$  ist J/K. Da  $\sigma$  dimensionslos ist, folgt, dass auch  $S$  die Dimension J/K haben muss, was mit der thermodynamischen Definition  $dS = dQ/T$  verträglich ist.

Beispiel: Führt man einer Substanz bei einer Temperatur von  $T = 100 \text{ K}$  eine Energie von einem Joule zu, so erhöht sich die Entropie um  $S = Q/T = 0.01 \text{ J/K}$ . Damit ergibt sich  $\sigma = 10^{21}$ . Wenn man bedenkt, dass dies der Logarithmus der Entartung ist, kommt man auf enorm hohe Zahlen.

### Beispiel: Entropie eines idealen Gases

Wir wollen in diesem Abschnitt den Zusammenhang zwischen statistischen und thermodynamischen Größen explizit am Beispiel der Entropie eines idealen Gases aufzeigen. In Kapitel 10 hatten wir für die Entropieänderung bei der adiabatischen Expansion eines Mols eines idealen Gases vom Volumen  $V_1$  auf das Volumen  $V_2$  folgende thermodynamische Entropieänderung abgeleitet:

$$\Delta S = k_B N_A \ln \left( \frac{V_1 + V_2}{V_1} \right) = k_B \ln \left( \frac{V_1 + V_2}{V_1} \right)^{N_A}. \qquad (11.6.26)$$

Betrachten wir die Situation auf der Basis unserer statistischen Betrachtung, so gilt vor der Expansion des Gases

$$\sigma_a = \ln g_1(U_1) = \ln g_a(U_1) \quad (11.6.27)$$

und danach

$$\sigma_b = \sum_{U_1} \ln[g_1(U_1) \cdot g_2(U - U_1)] \quad (11.6.28)$$

Wir haben gesehen, dass wir für große Systeme in der Summe nur den größten Term berücksichtigen müssen, so dass wir

$$\sigma_b \simeq \ln g_1(\tilde{U}_1) + \ln g_2(U - \tilde{U}_1) = \ln g_b(U_1) \quad (11.6.29)$$

schreiben können. Für die Entropieänderung erhalten wir dann

$$\Delta\sigma = \sigma_b - \sigma_a = \ln g_b - \ln g_a = \ln \left( \frac{g_b}{g_a} \right) \quad (11.6.30)$$

Wir betrachten nun ein Mol eines idealen Gases, dessen Energie nur durch die kinetische Energie der Gasteilchen bestimmt ist. Die Zahl der Zustände  $g(U)$ , die zwischen  $U$  und  $U + \delta U$  liegt, ist dann gleich der Anzahl der Phasenraumzellen, die zwischen diesen beiden Energien liegen. Somit ist  $g(U)$  proportional zum Phasenraumvolumen zwischen den Energieschalen  $U$  und  $U + \delta U$ :

$$g(U) \propto \int_U^{U+\delta U} d^3 r_1 \dots d^3 r_{N_A} d^3 p_1 \dots d^3 p_{N_A} \quad (11.6.31)$$

Für ein ideales Gas ist die Energie unabhängig vom Ort des Teilchens. Somit kann die Integration über die Ortsvektoren sofort ausgeführt werden. Jedes Integral über  $\mathbf{r}_i$  ergibt gerade das Volumen  $V$ , in das das Gas eingeschlossen ist. Da  $N_A$  solcher Integrale vorhanden sind, wird aus (11.6.31)

$$\begin{aligned} g(U) &\propto V^{N_A} g'(U) && \text{mit} \\ g'(U) &\propto \int_U^{U+\delta U} d^3 p_1 \dots d^3 p_{N_A} \end{aligned} \quad (11.6.32)$$

Mit diesem Ergebnis können wir schreiben:

$$g_a(U) \propto V_1^{N_A} g'(U) \qquad g_b(U) \propto (V_1 + V_2)^{N_A} g'(U) \qquad (11.6.33)$$

und erhalten damit

$$\Delta\sigma = \ln\left(\frac{g_b}{g_a}\right) = \ln\left(\frac{V_1 + V_2}{V_1}\right)^{N_A} = N_A \ln\left(\frac{V_1 + V_2}{V_1}\right) . \qquad (11.6.34)$$

Der Vergleich des statistischen Ausdrucks (11.6.34) mit dem thermodynamischen Ausdruck (11.6.26) ergibt

$$\Delta S = k_B \Delta\sigma . \qquad (11.6.35)$$

## 11.7 Der Zeitpfeil

In Abb. 11.15 haben wir die Tatsache illustriert, dass in einem thermodynamischen System die Entwicklung der Entropie nur in Richtung auf den Gleichgewichtszustand laufen kann. Dies legt die zeitliche Entwicklung des Systems fest, wie dies durch den Zeitpfeil in Abb. 11.15 angedeutet wurde. Hierzu wollen wir noch einige allgemeine Anmerkungen machen.

Für viele physikalische Prozesse gilt das Prinzip der Zeitumkehrinvarianz. Sowohl die Bewegungsgleichung von Newton wie auch diejenige von Schrödinger legen keine bestimmte Zeitrichtung fest. Betrachtet man z.B. einen klassischen Massepunkt, der sich nach der Newtonschen Bewegungsgleichung auf einer klassischen Trajektorie bewegt, so bewegt sich der Massepunkt bei Zeitumkehr auf der gleichen Trajektorie nur in die entgegengesetzte Richtung. Betrachtet man z.B. den Stoß zweier gleicher Kugeln, so ist der zeitumgekehrte Prozess von dem Originalprozess prinzipiell nicht unterscheidbar.

Die Situation ändert sich, wenn wir ein System aus vielen Teilchen betrachten. Ein solches System bewegt sich stets in Richtung zunehmender Entropie und zwar so lange, bis der Gleichgewichtszustand (maximale Entropie) erreicht ist. In diesem Zustand verbleibt dann das System. Ein anschauliches Beispiel ist die Expansion eines Gases, das zunächst in einer Hälfte eines Volumens eingesperrt ist, auf das gesamte zur Verfügung stehende Volumen. Nach Entfernen der Trennwand liegt zunächst ein sehr unwahrscheinlicher Zustand (minimale Entropie) vor. Die Gasteilchen werden sich dann auf das gesamte Volumen ausdehnen, bis sie statistisch gleichmäßig im Gesamtvolumen verteilt sind. Dieser Zustand maximaler Entropie bleibt dann bestehen. Den zeitumgekehrten Prozess, dass sich die Teilchen spontan in die eine Hälfte des Volumens zurückziehen, werden wir nicht beobachten, die Wahrscheinlichkeit dafür ist verschwindend gering. Bis der Gleichgewichtszustand (maximale Entropie) erreicht ist, können wir die Richtung der zeitlichen Entwicklung eindeutig ablesen. Wir können daraus folgern:

In einem abgeschlossenen Vielteilchensystem, das sich nicht im Gleichgewichtszustand befindet, ist die Richtung des Zeitablaufes eindeutig festgelegt. Spätere Zeiten entsprechen einer größeren Entropie.

**Bemerkung:** Unser Universum ist thermodynamisch nicht im Gleichgewicht. Wir können also frühere und spätere Zeiten eindeutig erkennen. Falls das Weltall aber irgendwann einen Gleichgewichtszustand erreichen sollte, wäre seine Entropie maximal und Zeitabläufe würden keinen Sinn mehr machen. In diesem Zusammenhang stellt sich auch eine andere interessante Frage. Nimmt man an, dass unser Weltall für immer, beginnend mit dem Urknall, expandiert, so ist die Zeitrichtung eindeutig festgelegt. Es wird aber auch die Möglichkeit diskutiert, dass unser Weltall irgendwann wieder kollabiert. Bedeutet diese Situation dann eine Zeitumkehr gegenüber dem jetzigen Standpunkt? Muss dann der 2. Hauptsatz lauten, dass ein System (vom jetzigen Standpunkt aus betrachtet) einen Zustand minimaler Entropie anstrebt? Einen eindeutigen Zeitpfeil müssen wir auf jeden Fall fordern, da sich das Weltall auch beim Kollabieren ständig verändert. Dies ist eine interessante philosophische Frage, die wir hier nicht vertiefen wollen.

## 11.8 Magnetische Kühlung

Wir wollen die in den vorangegangenen Abschnitten entwickelten Konzepte weiter am Beispiel des idealen Spin-1/2-Systems verdeutlichen. Ist der Spinüberhang  $2m$  klein gegen die Gesamtzahl der Spins, so können wir die Anzahl der zugänglichen Zustände als Gauß-verteilt ansehen (siehe (11.3.19) und (11.3.22)). Für die Entropie erhalten wir damit

$$\sigma = \ln g(N, m) = \ln g(N, m=0) - \frac{2m^2}{N}, \quad (11.8.1)$$

d.h. mit  $m = -U/2\mu_B B$  als Funktion von  $N$  und  $U$

$$\sigma = \sigma(N, U=0) - \frac{U^2}{2\mu_B^2 B^2 N}. \quad (11.8.2)$$

Indem wir nach  $U$  ableiten, erhalten wir für die Temperatur

$$\tau = -\frac{N\mu_B^2 B^2}{U}. \quad (11.8.3)$$

Bei einem gegebenen Magnetfeld  $B$  ist die Temperatur also umso größer, je kleiner die magnetische Energie, d.h. je kleiner der Spinüberhang bzw. die Magnetisierung des Systems ist. Dies entspricht unserer Erfahrung. Wir erwarten nämlich, dass bei hohen Temperaturen die die Unordnung fördernden thermischen Fluktuationen als Sieger über das ordnende Feld hervorgehen werden.

Betrachten wir die Entropie und die innere Energie als Funktion der Temperatur, so erhalten wir

$$U(\tau) = -\frac{N\mu_B^2 B^2}{\tau} \quad (11.8.4)$$

und

$$\sigma(\tau) = \sigma_0 - \frac{N\mu_B^2 B^2}{2\tau^2}. \quad (11.8.5)$$

Beide Größen steigen also wie erwartet mit der Temperatur an. Für den Mittelwert der Magnetisierung ergibt sich

$$\frac{\langle M \rangle}{N} = -\frac{U(\tau)}{NB} = \frac{\mu_B^2 B}{\tau}. \quad (11.8.6)$$

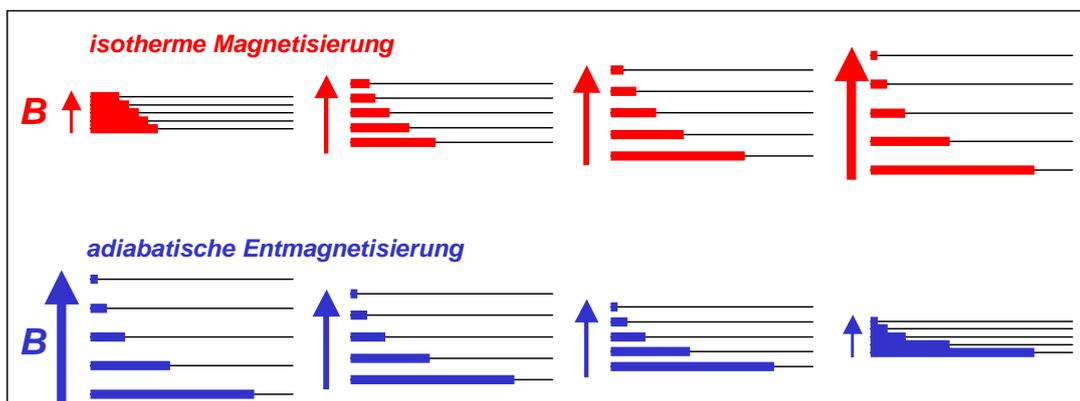


Abbildung 11.17: Zum Prinzip der magnetischen Kühlung veranschaulicht an einem System mit 5 möglichen Zuständen (Spin-2-System). Bei der isothermen Magnetisierung spalten die Zustände im Magnetfeld auf. Da Energie mit einem Reservoir ausgetauscht werden kann, nehmen die Spins eine thermische Besetzung der Zustände ein, die einer einem bestimmten Spinüberhang bzw. Magnetisierung entsprechen. Bei der adiabatischen Entmagnetisierung besteht kein Energieaustausch mit dem Reservoir, wodurch die magnetische Energie des Systems und damit der Spinüberschuss gleich bleiben muss. Ein gleicher Spinüberschuss entspricht aber bei kleiner werdendem Feld einer immer geringeren Temperatur.

Wir können aus der Temperaturabhängigkeit der Entropie unmittelbar das Prinzip der magnetischen Kühlung ableiten (siehe hierzu Abb. 11.17). Bringen wir ein ideales Spin-1/2-System (realisiert durch einen idealen Paramagneten) zunächst in ein hohes Feld  $B_h$  und thermalisieren ihn mit Hilfe eines Reservoirs bei einer Temperatur  $\tau_h$ , so ergibt sich die Entropie zu

$$\sigma(\tau_h) = \sigma_0 - \frac{N\mu_B^2 B_h^2}{2\tau_h^2} . \quad (11.8.7)$$

Nach der Thermalisierung wird der Paramagnet vom Wärmereservoir getrennt und das Feld langsam auf einen kleinen Wert  $B_l$  zurückgefahren. Da kein Wärmeaustausch mit der Umgebung stattfinden kann, handelt es sich um einen adiabatischen Vorgang, für den die Entropieänderung Null ist. Beim Herunterfahren des Magnetfeldes erniedrigt sich also zwar die innere Energie, die Anzahl der zugänglichen Quantenzustände und damit die Entropie bleibt aber auf Grund des unveränderten Spinüberhangs erhalten:

$$\sigma(\tau_l) = \sigma_0 - \frac{N\mu_B^2 B_l^2}{2\tau_l^2} = \sigma(\tau_h) . \quad (11.8.8)$$

Es muss deshalb

$$\frac{\tau_l}{\tau_h} = \frac{B_l}{B_h} . \quad (11.8.9)$$

Damit sind im Prinzip mit diesem Prozess beliebig tiefe Temperaturen zu erreichen. Da echte physikalische Systeme aber aufgrund der nichtverschwindenden Wechselwirkungen zwischen den elektronischen Momenten keine idealen Paramagneten darstellen, findet das Verfahren in der praktischen Anwendung bei einige mK seine Grenzen. Ein in der Praxis gerne verwendetes paramagnetisches Salz ist Cer-Magnesium-Nitrat ( $2\text{Ce}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ ), mit dem sich ausgehend von 300 mK Temperaturen von einigen mK erzielen lassen.

Geht man zu magnetischen Kernen über, so sind die Wechselwirkungen aufgrund der viel kleineren Kernmomente geringer und es können Temperaturen von nK erreicht werden. Kleinere Momente bedeuten aber auch eine geringere Kühlleistung. Als Substanz wird gerne Cu verwendet. Die erreichten Temperaturen beziehen sich zunächst nur auf das Kernsystem, welches sehr gut vom Elektronensystem und vom Gitter entkoppelt ist.

## Zusammenfassung

- Der Mittelwert einer statistischen Größe  $A$  ist durch

$$\langle A \rangle = \sum_{m=1}^M A(m)p(m) ,$$

wobei  $p(m)$  die Wahrscheinlichkeit dafür ist, den Wert  $A(m)$  der Größe  $A$  zu messen.

- Der Mittelwert der Abweichungen einer statistischen Größe

$$\begin{aligned} \langle A - \langle A \rangle \rangle &= \sum_m p(m)(A(m) - \langle A \rangle) = \sum_m p(m)A(m) - \langle A \rangle \sum_m p(m) \\ &= \langle A \rangle - \langle A \rangle = 0 \end{aligned}$$

verschwindet, die quadratische Abweichung

$$(\Delta A)^2 = \sum_m p(m) (A(m) - \langle A \rangle)^2 = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2 \geq 0$$

ist stets positiv, woraus  $\langle A^2 \rangle \geq \langle A \rangle^2$  folgt.

- Systemzustände klassischer Systeme können mit  $2f$  Koordinaten beschrieben werden und zwar durch  $f$  generalisierte Koordinaten  $q_k$  und  $f$  generalisierte Impulse  $p_k$ , wobei  $f$  die Anzahl der Freiheitsgrade des Systems ist. Werden die  $q_k$  und  $p_k$  als kartesische Koordinaten aufgefasst, so spannen sie einen  $2f$  dimensionalen Raum auf, der Phasenraum genannt wird.
- Die Entartungsfunktion  $g$  gibt die Anzahl der Mikrozustände für eine bestimmte Verteilung an, das heißt,  $g$  gibt die Zahl der mikroskopischen Realisierungsmöglichkeiten für einen bestimmten Makrozustand an. Die Wahrscheinlichkeit für die Realisierung einer bestimmten Verteilung ist proportional zur Zahl der zu dieser Verteilung gehörenden Mikrozustände.
- Für ein Spin-1/2-System gibt die Entartungsfunktion  $g(N, m)$  die Anzahl der Mikrozustände einer Klasse  $m$  (z.B. gleiche Magnetisierung) in einem System aus  $N$  Teilchen an:

$$g(N, m) = \frac{N!}{(\frac{1}{2}N + m)! (\frac{1}{2}N - m)!}$$

ein Binomialkoeffizient. Für große  $N$  geht die Binomialverteilung in eine Gaußverteilung

$$g(N, m) = g(N, 0) e^{-\frac{m^2}{2\sigma^2}} = 2^N \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-\frac{m^2}{2\sigma^2}}$$

mit  $\sigma(N) = \sqrt{N}/2$  über.

- Der Logarithmus der Entartungsfunktion wird als Entropie bezeichnet:

$$\sigma \equiv \ln g .$$

Betrachtet man zwei isolierte Systeme 1 und 2, so ist  $g = g_1 \cdot g_2$  und die Entropie des Gesamtsystems ergibt sich als die Summe der Entropien seiner Teile:

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2 \quad \text{Entropien sind additiv .}$$

Bringt man die beiden isolierten Systeme in Kontakt, so kann sich die Anzahl der möglichen Mikrozustände vergrößern und es gilt

$$\sigma \geq \sigma_1 + \sigma_2 .$$

- Ein statistisches Ensemble besteht aus einer Menge von identischen Systemen, die den gleichen makroskopischen Nebenbedingungen unterworfen sind und die sich in verschiedenen mikroskopischen Zuständen befinden. Diese Zustände sind mit den makroskopischen Nebenbedingungen verträglich und werden die dem System zugänglichen Zustände genannt.
- Das grundlegende Postulat der statistischen Physik lautet: Im Gleichgewicht wird ein System durch ein Ensemble charakterisiert, dass über die zugänglichen Zustände gleichverteilt ist.
- Statistische Definition des thermodynamischen Gleichgewichtszustandes: Ein System, für das die Wahrscheinlichkeit  $p(m)$ , das System im Makrozustand  $m$  zu finden, nicht explizit von der Zeit abhängt, befindet sich im thermodynamischen Gleichgewicht.
- Nichtgleichgewichtssysteme werden durch nichtgleichverteilte Ensemble beschrieben. Ein in einem Nichtgleichgewichtssystem ablaufender irreversibler Prozess wird durch dem Übergang eines nichtgleichverteilten zu einem gleichverteilten Ensemble beschrieben. Der Übergang von einem Nichtgleichgewichts- zu einem Gleichgewichtszustand ist irreversibel.
- Stehen zwei Systeme in thermischem und diffusivem Kontakt, so sind ihre gemeinsamen Gleichgewichtszustände durch die gleiche statistische Temperatur  $\tau$  und das gleiche chemische Potenzial  $\mu$  gekennzeichnet:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau} &\equiv \left( \frac{\partial \sigma}{\partial U} \right)_N \\ -\frac{\mu}{\tau} &\equiv \left( \frac{\partial \sigma}{\partial N} \right)_U . \end{aligned}$$

Dabei ist

$$\sigma(N, U) \equiv \ln g(N, U)$$

die Entropie des Systems, die als der Logarithmus der Anzahl der dem System bei der Energie  $U$  zugänglichen Zustände definiert ist.

- Zusammenhang zwischen statistischen und thermodynamischen Größen:

$$S = k_B \cdot \sigma \qquad T = \frac{1}{k_B} \cdot \tau$$

mit der Boltzmann-Konstante

$$k_B = 1.38062 \times 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}} = 8.617 \times 10^{-5} \frac{\text{eV}}{\text{K}} = 0.695 \frac{\text{cm}^{-1}}{\text{eV}} .$$

- Beim thermischen Kontakt zweier Systeme nimmt die Entropie zu oder bleibt gleich (2. Hauptsatz). Der Wärmefluss erfolgt vom wärmeren zum kälteren System, der Teilchenfluss vom System mit größerem chemischen Potenzial zu dem mit kleinerem.

## Kapitel 12

# Verteilungsfunktionen

Wir haben in Kapitel 11 Verteilungen und ihre Wahrscheinlichkeiten bzw. Entartungen diskutiert. Für das Spin-1/2-System mit  $N$  Spins war z.B. eine Verteilung oder Klasse durch einen bestimmten Spin-Überschuss  $m$  charakterisiert und die Entartung war durch  $g(N, m)$  gegeben. Für viele physikalische Systeme ist es aber meistens nicht so einfach, die verschiedenen Verteilungen bzw. ihre Wahrscheinlichkeiten selbst bei festem Makrozustand anzugeben. Dazu müssten wir die Teilchendichte im Phasenraum für alle Zeiten kennen, was in der Regel nicht möglich ist. Bei der Lösung des Problems helfen uns zwei von **Ludwig Boltzmann** aufgestellte generelle Aussagen weiter, die wir in diesem Kapitel diskutieren wollen. Sie führen uns zu den so genannten Gibbs- und Boltzmann-Faktoren bzw. zu den makrokanonischen (Gibbs-) und kanonischen (Boltzmann-) Verteilungsfunktionen.

Mit der Ableitung der Verteilungsfunktionen werden wir uns ein äußerst wichtiges Hilfsmittel erwerben, mit dem wir die makroskopischen Eigenschaften eines Gleichgewichtssystems aus der Kenntnis seiner mikroskopischen Bestandteile berechnen können. Wir werden einige Beispiele für die Anwendung der Verteilungsfunktionen vorstellen. Insbesondere werden wir mit der kanonischen Verteilungsfunktion die Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung der Teilchen eines idealen Gases ableiten.

## 12.1 Repräsentative Ensembles

Wir haben in Abschnitt 11.4 bereits diskutiert, dass es für Systeme im Gleichgewicht möglich ist, eine Zeitmittelung durch eine Ensemblemittelung zu ersetzen. Wollen wir ein System statistisch beschreiben, so besitzen wir üblicherweise immer einige Information über die zu betrachtende physikalische Situation. Wir können dann ein repräsentatives statistisches Ensemble so konstruieren, dass alle Systeme des Ensembles die Bedingungen erfüllen, die den Informationen zum ursprünglichen System entsprechen. Da es eine Menge verschiedener physikalischer Situationen gibt, müssen wir natürlich auch eine große Anzahl repräsentativer Ensembles betrachten. Wir werden im Folgenden aber nur die wichtigsten Fälle herausgreifen.

### 12.1.1 Abgeschlossenes System

Ein abgeschlossenes System ist von grundlegender Bedeutung. Betrachten wir nämlich ein System  $A$ , das mit einem System  $B$  in Kontakt steht und deshalb nicht abgeschlossen ist, so können wir aber dennoch das Gesamtsystem  $A+B$  wiederum als abgeschlossen betrachten. Das heißt, der Fall der Wechselwirkung des Systems  $A$  mit dem System  $B$  lässt sich auf die Betrachtung eines abgeschlossenen Systems  $A+B$  zurückführen.

Wir nehmen an, dass ein abgeschlossenes System aus  $N$  Teilchen besteht, die sich in einem Volumen  $V$  befinden. Die konstante Energie des Systems liege in dem Intervall  $[\varepsilon, \varepsilon + \delta\varepsilon]$ . Das grundlegende Postulat fordert nun, dass im Gleichgewicht alle zugänglichen Zustände des Systems mit gleicher Wahrscheinlichkeit vorkommen. Wird die Energie im Zustand  $k$  mit  $\varepsilon_k$  bezeichnet, so ist die Wahrscheinlichkeit, das System im Zustand  $k$  vorzufinden, gegeben durch

$$p(\varepsilon_k) = \begin{cases} C & \text{wenn } \varepsilon < \varepsilon_k < \varepsilon + \delta\varepsilon \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} . \quad (12.1.1)$$

Dabei ist  $C$  eine Konstante, die aus der Normierungsbedingung

$$\sum_k p(\varepsilon_k) = 1$$

bestimmt werden kann, wobei  $k$  alle Zustände im Energieintervall  $[\varepsilon, \varepsilon + \delta\varepsilon]$  durchläuft.

Wir machen nun folgende Definition:

Ein Ensemble, das ein abgeschlossenes System im Gleichgewicht repräsentiert und somit entsprechend (12.1.1) über die Systemzustände verteilt ist, bezeichnen wir als mikrokanonisches Ensemble.

### 12.1.2 System in Kontakt mit einem Wärmereservoir

Wir betrachten jetzt ein kleines System  $A$ , das mit einem Wärmereservoir  $B \gg A$  in thermischer Wechselwirkung steht.<sup>1</sup> Wir müssen dann wieder die Frage beantworten, mit welcher Wahrscheinlichkeit  $p(\varepsilon_k)$  sich das System  $A$  in irgendeinem Mikrozustand  $k$  mit der Energie  $\varepsilon_k$  befindet. Diese Frage werden wir im Detail in Abschnitt 12.2 beantworten. Wir werden dort zeigen, dass die Wahrscheinlichkeit, das System im Zustand  $k$  mit  $\varepsilon_k$  anzutreffen, durch

$$p(\varepsilon_k) = \frac{e^{-\varepsilon_k/\tau}}{\sum_N \sum_k e^{-\varepsilon_k/\tau}} \quad (12.1.2)$$

gegeben ist. Das heißt, die Wahrscheinlichkeit, das System in höheren Energien vorzufinden, nimmt außerordentlich schnell ab.

Entsprechend zum abgeschlossenen System machen wir folgende Definition:

Ein Ensemble aus Systemen im Gleichgewicht, die alle mit einem Wärmebad der Temperatur  $\tau$  in Kontakt stehen und somit entsprechend (12.1.2) über die Systemzustände verteilt sind, bezeichnen wir als kanonisches Ensemble und die dazugehörige Verteilungsfunktion als kanonische Verteilung.

### 12.1.3 System in Kontakt mit einem Wärme- und Teilchenreservoir

Wir betrachten jetzt ein kleines System  $A$ , das mit einem Reservoir  $B \gg A$  in thermischem und diffusivem Kontakt steht.<sup>2</sup> Wir werden in Abschnitt 12.2 zeigen, dass die Wahrscheinlichkeit, das System im Zustand  $k$  mit  $\varepsilon_k$  anzutreffen, durch

$$p(\varepsilon_k) = \frac{e^{-(\varepsilon_k - N\mu)/\tau}}{\sum_k e^{-(\varepsilon_k - N\mu)/\tau}} \quad (12.1.3)$$

gegeben ist, wobei  $\mu$  das chemische Potenzial und  $N$  die Teilchenzahl des Systems ist.

Wir machen folgende Definition:

Ein Ensemble aus Systemen im Gleichgewicht, die alle mit einem Reservoir in thermischem und diffusivem Kontakt stehen und somit entsprechend (12.1.3) über die Systemzustände verteilt sind, bezeichnen wir als großkanonisches Ensemble und die dazugehörige Verteilungsfunktion als großkanonische Verteilung.

<sup>1</sup>Ein Beispiel dafür wäre z.B. eine Flasche Wein, die wir zum Kühlen in einen See eintauchen. Das System kann aber auch ein einzelnes Atom sein, das mit einem Festkörper als Wärmereservoir in Kontakt steht.

<sup>2</sup>Im Hinblick auf das oben erwähnte Beispiel der Flasche Wein in einem See würde der thermische und diffusive Kontakt bedeuten, dass nicht nur Energie ausgetauscht werden könnte (Kühlung), sondern durch den jetzt möglichen Teilchenaustausch auch eine Verdünnung des Weins eintreten würde.

## 12.2 Gibbs- und Boltzmann-Faktoren

Wir wollen nun die Überlegungen aus dem vorangegangenen Abschnitt vertiefen. Hierzu betrachten wir ein sehr großes Gesamtsystem mit konstanter innerer Energie  $U_0$  und konstanter Teilchenzahl  $N_0$ . Wir stellen uns vor, dass dieses System aus zwei Teilen besteht und zwar aus einem im Folgenden *System* genannten Teil und einem sehr viel größeren *Reservoir*. Das System und das Reservoir sollen in thermischem und diffusivem Kontakt stehen. Besitzt das System  $N$  Teilchen, so hat das Reservoir  $N_0 - N$  Teilchen. Ist  $\varepsilon$  die innere Energie des Systems, so ist  $U_0 - \varepsilon$  die Energie des Reservoirs.

Wir wollen nun die statistischen Eigenschaften des Systems ermitteln. Dazu müssen wir uns die Frage stellen, wie groß zu einem bestimmten Beobachtungszeitpunkt die Wahrscheinlichkeit dafür ist, das System in einem Zustand  $k$  mit Teilchenzahl  $N_k$  und Energie  $\varepsilon_k$  anzutreffen. Diese Wahrscheinlichkeit  $p(N_k, \varepsilon_k)$  ist proportional zur Zahl möglicher Zustände des Reservoirs. Wenn wir nämlich den Zustand des Systems festlegen, so ist die Zahl der möglichen Zustände des ganzen Komplexes System plus Reservoir genau die Zahl der möglichen Zustände des Reservoirs. Das heißt, es gilt

$$g(\text{System} + \text{Reservoir}) = g(\text{Reservoir}) . \quad (12.2.1)$$

Die Zustände des Reservoirs haben hierbei  $N_0 - N_k$  Teilchen und die Gesamtenergie  $U_0 - \varepsilon_k$ .

Die Wahrscheinlichkeit  $p(N_k, \varepsilon_k)$  ist also proportional zur Zahl der möglichen Zustände des Reservoirs, d.h

$$\begin{aligned} p(N_k, \varepsilon_k) &\propto g(N_0 - N_k, U_0 - \varepsilon_k) \\ &\text{oder} \\ p(N_k, \varepsilon_k) &= C g(N_0 - N_k, U_0 - \varepsilon_k) . \end{aligned} \quad (12.2.2)$$

Hierbei ist  $C$  ein von  $k$  unabhängiger Proportionalitätsfaktor, der aus der Normierungsbedingung  $\sum_k p_k = 1$  folgt.

Die Beziehung (12.2.2) zeigt, dass  $g(\text{Reservoir}) = g(N_0 - N_k, U_0 - \varepsilon_k)$  von der Teilchenzahl und der Energie des Reservoirs abhängt. Das bedeutet, dass bei der Diskussion des Systems offensichtlich der Zustand des Reservoirs entscheidend ist. Wir werden aber sehen, dass nur die Temperatur und das chemische Potenzial des Reservoirs entscheidend sind.

In Gleichung (12.2.2) haben wir die Proportionalitätskonstante nicht angegeben. Wir betrachten deshalb nur Verhältnisse von Wahrscheinlichkeiten für zwei Zustände 1 und 2 des Systems (siehe hierzu Abb. 12.1):

$$\frac{p(N_1, \varepsilon_1)}{p(N_2, \varepsilon_2)} = \frac{g(N_0 - N_1, U_0 - \varepsilon_1)}{g(N_0 - N_2, U_0 - \varepsilon_2)} . \quad (12.2.3)$$

Die Entartungen  $g$  sind sehr große Zahlen, weshalb wir  $\ln g = \sigma$  verwenden wollen. Es gilt dann

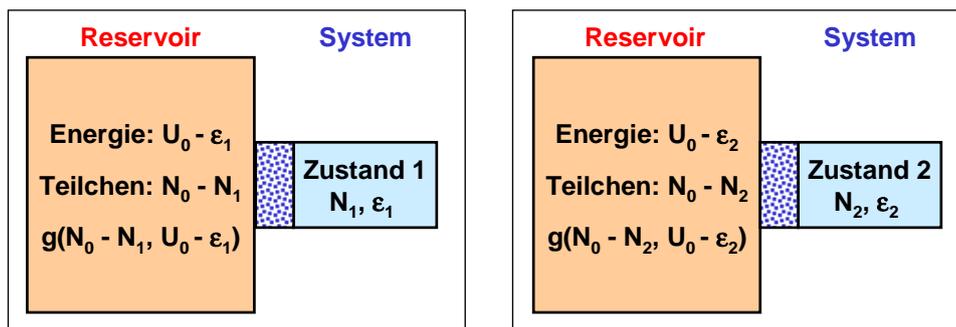


Abbildung 12.1: Das Reservoir steht mit dem System in thermischem und diffusivem Kontakt. Legen wir den Zustand des Systems fest, so ist die Gesamtzahl der Zustände des Komplexes "System + Reservoir" durch die Zahl der möglichen Zustände des Reservoirs gegeben.

$$g(N_0, U_0) = e^{\sigma(N_0, U_0)}, \quad (12.2.4)$$

womit wir

$$\begin{aligned} \frac{p(N_1, \varepsilon_1)}{p(N_2, \varepsilon_2)} &= \frac{e^{\sigma(N_0 - N_1, U_0 - \varepsilon_1)}}{e^{\sigma(N_0 - N_2, U_0 - \varepsilon_2)}} \\ &= e^{\sigma(N_0 - N_1, U_0 - \varepsilon_1) - \sigma(N_0 - N_2, U_0 - \varepsilon_2)} \\ &= e^{\Delta\sigma} \end{aligned} \quad (12.2.5)$$

erhalten. Hierbei ist  $\Delta\sigma$  die Entropiedifferenz

$$\Delta\sigma = \sigma(N_0 - N_1, U_0 - \varepsilon_1) - \sigma(N_0 - N_2, U_0 - \varepsilon_2). \quad (12.2.6)$$

Eine wesentliche Annahme, die wir gemacht haben, war, dass das System wesentlich kleiner als das Reservoir sein soll, d.h.  $\varepsilon_i \ll U_0$  und  $N_i \ll N_0$ . Wir können deshalb  $\Delta\sigma$  als ersten Term einer Potenzreihenentwicklung der Entropie angeben. Es gilt

$$\sigma(N_0 - N, U_0 - \varepsilon) = \sigma(N_0, U_0) - N \left( \frac{\partial\sigma}{\partial N_0} \right)_{U_0} - \varepsilon \left( \frac{\partial\sigma}{\partial U_0} \right)_{N_0} + \dots, \quad (12.2.7)$$

womit wir für  $\Delta\sigma$  bis zur ersten Ordnung in  $N_1 - N_2$  und  $\varepsilon_1 - \varepsilon_2$

$$\Delta\sigma = -(N_1 - N_2) \left( \frac{\partial\sigma}{\partial N_0} \right)_{U_0} - (\varepsilon_1 - \varepsilon_2) \left( \frac{\partial\sigma}{\partial U_0} \right)_{N_0}, \quad (12.2.8)$$

erhalten.

Wir benutzen nun die Definitionen für die Temperatur  $\tau$  und das chemische Potenzial  $\mu$

$$\frac{1}{\tau} \equiv \left( \frac{\partial \sigma}{\partial U} \right)_N \quad -\frac{\mu}{\tau} \equiv \left( \frac{\partial \sigma}{\partial N} \right)_U, \quad (12.2.9)$$

um die Entropiedifferenz als

$$\Delta \sigma = \frac{(N_1 - N_2) \mu}{\tau} - \frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}{\tau} \quad (12.2.10)$$

zu schreiben. Wir weisen darauf hin, dass sich  $\Delta \sigma$  auf das Reservoir,  $N_1, N_2, \varepsilon_1$  und  $\varepsilon_2$  jedoch auf das System beziehen. Das heißt, für die Entropiedifferenz sind nur das chemische Potenzial und die Temperatur des Reservoirs entscheidend.

### 12.2.1 Der Gibbs-Faktor

Mit unseren obigen Überlegungen erhalten wir ein für die Anwendung sehr wichtiges Ergebnis der statistischen Mechanik. Durch Kombination von (12.2.5) und (12.2.10) erhalten wir:

$$\frac{p(N_1, \varepsilon_1)}{p(N_2, \varepsilon_2)} = \frac{e^{-(\varepsilon_1 - N_1 \mu)/\tau}}{e^{-(\varepsilon_2 - N_2 \mu)/\tau}} \quad (12.2.11)$$

Das Verhältnis der Wahrscheinlichkeiten ist das Verhältnis zweier Exponentialfaktoren der Form

$$e^{-(\varepsilon - N\mu)/\tau} \quad \text{Gibbs-Faktor}$$

Einen Term dieser Form bezeichnen wir als *Gibbs-Faktor*.<sup>3</sup> Der Gibbs-Faktor ist proportional zur Wahrscheinlichkeit, dass sich das System in einem Zustand  $k$  mit der Energie  $\varepsilon_k$  und der Teilchenzahl  $N$  befindet.

### 12.2.2 Der Boltzmann-Faktor

Hält man die Teilchenzahl im System fest, d.h. liegt nur ein thermischer und kein diffusiver Kontakt zwischen System und Reservoir vor, dann ist  $N_1 = N_2$  und wir erhalten

$$\frac{p(\varepsilon_1)}{p(\varepsilon_2)} = \frac{e^{-\varepsilon_1/\tau}}{e^{-\varepsilon_2/\tau}} \quad (12.2.12)$$

<sup>3</sup>J. W. Gibbs hat das Ergebnis (12.2.11) als erster angegeben und als die *makrokanonische Verteilung* bezeichnet.

Durch diesen Ausdruck wird das Verhältnis der Wahrscheinlichkeiten dafür angegeben, dass sich das System in einem Zustand der Energie  $\varepsilon_1$  bzw.  $\varepsilon_2$  befindet, während die Teilchenzahl  $N$  konstant bleibt. Einen Term der Form

$$e^{-\varepsilon/\tau}$$

### Boltzmann-Faktor

bezeichnen wir als *Boltzmann-Faktor*.<sup>4</sup>

Der Boltzmann-Faktor erlaubt es uns z.B., die relative Verteilung der Elektronen auf die verschiedenen Niveaus des Wasserstoffatoms bei einer gegebenen Temperatur  $\tau$  zu berechnen. Indem wir die Verteilung experimentell bestimmen, können wir über den Vergleich mit der theoretischen Vorhersage die Temperatur  $\tau$  festlegen. Messen wir dann die thermodynamische Temperatur  $T$  des Systems, erhalten wir durch Vergleich die Boltzmann-Konstante  $k_B$ . Der schon angedeutete Umweg über einen Carnot-Prozess ist zur Bestimmung von  $k_B$  also nicht unbedingt nötig.

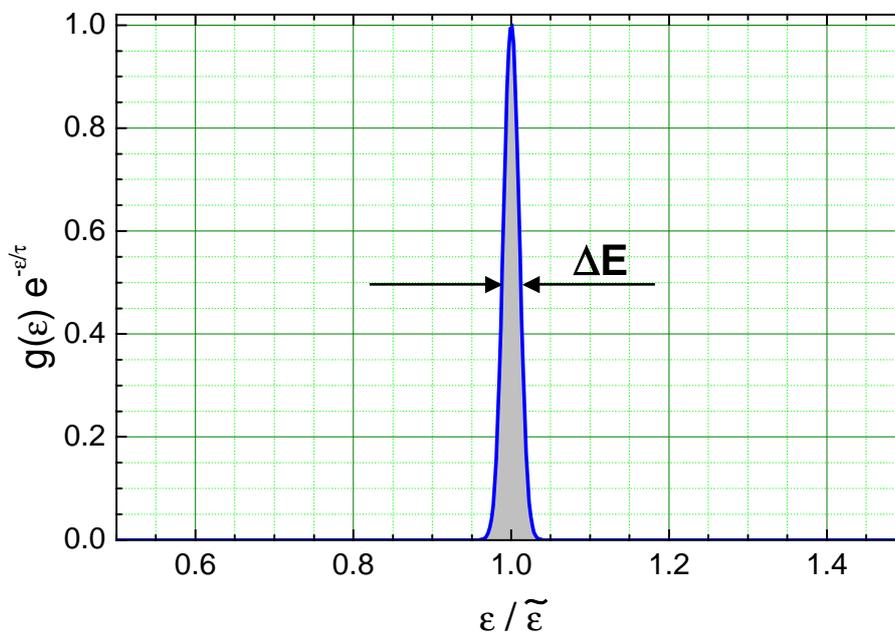


Abbildung 12.2: Schematische Darstellung der Funktion  $g(\varepsilon)e^{-\varepsilon/\tau}$  in Abhängigkeit von  $\varepsilon/\tilde{\varepsilon}$  für ein makroskopisches System. Hierbei ist  $\tilde{\varepsilon}$  die mittlere Energie des Systems.

Der Boltzmann-Faktor  $e^{-\varepsilon_k/\tau}$  gibt die Wahrscheinlichkeit dafür an, dass sich das System in einem bestimmten Zustand  $k$  mit Energie  $\varepsilon_k$  befindet. Die Wahrscheinlichkeit  $p(\varepsilon)$  dafür, das System in einem Zustand mit einer Energie zwischen  $\varepsilon$  und  $\varepsilon + \delta\varepsilon$  vorzufinden, erhalten wir durch Summation über alle Zustände  $k$  in diesem Intervall:

$$p(\varepsilon) = \sum_k p_k \quad \varepsilon < \varepsilon_k < \varepsilon + \delta\varepsilon . \quad (12.2.13)$$

Die Zustände in dem schmalen Energieintervall sind alle gleich wahrscheinlich und durch den Boltzmann-Faktor  $e^{-\varepsilon/\tau}$  charakterisiert. Daher erhalten wir

<sup>4</sup>Gibbs bezeichnete das Ergebnis (12.2.12) als eine *kanonische Verteilung*.

$$p(\varepsilon) = C g(\varepsilon) e^{-\varepsilon/\tau} , \quad (12.2.14)$$

wobei  $g(\varepsilon)$  die Zahl der Zustände des Systems im angegebenen Energieintervall ist. Obwohl das System klein gegenüber dem Reservoir ist, ist das System trotzdem ein makroskopisches System. Die Entartungsfunktion  $g(\varepsilon)$  wächst in diesem Fall sehr schnell mit der Energie an. Zusammen mit dem schnell fallenden Faktor  $e^{-\varepsilon/\tau}$  erhalten wir dann insgesamt im Produkt  $g(\varepsilon)e^{-\varepsilon/\tau}$  ein Maximum (siehe Abb. 12.2). Je größer das System ist, desto schärfer wird dieses Maximum.

## 12.3 Zustandssummen und Mittelwerte

### 12.3.1 Große Zustandssumme

Die Summe aller Wahrscheinlichkeiten über alle möglichen Zustände des Systems muss eins ergeben, da sich das System ja in irgendeinem Zustand befinden muss. Es gilt also

$$\sum_N \sum_{\varepsilon_k} p(N, \varepsilon_k) = \frac{1}{\tilde{Z}(\mu, \tau)} \sum_N \sum_{\varepsilon_k} \exp\left(\frac{N\mu - \varepsilon_k(N)}{\tau}\right) = 1, \quad (12.3.1)$$

wobei  $1/\tilde{Z}$  den gesuchten Normierungsfaktor darstellt. Wir erhalten

$$\tilde{Z}(\mu, \tau) \equiv \sum_N \sum_{\varepsilon_k} \exp\left(\frac{N\mu - \varepsilon_k(N)}{\tau}\right). \quad (12.3.2)$$

Wir nennen  $\tilde{Z}$  die *große Zustandssumme*. Die Summen müssen über alle Zustände des Systems für alle Teilchenzahlen ausgeführt werden. Wir haben deshalb  $\varepsilon_k$  als  $\varepsilon_k(N)$  geschrieben, um auf die Abhängigkeit des Zustandes von der Teilchenzahl hinzuweisen.

Die absolute Wahrscheinlichkeit, dass wir das System in einem Zustand  $N, \varepsilon$  vorfinden, ist somit durch den Gibbs-Faktor geteilt durch die große Zustandssumme gegeben:

$$p(N, \varepsilon) = \frac{\exp\left(\frac{N\mu - \varepsilon(N)}{\tau}\right)}{\tilde{Z}}. \quad (12.3.3)$$

Die große Zustandssumme stellt also den Proportionalitätsfaktor zwischen dem Gibbs-Faktor und der Besetzungswahrscheinlichkeit des Zustandes dar.

### 12.3.2 Mittelwerte

Wir können die Zustandssumme verwenden, um Mittelwerte von Größen anzugeben. Ist  $A(N, k)$  der Wert einer Größe  $A$  für den Fall, dass das System  $N$  Teilchen besitzt und sich im Zustand  $k$  befindet, dann ist nach (11.1.6) der Mittelwert dieser Größe über die Systeme der Gesamtheit

$$\langle A \rangle = \sum_N \sum_k A(N, k) p(N, \varepsilon_k) = \frac{\sum_N \sum_k A(N, k) \exp\left(\frac{N\mu - \varepsilon_k}{\tau}\right)}{\tilde{Z}}. \quad (12.3.4)$$

Wir nennen  $\langle A \rangle$  den *thermischen Mittelwert*, *Ensemble-Mittelwert* oder das *Scharmittel*.

**Beispiel: Mittlere Teilchenzahl**

Falls das System mit dem Reservoir in diffusivem Kontakt steht, kann sich die Teilchenzahl durch Austausch mit dem Reservoir ändern. Der Mittelwert der Teilchenzahl ist durch

$$\langle N \rangle = \frac{\sum_N \sum_k N \exp\left(\frac{N\mu - \varepsilon_k}{\tau}\right)}{\tilde{Z}} \quad (12.3.5)$$

gegeben.

Wir können den Ausdruck (12.3.5) durch Benutzen von

$$\frac{\partial \tilde{Z}}{\partial \mu} = \frac{1}{\tau} \sum_N \sum_k N \exp\left(\frac{N\mu - \varepsilon_k}{\tau}\right) \quad (12.3.6)$$

in die allgemeine Form

$$\langle N \rangle = \tau \frac{\partial \tilde{Z} / \partial \mu}{\tilde{Z}} = \tau \frac{\partial \ln \tilde{Z}}{\partial \mu} \quad (12.3.7)$$

bringen.

Chemiker benutzen häufig die Definition

$$\lambda \equiv \exp(\mu/\tau), \quad (12.3.8)$$

wobei  $\lambda$  die *absolute Aktivität* genannt wird. Die große Zustandssumme schreibt sich dann als

$$\tilde{Z}(\mu, \tau) = \sum_N \sum_{\varepsilon_k} \lambda^N \exp\left(-\frac{\varepsilon_k}{\tau}\right) \quad (12.3.9)$$

und das Scharmittel ergibt sich zu

$$\langle N \rangle = \lambda \frac{\partial}{\partial \lambda} \ln \tilde{Z}. \quad (12.3.10)$$

**Beispiel: Mittlere Energie**

Der thermodynamische Mittelwert der Energie ist

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{\sum_N \sum_k \varepsilon_k \exp\left(\frac{N\mu - \varepsilon_k}{\tau}\right)}{\tilde{Z}} . \quad (12.3.11)$$

Wir werden im Folgenden  $\langle \varepsilon \rangle$  als  $U$  bezeichnen.

Beachten wir, dass

$$\langle N\mu - \varepsilon \rangle = \langle N \rangle \mu - U = \frac{1}{\tilde{Z}} \frac{\partial \tilde{Z}}{\partial (1/\tau)} = \frac{\partial}{\partial (1/\tau)} \ln \tilde{Z} , \quad (12.3.12)$$

so können wir durch Kombination von (12.3.10) und (12.3.7) schreiben:

$$U = \left( \mu \tau \frac{\partial}{\partial \mu} - \frac{\partial}{\partial (1/\tau)} \right) \ln \tilde{Z} . \quad (12.3.13)$$

**12.3.3 Zustandssumme**

Halten wir die Teilchenzahl  $N$  im System fest, so können wir statt der großen Zustandssumme die *Zustandssumme*

$$Z(N, \tau) \equiv \sum_{\varepsilon_k} \exp\left(-\frac{\varepsilon_k}{\tau}\right) \quad (12.3.14)$$

verwenden. Die Summation erstreckt sich hier über die Boltzmann-Faktoren aller Zustände  $k$ , für welche die Teilchenzahl im System  $N = \text{const}$  ist.

Genauso wie die große Zustandssumme  $\tilde{Z}$  der Proportionalitätsfaktor zwischen der Wahrscheinlichkeit  $p(N, \varepsilon_k)$  und dem Gibbs-Faktor ist, bildet die einfache Zustandssumme  $Z$  den Proportionalitätsfaktor zwischen der Wahrscheinlichkeit  $p(\varepsilon_k)$  und dem Boltzmann-Faktor  $\exp(-\varepsilon_k/\tau)$ :

$$p(\varepsilon_k) = \frac{\exp\left(-\frac{\varepsilon_k}{\tau}\right)}{Z} . \quad (12.3.15)$$

Diese Wahrscheinlichkeitsverteilung bezeichnen wir als *Maxwell-Boltzmann-Verteilung*.

**Beispiel: Mittelwert der Energie**

Der Mittelwert der Energie für feste Teilchenzahl ist dann

$$U = \langle \varepsilon \rangle = \frac{\sum_k \varepsilon_k \exp\left(-\frac{\varepsilon_k}{\tau}\right)}{Z} = \frac{\tau^2}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \tau} = \tau^2 \frac{\partial}{\partial \tau} \ln Z . \quad (12.3.16)$$

Der Mittelwert gilt für ein Ensemble von Systemen, die Energie aber keine Teilchen mit dem Reservoir austauschen können.

**Beispiel: Vom System geleistete makroskopische Arbeit**

Wir betrachten eine quasistatische Änderung des Volumens von  $V$  auf  $V + dV$ . Die Energie des Zustandes  $k$  ändert sich dabei um den Betrag

$$d\varepsilon_k = \frac{\partial \varepsilon_k}{\partial V} dV . \quad (12.3.17)$$

Der Mittelwert der vom System geleisteten makroskopischen Arbeit  $dW$  lässt sich dann mit der kanonischen Verteilung zu

$$dW = \frac{\sum_k \left( \frac{\partial \varepsilon_k}{\partial V} dV \right) \exp\left(-\frac{\varepsilon_k}{\tau}\right)}{Z} \quad (12.3.18)$$

berechnen. Der Zähler kann wiederum durch  $Z$  ausgedrückt werden:

$$\sum_k \left( \frac{\partial \varepsilon_k}{\partial V} \right) \exp\left(-\frac{\varepsilon_k}{\tau}\right) = -\tau \frac{\partial}{\partial V} \left( \sum_k \exp\left(-\frac{\varepsilon_k}{\tau}\right) \right) = -\tau \frac{\partial Z}{\partial V} . \quad (12.3.19)$$

Damit erhalten wir für  $dW$

$$dW = -\tau \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial V} dV = -\tau \frac{\partial \ln Z}{\partial V} dV . \quad (12.3.20)$$

Wegen  $dW = -p dV$  folgt somit durch Vergleich mit (12.3.20):

$$p = \tau \frac{\partial \ln Z}{\partial V} . \quad (12.3.21)$$

**Beispiel: Zwei-Niveausystem**

Wir betrachten ein System von  $N$  unabhängigen Teilchen, die alle jeweils einen der zwei Zustände mit der Energie 0 und  $\varepsilon$  einnehmen können. Ein solches System bezeichnen wir als *Zwei-Niveausystem*.

Betrachten wir ein einzelnes Teilchen in thermischem Kontakt mit einem Reservoir der Temperatur  $\tau$ , so ist die Zustandssumme

$$Z = \exp\left(-\frac{0}{\tau}\right) + \exp\left(-\frac{\varepsilon}{\tau}\right) = 1 + \exp\left(-\frac{\varepsilon}{\tau}\right). \quad (12.3.22)$$

Der Mittelwert der Energie des Teilchens ist nach (12.3.4)

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{0 \cdot 1 + \varepsilon \cdot \exp\left(-\frac{\varepsilon}{\tau}\right)}{Z} = \varepsilon \frac{\exp\left(-\frac{\varepsilon}{\tau}\right)}{1 + \exp\left(-\frac{\varepsilon}{\tau}\right)}, \quad (12.3.23)$$

was wir unabhängig auch mit Hilfe von (12.3.16) ableiten können.

Der thermische Mittelwert der Energie des Systems aus  $N$  unabhängigen Teilchen beträgt

$$U = N\langle \varepsilon \rangle = N\varepsilon \frac{\exp\left(-\frac{\varepsilon}{\tau}\right)}{1 + \exp\left(-\frac{\varepsilon}{\tau}\right)} = \frac{N\varepsilon}{\exp\left(\frac{\varepsilon}{\tau}\right) + 1}. \quad (12.3.24)$$

Diese Funktion ist in Abb. 12.3 dargestellt.

Wir betrachten jetzt die Wärmekapazität bei konstantem Volumen

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{N,V}.$$

Mit Hilfe von (12.3.24) und  $T = \tau/k_B$  erhalten wir<sup>5</sup>

$$C_V = Nk_B\varepsilon \frac{\partial}{\partial \tau} \frac{1}{\exp\left(+\frac{\varepsilon}{\tau}\right) + 1} = Nk_B \left(\frac{\varepsilon}{\tau}\right)^2 \frac{\exp\left(+\frac{\varepsilon}{\tau}\right)}{[\exp\left(+\frac{\varepsilon}{\tau}\right) + 1]^2}. \quad (12.3.25)$$

In Abb. 12.3 sind  $U$  und  $C_V$  als Funktion von  $\varepsilon/\tau$  dargestellt. Wir erkennen, dass die Wärmekapazität ein ausgeprägtes Maximum besitzt, das man als *Schottky-Anomalie* bezeichnet. Diese Anomalie ist für die Bestimmung von Energieniveaus in Festkörpern äußerst nützlich.

<sup>5</sup>Wir haben hier aus praktischen Gründen die übliche Definition von  $C_V$  als  $(\partial U/\partial T)_V$  verwendet, obwohl es korrekter gewesen wäre  $C_V$  als  $(\partial U/\partial \tau)_V$  zu definieren.

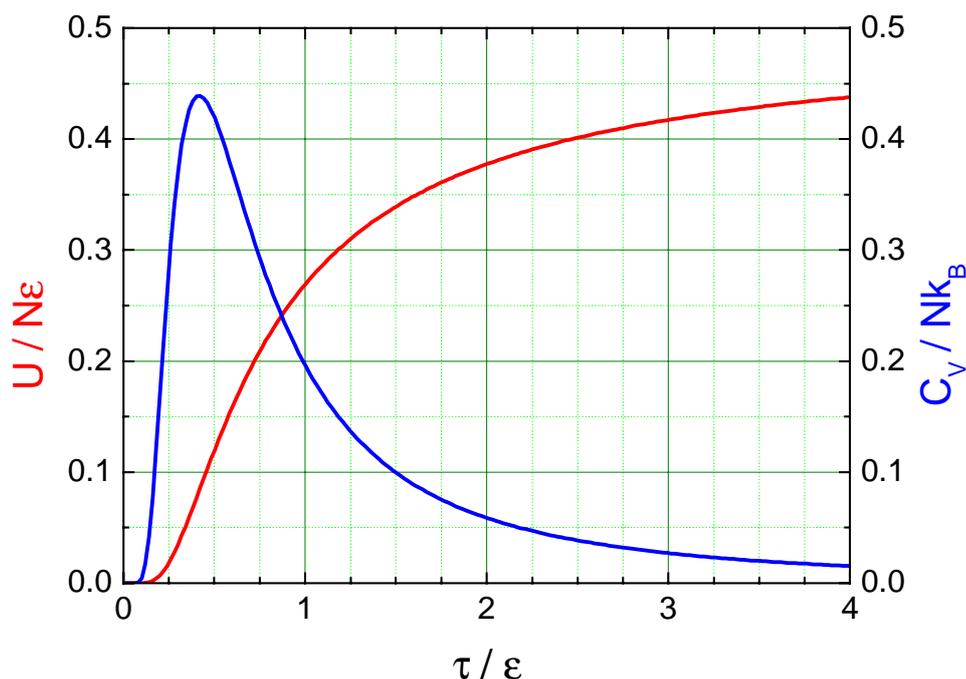


Abbildung 12.3: Energie und Wärmekapazität eines Zwei-Niveausystems als Funktion der reduzierten Temperatur.

### 12.3.4 Verteilungsfunktionen und ihre Eigenschaften

Bevor wir einige Anwendungen der Verteilungsfunktionen diskutieren, wollen wir kurz einige wichtige allgemeine Eigenschaften der Verteilungsfunktionen ansprechen. Um die makroskopischen Eigenschaften eines Systems, das sich in thermischem Kontakt mit einem Reservoir der Temperatur  $\tau$  befindet, müssen wir lediglich die Zustandssumme

$$Z = \sum_k e^{-\beta \epsilon_k}$$

berechnen. Wir werden im Folgenden die Abkürzung  $\beta = 1/\tau$  verwenden, um die Schreibweise etwas zu vereinfachen. Die Mittelwerte irgendwelcher physikalischer Größen erhalten wir dann sofort, indem wir geeignete Ableitungen von  $\ln Z$  bilden (vergleiche hierzu Abschnitt 12.3).

Wenn sich das System nicht im thermischen Kontakt mit einem Reservoir befindet, ist die Situation nicht wesentlich anders. Selbst wenn das System abgeschlossen ist und eine feste Energie besitzt, so sind doch die Mittelwerte der makroskopischen Parameter des Systems mit seiner Temperatur verknüpft, als befände sich das System im thermischen Kontakt mit einem Wärmereservoir dieser Temperatur. Somit ist die Berechnung der makroskopischen Eigenschaften wiederum auf die Berechnung der Verteilungsfunktion  $Z$  zurückzuführen.

Wir erhalten somit eine generelle Vorschrift zur Berechnung der makroskopischen Eigenschaften eines Systems mit Hilfe der statistischen Mechanik: *Man stelle die Verteilungsfunktion  $Z$  des Systems auf.* Wenn wir die Teilchen des Systems und ihre Wechselwirkungen untereinander kennen, können wir die Zustandssumme  $Z$  explizit berechnen und haben damit das statistische Problem gelöst. Im Prinzip gibt

es keine Schwierigkeiten, das Problem zu formulieren, die Schwierigkeiten treten dann bei der mathematischen Behandlung des Problems auf. So ist es z.B. sehr einfach, die Quantenzustände und die Verteilungsfunktion für ein ideales Gas nichtwechselwirkender Atome anzugeben. Bei einer Flüssigkeit, bei der die Atome miteinander wechselwirken, ist dies bereits sehr schwierig.

Wir wollen nun noch einige generelle Eigenschaften der Verteilungsfunktion angeben. Zuerst wollen wir diskutieren, wie die Verteilungsfunktion durch die bei ihrer Berechnung verwendete Energieskala beeinflusst wird. Dazu verschieben wir den Energienullpunkt um  $\varepsilon_0$ , so dass jeder Zustand  $k$  die Energie  $\varepsilon_k^* = \varepsilon_k + \varepsilon_0$  besitzt. Die neue Verteilungsfunktion lautet dann:

$$Z^* = \sum_k e^{-\beta(\varepsilon_k + \varepsilon_0)} = e^{-\beta\varepsilon_0} \sum_k e^{-\beta\varepsilon_k} = e^{-\beta\varepsilon_0} Z$$

bzw.

$$\ln Z^* = \ln Z - \beta\varepsilon_0 . \quad (12.3.26)$$

Nach (12.3.16) gilt mit  $d\beta = -d\tau/\tau^2$  für die mittlere Energie  $U = \langle \varepsilon \rangle$

$$U^* = -\frac{\partial \ln Z^*}{\partial \beta} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} + \varepsilon_0 = U + \varepsilon_0 . \quad (12.3.27)$$

Das heißt, die mittlere Energie ist ebenfalls um den Betrag  $\varepsilon_0$  verschoben, was wir intuitiv erwartet haben.

Wir wollen weiterhin diskutieren, wie die Verteilungsfunktion eines Systems  $A$  aussieht, das sich aus nur schwach wechselwirkenden Systemen  $A'$  und  $A''$  zusammensetzt. Bezeichnen wir Zustände von  $A'$  und  $A''$  mit  $m$  und  $n$ , so ist ein Zustand von  $A$  durch das Paar  $m, n$  gekennzeichnet und für die zugehörige Energie gilt

$$\varepsilon_{m,n} = \varepsilon'_m + \varepsilon''_n . \quad (12.3.28)$$

Aus der Additivität der Energien folgt für die Zustandssumme für das Gesamtsystem  $A = A' + A''$

$$Z = \sum_{m,n} e^{-\beta(\varepsilon'_m + \varepsilon''_n)} = \sum_{m,n} e^{-\beta\varepsilon'_m} e^{-\beta\varepsilon''_n} = \left( \sum_m e^{-\beta\varepsilon'_m} \right) \left( \sum_n e^{-\beta\varepsilon''_n} \right) \quad (12.3.29)$$

und somit

$$Z = Z' Z'' \quad \text{oder} \quad \ln Z = \ln Z' + \ln Z'' . \quad (12.3.30)$$

Hierbei sind  $Z'$  und  $Z''$  die Zustandssummen von  $A'$  und  $A''$ . Für ein System, das sich aus nicht oder nur schwach wechselwirkenden Teilsystemen zusammensetzt, ist also die Zustandssumme einfach durch das Produkt der Zustandssummen der Teilsysteme gegeben.

## 12.4 Anwendungen der Verteilungsfunktionen

Die Diskussion in den vorangegangenen Abschnitten lieferte eine Reihe von äußerst wirkungsvollen Hilfsmitteln, mit denen sich die makroskopischen Eigenschaften irgendeines Gleichgewichtssystems aus der Kenntnis seiner mikroskopischen Bestandteile ableiten lassen. Wir wollen im Folgenden die Nützlichkeit dieser Methoden anhand einiger einfacher aber physikalisch wichtiger Beispiele erörtern.

### 12.4.1 Das ideale einatomige Gas

Als Beispiel für die Anwendung der Verteilungsfunktionen diskutieren wir ein ideales einatomiges Gas. Wir werden dieses System zunächst klassisch behandeln und die Gültigkeit dieser klassischen Behandlung erst später untersuchen. Eine quantenmechanische Behandlung folgt dann in Kapitel 13.

#### Berechnung thermodynamischer Größen

Wir betrachten ein aus  $N$  identischen, einatomigen Molekülen der Masse  $m$  bestehendes Gas, das in einen Behälter mit dem Volumen  $V$  eingeschlossen ist. Der Ortsvektor des  $i$ -ten Moleküls sei  $\mathbf{r}_i$  und sein Impuls  $\mathbf{p}_i$ . Wir nehmen ferner an, dass die Gasmoleküle keinen externen Kräften ausgesetzt sind und nicht miteinander wechselwirken. Die Gesamtenergie des Gases ist dann nur durch die Summe der kinetischen Energien der Gasteilchen gegeben:

$$U = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} . \quad (12.4.1)$$

Wir wollen nun die klassische Verteilungsfunktion aufstellen. In klassischer Näherung hängt die Energie  $\varepsilon(q_1, \dots, q_N, p_1, \dots, p_N)$  von  $N$  generalisierten Ortskoordinaten und  $N$  generalisierten Impulsen ab. Wenn wir den Phasenraum in einzelne Zellen mit dem Volumen  $h^{3N}$  zerlegen, so lässt sich die Verteilungsfunktion berechnen, indem wir zunächst über die Anzahl  $(dq_1 \dots dq_N dp_1 \dots dp_N)/h^{3N}$  der Zellen im Phasenraum summieren, die in dem Volumenelement  $(dq_1 \dots dq_N dp_1 \dots dp_N)$  um den Punkt  $(q_1, \dots, q_N, p_1, \dots, p_N)$  liegen und denen nahezu dieselbe Energie  $\varepsilon(q_1, \dots, q_N, p_1, \dots, p_N)$  zugeordnet werden kann. Anschließend muss dann über alle Volumenelemente aufsummiert bzw. integriert werden. Wir erhalten damit in klassischer Näherung

$$\begin{aligned} Z &= \int \dots \int e^{-\beta \varepsilon(q_1, \dots, q_N, p_1, \dots, p_N)} \frac{dq_1 \dots dq_N dp_1 \dots dp_N}{h^{3N}} \\ &= \int \dots \int e^{-\beta [\frac{1}{2m}(\mathbf{p}_1^2 + \dots + \mathbf{p}_N^2)]} \frac{dq_1 \dots dq_N dp_1 \dots dp_N}{h^{3N}} \end{aligned} \quad (12.4.2)$$

oder

$$Z = \frac{1}{h^{3N}} \int e^{-\frac{\beta}{2m} \mathbf{p}_1^2} d^3 p_1 \dots \int e^{-\frac{\beta}{2m} \mathbf{p}_N^2} d^3 p_N \int \dots \int d^3 q_1 \dots d^3 q_N . \quad (12.4.3)$$

Hierbei haben wir die Multiplikationseigenschaft der Exponentialfunktion ausgenutzt. Da die kinetische Energie eine Summe von  $N$  Einteilchenenergien ist, spaltet sich der entsprechende Anteil der Verteilungsfunktion in ein Produkt von  $N$  Integralen auf, die alle von der Form

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\beta}{2m}\mathbf{p}^2} d^3 p$$

sind. Das Integral über die Ortskoordinaten ergibt einfach

$$\int d^3 q_1 \cdots d^3 q_N = \int d^3 q_1 \int d^3 q_2 \cdots \int d^3 q_N = V^N ,$$

da jede einzelne Integration über das Volumen des Behälters zu erstrecken ist.<sup>6</sup> Aus  $Z$  wird dann einfach ein Produkt

$$Z = \zeta^N \quad \text{oder} \quad (12.4.4)$$

$$\ln Z = N \cdot \ln \zeta , \quad (12.4.5)$$

wobei

$$\zeta = \frac{V}{h^3} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\beta}{2m}\mathbf{p}^2} d^3 p \quad (12.4.6)$$

die Verteilungsfunktion eines einzelnen Gasteilchens ist.

Für das Integral in (12.4.6) erhalten wir<sup>7</sup>

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\beta}{2m}\mathbf{p}^2} d^3 p = \left( \frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} ,$$

<sup>6</sup>Würden die Teilchen miteinander wechselwirken, so hätten wir einen Ausdruck

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta V(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N)} d^3 q_1 \cdots d^3 q_N ,$$

wobei  $V$  das Wechselwirkungspotenzial darstellt. Hier liegt keine Summe von Einteilchenenergien vor und die Integration gestaltet sich extrem schwierig. Deshalb ist die Behandlung wechselwirkender Gase sehr kompliziert.

<sup>7</sup>Mit der Substitution  $r = p\sqrt{\beta/m}$  und  $d^3 p = (m/\beta)^{3/2} d^3 r$  erhalten wir

$$\int \exp(-\beta p^2/2m) d^3 p = (m/\beta)^{3/2} \int \exp(-r^2/2) d^3 r = (m/\beta)^{3/2} (\sqrt{2\pi})^3 = (2\pi m/\beta)^{3/2} .$$

womit wir

$$\zeta = V \left( \frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3/2} \quad (12.4.7)$$

und damit

$$\ln Z = N \left[ \ln V - \frac{3}{2} \ln \beta + \frac{3}{2} \ln \left( \frac{2\pi m}{h^2} \right) \right]. \quad (12.4.8)$$

erhalten.

Wir können mit Hilfe dieser Verteilungsfunktion unmittelbar eine Reihe von weiteren physikalischen Größen berechnen.

Nach (12.3.21) gilt

$$p = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial V} = \frac{1}{\beta} \frac{N}{V}. \quad (12.4.9)$$

Mit  $\beta = 1/k_B T$  gilt damit

$$pV = N k_B T, \quad (12.4.10)$$

das heißt, wir erhalten die Zustandsgleichung des idealen Gases.

Nach (12.3.16) gilt unter Benutzung von  $\beta = 1/\tau$  für die mittlere Gesamtenergie des Gases

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = \frac{3}{2} \frac{N}{\beta} = N \langle \varepsilon \rangle, \quad (12.4.11)$$

wobei mit  $\beta = 1/k_B T$

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{3}{2} k_B T \quad (12.4.12)$$

die mittlere Energie pro Gasatom ist.

Für die spezifische Wärme bei konstantem Volumen erhalten wir

$$c_V \equiv \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} N k_B = \frac{3}{2} \nu N_A k_B, \quad (12.4.13)$$

wobei  $\nu$  die Zahl der Mole und  $N_A$  die Loschmidtsche Zahl ist. Für die molare spezifische Wärme erhalten wir mit der Gaskonstanten  $R = N_A k_B$

$$c_V = \frac{3}{2} R. \quad (12.4.14)$$

Diese Ergebnisse stimmen mit den im Rahmen von Physik I abgeleiteten thermodynamischen Beziehungen überein (vergleiche hierzu auch die wiederholende Zusammenfassung in Kapitel 10).

### 12.4.2 Gültigkeit der klassischen Näherung

Wir haben im vorangegangenen Abschnitt eine klassische Beschreibung verwendet. Wir wollen jetzt ein ungefähres Kriterium für die Gültigkeit dieser klassischen Beschreibung ableiten. Dazu gehen wir von der Heisenbergschen Unschärferelation

$$\Delta q \Delta p \geq \hbar \quad (12.4.15)$$

aus. Die Unschärferelation verknüpft die Unschärfen  $\Delta q$  und  $\Delta p$ , die durch Quanteneffekte bei jedem Versuch, den Ort  $q$  und den Impuls  $p$  eines Teilchen gleichzeitig zu messen, auftreten. Wir wollen nun überlegen, wann eine klassische Beschreibung der Bewegung der Gasatome möglich ist. Dies ist sicherlich dann der Fall, wenn das Produkt aus dem mittleren Abstand  $\bar{R}$  und dem mittleren Impuls  $\bar{p}$  der Gasatome groß gegen das Produkt aus Orts- und Impulsunschärfe ist, das heißt, wenn

$$\bar{R} \bar{p} \gg \Delta q \Delta p \geq \hbar \quad (12.4.16)$$

gilt. Benutzen wir die mittlere de Broglie Wellenlänge

$$\bar{\lambda} = \frac{h}{\bar{p}}, \quad (12.4.17)$$

so erhalten wir die Bedingung

$$\bar{R} \gg \bar{\lambda}. \quad \text{Bedingung für klassische Beschreibung} \quad (12.4.18)$$

Wenn diese Bedingung erfüllt ist, so führt die quantenmechanische Beschreibung auf eine Bewegung von Wellenpaketen, die der unabhängigen Bewegung einzelner Teilchen in quasiklassischer Weise entspricht. Im entgegengesetzten Grenzfall  $\bar{R} \ll \bar{\lambda}$  lässt sich ein Zustand des Gesamtsystems durch ein einzige Wellenfunktion beschreiben (siehe hierzu Kapitel 13). In diesem Fall sind die Bewegungen der einzelnen Teilchen miteinander korreliert, auch wenn keinerlei Kräfte zwischen ihnen wirken.

Wir wollen kurz den mittleren Abstand der Gasatome abschätzen. Ordnen wir jedem Gasatom ein Volumen  $\bar{R}^3$  zu, so erhalten wir

$$\bar{R} = \left( \frac{V}{N} \right)^{1/3}. \quad (12.4.19)$$

Mit der mittleren Energie  $\frac{3}{2}k_B T$  pro Gasatom können wir den mittleren Impuls der Gasatome abschätzen. Es gilt

$$\begin{aligned} \frac{1}{2m} \bar{p}^2 &= \frac{3}{2} k_B T && \text{oder} \\ \bar{p} &= \sqrt{3mk_B T}. \end{aligned} \quad (12.4.20)$$

Damit wird aus der Bedingung (12.4.18)

$$\left( \frac{V}{N} \right)^{1/3} \gg \frac{h}{\sqrt{3mk_B T}}. \quad (12.4.21)$$

Dies zeigt, dass wir die klassische Näherung anwenden dürfen, wenn die Konzentration  $N/V$  der Gasatome genügend klein oder die Temperatur genügend groß ist.

**Beispiel: He-Gas** Bei einem Druck von 1 bar, einer Atommasse von  $7 \times 10^{-27}$  kg (Helium) und einer Temperatur von 300 K erhalten wir aus der Zustandsgleichung  $N/V = p/k_B T = 2.5 \times 10^{19}$  Atome/cm<sup>3</sup>, also  $\bar{R} \simeq 3.4$  nm und  $\bar{\lambda} \simeq 0.06$  nm. Die Bedingung für die klassische Beschreibung ist also für dieses Beispiel gut erfüllt. Die meisten Gase haben größere Molekulargewichte und deshalb kleinere de Broglie Wellenlängen, so dass das Kriterium (12.4.18) noch besser erfüllt ist.

**Beispiel: Elektronen in Metall** Wir betrachten als weiteres Beispiel die Leitungselektronen in einem Metall, für die in erster Näherung Wechselwirkungen vernachlässigt werden dürfen. Wir sprechen deshalb von einem Elektronengas. Die de Broglie Wellenlänge der Elektronen ist aufgrund ihrer im Vergleich zu den Heliumatomen etwa 7000 mal kleineren Masse um etwa den Faktor  $\sqrt{7000}$  größer und beträgt somit  $\bar{\lambda} \simeq 5$  nm. Den mittleren Abstand der Elektronen können wir dadurch abschätzen, dass wir 1 Leitungselektron pro Metallatom annehmen. Mit dem typischen Abstand der Metallatome im Bereich von etwa 0.1 nm erhalten wir also  $\bar{R} \simeq 0.1$  nm. Das heißt, das Kriterium für eine klassische Beschreibung ist hier nicht erfüllt. Das dichte Gas der Leitungselektronen in einem Metall erfordert also eine quantenmechanische Beschreibung.

### 12.4.3 Vertiefungsthema: Der Gleichverteilungssatz

Wir wollen in diesem Abschnitt ein allgemeines Theorem der klassischen statistischen Mechanik ableiten, nämlich den Gleichverteilungssatz (siehe Abschnitt 10.4.4). Wir betrachten wieder die Energie eines Systems, die eine Funktion von verallgemeinerten Orts- und Impulskoordinaten ist:

$$\varepsilon = \varepsilon(q_1, \dots, q_N, p_1, \dots, p_N) . \quad (12.4.22)$$

Es tritt nun häufig folgende Situation auf:

- Die Gesamtenergie spaltet in eine Summe der Form

$$\varepsilon = \varepsilon_i(p_i) + \varepsilon'(q_1, \dots, q_N, p_1, \dots, p_N) \quad (12.4.23)$$

auf, wobei  $\varepsilon_i$  nur die eine Variable  $p_i$  enthält und der restliche Teil  $\varepsilon'$  nicht von  $p_i$  abhängt.

- Die Funktion  $\varepsilon_i$  ist quadratisch in  $p_i$ :

$$\varepsilon_i(p_i) = \text{const} \cdot p_i^2 . \quad (12.4.24)$$

Normalerweise ist  $p_i$  ein Impuls, da die kinetische Energie quadratisch in  $p_i$  ist und die Impulse in der potentiellen Energie nicht vorkommen.

Wir wollen für diese Situation wissen, wie groß der Mittelwert von  $\varepsilon_i$  im thermischen Gleichgewicht ist. Befindet sich das betrachtete System im thermischen Gleichgewicht, so ist die Verteilung auf die möglichen Zustände durch die kanonische Verteilung gegeben. Der Mittelwert  $\langle \varepsilon_i \rangle$  ist dann durch

$$\langle \varepsilon_i \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \varepsilon_i e^{-\beta \varepsilon(q_1, \dots, p_N)} dq_1 \dots dp_n}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \varepsilon(q_1, \dots, p_N)} dq_1 \dots dp_n} \quad (12.4.25)$$

gegeben. Hierbei haben wir die Summation über alle Zustände durch eine Integration ersetzt, da das klassische System ein kontinuierliches Energiespektrum besitzt. Mit der Bedingung  $\varepsilon = \varepsilon_i(p_i) + \varepsilon'(q_1, \dots, q_N, p_1, \dots, p_N)$  erhalten wir

$$\begin{aligned}
\langle \varepsilon_i \rangle &= \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \varepsilon_i e^{-\beta(\varepsilon_i + \varepsilon')} dq_1 \cdots dp_n}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta(\varepsilon_i + \varepsilon')} dq_1 \cdots dp_n} \\
&= \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \varepsilon_i e^{-\beta \varepsilon_i} dp_i \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \varepsilon'} dq_1 \cdots dp_n}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \varepsilon_i} dp_i \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \varepsilon'} dq_1 \cdots dp_n} .
\end{aligned} \tag{12.4.26}$$

Das letzte Integral im Zähler und Nenner erstreckt sich über alle  $q$  und alle  $p$  mit Ausnahme von  $p_i$ . Da dieses Integral für Zähler und Nenner gleich ist, fällt es heraus und wir erhalten

$$\langle \varepsilon_i \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \varepsilon_i e^{-\beta \varepsilon_i} dp_i}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \varepsilon_i} dp_i} . \tag{12.4.27}$$

Dieser Ausdruck kann weiter vereinfacht werden:

$$\langle \varepsilon_i \rangle = \frac{-\frac{\partial}{\partial \beta} \left( \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \varepsilon_i} dp_i \right)}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \varepsilon_i} dp_i} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left( \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \varepsilon_i} dp_i \right) . \tag{12.4.28}$$

Bis hierher haben wir nur von der Voraussetzung (12.4.23) Gebrauch gemacht. Wir wollen jetzt auch die zweite Voraussetzung (12.4.24) benutzen und mit dieser das Integral (12.4.28) berechnen. Es gilt dann

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \varepsilon_i} dp_i = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \cdot \text{const} \cdot p_i^2} dp_i = \frac{1}{\sqrt{\beta}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\text{const} \cdot y^2} dy , \tag{12.4.29}$$

wobei wir die Variable  $y = \sqrt{\beta} p_i$  eingeführt haben. Somit ist

$$\ln \left( \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \varepsilon_i} dp_i \right) = -\frac{1}{2} \ln \beta + \ln \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\text{const} \cdot y^2} dy . \tag{12.4.30}$$

In dem Integral auf der rechten Seite tritt jetzt  $\beta$  gar nicht mehr auf, so dass wir

$$\langle \varepsilon_i \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \left( -\frac{1}{2} \ln \beta \right) = \frac{1}{2\beta} \quad (12.4.31)$$

erhalten. Mit  $\beta = 1/k_B T$  erhalten wir schließlich

$$\langle \varepsilon_i \rangle = \frac{1}{2} k_B T . \quad \text{Gleichverteilungssatz} \quad (12.4.32)$$

Diese Gleichung ist der so genannte *Gleichverteilungssatz der klassischen statistischen Mechanik*. Er besagt, dass der Mittelwert jedes unabhängigen quadratischen Terms der Gesamtenergie gleich  $\frac{1}{2} k_B T$  ist.

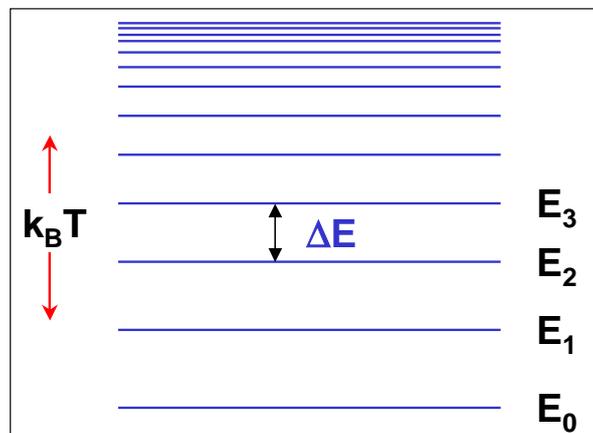


Abbildung 12.4: Schematische Darstellung der diskreten Struktur der Energieniveaus eines Systems. Ein klassische Beschreibung liefert nur für  $\Delta E \ll k_B T$  vernünftige Ergebnisse.

Es muss an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, dass der Gleichverteilungssatz nur in der klassischen statistischen Mechanik gilt. In der korrekten, quantenmechanischen Beschreibung besitzt ein System kein kontinuierliches Energiespektrum, sondern vielmehr einen Satz von möglichen Energieniveaus (siehe Abb. 12.4). Wenn die Temperatur genügend hoch ist, so ist die Energielücke  $\Delta E$  zwischen benachbarten Energieniveaus um die mittlere Energie  $\langle \varepsilon \rangle$  herum klein gegenüber der thermischen Energie  $k_B T$ . In diesem Fall spielt die diskrete Struktur der Energieniveaus keine bedeutende Rolle und wir können erwarten, dass die klassische Beschreibung (und damit der Gleichverteilungssatz) eine gute Näherung sind. Wenn andererseits  $\Delta E \geq k_B T$  gilt, wird mit Sicherheit die klassische Beschreibung zu einem falschen Ergebnis führen.

## 12.5 Die Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung

Die Geschwindigkeitsverteilung der Teilchen eines idealen Gases wurde bereits im Rahmen der Physik I diskutiert. Dort wurde mit allgemeinen Überlegungen die mittlere Energie der Gasteilchen abgeleitet. Dabei wurde von der Annahme Gebrauch gemacht, dass die Geschwindigkeitsverteilung im Gas isotrop ist, wenn man auf das Gas keine äußeren Kräfte einwirken lässt. Da die Gesamtenergie dann durch die kinetische Energie gegeben ist, erhielt man für die mittlere kinetische Energie pro Teilchen

$$\bar{u} = \frac{1}{2}m\bar{v}^2 = \frac{3}{2}k_B T . \quad (12.5.1)$$

Mit diesem Ausdruck können wir natürlich die mittlere Geschwindigkeit der Gasteilchen berechnen, kennen aber noch nicht deren Geschwindigkeitsverteilung. Wir wollen in diesem Abschnitt als weitere Anwendung der Verteilungsfunktionen die Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung ableiten. Hierzu betrachten wir zunächst ein Gasteilchen der Masse  $m$  in einem verdünnten Gas. Wir wollen annehmen, dass die Gasteilchen einatomig sind und keinen äußeren Kräften ausgesetzt sind. Durch die Forderung nach Einatomigkeit können keine Energiebeiträge durch innere Schwingungen oder Rotationen auftreten. Das Gas soll außerdem hinreichend verdünnt sein, so dass jede potentielle Wechselwirkungsenergie mit den anderen Gasteilchen vernachlässigt werden kann. Die Energie der Teilchen ist dann nur durch die kinetische Energie ihres Massenschwerpunktes gegeben:

$$\varepsilon = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) . \quad (12.5.2)$$

Das heißt, die Energie hängt nur von den Impulskoordinaten, nicht aber von den Ortskoordinaten ab.

Da die Wechselwirkungsenergie der Gasteilchen mit allen anderen Gasteilchen sehr klein ist, wirken diese als Wärmereservoir der Gastemperatur  $\tau$ . Da außerdem in dem betrachteten Fall das Gasteilchen als unterscheidbare Größe angesehen werden darf, erfüllt es alle Bedingungen eines eigenständigen, sich im Kontakt mit einem Wärmebad befindlichen Systems und untersteht deshalb der kanonischen Verteilung. Folglich ist die Wahrscheinlichkeit  $p(\mathbf{r}, \mathbf{p})d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{p}$  dafür, dass die Orts- und Impulskoordinaten des Gasteilchens in den Intervallen  $[\mathbf{r}, \mathbf{r} + d\mathbf{r}]$  und  $[\mathbf{p}, \mathbf{p} + d\mathbf{p}]$  liegen, gegeben durch

$$p(\mathbf{r}, \mathbf{p})d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{p} \propto e^{-\beta\mathbf{p}^2/2m} d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{p} . \quad (12.5.3)$$

Wenn wir die Wahrscheinlichkeit (12.5.3) mit der Gesamtzahl  $N$  der Gasteilchen multiplizieren, erhalten wir die mittlere Anzahl der Teilchen in dem entsprechenden Orts- und Impulsbereich. Wir wollen im Folgenden das Ergebnis durch die Geschwindigkeit  $\mathbf{v} = \mathbf{p}/m$  des Gasteilchens ausdrücken und definieren zu diesem Zweck die Größe  $f(\mathbf{r}, \mathbf{v})d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{v}$ , die die mittlere Anzahl von Gasteilchen mit einer Schwerpunktslage im Intervall  $[\mathbf{r}, \mathbf{r} + d\mathbf{r}]$  und einer Schwerpunktsgeschwindigkeit im Intervall  $[\mathbf{v}, \mathbf{v} + d\mathbf{v}]$  angibt. Dann können wir (12.5.3) umschreiben in

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{v})d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{v} = C \exp\left(-\frac{\beta m v^2}{2}\right) d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{v} . \quad (12.5.4)$$

Die Konstante  $C$  ergibt sich aus der Normierungsbedingung

$$\int_{\text{Vol}} \int_{-\infty}^{\infty} f(\mathbf{r}, \mathbf{v}) d^3 \mathbf{r} d^3 \mathbf{v} = N, \quad (12.5.5)$$

welche besagt, dass die Summe (Integration) über alle Gasteilchen, deren Geschwindigkeit irgendwo zwischen  $-\infty$  und  $+\infty$  liegt und deren Ortsvektor irgendwo in dem betrachteten Volumen liegt, die Gesamtzahl der Gasteilchen ergeben muss.

Setzen wir (12.5.4) in (12.5.5) ein, so erhalten wir

$$C \int_{\text{Vol}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{\beta m v^2}{2}\right) d^3 \mathbf{r} d^3 \mathbf{v} = N. \quad (12.5.6)$$

Da  $f$  nicht von  $\mathbf{r}$  abhängt, ergibt die Integration über die Ortsvariable einfach das Volumen  $V$ . Die restliche Integration über die Geschwindigkeitskoordinaten ergibt<sup>8</sup>

$$C \cdot V \left( \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{\beta m v_x^2}{2}\right) dv_x \right)^3 = C \cdot V \left( \frac{2\pi}{\beta m} \right)^{3/2} = N. \quad (12.5.7)$$

Wir erhalten also

$$C = \frac{N}{V} \left( \frac{\beta m}{2\pi} \right)^{3/2}. \quad (12.5.8)$$

Damit ergibt sich aus (12.5.4)

$$f(\mathbf{v}) d^3 \mathbf{r} d^3 \mathbf{v} = \frac{N}{V} \left( \frac{\beta m}{2\pi} \right)^{3/2} e^{-\frac{\beta m v^2}{2}} d^3 \mathbf{r} d^3 \mathbf{v} \quad (12.5.9)$$

oder durch Benutzen von  $\beta = 1/k_B T$

<sup>8</sup>Mit der Substitution  $r = v\sqrt{m\beta}$  und  $d^3 v = (1/m\beta)^{3/2} d^3 r$  erhalten wir

$$\int \exp(-\beta m v^2/2) d^3 v = (1/m\beta)^{3/2} \int \exp(-r^2/2) d^3 r = (1/m\beta)^{3/2} (\sqrt{2\pi})^3 = (2\pi/m\beta)^{3/2}.$$

$$f(\mathbf{v})d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{v} = \frac{N}{V} \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-\frac{m\mathbf{v}^2}{2k_B T}} d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{v} . \quad (12.5.10)$$

Wir haben hierbei die Variable  $\mathbf{r}$  im Argument von  $f$  weggelassen, da  $f$  nicht von  $\mathbf{r}$  abhängt. Dies folgt natürlich sofort aus einer Symmetriebetrachtung. Bei Abwesenheit von äußeren Kräften ist kein Ort im Raum ausgezeichnet. Wir sehen weiterhin, dass  $f$  nur vom Betrag von  $\mathbf{v}$  abhängt, das heißt es gilt

$$f(\mathbf{v}) = f(|\mathbf{v}|) = f(v) . \quad (12.5.11)$$

Dies leuchtet ebenfalls aus Symmetriegründen ein. Da der Behälter und damit der Schwerpunkt des Gases als ruhend angesehen wird, kann keine Geschwindigkeitsrichtung ausgezeichnet sein.

Dividiert man (12.5.10) durch das Volumenelement  $d^3\mathbf{r}$ , so erhält man die *Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung*  $f(\mathbf{v})d^3\mathbf{v}$ . Sie gibt die mittlere Anzahl von Gasteilchen pro Volumeneinheit mit einer Schwerpunktschwindigkeit im Intervall zwischen  $\mathbf{v}$  und  $\mathbf{v} + d\mathbf{v}$  an.

### 12.5.1 Verteilung des Geschwindigkeitsbetrages

Aus der Beziehung (12.5.10) ergeben sich unmittelbar eine Reihe von weiteren, physikalisch interessanten Verteilungen. Wir interessieren uns zunächst für die Größe  $F(v)dv$ , die die mittlere Anzahl von Gasteilchen pro Volumeneinheit mit einem Geschwindigkeitsbetrag  $v = |\mathbf{v}|$  im Bereich zwischen  $v$  und  $v + dv$  angibt. Diese Größe ist offenbar durch

$$F(v)dv = \int_{v < |\mathbf{v}| < v+dv} f(\mathbf{v})d^3\mathbf{v} \quad (12.5.12)$$

gegeben.

Es ist sinnvoll, die Situation im Geschwindigkeitsraum zu betrachten, der durch  $(v_x, v_y, v_z)$  aufgespannt wird. Dieser Raum ist für ein ideales Gas ohne äußere Kräfte isotrop. Das bedeutet, dass sich alle Teilchen mit gleichem Geschwindigkeitsbetrag  $|\mathbf{v}| = v$  im Geschwindigkeitsraum auf einer Kugeloberfläche mit dem Radius  $v$  befinden (siehe Abb.12.5). Das heißt, die Endpunkte aller Geschwindigkeitsvektoren, für die  $v < |\mathbf{v}| < v + dv$  gilt, liegen innerhalb einer Kugelschale mit dem inneren Radius  $v$  und dem äußeren Radius  $v + dv$ . Da  $f(\mathbf{v})$  nur von  $|\mathbf{v}|$  abhängt, ist deshalb das Integral in (12.5.12) einfach gleich  $f(v)$  multipliziert mit dem Volumen  $4\pi v^2 dv$  der Kugelschale. Wir erhalten also

$$F(v)dv = 4\pi f(v) v^2 dv . \quad (12.5.13)$$

Unter Benutzung von (12.5.10) können wir dann schreiben

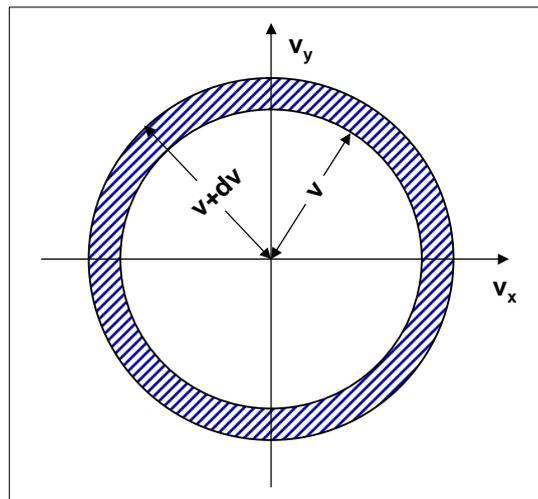


Abbildung 12.5: Schnitt durch den Geschwindigkeitsraum in der  $v_x, v_y$ -Ebene. Die schraffierte Fläche enthält alle Teilchen mit Geschwindigkeiten im Intervall  $[v, v + dv]$ .

$$F(v)dv = 4\pi \frac{N}{V} \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) dv. \quad (12.5.14)$$

Diese Beziehung wird ebenfalls häufig als Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung bezeichnet und ist in Abb. 12.6 dargestellt. Sie ist wegen des Vorfaktors  $v^2$  keine Normalverteilung. Insbesondere zeigt sie einen ausgeprägten asymmetrischen Verlauf mit einem langen Schwanz hin zu hohen Geschwindigkeiten. Der Ausdruck (12.5.14) ist so normiert, dass  $\int_0^\infty F(v)dv = N/V$ .<sup>9</sup> In Abb. 12.7 ist die Verteilung des Geschwindigkeitsbetrages für verschiedene Temperaturen gezeigt. Wir sehen, dass sich das Maximum der Verteilung zu kleineren Geschwindigkeiten hin verschiebt und die Verteilung insgesamt schmaler wird.

Man beachte, dass hier in der Verteilung (12.5.14) aus demselben Grund ein Maximum auftritt wie bei unserer allgemeinen Diskussion in Abschnitt 12.2.2 (siehe auch Abb. 12.2). Wenn  $v$  anwächst, nimmt der Exponentialfaktor ab, während das den Gasteilchen zugängliche Phasenraumvolumen proportional zu  $v^2$  zunimmt. Insgesamt führt dies zu einem Maximum.

Mittels der Verteilungsfunktion (12.5.14) lassen sich folgende wichtige Größen definieren:

- Die *wahrscheinlichste Geschwindigkeit*  $\tilde{v}$  der Teilchen wird durch die Lage des Maximums der Geschwindigkeitsverteilung bestimmt. Das Maximum ist durch

$$\tilde{v} = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} \quad (12.5.15)$$

gegeben. Wir sehen, dass sich die wahrscheinlichste Geschwindigkeit mit abnehmender Temperatur zu kleineren Werten verschiebt (siehe hierzu Abb. 12.7).

<sup>9</sup>Wählt man die Normierung  $\int_0^\infty F(v)dv = 1$  wie in Abschnitt 10.4.2, so fällt der Faktor  $N/V$  in (12.5.14) weg; vergleiche hierzu (10.4.8) in Abschnitt 10.4.2.

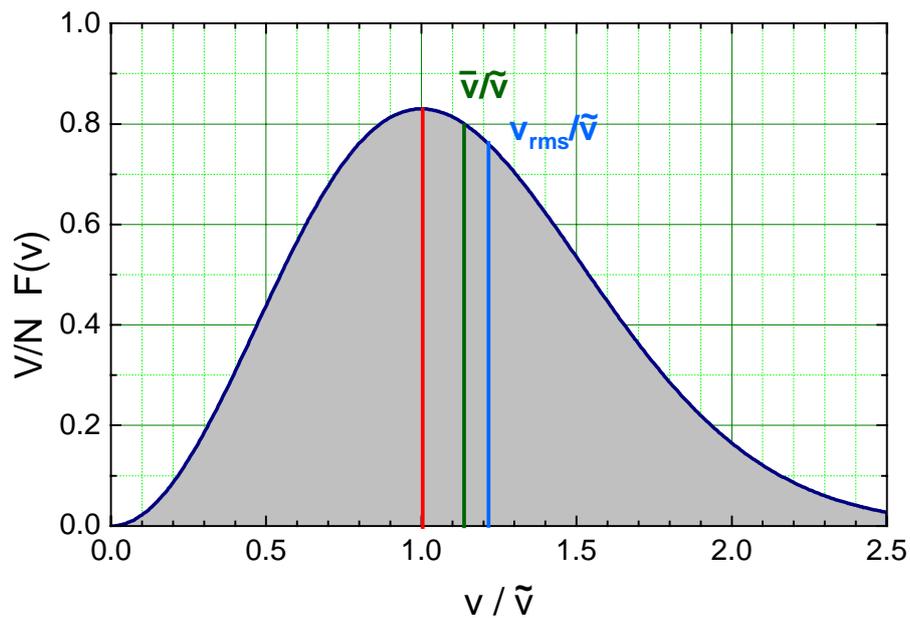


Abbildung 12.6: Maxwellische Geschwindigkeitsverteilung als Funktion der Geschwindigkeit in Einheiten der maximalen Geschwindigkeit  $\tilde{v}$ . Ebenfalls markiert sind die mittlere Geschwindigkeit  $\bar{v}$  und die rms-Geschwindigkeit  $v_{\text{rms}}$ .

- Die *mittlere Geschwindigkeit* der Teilchen ist

$$\bar{v} = \frac{V}{N} \int_0^{\infty} v F(v) dv \quad (12.5.16)$$

Setzen wir (12.5.14) ein, so erhalten wir<sup>10</sup>

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} \simeq 1.128 \cdot \tilde{v} . \quad (12.5.17)$$

- Das *mittlere Geschwindigkeitsquadrat* der Teilchen ist

$$\overline{v^2} = \frac{1}{N} \int_0^{\infty} v^2 F(v) dv = \frac{3k_B T}{m} . \quad (12.5.18)$$

Damit ergibt sich die *mittlere kinetische Energie* der Teilchen zu

$$\bar{u} = \frac{3k_B T}{2} . \quad (12.5.19)$$

<sup>10</sup>siehe z.B. F. Reif, *Physikalische Statistik und Physik der Wärme*, de Gruyter, Berlin (1987).

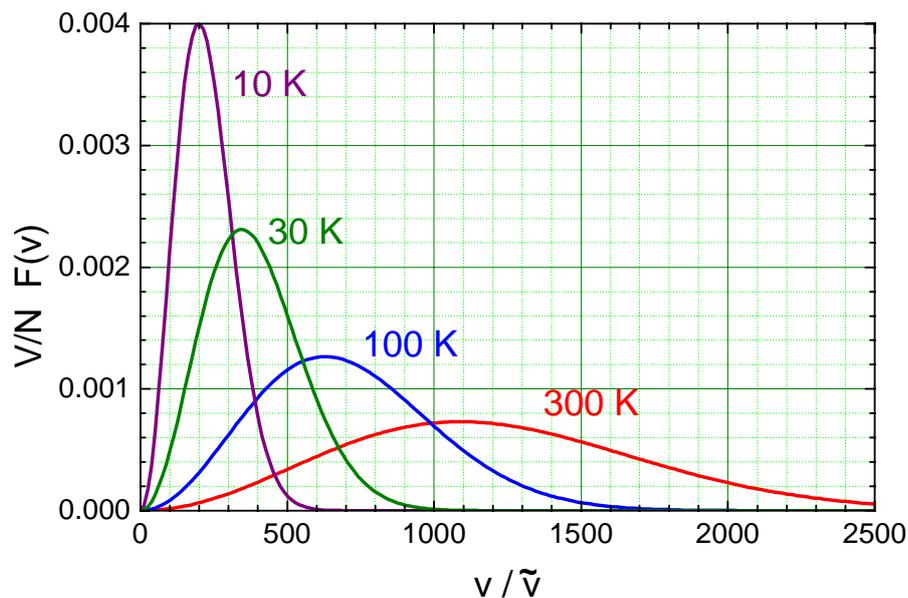


Abbildung 12.7: Verteilung des Geschwindigkeitsbetrags von Heliumatomen bei verschiedenen Temperaturen.

Dieses Ergebnis bestätigt das Ergebnis (12.5.1), das mit einfachen Überlegungen bereits in Physik I erhalten wurde. Statt des mittleren Geschwindigkeitsquadrats wird häufig auch die rms-Geschwindigkeit (rms = root mean square) verwendet:

$$v_{\text{rms}} = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} \simeq 1.224 \cdot \tilde{v} . \quad (12.5.20)$$

Wichtig ist, dass die Geschwindigkeitsbeträge nicht symmetrisch um  $v_{\text{rms}}$  auftreten, sondern dass die Verteilung der Geschwindigkeiten asymmetrisch ist. Dadurch ist die wahrscheinlichste Geschwindigkeit  $\tilde{v}$  kleiner als die mittlere Geschwindigkeit  $\bar{v}$  und die rms-Geschwindigkeit.

In Tabelle 12.1 sind die rms-Geschwindigkeiten einiger Atome und Moleküle bei  $T = 273 \text{ K}$  zusammengestellt. Man sieht, dass die rms-Geschwindigkeit mit abnehmender Masse der Atome bzw. Moleküle zunimmt. Für Luft liegt die Geschwindigkeit bei Raumtemperatur etwa bei  $500 \text{ m/s}$ , was grob der Schallgeschwindigkeit entspricht.

Gas	H <sub>2</sub>	He	H <sub>2</sub> O	Ne	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	Ar	Kr	Xe	Hg
$v_{\text{rms}}$ (m/s)	1840	1310	620	580	490	460	430	286	227	185

Tabelle 12.1: rms-Geschwindigkeiten für Gasteilchen bei  $T = 273 \text{ K}$ .

### 12.5.2 Verteilung einer Geschwindigkeitskomponente

Wir wollen jetzt noch die Verteilung einer bestimmten Geschwindigkeitskomponente berechnen. Die Größe  $g(v_x)dv_x$  soll die mittlere Zahl der Gasteilchen pro Volumeneinheit angeben, die eine Geschwin-

digkeitskomponente  $v_x$  im Intervall  $[v_x, v_x + dx]$  haben bei beliebiger Geschwindigkeit in  $y$ - und  $z$ -Richtung. Diese Größe ist offenbar durch

$$g(v_x)dv_x = \int_{v_y} \int_{v_z} f(\mathbf{v})d^3\mathbf{v} \quad (12.5.21)$$

gegeben, wobei wir über alle möglichen Werte der  $y$ - und  $z$ -Komponente von  $\mathbf{v}$  aufsummieren müssen.

Setzen wir (12.5.10) ein, so erhalten wir

$$\begin{aligned} g(v_x)dv_x &= \frac{N}{V} \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \int_{v_y} \int_{v_z} \exp \left( -\frac{m}{2k_B T} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) \right) dv_x dv_y dv_z \\ &= \frac{N}{V} \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp \left( -\frac{mv_x^2}{2k_B T} \right) dv_x \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left( -\frac{mv_y^2}{2k_B T} \right) dv_y \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left( -\frac{mv_z^2}{2k_B T} \right) dv_z \\ &= \frac{N}{V} \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp \left( -\frac{mv_x^2}{2k_B T} \right) dv_x \left( \frac{2\pi k_B T}{m} \right) \end{aligned} \quad (12.5.22)$$

und damit (siehe Abb.12.8)

$$g(v_x)dv_x = \frac{N}{V} \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} \exp \left( -\frac{mv_x^2}{2k_B T} \right) dv_x . \quad (12.5.23)$$

Für  $v_y$  und  $v_z$  gilt die gleiche Verteilung. Es ist klar, dass aufgrund der Isotropie des Geschwindigkeitsraumes  $g(v_x)dv_x$  eine symmetrische Funktion sein muss. Die mittlere Geschwindigkeit muss  $\bar{v}_x = 0$  sein, da sich sonst das Gas makroskopisch bewegen würde.

Die Standardabweichung<sup>11</sup> der Verteilung der Geschwindigkeitskomponente ist

$$\sigma = \sqrt{\frac{k_B T}{m}} , \quad (12.5.24)$$

die volle Halbwertsbreite ist dann  $FWHM = 2\sigma/\sqrt{2\ln 2} \simeq 2.35\sigma$ .

<sup>11</sup>Die Standardabweichung erhält man aus der Definition der Normalverteilung:

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp(-x^2/2\sigma^2).$$

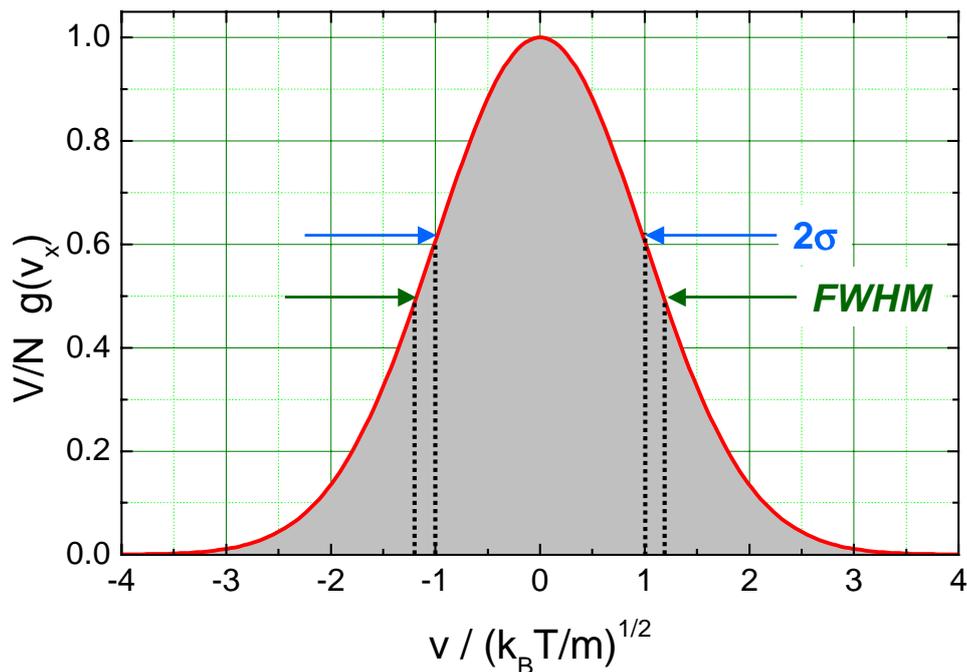


Abbildung 12.8: Verteilungsfunktion  $g(v_x)$  von Gasteilchen bezüglich ihrer Geschwindigkeitskomponente in  $x$ -Richtung. Die Geschwindigkeit ist in Einheiten von  $\sqrt{k_B T/m}$  angegeben.

### 12.5.3 Vertiefungsthema: Die barometrische Höhenformel

Wir betrachten nun ein Gas in einem Behälter mit Volumen  $V$  im Schwerfeld der Erde. Hier unterliegen die Teilchen dem Gravitationspotenzial  $\Phi = g \cdot z$  mit der Erdbeschleunigung  $g$ . Für die Energie der Teilchen gilt dann

$$\varepsilon = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + mgz . \quad (12.5.25)$$

Analog zu (12.5.3) können wir die Wahrscheinlichkeit dafür, dass die Orts- und Impulskoordinaten des Gasteilchen in den Intervallen  $[\mathbf{r}, \mathbf{r} + d\mathbf{r}]$  und  $[\mathbf{p}, \mathbf{p} + d\mathbf{p}]$  liegen, schreiben als

$$\begin{aligned} p(\mathbf{r}, \mathbf{p}) d^3 \mathbf{r} d^3 \mathbf{p} &\propto e^{-\beta[(\mathbf{p}^2/2m) + mgz]} d^3 \mathbf{r} d^3 \mathbf{p} \\ &\propto e^{-\beta(\mathbf{p}^2/2m)} e^{-\beta mgz} d^3 \mathbf{r} d^3 \mathbf{p} . \end{aligned} \quad (12.5.26)$$

Die Wahrscheinlichkeit  $p(\mathbf{p}) d^3 \mathbf{p}$  dafür, dass ein Gasteilchen unabhängig von seiner Lage einen Impuls im Intervall  $[\mathbf{p}, \mathbf{p} + d\mathbf{p}]$  hat, ist

$$\begin{aligned} p(\mathbf{p}) d^3 \mathbf{p} &\propto \int_{\text{Vol}} p(\mathbf{r}, \mathbf{p}) d^3 \mathbf{r} d^3 \mathbf{p} \\ &= C e^{-\beta(\mathbf{p}^2/2m)} d^3 \mathbf{p} , \end{aligned} \quad (12.5.27)$$

wobei  $C$  eine Proportionalitätskonstante ist. Dies bedeutet, dass die Impulsverteilung und somit die Geschwindigkeitsverteilung die gleiche ist wie ohne Schwerfeld.

Wir wollen jetzt die Wahrscheinlichkeit  $p(z)dz$  dafür angeben, ein Teilchen in einer Höhe zwischen  $z$  und  $z + dz$  anzutreffen und zwar unabhängig von seinem Impuls und seiner  $x$ - oder  $y$ -Koordinate. Durch Integration von (12.5.26) erhalten wir

$$p(z)dz = \int_{x,y} \int_{p_x,p_y,p_z} p(\mathbf{r}, \mathbf{p}) dx dy dp_x dp_y dp_z, \quad (12.5.28)$$

wobei sich die Ortsintegration nur über die  $x$ - und  $y$ -Koordinaten innerhalb des Behälter erstreckt. Da (12.5.26) in zwei Faktoren zerfällt, erhalten wir

$$p(z)dz = C' e^{-\beta mgz} dz. \quad (12.5.29)$$

Für einen Behälter mit einer konstanten Querschnittsfläche ist  $C'$  eine Konstante und wir erhalten

$$p(z) = p(0) e^{-\beta mgz}. \quad (12.5.30)$$

Die Wahrscheinlichkeit, ein Gasteilchen in der Höhe  $z$  anzutreffen, nimmt also exponentiell mit  $z$  ab. Dieses Ergebnis wird als *barometrische Höhenformel* bezeichnet. Sie beschreibt die Abhängigkeit der Luftdichte von der Höhe über der Erdoberfläche bei konstanter Temperatur.

#### 12.5.4 Vertiefungsthema: Thermalisierung

Wir betrachten zwei Systeme aus unterschiedlichen Gasteilchen  $a$  und  $b$ , die sich jeweils im Gleichgewichtszustand bei unterschiedlichen Temperaturen befinden. Wir vereinigen nun beide Systeme, wodurch die Gasteilchen Stöße miteinander ausführen können. Wir wollen nach vielen Stößen, die zu einer *Thermalisierung* der beiden Gasteilchensorten führen, die mittlere Energie  $\bar{u}$  pro Gasteilchen berechnen.

Die Wechselwirkung zwischen den Gasteilchen soll durch elastische Stöße erfolgen. Im Schwerpunktsystem ist die Geschwindigkeit der Teilchen

$$\mathbf{v}_a^s = \mathbf{v}_a - \mathbf{v}^s \quad \text{und} \quad \mathbf{v}_b^s = \mathbf{v}_b - \mathbf{v}^s \quad (12.5.31)$$

$$\mathbf{v}^s = \frac{m_a \mathbf{v}_a + m_b \mathbf{v}_b}{m_a + m_b}, \quad (12.5.32)$$

wobei  $\mathbf{v}^s$  die Geschwindigkeit des Schwerpunkts der beiden Teilchen ist. Für den elastischen Stoß gilt

$$(\mathbf{v}^s)' = \mathbf{v}^s \quad |(\mathbf{v}_a^s)'| = |\mathbf{v}_a^s| \quad |(\mathbf{v}_b^s)'| = |\mathbf{v}_b^s|, \quad (12.5.33)$$

wobei die gestrichelten Größen nach dem Stoß gelten sollen. Die Änderung  $\delta u_a$  der kinetischen Energie des Gasteilchens  $a$  durch den elastischen Stoß ergibt sich mit (12.5.33) zu

$$\delta u_a = u_a' - u_a = m_a \mathbf{v}^s [(\mathbf{v}_a^s)' - \mathbf{v}_a^s]. \quad (12.5.34)$$

Da für das gesamte System  $\delta U = 0$  gelten muss, muss auch der Mittelwert aller  $\delta u_a$  verschwinden und wir erhalten mit (12.5.34)

$$\langle \delta u_a \rangle = 0 = \langle (\mathbf{v}_a^s)' \cdot \mathbf{v}^s \rangle = \langle \mathbf{v}_a^s \cdot \mathbf{v}^s \rangle. \quad (12.5.35)$$

Durch Umschreiben ins Laborsystem erhalten wir

$$\left\langle \frac{m_b}{m_a + m_b} (\mathbf{v}_a - \mathbf{v}_b) \cdot \frac{m_a \mathbf{v}_a + m_b \mathbf{v}_b}{m_a + m_b} \right\rangle = 0 \quad (12.5.36)$$

oder

$$\langle (\mathbf{v}_a - \mathbf{v}_b)(m_a \mathbf{v}_a + m_b \mathbf{v}_b) \rangle = 0 \quad (12.5.37)$$

und somit

$$\langle m_a \mathbf{v}_a^2 - m_b \mathbf{v}_b^2 + (m_b - m_a)(\mathbf{v}_a \mathbf{v}_b) \rangle = 0. \quad (12.5.38)$$

Das betrachtete System soll völlig isotrop sein. Das bedeutet, dass keine Geschwindigkeitsrichtung ausgezeichnet ist. Folglich sind  $\mathbf{v}_a$  und  $\mathbf{v}_b$  beide unabhängig voneinander gleichmäßig über alle Richtungen verteilt. Aus diesem Grund ist

$$\langle \mathbf{v}_a \mathbf{v}_b \rangle = v_a v_b \langle \cos(\mathbf{v}_a, \mathbf{v}_b) \rangle = 0. \quad (12.5.39)$$

Setzen wir dies in (12.5.38) ein, so erhalten wir

$$\langle m_a v_a^2 \rangle = \langle m_b v_b^2 \rangle \quad \text{oder} \quad (12.5.40)$$

$$\bar{u}_a = \bar{u}_b = \bar{u} . \quad (12.5.41)$$

Wir sehen, dass sich der Gleichgewichtszustand zwischen den beiden Teilsystemen eingestellt hat, wenn die mittlere Energie der Teilchen gleich ist. Im Mittel wird dann bei den Stößen keine Energie mehr übertragen. Wichtig ist, dass *im Gleichgewichtszustand die mittlere Energie und nicht etwa die mittlere Geschwindigkeit der beiden Gasteilchensorten denselben Wert hat*. Deshalb besitzen in Luft bei festgehaltener Temperatur die Stickstoff und Sauerstoffmoleküle nicht dieselbe mittlere Geschwindigkeit.

Eine häufig vorkommende Situation ist diejenige, dass ein System vorliegt, das sich nicht im Gleichgewicht befindet und an ein großes, als Wärmebad wirkendes Gleichgewichtssystem angekoppelt wird. Die beiden Systeme erreichen dann den Gleichgewichtszustand des Bades, da die Ankopplung des Nichtgleichgewichtssystems eine vernachlässigbare Störung des Bades darstellt. Man spricht dann von der Thermalisierung des an das Bad angekoppelten Systems.

Ein Beispiel für diesen Prozess ist die Thermalisierung von Neutronen, die bei der Kernspaltung entstehen. Die bei der Spaltung des Urankernes  ${}_{92}^{235}\text{U}$  entstehenden Neutronen haben Energien im Bereich von MeV. Da die Wahrscheinlichkeit einer neutroneninduzierten Spaltung von  ${}_{92}^{235}\text{U}$  aber mit sinkender Neutronenenergie stark zunimmt, will man die Spaltneutronen abbremsen. Dies geschieht, indem man die Neutronen durch ein auf Zimmertemperatur befindliches Medium laufen lässt, das die Brennstäbe umgibt. In diesem Moderator genannten Medium werden die schnellen Neutronen durch elastische Stöße thermalisiert, wodurch sie mittlere Energien erreichen, die der thermischen Energie  $k_B T$ , also etwa 25 meV bei Raumtemperatur, entsprechen. Die Geschwindigkeitsverteilung der Neutronen entspricht sehr gut einer Maxwell-Verteilung. Thermische Neutronen werden auch für die Neutronenbeugung benötigt, da ihre de Broglie Wellenlänge im Bereich von einigen Ångström liegt und damit sehr gut für die Untersuchung von Kristallstrukturen geeignet ist, deren Gitterparameter in der gleichen Größenordnung liegen. Will man die de Broglie Wellenlänge dem jeweiligen Experiment anpassen, so kann man den Moderator kühlen (z.B. gekühlter  $\text{D}_2\text{O}$  Moderator zur Erzeugung kalter Neutronen) oder erwärmen (z.B. heißer Graphit-Moderator zur Realisierung einer heißen Quelle).

## Zusammenfassung

- Ein Ensemble, das ein abgeschlossenes System im Gleichgewicht repräsentiert und gemäß dem Grundpostulat der statistischen Physik gleichmäßig über alle zugänglichen Systemzustände verteilt ist, bezeichnen wir als *mikrokanonisches Ensemble*.
- Ein Ensemble aus Systemen im Gleichgewicht, die alle mit einem Wärmebad der Temperatur  $\tau$  in thermischem Kontakt stehen, sind gemäß

$$p(\varepsilon_k) = \frac{e^{-\varepsilon_k/\tau}}{\sum_k e^{-\varepsilon_k/\tau}}$$

über die Systemzustände verteilt. Wir bezeichnen dieses Ensemble als *kanonisches Ensemble* und die dazugehörige Verteilungsfunktion als *kanonische Verteilung*.

Die absolute Wahrscheinlichkeit, dass wir das System mit einer Energie  $\varepsilon_k$  antreffen, ist durch die Maxwell-Boltzmann-Verteilung

$$p(\varepsilon_k) = \frac{\exp\left(-\frac{\varepsilon_k}{\tau}\right)}{Z}$$

gegeben mit der Zustandssumme

$$Z(\tau) \equiv \sum_{\varepsilon_k} \exp\left(-\frac{\varepsilon_k}{\tau}\right).$$

Die Summation in der Zustandssumme erstreckt sich über die Boltzmann-Faktoren aller Zustände, für die die Teilchenzahl  $N$  konstant ist.

- Ein Ensemble aus Systemen im Gleichgewicht, die alle mit einem Reservoir in thermischem und diffusivem Kontakt stehen, sind gemäß

$$p(\varepsilon_k) = \frac{e^{-(\varepsilon_k - N\mu)/\tau}}{\sum_k e^{-(\varepsilon_k - N\mu)/\tau}}$$

über die Systemzustände verteilt. Wir bezeichnen dieses Ensemble als *großkanonisches Ensemble* und die dazugehörige Verteilungsfunktion als *großkanonische Verteilung*.

Die absolute Wahrscheinlichkeit, dass wir das System mit einer Energie  $\varepsilon_k$  und einer Teilchenzahl  $N$  antreffen, ist durch

$$p(N, \varepsilon_k) = \frac{\exp\left(-\frac{\varepsilon_k(N) - N\mu}{\tau}\right)}{\tilde{Z}}$$

gegeben mit der großen Zustandssumme

$$\tilde{Z}(\tau) \equiv \sum_N \sum_{\varepsilon_k} \exp\left(-\frac{\varepsilon_k(N) - N\mu}{\tau}\right).$$

Die Summation in der großen Zustandssumme erstreckt sich über die Gibbs-Faktoren aller Zustände.

- Für ein großkanonisches Ensemble erhalten wir aus der großen Zustandssumme die mittlere Teilchenzahl

$$\langle N \rangle = \lambda \frac{\partial}{\partial \lambda} \ln \tilde{Z}$$

und die mittlere Energie

$$\langle \varepsilon \rangle = \left( \mu \tau \frac{\partial}{\partial \mu} - \frac{\partial}{\partial (1/\tau)} \right) \ln \tilde{Z}.$$

- Für ein kanonisches Ensemble erhalten wir aus der Zustandssumme die die mittlere Energie

$$\langle \varepsilon \rangle = \tau^2 \frac{\partial}{\partial \tau} \ln Z,$$

die vom System geleistete Arbeit

$$dW = -\tau \frac{\partial \ln Z}{\partial V} dV$$

und somit mit  $dW = -pdV$  den Druck

$$p = \tau \frac{\partial \ln Z}{\partial V}.$$

- Für die klassische Zustandssumme eines idealen Gases erhalten wir

$$\ln Z = N \left[ \ln V - \frac{3}{2} \ln \beta + \frac{3}{2} \ln \left( \frac{2\pi m}{h^2} \right) \right],$$

woraus wir als Zustandsgleichung

$$pV = N k_B T,$$

sowie für die mittlere Energie pro Molekül

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{3}{2} k_B T$$

und für die spezifische Wärme bei konstanten Volumen

$$C_V \equiv \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} N k_B$$

erhalten.

- Die klassische Abzählmethode, d.h. die Annahme, dass die Gasteilchen unterscheidbar sind, gilt gut im Bereich, in dem der mittlere Teilchenabstand groß gegenüber der de Broglie Wellenlänge ist:

$$\bar{R} \gg \lambda_{\text{dB}} . \quad \textbf{Bedingung für klassische Beschreibung}$$

- Im Bereich der klassischen Beschreibung gilt der Gleichverteilungssatz, nach dem die mittlere Energie pro Teilchen und Freiheitsgrad

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{1}{2} k_B T$$

ist.

- Die Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung der Teilchen eines idealen Gases ist

$$f(\mathbf{v}) d^3 \mathbf{r} d^3 \mathbf{v} = \frac{N}{V} \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} d^3 \mathbf{r} d^3 \mathbf{v} .$$

**Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung**

Daraus ergeben sich die Verteilungen für den Geschwindigkeitsbetrag

$$F(v) dv = 4\pi \frac{N}{V} \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) dv$$

**Verteilung des Geschwindigkeitsbetrags**

und für eine Geschwindigkeitskomponente

$$g(v_x) dv_x = \frac{N}{V} \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_B T}\right) dv_x .$$

**Verteilung einer Geschwindigkeitskomponente**



## Kapitel 13

# Quantenstatistik

Die im Kapitel 12 abgeleitete makrokanonische (Gibbs-) und kanonische (Boltzmann-) Verteilungsfunktion gilt für klassische Teilchen. Die Energie, die in den entsprechenden Gibbs- oder Boltzmann-Faktoren vorkommt, ist allerdings ganz allgemein die Energie eines Quantenzustands eines  $N$ -Teilchensystems. Alle Fragen danach, welcher Statistik, wie etwa Bose-Einstein oder Fermi-Dirac, die Teilchen gehorchen, sind bei der Benutzung dieser Verteilungen belanglos, da diese Frage nur mit der ursprünglichen Bestimmung der erlaubten Quantenzustände des Vielteilchensystems zusammenhängt. Welche Änderungen durch die Statistik der Quantenteilchen anzubringen sind, werden wir in den Abschnitten 13.2.3 und 13.2.4 diskutieren.

Wir wollen in diesem Kapitel wiederum Systeme aus Teilchen betrachten, deren Wechselwirkung vernachlässigbar ist, d.h. wir wollen uns mit idealen Gasen beschäftigen. Wir werden aber jetzt diese Systeme vollständig aus quantenmechanischer Sicht behandeln. Dies wird uns vor allem erlauben, Probleme zu behandeln, bei denen es um Gase bei sehr niedrigen Temperaturen oder sehr hohen Drücken geht (vergleiche Kriterium (12.4.21)). Es wird uns dadurch gleichfalls möglich sein, nichtklassische Gase wie Photonen oder Leitungselektronen in Metallen zu behandeln.

Wir werden in Abschnitt 13.1 zunächst diskutieren, wie sich die statistische Beschreibung eines Gases aus nicht wechselwirkenden Teilchen ändert, wenn wir von einem klassischen Gas unterscheidbarer Teilchen zu einem quantenmechanischen System ununterscheidbarer Teilchen übergehen. In Abschnitt 13.2 werden wir dann die quantenmechanischen Verteilungsfunktionen für Bosonen und Fermionen ableiten. Mit Hilfe dieser Verteilungsfunktionen können wir die Besetzungswahrscheinlichkeit eines Quantenzustandes angeben. Wir wissen dann aber immer noch nichts über die Zustandsdichte der Einteilchenzustände, d.h. die Zahl der Zustände pro Energieintervall in dem betrachteten System. Diese werden wir in Abschnitt 13.3 für ein Gas von Elektronen (Fermionen) und Photonen (Bosonen) ableiten. In Abschnitt 13.4 werden wir zum Abschluss auf ein sehr aktuelles Forschungsgebiet, die *Bose-Einstein Kondensation* eingehen, für deren Realisierung **W. Ketterle**, **E. A. Cornell** und **C. A. Wieman** im Jahr 2001 den Nobelpreis für Physik erhielten. Wir werden sehen, dass aufgrund der unterschiedlichen Quantenstatistik von Bosonen und Fermionen ein Gas aus völlig wechselwirkungsfreien Bosonen bei sehr tiefen Temperaturen in einen makroskopischen Zustand kondensieren kann, in dem alle Bosonen den Grundzustand einnehmen. Mit Hilfe eines solchen Bose-Einstein Kondensats lassen sich z.B. Atomlaser realisieren.

## 13.1 Identische Teilchen

Wir betrachten ein System aus  $N$  identischen Teilchen, die in einen Behälter mit Volumen  $V$  eingeschlossen sind und nicht miteinander wechselwirken. Die Teilchen sollen ferner keine interne Struktur besitzen. Die möglichen Quantenzustände der Teilchen stellen Lösungen der Schrödinger-Gleichung für ein System von nur einem Teilchen dar. Den Quantenzustand eines Systems aus  $N$  Teilchen konstruieren wir, indem wir die  $N$  Teilchen  $N$  verschiedenen Zuständen zuordnen, die jeweils Lösungen einer Einteilchen-Schrödinger-Gleichung sind. Gewöhnlich gibt es eine unbegrenzte Zahl von besetzbaren Zuständen, von denen die  $N$  Teilchen  $N$  besetzen werden.

Wir wollen zunächst die möglichen Quantenzustände der Teilchen klassifizieren. Hierzu benutzen wir die Ortskoordinate  $\mathbf{q}_i$ , die alle Ortskoordinaten (z.B. die drei kartesischen Ortskoordinaten) des  $i$ -ten Teilchens bezeichnen soll. Zur Charakterisierung der möglichen Quantenzustände eines Teilchens benutzen wir die Bezeichnung  $s_i$ . Ein möglicher Wert von  $s_i$  entspricht dann z.B. einer Spezifizierung der drei Impulskomponenten und der Spinorientierung. Den Zustand des gesamten Systems aus  $N$  Teilchen können wir dann durch den Satz von Quantenzahlen

$$\{s_1, s_2, \dots, s_N\} \quad (13.1.1)$$

beschreiben. Diese Quantenzahlen nummerieren die Wellenfunktion  $\Psi$  des Gases in dem entsprechenden Zustand:

$$\Psi = \Psi_{\{s_1, s_2, \dots, s_N\}}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N) . \quad (13.1.2)$$

Wir betrachten nun verschiedene Fälle.

### 13.1.1 Klassischer Fall: Maxwell-Boltzmann-Statistik

Im klassischen Fall muss man die Teilchen als unterscheidbar betrachten und wir müssen annehmen, dass jede beliebige Anzahl von Teilchen einen bestimmten Zustand besetzen kann. Die klassische Beschreibung bringt keine Anforderungen hinsichtlich der Symmetrie der Wellenfunktion (13.1.2) mit sich, wenn wir zwei Teilchen miteinander vertauschen. Wir sagen, dass die Teilchen einer *Maxwell-Boltzmann-Statistik* entsprechen. Diese Beschreibung ist natürlich quantenmechanisch nicht korrekt. Sie ist aber interessant für Vergleichszwecke und liefert unter bestimmten Umständen eine sehr gute Näherung.

### 13.1.2 Quantenmechanischer Fall

Im quantenmechanischen Fall sind die Teilchen ununterscheidbar (vergleiche Kapitel 1, Abschnitt 1.4). Wenn wir eine quantenmechanische Beschreibung des Systems machen wollen, müssen wir berücksichtigen, dass es bestimmte Symmetriebedingungen für die Wellenfunktion (13.1.2) beim Austausch von zwei beliebigen identischen Teilchen gibt. Als Ergebnis erhalten wir keinen neuen Zustand des Gases, wenn wir zwei beliebige Gasteilchen miteinander vertauschen. Wenn wir also die verschiedenen möglichen Zustände des Systems abzählen, müssen wir berücksichtigen, dass die Teilchen

ununterscheidbar sind. Beim Zählen der Zustände kommt es somit nicht darauf an, welches Teilchen sich in welchem Zustand befindet, sondern wie viele Teilchen es in jedem Einteilchenzustand  $s$  gibt.

Hinsichtlich der Symmetrieeigenschaften der Gesamtwellenfunktion (13.1.2) bezüglich Teilchenvertauschung müssen wir zwischen Teilchen mit ganzzahligem (Bosonen: z.B. Photonen, Deuteronen,  $\text{He}^4$ -Atomen) und Teilchen mit halbzahligem Spin (Fermionen: z.B. Elektronen, Protonen, Neutronen, Neutrinos) unterscheiden. Die Wellenfunktion von Bosonen ist symmetrisch gegenüber der Vertauschung von zwei beliebigen Teilchen, während die Wellenfunktion von Fermionen antisymmetrisch ist. Das heißt, es gilt

$$\Psi(\dots, \mathbf{q}_i, \dots, \mathbf{q}_j, \dots) = \Psi(\dots, \mathbf{q}_j, \dots, \mathbf{q}_i, \dots) \quad \text{Bosonen} \quad (13.1.3)$$

$$\Psi(\dots, \mathbf{q}_i, \dots, \mathbf{q}_j, \dots) = -\Psi(\dots, \mathbf{q}_j, \dots, \mathbf{q}_i, \dots) \quad \text{Fermionen} \quad (13.1.4)$$

### Bosonen

Für Bosonen führt die Vertauschung von zwei Teilchen nicht zu einem neuen Zustand des Gases (Gesamtsystems). Die Teilchen müssen deshalb beim Abzählen der verschiedenen Zustände des Gases als echt ununterscheidbar betrachtet werden. Wichtig ist, dass es keine Beschränkung hinsichtlich der Teilchenzahl in irgendeinem Einteilchenzustand  $s$  gibt. Man sagt, dass die Teilchen der *Bose-Einstein-Statistik* gehorchen.

### Fermionen

Für Fermionen tritt beim Austausch von zwei Teilchen eine Vorzeichenänderung auf. Dies hat eine weitreichende Konsequenz. Befinden sich nämlich zwei Teilchen  $i$  und  $j$  im gleichen Einteilchenquantenzustand  $s_i = s_j = s$ , so führt die Vertauschung offensichtlich zu

$$\Psi(\dots, \mathbf{q}_i, \dots, \mathbf{q}_j, \dots) = -\Psi(\dots, \mathbf{q}_j, \dots, \mathbf{q}_i, \dots) .$$

Da aber die fundamentale Symmetrieforderung (13.1.4) erfüllt werden muss, folgt sofort, dass  $\Psi = 0$ , wenn die Teilchen  $i$  und  $j$  den gleichen Einteilchenzustand besitzen. Für Fermionen kann also kein Zustand des Gesamtsystems existieren, in dem zwei oder mehr Teilchen den gleichen Einteilchenzustand besetzen. Diese Tatsache ist uns als das *Paulische Ausschließungsprinzip* bereits bekannt. Beim Abzählen der Zustände des Gases muss man also stets die Einschränkung berücksichtigen, dass nie mehr als ein Teilchen einen bestimmten Einteilchenzustand besetzen kann. Man sagt, dass die Teilchen der *Fermi-Dirac-Statistik* gehorchen.

### Beispiel

Wir wollen ein ganz einfaches Beispiel benutzen, um die gerade diskutierten Begriffe und ihre Konsequenzen zu verdeutlichen. Wir betrachten hierzu ein Gas, das nur aus zwei Teilchen  $X$  und  $Y$  besteht, die einen von drei möglichen Quantenzuständen 1, 2, 3 einnehmen können. Wir wollen jetzt alle möglichen Zustände des Gases aufzählen. Dies entspricht der Beantwortung der Frage, auf wie viele verschiedene Arten wir zwei Teilchen auf drei Einteilchenzustände verteilen können. Das Ergebnis ist in Abb. 13.1 gezeigt.

<i>Maxwell-Boltzmann</i>			<i>Bose-Einstein</i>			<i>Fermi-Dirac</i>		
1	2	3	1	2	3	1	2	3
XY			XX			X	X	
	XY			XX		X		X
		XY			XX		X	X
X	Y		X	X				
Y	X		X		X			
X		Y		X	X			
Y		X						
	X	Y						
	Y	X						

Abbildung 13.1: Verteilung von zwei Teilchen  $X$  und  $Y$  auf drei Zustände 1,2,3 entsprechend der Maxwell-Boltzmann-Statistik, der Bose-Einstein-Statistik und der Fermi-Dirac-Statistik.

Im klassischen Fall (*Maxwell-Boltzmann-Statistik*) werden die Teilchen als unterscheidbar angesehen und jede Anzahl von Teilchen kann jeden Zustand besetzen. Es gibt also  $3^2 = 9$  mögliche Zustände für das gesamte Gas.

Im quantenmechanischen Fall müssen wir die Teilchen als ununterscheidbar betrachten. Die Ununterscheidbarkeit impliziert  $X = Y$ . Für Bosonen (*Bose-Einstein-Statistik*) kann jede Anzahl von Teilchen jeden Zustand besetzen. Die Ununterscheidbarkeit impliziert, dass die drei Zustände des klassischen Falls, die sich nur durch Vertauschung von  $X$  und  $Y$  ergeben, jetzt wegfallen. Es gibt jetzt nur noch drei Arten, die Teilchen in den gleichen Zustand und drei Arten, sie in verschiedene Zustände zu platzieren. Wir erhalten also insgesamt 6 verschiedene Zustände.

Für Fermionen (*Fermi-Dirac-Statistik*) darf nur noch ein Teilchen einen bestimmten Einteilchenzustand besetzen. Im Vergleich zu den Bosonen fallen deshalb die drei Zustände mit zwei Teilchen im gleichen Zustand weg. Es gibt dann insgesamt nur noch drei mögliche Zustände für das Gas.

Definieren wir  $\alpha$  als

$$\alpha = \frac{\text{Wahrscheinl. dafür, dass sich beide Teilchen im gleichen Zustand befinden}}{\text{Wahrscheinl. dafür, dass sich beide Teilchen nicht im gleichen Zustand befinden}},$$

so erhalten wir

$$\begin{aligned} \alpha_{\text{MB}} &= \frac{1}{2} && \text{Maxwell-Boltzmann-Statistik} \\ \alpha_{\text{BE}} &= 1 && \text{Bose-Einstein-Statistik} \\ \alpha_{\text{FD}} &= 0 && \text{Fermi-Dirac-Statistik} \end{aligned} \quad (13.1.5)$$

Wir sehen, dass für Bosonen eine größere Tendenz vorhanden ist, sich im gleichen Quantenzustand anzusammeln als für klassische Teilchen. Andererseits gibt es für Fermionen eine größere Tendenz dafür, sich in verschiedenen Zuständen anzusammeln als im klassischen Fall.

## 13.2 Die quantenmechanischen Verteilungsfunktionen

Das Ziel unserer bisherigen Überlegungen in den vorangegangenen Kapiteln war es, die Wahrscheinlichkeiten für die Besetzung eines Quantenzustands zu berechnen. Dieses Ziel haben wir mit der Formulierung der Boltzmann- und Gibbs-Faktoren und der kanonischen und großkanonischen Verteilungen nur teilweise erreicht. Wir haben gesehen, dass wir für die Angabe von absoluten und nicht nur relativen Wahrscheinlichkeiten die Zustandssummen bestimmen müssen. Dies ist aber ohne Kenntnis der Quantenzustände und insbesondere deren Energieniveaus nicht möglich. Wir müssen ferner berücksichtigen, ob es sich bei den betrachteten Teilchen um Teilchen mit halbzahligem (Fermionen) oder Teilchen mit ganzzahligem Spin (Bosonen) handelt. Handelt es sich nämlich bei den Quantenzuständen um Einteilchenzustände von Teilchen mit halbzahligem Spin (z.B. Elektronen, Protonen, Neutronen, Neutrinos), so ist nach dem Pauli-Prinzip keine Mehrfachbesetzung möglich. So kann z.B. jeder Zustand eines Wasserstoffatoms entweder gar nicht oder genau einmal besetzt werden. Für Teilchen mit ganzzahligem Spin (z.B. Photonen, Deuteronen, He<sup>4</sup>-Atome) gilt dagegen das Pauli-Prinzip nicht. Hier kann ein Quantenzustand von beliebig vielen Teilchen besetzt werden.

Wir wollen nun diskutieren, wie die absolute Besetzungswahrscheinlichkeit für Fermionen und Bosonen aussieht. Dazu werden wir zunächst das statistische Problem formulieren und dann die quantenmechanischen Verteilungsfunktionen ableiten.

### 13.2.1 Quantenstatistische Beschreibung

Wir betrachten ein Gas aus  $N$  nicht wechselwirkenden Teilchen, die im Volumen  $V$  eingeschlossen sind und sich im Gleichgewicht bei der Temperatur  $\tau = 1/\beta$  befinden. Wir indizieren die möglichen Quantenzustände der Teilchen mit dem Index  $k$ , die Energie eines Zustandes  $k$  sei  $\varepsilon_k$  und die Zahl der Teilchen, die einen Zustand  $k$  besetzen, sei  $n_k$ . Mit dieser Nomenklatur erhalten wir die Gesamtenergie des Gases, wenn es sich in einem Zustand  $K$  befindet, bei dem der Zustand  $k = 1$  mit  $n_1$ , der Zustand  $k = 2$  mit  $n_2$  usw. Teilchen besetzt ist, erhalten wir zu

$$E_K = \sum_k n_k \varepsilon_k , \quad (13.2.1)$$

wobei die Summe über alle möglichen Zustände  $k$  geht. Die Gesamtzahl  $N$  der Teilchen ist

$$N = \sum_k n_k . \quad (13.2.2)$$

Um die thermodynamischen Funktionen des Gases (z.B. seine Entropie) zu berechnen, müssen wir seine Zustandssumme bestimmen. Es gilt

$$Z = \sum_K e^{-\beta E_K} = \sum_K e^{-\beta(n_1 \varepsilon_1 + n_2 \varepsilon_2 + \dots)} . \quad (13.2.3)$$

Hierbei läuft die Summe über alle möglichen Gesamtzustände  $K$  des Gases, das heißt, über alle möglichen Werte der Zahlen  $n_1, n_2, n_3, \dots$

Da der Boltzmann-Faktor  $\exp[-\beta(n_1\varepsilon_1 + n_2\varepsilon_2 + \dots)]$  die relative Wahrscheinlichkeit dafür darstellt, das Gas in einem bestimmten Zustand zu finden, bei dem sich  $n_1$  Teilchen im Zustand 1,  $n_2$  Teilchen im Zustand 2 usw. befinden, können wir für die mittlere Teilchenzahl im Zustand  $k$  schreiben:

$$\langle n_k \rangle = \frac{\sum_K n_k e^{-\beta(n_1\varepsilon_1 + n_2\varepsilon_2 + \dots)}}{\sum_K e^{-\beta(n_1\varepsilon_1 + n_2\varepsilon_2 + \dots)}} \quad (13.2.4)$$

Diesen Ausdruck können wir umschreiben in

$$\begin{aligned} \langle n_k \rangle &= \frac{1}{Z} \sum_K \left( -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \varepsilon_k} \right) e^{-\beta(n_1\varepsilon_1 + n_2\varepsilon_2 + \dots)} \\ &= -\frac{1}{\beta Z} \frac{\partial Z}{\partial \varepsilon_k} \\ &= -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial \varepsilon_k} \end{aligned} \quad (13.2.5)$$

Wir sehen, dass wir die mittlere Teilchenzahl in einem Einteilchenzustand  $k$  auch durch die Zustandssumme  $Z$  ausdrücken können. Da die Berechnung aller interessierenden Größen die Auswertung der Zustandssumme (13.2.3) erfordert, müssen wir genauer diskutieren, was wir bei der Ermittlung der Zustandssumme mit der Summe über alle möglichen Zustände des Gases meinen.

### 1. Maxwell-Boltzmann-Statistik:

Hier kann jeder Einteilchenzustand  $k$  mit einer beliebigen Teilchenzahl besetzt werden, d.h. wir müssen über alle Werte

$$n_k = 0, 1, 2, 3, \dots \quad \text{für jedes } k \quad (13.2.6)$$

unter der Nebenbedingung

$$\sum_k n_k = N \quad (13.2.7)$$

aufsummieren. Dabei müssen wir berücksichtigen, dass die Teilchen in diesem klassischen Fall *unterscheidbar* sind. Wir müssen also jede Permutation von zwei Teilchen in verschiedenen Zuständen als neuen Zustand des gesamten Gases betrachten, obwohl das Zahlentupel  $\{n_1, n_2, n_3, \dots\}$  gleich bleibt. Es ist also hier nicht ausreichend anzugeben, wie viele Teilchen welchen Zustand besetzen, sondern welches Teilchen sich in welchem Zustand befindet. Dies ist sehr

einfach anhand unseres Beispiels in Abb. 13.1 einzusehen. Da wir die Teilchen  $X$  und  $Y$  unterscheiden können, ist z.B. der Gesamtzustand, in dem  $X$  den Zustand 1 und  $Y$  den Zustand 2 besetzt, von dem Gesamtzustand, in dem  $X$  den Zustand 2 und  $Y$  den Zustand 1 besetzt, zu unterscheiden. Wären die Teilchen ununterscheidbar, so wären die beiden Gesamtzustände identisch, da wir nur sagen könnten, dass Zustand 1 und 2 jeweils von einem Teilchen besetzt werden.

## 2. Bose-Einstein-Statistik:

Hier müssen die Teilchen als *ununterscheidbar* betrachtet werden. Das heißt, hier ist die Angabe der Zahlen  $\{n_1, n_2, n_3, \dots\}$  ausreichend, um den Gesamtzustand des Gases zu kennzeichnen. Deshalb ist nur die Summation über alle möglichen Teilchenzahlen des Einteilchenzustandes notwendig, das heißt, wir müssen über alle möglichen Werte

$$n_k = 0, 1, 2, 3, \dots \quad \text{für jedes } k \quad (13.2.8)$$

unter der Nebenbedingung

$$\sum_k n_k = N \quad (13.2.9)$$

aufsummieren.

Ein einfacher Spezialfall ist der, dass wir keine Einschränkung hinsichtlich der Gesamtzahl  $N$  der Teilchen haben. Dies ist z.B. der Fall, wenn wir Photonen in einem Behälter des Volumens  $V$  betrachten, die von dessen Wänden absorbiert und wieder emittiert werden können. Die Photonenanzahl kann deshalb schwanken und man erhält den Spezialfall der *Photonen-Statistik*.

## 3. Fermi-Dirac-Statistik:

Hier müssen die Teilchen wiederum als *ununterscheidbar* betrachtet werden, so dass auch hier die Angabe der Zahlen  $\{n_1, n_2, n_3, \dots\}$  ausreichend ist, um den Gesamtzustand des Gases zu kennzeichnen. Es ist daher nur notwendig, über alle möglichen Teilchenzahlen der Einteilchenzustände aufzusummieren. Allerdings muss hier außer der Nebenbedingung (13.2.9) für die Gesamtzahl der Teilchen als weitere Nebenbedingung das Pauli-Prinzip berücksichtigt werden. Aufgrund dieses Prinzips gibt es nur zwei mögliche Werte für die Besetzungszahlen:

$$n_k = 0, 1 \quad \text{für jedes } k \quad (13.2.10)$$

Unsere bisherige Betrachtung zeigt bereits, dass es einen tiefgreifenden Unterschied zwischen der Bose-Einstein-Statistik und der Fermi-Dirac-Statistik gibt, der sich insbesondere bei tiefen Temperaturen zeigen wird, da sich hier das Gas als Ganzes in seinem Zustand niedrigster Energie befindet. Nehmen wir an, dass der energetisch niedrigste Einteilchenzustand der Zustand  $\varepsilon_1$  ist. Im Fall der Bose-Einstein-Statistik erhalten wir dann den energetisch tiefsten Zustand einfach dadurch, dass wir alle  $N$  Teilchen in diesen Zustand bringen. Die Gesamtenergie ist dann  $N\varepsilon_1$ . Im Fall der Fermi-Dirac-Statistik ist dies aber nicht möglich, da wir jeden Zustand nur mit einem Teilchen besetzen dürfen. Den niedrigsten Zustand des Gesamtsystems erhalten wir folglich dadurch, dass wir die möglichen Einteilchenzustände vom energetisch niedrigsten Zustand an nach ansteigender Energie besetzen. Die Gesamtenergie des Gases wird folglich

sehr viel größer als  $N\varepsilon_1$  sein. Das Paulische Ausschließungsprinzip hat also weitreichende Folgen für das Gesamtsystem.

Wir wollen nun noch die mittlere Besetzungszahl  $\langle n_k \rangle$  eines bestimmten Zustands  $k$  betrachten. Ausgehend von (13.2.4) können wir die Summe  $\sum_K$  über alle möglichen Gesamtzustände  $K$  für ununterscheidbare Teilchen durch eine Summe  $\sum_{n_1, n_2, \dots}$  über alle Zahlentupel  $\{n_1, n_2, \dots\}$  ersetzen und erhalten:

$$\langle n_k \rangle = \frac{\sum_{n_1, n_2, \dots} n_k e^{-\beta(n_1 \varepsilon_1 + n_2 \varepsilon_2 + \dots + n_k \varepsilon_k + \dots)}}{\sum_{n_1, n_2, \dots} e^{-\beta(n_1 \varepsilon_1 + n_2 \varepsilon_2 + \dots + n_k \varepsilon_k + \dots)}} . \quad (13.2.11)$$

Dies können wir umschreiben in

$$\langle n_k \rangle = \frac{\sum_{n_k} n_k e^{-\beta n_k \varepsilon_k} \sum_{n_1, n_2, \dots}^{(k)} e^{-\beta(n_1 \varepsilon_1 + n_2 \varepsilon_2 + \dots)}}{\sum_{n_k} e^{-\beta n_k \varepsilon_k} \sum_{n_1, n_2, \dots}^{(k)} e^{-\beta(n_1 \varepsilon_1 + n_2 \varepsilon_2 + \dots)}} . \quad (13.2.12)$$

Hierbei lassen die Summen  $\sum^{(k)}$  im Zähler und Nenner den Zustand  $k$  außer Betracht (vergleiche hierzu auch die Herleitung des Gleichverteilungssatzes in Abschnitt 12.4.3).

### 13.2.2 Photonen-Statistik

Die Photonen-Statistik stellt den Spezialfall der Bose-Einstein-Statistik mit unbestimmter Teilchenzahl dar. Die Besetzungszahlen  $n_1, n_2, \dots$  können hier alle Werte  $n_k = 0, 1, 2, 3, \dots$  ohne jegliche Einschränkung annehmen. Die Summen  $\sum^{(k)}$  im Zähler und Nenner von (13.2.12) sind deswegen identisch und kürzen sich heraus. Deswegen bleibt einfach

$$\langle n_k \rangle = \frac{\sum_{n_k} n_k e^{-\beta n_k \varepsilon_k}}{\sum_{n_k} e^{-\beta n_k \varepsilon_k}} \quad (13.2.13)$$

übrig. Durch Umformen erhält man

$$\begin{aligned} \langle n_k \rangle &= \frac{-\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \varepsilon_k} \sum_{n_k} e^{-\beta n_k \varepsilon_k}}{\sum_{n_k} e^{-\beta n_k \varepsilon_k}} \\ &= -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \varepsilon_k} \ln \left( \sum_{n_k} e^{-\beta n_k \varepsilon_k} \right) . \end{aligned} \quad (13.2.14)$$

Die letzte Summe ist eine unendliche geometrische Reihe, da  $N$  beliebig ist. Diese kann aufsummiert werden zu

$$\begin{aligned} \sum_{n_k=0}^{\infty} e^{-\beta n_k \varepsilon_k} &= 1 + e^{-\beta \varepsilon_k} + e^{-2\beta \varepsilon_k} + e^{-3\beta \varepsilon_k} + \dots \\ &= \frac{1}{1 - e^{-\beta \varepsilon_k}}. \end{aligned} \quad (13.2.15)$$

Damit lässt sich (13.2.14) schreiben als

$$\langle n_k \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \varepsilon_k} \ln(1 - e^{-\beta \varepsilon_k}) = \frac{e^{-\beta \varepsilon_k}}{1 - e^{-\beta \varepsilon_k}} \quad (13.2.16)$$

und wir erhalten mit  $\beta = 1/k_B T$

$$\langle n_k \rangle = \frac{1}{e^{\varepsilon_k/k_B T} - 1}. \quad \text{Plancksche Verteilung} \quad (13.2.17)$$

Diese Verteilung nennt man die *Plancksche Verteilung*. Wir haben diese bereits im Rahmen von Physik III im Zusammenhang mit der Diskussion der spektralen Verteilung der Schwarzkörperstrahlung kennengelernt.

### 13.2.3 Die Fermi-Dirac-Statistik

Zur Herleitung der Verteilungsfunktion von Fermionen (Fermi-Dirac-Verteilung) betrachten wir unser abgeschlossenes System aus  $N$  Teilchen als Summe eines kleinen Systems, das nur aus einem einzigen Zustand  $k$  mit Energie  $\varepsilon_k$  besteht, der entweder leer oder mit einem Teilchen besetzt sein kann, und einem großen Reservoir. Das kleine System steht mit dem Reservoir in thermischem und diffusivem Kontakt, wie es in Abb. 13.2 gezeigt ist. Das Reservoir besteht aus allen weiteren Zuständen des Gesamtsystems.<sup>1</sup> Unsere Aufgabe besteht nun darin, den thermischen Mittelwert der Besetzung des ausgewählten Zustandes zu finden.

Die Gesamtenergie des Systems ist durch

$$E_K = \sum_k n_k \varepsilon_k \quad (13.2.18)$$

gegeben, wobei  $n_k$  die Anzahl der Teilchen im Zustand  $k$  ist. Für Fermionen kann der Zustand des Systems entweder leer ( $n_k = 0$ ) oder genau mit einem Teilchen besetzt sein ( $n_k = 1$ ). Die große Zustands-summe enthält deshalb genau zwei Terme

<sup>1</sup>Ist der einzelne Zustand z.B. ein bestimmter Zustand eines Wasserstoffatoms, so wird das Reservoir aus den weiteren Zuständen dieses Atoms und denjenigen von allen anderen Atomen gebildet.

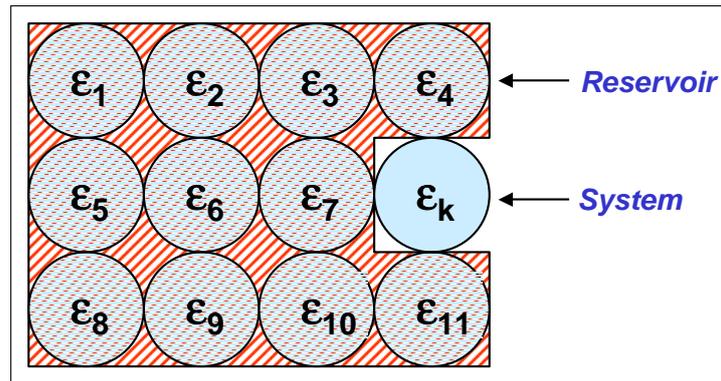


Abbildung 13.2: Die zur Herleitung der Fermi-Dirac Verteilung benutzte Unterteilung in System und Reservoir. Alle Zustände mit Ausnahme des herausgegriffenen Zustands  $k$  mit Energie  $\varepsilon_k$  werden dem Reservoir zugeschlagen. Sind die Zustände z.B. an Atome gebunden, so bedeutet dies, dass das Reservoir nicht nur alle Zustände fremder Atome, sondern auch die restlichen Zustände des herausgegriffenen Atoms umfasst.

$$\tilde{Z} = e^{-0 \cdot \beta(\varepsilon_k - \mu)} + e^{-1 \cdot \beta(\varepsilon_k - \mu)} = 1 + e^{-\beta(\varepsilon_k - \mu)} = 1 + \lambda e^{-\beta \varepsilon_k}, \quad (13.2.19)$$

wobei wir die absolute Aktivität  $\lambda = \exp(\beta\mu)$  benutzt haben. Der erste Term resultiert aus  $n_k = 0$ , der zweite aus  $n_k = 1$ . Der zweite Term ist gerade der Gibbs-Faktor des Zustands  $k$  mit Energie  $\varepsilon_k$  bei Einfachbesetzung.

Der thermische Mittelwert der Besetzung des Zustandes ist das Verhältnis des Terms in der großen Zustandssumme mit  $n_k = 1$  zur Summe der Terme mit  $n_k = 0$  und  $n_k = 1$ :

$$\langle n_k \rangle = \frac{\lambda e^{-\beta \varepsilon_k}}{\tilde{Z}} = \frac{\lambda e^{-\beta \varepsilon_k}}{1 + \lambda e^{-\beta \varepsilon_k}} = \frac{1}{\frac{1}{\lambda} e^{\beta \varepsilon_k} + 1}. \quad (13.2.20)$$

Für die mittlere Fermionenbesetzung benutzen wir im Folgenden die übliche Bezeichnung  $f(\varepsilon_k) = \langle n_k \rangle$  und lassen den Index  $k$  weg. Mit  $1/\lambda = \exp(-\beta\mu)$  und  $\beta = 1/k_B T$  erhalten wir die *Fermi-Dirac-Verteilung*

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{(\varepsilon - \mu)/k_B T} + 1}. \quad \text{Fermi-Dirac-Verteilung} \quad (13.2.21)$$

Die Verteilung ist in Abb. 13.3 dargestellt. Sie gibt die mittlere Anzahl von Fermionen in einem einzelnen Zustand der Energie  $\varepsilon$  an. Der Wert von  $f$  liegt stets zwischen Null und Eins, was die Einschränkungen des Paulischen Ausschließungsprinzips widerspiegelt. Ist  $k_B T$  sehr klein gegenüber dem chemischen Potential  $\mu$ , so handelt es sich in guter Näherung um eine Stufenfunktion. Alle Zustände mit  $\varepsilon \leq \mu$  sind besetzt, alle Zustände  $\varepsilon \geq \mu$  sind leer. Für  $\varepsilon = \mu$  ist die Besetzungswahrscheinlichkeit immer  $1/2$ .

Im Bereich der Festkörperphysik nennt man das chemische Potenzial oft *Fermi-Niveau*. Das chemische Potenzial hängt gewöhnlich von der Temperatur ab. Der Wert von  $\mu$  für  $T \rightarrow 0$  wird *Fermi-Energie*  $\varepsilon_F$  bezeichnet:

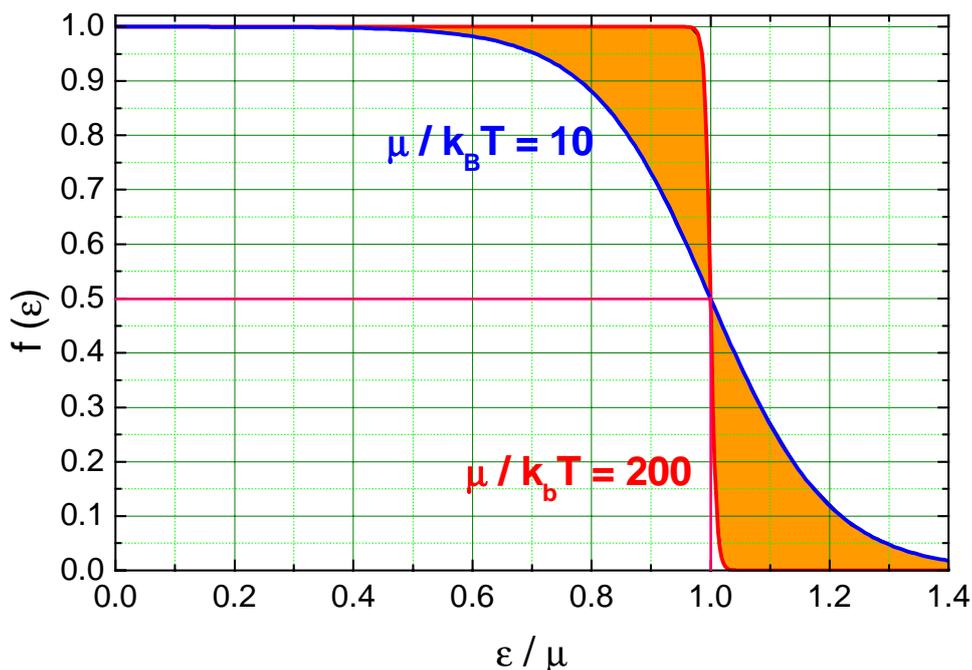


Abbildung 13.3: Grafische Darstellung der Fermi-Dirac Verteilungsfunktion in Abhängigkeit der reduzierten Energie  $\varepsilon/\mu$  für  $\mu/k_B T = 10$  und  $200$ . Für Metalle ist  $\mu \sim 5\text{eV} \sim 50\,000\text{K}$ , so dass  $\mu/k_B T = 200$  etwa den Verhältnissen bei Raumtemperatur entspricht. Erwärmt man das System, so werden die Zustände in den farbig markierten Bereichen von  $\varepsilon/\mu < 1$  nach  $\varepsilon/\mu > 1$  umverlagert.

$$\mu(T=0) = \mu(0) \equiv \varepsilon_F . \quad \text{Fermi-Energie} \quad (13.2.22)$$

Das chemische Potenzial wird durch die Gesamtteilchenzahl  $N$  des betrachteten Gesamtsystems festgelegt. Es muss nämlich gelten

$$\sum_k \langle n_k \rangle = \sum_k f(\varepsilon_k) = N . \quad (13.2.23)$$

Ist die Teilchendichte in einem System hoch, so müssen aufgrund des Pauli-Prinzips die Einteilchenzustände  $\varepsilon_k$  bis zu hohen Energie besetzt werden, um alle Teilchen unterzubringen. Dies führt zu großen Werten des chemischen Potenzials. Um genaue Aussagen über die Größe des chemischen Potenzials machen zu können, müssen wir noch wissen, wie viele Einteilchenzustände es pro Energieintervall gibt, das heißt, wir müssen die *Zustandsdichte* des Systems kennen. Diese werden wir im Abschnitt 13.3 z.B. für Metalle ableiten. Für Metalle (Elektronengas) beträgt  $\mu$  typischerweise einige eV, was Temperaturen von mehreren  $10\,000\text{K}$  entspricht.<sup>2</sup> Wir weisen an dieser Stelle auch darauf hin, dass die Wahl des Nullpunktes der Energie  $\varepsilon_k$  natürlich willkürlich ist. Die spezielle Wahl, die wir bei einem bestimmten Problem treffen, wirkt sich aufgrund der Bedingung (13.2.23) auf den Wert des chemischen Potenzials aus. Der Wert der Differenz  $\varepsilon_k - \mu$  ist unabhängig von der Wahl des Nullpunktes von  $\varepsilon_k$ .

<sup>2</sup>1 eV entspricht  $11\,590\text{K}$ , bzw. 1 K entspricht  $8.625 \times 10^{-5}\text{eV}$ .

### 13.2.4 Die Bose-Einstein-Statistik

Wir betrachten nun die Verteilungsfunktion für ein System nichtwechselwirkender Bosonen, das heißt von Teilchen mit ganzzahligem Spin, für die das Paulische Ausschließungsprinzip nicht gilt. Das System soll in thermischem und diffusivem Kontakt mit einem Reservoir stehen. Bei unserer Behandlung der Bosonen soll  $\varepsilon_k$  die Energie eines Zustandes  $k$  sein. Wird der Zustand von  $n_k$  Bosonen besetzt, so ist seine Energie  $n_k \varepsilon_k$ .

Wir betrachten nun wieder einen Zustand als System und alle restlichen als Reservoir. Im Gegensatz zu den Fermionen können wir jetzt den einzelnen Zustand mit einer beliebigen Zahl von Bosonen besetzen. Da wir nur einen Zustand betrachten, haben wir in dem Ausdruck der großen Zustandssumme nur die Summation über  $N$  durchzuführen und erhalten

$$\begin{aligned}\tilde{Z} &= \sum_{n_k=0}^{\infty} e^{\beta(n_k \mu - n_k \varepsilon_k)} = \sum_{n_k=0}^{\infty} \lambda^{n_k} e^{-\beta n_k \varepsilon_k} \\ &= \sum_{n_k=0}^{\infty} \left[ \lambda e^{-\beta \varepsilon_k} \right]^{n_k} .\end{aligned}\quad (13.2.24)$$

Die obere Grenze für  $n_k$  bei der Summation sollte eigentlich die Gesamtzahl der Teilchen im kombinierten Komplex System plus Reservoir bilden. Wir dürfen allerdings ein sehr großes Reservoir zulassen, wodurch die Summation von Null bis Unendlich eine sehr gute Näherung ist.

Die Reihe in (13.2.24) kann in geschlossener Form aufsummiert werden. Mit  $x \equiv \lambda \exp(-\beta \varepsilon_k)$  erhalten wir

$$\tilde{Z} = \sum_{n_k=0}^{\infty} x^{n_k} = \frac{1}{1-x} = \frac{1}{1-\lambda e^{-\beta \varepsilon_k}} ,\quad (13.2.25)$$

falls  $\lambda \exp(-\beta \varepsilon_k) < 1$ . In allen realistischen Fällen wird  $\lambda \exp(-\beta \varepsilon_k)$  dieser Anforderung genügen, da sonst die Anzahl der Bosonen im System nicht begrenzt wäre.

Wir müssen jetzt das Scharmittel der Teilchenzahl in den Zuständen berechnen. Nach der Definition des Mittelwertes erhalten wir unter Benutzung von (13.2.25)

$$\langle n_k \rangle = \frac{\sum_{n_k=0}^{\infty} n_k x^{n_k}}{\sum_{n_k=0}^{\infty} x^{n_k}} = \frac{x \frac{d}{dx} \sum_{n_k=0}^{\infty} x^{n_k}}{\sum_{n_k=0}^{\infty} x^{n_k}} = \frac{x \frac{d}{dx} (1-x)^{-1}}{(1-x)^{-1}} .\quad (13.2.26)$$

Durch Ausführen der Differentiation erhalten wir schließlich

$$\langle n_k \rangle = \frac{x}{1-x} = \frac{1}{x^{-1}-1} = \frac{1}{\lambda^{-1} e^{\beta \varepsilon_k} - 1}\quad (13.2.27)$$

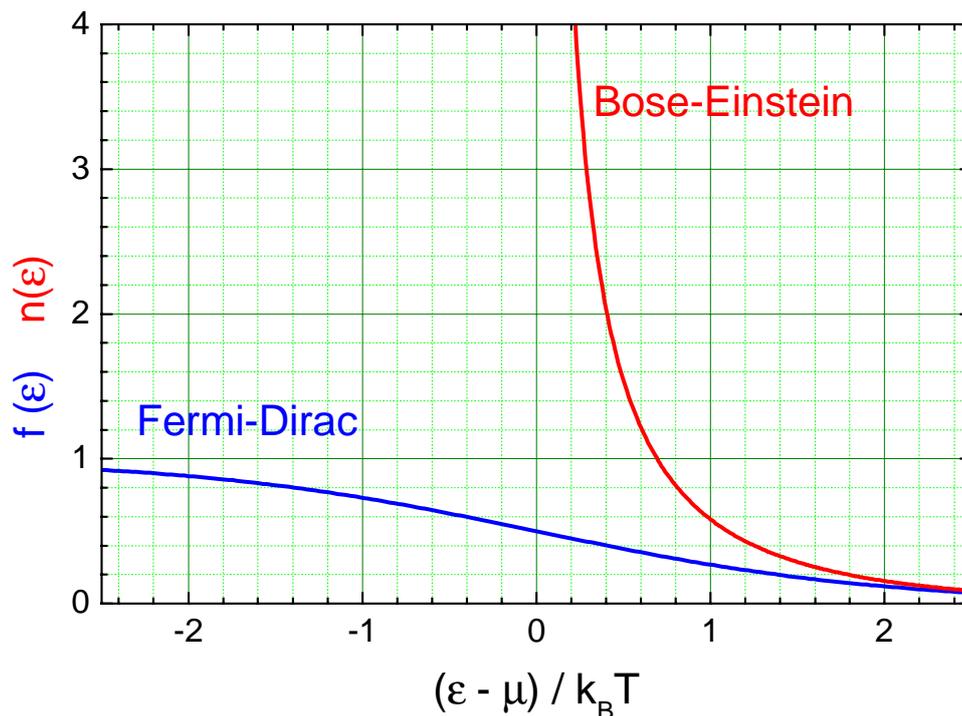


Abbildung 13.4: Grafische Darstellung der Bose-Einstein und der Fermi-Dirac Verteilungsfunktion in Abhängigkeit der reduzierten Energie für  $\varepsilon - \mu/k_B T$ . Den klassischen Geltungsbereich, in dem beide Verteilungen etwa gleich sind, erhält man für  $\varepsilon - \mu/k_B T \gg 1$ . Das chemische Potenzial einer Bose-Einstein Verteilung ist immer negativ, wenn man den Energienullpunkt so wählt, dass er mit der Energie des niedrigsten Zustandes zusammenfällt. Wäre  $\mu$  positiv, so könnte der Nenner von (13.2.28) negativ werden, was zu negativen, physikalisch nicht sinnvollen Besetzungszahlen führen würde.

oder mit  $\beta = 1/k_B T$  und  $\lambda^{-1} = e^{-\mu/k_B T}$

$$n(\varepsilon) = \frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/k_B T} - 1}, \quad \text{Bose-Einstein-Verteilung} \quad (13.2.28)$$

wobei wir  $n(\varepsilon)$  statt  $\langle n_k \rangle$  geschrieben haben. Gleichung (13.2.28) definiert die *Bose-Einstein Verteilungsfunktion*. Sie ist in Abb. 13.4 zusammen mit der Fermi-Dirac Verteilungsfunktion grafisch dargestellt. Wir sehen, dass für den Grenzfall  $\varepsilon - \mu \gg k_B T$  die beiden Verteilungsfunktionen näherungsweise gleich sind. Diesen Bereich nennt man den klassischen Grenzfall, auf den wir weiter unten noch zu sprechen kommen.<sup>3</sup>

Die Größe  $n(\varepsilon)$  bezeichnet man auch als die *Besetzung eines Zustandes*. Für Bosonen ist  $n(\varepsilon)$  aber nicht dasselbe wie die Wahrscheinlichkeit dafür, dass ein Zustand besetzt ist. Für Fermionen sind dagegen die Besetzung und die Wahrscheinlichkeit dasselbe, da nur 0 oder 1 Teilchen einen Zustand besetzen können.

Die Bose-Einstein-Verteilung unterscheidet sich mathematisch von der Fermi-Dirac Verteilungsfunktion nur dadurch, dass im Nenner eine  $-1$  statt eine  $+1$  steht. Dieser kleine Unterschied hat aber physikalische sehr bedeutsame Folgen, wie wir in den folgenden Abschnitten noch diskutieren werden.

<sup>3</sup>Wir weisen an dieser Stelle auch darauf hin, dass die Wahl des Nullpunktes der Energie  $\varepsilon$  immer willkürlich ist. Die spezielle Wahl, die man bei einem bestimmten Problem trifft, wirkt sich auf den Wert des chemischen Potenzials aus. Der Wert der Differenz  $\varepsilon - \mu$  ist unabhängig von der Wahl des Nullpunktes von  $\varepsilon$ .

### 13.2.5 Quantenstatistik im klassischen Grenzfall

Wir haben in den vorangegangenen Abschnitten die Quantenstatistik idealer Gase behandelt und die Verteilungsfunktionen

$$\langle n_k \rangle = \frac{1}{e^{(\varepsilon_k - \mu)/k_B T} \pm 1} \quad (13.2.29)$$

abgeleitet, wobei die unterschiedlichen Vorzeichen sich auf die Fermi-Dirac- (+) und die Bose-Einstein-Statistik (−) beziehen. Wenn das Gas aus einer festen Anzahl von Teilchen besteht, so ist das chemische Potenzial aus der Bedingung

$$\sum_k \langle n_k \rangle = \sum_k \frac{1}{e^{(\varepsilon_k - \mu)/k_B T} \pm 1} = N \quad (13.2.30)$$

zu bestimmen.

Wir wollen jetzt die Größe von  $\mu/k_B T$  für einige Grenzfälle diskutieren. Wir betrachten zunächst ein hinreichend verdünntes Gas bei fester Temperatur. Die Beziehung (13.2.30) kann wegen der kleinen Teilchenzahl  $N$  nur dann erfüllt werden, wenn jeder Term in der Summe über alle Zustände genügend klein ist. Das heißt, es muss  $\langle n_k \rangle \ll 1$  oder  $e^{(\varepsilon_k - \mu)/k_B T} \gg 1$  für alle  $k$  sein. Dies ist der Fall, wenn  $(\varepsilon_k - \mu) \gg k_B T$ .

In ähnlicher Weise können wir den Fall sehr hoher Temperaturen bei fester Teilchenzahl diskutieren. In diesem Fall ist  $\beta = 1/k_B T$  ausreichend klein. In der Summe in (13.2.30) sind dann Glieder, für die  $(\varepsilon_k - \mu)/k_B T \ll 1$  gilt, groß. Daraus folgt, dass für große  $T$  eine wachsende Zahl von Summanden auch mit großen Werten von  $\varepsilon_k$  zur Summe beitragen kann. Damit die Summe  $N$  nicht überschreitet, muss  $(\varepsilon_k - \mu)$  genügend groß werden, so dass jeder Term in der Summe ausreichend klein ist. Das heißt, es ist wiederum notwendig, dass  $e^{(\varepsilon_k - \mu)/k_B T} \gg 1$  oder  $\langle n_k \rangle \ll 1$  ist.

Wir können also insgesamt folgern, dass bei genügend niedriger Konzentration oder genügend hoher Temperatur  $(\varepsilon_k - \mu)/k_B T$  so groß werden muss, dass für alle  $k$

$$e^{(\varepsilon_k - \mu)/k_B T} \gg 1 \quad (13.2.31)$$

gilt. Gleichwertig damit ist, dass die Besetzungszahlen genügend klein werden müssen, so dass für alle  $k$

$$\langle n_k \rangle \ll 1 \quad (13.2.32)$$

gilt. Wir werden den Grenzfall niedriger Konzentration oder hoher Temperatur, für den die Bedingungen (13.2.31) und (13.2.32) erfüllt sind, den *klassischen Grenzfall* nennen. Wir hatten bereits in Abschnitt 12.4.1 die Gültigkeit für die klassische Beschreibung eines idealen Gases diskutiert und dabei die Bedingung (vergleiche (12.4.21))

$$\left(\frac{V}{N}\right)^{1/3} \gg \frac{h}{\sqrt{3mk_B T}} \quad (13.2.33)$$

abgeleitet. Wir sehen, dass diese Bedingung für die Anwendbarkeit der klassischen Beschreibung gerade auf Gase mit niedriger Konzentration (große  $V/N$ -Werte) oder bei hohen Temperaturen zutrifft.

Wir wollen kurz eine anschauliche Begründung für die Anwendbarkeit der klassischen Beschreibung im Fall verdünnter Gase oder sehr hoher Temperaturen geben (vergleiche hierzu Abschnitt 12.4.2). Unter diesen Bedingungen sind nur wenige Einzelzustände besetzt und diese fast ausnahmslos nur mit einem Teilchen. Bei der Berechnung der Besetzungswahrscheinlichkeiten spielt dann die Ununterscheidbarkeit der Teilchen und das Pauli-Prinzip keine Rolle mehr. Erstere, da eine Umbesetzung der Teilchen ja fast immer bedeutet, dass die Teilchen in einen vorher nicht besetzten Zustand gelangen und letzteres, da ja ein Zustand fast ausschließlich nur mit einem Teilchen besetzt ist.

Im klassischen Grenzfall folgt wegen (13.2.31), dass sich sowohl für die Fermi-Dirac- als auch die Bose-Einstein-Statistik auf

$$\langle n_k \rangle = e^{-(\varepsilon_k - \mu)/k_B T} \quad (13.2.34)$$

reduziert. Wegen (13.2.30) wird das chemische Potenzial durch die Bedingung

$$\begin{aligned} \sum_k \langle n_k \rangle &= \sum_k e^{-(\varepsilon_k - \mu)/k_B T} = e^{\mu/k_B T} \sum_k e^{-\varepsilon_k/k_B T} = N \\ \text{oder} \\ e^{\mu/k_B T} &= N \left( \sum_k e^{-\varepsilon_k/k_B T} \right)^{-1} \end{aligned} \quad (13.2.35)$$

bestimmt. Setzen wir diese in (13.2.34) ein, so erhalten wir

$$\langle n_k \rangle = N \frac{e^{-\varepsilon_k/k_B T}}{\sum_k e^{-\varepsilon_k/k_B T}} \quad (13.2.36)$$

Wir sehen also, dass im klassischen Grenzfall (genügend kleine Teilchendichte, große Temperatur) sich die quantenmechanischen Verteilungen auf die Maxwell-Boltzmann-Verteilung (vergleiche (12.3.15) in Abschnitt 12.3.3) reduzieren. In Abb. 13.4 wurde bereits gezeigt, dass die quantenmechanische und die klassische Verteilungsfunktion bei großen Werten von  $(\varepsilon - \mu)/k_B T$ , also  $e^{(\varepsilon - \mu)/k_B T} \gg 1$ , übereinstimmen.

Zum Vergleich sind in Abb. 13.5 nochmals die Fermi-Dirac- und die Bose-Einstein-Verteilung zusammen mit der Maxwell-Boltzmann-Verteilung für eine Temperatur von  $T = 2000$  K und verschiedene Werte des chemischen Potenzials dargestellt. Wir weisen nochmals darauf hin, dass die Verteilungen keine Wahrscheinlichkeiten darstellen, deren Integral jeweils eins ergeben müsste, sondern Besetzungszahlen, deren Integral die Teilchenzahl ergibt. Für die Bose-Einstein-Verteilung muss, damit die Teilchenzahl beschränkt bleibt,  $\mu \leq 0$  sein. Für die Fermi-Dirac-Verteilung ist dagegen  $\mu \geq 0$ .

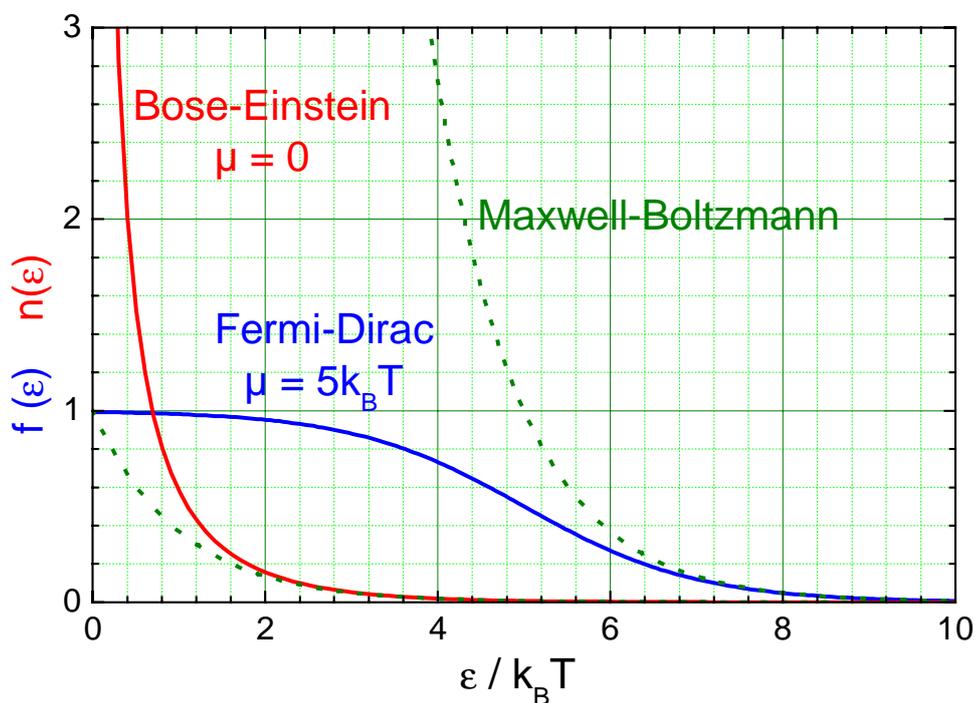


Abbildung 13.5: Bose-Einstein-, Fermi-Dirac- und Maxwell-Boltzmann-Verteilungen in Abhängigkeit von der Energie. Für die Bose-Einstein-Verteilung wurde  $\mu = 0$ , für die Fermi-Dirac-Verteilung  $\mu = 5k_B T$  (für ein Metall liegt  $\mu$  im Bereich von einigen eV, was einer Temperatur von einigen 10 000 K entspricht) gewählt. Für die Maxwell-Boltzmann-Verteilungen wurde ebenfalls  $\mu = 0$  und  $5k_B T$  gewählt, so dass die klassische Verteilung mit der quantenmechanischen Verteilung für große Werte von  $\epsilon/k_B T$  zusammenfallen.

### 13.3 Die Zustandsdichte

Wir haben uns bisher mit der Besetzungswahrscheinlichkeit von Zuständen beschäftigt, aber noch nichts über die Quantenzustände eines einzelnen Teilchens oder deren Zahl pro Energieintervall gesagt. Wir wollen uns deshalb in diesem Abschnitt damit beschäftigen, die Zustandsdichte  $D(\varepsilon)$  der Einteilchenzustände für ein ideales, nicht wechselwirkendes Gas zu bestimmen.

Da wir Wechselwirkungen unter den Gasteilchen vernachlässigen wollen, ist der Hamilton-Operator eines Gasteilchens durch

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} \hat{p}^2 = \frac{1}{2m} \left( \frac{\hbar}{i} \nabla \right)^2 \quad (13.3.1)$$

gegeben. Mit dem Ansatz  $\Psi = \phi \exp(i\omega t) = \phi \exp(i\varepsilon t/\hbar)$ , wobei  $\phi$  nicht von der Zeit abhängt, erhalten wir für  $\phi$  die allgemeine Lösung

$$\phi = A e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} = A e^{i(k_x x + k_y y + k_z z)}, \quad (13.3.2)$$

wobei  $\mathbf{k}$  der Wellenvektor ist, der mit  $\varepsilon$  über

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (13.3.3)$$

zusammenhängt.

Die Funktion  $\phi$  muss bestimmte Randbedingungen erfüllen, die die Werte der möglichen Wellenvektoren einschränkt. Betrachten wir ein System von Teilchen, die in einem Behälter mit den Abmessungen  $L_x, L_y, L_z$  eingeschlossen sind, so kann man die Wände des Behälters durch eine unendlich hohe Potentialschwelle beschreiben. Wir haben dann das Problem eines dreidimensionalen Potenzialtopfs mit unendlich hohen Potenzialwänden vorliegen, das wir schon aus Physik III kennen. Die Wellenfunktion muss auf den Rändern des Potenzialtopfs verschwinden, woraus sich die Bedingungen

$$1 = e^{ik_x L_x} \quad \text{oder} \quad k_x = \frac{2\pi}{L_x} n_x \quad (13.3.4)$$

$$1 = e^{ik_y L_y} \quad \text{oder} \quad k_y = \frac{2\pi}{L_y} n_y \quad (13.3.5)$$

$$1 = e^{ik_z L_z} \quad \text{oder} \quad k_z = \frac{2\pi}{L_z} n_z \quad (13.3.6)$$

ergeben. Hierbei sind  $n_x, n_y, n_z$  ganze Zahlen.

Da die möglichen Wellenvektoren nur ganz bestimmte Werte annehmen können, ergeben sich auch für die möglichen Energien der Zustände die diskreten Werte

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) = \frac{2\pi^2 \hbar^2}{m} \left( \frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right). \quad (13.3.7)$$

Für große Werte von  $L_x, L_y, L_z$  liegen die erlaubten Energiewerte sehr dicht, so dass wir quasi ein Kontinuum von Zuständen vorliegen haben.

Wir wollen nun die Zahl der Zustände in einem Impulsintervall der Größe  $dk_x$  einer Wellenvektorkomponente abzählen. Bei gegebenem  $k_y$  und  $k_z$  folgt aus (13.3.4) bis (13.3.6), dass die Anzahl  $\Delta n_x$  von möglichen ganzen Zahlen, für die  $k_x$  zwischen  $k_x$  und  $k_x + dk_x$  liegt, durch

$$\Delta n_x = \frac{L_x}{2\pi} dk_x \quad (13.3.8)$$

gegeben ist. Die Anzahl der Zustände  $\rho(\mathbf{k})d^3\mathbf{k}$ , für die  $\mathbf{k}$  im Bereich zwischen  $\mathbf{k}$  und  $\mathbf{k} + d\mathbf{k}$  liegt, ist dann durch das Produkt der Anzahl der möglichen ganzen Zahlen in den Intervallen der drei Komponenten gegeben. Das heißt, wir erhalten

$$\rho(\mathbf{k})d^3\mathbf{k} = \Delta n_x \Delta n_y \Delta n_z = \left( \frac{L_x}{2\pi} dk_x \right) \left( \frac{L_y}{2\pi} dk_y \right) \left( \frac{L_z}{2\pi} dk_z \right) = \frac{L_x L_y L_z}{(2\pi)^3} dk_x dk_y dk_z \quad (13.3.9)$$

oder

$$\rho(\mathbf{k})d^3\mathbf{k} = \frac{V}{(2\pi)^3} d^3\mathbf{k}, \quad (13.3.10)$$

wobei  $d^3\mathbf{k}$  das Volumenelement im  $k$ -Raum ist. Wir bezeichnen  $\rho(\mathbf{k})$  als die *Zustandsdichte im  $k$ -Raum*. Sie ist unabhängig von  $\mathbf{k}$  und proportional zum betrachteten Volumen, das heißt, die Anzahl der Zustände pro Volumeneinheit mit einem bestimmten Wellenvektor in irgendeinem vorgegebenen Intervall ist unabhängig von der Größe und Gestalt des Volumens.<sup>4</sup>

Da die Energie  $\varepsilon$  eines Zustandes nur vom Betrag des Impulses abhängt, wollen wir die Zahl der Zustände  $\rho(k)dk$  bestimmen, für die der Betrag des Wellenvektors im Intervall  $[k, k + dk]$  liegt. Diese Zahl erhalten wir, indem wir über alle Werte von  $\mathbf{k}$  in diesem Bereich aufsummieren. Diese liegen aber genau innerhalb

<sup>4</sup>**Anmerkung:** Man beachte, dass man mit  $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$  für die Zustände  $\rho(\mathbf{p})d^3\mathbf{p}$  im Impuls-Intervall zwischen  $\mathbf{p}$  und  $\mathbf{p} + d\mathbf{p}$  den Ausdruck

$$\rho(\mathbf{p})d^3\mathbf{p} = \rho(\mathbf{k})d^3\mathbf{k} = \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{d^3\mathbf{p}}{\hbar^3} = V \frac{d^3\mathbf{p}}{h^3}$$

erhält. Nun ist aber  $Vd^3\mathbf{p}$  gerade das Volumen im klassischen 6-dimensionalen Phasenraum, den ein Teilchen im Volumen  $V$  und mit einem Impuls zwischen  $\mathbf{p}$  und  $\mathbf{p} + d\mathbf{p}$  einnimmt. Der Ausdruck für  $\rho(\mathbf{p})d^3\mathbf{p}$  zeigt also, dass die Unterteilung des Phasenraumes in Zellen der Größe  $h^3$  die richtige Anzahl der Quantenzustände des Teilchens liefert.

einer Kugelschale im  $k$ -Raum, die zwischen den Radien  $k$  und  $k + dk$  liegt (vergleiche hierzu Abb. 12.5). Wir erhalten somit

$$\rho(k)dk = \frac{V}{(2\pi)^3} (4\pi k^2 dk) = \frac{V}{2\pi^2} k^2 dk . \quad (13.3.11)$$

Wir können dieses Ergebnis dazu benutzen, um die entsprechende Anzahl von Zuständen  $D(\varepsilon)d\varepsilon$  zu bestimmen, für die die Energie im Intervall  $[\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon]$  liegt. Da  $\varepsilon$  nur von  $|\mathbf{k}|$  abhängt, muss die Zahl der Zustände in den äquivalenten Impuls und Energieintervallen gleich sein. Wir erhalten also

$$|\rho(k)dk| = |D(\varepsilon)d\varepsilon| = \rho(k) \left| \frac{dk}{d\varepsilon} \right| d\varepsilon = \rho(k) \left| \frac{d\varepsilon}{dk} \right|^{-1} d\varepsilon . \quad (13.3.12)$$

Mit  $\varepsilon = \hbar^2 k^2 / 2m$  erhält man dann die *Zustandsdichte des idealen Gases* zu

$$D(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{V}{2\pi^2} k^2 \left| \frac{dk}{d\varepsilon} \right| d\varepsilon = \frac{V}{4\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon . \quad (13.3.13)$$

Wir sehen, dass die Zustandsdichte proportional zu  $\sqrt{\varepsilon}$  anwächst.

Mit  $k = p/\hbar$  können wir das Ergebnis (13.3.13) auch wie folgt schreiben:

$$D(\varepsilon) = \frac{d}{d\varepsilon} \left( \frac{V \cdot 4\pi p^2 dp}{h^3} \right) . \quad (13.3.14)$$

Wir sehen also, dass wir die Zustandsdichte durch die Ableitung des Phasenraumvolumens pro Zustand nach der Energie erhalten. Dieser Zusammenhang gilt allgemein.

Unabhängig davon, welche Verteilungsfunktion  $f(\varepsilon, T)$  angewendet wird (Maxwell-Boltzmann-, Fermi-Dirac- oder Bose-Einstein-Verteilungsfunktion), gilt für die Anzahl der Teilchen pro Energieintervall

$$\frac{dN}{d\varepsilon} = D(\varepsilon) \cdot f(\varepsilon, T) . \quad (13.3.15)$$

In Abb. 13.6 ist  $dN/d\varepsilon$  für die Maxwell-Boltzmann- und die Fermi-Dirac Verteilungsfunktion dargestellt. Wir sehen, dass bei gleicher Gesamtteilchenzahl (Fläche unter der jeweiligen Kurve) bei der Fermi-Dirac-Verteilung aufgrund des Pauli-Prinzips Zustände bis zu wesentlichen höheren Energien besetzt werden müssen. Während das Maximum von  $dN/d\varepsilon$  bei der klassischen Verteilung etwa bei  $\varepsilon/k_B T = 1$  liegt, werden bei der Fermi-Dirac-Verteilung Zustände bis zu einigen  $10k_B T$  besetzt. Bei Metallen liegt der scharfe Abfall von  $dN/d\varepsilon$  typischerweise sogar bei einigen  $100k_B T$ .

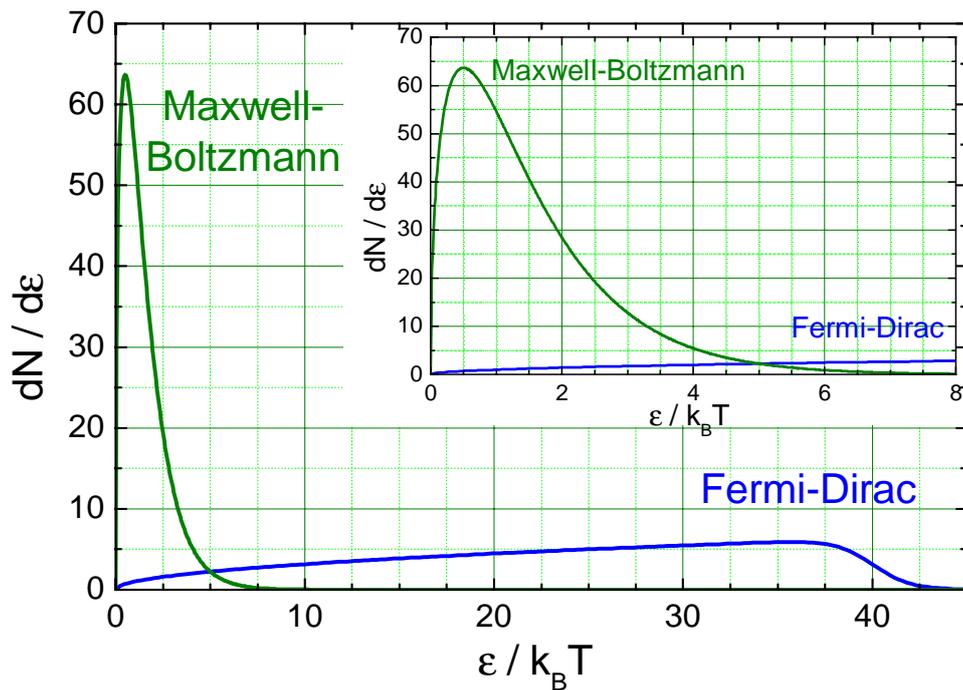


Abbildung 13.6: Anzahl der Teilchen pro Energieintervall als Funktion der Energie für die Maxwell-Boltzmann- und die Fermi-Dirac-Verteilung. Das Inset zeigt den Bereich niedriger Energie vergrößert.

Die Zustandsdichte ist so normiert, dass

$$\int_0^{\infty} D(\varepsilon) \cdot f(\varepsilon, T) d\varepsilon = N, \quad (13.3.16)$$

also die Gesamtzahl der Teilchen im System ergibt. Die Verteilungsfunktion gibt also an, welcher Bruchteil der möglichen Zustände bei gegebener Temperatur tatsächlich besetzt ist.

### 13.3.1 Vertiefungsthema: Das freie Elektronengas

In einem Metall ist es möglich, in erster Näherung die gegenseitige Wechselwirkung der Leitungselektronen zu vernachlässigen. Wir können deshalb diese Elektronen wie ein ideales Gas von freien Fermionen (Elektronen haben den Spin  $1/2$ ) behandeln, wir sprechen vom *freien Elektronengas*. Die Konzentration der Elektronen ist allerdings so hoch, dass wir das Elektronengas nicht klassisch behandeln dürfen (vergleiche hierzu unser Beispiel auf Seite 468). Ein gutes Beispiel sind die Alkalimetalle mit nur einem Elektron außerhalb der Edelgasschale, welches leicht abgegeben werden kann. Diese Elektronen können sich im Metall quasi frei bewegen, können aber den Kristall nicht verlassen, da zum Verlassen des Metalls die Austrittsarbeit geleistet werden muss. Wir haben es also mit Elektronen zu tun, die in einen dreidimensionalen Potenzialkasten, mit der Höhe der Austrittsarbeit eingeschlossen sind. Da der Kasten makroskopische Dimensionen besitzt, liegen die erlaubten Energiewerte (13.3.7) sehr eng und bilden ein Quasikontinuum.

Betrachten wir ein Stück Metall mit dem Volumen  $V$  und der Gesamtzahl  $N$  der Leitungselektronen in diesem Stück, so gilt

$$\sum_k \langle n_k \rangle = \sum_k \frac{1}{e^{(\varepsilon_k - \mu)/k_B T} + 1} = N \quad (13.3.17)$$

oder in integraler Schreibweise

$$\int_0^\infty D(\varepsilon) f(\varepsilon, T) d\varepsilon = N . \quad (13.3.18)$$

Aus dieser Bedingung erhält man das chemische Potenzial  $\mu$ , das nach (13.3.17) und (13.3.18) von der Temperatur abhängt. Beim freien Elektronengas verwendet man die *Fermi-Energie*, die wie folgt definiert ist:

$$\varepsilon_F \equiv \mu(T = 0) . \quad (13.3.19)$$

In einem Fermionengas aus  $N$  Teilchen sind bei  $T = 0$  die ersten  $N$  erlaubten Zustände alle besetzt, darüber sind alle Zustände unbesetzt. Die Energie des letzten besetzten Zustands ist die Fermi-Energie. Da  $N > 0$  ist auch  $\mu(0) = \varepsilon_F > 0$ .

Wir wollen nun die Fermi-Energie des freien Elektronengases berechnen. Da bei  $T = 0$  alle Zustände bis zur Fermi-Energie  $\varepsilon_F$  besetzt sind, können wir mit dieser Energie den *Fermi-Wellenvektor*

$$k_F = \frac{\sqrt{2m\varepsilon_F}}{\hbar} \quad (13.3.20)$$

assoziiieren. Somit sind bei  $T = 0$  alle Zustände mit  $k \leq k_F$  besetzt. Diese Zustände liegen im  $k$ -Raum innerhalb der so genannten *Fermi-Kugel* mit Volumen  $\frac{4}{3}\pi k_F^3$ . Mit der Zustandsdichte im  $k$ -Raum (13.3.10) enthält die Fermi-Kugel genau  $(V/8\pi^3)(\frac{4}{3}\pi k_F^3)$  Zustände. Wir müssen jetzt noch berücksichtigen, dass jeder Zustand mit zwei Spinrichtungen besetzt werden kann. Da die Gesamtzahl der Zustände innerhalb der Fermi-Kugel gleich  $N$  sein muss, erhalten wir

$$2 \frac{V}{(2\pi)^3} \left( \frac{4}{3} \pi k_F^3 \right) = N \quad (13.3.21)$$

und damit den Fermi-Wellenvektor und die Fermi-Energie

$$k_F = \left(3\pi^2 \frac{N}{V}\right)^{1/3} \quad (13.3.22)$$

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(3\pi^2 \frac{N}{V}\right)^{2/3} . \quad (13.3.23)$$

Wir sehen, dass die *Fermi-Wellenlänge*  $\lambda_F = 2\pi/k_F \propto (V/N)^{1/3}$  proportional zum mittleren Abstand der Elektronen ist. Alle Zustände mit  $\lambda \geq \lambda_F$  sind bei  $T = 0$  besetzt, alle mit  $\lambda \leq \lambda_F$  unbesetzt. Die entsprechende Zahl der Elektronen pro Energieintervall,  $dN/d\varepsilon$ , ist in Abb. 13.7 gezeigt. Die Zahl der Zustände steigt proportional zu  $\sqrt{\varepsilon}$  und fällt dann bei  $\varepsilon = \mu$  für  $T = 0$  abrupt auf Null ab. Für endliche Temperaturen wird dieser abrupte Abfall etwas aufgeweicht.

**Abschätzung für Kupfer:** Mit der Dichte von  $9 \text{ g/cm}^3$  und dem Atomgewicht von  $63.5 \text{ g/mol}$  erhalten wir für Kupfer  $9/63.5 = 0.14 \text{ mol Kupfer pro cm}^3$ . Ein Mol Kupfer enthält  $N_A = 6.022 \times 10^{23}$  Atome. Mit einem Leitungselektron pro Kupferatom erhalten wir also  $N_A/V = 8.4 \times 10^{22}$  Elektronen/cm<sup>3</sup>. Mit der Elektronenmasse von  $m = 9.1 \times 10^{-28} \text{ g}$  erhalten wir

$$\varepsilon_F(\text{Cu}) \simeq 6.96 \text{ eV} \quad T_F(\text{Cu}) \equiv \frac{\varepsilon_F}{k_B} \simeq 80\,000 \text{ K} .$$

Die Größe  $T_F$  nennen wir *Fermi-Temperatur*. Wir sehen, dass die Fermi-Temperatur wesentlich größer als Raumtemperatur ist. Die Fermi-Verteilung bei Raumtemperatur entspricht also in etwa der in Abb. 13.3 gezeigten Kurve mit  $\mu/k_B T = 200$ . Für diese Verteilung ist  $\mu \gg k_B T$  und das chemische Potenzial entspricht etwa dem Wert bei  $T = 0$ , das heißt es gilt

$$\mu(300 \text{ K}) \simeq \mu(0) = \varepsilon_F .$$

### Spezifische Wärme eines Metalls

Da es in einem Metall sehr viele Elektronen mit  $\varepsilon \ll \varepsilon_F = \mu(0)$  gibt (siehe Abb. 13.7), die alle in vollständig besetzten Zuständen sind, spielen diese Elektronen für einige makroskopische Größen überhaupt keine Rolle. Wir wollen dies anhand der spezifischen Wärme eines Metalls diskutieren. Die spezifische Wärme ist durch

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \quad (13.3.24)$$

definiert. Wir müssen also die mittlere Energie  $U$  des Elektronengases als Funktion der Temperatur kennen. Würden die Elektronen einer klassischen Maxwell-Boltzmann-Verteilung gehorchen, dann würde der Gleichverteilungssatz

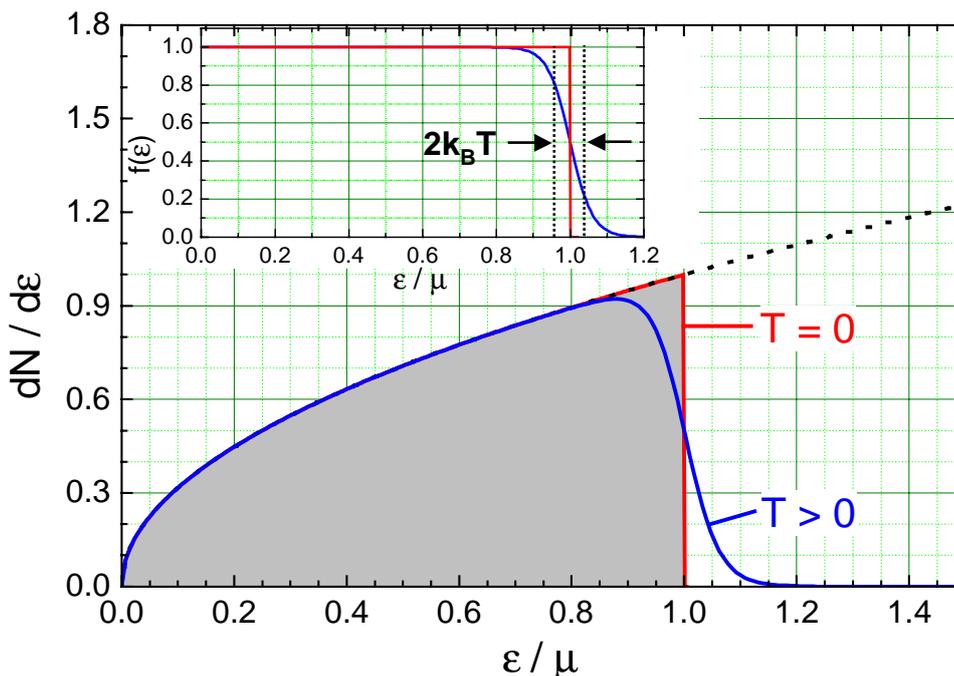


Abbildung 13.7: Anzahl der Elektronen pro Energieintervall als Funktion der reduzierten Energie  $\epsilon/\mu$  für  $T = 0$  und  $T > 0$ . Beim Übergang von  $T = 0$  zu  $T > 0$  ändert sich in der Besetzung der Zustände nur etwas innerhalb eines Energieintervalls der Breite  $k_B T$  um  $\epsilon/\mu = 1$ . Das Inset zeigt die Fermi-Dirac-Verteilungsfunktionen für  $T = 0$  und  $T > 0$ .

$$U = \frac{3}{2} N k_B T \quad \text{und damit} \quad C_V = \frac{3}{2} N k_B \quad (13.3.25)$$

ergeben. Die Elektronen gehorchen aber der Fermi-Dirac-Verteilung, die eine völlig andere Form hat (siehe hierzu Abb. 13.7 sowie Abb. 13.3 und 13.6). Eine kleine Änderung von  $T$  hat überhaupt keinen Einfluss auf die Zustände mit  $\epsilon \ll \mu$ , da diese Zustände vollständig besetzt sind und es auch bleiben, wenn sich die Temperatur ändert. Die mittlere Energie dieser Elektronen ist deshalb unabhängig von der Temperatur. Allein ein kleiner Anteil der Elektronen in dem schmalen Energiebereich der Breite  $k_B T$  um die Fermi-Energie kann seine Energie ändern und somit zur spezifischen Wärme beitragen. Das heißt, der Anteil aller Elektronen, die zur spezifischen Wärme beitragen können ist nur

$$N_{\text{eff}} = \left( \frac{k_B T}{\epsilon_F} \right) N = \left( \frac{T}{T_F} \right) N \quad (13.3.26)$$

und wir erhalten für die spezifische Wärme<sup>5</sup>

<sup>5</sup>Die genaue Rechnung liefert das Ergebnis

$$C_V = \frac{\pi^2}{2} N k_B \left( \frac{k_B T}{\epsilon_F} \right)$$

oder pro Mol

$$c_V = \frac{3}{2} R \left( \frac{\pi^2 k_B T}{3 \epsilon_F} \right).$$

Wir sehen, dass das Ergebnis der genauen Rechnung bis auf einen Faktor der Größenordnung  $\pi$  mit unserer einfachen Abschätzung übereinstimmt.

$$C_V = \frac{3}{2} N k_B \left( \frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right) = \nu \frac{3}{2} R \left( \frac{T}{T_F} \right). \quad (13.3.27)$$

Hierbei ist  $\nu$  die Molzahl und  $R = k_B N_A$  die Gaskonstante. Da  $T/T_F \ll 1$ , ist die molare spezifische Wärme des Elektronengases sehr viel kleiner als der klassisch erwartete Wert  $3R/2$ . Außerdem ist die spezifische Wärme des Elektronengases proportional  $T$  und nicht, wie klassisch erwartet wird, unabhängig von der Temperatur.

### 13.3.2 Das Photonengas

Wir betrachten jetzt ein Gas von nicht wechselwirkenden Photonen, die in einem Behälter mit Volumen  $V$  eingeschlossen sind. Die Photonen können als relativistische Teilchen mit der Energie  $\varepsilon = \hbar\omega$  und dem Impuls  $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$  mit  $|\mathbf{p}| = \hbar\omega/c$  betrachtet werden. Wir können somit die Photonen wie ein ideales Gas von freien Bosonen (Photonen haben den Spin 1) behandeln, wir sprechen vom *Photonengas*.

Nach (13.3.10) ist die Dichte der Zustände im  $k$ -Raum  $V/(2\pi)^3$ . Betrachten wir die mittlere Anzahl  $\eta(\mathbf{k})d^3\mathbf{k}$  von Photonen pro Volumeneinheit, deren Wellenvektor zwischen  $\mathbf{k}$  und  $\mathbf{k} + d\mathbf{k}$  liegt, so erhalten wir

$$\eta(\mathbf{k})d^3\mathbf{k} = \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3}. \quad (13.3.28)$$

Wir sehen, dass  $\eta(\mathbf{k})$  eine Funktion von  $|\mathbf{k}|$  ist und bestimmen deshalb die mittlere Photonenzahl, deren Frequenz  $\omega = c|\mathbf{k}|$  im Intervall  $[\omega, \omega + d\omega]$  liegt. Diese erhält man, indem man (13.3.28) über das gesamte Volumen des  $k$ -Raumes summiert, das in einer Kugelschale mit dem inneren Radius  $k = \omega/c$  und dem äußeren Radius  $k + dk = (\omega + d\omega)/c$  enthalten ist. Wir müssen ferner noch berücksichtigen, dass es zwei Polarisationsrichtungen gibt, was wir durch einen zusätzlichen Faktor 2 berücksichtigen. Wir erhalten somit

$$2\eta(k)(4\pi k^2 dk) = \frac{8\pi}{(2\pi c)^3} \frac{\omega^2 d\omega}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1}. \quad (13.3.29)$$

Wir wollen nun die mittlere Energie  $u(\omega, T)d\omega$  pro Volumeneinheit der Photonen beider Polarisationsrichtungen im Frequenzbereich zwischen  $\omega$  und  $\omega + d\omega$  berechnen. Da jedes Photon in diesem Intervall die Energie  $\hbar\omega$  hat, erhalten wir

$$u(\omega, T)d\omega = 2\eta(k)(4\pi k^2 dk) \hbar\omega \quad (13.3.30)$$

und mit  $k = \omega/c$

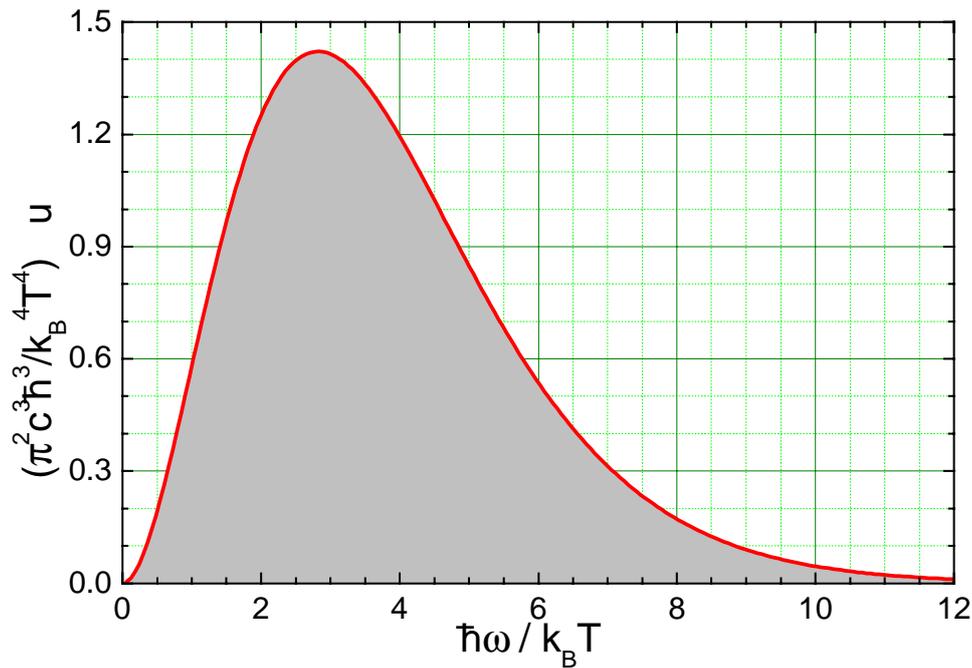


Abbildung 13.8: Die Energiedichte  $u$  pro dimensionsloser Frequenzeinheit  $\hbar d\omega/k_B T$  als Funktion der reduzierten Photonenenergie  $\hbar\omega/k_B T$ .

$$u(\omega, T)d\omega = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3 d\omega}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1}. \quad (13.3.31)$$

Dieser Ausdruck stellt das bereits in Physik III abgeleitete *Plancksche Strahlungsgesetz* dar.

In Abb. 13.8 ist  $u$  als Funktion der reduzierten Photonenenergie  $\hbar\omega/k_B T$  gezeigt. Die Kurve hat bei  $\hbar\tilde{\omega}/k_B T \simeq 3$  ein Maximum. Wir sehen sofort, dass für zwei unterschiedliche Temperaturen  $T_1$  und  $T_2$

$$\frac{\hbar\tilde{\omega}_1}{k_B T_1} = \frac{\hbar\tilde{\omega}_2}{k_B T_2} \quad \text{oder} \quad \frac{\tilde{\omega}_1}{T_1} = \frac{\tilde{\omega}_2}{T_2} \quad (13.3.32)$$

gelten muss. Dieses Ergebnis ist unter dem Namen *Wien'sches Verschiebungsgesetz* bekannt (vergleiche hierzu Physik III).

Integrieren wir (13.3.31) über alle Frequenzen auf, so erhalten wir <sup>6</sup>

<sup>6</sup>Wir schreiben

$$\int_0^\infty u(\omega, T)d\omega = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \left(\frac{k_B T}{\hbar}\right)^4 \int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx$$

mit  $x = \hbar\omega/k_B T$ . Das Integral ergibt

$$\int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \frac{\pi^4}{15},$$

womit wir das Ergebnis (13.3.33) erhalten.

$$U(T) = \int_0^{\infty} u(\omega, T) d\omega = \frac{\pi^2}{15} \frac{k_B^4}{(c\hbar)^3} T^4 . \quad (13.3.33)$$

Das Ergebnis, dass die Dichte  $U$  der über alle Frequenzen integrierten Strahlungsenergie proportional zu  $T^4$  ist, kennt man als das *Stefan-Boltzmannsche Strahlungsgesetz*.

Betrachten wir den Fluss der Strahlungsenergie aus einer kleinen Öffnung in der Wand des Hohlraumes, so besitzt die Emissionsrate der Energieemission durch eine Öffnung der Größe einer Flächeneinheit die Größenordnung der Energiedichte  $U$  multipliziert mit der Lichtgeschwindigkeit  $c$ . Das genaue Ergebnis ist um den Faktor  $1/4$  niedriger<sup>7</sup> und wir erhalten den Fluss der Strahlungsdichte

$$S(T) = \frac{c}{4} U = \frac{\pi^2}{60} \frac{k_B^4}{c^2 \hbar^3} T^4 = \sigma T^4 . \quad (13.3.34)$$

Diesen Zusammenhang kennen wir als das *Stefansche Gesetz* (vergleiche Physik III). Die Konstante  $\sigma = 5.6697 \times 10^{-8} \text{J/sm}^2\text{K}^4$  bezeichnet man als *Stefan-Boltzmann-Konstante*.

<sup>7</sup>Vergleiche hierzu die ausführliche Diskussion in Physik III.

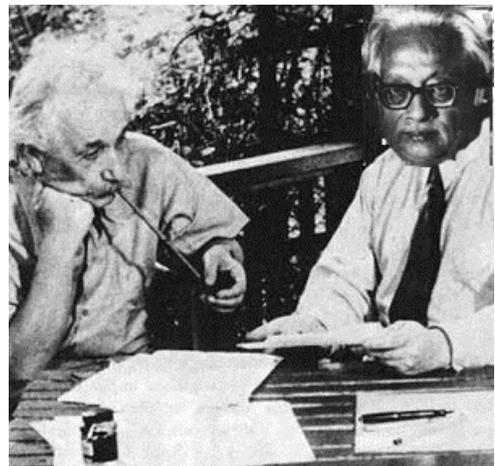
## 13.4 Vertiefungsthema: Die Bose-Einstein Kondensation

Der grundsätzliche Unterschied zwischen den Verteilungsfunktionen für Bosonen und Fermionen besteht in den Besetzungszahlen der erlaubten Energiezustände. Während für Fermionen das Pauli-Prinzip die Mehrfachbesetzung eines Quantenzustandes verbietet, können Bosonen einen Quantenzustand mehrfach besetzen. Prinzipiell ist es für Bosonen sogar erlaubt, dass alle  $N$  Teilchen eines betrachteten Systems sich im niedrigsten Energiezustand befinden. Kühlen wir ein Gas von Bosonen ab, so kondensiert es unterhalb einer bestimmten Temperatur in ein so genanntes *Bose-Einstein Kondensat*. Dieses Kondensat besteht aus einer makroskopischen Anzahl von Teilchen, die alle den Grundzustand des Systems besetzen. Der Prozess der Bose-Einstein Kondensation ist ein Phasenübergang, der nicht von der spezifischen Wechselwirkung der Teilchen abhängt, er tritt vielmehr auch für völlig wechselwirkungsfreie Teilchen auf. Er beruht nur auf der Ununterscheidbarkeit und der Wellennatur von Teilchen, also den grundlegenden quantenmechanischen Eigenschaften der Teilchen.

### 13.4.1 Historische Entwicklung

Vor gut 75 Jahren erschien in der Zeitschrift für Physik ein Beitrag des indischen Physikers **Satyendra Nath Bose** mit dem Thema *Plancksches Gesetz und Lichtquantenhypothese*, in dem zum ersten Mal das Plancksche Strahlungsgesetz im Rahmen der statistischen Mechanik hergeleitet wurde (siehe Abb. 13.9). Neben der Gesamtbedeutung dieser Arbeit ist vor allem bemerkenswert, dass sie auf einem fundamentalen, aber damals noch kaum geläufigen Konzept der Quantenmechanik beruht, nämlich auf der Ununterscheidbarkeit von gleichartigen Teilchen. In seiner Arbeit nimmt Bose an, gleichartige Teilchen seien ununterscheidbar, ohne jedoch diese Annahme zu rechtfertigen, und leitete mit ihrer Hilfe direkt das Plancksche Strahlungsgesetz her.

Interessant ist auch die Anmerkung des Übersetzers am Ende der Arbeit: *“Boses Ableitung der Planckschen Formel bedeutet meiner Meinung nach einen wichtigen Fortschritt. Die hier benutzte Methode liefert auch die Quantenmechanik des idealen Gases, wie ich an anderer Stelle ausführen will.”* Bereits acht Tage nach Eingang des Manuskripts von Bose berichtet jener Übersetzer, kein geringerer als **Albert Einstein**, in einem Vortrag vor der preussischen Akademie der Wissenschaften am 10. Juli 1924 über seine Quantentheorie des einatomigen idealen Gases. Mit dieser Arbeit handelt sich Einstein die Kritik von Ehrenfest und anderen Kollegen ein, weil er und Bose die Ununterscheidbarkeit der Teilchen ohne jede Diskussion verwendet hatten. Diese Diskussion holt Einstein in der zweiten Abhandlung nach, die er am 8. Januar 1925 der Akademie vorlegt.<sup>8</sup> In dieser Arbeit wird zum ersten Mal die klassische Gastheorie, die gleichartige Teilchen als unterscheidbar annimmt, der neu entwickelten quantenmechanischen Gastheorie, in der gleichartige Teilchen als ununterscheidbar gelten, gegenübergestellt.



**Albert Einstein** (1879 - 1955) und **Satyendra Nath Bose** (1894 - 1974)

In derselben Abhandlung beschreibt Einstein auch das nach ihm und Bose benannte Phänomen der *Bose-Einstein-Kondensation*. Er behauptet, dass unter gewissen Umständen *“...etwas Ähnliches eintritt wie beim isothermen Komprimieren eines Dampfes über das Sättigungsvolumen. Es tritt eine Scheidung ein;*

<sup>8</sup>A. Einstein, Akademie der Wissenschaften Berlin, Sitzungsberichte 1924, 261 und 1925, 3.

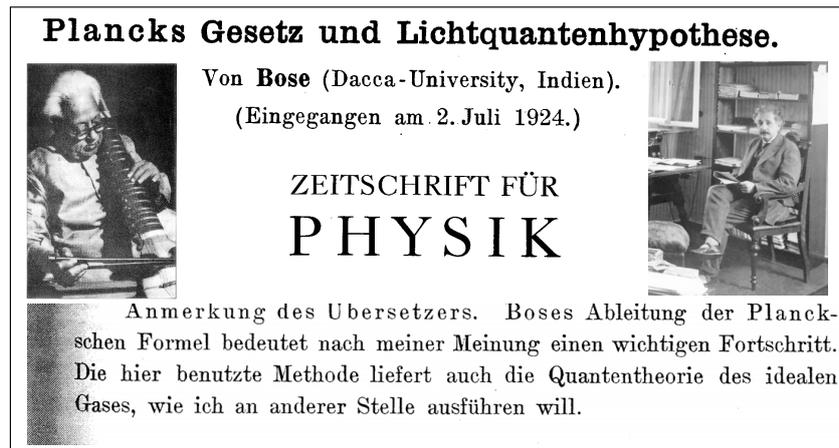


Abbildung 13.9: Originalartikel zum *Plancksches Gesetz und Lichtquantenhypothese*, der 1924 in der Zeitschrift für Physik erschien. Ebenso gezeigt sind Satyendra Nath Bose (links) und er Übersetzer des Artikels, Albert Einstein (rechts).

ein Teil *kondensiert*, der Rest bleibt ein *gesättigtes ideales Gas*...". Es ist wohl kein Zufall, dass sich der Vergleich zwischen klassischer und quantenmechanischer Gastheorie und die Beschreibung jenes Kondensationsphänomens in derselben Abhandlung befinden, denn tatsächlich ist das Konzept der Ununterscheidbarkeit gleichartiger Teilchen eine notwendige Voraussetzung für die Bose-Einstein-Kondensation.

Einsteins berühmte Veröffentlichung basierte also auf derjenigen von Bose. Sie erschien ungefähr ein Jahr vor der Entwicklung der Quantenmechanik. Es war das erste Mal, dass sich jemand auf de Broglies neue Idee der Materiewellen bezog oder sie verwendete. Einstein war 46 Jahre alt, als er dieses Paper veröffentlichte. Soviel man weiß, publizierte er keine weiteren Kommentare darüber bzw. über dieses Thema.

Bose und Einstein wiesen darauf hin, dass es nicht nur möglich ist, dass zwei oder mehr Bosonen denselben Quantenzustand besetzen können, sondern dass Bosonen es vielmehr vorziehen, denselben Quantenzustand einzunehmen. Sie sagten voraus, dass bei einer endlichen Temperatur  $T_{\text{BEC}}$  fast alle Teilchen eines bosonischen Systems den Grundzustand besetzen, sobald sich ihre Wellenfunktionen überlappen. Für einige Zeit wurde diese Vorhersage als mathematischer Artefact oder gar Fehler abgetan. Dann realisierte aber **Fritz London**, als er suprafluides Helium untersuchte, dass der Phasenübergang zu suprafluidem Helium als Bose-Einstein-Kondensation interpretiert werden kann. Die Analyse von flüssigem Helium war allerdings schwierig, da es sich hier um ein stark wechselwirkendes bosonisches System handelt.

Für viele Jahre versuchten dann viele Wissenschaftler, ein Bose-Kondensat in einem weniger komplizierten System zu erzeugen. Es zeigte sich, dass eine Laser-Kühlung kombiniert mit einer hochfrequenzinduzierten Verdampfungskühlung in magnetischen Fallen der Schlüssel zum Erfolg war. Im Sommer 1995 wurde erstmals die erfolgreiche Bose-Einstein-Kondensation von Alkaliatomen ( $^{87}\text{Rb}$  bzw.  $^{23}\text{Na}$  Atome mit einer Dichte von etwa  $10^{14}/\text{cm}^3$ ) von Wissenschaftlern am JILA, Boulder (Eric A. Cornell und Carl E. Wieman) und am MIT, Boston (Wolfgang Ketterle) berichtet. Für ihre Beiträge zur Bose-Einstein-Kondensation in verdünnten Gasen von Alkaliatomen und für die ersten grundlegenden Untersuchungen der Eigenschaften des Kondensats erhielten diese Wissenschaftler im Jahr 2001 den Nobelpreis für Physik (siehe Abb. 13.10).

### 13.4.2 Temperatur der Bose-Einstein Kondensation

Wir haben bereits in Abschnitt 12.4.2 und 13.2.5 diskutiert, dass bei hohen Temperaturen und kleinen Dichten ein Gas von Atomen klassisch behandelt werden kann. In diesem Grenzfall ist der mittlere Ab-

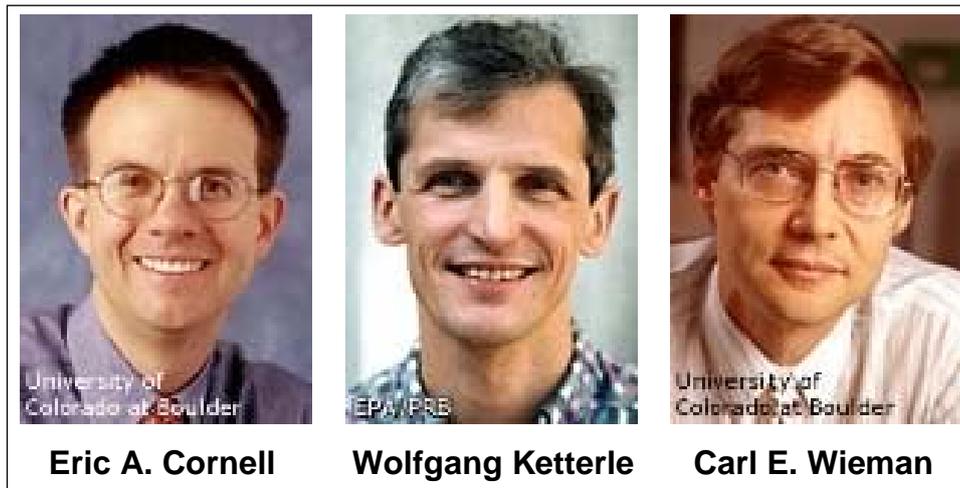


Abbildung 13.10: Die Nobelpreisträger für Physik des Jahres 2001: Eric A. Cornell (geb. 1961) vom JILA und National Institute of Standards & Technology in Boulder, Wolfgang Ketterle (geb. 1957) vom Massachusetts Institute of Technology in Boston und Carl E. Wieman (geb. 1951), vom JILA und University of Colorado, Boulder.

stand  $\bar{R}$  der Atome groß gegenüber ihrer de Broglie Wellenlänge  $\lambda_{dB}$  und die Bewegung der Atome kann wie diejenige von klassischen Teilchen beschrieben werden.<sup>9</sup> Eine quantenmechanische Beschreibung wird notwendig, wenn  $\bar{R}$  in die Größenordnung von  $\lambda_{dB}$  kommt. Die Wellenpakete, die die Atome beschreiben, überlappen sobald  $\bar{R} \sim \lambda_{dB}$  und wir erwarten, dass das klassische Gas unterscheidbarer Teilchen in eine Quantensuppe von ununterscheidbaren Teilchen übergeht.

Wir wollen kurz abschätzen, bei welcher Temperatur dieser Übergang passiert. Hierzu betrachten wir zunächst die Besetzung des niedrigsten Zustands als Funktion der Temperatur, wobei wir die Energie des niedrigsten Zustandes gleich Null setzen. Wir spalten die Summe über alle Besetzungszahlen

$$\begin{aligned}
 N &= \sum_k n_k = N_0(T) + N_e(T) \\
 &= N_0(T) + \int_0^{\infty} D(\varepsilon) n(\varepsilon, T) d\varepsilon .
 \end{aligned} \tag{13.4.1}$$

in zwei Anteile auf.  $N_0(T)$  ist hierbei die Zahl Teilchen im Grundzustand bei der Temperatur  $T$  und  $N_e(T)$  gibt die Zahl der Teilchen in allen angeregten Zuständen an, wobei  $D(\varepsilon)$  die Zustandsdichte (13.3.13) und  $n(\varepsilon, T)$  die Bose-Einstein Verteilungsfunktion ist. Da  $D(0) = 0$ , schließt das Integral in (13.4.1) die Atome im Grundzustand aus. Wir müssen also die Besetzungszahl  $N_0$  gesondert bestimmen. Obwohl nur ein einziger Zustand beteiligt ist, kann der Wert von  $N_0$  für ein Bosonengas sehr groß werden.

Für den niedrigsten Zustand mit  $\varepsilon = 0$  erhalten wir

$$N_0(T) = \frac{1}{e^{(0-\mu)/k_B T} - 1} = \frac{1}{\lambda^{-1} - 1} , \tag{13.4.2}$$

<sup>9</sup>Die de Broglie Wellenlänge kann als Ortsunschärfe aufgefasst werden, die mit abnehmender Temperatur und zunehmender Masse der Atome zunimmt.

wobei die absolute Aktivität  $\lambda = e^{\mu/k_B T}$  von der Temperatur abhängt.

Für die Zahl der Teilchen in den angeregten Zuständen erhalten wir

$$N_e(T) = \frac{V}{4\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\sqrt{\varepsilon}}{\lambda^{-1} e^{\varepsilon/k_B T} - 1} d\varepsilon \quad (13.4.3)$$

oder mit  $x \equiv \varepsilon/k_B T$

$$N_e(T) = \frac{V}{4\pi^2} \left( \frac{2mk_B}{\hbar^2} \right)^{3/2} T^{3/2} \int_0^\infty \frac{\sqrt{x}}{\lambda^{-1} e^x - 1} dx \quad (13.4.4)$$

Bei genügend tiefen Temperaturen wird die Teilchenzahl im Grundzustand sehr groß sein. Aus (13.4.2) folgt dann, dass  $\lambda \simeq 1$  sein muss, sobald  $N_0 \gg 1$  ist. Für  $\lambda = 1$  ergibt das Integral in (13.4.3) den Wert  $1.306\sqrt{\pi}$  und wir erhalten

$$\begin{aligned} N_e(T) &= \frac{1.306 V}{4} \left( \frac{2mk_B T}{\pi \hbar^2} \right)^{3/2} = \frac{1.306 4^{3/2} V}{4} \left( \frac{mk_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \\ &= 2.612 \frac{V}{V_Q} . \end{aligned} \quad (13.4.5)$$

Hierbei ist

$$V_Q = \left( \frac{2\pi \hbar^2}{mk_B T} \right)^{3/2} = \left( \sqrt{\frac{2\pi \hbar^2}{mk_B T}} \right)^3 = \lambda^3 . \quad (13.4.6)$$

das so genannte *Quantenvolumen*, das durch die thermische de Broglie Wellenlänge

$$\lambda_{dB} = \sqrt{\frac{2\pi \hbar^2}{mk_B T}} \quad (13.4.7)$$

gegeben ist.<sup>10</sup>

<sup>10</sup>Mit  $p^2/2m \sim k_B T$  erhalten wir sofort die de Broglie Wellenlänge

$$\lambda_{dB} = \frac{h}{p} \sim \sqrt{\frac{\hbar^2 2\pi^2}{mk_B T}} .$$

Der genaue Wert von  $\lambda_{dB}$  wird dadurch bestimmt, welche kinetische Energie wir den Teilchen zuordnen.

Für das Verhältnis  $N_e/N$  erhalten wir aus (13.4.5)

$$\frac{N_e}{N} = 2.612 \frac{V}{N} \frac{1}{V_Q} = 2.612 \frac{V}{N} \frac{1}{\lambda_{\text{dB}}^3}. \quad (13.4.8)$$

Wir definieren nun die *Temperatur der Bose-Einstein Kondensation*  $T_{\text{BEC}}$  als die Temperatur, bei der die Zahl der Teilchen in angeregten Zuständen gleich der Gesamtzahl der Atome wird. Oberhalb dieser Temperatur liegt dann keine makroskopische Besetzung des Grundzustandes vor, unterhalb von  $T_{\text{BEC}}$  ist sie makroskopisch. Aus (13.4.8) folgt mit  $N_e/N = 1$

$$2.612 \left( \frac{V}{N} \right) = 2.612 \bar{R}^3 = \lambda_{\text{dB}}^3 = \left( \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T}} \right)^3, \quad (13.4.9)$$

wobei wir den mittleren Abstand  $\bar{R} = (V/N)^{1/3}$  der Teilchen benutzt haben. Durch Umformen ergibt sich die *Temperatur der Bose-Einstein Kondensation* zu

$$T_{\text{BEC}} = \frac{2\pi\hbar^2}{mk_B} \left( \frac{N}{2.612 \cdot V} \right)^{2/3}. \quad (13.4.10)$$

Die Temperatur  $T_{\text{BEC}}$  wird *Temperatur der Bose-Einstein Kondensation* genannt. Wir sehen also, dass die Bedingung für das Eintreten der Bose-Einstein Kondensation vereinfacht durch  $\bar{R} \leq \lambda_{\text{dB}}$  ausgedrückt werden kann, dass sich also die Wellenpakete, die die Teilchen beschreiben, zu überlappen beginnen.

Es ist instruktiv, die Temperatur der Bose-Einstein Kondensation für Bosonen mit der Fermi-Temperatur (13.3.23)

$$T_F = \frac{\hbar^2}{2mk_B} \left( 3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{2/3} \quad (13.4.11)$$

für Fermionen zu vergleichen. Für gleiche Teilchenmassen und gleiche Konzentrationen ergibt sich

$$\frac{T_F}{T_{\text{BEC}}} = \frac{[3\pi^2 \cdot 2.612]^{2/3}}{4\pi} \simeq 1.45. \quad (13.4.12)$$

Wir sehen, dass die beiden Temperaturen in etwa identisch sind. Der Wert von  $T_F$  in Metallen ist allerdings in der Größenordnung von 50 000 K, wogegen z.B. für  ${}^4\text{He}$   $T_{\text{BEC}} \sim 3$  K erwartet wird. Der große

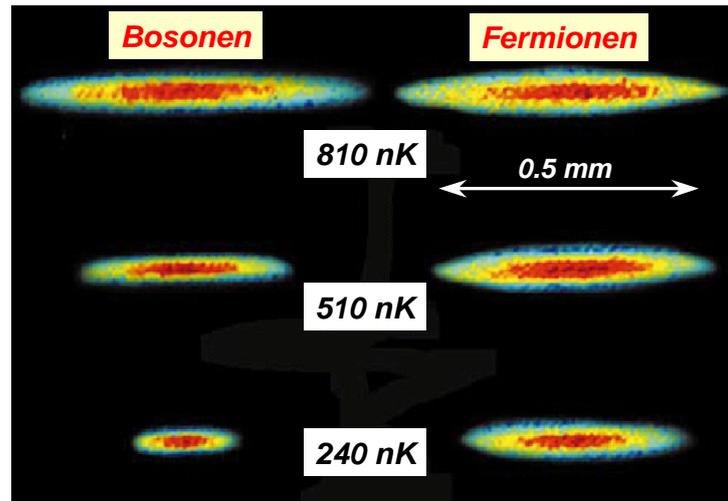


Abbildung 13.11: Zur Demonstration des Fermi-Druckes beim Abkühlen eines fermionischen Gases aus  ${}^6\text{Li}$  Atomen (rechts). Zum Vergleich ist ein bosonisches Gas aus  ${}^7\text{Li}$  Atomen (links) gezeigt. Es ist deutlich die Signatur der unterschiedlichen Quantenstatistik zu erkennen (aus J. R. Anglin und W. Ketterle, *Nature* **416**, 211 (2002)). Eine Beschreibung der Entstehung der Bilder folgt in Abschnitt 13.4.4.

Unterschied zwischen den beiden Werten resultiert aus der großen Massendifferenz.<sup>11</sup>

Das physikalische Verhalten eines Systems unterhalb von  $T_F$  bzw.  $T_{\text{BEC}}$  ist für Bosonen und Fermionen allerdings aufgrund des Pauli-Prinzips völlig unterschiedlich. Kühlt man ein verdünntes Gas aus Fermionen ab, so kann die räumliche Ausdehnung dieses Gases unterhalb einer bestimmten Temperatur nicht mehr weiter reduziert werden, da man sonst das Pauli-Prinzip verletzen würde. Dies ist in Abb. 13.11 gezeigt, wo die Atomwolken von  ${}^7\text{Li}$  (Bosonen) und  ${}^6\text{Li}$  (Fermionen) als Funktion der Temperatur gezeigt sind. Unterhalb von etwa 800 nK kann das Volumen des Fermionen-Gas nicht weiter reduziert werden. Aufgrund des Pauli-Prinzips müssen Zustände mit höherer Energie besetzt werden, die in den verwendeten Atomfallen (siehe unten) weiter außen liegen. Es tritt aufgrund des Pauli-Prinzips also ein so genannter Fermi-Druck auf, der ein weiteres Schrumpfen des Volumens verhindert.<sup>12</sup>

Wir wollen uns den Prozess der Bose-Einstein Kondensation auf der Basis unseres jetzigen Wissens nochmals anhand von Abb. 13.12 veranschaulichen. In einem vereinfachten Bild können wir die Teilchen des betrachteten Gases als quantenmechanische Wellenpakete betrachten, die eine Ausdehnung der Größenordnung der thermischen de Broglie Wellenlänge  $\lambda_{\text{dB}}$  besitzen.  $\lambda_{\text{dB}}$  kann als Ortsunschärfe betrachtet werden, die mit der thermischen Impulsverteilung verbunden ist. Bei hohen Temperaturen ist  $\lambda_{\text{dB}}$  sehr klein und es ist sehr unwahrscheinlich, zwei Teilchen mit einem Abstand kleiner als  $\lambda_{\text{dB}}$  zu finden. Die Ununterscheidbarkeit der Teilchen ist deshalb unwichtig und wir können eine klassische Beschreibung vornehmen (Maxwell-Boltzmann-Statistik). Kühlen wir das Gas ab, so wird  $\lambda_{\text{dB}}$  größer und erreicht schließlich einen Wert, der vergleichbar mit dem mittleren Abstand der Teilchen ist. Die

<sup>11</sup>Wir können uns auch die Frage stellen, ob Photonen eine Bose-Einstein Kondensation durchführen können. Aufgrund der allgemeinen Gesetze der statistischen Physik kann eine makroskopische Besetzung des Grundzustands durch bosonische Teilchen prinzipiell durch Erniedrigung der Temperatur erreicht werden. Dies unterscheidet sich prinzipiell von der Vorgehensweise bei optischen Lasern, wo man eine makroskopische Population eines Zustandes durch einen Nichtgleichgewichtsprozess erzeugt. Der grundsätzliche Unterschied besteht darin, dass die Zahl der Photonen nicht erhalten bleibt, während dies bei bosonischen Atomen der Fall ist. Für bosonische Atome ist der Zustand mit der höchsten Entropie unterhalb einer bestimmten Temperatur mit einer makroskopischen Population des Grundzustandes verbunden. Kühlt man dagegen einen schwarzen Strahler ab, so nimmt die Zahl der Photonen ab. Die Photonen werden in der Wand des schwarzen Strahlers absorbiert, wodurch die Gesamtentropie erhöht wird. Könnte man dagegen ein Photonengas abkühlen und dabei die Zahl der Photonen erhalten, so könnte man prinzipiell ein Bose-Kondensat aus Photonen bilden.

<sup>12</sup>Dies ist der gleiche Mechanismus, der ein Schrumpfen von weißen Zwergen und Neutronensternen und damit die Bildung eines schwarzen Loches verhindert.

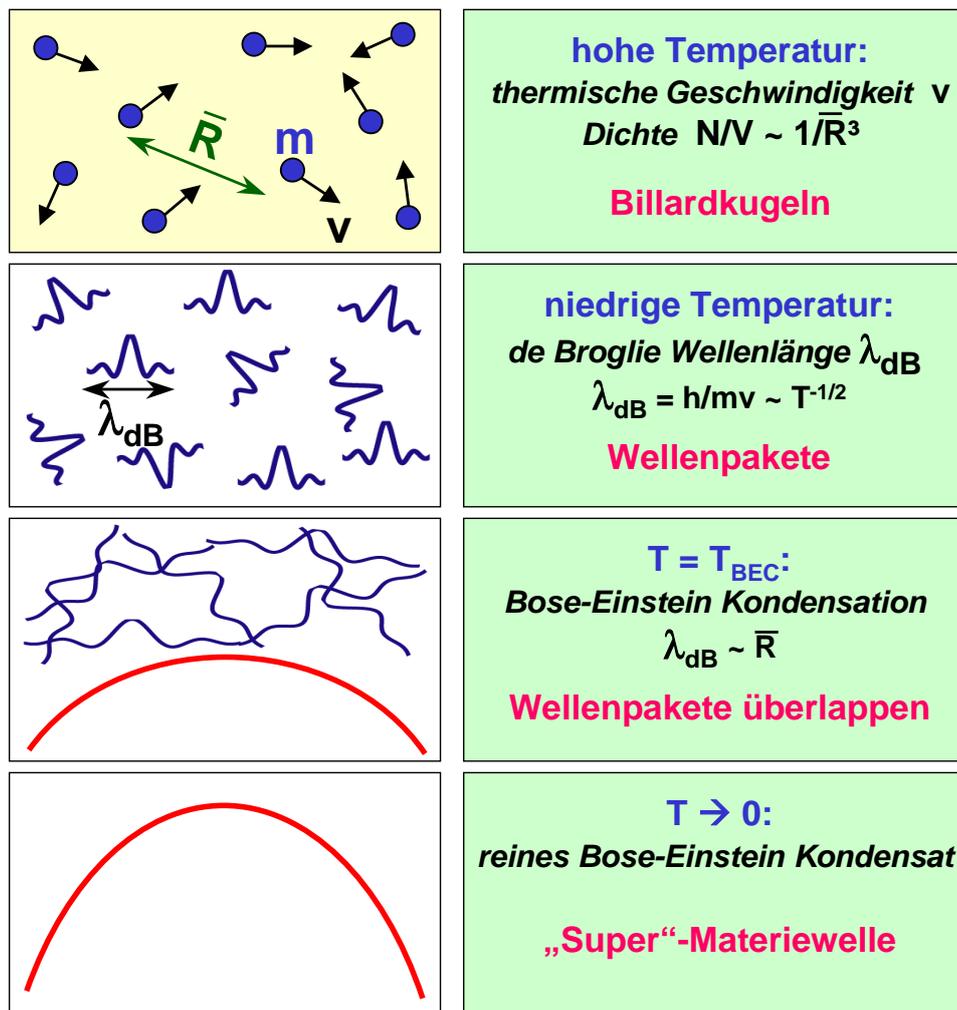


Abbildung 13.12: Kriterium für die Bose-Einstein-Kondensation: Bei hohen Temperaturen kann das Gas als System von Billard-Kugeln behandelt werden. In einer einfachen quantenmechanischen Beschreibung können die Teilchen als Wellenpakete mit einer Ausdehnung  $\lambda_{dB}$  betrachtet werden. Bei der Bose-Einstein Temperatur  $T_{BEC}$  wird  $\lambda_{dB}$  vergleichbar mit dem mittleren Abstand  $\bar{R}$  der Gasteilchen. Für  $T \rightarrow 0$  verschwindet die thermische Wolke und ein reines Bose-Einstein Kondensat bleibt zurück.

individuellen Wellenpakete fangen dann an, sich zu überlappen und die Ununterscheidbarkeit der Teilchen kommt zum Tragen. Die Teilchen werden sozusagen in eine Identitätskrise gestürzt. Für Fermionen würde das Pauli-Prinzip verhindern, dass zwei Teilchen denselben Quantenzustand besetzen. Für Bosonen erhöht die Quantenstatistik dagegen dramatisch die Wahrscheinlichkeit, mehrere Teilchen in einem Quantenzustand zu finden (Bose-Einstein-Statistik). Das System erfährt dadurch einen Phasenübergang in ein Bose-Einstein Kondensat, für das eine makroskopische Zahl von Teilchen den niedrigsten Quantenzustand besetzt. Wie wir oben gezeigt haben, ist die Dichte  $n = N/V$  mit der de Broglie Wellenlänge (bzw. Temperatur) am Phasenübergang über die Beziehung  $n\lambda_{dB}^3 = 2.612$  verknüpft.

Wir möchten an dieser Stelle auch darauf aufmerksam machen, dass Bose kondensierte Atome aufgrund ihrer gegenseitigen Wechselwirkung von Photonen in einem Laser unterschieden werden müssen. Damit Wechselwirkungsprozess keine entscheidende Rolle spielen, müssen sie genügend schwach sein. Genügend schwach heißt hierbei, dass der mittlere Abstand  $\bar{R}$  der Bosonen groß gegenüber der effektiven Reichweite  $a$  der interatomaren Wechselwirkung ist.<sup>13</sup> Für Alkali-Atome gilt typischerweise  $\bar{R}/a \simeq 10^2$ ,

<sup>13</sup>Man spricht dann von einem schwach wechselwirkenden Bose-Gas. Die effektive Reichweite kann durch eine  $s$ -

	Temperatur	Dichte (1/cm <sup>3</sup> )	Phasenraumdichte
Atomofen	500 K	10 <sup>14</sup>	10 <sup>-13</sup>
Laserkühlung	50 $\mu$ K	10 <sup>11</sup>	10 <sup>-6</sup>
Verdampfungskühlung	500 nK	10 <sup>14</sup>	2.612
Bose-Einstein Kondensation		10 <sup>15</sup>	10 <sup>7</sup>

Tabelle 13.1: Typische Kühlschritte bei der Realisierung eines Bose-Einstein Kondensats. Durch die Kombination von Laser- und Verdampfungskühlung wird das Gas um 9 Größenordnungen abgekühlt, während die Dichte bei der Bose-Einstein Kondensation der ursprünglichen Dichte im Atomofen entspricht. In jedem Schritt wird die Besetzung des Grundzustands (die proportional zur Phasenraumdichte ist) um etwa den Faktor 10<sup>6</sup> erhöht.

so dass diese Bedingung gut erfüllt ist. Die Stabilität des Bose-Einstein Kondensats erfordert zudem, dass die Wechselwirkung abstoßend ist. Bei einer attraktiven Wechselwirkung wird das Bose-Einstein Kondensat oberhalb einer bestimmten Größe instabil.

### 13.4.3 Realisierung eines Bose-Einstein Kondensats

Das Phänomen der Bose-Einstein Kondensation ist verantwortlich für die Suprafluidität von Helium. Bei Helium handelt es sich allerdings um ein Gas hoher Dichte und die theoretische Beschreibung macht eine detaillierte Beschreibung der Wechselwirkungen notwendig. Die Realisierung eines verdünnten, nur schwach wechselwirkenden Gases von bosonischen Teilchen wurde mit verschiedenen Ansätzen verfolgt: flüssiges Helium verdünnt in Vycor, Exzitonen in Halbleitern, die aus schwach gebundenen Elektron-Loch-Paaren bestehen, und atomare Gase. Der letzte Ansatz war schließlich der erfolgreichste und soll hier näher diskutiert werden.

Bei sehr tiefen Temperaturen werden atomare Gase flüssig oder fest. Um dies zu vermeiden, muss man das Gas bei genügend kleiner Dichte halten. Elastische Stöße, die zu einer Thermalisierung des Gases führen, sind dann wesentlich häufiger als 3-Teilchen-Stöße, die zur Bildung von Molekülen oder anderer Aggregate notwendig sind. Aus diesem Grund ist die gasförmige Phase für viele Sekunden oder gar Minuten metastabil und erlaubt die Beobachtung von Bose-Einstein Kondensaten. Typische Dichten sind 10<sup>12</sup> – 10<sup>15</sup> Teilchen pro cm<sup>3</sup>. Berechnet man die zu dieser Dichte gehörende Kondensationstemperatur  $T_{\text{BEC}}$ , so erhält man Werte im Nanokelvin- bis Mikrokkelvin-Bereich. Das heißt, die Realisierung eines Bose-Einstein Kondensats erfordert Techniken zum Kühlen eines atomaren Gases zu sehr niedrigen Temperaturen. Ferner werden Atomfallen benötigt, um das Gas einzuschließen und von der viel wärmeren Umgebung fernzuhalten. Aufgrund dieser experimentellen Schwierigkeiten ist es erst 1995 gelungen, Bose-Einstein Kondensate aus Alkali-Atomen wie Lithium, Rubidium oder Natrium herzustellen.

## Laserkühlung

Um die erforderlichen tiefen Temperaturen zu erreichen, werden verschiedene Kühltechniken eingesetzt (siehe Tabelle 13.1). In einem ersten Schritt werden die Atome durch eine optische *Laser-Kühlung* auf Temperaturen bis etwa  $50\ \mu\text{K}$  heruntergekühlt.<sup>14</sup> Bei der Laser-Kühlung (siehe Abb. 13.13) wird ein Laserstrahl auf eine Frequenz leicht unterhalb der Resonanzlinie der Alkali-Atome abgestimmt. Für Atome, die auf die Lichtquelle zufliegen, ist die Absorptionsfrequenz so dopplerverschoben, dass Resonanzabsorption möglich ist. Dabei wird der Photonenimpuls auf das absorbierende Atom übertragen. Da der Photonenimpuls demjenigen des absorbierenden Atoms entgegengerichtet ist, wird das Atom abgebremst. Das heißt, die Gasatome werden langsamer, das atomare Gas kühlt sich ab. Durch das Nachfahren der Laserfrequenz hin zur Absorptionsfrequenz des ruhenden Teilchens kann das atomare Gas bis auf etwa  $50\ \mu\text{K}$  abgekühlt werden. Natürlich bestrahlt man das abzukühlende Gas nicht nur aus einer Richtung sondern von allen Seiten mit einem rotverstimmten Laser.

Neben der Kühlwirkung des Lichts gibt es auch einen Heizmechanismus. Bei jedem Absorptions-Emissionszyklus erfährt das Atom einen statistisch in beliebige Raumrichtungen verteilten Rückstoßimpuls durch die Emission. Dies führt während des Kühlens zu einem “random walk” im Impulsraum und damit zu einer Aufheizung der Teilchen. Im Gleichgewicht stellt sich eine von den Lichtfeldparametern abhängige Temperatur des atomaren Ensembles ein. Die so erreichbare tiefste Temperatur liegt bei etwa  $50\ \mu\text{K}$ .

Man muss die Gas-Atome nicht nur abkühlen, man muss auch verhindern, dass sie mit der warmen Umgebung in Kontakt kommen. Dies geschieht dadurch, dass man die Atome in einer *magnetooptischen Falle* (MOT: magneto optical trap) oder *Paul-Falle*<sup>15</sup> im Ultrahochvakuum einsperrt. Das Prinzip einer solchen Falle ist in Abb. 13.14 anhand eines eindimensionalen Modells dargestellt. Wir betrachten ein Zwei-Niveau-Atom mit einem Übergang von  $F_g = 0$  zu  $F_e = 1$  ( $\mathbf{F} = \mathbf{I} + \mathbf{J}$  ist der atomare Gesamtdrehimpuls) in einem linearen Magnetfeld  $B(x) = b \cdot x$ . Das Feld bewirkt eine Aufhebung der Entartung der magnetischen Unterzustände  $m_{F_e}$  des angeregten Niveaus. Die Energieaufspaltung (Zeeman-Aufspaltung) wird durch

Wellenstreuunglänge charakterisiert werden. Diese ist für Alkali-Atome typischerweise 1 bis 5 nm. Für  $\bar{R} \gg a$  werden Zweierstöße von Atomen, die für die Thermalisierung notwendig sind, wesentlich häufiger als Dreierstöße, die zu einer Clusterung führen. Die Theorie schwach wechselwirkender Bose-Gase sagt vorher, dass bei einer endlichen Wechselwirkung nur ein bestimmter Anteil der Gasatome kondensiert. Die Beimischung von anderen Konfigurationen zum Grundzustand wird “Quantenverarmung” (im Englischen “Quantum Depletion”) genannt. Die Theorie sagt für den Verarmungsanteil  $(8/3\sqrt{\pi})\sqrt{a^3/\bar{R}^3}$  voraus. Für Alkali-Atome mit  $a/\bar{R} \simeq 10^{-2}$  beträgt der Verarmungsanteil weniger als 1%.

<sup>14</sup>Für die Entwicklung der Laser-Kühltechnik erhielten im Jahr 1997 **S. Chu**, **C. Cohen-Tannoudji** und **W. D. Phillips** den Nobelpreis für Physik.



**Steven Chu**



**Claude Cohen-Tannoudji**



**William D. Phillips**

<sup>15</sup>**Wolfgang Paul**, Nobelpreis für Physik 1989.

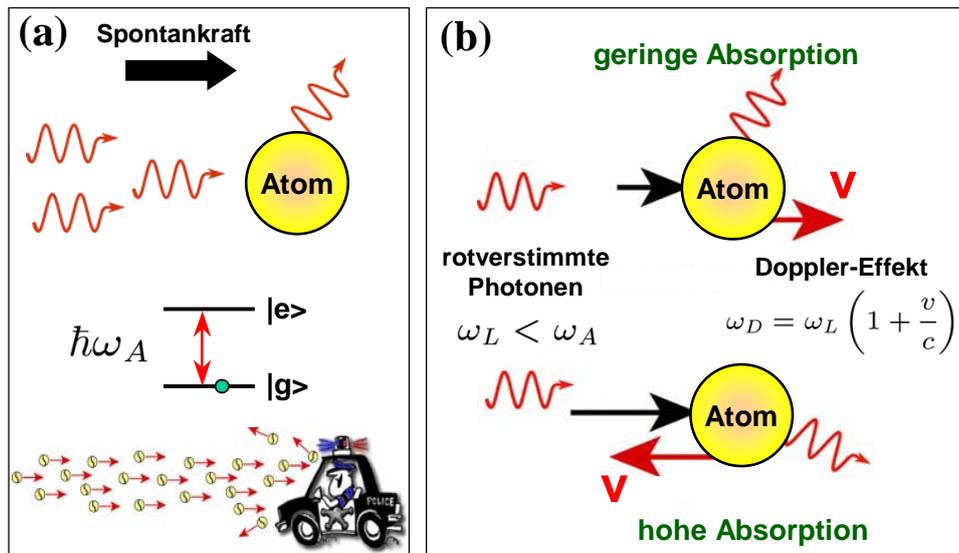


Abbildung 13.13: Prinzip der Laser-Kühlung: (a) Durch Resonanzabsorption eines Lichtquants der Energie  $\hbar\omega_A$  erfährt ein ruhendes Atom eine Kraft in Richtung des einfallenden Photons (Spontankraft). Da die Emission in eine beliebige Richtung erfolgt, erhält man eine Kraft in eine Vorzugsrichtung. (b) Ist das Laserlicht rotverstimmt, so sind nur die sich auf die Laserlichtquelle zubewegenden Atome aufgrund des Dopplereffekts in Resonanz und absorbieren das Laserlicht stark. Diese Atome werden aufgrund der Spontankraft abgebremst. Die sich von der Laserlichtquelle wegbewegenden Atome würden durch die Absorption des Laserlichts beschleunigt. Sie sind allerdings aufgrund der Dopplerverschiebung nicht in Resonanz und absorbieren deshalb das Laserlicht nur sehr schwach.

$$\Delta E(x) = g_e \mu_B m_{F_e} B(x) \quad (13.4.13)$$

gegeben, wobei  $\mu_B$  das Bohrsche Magneton und  $g_e$  der g-Faktor ist. Zusätzlich werden zwei Laserstrahlen in entgegengesetzter Richtung mit orthogonaler zirkularer Polarisation eingestrahlt. Als Quantisierungsachse für die Polarisation dient dabei die  $x$ -Achse. Beide Laser sind gegenüber dem atomaren Übergang rotverstimmt, d.h. die Laserphotonenenergie  $\hbar\omega_l$  ist kleiner als die Energiedifferenz zwischen Grundzustand und angeregtem Zustand für  $B = 0$ .

Ein abseits des Fallenzentrums ( $B = 0$ ) ruhendes Atom absorbiert nun bevorzugt Photonen aus dem der Auslenkung  $x$  entgegengerichteten Laserstrahl, da nur für diesen die Resonanzbedingung und die Auswahlregeln für atomare Übergänge erfüllt ist, und nicht für den anderen Strahl. Dadurch erfährt das Atom an jeder Position in dieser Konfiguration eine auf das Fallenzentrum gerichtete Kraft. Die gesamte Kraft auf ein bewegtes Atom in der MOT erhalten wir durch die Addition der orts- und der bereits oben diskutierten geschwindigkeitsabhängigen Spontankräfte, die durch die beiden Laserstrahlen verursacht werden. Für einen dreidimensionalen Einschluss müssen wir dieselbe Anordnung für jede Raumrichtung verwenden.

### Verdampfungskühlung

Die durch die Laserkühlung erreichbaren Temperaturen reichen noch nicht aus, um eine Bose-Einstein Kondensation zu realisieren. Um nun die eingeschlossenen Atome noch weiter abzukühlen, greift man zur so genannten *Verdampfungskühlung*. Verdampfungskühlung bedeutet, dass die Atome oberhalb einer



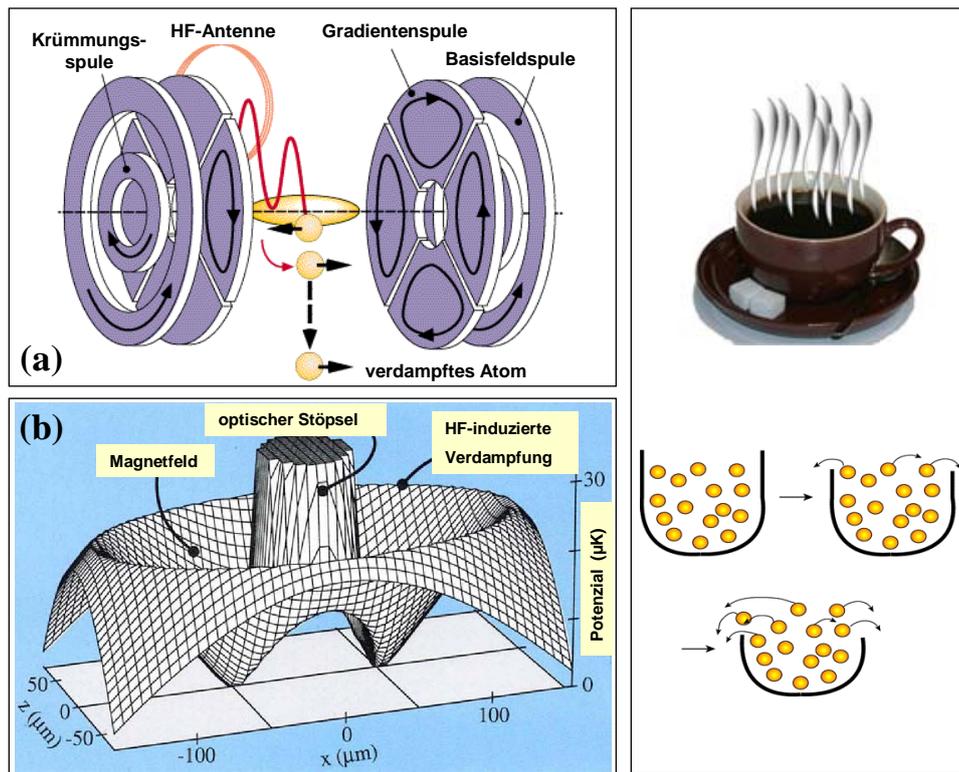


Abbildung 13.15: (a) Experimentelle Anordnung zur Verdampfungskühlung: eine kalte Wolke von Atomen ist in einer so genannten magnetischen Kleeblattfalle (die Gradientenspulen haben die Form eines vierblättrige Kleeblatts) eingeschlossen und wird durch Verdampfungskühlung abgekühlt. Es werden die energiereichsten Atome durch Umdrehen ihrer Spinrichtung mittels Hochfrequenzstrahlung abgedampft (aus M.-O. Meves et al., Phys. Rev. Lett. 77, 416 (1996)). (b) Schnitt durch das Potenzial einer magnetischen Falle. Die Potenzi­alspitze im Zentrum wird durch die optischen Dipolkraft eines blauver­stimmten Lasers erzeugt (optischer Propfen). Das Magnetfeld sorgt für die rücktreibende Kraft der Falle. Da der Feldgradient in  $z$ -Richtung doppelt so groß ist wie derjenige in  $x$ -Richtung, ist das resultierende Potenzial nicht rotationssymmetrisch und weist zwei Minima auf (aus W. Ketterle et al., Phys. Bl. 52, 573 (1996)).

höchsten ist, werden vorzugsweise die kältesten Atome aus der Falle hinaus geworfen. Die Atomwolke heizt sich dadurch indirekt auf. Das Gleichgewicht zwischen Kühlen und Heizen bestimmt die tiefste Temperatur, die man theoretisch mit Verdampfungskühlung erreichen kann. Für Alkaliatome liegt diese Grenze im pK-Bereich, experimentell erreicht wurden allerdings nur etwa 100 nK. Solche tiefen Temperaturen lassen sich natürlich nur erreichen, wenn die Atome in einer Falle gespeichert werden, die sie völlig von der Außenwelt isoliert und die Atome nicht aufheizt, wie dies in einer MOT der Fall ist.

Die hohe Dichte, die zur Verdampfungskühlung nötig ist, lässt sich in einer magneto­optischen Falle nur erreichen, wenn die Magnetfeldgradienten sehr groß sind (die magnetische Kraft ist proportional zum Gradienten des Magnetfeldes). Den magnetostatischen Feldgleichungen zufolge erzielt man die stärksten Gradienten am Nulldurchgang des Magnetfeldes. Atome werden magnetisch aber nur dann gespeichert, wenn ihr magnetisches Moment antiparallel zum Magnetfeld ist. Hieraus ergibt sich ein Problem: In sehr kleinen Magnetfeldern in der Nähe des Nulldurchgangs verlieren die Atome ihre Orientierung. Nach der quantenmechanischen Unschärferelation brauchen sie eine gewisse Zeit, um den geringen Energieunterschied zwischen dem parallelen und dem antiparallelen Spin­zustand zu spüren. Wenn die antiparallel polarisierten Atome durch einen Bereich kleiner Magnetfelder fliegen, richten sie mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit ihr magnetisches Moment parallel zum Magnetfeld aus, und aus dem anziehenden magnetischen Potenzial wird ein abstoßendes. Bildlich gesprochen hat die Atomfalle am Nulldurchgang des Magnetfeldes ein kleines Loch – typischerweise von Mikrometergröße – und alle Atome, die das

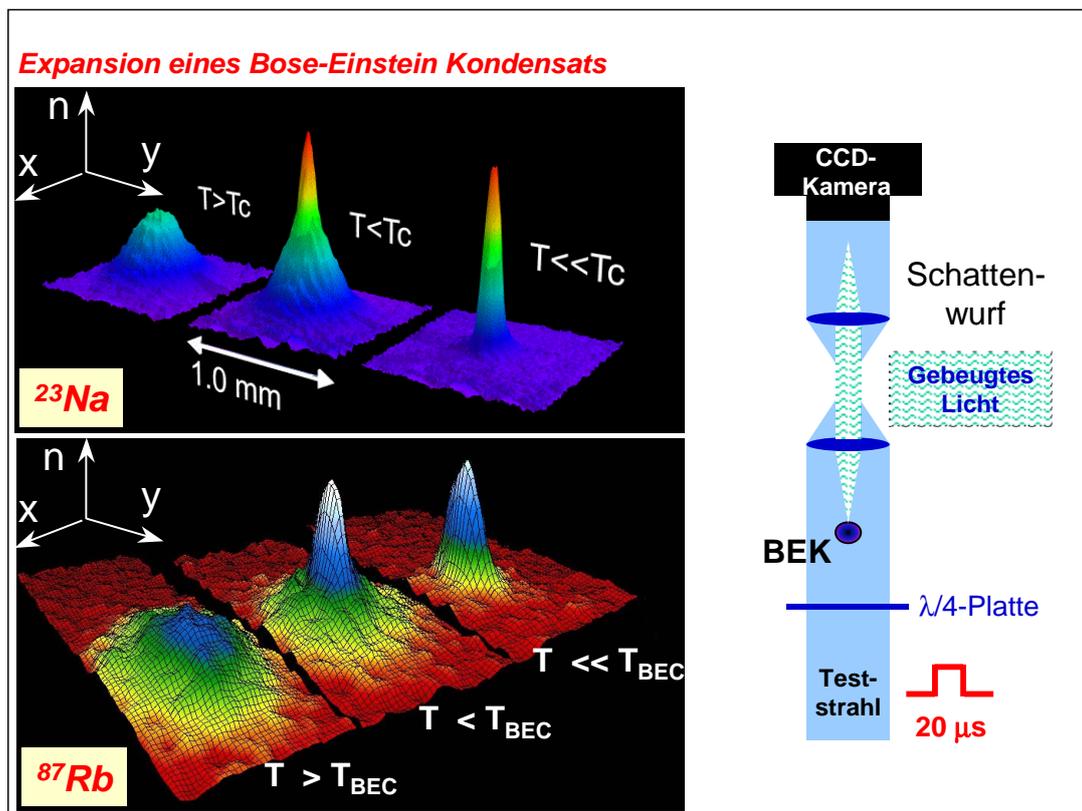


Abbildung 13.16: Geschwindigkeitsverteilungen von Natrium-Atomen (oben) und Rubidium-Atomen (unten) vor, während und nach der Bose-Einstein-Kondensation: Für Temperaturen oberhalb von einigen  $\mu\text{K}$  entspricht die Geschwindigkeitsverteilung annähernd der klassischen Maxwell-Boltzmann-Verteilung (links). Kühlt das Ensemble jedoch weiter ab, so bildet sich eine zweite Komponente der Geschwindigkeitsverteilung heraus (Mitte). Diese deutet auf einen wesentlich dichteren und kälteren Anteil der Atome hin. Dieser Phasenübergang ist die Bose-Einstein-Kondensation eines (fast) idealen Gases. Kühlt man weiter, so bildet sich der nicht-kondensierte Anteil (die "Normalkomponente") fast vollkommen zurück, und es verbleibt nur ein Kondensat von einigen  $10^5$  Atomen (rechts) (aus W. Ketterle et al., Phys. Bl. 52, 573 (1996) und M. H. Anderson et al., Science 269, 198 (1995)).

Loch treffen, gehen verloren. Die Lösung dieses Problems ist, das Loch mit einem "optischen Stöpsel" zu verschließen (siehe Abb. 13.15b). Hierfür wird ausgenutzt, dass Laserlicht mit etwas höherer Frequenz als der atomaren Resonanzfrequenz ("blauverstimmt Laserlicht") auf Atome eine abstoßende Kraft ausübt.

### 13.4.4 Beobachtung der Bose-Einstein Kondensation

Um die Struktur sehr kleiner Atomwolken sichtbar zu machen, wird ein einfacher Trick angewendet: Man schaltet die Atomfalle aus, die Atomwolke dehnt sich ballistisch aus, und nach einer Flugzeit von wenigen Millisekunden beobachtet man dann den Schattenwurf der ausgedehnten Wolke. Dazu wird die Atomwolke mit resonantem Laserlicht beleuchtet und ihr Schattenbild mit Hilfe einer CCD-Kamera aufgenommen (siehe Abb. 13.16). Das räumliche Bild spiegelt jetzt die ursprüngliche Geschwindigkeitsverteilung wieder. Da sich in einem harmonischen Potential die Orts- und Geschwindigkeitsverteilungen nur um einen Skalierungsfaktor unterscheiden, kann aus den Flugzeitbildern dieselbe Information wie aus direkten räumlichen Bildern entnommen werden<sup>16</sup> In einem Kastenpotential hat der Grundzustand

<sup>16</sup>Die Flugzeittechnik dient somit im Wesentlichen als Vergrößerungstechnik.

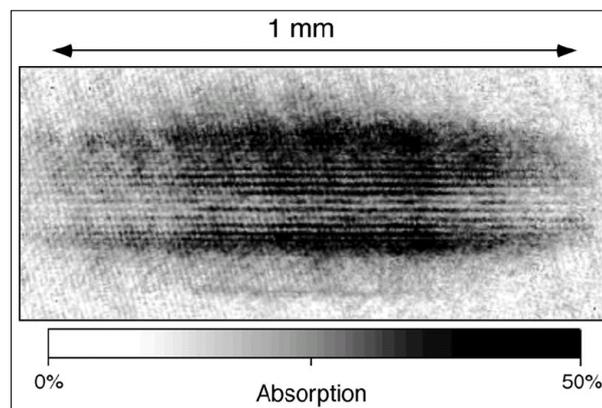


Abbildung 13.17: Interferenzmuster von zwei expandierenden Kondensaten zum Nachweis der Kohärenz der Bose-Einstein Kondensate. Das Absorptionsspektrum wurde 40 ms nach Freisetzung der beiden Kondensate aus einem Doppelmuldenpotenzial aufgenommen. Die Interferenzstreifen haben einen Abstand von  $15\ \mu\text{m}$ . Dies entspricht einer riesigen Wellenlänge für eine Materiewelle. Bei Raumtemperatur würde die Materiewelle der Atome nur  $0.5\ \text{\AA}$  betragen, also weniger als die Größe der Atome (aus M. R. Andrews et al., *Science* **275**, 637 (1997)).

dieselbe Ausdehnung wie die angeregten Zustände - die BEK ist in diesem Fall eine Kondensation im Impulsraum. In einem harmonischen Potenzial ist das Kondensationsphänomen sowohl im Impulsraum als auch im Ortsraum beobachtbar.

Die mit der eben beschriebenen Technik aufgenommenen Bilder zeigen bei der erwarteten Bose-Einstein Kondensationstemperatur das plötzliche Auftreten einer Wolke, die aus zwei Anteilen bestand, einer diffusen Komponente (dem normalen Anteil) und einem dichten Kern (dem Kondensat). Die plötzlich auftretende Reduzierung der Geschwindigkeit der ballistischen Expansion wurde als Kondensation im Impulsraum bezeichnet. Man muss sich aber klar machen, dass die BEK eine Kondensation in den niedrigsten Energiezustand ist. In einem inhomogenen Einschlusspotenzial hat dieser niedrigste Energiezustand allerdings wiederum die kleinste räumliche Dimension. Eine Kondensation in diesen Zustand resultiert daher in der Ausbildung eines dichten Kerns von Bose kondensierten Atomen innerhalb einer thermischen Atomwolke. Formal lässt sich die BEK mit der Tröpfchenbildung im gesättigten Dampf vergleichen.

### 13.4.5 Atomlaser und Kohärenz

In einem idealen Bose-Gas besetzen die kondensierten Atome alle denselben Einteilchen-Grundzustand. Aus diesem Grund können Bose-Einstein Kondensate als Quellen für kohärente Atomstrahlen, die wir Atomlaser nennen wollen, dienen. Wenn die Atome des Kondensats alle denselben Grundzustand besetzen, so besitzen sie alle dieselbe Energie bzw. de Broglie Wellenlänge. Aufgrund des starken Überlapps der einzelnen Wellenpakete ist es ferner zu erwarten, dass die einzelnen Wellenpakete phasenkohärent sind. Diese Kohärenz des Kondensats wurde in der Tat im Jahr 1997 experimentell nachgewiesen.<sup>17</sup> Hierzu ließ man zwei Kondensate aus einer Doppelmuldenfalle expandieren, so dass sich diese gegenseitig überlagern konnten. Man beobachtete dann im Überlappgebiet ein deutliches Interferenzmuster (siehe Abb. 13.17). Aus dem Abstand der Interferenzstreifen kann direkt die de Broglie Wellenlänge der Atome abgelesen werden.

<sup>17</sup>M. R. Andrews et al., *Science* **275**, 637 (1997),  
D. S. Hall et al., *Phys. Rev. Lett.* **81**, 1543 (1998),  
B. P. Anderson et al., *Science* **282**, 1686 (1998).

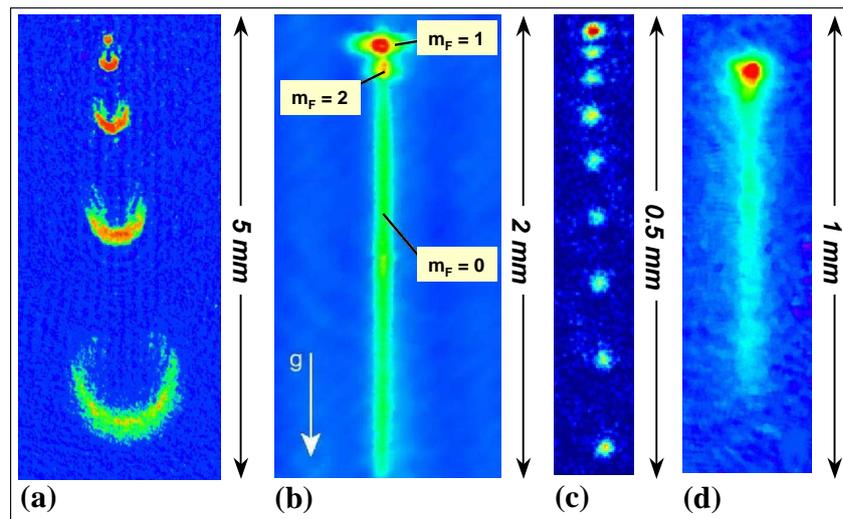


Abbildung 13.18: Verschieden Atomlasertypen: (a) der MIT Atomlaser benutzt einen Hochfrequenzpuls zum Auskoppeln der Atome aus der MOT, (b) der Atomlaser des Max-Planck Instituts für Quantenoptik in Garching benutzt kontinuierliche Hochfrequenzstrahlung zum Auskoppeln und erzielt dadurch einen cw-Laser, (c) der Laser der Arbeitsgruppe an der Yale University erzielte einen gepulsten Atomlaser durch Mode-locking, (d) die Arbeitsgruppe am NIST in Boulder realisierte ein gerichtetes Auskoppeln durch einen Zwei-Photonen Raman-Übergang. Alle Bilder sind Absorptionsbilder des Kondensats und des ausgekoppelten Atomstrahls (aus Wolfgang Ketterle, Physics Today (1999)).

Bis heute wurden von verschiedenen Arbeitsgruppen unterschiedliche Atomlaser realisiert (siehe Abb. 13.18). Der Verstärkungsmechanismus in einem Atomlaser ist ähnlich zu dem eines optischen Lasers: bosonische Stimulation durch die kohärente Materiewelle. Die Rolle des Lasermediums beim optischen Laser übernimmt beim Atomlaser das Bose-Einstein Kondensat, die Rolle der Laserresonators die Atomfalle, die Funktion des Auskoppelfensters z.B. ein Hochfrequenzpuls und die Rolle des optischen Pumpsystems die Nachfüllung der Atomfalle.

## Zusammenfassung

- Die mittlere Besetzungszahl eines Einteilchenzustandes  $k$  in einem System aus  $N$  wechselwirkungsfreien Teilchen ist

$$\langle n_k \rangle = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial \varepsilon_k} .$$

Dabei ist  $Z = \sum \exp[-\beta(n_1 \varepsilon_1 + n_2 \varepsilon_2 + \dots)]$  die Zustandssumme des Systems und es gilt die Normierung  $\sum_k \langle n_k \rangle = N$ .

- Die Summation in der Zustandssumme erstreckt sich über alle Vielteilchenzustände des Systems, die mit der Normierung auf die Gesamtteilchenzahl verträglich sind. Diese zugelassenen Vielteilchenzustände lassen sich je nach Art der Teilchen und der Besetzbarkeit der Einteilchenzustände durch verschiedene Abzählmethoden ermitteln:
  - Abzählmethode nach Maxwell-Boltzmann für unterscheidbare Teilchen (klassische Teilchen)
  - Abzählmethode nach Bose-Einstein bei beliebiger Besetzbarkeit mit ununterscheidbaren (Quanten-) Teilchen (Bosonen)
  - Abzählmethode nach Fermi-Dirac bei nur einfacher Besetzbarkeit mit ununterscheidbaren Teilchen (Fermionen)
- Für klassische Teilchen, Bosonen und Fermionen ergeben sich folgende mittlere Besetzungszahlen:

$$\langle n_k \rangle = N \frac{e^{-\varepsilon_k/k_B T}}{\sum_k e^{-\varepsilon_k/k_B T}} \quad \text{Maxwell-Boltzmann-Verteilung}$$

$$\langle n_k \rangle = \frac{1}{e^{(\varepsilon_k - \mu)/k_B T} - 1} \quad \text{Bose-Einstein-Verteilung}$$

$$\langle n_k \rangle = \frac{1}{e^{(\varepsilon_k - \mu)/k_B T} + 1} . \quad \text{Fermi-Dirac-Verteilung}$$

- Die Zustandsdichte eines idealen Gases beträgt

$$D(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{V}{4\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon .$$

- Für ein mit den Wänden wechselwirkendes Photonengas gilt die Abzählmethode nach Bose-Einstein unter der Nebenbedingung, dass die Photonenzahl nicht fest ist. In diesem Fall ergibt sich für die mittlere Besetzungszahl die Plancksche Verteilung

$$\langle n_k \rangle = \frac{1}{e^{\varepsilon_k/k_B T} - 1} . \quad \text{Planck-Verteilung}$$

Aus dieser Verteilung folgt für die Frequenzverteilung der mittleren Energie

$$u(\omega, T)d\omega = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3 d\omega}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1}, \quad \text{Plancksches Strahlungsgesetz}$$

sowie für die über alle Frequenzen integrierte Gesamtenergiedichte

$$U(T) = \int_0^\infty u(\omega, T)d\omega = \frac{\pi^2}{15} \frac{k_B^4}{(c\hbar)^3} T^4. \quad \text{Stefan-Boltzmann-Gesetz}$$

- Für Leitungselektronen in einem Metall gilt die Fermi-Dirac-Verteilung. Der Fermi-Wellenvektor und die Fermi-Energie werden durch die Dichte  $N/V$  der Leitungselektronen bestimmt

$$k_F = \left(3\pi^2 \frac{N}{V}\right)^{1/3} \quad \text{Fermi-Wellenvektor}$$

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(3\pi^2 \frac{N}{V}\right)^{2/3}. \quad \text{Fermi-Energie}$$

- Ein Gas wechselwirkungsfreier Bosonen kondensiert unterhalb der Temperatur

$$T_{\text{BEC}} = \frac{2\pi\hbar^2}{mk_B} \left(\frac{N}{2.612 \cdot V}\right)^{2/3} \quad \text{Temperatur der Bose-Einstein Kondensation}$$

in ein Bose-Einstein Kondensat. Diese Bedingung ist äquivalent zu

$$2.612 \left(\frac{V}{N}\right) = 2.612 \bar{R}^3 = \lambda_{\text{dB}}^3 = \left(\sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T}}\right)^3.$$

das heißt, dass die de Broglie Wellenlänge  $\lambda_{\text{dB}}$  der bosonischen Atome etwa gleich ihrem mittleren Abstand  $\bar{R}$  wird.

- Zur Herstellung eines Bose-Einstein Kondensats benötigt man Laser- und Verdampfungskühlung der Gasatome sowie den Einschluss des Gases in einer magnetooptischen Fall.



**Teil III**

**Anhang**



## A Rutherford'sche Streuformel

Zur Herleitung der Rutherford'schen Streuformel wird der Zusammenhang des Stoßparameters  $b$  mit dem Streuwinkel  $\vartheta$  benötigt. Wir wollen deshalb in diesem Abschnitt den Ausdruck für den Stoßparameter beim Stoß eines  $\alpha$ -Teilchens (Ladung  $+2e$ ) mit dem Coulomb-Potenzial eines Atomkerns der Ladung  $+Ze$  ableiten. Da die zwischen Kern und  $\alpha$ -Teilchen wirkende Coulomb-Kraft stets parallel zu dem vom Kern zum  $\alpha$ -Teilchen weisenden Ortsvektor ist, gilt der Flächensatz. In diesem Fall ist die Bahn des  $\alpha$ -Teilchens eben und es ist zweckmäßig, den Bahnverlauf in Polarkoordinaten  $\rho, \varphi$  zu betrachten. Ferner können wir das Zweiteilchenproblem auf ein Einteilchenproblem zurückführen, indem wir die Kernmasse  $m_K$  als in Ruhe befindlich betrachten und für die Masse des  $\alpha$ -Teilchens die reduzierte Masse

$$\mu = \frac{m_\alpha m_K}{m_\alpha + m_K} \quad (\text{A.1})$$

und für seine Geschwindigkeit die Relativgeschwindigkeit

$$\mathbf{v} = \mathbf{v}_\alpha - \mathbf{v}_K \quad (\text{A.2})$$

verwenden. Den Ursprung des Koordinatensystems legen wir in den ruhenden Atomkern (siehe Abb. A1).

Für  $\rho \rightarrow \infty$ , also sehr weit weg vom Atomkern, soll das  $\alpha$ -Teilchen die Energie

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} \mu v_0^2 \quad (\text{A.3})$$

besitzen. Seine Bahn verläuft dort geradlinig. Nähert sich das  $\alpha$ -Teilchen dem Kern, so wird es von dieser geradlinigen Bahn abgelenkt. Wir wollen zuerst den Bahnverlauf  $\rho(\varphi)$  berechnen. Nach dem Coulombschen Gesetz und  $\mathbf{F} = q\mathbf{E}$  bewegt sich das  $\alpha$ -Teilchen im elektrischen Feld  $\mathbf{E}$  bzw. Potenzial  $V$  des Kerns ( $q = +Ze$ )

$$\mathbf{E} = \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0\rho^2} \hat{\rho} \quad V = \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0\rho}, \quad (\text{A.4})$$

wobei  $\hat{\rho}$  der Einheitsvektor in  $\rho$ -Richtung ist, also vom Kernort zum Ort des  $\alpha$ -Teilchens.

Wegen  $\text{rot}\mathbf{E} = \text{rot}\mathbf{F}/q = 0$ , d.h.  $\text{rot}\mathbf{F} = 0$ , gilt für das betrachtete Problem der Energieerhaltungssatz der klassischen Mechanik. Da für die potentielle Energie  $E_{\text{pot}} = qV = +2eV$  gilt, da die Ladung des  $\alpha$ -Teilchens  $+2e$  beträgt, so folgt aus dem Energieerhaltungssatz

$$E_{\text{kin}} + E_{\text{pot}} = \frac{1}{2} \mu v_0^2 + \frac{2e \cdot Ze}{4\pi\epsilon_0\rho} = \text{const.} \quad (\text{A.5})$$

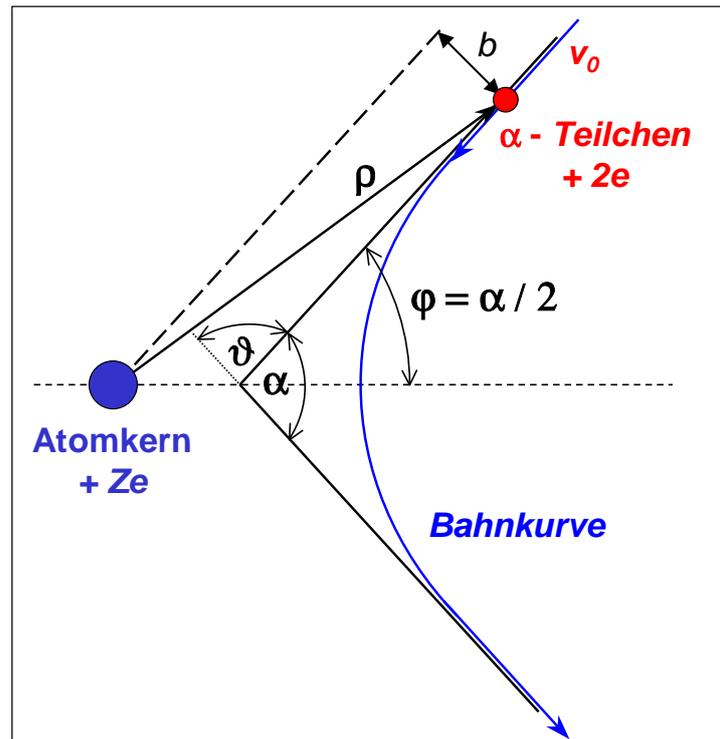


Abbildung A1: Zur Herleitung des Zusammenhangs zwischen Streuwinkel  $\vartheta$  und Stoßparameter  $b$ .

Da für  $\rho \rightarrow \infty$  die Geschwindigkeit des  $\alpha$ -Teilchens gegen  $v_0$  gehen muss, ergibt sich die Konstante zu  $\frac{1}{2}mv_0^2$ .

Mit der Abkürzung  $V(\rho) = k/\rho$ , d.h.  $k = 2e \cdot Ze / 4\pi\epsilon_0\rho$ , und der Bahngeschwindigkeit  $v = ds/dt$  erhalten wir mit dem Quadrat des Linienelements  $ds$  in Polarkoordinaten

$$ds^2 = d\rho^2 + \rho^2 d\varphi^2$$

den Ausdruck für die Gesamtenergie zu

$$E_{\text{kin}} + E_{\text{pot}} = E = \frac{\mu}{2} \left[ \left( \frac{d\rho}{dt} \right)^2 + \rho^2 \left( \frac{d\varphi}{dt} \right)^2 \right] + \frac{k}{\rho} = \frac{1}{2} \mu v_0^2 . \quad (\text{A.6})$$

Der vom Kern zum  $\alpha$ -Teilchen gerichtete Kraftvektor ist immer parallel zu  $\hat{\rho}$ , wodurch das Drehmoment  $\mathbf{M} = \boldsymbol{\rho} \times \mathbf{F} = 0$  wird. Das heißt, neben dem Energieerhaltungssatz gilt auch der Drehimpulserhaltungssatz.

Zur Berechnung des Drehimpulses betrachten wir in großer Entfernung vom Kern die Parallele zur dort geradlinigen Bahn des  $\alpha$ -Teilchens, die durch den Koordinatenursprung geht (siehe Abb. A1). Der Abstand der beiden Geraden definiert den *Stoßparameter*  $b$ . Mit der Definition  $\mathbf{L} = m(\mathbf{r} \times \mathbf{v})$  bzw.  $\mathbf{L} = \Theta_\omega \boldsymbol{\omega}$  des Drehimpulses, wobei  $\Theta_\omega = m\rho^2$  und  $\boldsymbol{\omega} = d\boldsymbol{\varphi}/dt$  ist, erhalten wir den Betrag des Drehimpulses zu

$$|\mathbf{L}| = \mu |\boldsymbol{\rho} \times \mathbf{v}_0| = \mu v_0 \rho \sin(\hat{\boldsymbol{\rho}}, \hat{\mathbf{v}}_0) = \mu v_0 b = \text{const.} \quad (\text{A.7})$$

sowie zu

$$|\mathbf{L}| = \Theta_{\omega} \omega = \mu \rho^2 \frac{d\varphi}{dt} = \text{const.} \quad (\text{A.8})$$

Hieraus erhalten wir durch Gleichsetzen von (A.7) und (A.8) schließlich

$$\frac{d\varphi}{dt} = \frac{v_0 b}{\rho^2}. \quad (\text{A.9})$$

Setzen wir diesen Ausdruck in (A.6) ein, so erhalten wir

$$\frac{\mu}{2} \left[ \left( \frac{d\rho}{dt} \right)^2 + \frac{v_0^2 b^2}{\rho^2} \right] + \frac{k}{\rho} = \frac{1}{2} \mu v_0^2. \quad (\text{A.10})$$

Ersetzen wir schließlich die zeitliche Ableitung von  $\rho$  durch

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{d\rho}{d\varphi} \frac{d\varphi}{dt} = \frac{d\rho}{d\varphi} \frac{v_0 b}{\rho} = - \frac{v_0 d\left(\frac{b}{\rho}\right)}{d\varphi},$$

so folgt

$$\frac{\mu}{2} v_0^2 \left[ \left( \frac{d\left(\frac{b}{\rho}\right)}{d\varphi} \right)^2 + \frac{b^2}{\rho^2} \right] + \frac{k}{\rho} = \frac{1}{2} \mu v_0^2. \quad (\text{A.11})$$

Teilen wir durch  $E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} \mu v_0^2$ , so erhalten wir

$$\left[ \left( \frac{d\left(\frac{b}{\rho}\right)}{d\varphi} \right)^2 + \frac{b^2}{\rho^2} \right] + \frac{k}{E_{\text{kin}} \rho} = 1. \quad (\text{A.12})$$

Addieren wir auf beiden Seiten  $k^2/4E_{\text{kin}}^2 b^2$ , so können wir weiter umformen zu

$$\left( \frac{d\left(\frac{b}{\rho}\right)}{d\varphi} \right)^2 + \frac{b^2}{\rho^2} + \frac{k}{E_{\text{kin}} \rho} + \frac{k^2}{4E_{\text{kin}}^2 b^2} = 1 + \frac{k^2}{4E_{\text{kin}}^2 b^2} \quad (\text{A.13})$$

bzw. zu

$$\left(\frac{d\left(\frac{b}{\rho}\right)}{d\varphi}\right)^2 + \left(\frac{b}{\rho} + \frac{k}{2E_{\text{kin}}b}\right)^2 = 1 + \frac{k^2}{4E_{\text{kin}}^2 b^2} . \quad (\text{A.14})$$

Mit der Substitution

$$u = \frac{b}{\rho} + \left(\frac{k}{2E_{\text{kin}}b}\right)^2 \quad du = d\left(\frac{b}{\rho}\right)$$

und unter Benutzung von

$$C^2 = 1 + \left(\frac{k}{2E_{\text{kin}}b}\right)^2$$

können wir zu

$$\left(\frac{du}{d\varphi}\right)^2 + u^2 = C^2 \quad (\text{A.15})$$

vereinfachen, woraus wir durch Trennung der Variablen

$$d\varphi = \pm \frac{du}{\sqrt{C^2 - u^2}} = \pm \frac{du}{C\sqrt{1 - \frac{u^2}{C^2}}} \quad (\text{A.16})$$

erhalten. Integration ergibt

$$\varphi = \arcsin \frac{u}{C} + \varphi_0 = -\arccos \frac{u}{C} + \varphi_0 \quad (\text{A.17})$$

oder

$$\cos(\varphi_0 - \varphi) = \frac{u}{C} . \quad (\text{A.18})$$

Wir legen nun die Winkelmessung so fest, dass durch  $u = C$  der Winkelnullpunkt  $\varphi = 0$  bestimmt ist. Dann geht (A.18) unter Benutzung der obigen Substitutionen in

$$\cos(\varphi) = \frac{\frac{b}{\rho} + \frac{k}{2E_{\text{kin}}b}}{\sqrt{1 + \left(\frac{k}{2E_{\text{kin}}b}\right)^2}} \quad (\text{A.19})$$

über. Durch Auflösen nach  $\rho$  erhalten wir schließlich die gewünschte Bahnkurve  $\rho(\varphi)$  des  $\alpha$ -Teilchens

$$\rho = \frac{-\frac{2E_{\text{kin}}b^2}{k}}{1 - \sqrt{1 + \left(\frac{2E_{\text{kin}}b}{k}\right)^2} \cos \varphi} . \quad (\text{A.20})$$

Die Teilchenbahn stellt einen Hyperbelast mit dem Brennpunkt im streuenden Kern und der numerischen Exzentrizität  $\varepsilon = \sqrt{1 + \left(\frac{2E_{\text{kin}}b}{k}\right)^2}$  dar.

In Experimenten misst man allerdings nicht die Bahnkurve, sondern den Streuwinkel  $\vartheta$ . Der Streuwinkel ist durch

$$\vartheta = 180^\circ - \alpha$$

gegeben, wobei  $\alpha$  der Schnittwinkel der beiden Asymptoten an die Bahnkurve für  $\rho \rightarrow \infty$  ist (siehe Abb. A1). Das heißt

$$\varphi \rightarrow \frac{\alpha}{2} = \frac{\pi - \vartheta}{2} \quad \text{für } \rho \rightarrow \infty . \quad (\text{A.21})$$

Mit der Polargleichung des Hyperbelastes

$$\rho = \frac{-p}{1 - \varepsilon \cos \varphi}$$

erhalten wir für  $\rho \rightarrow \infty$

$$\frac{1}{\rho} = 0 = \frac{1 - \varepsilon \cos(\alpha/2)}{-p} \quad (\text{A.22})$$

oder

$$\frac{1}{\varepsilon} = 0 = \cos \frac{\alpha}{2} = \cos \frac{\pi - \vartheta}{2} = \sin \frac{\vartheta}{2} \quad (\text{A.23})$$

und unter Benutzung der Bahngleichung weiter

$$\left(\frac{2E_{\text{kin}}b}{k}\right)^2 = \frac{1}{\sin^2 \frac{\vartheta}{2}} - 1 = \frac{1 - \sin^2 \frac{\vartheta}{2}}{\sin^2 \frac{\vartheta}{2}} = \frac{\cos^2 \frac{\vartheta}{2}}{\sin^2 \frac{\vartheta}{2}} = \cot^2 \frac{\vartheta}{2} \quad (\text{A.24})$$

Durch Auflösen nach dem Stoßparameter erhalten wir den Ausdruck

$$b = \frac{k}{2E_{\text{kin}}} \cot \frac{\vartheta}{2} = \frac{k}{\mu v_0^2} \cot \frac{\vartheta}{2} . \quad (\text{A.25})$$

## B Differentialoperatoren in krummlinigen Koordinaten

Wir betrachten einen vom Ursprung eines kartesischen Koordinatensystems zum Punkt  $P = (u, v, w)$  weisenden Ortsvektor  $\mathbf{r}$ , der eine Funktion der drei beliebigen unabhängigen Variablen  $u, v, w$  ist (siehe Abb. B2):

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}(u, v, w) = x(u, v, w)\hat{\mathbf{i}} + y(u, v, w)\hat{\mathbf{j}} + z(u, v, w)\hat{\mathbf{k}} . \quad (\text{B.1})$$

Hierbei sind  $\hat{\mathbf{i}}, \hat{\mathbf{j}}$  und  $\hat{\mathbf{k}}$  die Einheitsvektoren des kartesischen Koordinatensystems.

Das Linienelement  $d\mathbf{r}$  besitzt die Darstellung

$$d\mathbf{r} = \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial u} du + \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial v} dv + \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial w} dw . \quad (\text{B.2})$$

Ist  $u = \text{const}$  und  $v = \text{const}$ , die Koordinate  $w$  dagegen variabel, dann beschreibt die Raumkurve  $\mathbf{r}_{u,v}(w)$  eine bestimmte Raumkurve. Entsprechendes gilt für die anderen Koordinaten. Wir erhalten also insgesamt drei Raumkurven  $\mathbf{r}_{u,v}(w)$ ,  $\mathbf{r}_{u,w}(v)$  und  $\mathbf{r}_{v,w}(u)$ , die ein räumliches Koordinatennetz bilden.

Wir wollen im Folgenden orthogonale Systeme voraussetzen, für die

$$\frac{\partial \mathbf{r}}{\partial u} \cdot \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial v} = \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial u} \cdot \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial w} = \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial v} \cdot \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial w} = 0 . \quad (\text{B.3})$$

Mit diesen Bedingungen können wir drei zueinander orthogonale Einheitsvektoren definieren (siehe Abb. B2):

$$\hat{\mathbf{u}} = \frac{\frac{\partial \mathbf{r}}{\partial u}}{\left| \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial u} \right|} \quad \hat{\mathbf{v}} = \frac{\frac{\partial \mathbf{r}}{\partial v}}{\left| \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial v} \right|} \quad \hat{\mathbf{w}} = \frac{\frac{\partial \mathbf{r}}{\partial w}}{\left| \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial w} \right|} . \quad (\text{B.4})$$

Mit Hilfe dieser Einheitsvektoren können wir das Linienelement  $d\mathbf{r}$  schreiben als:

$$d\mathbf{r} = \left| \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial u} \right| \hat{\mathbf{u}} du + \left| \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial v} \right| \hat{\mathbf{v}} dv + \left| \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial w} \right| \hat{\mathbf{w}} dw . \quad (\text{B.5})$$

Die durch Gleichung (B.4) festgelegten Einheitsvektoren bilden die Achsen eines orthogonalen Koordinatensystems mit dem Punkt  $P = P(u, v, w)$  als Ursprung. Wir können auch einen anderen Punkt  $P' = P(u', v', w')$  betrachten. Auch an diesem Punkt bilden die durch (B.4) definierten Einheitsvektoren  $\hat{\mathbf{u}}', \hat{\mathbf{v}}'$  und  $\hat{\mathbf{w}}'$  ein orthogonales System, dass aber im Allgemeinen eine andere Orientierung besitzt. Die

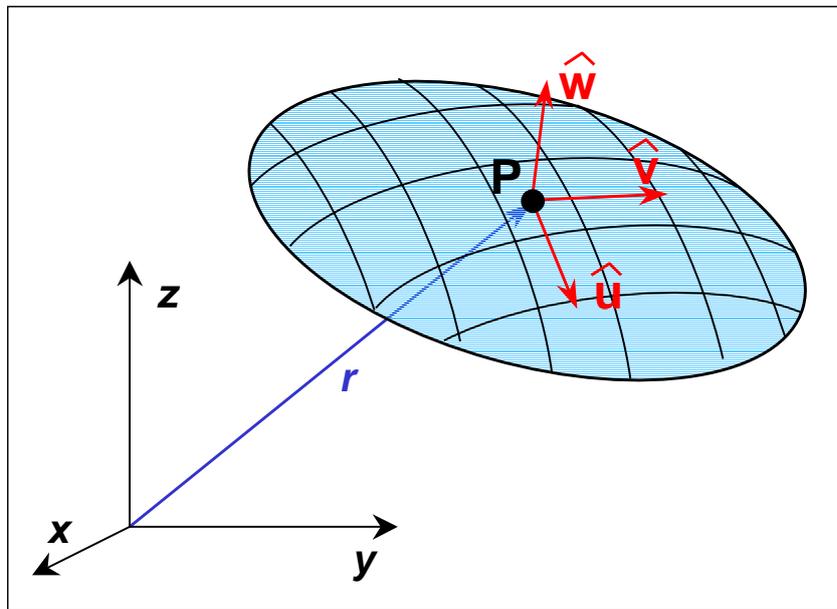


Abbildung B2: Zur Definition von krummlinigen Koordinaten.

orthogonalen Einheitsvektoren  $\hat{\mathbf{u}}$ ,  $\hat{\mathbf{v}}$  und  $\hat{\mathbf{w}}$  unterscheiden sich von den Einheitsvektoren  $\hat{\mathbf{i}}$ ,  $\hat{\mathbf{j}}$  und  $\hat{\mathbf{k}}$  des kartesischen Koordinatensystems dadurch, dass sie von Ort zu Ort ihre Richtung ändern. Wir nennen sie deshalb *krummlinigen Koordinaten*.

Wir betrachten jetzt ein Vektorfeld  $\mathbf{A} = \mathbf{A}(u, v, w)$ . Man bezeichnet nun auch in krummlinigen Koordinaten die Projektionen  $\mathbf{A}_u$  von  $\mathbf{A}$  auf  $\hat{\mathbf{u}}$ ,  $\mathbf{A}_v$  von  $\mathbf{A}$  auf  $\hat{\mathbf{v}}$  und  $\mathbf{A}_w$  von  $\mathbf{A}$  auf  $\hat{\mathbf{w}}$  als die Komponenten von  $\mathbf{A}$  und wir können schreiben:

$$\mathbf{A} = \mathbf{A}_u + \mathbf{A}_v + \mathbf{A}_w . \quad (\text{B.6})$$

Die Komponenten  $\mathbf{A}_u$ ,  $\mathbf{A}_v$  und  $\mathbf{A}_w$  sind dann wie in einem kartesischen Koordinatensystem gegeben durch

$$\mathbf{A}_u = A_u \hat{\mathbf{u}} \quad \mathbf{A}_v = A_v \hat{\mathbf{v}} \quad \mathbf{A}_w = A_w \hat{\mathbf{w}} . \quad (\text{B.7})$$

Die Zahlen  $A_u$ ,  $A_v$  und  $A_w$  heißen Koordinaten von  $\mathbf{A}$  in Bezug auf die Einheitsvektoren  $\hat{\mathbf{u}}$ ,  $\hat{\mathbf{v}}$  und  $\hat{\mathbf{w}}$ .

Da (B.6) und (B.7) ganz analog zu den entsprechenden Darstellungen im rechtwinkligen kartesischen Koordinatensystem festgelegt sind, bleiben auch die für das kartesische Koordinatensystem gegebenen Ausdrücke für die skalare und vektorielle Produktbildung in krummlinigen orthogonalen Koordinaten erhalten. Einzige Voraussetzung ist hierbei, dass die Einheitsvektoren  $\hat{\mathbf{u}}$ ,  $\hat{\mathbf{v}}$  und  $\hat{\mathbf{w}}$  ein Rechtssystem

$$\hat{\mathbf{u}} \times \hat{\mathbf{v}} = \hat{\mathbf{w}} \quad \hat{\mathbf{v}} \times \hat{\mathbf{w}} = \hat{\mathbf{u}} \quad \hat{\mathbf{w}} \times \hat{\mathbf{u}} = \hat{\mathbf{v}} \quad (\text{B.8})$$

bilden. Wir können also schreiben:

$$\mathbf{A} \cdot \mathbf{B} = A_u B_u + A_v B_v + A_w B_w \quad (\text{B.9})$$

$$\mathbf{A} \times \mathbf{B} = (A_v B_w - A_w B_v) \hat{\mathbf{u}} + (A_w B_u - A_u B_w) \hat{\mathbf{v}} + (A_u B_v - A_v B_u) \hat{\mathbf{w}} . \quad (\text{B.10})$$

Wir können damit das vollständige Differential der Funktion  $f = f(u, v, w)$  schreiben als

$$df = \frac{\partial f}{\partial u} du + \frac{\partial f}{\partial v} dv + \frac{\partial f}{\partial w} dw = \nabla f \cdot d\mathbf{r} . \quad (\text{B.11})$$

Mit Hilfe von (B.7) können wir  $\nabla f$  darstellen als

$$\nabla f = \nabla_u f \hat{\mathbf{u}} + \nabla_v f \hat{\mathbf{v}} + \nabla_w f \hat{\mathbf{w}} , \quad (\text{B.12})$$

woraus weiter mit (B.12), (B.5) und (B.9)

$$\frac{\partial f}{\partial u} du + \frac{\partial f}{\partial v} dv + \frac{\partial f}{\partial w} dw = \left| \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial u} \right| \nabla_u f du + \left| \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial v} \right| \nabla_v f dv + \left| \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial w} \right| \nabla_w f dw \quad (\text{B.13})$$

folgt. Diese Gleichung ist für beliebige  $du$ ,  $dv$  und  $dw$  nur dann erfüllt, wenn der Gradient die Koordinaten

$$\nabla_u f = \frac{1}{\left| \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial u} \right|} \frac{\partial f}{\partial u} \quad \nabla_v f = \frac{1}{\left| \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial v} \right|} \frac{\partial f}{\partial v} \quad \nabla_w f = \frac{1}{\left| \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial w} \right|} \frac{\partial f}{\partial w} \quad (\text{B.14})$$

hat.

### Die Vektordifferentialoperation Divergenz

Zur Herleitung der Vektordifferentialoperation Divergenz in krummlinigen Koordinaten betrachten wir ein quaderförmiges Volumenelement  $\Delta V$  mit den Kantenlängen  $\Delta u$ ,  $\Delta v$  und  $\Delta w$ . Sein Volumen beträgt

$$\Delta V = \left| \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial u} \right| \Delta u \cdot \left| \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial v} \right| \Delta v \cdot \left| \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial w} \right| \Delta w . \quad (\text{B.15})$$

Seine Seitenflächen senkrecht zu den Einheitsvektoren  $\hat{\mathbf{u}}$ ,  $\hat{\mathbf{v}}$  und  $\hat{\mathbf{w}}$  sind gegeben durch

$$\Delta F_u = \left| \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial v} \right| \Delta v \left| \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial w} \right| \Delta w \quad (\text{B.16})$$

$$\Delta F_v = \left| \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial u} \right| \Delta u \left| \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial w} \right| \Delta w \quad (\text{B.17})$$

$$\Delta F_w = \left| \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial u} \right| \Delta u \left| \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial v} \right| \Delta v \quad (\text{B.18})$$

Die Divergenz eines Vektorfeldes  $\mathbf{A}$  ist nun definiert als die Volumenableitung

$$\nabla \cdot \mathbf{A} = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{\int_{S_{\Delta V}} \mathbf{A} \cdot d\mathbf{F}}{\Delta V} \quad (\text{B.19})$$

Hierbei ist  $S_{\Delta V}$  die Oberfläche des Volumenelements  $\Delta V$  und  $d\mathbf{F}$  ein Vektor, der senkrecht auf dem Oberflächenelement steht und dessen Betrag gleich dem Flächeninhalt des Oberflächenelements ist. Wir können somit schreiben:

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \mathbf{A} = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta V} & \left[ \left( \left( A_u \left| \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial v} \right| \left| \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial w} \right| \right)_{u+\Delta u} - \left( A_u \left| \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial v} \right| \left| \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial w} \right| \right)_u \right) dv dw \right. \\ & \left( \left( A_v \left| \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial u} \right| \left| \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial w} \right| \right)_{v+\Delta v} - \left( A_v \left| \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial u} \right| \left| \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial w} \right| \right)_v \right) du dw \\ & \left. \left( \left( A_w \left| \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial u} \right| \left| \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial v} \right| \right)_{w+\Delta w} - \left( A_w \left| \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial u} \right| \left| \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial v} \right| \right)_w \right) du dv \right] \quad (\text{B.20}) \end{aligned}$$

Benutzen wir

$$\begin{aligned} \left( A_u \left| \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial v} \right| \left| \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial w} \right| \right)_{u+\Delta u} &= \left( A_u \left| \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial v} \right| \left| \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial w} \right| \right)_u + \frac{\partial \left( A_u \left| \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial v} \right| \left| \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial w} \right| \right)}{\partial u} \Delta u + O(\Delta u)^n \\ &\text{mit } n = 2, 3, 4, \dots \quad (\text{B.21}) \end{aligned}$$

und den Ausdruck (B.15) für das Volumenelement  $\Delta V$ , so erhalten wir

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \mathbf{A} &= \frac{1}{\left| \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial u} \right| \left| \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial v} \right| \left| \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial w} \right|} \\ &\cdot \left[ \frac{\partial \left( A_u \left| \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial v} \right| \left| \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial w} \right| \right)}{\partial u} + \frac{\partial \left( A_v \left| \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial u} \right| \left| \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial w} \right| \right)}{\partial v} + \frac{\partial \left( A_w \left| \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial u} \right| \left| \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial v} \right| \right)}{\partial w} \right] \quad (\text{B.22}) \end{aligned}$$

### Die Vektordifferentialoperation Rotation

Die Berechnung der Rotorkoordinaten auf krummlinigen Koordinaten lässt sich analog zum vorangegangenen Abschnitt durchführen. Die Rotation eines Vektorfeldes,  $\nabla \times \mathbf{A}$ , ist ein Vektor, der durch die mit dem umgekehrten Vorzeichen genommenen Volumenableitung dieses Feldes dargestellt wird:

$$\nabla \times \mathbf{A} = - \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{\int_{S_{\Delta V}} \mathbf{A} \times d\mathbf{F}}{\Delta V} = + \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{\int_{S_{\Delta V}} d\mathbf{F} \times \mathbf{A}}{\Delta V} . \quad (\text{B.23})$$

Wir können somit schreiben

$$\nabla_u \times \mathbf{A} = \frac{1}{\left| \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial v} \right| \left| \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial w} \right|} \left[ \frac{\partial \left( A_w \left| \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial w} \right| \right)}{\partial v} - \frac{\partial \left( A_v \left| \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial v} \right| \right)}{\partial w} \right] \quad (\text{B.24})$$

$$\nabla_v \times \mathbf{A} = \frac{1}{\left| \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial u} \right| \left| \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial w} \right|} \left[ \frac{\partial \left( A_w \left| \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial u} \right| \right)}{\partial w} - \frac{\partial \left( A_u \left| \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial w} \right| \right)}{\partial u} \right] \quad (\text{B.25})$$

$$\nabla_w \times \mathbf{A} = \frac{1}{\left| \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial u} \right| \left| \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial v} \right|} \left[ \frac{\partial \left( A_v \left| \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial v} \right| \right)}{\partial u} - \frac{\partial \left( A_u \left| \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial u} \right| \right)}{\partial v} \right] . \quad (\text{B.26})$$

### Der $\nabla^2$ Operator

Mit  $\nabla^2 f = \nabla \cdot \nabla f$  erhalten wir aus (B.14) und (B.22)

$$\nabla^2 f = \frac{1}{\left| \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial u} \right| \left| \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial v} \right| \left| \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial w} \right|} \cdot \left[ \frac{\partial \left( \frac{\left| \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial v} \right| \left| \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial w} \right| \left| \frac{\partial f}{\partial u} \right|}{\left| \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial u} \right|} \right)}{\partial u} + \frac{\partial \left( \frac{\left| \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial u} \right| \left| \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial w} \right| \left| \frac{\partial f}{\partial v} \right|}{\left| \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial v} \right|} \right)}{\partial v} + \frac{\partial \left( \frac{\left| \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial u} \right| \left| \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial v} \right| \left| \frac{\partial f}{\partial w} \right|}{\left| \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial w} \right|} \right)}{\partial w} \right] . \quad (\text{B.27})$$

### Anwendung auf Kugelkoordinaten

Der Ortsvektor nimmt für Kugelkoordinaten  $(r, \vartheta, \varphi)$  die Form

$$\mathbf{r} = r \sin \vartheta \cos \varphi \hat{\mathbf{i}} + r \sin \vartheta \sin \varphi \hat{\mathbf{j}} + r \cos \vartheta \hat{\mathbf{k}} \quad (\text{B.28})$$

an. Damit erhalten wir

$$\left| \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial r} \right| = 1 \quad (\text{B.29})$$

$$\left| \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial \vartheta} \right| = r \quad (\text{B.30})$$

$$\left| \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial \varphi} \right| = r \sin \vartheta \quad (\text{B.31})$$

und demnach aus den oben abgeleiteten Beziehungen für die verschiedenen Differentialoperatoren die Ausdrücke

$$\nabla_r f = \frac{\partial f}{\partial r} \quad \nabla_{\vartheta} f = \frac{1}{r} \frac{\partial f}{\partial \vartheta} \quad \nabla_{\varphi} = \frac{1}{r \sin \vartheta} \frac{\partial f}{\partial \varphi} \quad (\text{B.32})$$

$$\nabla \cdot \mathbf{A} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial(r^2 A_r)}{\partial r} + \frac{1}{r \sin \vartheta} \frac{\partial(\sin \vartheta A_{\vartheta})}{\partial \vartheta} + \frac{1}{r \sin \vartheta} \frac{\partial A_{\varphi}}{\partial \varphi} \quad (\text{B.33})$$

$$\nabla_r \times \mathbf{A} = \frac{1}{r \sin \vartheta} \left[ \frac{\partial(\sin \vartheta A_{\varphi})}{\partial \vartheta} - \frac{\partial A_{\vartheta}}{\partial \varphi} \right] \quad (\text{B.34})$$

$$\nabla_{\vartheta} \times \mathbf{A} = \frac{1}{r} \left[ \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial A_r}{\partial \varphi} - \frac{\partial(r A_{\varphi})}{\partial r} \right] \quad (\text{B.35})$$

$$\nabla_{\varphi} \times \mathbf{A} = \frac{1}{r} \left[ \frac{\partial(r A_{\vartheta})}{\partial r} - \frac{\partial A_r}{\partial \vartheta} \right] \quad (\text{B.36})$$

$$\nabla^2 f = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial f}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \sin \vartheta \frac{\partial f}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 f}{\partial \varphi^2} . \quad (\text{B.37})$$

## C Darstellung von $\widehat{L}_i$ und $\widehat{L}^2$ in Kugelkoordinaten

In kartesischen Koordinaten gilt für die Komponenten des Drehimpulsoperators

$$\widehat{L}_x = i\hbar \left( \sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \cot \vartheta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \quad (\text{C.1})$$

$$\widehat{L}_y = i\hbar \left( -\cos \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \cot \vartheta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \quad (\text{C.2})$$

$$\widehat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} . \quad (\text{C.3})$$

Damit ist auch der Operator  $\widehat{L}^2 = \widehat{L}_x^2 + \widehat{L}_y^2 + \widehat{L}_z^2$  bekannt.

Zwischen den kartesischen Koordinaten  $(x, y, z)$  und den Kugelkoordinaten  $(r, \vartheta, \varphi)$  besteht der Zusammenhang

$$x = r \sin \vartheta \cos \varphi \quad r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \quad (\text{C.4})$$

$$y = r \sin \vartheta \sin \varphi \quad \vartheta = \arccos \frac{z}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \quad (\text{C.5})$$

$$z = r \cos \vartheta \quad \varphi = \arctan \frac{y}{x} . \quad (\text{C.6})$$

Wir betrachten zunächst  $\widehat{J}_z$ . Mit

$$\frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial r}{\partial x} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \vartheta}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \frac{\partial \varphi}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad (\text{C.7})$$

können wir die Beziehungen

$$\frac{\partial r}{\partial x} = \frac{x}{r} = \sin \vartheta \cos \varphi \quad (\text{C.8})$$

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial x} = \frac{xz}{r^2 \sqrt{x^2 + y^2}} = \frac{\cos \vartheta \cos \varphi}{r} \quad (\text{C.9})$$

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x} = \frac{y}{\sqrt{x^2 + y^2}} = -\frac{\sin \varphi}{r \sin \vartheta} \quad (\text{C.10})$$

gewinnen. Setzen wir diese Beziehungen in (C.7) ein, so erhalten wir

$$\frac{\partial}{\partial x} = \sin \vartheta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos \vartheta \cos \varphi}{r} \frac{\partial}{\partial \vartheta} - \frac{\sin \varphi}{r \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \varphi} . \quad (\text{C.11})$$

Analog erhalten wir

$$\frac{\partial}{\partial y} = \sin \vartheta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos \vartheta \sin \varphi}{r} \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \frac{\cos \varphi}{r \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \varphi} . \quad (\text{C.12})$$

Setzen wir (C.11) und (C.12) sowie (C.4) bis (C.6) in (C.3) ein, so folgt

$$\widehat{L}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad (\text{C.13})$$

und analog

$$\widehat{L}_x = i\hbar \left( \sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \cot \vartheta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \quad (\text{C.14})$$

$$\widehat{L}_y = i\hbar \left( -\cos \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \cot \vartheta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) . \quad (\text{C.15})$$

Für  $\widehat{L}^2 = \widehat{L}_x^2 + \widehat{L}_y^2 + \widehat{L}_z^2$  erhalten wir nach einigen elementaren Umformungen

$$\widehat{L}^2 = -\hbar^2 \left[ \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] . \quad (\text{C.16})$$

## D Vertauschungsrelationen der Drehimpulskomponenten

Wir wollen den Kommutator  $[\widehat{L}_x, \widehat{L}_y]$  der Drehimpulsoperatoren (3.3.37) bis (3.3.39) bestimmt werden. Nach Definition (1.3.59) gilt

$$[\widehat{L}_x, \widehat{L}_y] = -[\widehat{L}_y, \widehat{L}_x] = \widehat{L}_x \widehat{L}_y - \widehat{L}_y \widehat{L}_x \quad (\text{D.1})$$

und damit unter Benutzung von (3.3.37) bis (3.3.39)

$$[\widehat{L}_x, \widehat{L}_y] = \widehat{L}_x (\widehat{z}\widehat{p}_x - \widehat{x}\widehat{p}_z) - (\widehat{z}\widehat{p}_x - \widehat{x}\widehat{p}_z) \widehat{L}_x \quad (\text{D.2})$$

Für einen beliebigen Operator  $\widehat{A}$ , der eine Funktion der Impulsoperatoren  $\widehat{p}_i$  und der Ortsoperatoren  $\widehat{q}_i$  ist, können wir schreiben:

$$\widehat{p}_i \widehat{A}(\widehat{p}_i, \widehat{q}_i) \Psi = -i\hbar \frac{\partial}{\partial q_i} \widehat{A}(\widehat{p}_i, \widehat{q}_i) \Psi = -i\hbar \frac{\partial \widehat{A}}{\partial q_i} \Psi + \widehat{A}(\widehat{p}_i, \widehat{q}_i) (-i\hbar) \frac{\partial}{\partial q_i} \Psi . \quad (\text{D.3})$$

Mit der Definition des Kommutator folgt daraus

$$\frac{\partial \widehat{A}}{\partial q_i} = \frac{\partial \widehat{A}}{\partial \widehat{q}_i} = \frac{i}{\hbar} (\widehat{p}_i \widehat{A} - \widehat{A} \widehat{p}_i) = \frac{i}{\hbar} [\widehat{p}_i, \widehat{A}] . \quad (\text{D.4})$$

Analog gilt

$$\frac{\partial \widehat{A}}{\partial \widehat{p}_i} = \frac{i}{\hbar} (\widehat{A} \widehat{q}_i - \widehat{q}_i \widehat{A}) = \frac{i}{\hbar} [\widehat{A}, \widehat{q}_i] . \quad (\text{D.5})$$

Da  $\widehat{p}_x$  nicht von  $\widehat{z}$  und  $\widehat{L}_x$  weder von  $\widehat{x}$  noch von  $\widehat{p}_x$  abhängt, folgt mit (D.4) und (D.5)

$$\widehat{p}_x \widehat{z} - \widehat{z} \widehat{p}_x = 0 \quad \widehat{L}_x \widehat{p}_x - \widehat{p}_x \widehat{L}_x = 0 \quad \widehat{L}_x \widehat{x} - \widehat{x} \widehat{L}_x = 0 \quad (\text{D.6})$$

und damit für (D.2)

$$[\widehat{L}_x, \widehat{L}_y] = \widehat{p}_x (\widehat{L}_x \widehat{z} - \widehat{z} \widehat{L}_x) - x (\widehat{L}_x \widehat{p}_z - \widehat{p}_z \widehat{L}_x) \widehat{L}_x \quad (\text{D.7})$$

Weiter gewinnen wir durch Einsetzen von  $\widehat{L}_x$  in (D.4) und (D.5) die Beziehungen

$$\widehat{p}_z \widehat{L}_x - \widehat{L}_x \widehat{p}_z = i\hbar \widehat{p}_y \quad \widehat{L}_x \widehat{z} - \widehat{z} \widehat{L}_x = i\hbar \widehat{y}, \quad (\text{D.8})$$

womit (D.7) unter Benutzung von (3.3.37) bis (3.3.39) in

$$[\widehat{L}_x, \widehat{L}_y] = -i\hbar (\widehat{p}_x \widehat{y} - \widehat{x} \widehat{p}_y) = i\hbar \widehat{L}_z \quad (\text{D.9})$$

übergeht. Analog folgen die Beziehungen

$$[\widehat{L}_y, \widehat{L}_z] = i\hbar \widehat{L}_x \quad (\text{D.10})$$

$$[\widehat{L}_z, \widehat{L}_x] = i\hbar \widehat{L}_y. \quad (\text{D.11})$$

Wir wollen nun den Kommutator  $[\widehat{L}_z, \widehat{L}^2]$  berechnen. Mit der Beziehung  $\widehat{L}^2 = \widehat{L}_x^2 + \widehat{L}_y^2 + \widehat{L}_z^2$  gilt:

$$\begin{aligned} [\widehat{L}_z, \widehat{L}^2] &= [\widehat{L}_z, \widehat{L}_x^2] + [\widehat{L}_z, \widehat{L}_y^2] + [\widehat{L}_z, \widehat{L}_z^2] \\ &= [\widehat{L}_z, \widehat{L}_x] \widehat{L}_x + \widehat{L}_x [\widehat{L}_z, \widehat{L}_x] + [\widehat{L}_z, \widehat{L}_y] \widehat{L}_y + \widehat{L}_y [\widehat{L}_z, \widehat{L}_y] \\ &= i\hbar [\widehat{L}_y \widehat{L}_x + \widehat{L}_x \widehat{L}_y - \widehat{L}_x \widehat{L}_y - \widehat{L}_y \widehat{L}_x] \\ &= 0. \end{aligned} \quad (\text{D.12})$$

Analog erhalten wir

$$[\widehat{L}_x, \widehat{L}^2] = 0 \quad (\text{D.13})$$

$$[\widehat{L}_y, \widehat{L}^2] = 0. \quad (\text{D.14})$$

## E Effektives Potenzial beim Heliumatom

Das Potenzial  $\Phi(r_1)$  für das erste Elektron eines Heliumatoms ist durch die Abschirmung des zweiten Elektrons gegeben durch

$$\Phi(r_1) = -\frac{Ze}{4\pi\epsilon_0 r_1} + \frac{e}{4\pi\epsilon_0} \int_{\vartheta} \int_{\varphi} \int_{r_2} \frac{\Psi_2^* \Psi_2}{r_{12}} dV_2 . \quad (\text{E.1})$$

Zur Lösung des Integrals benutzen wir (siehe Abb. E3)

$$r_{12}^2 = (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)^2 = r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos \vartheta . \quad (\text{E.2})$$

Legen wir die  $z$ -Achse in Richtung von  $\mathbf{r}_1$ , so ist der Winkel  $\vartheta$  identisch mit dem Polarwinkel  $\vartheta_2$  des Vektors  $\mathbf{r}_2$  in Kugelkoordinaten. Für das Integral in (E.1) erhalten wir

$$\begin{aligned} \text{Int} &= \int_{\vartheta} \int_{\varphi} \int_{r_2} \frac{\Psi_2^* \Psi_2}{r_{12}} dV_2 \\ &= \int_0^{2\pi} d\varphi_2 \int_0^{\pi} \sin \vartheta_2 d\vartheta \int_0^{\infty} r_2^2 dr_2 \frac{\Psi_2^* \Psi_2}{r_{12}} \\ &= 2\pi \int_0^{\infty} \Psi_2^* \Psi_2 r_2^2 dr_2 \int_0^{\pi} \frac{\sin \vartheta_2 d\vartheta}{r_{12}} . \end{aligned} \quad (\text{E.3})$$

Innerhalb des zweiten Integrals sind  $r_1$  und  $r_2$  konstant und  $r_{12}$  ist eine eindeutige Funktion von  $\vartheta_2$ . Wir können somit mit Hilfe von (E.2) substituieren

$$2r_{12} dr_{12} = -2r_1 r_2 d \cos \vartheta_2 = 2r_1 r_2 \sin \vartheta_2 d\vartheta_2 , \quad (\text{E.4})$$

woraus

$$\frac{\sin \vartheta_2 d\vartheta_2}{r_{12}} = \frac{dr_{12}}{r_1 r_2} \quad (\text{E.5})$$

folgt. Weiterhin gilt

$$dV_2 = r_2^2 dr_2 \sin \vartheta d\vartheta d\varphi \quad \text{bzw.} \quad \frac{dV_2}{r_{12}} = r_2^2 dr_2 \frac{\sin \vartheta d\vartheta}{r_{12}} d\varphi, \quad (\text{E.6})$$

womit wir mit (E.5)

$$\frac{dV_2}{r_{12}} = \frac{r_2 dr_2 d\varphi dr_{12}}{r_1} \quad (\text{E.7})$$

erhalten. Wir sehen, dass wir bei der Integration das Integral über  $\sin \vartheta d\vartheta$  durch ein Integral über  $dr_{12}$  ersetzen können.

Für die Wellenfunktion des  $1s$ -Zustandes benutzen wir

$$\Psi_{1s} = \frac{Z^{3/2}}{\sqrt{\pi a_B^3}} \exp(-Zr_2/a_B) \quad (\text{E.8})$$

mit  $Z = 2$ . Setzen wir  $\Psi_{1s}$  in (E.1) ein, so erhalten wir für das Integral

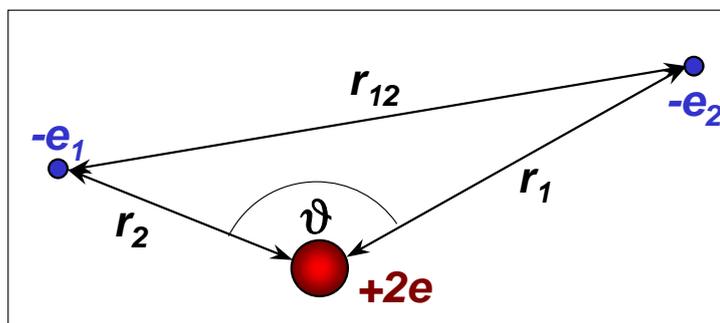


Abbildung E3: Zur Definition der Größen beim Heliumatom.

$$Int = \int \frac{|\Psi_{1s}|^2}{r_{12}} r_2^2 dr_2 \sin \vartheta d\vartheta d\varphi = \int \frac{|\Psi_{1s}|^2}{r_1} r_2 dr_2 dr_{12} d\varphi. \quad (\text{E.9})$$

Mit  $\int_0^{2\pi} d\varphi = 2\pi$  erhalten wir

$$Int = \frac{2Z^3}{a_B^3} \left[ \int_{r_2=0}^{r_1} \frac{\exp(-Z \cdot 2r_2/a_B) r_2}{r_1} dr_2 \int_{r_{12}=r_1-r_2}^{r_1+r_2} dr_{12} + \int_{r_2=r_1}^{\infty} \frac{\exp(-Z \cdot 2r_2/a_B) r_2}{r_1} dr_2 \int_{r_{12}=r_2-r_1}^{r_2+r_1} dr_{12} \right], \quad (\text{E.10})$$

da für die Integrationsgrenze  $\vartheta = 0$

$$r_{12} = \begin{cases} r_1 - r_2 & \text{für } r_2 < r_1 \\ r_2 - r_1 & \text{für } r_2 > r_1 \end{cases} \quad (\text{E.11})$$

gilt und für  $\vartheta = \pi$  die Beziehung  $r_{12} = r_2 + r_1$  folgt.

Ausführen der Integration über  $dr_{12}$  ergibt

$$Int = \frac{2Z^3}{a_B^3} \left[ \int_{r_2=0}^{r_1} \frac{\exp(-Z \cdot 2r_2/a_B) r_2}{r_1} 2r_2 dr_2 + \int_{r_2=r_1}^{\infty} \frac{\exp(-Z \cdot 2r_2/a_B) r_2}{r_1} 2r_1 dr_2 \right]. \quad (\text{E.12})$$

Die Integrale in (E.12) sind von der Form

$$\int x e^{ax} dx = e^{ax} \left( \frac{x}{a} - \frac{1}{a^2} \right) \quad \text{und} \quad (\text{E.13})$$

$$\int x^2 e^{ax} dx = e^{ax} \left( \frac{x^2}{a} - \frac{2x}{a^2} + \frac{2}{a^3} \right). \quad (\text{E.14})$$

Damit erhalten wir

$$\begin{aligned} \frac{4Z^3}{a_B^3} \int_0^{r_1} \frac{\exp(-Z \cdot 2r_2/a_B) r_2^2}{r_1} dr_2 &= \frac{4Z^3}{r_1 a_B^3} \exp(-2Zr_2/a_B) \left( -\frac{r_2^2 a_B}{2Z} - \frac{r_2 a_B^2}{2Z^2} - \frac{a_B^3}{4Z^3} \right) \Big|_0^{r_1} \\ &= \exp(-2Zr_2/a_B) \left( -\frac{2Z^2 r_1}{a_B^2} - \frac{2Z}{a_B} - \frac{1}{r_1} \right) + \frac{1}{r_1} \end{aligned} \quad (\text{E.15})$$

und

$$\begin{aligned} \frac{4Z^3}{a_B^3} \int_{r_1}^{\infty} \exp(-Z \cdot 2r_2/a_B) r_2 dr_2 &= \frac{4Z^3}{a_B^3} \exp(-2Zr_2/a_B) \left( -\frac{r_2 a_B}{2Z} - \frac{a_B^2}{4Z^2} \right) \Big|_{r_1}^{\infty} \\ &= -\exp(-2Zr_2/a_B) \left( -\frac{2Z^2 r_1}{a_B^2} - \frac{Z}{a_B} \right). \end{aligned} \quad (\text{E.16})$$

Durch Addition der beiden Summanden erhalten wir das gesamte Integral zu

$$Int = \frac{1}{r_1} - \left( \frac{1}{r_2} + \frac{Z}{a_B} \right) \exp\left(-\frac{2Zr_1}{a_B}\right) \quad (\text{E.17})$$

und schließlich für das mittlere Potenzial

$$\Phi(r_1) = -\frac{(Z-1)e}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{e}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{Z}{a_B} + \frac{1}{r_1} \right) \exp\left(-\frac{2Zr_1}{a_B}\right), \quad (\text{E.18})$$

wobei wir für Helium  $Z = 2$  setzen müssen.

### E.1 Korrigierte Ionisierungsenergie

Unter Vernachlässigung der Coulomb-Abstoßung der beiden Elektronen eines Helium-Atoms sind dies mit der Energie

$$E_B = -Z^2 E_H = -4 \cdot 13.6 \text{ eV} = -54.4 \text{ eV}$$

gebunden. Das heißt, die erste Ionisierungsenergie liegt bei 54.4 eV. Nehmen wir an, dass eine Elementarladung des Kerns durch das erste Elektron abgeschirmt wird, so ist die Ionisierungsenergie des zweiten Elektrons nur noch

$$E_{\text{Ion}} = -E_H = 13.6 \text{ eV}.$$

Die experimentell gemessene Ionisierungsenergie liegt mit 24.5 eV zwischen diesen Extremwerten.

Um die korrigierte Ionisierungsenergie des Heliumatoms zu bestimmen, müssen wir die potentielle Energie der Ladungsverteilung des zweiten Elektrons im Störpotenzial  $\Delta V$  bestimmen. Das Störpotenzial ergibt sich aus der Differenz zwischen dem oben berechneten mittleren Potenzial und dem Coulomb-Potenzial des nackten Heliumkerns:

$$\Delta V(r_1) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[ \frac{1}{r_1} - \left( \frac{Z}{a_B} + \frac{1}{r_1} \right) \exp\left(-\frac{2Zr_1}{a_B}\right) \right]. \quad (\text{E.19})$$

Die Korrektur der Bindungsenergie ergibt sich dann durch Integration zu

$$\begin{aligned}
\Delta E_B &= \int d^3r |\Psi(r)|^2 \Delta V(r) \\
&= 4\pi \int_0^\infty r^2 dr \frac{1}{\pi a_B^3} e^{-2Zr/a_B} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[ \frac{1}{r} - \left( \frac{1}{r} + \frac{Z}{a_B} \right) e^{-2Zr/a_B} \right] \\
&= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z^3}{a_B^3} \int_0^\infty dr \left( r e^{-2Zr/a_B} - r e^{-4Zr/a_B} - \frac{Z}{a_B} r^2 e^{-4Zr/a_B} \right) \\
&= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z^3}{a_B^3} \left[ e^{-2Zr/a_B} \left( -\frac{ra_B}{2Z} - \frac{a_B^2}{4Z^2} \right) - e^{-4Zr/a_B} \left( -\frac{ra_B}{4Z} - \frac{a_B^2}{16Z^2} \right) \right. \\
&\quad \left. - e^{-4Zr/a_B} \left( -\frac{r^2 a_B}{4Z} - \frac{ra_B^2}{8Z^2} - \frac{a_B^3}{32Z^3} \right) \right]_0^\infty \\
&= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z^3}{a_B^3} \left( \frac{a_B^2}{4Z^2} - \frac{a_B^2}{16Z^2} - \frac{a_B^2}{32Z^2} \right) \\
&= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z}{a_B} \left( 1 - \frac{1}{4} - \frac{1}{8} \right) \\
&= \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 a_B} \frac{5}{8} \\
&= 34.0 \text{ eV} .
\end{aligned} \tag{E.20}$$

Die korrigierte Bindungsenergie ist also

$$E_B = -4E_H + \Delta E = -54.4 \text{ eV} + 34.0 \text{ eV} = -20.4 \text{ eV}$$

und damit die korrigierte Ionisierungsenergie

$$E_{\text{Ion}} = -E_B = 20.4 \text{ eV} .$$

Dieser Wert ist in besserer Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert von 24.5 eV.

## F Potenzialkurve für das $\text{H}_2^+$ -Molekül

Zur Berechnung der Potenzialkurven (9.1.22) und (9.1.23) müssen wir das Überlappintegral

$$S_{AB} = \text{Re} \int \phi_A^*(\mathbf{r}_A) \phi_B(\mathbf{r}_B) d^3r \quad (\text{F.1})$$

und die Integrale

$$H_{AA} = H_{BB} = \int \phi_A^* \hat{H} \phi_A d^3r = \int \phi_B^* \hat{H} \phi_B d^3r \quad (\text{F.2})$$

$$H_{AB} = H_{BA} = \int \phi_A^* \hat{H} \phi_B d^3r = \int \phi_B^* \hat{H} \phi_A d^3r \quad (\text{F.3})$$

berechnen. Mit den  $1s$ -Wellenfunktionen des Wasserstoffatoms erhalten wir

$$S_{AB} = \text{Re} \int \phi_{1s}^*(\mathbf{r}_A) \phi_{1s}(\mathbf{r}_B) d^3r . \quad (\text{F.4})$$

Um das Überlappintegral zu berechnen, betrachten wir ein Integral der Form

$$I(R) = \int \frac{e^{-\alpha r_A} \cdot e^{-\beta r_B}}{r_A r_B} d^3r , \quad (\text{F.5})$$

deren allgemeine Lösung wir jetzt angeben wollen. Hierzu verwenden wir konfokale elliptische Koordinaten (vergleiche Abb. 9.4). Mit

$$r_A = \frac{R}{2}(\mu + \nu) \quad (\text{F.6})$$

$$r_B = \frac{R}{2}(\mu - \nu) \quad (\text{F.7})$$

$$d^3r = \frac{R^3}{8}(\mu^2 - \nu^2) d\mu d\nu d\varphi \quad (\text{F.8})$$

erhalten wir

$$\begin{aligned}
I(R) &= \int \frac{e^{-(\alpha r_A + \beta r_B)}}{r_A r_B} d^3 r \\
&= \int_1^\infty \int_{-1}^1 \int_0^{2\pi} \frac{e^{-\frac{R}{2}(\alpha+\beta)\mu} \cdot e^{-\frac{R}{2}(\alpha-\beta)v}}{\frac{R^2}{4}(\mu^2 - v^2)} \frac{R^3}{8}(\mu^2 - v^2) d\mu dv d\varphi \\
&= \frac{R}{2} \int_1^\infty e^{-a\mu} d\mu \int_{-1}^1 e^{-bv} dv \int_0^{2\pi} d\varphi, \tag{F.9}
\end{aligned}$$

wobei

$$a = \frac{R}{2}(\alpha + \beta) \quad b = \frac{R}{2}(\alpha - \beta). \tag{F.10}$$

Auswerten des Integrals (hierbei benutzen wir  $\int e^{ax} dx = \frac{1}{a}e^{ax}$ ) ergibt

$$\begin{aligned}
I(R) &= \frac{R}{2} \left[ -\frac{1}{a} e^{-a\mu} \right]_1^\infty \cdot \left[ -\frac{1}{b} e^{-bv} \right]_{-1}^1 \cdot 2\pi \\
&= \frac{\pi R}{ab} e^{-a} (e^b - e^{-b}) \\
&= \frac{4\pi}{R} \frac{1}{\alpha^2 - \beta^2} (e^{-\alpha R} - e^{-\beta R}). \tag{F.11}
\end{aligned}$$

Wegen

$$J(R) = \int \frac{e^{-\alpha r_A} \cdot e^{-\beta r_B}}{r_A} d^3 r = \frac{\partial}{\partial \beta} I(R) \tag{F.12}$$

$$K(R) = \int e^{-\alpha r_A} \cdot e^{-\beta r_B} d^3 r = \frac{\partial}{\partial \alpha} J(R) \tag{F.13}$$

können wir bei Kenntnis von  $I(R)$  auch die Integrale  $J(R)$  und  $K(R)$  einfach berechnen. Für den uns interessierenden Fall mit  $\alpha = \beta$  erhalten wir

$$I(R) = \frac{2\pi}{\alpha} e^{-\alpha R} \tag{F.14}$$

$$J(R) = \frac{\pi}{\alpha^2} (1 + \alpha R) e^{-\alpha R} \tag{F.15}$$

$$K(R) = \frac{\pi}{\alpha^3} \left( 1 + \alpha R + \frac{1}{3} \alpha^2 R^2 \right) e^{-\alpha R} \tag{F.16}$$

Mit  $\Psi_{1s} = \sqrt{\frac{1}{\pi a_B^3}} e^{-r/a_B}$  erhalten wir mit  $\alpha = 1/a_B$  für das Integral  $K(R)$  und damit für das Überlappintegral

$$\begin{aligned}
 S_{AB} &= \frac{1}{\pi a_B^3} \cdot K(R) \\
 &= \frac{1}{\pi a_B^3} \pi a_B^3 \left( 1 + \frac{R}{a_B} + \frac{1}{3} \frac{R^2}{a_B^2} \right) e^{-R/a_B} \\
 &= \left( 1 + \frac{R}{a_B} + \frac{1}{3} \frac{R^2}{a_B^2} \right) e^{-R/a_B} \\
 &= \left( 1 + \rho + \frac{1}{3} \rho^2 \right) e^{-\rho} \tag{F.17}
 \end{aligned}$$

mit  $\rho = R/a_B$ .

Wir müssen jetzt noch die Integrale  $H_{AA}$  und  $H_{AB}$  berechnen:

$$H_{AA} = \int \Psi_{1s}^*(\mathbf{r}_A) \hat{H} \Psi_{1s}(\mathbf{r}_B) d^3 r . \tag{F.18}$$

Mit dem Hamilton-Operator aus (9.1.5) erhalten wir

$$\begin{aligned}
 H_{AA} &= \int \Psi_{1s}^*(\mathbf{r}_A) \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_r^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_A} \right] \Psi_{1s}(\mathbf{r}_A) d^3 r \\
 &\quad - \int \Psi_{1s}^*(\mathbf{r}_A) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_A} \Psi_{1s}(\mathbf{r}_A) d^3 r + \int \Psi_{1s}^*(\mathbf{r}_A) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \Psi_{1s}(\mathbf{r}_A) d^3 r \\
 &= E_{1s} + C_1(R) + C_2(R) . \tag{F.19}
 \end{aligned}$$

Hierbei haben wir im letzten Schritt ausgenutzt, dass

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_r^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_A} \right] \Psi_{1s}(\mathbf{r}_A) = E_{1s} \Psi_{1s}(\mathbf{r}_A) . \tag{F.20}$$

Für das 2. und 3. Integral in (F.19) erhalten wir mit (F.15)

$$\begin{aligned}
 C_1 + C_2 &= -\frac{1}{\pi a_B^3} \int e^{-r_A/a_B} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_A} e^{-r_A/a_B} d^3 r + \frac{1}{\pi a_B^3} \int e^{-r_A/a_B} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} e^{-r_A/a_B} d^3 r \\
 &= H (1 + \rho) e^{-\rho} , \tag{F.21}
 \end{aligned}$$

wobei wir die charakteristische Energie  $H = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_B} = 2E_{1s} = -27.211 \text{ eV}$  eingeführt haben.

Für  $H_{AB}$  erhalten wir

$$\begin{aligned} H_{AB} &= \int \Psi_{1s}^*(\mathbf{r}_A) \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_r^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_A} \right] \Psi_{1s}(\mathbf{r}_B) d^3r \\ &\quad - \int \Psi_{1s}^*(\mathbf{r}_A) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_A} \Psi_{1s}(\mathbf{r}_B) d^3r + \int \Psi_{1s}^*(\mathbf{r}_A) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \Psi_{1s}(\mathbf{r}_B) d^3r \\ &= E_{1s} \cdot S_{AB} + D_1(R) + D_2(R) . \end{aligned} \quad (\text{F.22})$$

Für das 2. und 3. Integral in (F.22) erhalten wir

$$\begin{aligned} D_1 + D_2 &= \\ &= E_{1s} \left( 1 + \frac{1}{\rho} \right) S_{AB}(\rho) - (1 + \rho)e^{-\rho} . \end{aligned} \quad (\text{F.23})$$

Damit erhalten wir die Potenzialkurve

$$\begin{aligned} E^{s,a} &= \frac{H_{AA} \pm H_{AB}}{1 \pm S_{AB}} \\ &= \frac{E_{1s} + C_1 + C_2 \pm (E_{1s} S_{AB} + D_1 + D_2)}{1 \pm S_{AB}} \\ &= \frac{E_{1s}(1 \pm S_{AB})}{1 \pm S_{AB}} + \frac{C_1 + C_2 \pm (D_1 + D_2)}{1 \pm S_{AB}} \\ &= E_{1s} + \frac{C_1 + C_2 \pm (D_1 + D_2)}{1 \pm S_{AB}} \end{aligned} \quad (\text{F.24})$$

und durch Einsetzen der Ausdrücke für die verschiedenen Integrale schließlich

$$E^{s,a} = E_{1s} + H \frac{1}{\rho} \frac{(1 + \rho)^2 e^{-2\rho} \pm (1 - \frac{2}{3}\rho^2) e^{-\rho}}{1 \pm (1 + \rho + \frac{1}{3}\rho^2) e^{-\rho}} . \quad (\text{F.25})$$

## G Literatur

### Quantenphysik

1. **H. Haken, H. C. Wolf: Atom- und Quantenphysik**  
Springer Verlag Berlin (1996)
2. **F. Schwabl: Quantenmechanik**  
Springer Verlag Berlin (1993)
3. **S. Flügge: Lehrbuch der Theoretischen Physik, Bd. 4 Quantentheorie**  
Springer Verlag Berlin (1964)

### Atom- und Molekülphysik

1. **H. Haken, H. C. Wolf: Molekülphysik und Quantenchemie**  
Springer Verlag Berlin (1992)
2. **H. Haken, H. C. Wolf: Atom- und Quantenphysik**  
Springer Verlag Berlin (1996)
3. **G. M. Kalvius: Physik IV**  
Oldenbourg Verlag München, 5. Auflage (1999), ISBN 3-486-24055-2
4. **R. P. Feynman: Vorlesungen über Physik, Band III**  
Oldenbourg Verlag, München (1996).
5. **L. Bergmann, C. Schäfer: Lehrbuch der Experimentalphysik, Band IV, Aufbau der Materie**  
Walter de Gruyter, Berlin (1978), ISBN 3-11-012973-6
6. **H. Hänsel, W. Neumann: Physik – Atome, Atomkerne, Elementarteilchen**  
Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg (1995), ISBN 3-86025-313-1
7. **W. Demtröder: Experimentalphysik III – Atome, Moleküle und Festkörper**  
Springer Verlag, Berlin, Heidelberg (1995)
8. **M.V. Klein, T.E. Furtak: Optik**  
Springer Verlag, Berlin (1988)
9. **K. Bethge und G. Gruber: Physik der Atome und Moleküle**  
VCH Verlag Weinheim, 2. Auflage (1990)
10. **K. H. Hellwege: Einführung in die Physik der Atome,**  
Heidelberger Taschenbücher, Springer Verlag Berlin (1974)
11. **K. H. Hellwege: Einführung in die Physik der Moleküle,**  
Heidelberger Taschenbücher, Springer Verlag Berlin (1974)
12. **T. Mayer-Kuckuk: Atomphysik**  
Teubner Studienbücher, Teubner Verlag Stuttgart (1997)
13. **E. W. Schpolski: Atomphysik**  
19. Auflage, Wiley VCH, Weinheim (1993)
14. **G. Eder: Atomphysik**  
2. Auflage, BI Wissenschaftsverlag Mannheim (1989)

## **Statistik und Physik der Wärme**

1. **Ch. Kittel und H. Krömer: Physik der Wärme**  
Oldenbourg Verlag München (1999)
2. **W. Brenig: Statistische Theorie der Wärme**  
Springer Verlag Berlin, 4. Auflage (1996)
3. **E. Reif: Physikalische Statistik und Physik der Wärme**  
Walther de Gruyter, Berlin (1987)

## **Kernphysik**

1. **C. Berger: Teilchenphysik**  
Springer Verlag Berlin (1992)
2. **T. Mayer-Kuckuk: Physik der Atomkerne**  
Teubner Studienbücher, Teubner Verlag Stuttgart (1970)
3. **H. Frauenfelder und E. M. Heuley: Teilchen und Kerne**  
Oldenbourg Verlag München, 4. Auflage (1999)

## H SI-Einheiten

Das aus dem metrischen System weiterentwickelte Internationale Einheitensystem SI (*Système Internationale d'Unités*) enthält als die 7 Basiseinheiten *Meter* (m), *Kilogramm* (kg), *Sekunde* (s), *Ampère* (A), *Kelvin* (K), *Candela* (Cd) und *Mol* (mol). Hinzu kommen die beiden ergänzenden Einheiten *Radiant* und *Steradian*. Seit dem 01. 01. 1978 ist in der Bundesrepublik Deutschland die Verwendung des SI-Einheitensystems im amtlichen und geschäftlichen Verkehr gesetzlich vorgeschrieben.

Abgeleitete SI-Einheiten werden durch Multiplikation und Division aus den SI-Basiseinheiten, immer mit dem Faktor 1 (kohärent), gebildet.

Für viele abgeleitete SI-Einheiten wurden besondere Namen und Einheitenzeichen festgelegt, z.B. Newton (N) für die Einheit der Kraft und Volt (V) für die der elektrischen Spannung.

Das SI ist weltweit von der internationalen und nationalen Normung übernommen worden (z.B. ISO 1000, DIN 1301). In den EU-Mitgliedstaaten ist es die Grundlage für die Richtlinie über Einheiten im Messwesen (EU-Richtlinien 80/181 und 89/617).

Ausführliche Informationen zum SI Einheitensystem findet man bei der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt unter <http://www.ptb.de> oder dem National Institut of Standards unter <http://www.physics.nist.gov>.

### H.1 Geschichte des SI Systems

Bis kurz vorm Mars war noch alles in Ordnung. Doch dann passierte das Unglück: Statt eine stabile Umlaufbahn einzunehmen, kam der Mars Climate Orbiter dem roten Planeten zu nahe und verglühte in seiner Atmosphäre. Das war im September 1999. Sofort begann eine fieberhafte Suche nach der Ursache für den Fehler. Das Ergebnis war kaum zu glauben: Die beiden NASA-Kontrollzentren in Denver und Pasadena hatten mit unterschiedlichen Maßeinheiten gerechnet: das eine Team in Metern und Kilogramm, das andere in Foot und Pound über ein Jahrhundert, nachdem sich die USA und 16 andere Staaten darauf geeinigt hatten, künftig nur noch das metrische System zu verwenden und 40 Jahre, nachdem nahezu weltweit die (auf dem metrischen System beruhenden) SI-Einheiten eingeführt waren.

Ein peinlicher Vorfall und ein eindrucksvolles Beispiel dafür, wie wichtig es ist, dass alle Welt mit gleichem Maß misst. *Für alle Welt, für alle Völker* dieses Motto wurde zur Zeit der Französischen Revolution geprägt, als in Frankreich die neue Längeneinheit "Meter" entstand. Das neue Maß wurde zur Grundlage des internationalen metrischen, dezimalen Maßsystems, das ein großes Durcheinander bei den Maßeinheiten beendete. Über die Einhaltung und Weiterentwicklung des metrischen Systems wachen die Organe der Meterkonvention. Ihr ausführendes Organ, die Generalkonferenz für Maß und Gewicht, tagte zum ersten Mal im Jahr 1889. Sie genehmigte Prototype für das Meter und das Kilogramm und verteilte sie an die Mitgliedstaaten. Auf den folgenden Treffen ging es vor allem um ein Ziel: ein neues internationales Einheitensystem zu schaffen. 1948 verabschiedete die 9. Generalkonferenz für Maß und Gewicht einen Entwurf für ein solches Einheitensystem, das zunächst auf sechs Basiseinheiten beruhte. Alle anderen Einheiten sind mit diesen Basiseinheiten ausschließlich über Multiplikation und Division verbunden. Der große Vorteil dieses Systems: Sämtliche Umrechnungsfaktoren fielen weg.

Die 10. Generalkonferenz für Maß und Gewicht im Jahr 1954 nahm die sechs Basiseinheiten offiziell an: Länge (Meter), Masse (Kilogramm), Zeit (Sekunde), elektrische Stromstärke (Ampere), thermodynamische Temperatur (Kelvin) und Lichtstärke (Candela). Eine siebte Basiseinheit, die der Stoffmenge (Mol), kam erst 1973 dazu. Sie wird heute üblicherweise an sechster Stelle genannt. Diese Änderung der historisch gewachsenen Reihenfolge hat das Internationale Büro für Maß und Gewicht (Bureau International des Poids et Mesures, BIPM) veranlasst, um auszudrücken, dass die Entwicklung in der Optik möglicherweise zu einer Diskussion über die Candela als Basiseinheit führen wird.

Im Jahr 1960 bekam das neue System seinen Namen: *Système International d'Unités*, abgekürzt SI. Die 11. Generalkonferenz für Maß und Gewicht im Jahr 1960 vereinbarte, dass diese Abkürzung in allen Sprachen zu verwenden ist, und verabschiedete Vorsätze zur Bezeichnung der dezimalen Vielfache und Teile von Einheiten. In Deutschland wurde das neue System mit dem Gesetz über Einheiten im Messwesen (Einheitengesetz) vom 2. Juli 1969 und der Ausführungsverordnung zu dem Gesetz vom 5. Juli 1970 eingeführt. Seit dem 1. Januar 1978 sind die alten Einheiten in Deutschland verboten.

## H.2 Die SI Basiseinheiten

Größe	Abkürzung	Name der Einheit	Symbol	Definition
Länge	$l$	Meter	m	Das Meter ist die Länge der Strecke, die Licht im Vakuum während der Dauer von $(1/299\,792\,458)$ Sekunden durchläuft.
Masse	$m$	Kilogramm	kg	Das Kilogramm ist die Einheit der Masse; es ist gleich der Masse des Internationalen Kilogrammprototyps (Ur-Kilogramm, 1889).
Zeit	$t$	Sekunde	s	Die Sekunde ist das $9\,192\,631\,770$ fache der Periodendauer der dem Übergang zwischen den beiden Hyperfeinstruktur-niveaus des Grundzustandes von Atomen des Nuklids $^{133}\text{Cs}$ entsprechenden Strahlung.
elektrische Stromstärke	$I$	Ampère	A	Das Ampere ist die Stärke eines konstanten elektrischen Stromes, der, durch zwei parallele, geradlinige, unendlich lange und im Vakuum im Abstand von einem Meter voneinander angeordnete Leiter von vernachlässigbar kleinem, kreisförmigem Querschnitt fließend, zwischen diesen Leitern je einem Meter Leiterlänge die Kraft $2 \times 10^{-7}$ Newton hervorrufen würde.
Temperatur	$T$	Kelvin	K	Das Kelvin, die Einheit der thermodynamischen Temperatur, ist der $273.16$ -te Teil der thermodynamischen Temperatur des Tripelpunktes des Wassers.
Lichtstärke	$J$	Candela	cd	Die Candela ist die Lichtstärke in einer bestimmten Richtung einer Strahlungsquelle, die monochromatische Strahlung der Frequenz $540 \times 10^{12}$ Hertz aussendet und deren Strahlstärke in dieser Richtung $(1/683)$ Watt durch Steradian beträgt.
Stoffmenge	$n$	Mol	mol	Das Mol ist die Stoffmenge eines Systems, das aus ebensoviel Einzelteilchen besteht, wie Atome in $0,012$ Kilogramm des Kohlenstoffnuklids $^{12}\text{C}$ enthalten sind. Bei Benutzung des Mol müssen die Einzelteilchen spezifiziert sein und können Atome, Moleküle, Ionen, Elektronen sowie andere Teilchen oder Gruppen solcher Teilchen genau angegebener Zusammensetzung sein.

**ergänzende SI Einheiten:**

*Fortsetzung auf nächster Seite*

*Fortsetzung von letzter Seite*

Größe	Abkürzung	Name der Einheit	Symbol	Definition
ebener Winkel	$\vartheta$	Radian	rad	
Raumwinkel	$\Omega$	Steradian	sr	

### H.3 Einige von den SI Einheiten abgeleitete Einheiten

Größe	Abkürzung	Name der Einheit	Symbol	SI-Einheit
Frequenz	$\nu$	Hertz	Hz	$s^{-1}$
Kreisfrequenz	$\omega$	Radian/Sekunde		$s^{-1}$
Geschwindigkeit	$v$	Meter/Sekunde		$ms^{-1}$
Beschleunigung	$a$	Meter/Sekunde <sup>2</sup>		$ms^{-2}$
Winkelgeschwindigkeit	$\omega$	Radian/Sekunde		$s^{-1}$
Winkelbeschleunigung	$\alpha$	Radian/Sekunde <sup>2</sup>		$s^{-2}$
Kraft	$F$	Newton	N	
Energie	$E$	Joule	J	$m^2kgs^{-2}$
Leistung	$P$	Watt	W	$m^2kgs^{-3}$
Druck	$p$	Pascal	Pa	$kgm^{-1}s^{-2}$
Ladung	$Q$	Coulomb	C	As
Spannung (Potenzial)	$U$	Volt	V	$m^2kgs^{-3}A^{-1}$
elektrische Feldstärke	$E$	Volt/Meter	V/m	$mkgs^{-3}A^{-1}$
elektrische Polarisierung	$P$	Coulomb/Meter	C/m	$Asm^{-1}$
elektrische Flussdichte	$D$	Coulomb/Meter <sup>2</sup>	$C/m^2$	$Asm^{-2}$
elektrischer Widerstand	$R$	Ohm	$\Omega$	$m^2kgs^{-3}A^{-2}$
elektrische Leitfähigkeit	$\sigma$	Siemens/Meter	S/m	$m^{-3}kg^{-1}s^3A^2$
magnetische Flussdichte	$B$	Tesla	$T=Vs/m^2$	$kg^{-2}A^{-1}$
magnetische Feldstärke	$H$	Ampère/Meter		A/m
magnetischer Fluss	$\Phi$	Weber	$Wb=Vs/m^2$	$m^2kgs^{-2}A^{-1}$
Selbstinduktion	$L$	Henry	$H=Vs/Am^2$	$m^2kgs^{-2}A^{-2}$
Wärmekapazität	$C$	Joule/Kelvin	J/K	$m^2kgs^{-2}K^{-1}$
Entropie	$S$	Joule/Kelvin	J/K	$m^2kgs^{-2}K^{-1}$

*Fortsetzung auf nächster Seite*

---

*Fortsetzung von letzter Seite*

---

<b>Größe</b>	<b>Abkürzung</b>	<b>Name der Einheit</b>	<b>Symbol</b>	<b>SI-Einheit</b>
Enthalpie	$J$	Joule	J	$\text{m}^2\text{kgs}^{-2}$
Wärmeleitfähigkeit	$\lambda$	Watt/Meter Kelvin	W/m K	$\text{mkgs}^{-3}\text{K}^{-1}$

---

#### H.4 Vorsätze

Faktor	Bezeichnung	Abkürzung
$10^{18}$	Exa	E
$10^{15}$	Peta	P
$10^{12}$	Tera	T
$10^9$	Giga	G
$10^6$	Mega	M
$10^3$	Kilo	k
$10^2$	Hekto	h
$10^1$	Deka	da
$10^{-1}$	Dezi	d
$10^{-2}$	Zenti	c
$10^{-3}$	Milli	m
$10^{-6}$	Mikro	$\mu$
$10^{-9}$	Nano	n
$10^{-12}$	Pico	p
$10^{-15}$	Femto	f
$10^{-18}$	Atto	a

## H.5 Abgeleitete Einheiten und Umrechnungsfaktoren

In der Bundesrepublik Deutschland ist das Gesetz über Einheiten im Messwesen die Rechtsgrundlage für die Angabe physikalischer Größen in gesetzlichen Einheiten. Es verpflichtet zu ihrer Verwendung im geschäftlichen und amtlichen Verkehr. Die gesetzlichen Einheiten sind in den folgenden Tabellen farbig hinterlegt. Die Ausführungsverordnung zum Gesetz über Einheiten im Messwesen (Einheitenverordnung) verweist auf die Norm DIN 1301.

### Länge, Fläche, Volumen

Einheit	Abkürzung	Umrechnung
Ångström	Å	$1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$
Astronomische Einheit	AE	$1 \text{ AE} = 1.4960 \times 10^{11} \text{ m}$
Fermi	fm	$1 \text{ fm} = 10^{-15} \text{ m}$
inch	inch	$1 \text{ inch} = 0.254 \text{ m}$
foot	ft	$1 \text{ ft} = 0.3038 \text{ m}$
yard	yd	$1 \text{ yard} = 0.9144 \text{ m}$
mile	mile	$1 \text{ mile} = 1609 \text{ m}$
Lichtjahr	Lj	$1 \text{ Lj} = 9.46 \times 10^{15} \text{ m}$
Parsekunde	pc	$1 \text{ pc} = 30.857 \times 10^{15} \text{ m}$
Ar	a	$1 \text{ a} = 100 \text{ m}^2$
Hektar	ha	$1 \text{ ha} = 10^4 \text{ m}^2$
barn	b	$1 \text{ b} = 10^{-28} \text{ m}^2$
Liter	l	$1 \text{ l} = 10^{-3} \text{ m}^3$
gallon	gal (US)	$1 \text{ gal} = 3.7851 \times 10^{-3} \text{ m}^3$
barrel	bbl	$1 \text{ bbl} = 158.988 \times 10^{-3} \text{ m}^3$

### Masse

Einheit	Abkürzung	Umrechnung
Atomare Masseneinheit	u	$1 \text{ u} = 1.660\,565\,5 \times 10^{-27} \text{ kg}$
Tonne	t	$1 \text{ t} = 1000 \text{ kg}$
metrisches Karat		$1 \text{ Karat} = 2 \times 10^{-4} \text{ kg}$
pound	lb	$1 \text{ lb} = 0.4536 \text{ kg}$
ounce	oz	$1 \text{ oz} = 1/16 \text{ lb} = 0.02835 \text{ kg}$

## Zeit, Frequenz

Einheit	Abkürzung	Umrechnung
Tag	d	1 d = 86400 s
Stunde	h	1 h = 3600 s
Minute	min	1 min = 60 s
Jahr (tropisches)	a	1 a = 365.24 d = $3.156 \times 10^7$ s
Hertz	Hz	1 Hz = $1 \text{ s}^{-1}$

## Temperatur

Einheit	Abkürzung	Umrechnung
Grad Celsius	°C	$T(^{\circ}\text{C}) = T(\text{K}) - 273.15(\text{K})$
Grad Fahrenheit	°F	$T(^{\circ}\text{F}) = \frac{9}{5} T(^{\circ}\text{C}) + 32$

## Winkel

Einheit	Abkürzung	Umrechnung
Radian	rad	1 rad = 1 m/m
Grad	°	$1^{\circ} = (2\pi/360) \text{ rad} = 1.745 \times 10^{-2} \text{ rad}$
Winkelminute	'	$1' = 2.91 \times 10^{-4} \text{ rad}$
Winkelsekunde	"	$1'' = 4.85 \times 10^{-6} \text{ rad}$
Neugrad	gon	$1 \text{ gon} = 2\pi/400 \text{ rad}$

## Kraft, Druck, Viskosität

Einheit	Abkürzung	Umrechnung
Newton	N	$1 \text{ N} = 1 \text{ kgm/s}^2$
Dyn	dyn	$1 \text{ dyn} = 10^{-5} \text{ N} = 1 \text{ gcm/s}^2$
Kilopond	kp	$1 \text{ kp} = 1 \text{ kg} \cdot g = 9.8067 \text{ N}$
Pascal	Pa	$1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2 = 1 \text{ kg/ms}^2$
Bar	bar	$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
Atmosphäre (physikalisch)	atm	$1 \text{ atm} = 101\,325 \text{ Pa}$
Atmosphäre (technisch)	at	$1 \text{ at} = 98\,066 \text{ Pa}$
Torr, mmHg	Torr	$1 \text{ Torr} = 1 \text{ mmHg} = 133.322 \text{ Pa}$
Poise	P	$1 \text{ P} = 0.1 \text{ Pas}$
psi	lb/in <sup>2</sup>	$1 \text{ psi} = 6895.0 \text{ Pas}$

## Energie, Leistung, Wärmemenge

Einheit	Abkürzung	Umrechnung
Joule	J	$1 \text{ J} = 1 \text{ Nm} = 1 \text{ kgm}^2/\text{s}^2$
Kilowattstunde	kWh	$1 \text{ kWh} = 3.6 \times 10^6 \text{ J} = 860 \text{ kcal}$
Kalorie	cal	$1 \text{ cal} = 4.187 \text{ J}$
Erg	erg	$1 \text{ erg} = 1 \text{ gcm}^2/\text{s}^2 = 10^{-7} \text{ kgm}^2/\text{s}^2 = 10^{-7} \text{ J}$
Elektronenvolt	eV	$1 \text{ eV} = 1.6022 \times 10^{-19} \text{ J}$ $1 \text{ eV}$ entspricht $11\,604 \text{ K}$ ( $E = k_B T$ ) $1 \text{ eV}$ entspricht $2.4180 \times 10^{14} \text{ Hz}$ ( $E = h\nu$ )
Watt	W	$1 \text{ W} = 1 \text{ J/s} = 1 \text{ kgm}^2/\text{s}^3$
Pferdestärke	PS	$1 \text{ PS} = 735.6 \text{ W}$

## Elektromagnetische Einheiten

Einheit	Abkürzung	Umrechnung
Coulomb	C	$1\text{ C} = 1\text{ A s}$
Volt	V	$1\text{ V} = 1\text{ J/A s} = 1\text{ kg m}^2/\text{A s}^3$
Farad	F	$1\text{ F} = 1\text{ C/V} = 1\text{ A}^2\text{ s}^4/\text{kg m}^2$
Ohm	$\Omega$	$1\Omega = 1\text{ V/A} = 1\text{ kg m}^2/\text{A}^2\text{ s}^3$
Siemens	S	$1\text{ S} = 1/\Omega$
Tesla	T	$1\text{ T} = 1\text{ Vs/m}^2 = 1\text{ kg/A s}^2$
Gauß	G	$1\text{ G} = 10^{-4}\text{ T}$
Oersted	Oe	$1\text{ Oe} = (10^3/4\pi)\text{ A/m}$ , entspricht $1\text{ G}$ ( $\mathbf{B} = \mu_0\mathbf{H}$ )
Henry	H	$1\text{ H} = 1\text{ Vs/A} = 1\text{ m}^2\text{ kg/A}^2\text{ s}^2$
Weber	Wb	$1\text{ Wb} = 1\text{ Vs} = 1\text{ m}^2\text{ kg/A s}^2$
Maxwell	M	$1\text{ M} = 10^{-8}\text{ Wb}$

## I Physikalische Konstanten

Fundamentalkonstanten treten im Netz der physikalischen Theorien als quantitative Verknüpfungspunkte dieser Theorien auf. So ist beispielsweise die Theorie der Hohlraumstrahlung über die Planck-Konstante  $h$  mit der Quantentheorie sowie über die Vakuum-Lichtgeschwindigkeit mit der Elektrodynamik und über die Boltzmann-Konstante  $k$  mit der Statistischen Mechanik verknüpft. Die Konstanten werden durch die Theorien nicht festgelegt, sie sind vielmehr experimentell so genau wie überhaupt nur möglich zu ermitteln. Denn die quantitativen Aussagen der Theorien können nur so genau sein, wie die Konstanten bekannt sind. Die möglichst genaue Kenntnis der Fundamentalkonstanten setzt aber eine möglichst genaue experimentelle Darstellung der im Internationalen Einheitensystem (SI) definierten physikalischen Einheiten voraus. Dieser Sachverhalt bindet die Ermittlung der Werte der Fundamentalkonstanten eng an die Metrologie, die Wissenschaft vom genauen Messen, deren vornehmste und wichtigste Aufgabe die bestmögliche experimentelle Realisierung der definierten Einheiten ist.

Umgekehrt aber sind die Fundamentalkonstanten deshalb von besonderem Interesse für die Metrologie, weil sie selbst als ideale Einheiten dienen oder die ideale Basis für Einheiten bilden können. Schon heute werden sie zur Darstellung der SI-Einheiten herangezogen. Experimente zur Bestimmung einer Fundamentalkonstanten werden häufig direkt an metrologischen Instituten wie der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt oder zumindest in enger Zusammenarbeit mit solchen Instituten ausgeführt.

Im Jahre 1999 hat die Task Group on Fundamental Constants des *Committee on Data for Science and Technology* (CODATA) des International Council of Scientific Unions (ICSU) einen neuen Satz von Fundamentalkonstanten erstellt und ihn zur einheitlichen Verwendung in Wissenschaft und Technik empfohlen. Dessen Werte sind das Ergebnis einer multivariaten Ausgleichsrechnung und beruhen auf Daten, die bis zum 31. Dezember 1998 publiziert vorlagen. Es ist geplant, zukünftig regelmäßig alle vier Jahre eine neue Ausgleichsrechnung unter Hinzuziehung neuer Daten vorzunehmen.

Eine Auswahl der wichtigsten Fundamentalkonstanten sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst. Quelle: Peter J. Mohr und Barry N. Taylor, *CODATA Recommended Values of the Fundamental Physical Constants 1998*, *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **28**, No. 6, (1999) und *Reviews of Modern Physics* **72**, No. 2, (2000).

Physikalische Konstante	Symbol	Wert	Einheit	rel. Fehler
<b>universelle Konstanten</b>				
Lichtgeschwindigkeit	$c$	299 792 458	m/s	exakt
Plancksche Konstante	$h$	$6.626\,068\,76(52) \times 10^{-34}$	Js	$7.8 \times 10^{-8}$
$h/2\pi$	$\hbar$	$1.054\,571\,596(82) \times 10^{-34}$	Js	$7.8 \times 10^{-8}$
		$6.582\,118\,89(26) \times 10^{-16}$	eVs	$3.9 \times 10^{-8}$
Gravitationskonstante	$G$	$6.673(10) \times 10^{-11}$	$\text{m}^3/\text{kg s}^2$	
Induktionskonstante, magnetische Feldkonstante	$\mu_0$	$4\pi \times 10^{-7}$	$\text{N/A}^2$	exakt
Influenzkonstante, elektrische Feldkonstante, $1/\mu_0 c^2$	$\epsilon_0$	$8.854\,187\,817 \dots \times 10^{-12}$	F/m	exakt

Fortsetzung auf nächster Seite

---

*Fortsetzung von letzter Seite*


---

Physikalische Konstante	Symbol	Wert	Einheit	rel. Fehler	
	$1/4\pi\epsilon_0$	$8.987\,551\dots\times 10^9$	$\text{Nm}^2/\text{C}^2$	exakt	
Vakuumimpedanz $1/\mu_0 c^2$	$Z_0$	$376.730\,313\,461\dots$	$\Omega$	exakt	
Planck-Masse $\sqrt{\hbar c/G}$	$m_P$	$2.1767(16)\times 10^{-8}$	kg	$7.5\times 10^{-4}$	
<b>elektromagnetische Konstanten</b>					
Elementarladung	$e$	$1.602\,176\,462(63)\times 10^{-19}$	C	$3.9\times 10^{-8}$	
Magnetisches Flussquant $h/2e$	$\Phi_0$	$2.067\,833\,636(81)\times 10^{-15}$	Vs	$3.9\times 10^{-8}$	
von Klitzing Konstante $h/e^2$	$R_K$	$25\,812.807\,572(95)$	$\Omega$	$3.7\times 10^{-9}$	
Leitfähigkeitsquant $2e^2/h$	$G_0$	$7.748\,091\,696(28)\times 10^{-5}$	S	$3.7\times 10^{-9}$	
Josephson-Konstante $2e/h$	$K_J$	$483\,597.898(19)$	Hz/V	$3.9\times 10^{-8}$	
Bohrsches Magneton $e\hbar/2m_e$	$\mu_B$	$9.274\,008\,99(37)\times 10^{-24}$	J/T	$4.0\times 10^{-8}$	
		$5.788\,381\,749(43)\times 10^{-5}$	eV/T	$7.3\times 10^{-9}$	
		$1.399\,624\,624(56)\times 10^{10}$	Hz/T	$4.0\times 10^{-8}$	
Kernmagneton	$\mu_K$	$5.050\,783\,17(20)\times 10^{-27}$	J/T	$4.0\times 10^{-8}$	
		$3.152\,451\,238(24)\times 10^{-8}$	eV/T	$7.6\times 10^{-9}$	
		$7.622\,593\,96(31)\times 10^6$	Hz/T	$4.0\times 10^{-8}$	
<b>atomare und nukleare Konstanten</b>					
Feinstrukturkonstante $e^2/4\pi\epsilon_0\hbar c$	$\alpha$	$7.297\,352\,533(27)\times 10^{-3}$		$3.7\times 10^{-9}$	
	$1/\alpha$	$137.036\,999\,76(83)$		$3.7\times 10^{-9}$	
Ruhemasse des Elektrons	$m_e$	$9.109\,381\,88(72)\times 10^{-31}$	kg	$7.9\times 10^{-8}$	
		$5.485\,799\,110(12)\times 10^{-4}$	u	$2.1\times 10^{-9}$	
Ruheenergie des Elektrons	$m_e c^2$	$5.109\,989\,02(21)\times 10^5$	eV	$4.0\times 10^{-8}$	
Ruhemasse des Protons	$m_p$	$1.672\,621\,58(13)\times 10^{-27}$	kg	$7.9\times 10^{-8}$	
		$1.007\,276\,466\,88(13)$	u	$1.3\times 10^{-10}$	
Ruheenergie des Protons	$m_p c^2$	$9.382\,719\,98(38)\times 10^8$	eV	$4.0\times 10^{-8}$	
Ruhemasse des Neutrons	$m_n$	$1.674\,927\,16(13)\times 10^{-27}$	kg	$7.9\times 10^{-8}$	
		$1.008\,664\,915\,78(55)$	u	$5.4\times 10^{-10}$	
Ruheenergie des Neutrons	$m_n c^2$	$9.395\,653\,30(38)\times 10^8$	eV	$4.0\times 10^{-8}$	
Magnetisches Moment des Elektrons	$\mu_e$	$9.284\,763\,62(37)\times 10^{-24}$	J/T	$4.0\times 10^{-8}$	
		$\mu_e/\mu_B$	$1.001\,159\,652\,1869(41)$		$4.1\times 10^{-12}$
Magnetisches Moment des Protons	$\mu_p$	$1.410\,606\,633(58)\times 10^{-26}$	J/T	$4.1\times 10^{-8}$	
		$\mu_p/\mu_B$	$1.521\,032\,203(15)$		$1.0\times 10^{-8}$
		$\mu_p/\mu_N$	$2.792\,847\,337(29)$		$1.0\times 10^{-8}$

---

*Fortsetzung auf nächster Seite*


---

---

*Fortsetzung von letzter Seite*


---

Physikalische Konstante	Symbol	Wert	Einheit	rel. Fehler
Massenverhältnis Proton/Elektron	$m_p/m_e$	1836.152 6675(39)		$2.1 \times 10^{-9}$
spezifische Ladung des Elektrons	$e/m_e$	$1.758\,820\,174(71) \times 10^{11}$	C/kg	$4.0 \times 10^{-8}$
Rydberg-Konstante	$R_\infty$	10 973 731.568 549(83)	1/m	$7.6 \times 10^{-12}$
		$2.179\,871\,90(17) \times 10^{-18}$	J	$7.8 \times 10^{-8}$
		13.605 691 72(53)	eV	$3.9 \times 10^{-8}$
Bohrscher Radius $\alpha/4\pi R_\infty = 4\pi\epsilon_0\hbar^2/m_e e^2$	$a_B$	$5.291\,772\,083(19) \times 10^{-11}$	m	$3.7 \times 10^{-9}$
Klassischer Elektronenradius $\alpha^2 a_B$	$r_e$	$2.817\,940\,285(31) \times 10^{-15}$	m	$1.1 \times 10^{-8}$
Compton Wellenlänge des Elektrons $h/m_e c$	$\lambda_C$	$2.426\,310\,215(18) \times 10^{-12}$	m	$7.3 \times 10^{-9}$
<b>physikalisch-chemische Konstanten</b>				
Loschmidtsche Zahl, Avogadro Konstante	$N_A$	$6.022\,141\,99(47) \times 10^{23}$	1/mol	$7.9 \times 10^{-8}$
Atomare Masseneinheit $\frac{1}{12} m(^{12}\text{C})$	$u$	$1.660\,538\,73(13) \times 10^{-27}$	kg	$7.9 \times 10^{-8}$
Faradaysche Konstante $N_A e$	$F$	96 485.3415(39)	C/mol	$4.0 \times 10^{-8}$
Gaskonstante	$R$	8.314 472(15)	J/mol K	$1.7 \times 10^{-6}$
Boltzmann-Konstante	$k_B$	$1.380\,6503(24) \times 10^{-23}$	J/K	$1.7 \times 10^{-6}$
Molvolumen eines idealen Gases $RT/p$ (bei $T = 273.15$ K, $p = 101\,325$ Pa)	$V_m$	$22.413\,996(39) \times 10^3$	m <sup>3</sup> /mol	$1.7 \times 10^{-6}$
Tripelpunkt des Wassers	$T_t$	273.15	K	
	$T_0$	272.16	K	
		0	°C	
Stefan-Boltzmannsche Strahlungskonstante $(\pi^2/60)k_B^4/\hbar^3 c^2$	$\sigma$	$5.670\,400(40) \times 10^{-8}$	W/m <sup>2</sup> K <sup>4</sup>	$7.0 \times 10^{-6}$
Wiensche Verschiebungskonstante $b = \lambda_{\max} T$	$b$	$2.897\,7686(51) \times 10^{-3}$	m K	$1.7 \times 10^{-6}$
<b>fundamentale physikalische Konstanten – angenommene Werte</b>				
Normaldruck	$p_0$	101 325	Pa	exakt
Standard Fallbeschleunigung	$g$	9.806 65	m/s <sup>2</sup>	exakt
konventioneller Wert der Josephson-Konstante	$K_{J-90}$	483 597.9	Hz/V	exakt

---

*Fortsetzung auf nächster Seite*


---

---

*Fortsetzung von letzter Seite*

---

<b>Physikalische Konstante</b>	<b>Symbol</b>	<b>Wert</b>	<b>Einheit</b>	<b>rel. Fehler</b>
konventioneller Wert der von Klitzing-Konstante	$R_{K-90}$	25 812.807	$\Omega$	exakt

---

---