

Die Quantenmechanik stellt uns die Werkzeuge für das quantitative Verständnis der Atome und Moleküle zur Verfügung. Die Leser sollten zumindest mit ihren Grundzügen vertraut sein. Hier wiederholen wir die wichtigsten Begriffe und Methoden, sodass wir in den folgenden Kapiteln direkt damit arbeiten können.

Überblick

Dem bereits mit der Quantenmechanik Vertrauten soll dieses Kapitel eine kurze Wiederholung bieten, die er rasch überfliegen und bei Gelegenheit wieder aufgreifen kann. Wer Quantenmechanik bislang aber eher als mathematische Pflichtübung verstanden hat, der wird das Kapitel vielleicht mit Gewinn lesen und sich so dem unverzichtbaren Instrumentarium nähern, ohne allzu große formale Hürden überwinden zu müssen. In den Abschn. 2.1–2.3 stellen wir ein Minimum an Formalismus zusammen. Abschnitt 2.4 behandelt Teilchen im Kastenpotenzial und als konkretes Beispiel das freie Elektronengas, ein erstes, elementares Modell, das man kennen muss. Abschnitt 2.5 fasst die in allen folgenden Kapiteln gebrauchten Grundlagen für die Behandlung von Bahndrehimpulsen zusammen, Abschn. 2.5.4 ergänzt dies für den Spin. Abschnitt 2.6 ist eine Art ‚Schnellkurs‘ zur nichtrelativistischen Behandlung des H-Atoms, den man für das Verständnis aller folgenden Kapitel ebenfalls verinnerlichen sollte. Auf formale Ableitungen wird dabei zugunsten anschaulicher Modelle und Bilder verzichtet. Abschnitt 2.7 bietet einen ersten, elementaren Zugang zur Wechselwirkung der Atomelektronen mit einem externen Feld, der in Kap. 8 zu vertiefen sein wird. Schließlich macht Abschn. 2.8, aufbauend auf Abschn. 2.4.3, einen kleinen Abstecher in das Grenzgebiet zur Festkörperphysik. Natürlich ersetzt diese Einführung in die Quantenmechanik nicht deren gründliches Studium, sollte aber den Einstieg erleichtern.

2.1 Materiewellen

2.1.1 Grenzen der klassischen Theorie

Das klassische Bild einer wohldefinierten Trajektorie mit definierten $x(t)$ und $p(t)$ verliert in der Quantenmechanik seine Gültigkeit, wie im Phasendiagramm Abb. 2.1 skizziert.

Ort und Impuls sind nicht gleichzeitig messbar und können nur mit einer Genauigkeit im Rahmen der Unschärferelation $\Delta p_i \Delta x_i \geq h/2\pi$ bzw. $\Delta W \Delta t \geq h/2\pi$ bestimmt werden (siehe Abschn. 1.8.3). Die Quantenmechanik macht lediglich Aussagen über die Wahrscheinlichkeitsamplitude $\Psi(\mathbf{r}, t)$, die ein sog. *Wellenpaket* definiert. *Man findet ein Teilchen am Ort \mathbf{r} zur Zeit t mit der Wahrscheinlichkeit*

$$w(\mathbf{r}, t) = |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2. \quad (2.1)$$

Dies ist die Kernhypothese der statistischen Deutung der Quantenmechanik, wie sie von Max BORN (1927) in den frühen Tagen der Quantenmechanik formuliert wurde, und wofür er 1954 den NOBEL-Preis erhielt. Verfolgt man die quantenmechanische Entwicklung eines zur Zeit $t = 0$ durch $\Delta p_i(0) \Delta x_i(0)$ bestimmten Wellenpaketes, so ergibt sich für größere Zeiten t stets $\Delta p_i(t) \Delta x_i(t) > \Delta p_i(0) \Delta x_i(0)$. Das Wellenpaket läuft also auseinander, wie in Abb. 2.1 angedeutet.

2.1.2 Wahrscheinlichkeitsamplitude in der Optik

Am Beispiel von Photonen beim Doppelspaltexperiment kann man den Begriff der Wahrscheinlichkeitsamplitude einfach veranschaulichen. Die Wahrscheinlichkeit, ein Photon am Ort \mathbf{r} zum Zeitpunkt t zu finden, ist proportional zur Intensität $I(\mathbf{r}, t)$ des Lichtes, und jene ist proportional zum Betragsquadrat der Feldamplitude. Betrachten wir davon nur eine Polarisationskomponente, sagen wir E_x , so können wir deren Ortsabhängigkeit auch als

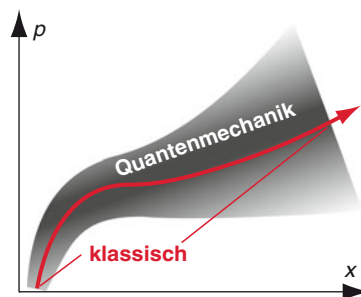


Abb. 2.1 Klassische Trajektorie (online rot) und quantenmechanische Wahrscheinlichkeit (grau schattiert) im Phasenraum. Beachte: auch am Anfang der quantenmechanischen ‚Trajektorie‘ sind Ort und Impuls nicht genau bestimmt – entsprechend der Unschärferelation

$$I(\mathbf{r}) \propto |E_x(\mathbf{r})|^2 = |\psi(\mathbf{r})|^2 = w(\mathbf{r})$$

schreiben. Die letzten beiden Schritte der Gleichung sollen uns das Eingewöhnen in die Terminologie der Quantenmechanik erleichtern: Wir nennen die Größe $\psi(\mathbf{r})$ nun eine ortsabhängige *Wahrscheinlichkeitsamplitude* (die im Falle des Lichts einfach durch die Feldkomponente E_x repräsentiert wird). Man bestimmt sie nach den Gesetzen der Optik durch Lösung der entsprechenden *Wellengleichung*

$$\Delta\psi(\mathbf{r}) + k^2\psi(\mathbf{r}) = 0 \quad (2.2)$$

zu den gegebenen Randbedingungen, mit $\Delta = \partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2$. Für optische Anordnungen haben sich dabei vielerlei Näherungen entwickelt, wie das HUYGENS-FRESNEL'sche Prinzip oder die KIRCHHOFF'sche Beugungstheorie. Die Wellengleichung ist eine lineare, partielle *Differenzialgleichung* (PDGL), die das lineare Superpositionsprinzip zur Beschreibung der Interferenz der Wellen ermöglicht. Für die Beugung an zwei Spalten gilt also

$$\psi(\mathbf{r}) = \psi_1(\mathbf{r}) + \psi_2(\mathbf{r}), \quad (2.3)$$

wenn $\psi_{1,2}$ jeweils die Welle vom einen und vom anderen Spalt beschreibt. Damit ergibt sich für die Wahrscheinlichkeit, ein Photon am Beobachtungsort zu finden:

$$w = |\psi(\mathbf{r})|^2 = |\psi_1(\mathbf{r}) + \psi_2(\mathbf{r})|^2 = |\psi_1|^2 + |\psi_2|^2 + 2 \operatorname{Re}(\psi_1^* \psi_2) \quad (2.4)$$

Dieser Ausdruck enthält den Interferenzterm $\psi_1^* \psi_2$ und ist nicht einfach eine Superposition von Wahrscheinlichkeiten.

Wir können diesen Ausdruck also als alternative Interpretation des klassischen YOUNG'schen Doppelspaltexperiments durch quantenmechanische Wahrscheinlichkeiten für die Registrierung von Photonen ansehen.

Nun kann man auch in einem realen Experiment die Intensität des untersuchten Lichts so weit reduzieren, dass sich stets nur ein einzelnes Photon in der Nähe des Doppelspalts befindet und zum Beugungsbild beiträgt. Dies ist mit einem Teilchenzähler eindrucksvoll nachweisbar und man hört gewissermaßen ‚die einzelnen Photonen klicken‘.¹ Wenn man dann aber hinreichend viele solche Ereignisse aufaddiert, ergibt sich – ganz entgegen der Intuition – wieder das Beugungsbild der klassischen Optik! Die Wahrscheinlichkeitsverteilung *jedes einzelnen Photons* wird also hinter dem Doppelspalt von der Welle $\psi = \psi_1 + \psi_2$ bestimmt und man kann nicht sagen, durch welchen Spalt das Photon gelaufen ist (siehe Abb. 1.31b auf Seite 75). Man sagt auch, *ein Photon interferiert immer nur mit sich selbst*. Wir werden diese Aussage in Band 2 noch ausführlicher diskutieren und statistisch quantifizieren.

¹Für Experten: Mit einiger intellektueller und experimenteller Anstrengung kann man wirklich sicherstellen, dass stets tatsächlich maximal *nur ein Photon* den Doppelspalt erreicht (vgl. z.B. den Übersichtsartikel zu *Einzelphotonenquellen* von EISAMAN *et al.* 2011). Für die gegenwärtige Diskussion wollen wir aber zufrieden sein, wenn der mittlere zeitliche Abstand zweier Interferenzereignisse t_{av} (registrierter Photonen) groß ist gegen die Kohärenzzeit $\tau_c = 1/\Delta\omega \ll t_{\text{av}}$ der Photonenquelle mit der Bandbreite $\Delta\omega$ der Quelle.

2.1.3 Wahrscheinlichkeitsamplitude bei Materiewellen

Betrachten wir jetzt die bereits in Abschn. 1.8.1 eingeführten Materiewellen. Den von Louis-Victor DE BROGLIE festgestellten Zusammenhang zwischen Impuls und Wellenlänge $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$ bzw. $p = h/\lambda$ (NOBEL-Preis in Physik 1929) und entsprechende Beugungsphänomene haben wir dort bereits kennengelernt. Auch für Materiewellen schreiben wir die Wahrscheinlichkeitsamplitude als $\psi(\mathbf{r})$ und die Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen bei \mathbf{r} und t im Volumenelement $d^3\mathbf{r}$ zu finden, ist wieder

$$dw(\mathbf{r}) = w(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} = |\psi(\mathbf{r})|^2 d^3\mathbf{r}. \quad (2.5)$$

Auch hier gibt es, wie in der Optik, Interferenzen z. B. am Doppelspalt, wo (2.4) gilt.

Im Gegensatz zur elektromagnetischen Strahlung, wo wir ψ mit der elektrischen oder magnetischen Feldstärke identifizieren können, hat $\psi(\mathbf{r})$ bei Materiewellen allerdings keine anschauliche direkte Bedeutung. Wir sprechen hier einfach von der *Wahrscheinlichkeitsamplitude*, ein Teilchen zu finden. Die beobachtbare Physik wird durch $w(\mathbf{r})$ beschrieben.

Ansonsten gelten für Photonen und für Materieteilchen analoge Überlegungen: Wenn wir versuchen, diese Objekte auf einem der Teilwege zu verfolgen, verlieren wir die Interferenz! Es gilt die *wichtige allgemeine Regel*: Interferenzphänomene werden beobachtet, wenn verschiedene Wege (also verschiedene Beiträge der vollen Materiewellenfunktion) im Prinzip ununterscheidbar sind. Dagegen gibt es keine Interferenz, wenn zwei Wege unterschieden werden können (und sei dies auch nur prinzipiell der Fall).

Was haben wir in Abschnitt 2.1 gelernt?

- In der klassischen Mechanik beschreiben wohldefinierte Trajektorien im Orts- $\mathbf{r}(t)$ und Impulsraum $\mathbf{p}(t)$ die Bewegung von Teilchen. Im Gegensatz dazu beschreibt die Quantenmechanik Wahrscheinlichkeitsamplituden $\psi(\mathbf{r})$ und Wahrscheinlichkeiten $dw(\mathbf{r}) = |\psi(\mathbf{r})|^2 d^3\mathbf{r}$ dafür, ein Teilchen an einem bestimmten Ort \mathbf{r} in einem Volumenelement $d^3\mathbf{r}$ zu finden (oder analog auch für den Impuls $w(\mathbf{p})$).
- Beugung und Interferenz von Materiewellen können mit Konzepten beschrieben werden, die analog zu denen in der Wellenoptik sind. Der große Unterschied ist, dass die ‚Wahrscheinlichkeitsamplitude‘ dort eine direkt messbare Größe ist (elektrisches oder magnetisches Feld), während $\psi(\mathbf{r})$ für Materiewellen nicht direkt gemessen werden kann – nur die Wahrscheinlichkeiten $|\psi(\mathbf{r})|^2$ machen eine Aussage über die reale Welt.

2.2 SCHRÖDINGER-Gleichung

2.2.1 Eine Wellengleichung

Im Unterschied zu den Photonen kann auf Teilchen natürlich eine externe Kraft wirken. Für Teilchen der Masse m mit der Gesamtenergie W im Potenzialfeld $V(\mathbf{r})$ errät man aus der Wellengleichung (2.2), was zu tun ist: Wir benutzen einfach den (nichtrelativistischen!) Energiesatz der klassischen Mechanik $W = W_{\text{kin}} + V$, um aus der kinetischen Energie W_{kin} den Impuls zu bestimmen:

$$p^2 = 2m W_{\text{kin}} = 2m (W - V(\mathbf{r}))$$

W ist nun eine Konstante der Bewegung und so können wir aus diesem Ausdruck mit (1.136) den absoluten Wert des Wellenvektors $k = p/\hbar$ ermitteln und in die Wellengleichung (2.2) einsetzen:

$$\Delta\psi(\mathbf{r}) + \frac{p^2}{\hbar^2}\psi(\mathbf{r}) = \Delta\psi(\mathbf{r}) + \frac{2m(W - V(\mathbf{r}))}{\hbar^2}\psi(\mathbf{r}) = 0.$$

Diese simple ‚Ableitung‘ führt also zur (zeitunabhängigen) *stationären SCHRÖDINGER-Gleichung*

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) = W\psi(\mathbf{r}), \quad (2.6)$$

oder etwas kompakter:

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}) = W\psi(\mathbf{r}) \quad (2.7)$$

mit dem Operator der Gesamtenergie, dem sog. *HAMILTON-Operator*

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\mathbf{r}). \quad (2.8)$$

Im eindimensionalen Fall vereinfacht sich die SCHRÖDINGER-Gleichung zu:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x) = W\psi(x) \quad (2.9)$$

2.2.2 HAMILTON- und Impulsoperator

Wir können den HAMILTON-Operator (2.8) noch etwas suggestiver

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r}) = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \quad (2.10)$$

schreiben. Dabei haben wir ganz formal den *Impulsoperator*

$$\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla = -i\hbar \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x} \\ \frac{\partial}{\partial y} \\ \frac{\partial}{\partial z} \end{pmatrix} \quad (2.11)$$

als Vektoroperator so eingeführt, dass

$$\hat{\mathbf{p}}^2 = \hat{\mathbf{p}} \cdot \hat{\mathbf{p}} = -\hbar^2 \nabla^2 = -\hbar^2 \Delta = -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \quad (2.12)$$

wird. Damit können wir (2.8) bzw. (2.10) auch als *Operatorform des klassischen Energieerhaltungssatzes* verstehen:

$$W = W_{\text{kin}} + V = \frac{p^2}{2m} + V(\mathbf{r})$$

2.2.3 Zeitabhängige SCHRÖDINGER-Gleichung

Soweit haben wir nur die Ortsabhängigkeit der Wahrscheinlichkeitswellen betrachtet. Natürlich ist ihre Zeitabhängigkeit ebenfalls von höchstem Interesse. Die elektromagnetischen Wellen der Photonen werden nach der allgemeinen, zeitabhängigen Wellengleichung berechnet – also mithilfe einer aus den MAXWELL-Gleichungen abgeleiteten **PDGL** zweiter Ordnung in Raum und Zeit. Für Materiewellen gilt dagegen die *zeitabhängige SCHRÖDINGER-Gleichung*

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \quad \text{bzw. explizit} \quad (2.13)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi(\mathbf{r}, t) + V(\mathbf{r}) \Psi(\mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t},$$

die wir nicht ableiten, sondern nur so kommunizieren können, wie sie von Erwin SCHRÖDINGER Anfang 1926 ‚gefunden‘ wurde – übrigens beim Winterurlaub in den Schweizer Bergen, wofür er 1933 (zusammen mit Paul DIRAC) den Nobelpreis in Physik erhielt. *Wir notieren einige Charakteristika:*

- Dies ist eine lineare, partielle **PDGL** zweiter Ordnung im Raum, erster Ordnung und komplex in der Zeit!
- Das lineare Superpositionsprinzip kann also angewendet werden.
- Die statistische Deutung der Quantenmechanik (BORN 1927) interpretiert die Lösungen $\Psi(\mathbf{r}, t)$ dieser **PDGL** zu gegebenen Randbedingungen entsprechend der fundamentalen Gl. (2.1) als Wahrscheinlichkeitsamplitude für das Auffinden eines Teilchens am Ort \mathbf{r} zur Zeit t .

- Diese zeitabhängige SCHRÖDINGER-Gleichung kann noch weniger ‚abgeleitet‘ werden, als die stationäre SCHRÖDINGER-Gleichung. Auch eine strenge, formale Quantenmechanik kann sie nur auf einen ebenfalls heuristischen, in sich konsistenten Satz von Axiomen zurückführen.
- Die SCHRÖDINGER-Gleichung hat sich aber bei der Beschreibung einer Vielzahl atomistischer, experimentell beobachteter Phänomene im nichtrelativistischen Bereich hervorragend bewährt. Dies allein ist es, was den ‚Wahrheitsgehalt‘ einer physikalischen Theorie ausmacht.
- Es gibt konsistente Alternativen für die Wellengleichung der Materie, so die DIRAC-Gleichung für (relativistische) Fermionen (eine mehrkomponentige Spinorgleichung) und die KLEIN-GORDON-Gleichung für relativistische Bosonen (PDGL zweiter Ordnung in der Zeit).

Für den *trivialen* Fall eines nicht explizit zeitabhängigen HAMILTON-Operators $\hat{H}(\mathbf{r}, t) = \hat{H}(\mathbf{r})$ können wir die Wellenfunktion mit einem *Produktansatz faktorisieren*:

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r})\varphi(t) \quad (2.14)$$

$$\begin{aligned} \hat{H}\Psi(\mathbf{r}, t) &= i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \Rightarrow \hat{H}\psi(\mathbf{r})\varphi(t) = i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{r})\varphi(t)}{\partial t} \\ \frac{\hat{H}\psi(\mathbf{r})}{\psi(\mathbf{r})} &= \frac{i\hbar}{\varphi(t)} \frac{\partial \varphi(t)}{\partial t} \equiv W \end{aligned}$$

Letztere Identität muss gelten (für konstantes W , das es zu bestimmen gilt), um die vorangehende für alle Werte von \mathbf{r} und t erfüllen zu können. Zu lösen haben wir dann $i\hbar d\varphi(t)/dt = W\varphi(t)$ und $\hat{H}\psi(\mathbf{r}) = W\psi(\mathbf{r})$. Während die Zeitabhängigkeit in diesem Fall die triviale Lösung

$$\varphi(t) \propto \exp\left(-i\frac{W}{\hbar}t\right) \quad (2.15)$$

hat, bestimmt man den ortsabhängigen Teil $\psi(\mathbf{r})$ aus der stationären SCHRÖDINGER-Gleichung (2.7), die abhängig vom Potenzial gelöst werden muss. Der dabei eingeführte Parameter W ist also die Gesamtenergie des Systems. Somit wird:

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r}) \exp\left(-i\frac{W}{\hbar}t\right) \quad (2.16)$$

Man beachte: Die Zeitabhängigkeit ist *echt komplex* und die imaginäre Einheit als Vorfaktor i ist notwendig zur Lösung! Im vorliegenden Fall ($\hat{H} \neq \hat{H}(t)$) ist die Zeitabhängigkeit allerdings trivial, da nur

$$w(\mathbf{r}, t) = |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 = |\psi(\mathbf{r})|^2 \quad (2.17)$$

messbar ist. Eine Messung kann also in diesem Fall nur etwas über die stationären Zustände aussagen!

2.2.4 Frei bewegtes Teilchen – das einfachste Beispiel

Als einfachstes Beispiel betrachten wir ein freies Teilchen der Masse m mit der Energie W und dem Impuls \mathbf{p} . Die stationäre SCHRÖDINGER-Gleichung (2.6) dafür ist

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi(\mathbf{r}) = W\psi(\mathbf{r}) \quad \text{mit der Lösung} \quad \psi(\mathbf{r}) = C \cdot \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}). \quad (2.18)$$

Wie man durch Einsetzen verifiziert, gilt mit dem Wellenvektor $\mathbf{k} = \mathbf{p}/\hbar$ für die Energie $W = \hbar^2 k^2 / (2m) = p^2 / (2m) = W_{\text{kin}}$. Mit (2.16) wird die Wahrscheinlichkeitsamplitude dieses freien Teilchens eine ebene Welle:

$$\begin{aligned} \Psi(\mathbf{r}, t) &= C \cdot \exp[i(\omega t - \mathbf{k}\mathbf{r})] = C \cdot \exp\left[i\left(\frac{\hbar k^2}{2m}t - \mathbf{k}\mathbf{r}\right)\right] \\ &= C \cdot \exp\left[i\left(\frac{W}{\hbar}t - \frac{\mathbf{p}\mathbf{r}}{\hbar}\right)\right] \end{aligned} \quad (2.19)$$

Wir notieren hier die *Dispersionsrelation der freien Teilchenwelle*²

$$W(k) = \hbar\omega(k) = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m}k^2. \quad (2.20)$$

Beachte: Die Wahrscheinlichkeit, dieses Teilchen zu finden, $w(\mathbf{r}, t) = |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 = |C|^2$, ist unabhängig von Raum und Zeit – wie man es für eine unendlich ausgedehnte ebene Welle erwartet. Das heißt, ein Teilchen mit wohldefiniertem Impuls kann überhaupt nicht lokalisiert werden – wie es die Unschärferelation (1.141) konstatiert.

Was haben wir in Abschnitt 2.2 gelernt?

- Die stationäre SCHRÖDINGER-Gleichung (2.6) kann erraten werden durch Kombination der klassischen Wellengleichung mit einer freien Interpretation der DE BROGLIE-Wellenlänge in einem konservativen Potenzial. Sie wird bestätigt durch hervorragende Übereinstimmung ihrer Ergebnisse mit experimentell beobachteten Daten in der submikroskopischen Welt bei nichtrelativistischen Energien.
- In kompakterster Form lautet sie $\hat{H}\psi = W\psi$, wo der HAMILTON-Operator (2.10) – im englischen auch ‚Hamiltonian‘ – in voller Analogie zu seinem klassischen Gegenstück konstruiert wird: Dabei ist lediglich der Impuls durch den quantenmechanischen Impulsoperator $\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla$ zu ersetzen.

²Allerdings ist die hier mit $W = \hbar\omega$ eingeführte Kreisfrequenz ω nicht als Beschreibung der zeitlichen Veränderung einer messbaren Größe zu verstehen; so verschiebt eine andere Festlegung des Energienullpunktes ω entsprechend: Nur die Wahrscheinlichkeiten, nicht die Amplituden der Materiewelle beschreiben die Realität.

- Die zeitabhängige Wellenfunktion wird durch die zeitabhängige SCHRÖDINGER-Gleichung (2.13) beschrieben. Im einfachsten Fall ist der HAMILTON-Operator selbst nicht zeitabhängig. Stationäre Lösungen sind dann ein Produkt von Lösungen $\psi(\mathbf{r})$ der stationären Gl. (2.6) und einer einfachen Exponentialfunktion $\propto \exp(-i(W/\hbar)t)$.
- Die einfachste Lösung der zeitabhängigen SCHRÖDINGER-Gleichung ist eine ebene Welle $\exp[-i((W/\hbar)t - \mathbf{k}\mathbf{r})]$, mit der Energie $W = \hbar k^2/(2m)$.

2.3 Axiome und Begriffe der Quantenmechanik

2.3.1 Grundbegriffe

Hier fassen wir kurz die etwas abstrakten, aber recht simplen und später häufig gebrauchten Grundregeln der Quantenmechanik zusammen.

Quantenzustände und Wellenfunktionen

Zustände von Quantensystemen (in der Welt, in der Atomphysik ...) werden durch *Zustandsvektoren* beschrieben, für die wir hier die ‚bra‘ und ‚ket‘ Notation nach DIRAC einführen, $\langle\psi|$ bzw. $|\psi\rangle$. Typischerweise werden Zustände durch *Basiszustände* (oder Basisvektoren) dargestellt, nennen wir sie hier $|f_1\rangle, |f_2\rangle, |f_3\rangle, \dots |f_n\rangle \dots$. Wir sprechen von einer *vollständigen Basis*, wenn sich jeder Zustand $|\psi\rangle$ eines Systems durch

$$|\psi\rangle = \sum_{i=1}^{\infty} c_i |f_i\rangle \quad \text{oder alternativ durch} \quad \langle\psi| = \sum_{i=1}^{\infty} c_i^* \langle f_i| \quad (2.21)$$

beschreiben lässt. *Man beachte:* Die Summe schließt im Prinzip alle gebundenen (diskrete Energien) und ungebundenen (Kontinuum) Basiszustände des Systems ein.

Man definiert ein *Skalarprodukt* $\langle\psi|\phi\rangle$ zweier Zustandsvektoren $|\psi\rangle$ und $|\phi\rangle$ und spricht von einer *orthonormalen Basis*, wenn

$$\langle f_i | f_k \rangle = \delta_{ik}. \quad (2.22)$$

Damit wird die Projektion des Zustands $|\psi\rangle$ auf den Basisvektor $|f_k\rangle$

$$\langle f_k | \psi \rangle = \sum_{i=1}^{\infty} c_i \langle f_k | f_i \rangle = c_k. \quad (2.23)$$

Wellenfunktionen, die am häufigsten benutzte Repräsentation von Zuständen, erhält man formal durch Entwicklung von $|\psi\rangle$ in eine kontinuierliche ‚Ortsbasis‘ $\{|\mathbf{r}\rangle\}$ wobei \mathbf{r} sich über alle Punkte im 3D-Ortsraum erstreckt. Wir schreiben (2.21) als *ket*

$$|\psi\rangle = \iiint d^3\mathbf{r}' \psi(\mathbf{r}') |\mathbf{r}'\rangle \quad \text{oder als bra} \quad \langle\psi| = \iiint d^3\mathbf{r}' \psi^*(\mathbf{r}') \langle\mathbf{r}'|. \quad (2.24)$$

Per Definition gilt für die Basiszustände des Ortsraums, in Analogie zu (2.22), die Orthonormalitätsrelation

$$\langle \mathbf{r} | \mathbf{r}' \rangle = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad (2.25)$$

und mit (2.24) erhalten wir als *Definition einer Wellenfunktion im Ortsraum*

$$\langle \mathbf{r} | \psi \rangle = \langle \psi | \mathbf{r} \rangle^* = \iiint d^3 \mathbf{r}' \psi(\mathbf{r}') \langle \mathbf{r} | \mathbf{r}' \rangle = \psi(\mathbf{r}) \quad (2.26)$$

und $\psi^*(\mathbf{r}) = \langle \psi | \mathbf{r} \rangle$. In der Praxis werden Wellenfunktionen durch Lösung der stationären SCHRÖDINGER-Gleichung bestimmt. Mit (2.24) und (2.25) finden wir (nach einer 3D-Integration) das *Skalarprodukt zweier Wellenfunktionen*:³

$$\langle \psi | \phi \rangle = \iiint \psi^*(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{r}) d^3 \mathbf{r} = \langle \phi | \psi \rangle^*. \quad (2.27)$$

Für die Eigenzustände der SCHRÖDINGER-Gleichung $|\psi_k\rangle$ schreibt sich damit die *Orthonormalitätsrelation* (2.22) als

$$\langle \psi_i | \psi_k \rangle = \iiint \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_k(\mathbf{r}) d^3 \mathbf{r} = \delta_{ik}. \quad (2.28)$$

Schließlich notieren wir, dass man – völlig äquivalent zur Entwicklung im Ortsraum – Zustände auch im Impulsraum entwickeln kann. Man definiert dann Wellenfunktionen $\psi(\mathbf{p})$ durch

$$|\psi\rangle = \iiint \mathbf{p}' \psi(\mathbf{p}') |\mathbf{p}'\rangle \quad \text{und erhält} \\ \langle \mathbf{p} | \psi \rangle = \iiint d^3 \mathbf{p}' \psi(\mathbf{p}') \langle \mathbf{p} | \mathbf{p}' \rangle = \psi(\mathbf{p}).$$

Operatoren

Lineare Operatoren spielen eine Schlüsselrolle in der Quantenmechanik: Ganz allgemein ändert ein Operator die Eigenschaften eines Objekts, auf welches er wirkt (z. B. einen Zustandsvektor, eine Wellenfunktion, einen anderen Operator). Nennen wir den Operator \hat{A} und lassen wir ihn auf einen ket Vektor $|\psi\rangle$ wirken. Mit (2.21) kann man dann schreiben:

$$\hat{A}|\psi\rangle = \hat{A} \sum c_i |f_i\rangle = \sum \tilde{c}_i |f_i\rangle = |\tilde{\psi}\rangle.$$

Für eine Superposition (Überlagerung) von Zuständen $|\psi\rangle = c_1|\psi_1\rangle + c_2|\psi_2\rangle + \dots$ impliziert Linearität, dass

$$\hat{A}(c_1|\psi_1\rangle + c_2|\psi_2\rangle + \dots) = c_1\hat{A}|\psi_1\rangle + c_2\hat{A}|\psi_2\rangle + \dots.$$

Das *Produkt zweier Operatoren* $\hat{A}\hat{B}$ wird definiert durch

$$(\hat{A}\hat{B})|\psi\rangle = \hat{A}(\hat{B}|\psi\rangle). \quad (2.29)$$

³Wir werden die Symbole $\langle \text{bra} |$ und $|\text{ket} \rangle$ relativ locker benutzen. Insbesondere werden wir oft Wellenfunktionen einfach als $|\psi\rangle$, $|\psi_k\rangle$, usw. schreiben.

Die Multiplikation von Operatoren ist distributiv, d. h. $\widehat{A}\widehat{B}\widehat{C} = (\widehat{A}\widehat{B})\widehat{C} = \widehat{A}(\widehat{B}\widehat{C})$, aber nicht notwendigerweise kommutativ. Im Allgemeinen ist $\widehat{A}\widehat{B} \neq \widehat{B}\widehat{A}$, und man definiert einen *Kommutator*

$$[\widehat{A}, \widehat{B}] = \widehat{A}\widehat{B} - \widehat{B}\widehat{A}, \quad (2.30)$$

der nur in speziellen Fällen verschwindet (siehe Abschn. 2.3.3). Wenn $|\psi\rangle$ und $|\varphi\rangle$ zwei Zustandsvektoren oder Wellenfunktionen sind, so definiert man als *Matrixelement von \widehat{A}* zwischen den Zuständen $|\varphi\rangle$ und $|\psi\rangle$ (die Basiszustände des Operators \widehat{A} sein können oder auch nicht):

$$A_{\psi\phi} = \langle\psi|\widehat{A}\phi\rangle = \int \psi^*(\widehat{A}\phi) d^3\mathbf{r}. \quad (2.31)$$

Ohne näher ins Detail zu gehen, definieren wir einen sogenannten *adjungierten* (oder HERMITE'sch konjugierten) Operator \widehat{A}^\dagger durch

$$\langle\widehat{A}^\dagger\psi|\phi\rangle = \langle\psi|\widehat{A}\phi\rangle \quad \text{oder} \quad \langle\phi|\widehat{A}^\dagger\psi\rangle = \langle\psi|\widehat{A}\phi\rangle^* \quad (2.32)$$

$$\text{oder} \quad \int (\widehat{A}^\dagger\psi)^* \phi d^3\mathbf{r} = \int \psi^* (\widehat{A}\phi) d^3\mathbf{r}. \quad (2.33)$$

Von besonderer Bedeutung sind die sog. HERMITE'schen Operatoren, wir nennen sie hier \widehat{O} . Sie sind *selbstadjungiert*:

$$\widehat{O}^\dagger \equiv \widehat{O}. \quad (2.34)$$

Durch diese Definition und mit (2.31)–(2.33) sind für HERMITE'sche Operatoren die nachfolgenden Matrixelemente

$$\langle\widehat{O}\psi|\phi\rangle = \langle\psi|\widehat{O}\phi\rangle = \int (\widehat{O}\psi)^* \phi d^3\mathbf{r} = \int \psi^* (\widehat{O}\phi) d^3\mathbf{r} \quad (2.35)$$

$$= \langle\psi|\widehat{O}\phi\rangle = \langle\phi|\widehat{O}\psi\rangle^* \quad (2.36)$$

identisch.⁴

Observable

Observable sind im Prinzip alle physikalisch beobachtbaren Größen. Sie werden in der Quantenmechanik durch HERMITE'sche Operatoren beschrieben. Jedes Quantensystem kann durch einen vollständigen, orthonormalen Satz von Eigenzuständen (Eigenvektoren) $|f_k\rangle$ einer beliebigen Observablen \widehat{O} beschrieben werden. Für diese ermittelt man nach der *Eigenwertgleichung*

$$\widehat{O}|f_k\rangle = \omega_k|f_k\rangle \quad (2.37)$$

den *Eigenwert* ω_k der *Observablen* \widehat{O} zum *Eigenvektor* $\{|f_k\rangle\}$.⁵ In jeder einzelnen Messung einer *physikalischen Observablen* können nur *Eigenwerte* dieser *Observablen* beobachtet werden.

⁴Um diese Relation zu verifizieren, expandiert man $|\psi\rangle$ und $|\phi\rangle$ einfach in eine Basis von Eigenvektoren (Eigenfunktionen) von \widehat{O} .

⁵Mit geschweiften Klammern $\{\dots\}$ bezeichnen wir hier (und im übrigen Buch) einen Satz von indizierten Größen, hier $|f_k\rangle$ für $0 \leq k \leq \infty$ im HILBERT-Raum unter Einschluss des Kontinuums.

Mit (2.37) und der Orthonormalität (2.28) der $|f_k\rangle$ Basis sieht man, dass für die *Matrizelemente* von \hat{O} in der Basis seiner Eigenzustände

$$O_{ik} = \langle f_i | \hat{O} f_k \rangle = \omega_k \delta_{ik} \quad (2.38)$$

gilt, d. h. die Matrix \hat{O}_{ik} ist diagonal. Und wegen (2.36) sind die Eigenwerte ω_k reell – wie man es für messbare physikalische Größen zu erwarten hat!

Superposition und Erwartungswerte

Im Allgemeinen wird ein zu untersuchendes Quantensystem sich in einem Zustand $|\psi\rangle$ befinden, der kein Eigenzustand des Operators \hat{O} ist. Wir nehmen hier aber an, der Zustand $|\psi\rangle$ lasse sich beschreiben als lineare Superposition (Überlagerung) von Eigenzuständen $|f_i\rangle$ des Operators \hat{O} mit den Eigenwerten ω_i nach (2.37):

$$|\psi\rangle = \sum_i c_i |f_i\rangle \quad \text{mit den Entwicklungskoeffizienten} \quad c_i = \langle f_i | \psi \rangle. \quad (2.39)$$

Letztere Beziehung folgt direkt durch Multiplikation von links mit $\langle f_k |$ aus (2.22). Wenn wir nun die Observable \hat{O} viele Male messen (wie man das in einem realen Experiment tut), so erhalten wir für jede individuelle Messung einen Eigenwert ω_i von \hat{O} . Die Wahrscheinlichkeit, diesen speziellen Eigenwert ω_i anzutreffen, wird durch die Wahrscheinlichkeitsamplitude c_i bestimmt. Es gilt

$$\hat{O}|\psi\rangle = \hat{O} \sum_i c_i |f_i\rangle = \sum_i c_i \omega_i |f_i\rangle. \quad (2.40)$$

Der gemessene Mittelwert für diese Observable, also das Resultat von vielen individuellen Messungen an immer dem gleichen Zustand $|\psi\rangle$, wird *Erwartungswert der Observablen* genannt:

$$\langle \hat{O} \rangle \equiv \sum_i |c_i|^2 \omega_i = \langle \psi | \hat{O} \psi \rangle. \quad (2.41)$$

Letztere Identität folgt aus

$$\begin{aligned} \langle \psi | \hat{O} | \psi \rangle &= \left\langle \sum_i c_i f_i \left| \hat{O} \sum_k c_k f_k \right. \right\rangle = \left\langle \sum_i c_i f_i \left| \sum_k c_k \hat{O} f_k \right. \right\rangle \\ &= \sum_i \sum_k \omega_k c_i^* c_k \langle f_i | f_k \rangle = \sum_i \sum_k \omega_k c_i^* c_k \delta_{ik} = \sum_i \omega_i |c_i|^2. \end{aligned}$$

Man kann das leicht noch etwas verallgemeinern. Nehmen wir an, der Zustand des Systems ist $|\psi\rangle = \sum_i c_i^{(\psi)} |g_i\rangle$, d. h. er wird in einer willkürlichen Basis $\{|g_i\rangle\}$ beschrieben und die $|g_i\rangle$ sind nicht Eigenzustände von \hat{O} . In diesem Fall kann der Erwartungswert von \hat{O} geschrieben werden:⁶

$$\langle \hat{O} \rangle = \langle \psi | \hat{O} | \psi \rangle = \sum_i c_i^{*(\psi)} \langle g_i | \hat{O} | \sum_k c_k^{(\psi)} |g_k\rangle = \sum_{ik} c_i^{*(\psi)} \langle g_i | \hat{O} | g_k \rangle c_k^{(\psi)} \quad (2.42)$$

⁶Auch dies ist noch nicht der allgemeinste Fall. Oft hat man es mit sog. *gemischten Zuständen* zu tun, die nicht durch eine einzige lineare Superposition vom Typ (2.39) zu beschreiben sind. Wir werden hierfür in Band 2 die sog. Dichtematrix einführen.

Einheitsoperator

Wir erwähnen bei dieser Gelegenheit einen mathematischen Trick, indem wir (2.39) umschreiben als

$$|\psi\rangle = \sum_i |f_i\rangle c_i = \sum_i |f_i\rangle \langle f_i | \psi \rangle = \left(\sum_i |f_i\rangle \langle f_i| \right) |\psi\rangle.$$

Man sieht, dass der Ausdruck (Operator) in runden Klammern seinen Operanden $|\psi\rangle$ offenbar nicht ändert – sofern die Summe über eine vollständige, orthonormale Basis $\{|f_i\rangle\}$ ausgeführt wird. Wir haben somit die oft sehr nützliche *Vollständigkeitsrelation* bzw. den *quantenmechanischen Einheitsoperator* $\hat{\mathbf{1}}$ abgeleitet:⁷

$$\hat{\mathbf{1}} = \sum_i |f_i\rangle \langle f_i| \quad (2.43)$$

Quantisierung

Bei der Bestimmung einer Observablen \hat{O} misst man stets einen ihrer *Eigenwerte* ω_k . Wenn man das tut, präpariert man zugleich den entsprechenden *Eigenzustand* $|f_k\rangle$ dieser Observablen (*Eigenvektor*, *Eigenfunktion*). Man kann sagen, dass durch die Messung dieser Eigenvektor aus dem ursprünglich vorgefundenen Zustand $|\psi\rangle$ herausprojiziert wird.

Beispiel: HAMILTON-Operator

Der HAMILTON-Operator \hat{H} mit seinen (Energie)-Eigenwerten W_n und Eigenfunktionen ψ_n ist ein besonders wichtiges Beispiel für eine Observable:

$$\hat{H} |\psi_n\rangle = W_n |\psi_n\rangle$$

Beispiel: Spin-Projektion auf die z-Achse

Als weiteres Beispiel nennen wir die Projektion des Spins auf eine Achse (Komponente des Spindrehimpulses) \hat{S}_z , die wir in Abschn. 1.10 auf Seite 87 bereits im Zusammenhang mit dem STERN-GERLACH-Experiment kennengelernt haben. Die Eigenwerte sind hier $m_s \hbar$ und die Eigenzustände schreiben wir ganz formal als $|sm_s\rangle$. Damit wird die Eigenwertgleichung:

$$\hat{S}_z |sm_s\rangle = m_s \hbar |sm_s\rangle$$

⁷In Matrix-Darstellung entspricht dies der Einheitsmatrix

$$\hat{\mathbf{1}} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 1 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & 1 \end{pmatrix}$$

2.3.2 Repräsentationen

SCHRÖDINGER-Bild

Im SCHRÖDINGER-Bild (auch SCHRÖDINGER-Repräsentation) sind die Operatoren Differenzialoperatoren. Die Zustände sind die Wellenfunktionen. Das Skalarprodukt ist ein Integral nach (2.27) und die Orthogonalität der Basiszustände wird durch (2.28) beschrieben. Schließlich definiert man für Operatoren *Matrizelemente*

$$A_{ik} \equiv \langle f_i | \hat{A} f_k \rangle = \int f_i^*(\mathbf{r}) \hat{A} f_k(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = \langle f_k | \hat{A}^\dagger f_i \rangle^* = A_{ki}^*, \quad (2.44)$$

wobei wir Gebrauch von der Definition (2.32) für die adjungierten Operatoren gemacht haben. Wenn die Operatoren HERMITE'sch sind, d. h. Observable repräsentieren, kann man diesen Ausdruck schreiben als

$$O_{ik} \equiv \langle f_i | \hat{O} f_k \rangle = \int f_i^*(\mathbf{r}) (\hat{O} f_k(\mathbf{r})) d^3\mathbf{r} \quad (2.45)$$

$$= \left[\int (\hat{O} f_k^*(\mathbf{r}))^* f_i(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \right]^* = \langle f_k | \hat{O} f_i \rangle^* = O_{ki}^*. \quad (2.46)$$

HEISENBERG-Bild

Im HEISENBERG-Bild (Repräsentation) sind die Operatoren \hat{A} Matrizen, die durch ihre Matrizelemente A_{ik} bestimmt sind (wir erwähnen in diesem Zusammenhang den NOBEL-Preis für HEISENBERG 1932). Die Zustände, sagen wir $|\psi\rangle$ oder $|\phi\rangle$, sind Vektoren im HILBERT-Raum⁸. Wir schreiben sie als

$$\begin{aligned} |\psi\rangle &= \psi = b_1 f_1 + b_2 f_2 + b_3 f_3 + \dots \\ |\phi\rangle &= \phi = c_1 f_1 + c_2 f_2 + c_3 f_3 + \dots \end{aligned}$$

mit den Komponenten $\{b_i f_i\}$ bzw. $\{c_i f_i\}$. Ihr Skalarprodukt ist hier

$$\langle \psi | \phi \rangle = \sum b_i^* c_i. \quad (2.47)$$

Beide Repräsentationen sind physikalisch und mathematisch äquivalent.

2.3.3 Gleichzeitige Messung von zwei Observablen

Wir generalisieren hier die HEISENBERG'sche Unschärferelation (1.141), die aussagt, dass zwei kanonisch konjugierte Koordinaten⁹ nicht gleichzeitig gemessen werden können.

Zwei Observable \hat{A} und \hat{B} können gleichzeitig gemessen werden, dann und nur dann, wenn die Eigenzustände von \hat{A} zugleich auch Eigenzustand von \hat{B} sind, d. h. wenn

$$\hat{A}|\varphi_i\rangle = \alpha_i|\varphi_i\rangle \quad \text{und} \quad \hat{B}|\varphi_i\rangle = \beta_i|\varphi_i\rangle.$$

⁸Ein HILBERT-Raum ist eine Erweiterung des 3D-Vektorraums für unendliche Dimensionen – speziell in der Quantenmechanik zu einem unendlichdimensionalen Funktionsraum.

⁹z. B. Ort und Impuls, Energie und Zeit usw.

Es müssen also folgende Beziehungen gelten, um die Observablen \hat{A} und \hat{B} gleichzeitig messen zu können:

$$\hat{A}\hat{B}|\varphi_i\rangle = \hat{A}\beta_i|\varphi_i\rangle = \beta_i\hat{A}|\varphi_i\rangle = \beta_i\alpha_i|\varphi_i\rangle = \hat{B}\hat{A}|\varphi_i\rangle.$$

Die Operatoren müssen also kommutieren, $\hat{A}\hat{B} \stackrel{!}{=} \hat{B}\hat{A}$:

Gleichzeitige Messung zweier Observabler \hat{A} und \hat{B} ist möglich, wenn und nur wenn ihr Kommutator verschwindet:

$$\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} = [\hat{A}, \hat{B}] = 0 \quad (2.48)$$

2.3.4 Operatoren für Ort, Impuls und Energie

Aus den oben erläuterten Regeln folgen einige praktische Vorschriften, wie man aus klassischen Größen quantenmechanische Operatoren macht. Für die nichtrelativistische Quantenmechanik gilt das folgende Rezept für die *Substitution*:

$$\mathbf{r} \longrightarrow \mathbf{r} \quad \text{und} \quad p_i \longrightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial x_i} = \hat{p}_i \quad \text{bzw.} \quad (2.49)$$

$$\mathbf{p} \longrightarrow \left\{ -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}, -i\hbar \frac{\partial}{\partial y}, -i\hbar \frac{\partial}{\partial z} \right\} = -i\hbar \nabla = \hat{\mathbf{p}}.$$

Alles andere folgt daraus. Insbesondere wird aus der klassischen HAMILTON'schen Gesamtenergie

$$H_{\text{klass}} = \frac{p^2}{2m} + V(\mathbf{r}) = W_{\text{kin}} + V \quad \text{mit} \quad p^2 = \mathbf{p} \cdot \mathbf{p}$$

der HAMILTON-Operator:

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} (-i\hbar \nabla) \cdot (-i\hbar \nabla) + V(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{r})$$

Der Ort x und sein kanonisch konjugierter Impuls \hat{p}_x sind das Paradebeispiel für zwei nicht kommutierende Observable:

$$\begin{aligned} (\hat{p}_x x) \varphi(x) &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} (x \varphi(x)) = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial x} \varphi(x) + \varphi(x) \right) \\ &\neq (x \hat{p}_x) \varphi(x) = -i\hbar x \frac{\partial}{\partial x} \varphi(x) \end{aligned}$$

Die Observablen x und \hat{p}_x können also nicht gleichzeitig gemessen werden. Dies ist die formale Bestätigung der HEISENBERG'schen Unschärferelation.

2.3.5 Eigenfunktionen des Impulses \hat{p}

Wir suchen die Eigenfunktionen und Eigenwerte des Impulses im SCHRÖDINGER-Bild, zunächst für den eindimensionalen Fall:

$$\hat{p}_x \varphi(x) = p \varphi(x) \Rightarrow -i\hbar \frac{d\varphi(x)}{dx} = p \varphi(x)$$

Wie man leicht verifiziert, sind $\varphi(x) = e^{ipx/\hbar} = e^{ikx}$ Lösungen dieses Eigenwertproblems und jeder Wert von p (mit $-\infty < p < \infty$) ist ein Eigenwert des Impulsoperators \hat{p}_x in x -Richtung: Das Ergebnis ist also eine ebene Welle mit einem Kontinuum von Eigenwerten.

Man kann dies leicht auf den 3D-Raum erweitern. Wir beschreiben eine Richtung im Raum durch den Einheitsvektor $\mathbf{e} = a_x \mathbf{e}_x + a_y \mathbf{e}_y + a_z \mathbf{e}_z$ mit $a_x^2 + a_y^2 + a_z^2 = 1$. Uns interessiert der Betrag des Impulses \hat{p} in eine Richtung \mathbf{e} . Für den entsprechenden Operator

$$\hat{p}_{\mathbf{e}} = \mathbf{e} \cdot \hat{\mathbf{p}} = a_x \hat{p}_x + a_y \hat{p}_y + a_z \hat{p}_z = -i\hbar \left(a_x \frac{\partial}{\partial x} + a_y \frac{\partial}{\partial y} + a_z \frac{\partial}{\partial z} \right) \quad (2.50)$$

wird jede ebene Welle $\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$ in beliebiger Richtung \mathbf{k} eine Eigenfunktion zum Eigenwert $p \cos \gamma$, denn es gilt

$$\begin{aligned} \hat{p}_{\mathbf{e}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) &= \mathbf{e} \cdot \hbar \mathbf{k} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \\ &= \hbar k \cos \gamma \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) = p \cos \gamma \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \end{aligned} \quad (2.51)$$

mit $p = \hbar k$ und dem Winkel γ zwischen \mathbf{e} und \mathbf{k} – ganz wie es der Anschauung entspricht.

Was haben wir in Abschnitt 2.3 gelernt?

- Im SCHRÖDINGER-Bild werden die Zustände (bra $|\psi\rangle$ bzw. ket $\langle\phi|$) eines Quantensystems durch Wellenfunktionen $\psi(\mathbf{r})$ bzw. $\psi^*(\mathbf{r})$ repräsentiert. Das HEISENBERG-Bild benutzt Zustandsvektoren im HILBERT-Raum.
- Quantenzustände können als lineare Superposition von Zuständen (2.21) in einer vollständigen, orthonormalen Basis dargestellt werden – mit $\langle f_i | f_k \rangle = \delta_{ik}$. Der Einheitsoperator kann als $\hat{\mathbf{1}} = \sum_i |f_i\rangle \langle f_i|$ geschrieben werden.
- Das SCHRÖDINGER-Bild benutzt Differenzialoperatoren. Die klassische Theorie wird in die Quantenmechanik überführt durch die Ersetzungen $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r}$ und $\mathbf{p} \rightarrow \hat{\mathbf{p}} = -i\hbar \nabla$.
- Matricelemente eines Operators \hat{A} sind im SCHRÖDINGER-Bild $A_{ik} \equiv \langle f_i | \hat{A} | f_k \rangle = \int f_i^*(\mathbf{r}) \hat{A} f_k(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}$. Im HEISENBERG-Bild werden Operatoren durch die entsprechenden Matricelemente repräsentiert.
- Der adjungierte Operator \hat{A}^\dagger zu \hat{A} ist definiert durch $\langle \hat{A}^\dagger \psi | \phi \rangle = \langle \psi | \hat{A} \phi \rangle$. HERMITE'sche Operatoren sind selbstadjungiert, d. h. $\hat{A}^\dagger = \hat{A}$ und $\hat{A}_{ik} = \hat{A}_{ki}^*$.
- Observable werden durch HERMITE'sche Operatoren dargestellt. Mit $\hat{O} |f_k\rangle = \omega_k |f_k\rangle$ sind deren Eigenwerte ω_k die einzigen Werte, die man für die entsprechende Messgröße experimentell beobachten kann.

- Ein solches Experiment projiziert stets einen der Eigenzustände $\{|f_k\rangle\}$ der Observablen auf den Zustand $|\psi\rangle$, der untersucht wird. Wenn die Operatoren \hat{A} und \hat{B} für zwei Observable kommutieren – Kommutator $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$ – und nur dann, können sie gleichzeitig gemessen werden.
- Der Mittelwert einer Observablen in einem Zustand $|\psi\rangle$ wird *Erwartungswert genannt*: $\langle \hat{O} \rangle = \langle \psi | \hat{O} | \psi \rangle = \int \psi^* (\hat{O} \psi) d^3 r$.
- Eigenzustände des Impulsoperators \hat{p} sind ebene Wellen $\exp(i\hbar k \cdot r)$, mit $p = \hbar k$.

2.4 Teilchen im Kasten – freies Elektronengas

2.4.1 Teilchen im eindimensionalen Potenzialkasten

In einem 1D-Potenzialkasten mit unendlich hohen Wänden im Abstand L führt die 1D-SCHRÖDINGER-Gleichung (2.9)

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi_n(x)}{dx^2} = W_n \psi_n(x).$$

innerhalb des Kastens im Prinzip zu Lösungen $\propto \sin(kx)$ oder $\cos(kx)$. Da die Wellenfunktion nicht ins Metall eindringt, muss sie Knoten auf den Wänden haben, sodass stehende Wellen vom Typ

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi x}{L} \quad \text{mit diskreten Energien} \quad W_n = \frac{n^2 \hbar^2}{8mL^2} \quad (2.52)$$

die Lösung sind. Den Erwartungswert des Impulses \hat{p}_x erhalten wir hier als

$$\begin{aligned} \langle \hat{p}_x \rangle &= \langle \psi_n | \hat{p}_x | \psi_n \rangle = \int \psi_n^*(x) \hat{p}_x \psi_n(x) dx \\ &= \frac{2}{L} \int_0^L \sin \frac{n\pi x}{L} \left(-i\hbar \frac{d \sin \frac{n\pi x}{L}}{dx} \right) dx \\ &= \frac{-i\hbar 2n\pi}{L^2} \int_0^L \sin \frac{n\pi x}{L} \cos \frac{n\pi x}{L} dx \equiv 0. \end{aligned}$$

Das entspricht der Tatsache, dass das Teilchen im Kasten hin und her mit gleicher Wahrscheinlichkeit läuft. Dagegen wird

$$\begin{aligned} \langle \hat{p}_x^2 \rangle &= \langle \psi_n | \hat{p}_x^2 | \psi_n \rangle = \int \psi_n^* \hat{p}_x^2 \psi_n dx = \frac{2}{L} \int_0^L \sin \frac{n\pi x}{L} \left(\hbar^2 \frac{d^2 \sin \frac{n\pi x}{L}}{dx^2} \right) dx \\ &= \frac{2(n\pi\hbar)^2}{L^3} \int_0^L \sin^2 \frac{n\pi x}{L} dx = \frac{1}{4} n^2 \frac{\hbar^2}{L^2}, \end{aligned}$$

nicht Null. Wir können daraus mit $\langle \hat{H} \rangle = \langle \hat{p}_x^2 \rangle / 2m$ wieder die Energieeigenwerte (2.52) gewinnen.

2.4.2 Dreidimensionales Kastenpotenzial

Im nächsten Schritt – in den 3D-Raum – nähert man sich bereits der Realität an. Man beschränkt also die freie Bewegung eines Teilchens auf einen zwar großen, aber endlich ausgedehnten 3-dimensionalen Potenzialkasten. Der Einfachheit halber beschränken wir uns auf einen Würfel mit einer Kantenlänge L wie in Abb. 2.2a skizziert. Im Inneren ist das Teilchen frei beweglich, also durch ebene Wellen darstellbar, am Rand muss die Wellenfunktion aber verschwinden, damit sie stetig sein kann, denn jenseits der Wand soll die Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen zu finden, ja verschwinden. Stationäre Lösungen sind wieder ebene Wellen (2.18), die wir als reelle Funktionen schreiben – jetzt als Produkt in drei Dimensionen:

$$\psi(x, y, z) = \sin(k_x x) \sin(k_y y) \sin(k_z z). \quad (2.53)$$

Damit die Wellenfunktion stetig bleibt, muss sie auf den Wänden des Würfels verschwinden:

$$\sin(k_j L) = 0 \Rightarrow k_j = n_j \frac{\pi}{L} \quad \text{für } j = x, y, z. \quad (2.54)$$

Mit diesen Randbedingungen und in Analogie zum 1D-Fall (2.52) wird die *Energie des Teilchens im Kasten*

$$W = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m L^2} n^2, \quad (2.55)$$

jetzt mit drei Quantenzahlen n_x, n_y, n_z und $n^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$.

Man kann das im k - oder n -Raum darstellen wie in Abb. 2.2b skizziert. Gleichung (2.54) sagt aus, dass genau eine Lösung für jeden Gitterpunkt mit ganzzahligen n_x, n_y und n_z existiert. In der Abbildung können wir also die Gesamtzahl der Quantenzustände ablesen, für welche die Quantenzahlen 1 bis $n_x, 1$ bis n_y und 1 bis n_z sind: Die Anzahl der Zustände für welche $n \leq \sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2}$ gilt, ist gerade gleich $1/8$ des entsprechenden Kugelvolumens: $\mathcal{N}_Z(n) = 1/8 \times 4\pi n^3/3$. Wenn wir nun die n durch die Energie W ausdrücken, wird die *Anzahl der Zustände mit Energien $\leq W$*

$$\mathcal{N}_Z(W) = \frac{1}{6\pi^2} \frac{(2mW)^{3/2}}{\hbar^3} L^3.$$

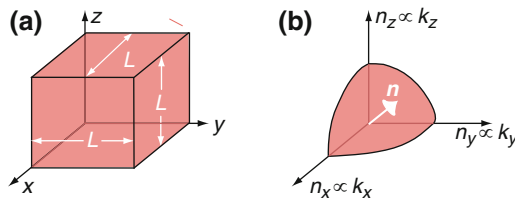


Abb. 2.2 Randbedingungen für Teilchen im Potenzialkasten der Seitenlänge L ; (a) die Knoten der Wellenfunktionen befinden sich auf den Wänden des Kastens im 3D-Ortsraum; (b) man zählt die Zustände innerhalb einer Kugel mit Radius n im n - bzw. k -Raum

Wenn das Teilchen einen Spin s hat, dann müssen wir auch die Energieentartung $g_s = 2s + 1$ durch entsprechende Orientierungen im Raum berücksichtigen. Division durch das Volumen des Kastens L^3 führt zur Gesamtzahl der verfügbaren Zustände pro Einheitsvolumen L^3 :

$$N_Z(W) = \frac{g_s}{6\pi^2} \frac{(2mW)^{3/2}}{\hbar^3}. \quad (2.56)$$

Die Anzahl der Zustände in einem Energieintervall von W bis $W + dW$ nennt man *Zustandsdichte* (DOS), hier pro Einheitsvolumen:

$$g(W) = \frac{dN_Z(W)}{dW} = \frac{g_s}{4\pi^2} \frac{(2m)^{3/2}}{\hbar^3} \sqrt{W} = g_s \frac{4\sqrt{2}\pi m^{3/2}}{\hbar^3} \sqrt{W}. \quad (2.57)$$

Wir notieren hier am Rande, dass man genau das gleiche Ergebnis erhält, wenn man annimmt, dass der *Phasenraum* ($[L]^3[p]^3$) *quantisiert ist und eine Zellengröße* h^3 hat.¹⁰ Für spätere Zwecke geben wir hier auch die Zustandsdichte in Bezug auf ein spezifisches Raumwinkelelement $d\Omega$ und drücken die Energie durch den Betrag k des Wellenvektors aus:

$$dg = \frac{dN_Z(W)}{dW} \frac{d\Omega}{4\pi} = \frac{g_s m k}{(2\pi)^3 \hbar^2} d\Omega. \quad (2.58)$$

Wir werden auf das Kastenpotenzial auch in Band 2 noch einmal zurückkommen, wo es von grundlegender Bedeutung für das Verständnis der Photonenstatistik ist, wie wir sehen werden.

2.4.3 Das freie Elektronengas

Für Elektronen leistet ein darauf aufbauendes einfaches Modell des freien Elektronengases schon sehr gute Dienste in vielen Bereichen der Physik. Wir haben es bereits im Zusammenhang mit dem Photoeffekt in Abschn. 1.4.1 eingeführt. Mit kleinen Modifikationen bildet es die Grundlage bei der Einführung der elektronischen Bänder in metallischen Festkörpern, wie wir in Abschn. 2.8 ausführen werden. Aber auch in der Atomphysik ist es von grundlegender Bedeutung, wenn es z. B. um die Modellierung eines Kontinuums von Zuständen bei Atomen mit vielen Elektronen geht (siehe Abschn. 10.1.5 auf Seite 544).

Betrachten wir also speziell *Elektronen* (Masse m_e) im Kastenpotenzial, mit der Teilchendichte N_e (Zahl der Elektronen pro Volumeneinheit). Wegen der hohen Teilchendichte N_e unterscheidet sich die FERMI-DIRAC-Statistik im Metall von der im Gas, wie wir sie in Abschn. 1.3.3 auf Seite 24 behandelt haben. Wir

¹⁰Die Größe des Phasenraums mit Impulsen bis zu p ist $(4\pi/3)p^3 L^3$. Wenn wir p durch die kinetische Energie W ausdrücken und durch \hbar^3 und L^3 dividieren, ergibt sich die Anzahl der Phasenraumzellen pro Einheitsvolumen zu: $N_Z = (4\pi/3)(2mW)^{3/2}/\hbar^3$. Differenziation in Bezug auf W führt dann gerade zu (2.57).

schätzen $N_e = \nu \times N_A \rho / M_r$, mit der Zahl der Valenzelektronen ν pro Atom, der AVOGADRO-Zahl N_A , der (Massen)-Dichte ρ des Materials und der relativen Atommasse M_r (hier nicht ganz korrekt in der Einheit $[\text{g mol}^{-1}]$). Ein typischer Wert ist von der Größenordnung 10^{28} m^{-3} bis 10^{29} m^{-3} . Im Gegensatz zu der Situation, wie wir sie für Gase behandelt haben, ist das *chemische Potenzial* μ jetzt positiv und $\mu \gg k_B T$. Am absoluten Temperaturnullpunkt, $T = 0$ (bzw. bei sehr niedrigen Temperaturen T), wird *jeder verfügbare Zustand* (mit beliebiger Ortswellenfunktion nach Gl. 2.53 und 2.54) entsprechend den *zwei Einstellmöglichkeiten* des Spins mit zwei Elektronen gefüllt ($g_s = 2$). Das Kastenpotenzial wird also ‚aufgefüllt‘ bis zu einer Energie ϵ_F . Mit (2.56) wird die *Gesamtzahl der Elektronen pro Volumen* mit kinetischen Energien zwischen 0 und ϵ_F daher

$$N_e = N_Z(\epsilon_F) = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m_e \epsilon_F}{\hbar^2} \right)^{3/2}. \quad (2.59)$$

Wir können das invertieren und erhalten die sog. *FERMI-Energie* ϵ_F . Am absoluten Temperaturnullpunkt ist ϵ_F dann das *chemische Potenzial* μ , wie wir es in Abschn. 1.3.3 eingeführt haben, und entspricht der maximalen (kinetischen) Elektronenenergie im Metall. Ein Zustand nach dem anderen wird gefüllt, jeweils mit zwei Elektronen, bis zur FERMI-Energie:

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m_e} (3\pi^2 N_e)^{2/3}. \quad (2.60)$$

Typische FERMI-Energien für Metalle reichen von $\simeq 1.6 \text{ eV}$ (Cs) bis zu 14.3 eV (Be).

Die Wahrscheinlichkeitsverteilung w für Energien des Elektronengases im Kastenpotenzial erhalten wir nach (1.66). Drücken wir den statistischen Vorfaktor A nach (1.64) mit $g_s = 2$ durch die FERMI-Energie ϵ_F aus, dann ergibt sich $w(W)$ als Funktion der Energie W :

$$w(W)dW = \frac{dN_e}{N_e} = \frac{3}{2} \left(\frac{1}{\epsilon_F} \right)^{3/2} \frac{\sqrt{W}}{\exp[(W - \mu)/(k_B T)] + 1} dW \quad (2.61)$$

mit $\mu \simeq \epsilon_F$ solange $k_B T \ll \epsilon_F$.

Das wird in Abb. 2.3 für ein charakteristisches Beispiel erläutert, wobei $\epsilon_F = 7 \text{ eV}$ etwa dem Wert für Cu entspricht. Die strichpunktierte Linie entspricht der Zustandsdichte (DOS) nach (2.57), die $\propto \sqrt{W}$ ist. Die grau schattierte Fläche unter der Kurve deutet für $T = 0 \text{ K}$ an, wie diese Zustände bis zur FERMI-Energie ϵ_F (gestrichelte vertikale Linie) mit Elektronen besetzt werden. Für Temperaturen $T > 0 \text{ K}$ werden die Zustände entsprechend der FERMI-DIRAC-Statistik (1.66) besetzt. Wie man auf der gespreizten Skala in Abb. 2.3b deutlich sieht, wird die Grenze zwischen besetzten und unbesetzten Zuständen mit zunehmender Temperatur unscharf. Das Grenzgebiet hat eine Breite von der Größenordnung $\simeq 2k_B T$ – die Abnahme der Besetzungswahrscheinlichkeit für $W < \epsilon_F$ wird näherungsweise kompensiert durch

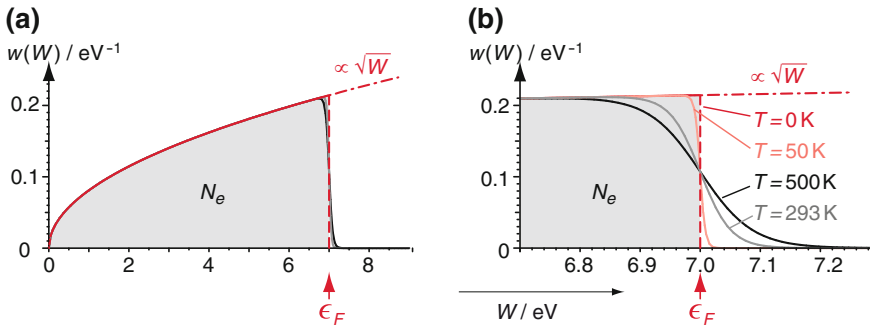


Abb. 2.3 FERMI-DIRAC-Wahrscheinlichkeitsverteilung nach (2.61) als Funktion der Energie für Elektronen in einem Metall mit einer FERMI-Energie $\epsilon_F = 7 \text{ eV}$ bei verschiedenen Temperaturen T : (a) Energiebereich von 0 eV bis 9 eV, (b) vergrößerte Skala um ϵ_F herum; bei $T = 0$ erstreckt sich der mit Elektronen der Dichte N_e besetzte Bereich bis zu ϵ_F (vertikale Linie - - - - -); auch oberhalb von ϵ_F ist die Zustandsdichte $\propto \sqrt{W}$ (— · — · —)

deren Zunahme für $W > \epsilon_F$, sodass die FERMI-Verteilung mit $\mu = \epsilon_F$ in sehr guter Näherung normiert bleibt, d.h. $\int_0^\infty w(W) dW \simeq 1$ (da für Metalle bei Zimmertemperatur typischerweise $k_B T / \epsilon_F < 1/100$).

Allerdings muss man für höhere Temperaturen ($k_B T / \epsilon_F \gtrsim 0.1$), ebenso wie für kleinere Teilchendichten (z.B. in Halbleitern), das *chemische Potenzial* μ neu adjustieren, um die Normalisation von $w(W)$ sicher zu stellen. In der Festkörperphysik wird $\mu = W_F$ häufig FERMI-Niveau genannt. W_F ist, genau genommen, mit der FERMI-Energie ϵ_F nur bei $T = 0$ identisch.

Was haben wir in Abschnitt 2.4 gelernt?

- Das *Teilchen im Kastenpotenzial* bildet das einfachste Modell für die Bewegung eines Elektrons in einem Metall. Die Wellenfunktion (2.53) im 3D-Kasten (Volumen L^3) haben Knoten an den Begrenzungsflächen des Kastens. Die entsprechenden Energien sind $W = \hbar^2 \pi^2 n^2 / (2mL^2)$ mit $n = \sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2}$, wobei n_i positive Werte im 3D-Raum der ganzen Zahlen repräsentiert.
- Hieraus wird die DOS (2.57) abgeleitet. Nach (2.57) ist sie $\propto g g_s m^{3/2} \sqrt{W}$, mit der Teilchenmasse m und der Entartung $g_s = 2s + 1$ durch den Spin des Teilchens.
- Im Fall von Elektronen (*Fermionen*) kann jeder Zustand mit bis zu 2 Elektronen besetzt werden. Bei $T = 0 \text{ K}$ wird die höchste Energie mit besetzten Zuständen, die sog. FERMI-Energie, $\epsilon_F = \hbar^2 (3\pi^2 N_e)^{2/3} / (2m_e)$.
- Bei Temperaturen $T > 0 \text{ K}$ wird die Grenze zwischen besetzten und unbesetzten Zuständen unscharf entsprechend (2.61). Die Breite der Grenzschicht ist von der Größenordnung $k_B T$.

2.5 Bahndrehimpuls

Drehimpulse spielen in der Atom- und Molekülphysik eine zentrale Rolle und Anhang B gibt eine Übersicht über die wichtigsten Begriffe: Definition der Operatoren, Eigenschaften, Kombinationen und die entsprechende Algebra. Hier geben wir eine kurze Einführung in die Darstellung von Bahndrehimpulsen im SCHRÖDINGER-Bild, das sich durch seine relative Anschaulichkeit auszeichnet und im nachfolgenden Abschnitt für das H-Atom gebraucht wird. Am Ende des Abschnitts dehnen wir diese elementaren Konzepte auf den Elektronenspin aus.

2.5.1 Polarkoordinaten

Wir erinnern zunächst an das Polarkoordinatensystem, in dem man quantenmechanische Probleme besonders dann vorteilhaft behandelt, wenn das Potenzial nur vom Abstand r vom Ursprung abhängt $V(\mathbf{r}) = V(r)$, wie z. B. das COULOMB-Potenzial.

Im SCHRÖDINGER-Bild müssen wir dabei die kartesischen Koordinaten $\{x, y, z\}$ in Polarkoordinaten $\{r, \theta, \varphi\}$ umrechnen. Wie man in Abb. 2.4 abliest, gilt

$$\begin{aligned} x &= r \sin \theta \cos \varphi \\ y &= r \sin \theta \sin \varphi \\ z &= r \cos \theta, \end{aligned} \quad (2.62)$$

und das Volumenelement transformiert sich nach

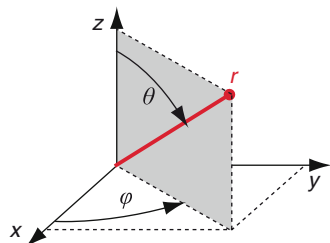
$$dx \, dy \, dz \rightarrow r^2 \sin \theta \, d\theta \, d\varphi \, dr. \quad (2.63)$$

Die quantenmechanischen Operatoren, wie z. B.

$$\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)$$

müssen entsprechend transformiert werden. Das erfordert einige – im Prinzip triviale – Umformungen der partiellen Differenziationen, die wir nicht im Einzelnen ausführen. Das Resultat ist

Abb. 2.4 Kartesisches Koordinatensystem (x, y, z) und Polarkoordinaten (r, θ, φ)



$$\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hat{\mathbf{L}}^2}{2mr^2} \quad \text{mit} \quad (2.64)$$

$$\hat{\mathbf{L}}^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right]. \quad (2.65)$$

$\hat{\mathbf{L}}^2$ ist hier zunächst einmal eine Abkürzung, aber wir vermuten schon, dass dieser Operator das Quadrat des Drehimpulses sein könnte! Dies legt schon die Analogie zur klassischen Aufteilung der kinetischen Energie in

$$\text{Radialenergie} \quad \hat{H}_r = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) \quad \text{und} \quad (2.66)$$

$$\text{Rotationsenergie} \quad \hat{H}_{\text{rot}} = \frac{\hat{\mathbf{L}}^2}{2mr^2} \quad (2.67)$$

nahe. Wir werden darauf in Abschn. 2.6.1 zurückkommen und widmen uns jetzt zunächst einer formalen Betrachtung des Drehimpulses $\hat{\mathbf{L}}$.

2.5.2 Definition des Bahndrehimpulses

In der klassischen Mechanik ist der Drehimpuls als $\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$ definiert. Nach dem Rezept (2.49) erhalten wir den quantenmechanischen Operator für den *Bahndrehimpuls*,¹¹ indem wir $\mathbf{p} \rightarrow \hat{\mathbf{p}}$ substituieren:

$$\hat{\mathbf{L}} = \mathbf{r} \times \hat{\mathbf{p}} \quad (2.68)$$

Dies muss nun in Polarkoordinaten ausgedrückt werden. Wir berechnen hier als Beispiel nur eine Komponente:

$$\hat{L}_z = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \quad (2.69)$$

Mit (2.62) kann man den Klammerausdruck in Polarkoordinaten umrechnen und findet:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \varphi} &= \frac{\partial x}{\partial \varphi} \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial y}{\partial \varphi} \frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial z}{\partial \varphi} \frac{\partial}{\partial z} = -r \sin \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial x} + r \sin \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial y} + 0 \\ &= -y \frac{\partial}{\partial x} + x \frac{\partial}{\partial y} = x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \end{aligned}$$

Somit wird der Operator für die

$$\text{z-Komponente des Bahndrehimpulses} \quad \hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad (2.70)$$

¹¹ ‚Bahndrehimpuls‘, um z. B. vom Spindrehimpuls zu unterscheiden.

offenbar in völliger Analogie zum linearen Impuls $\hat{p}_x = -i\hbar\partial/\partial x$ gebildet – mit den kanonisch konjugierten Koordinatenpaaren (L_z, φ) bzw. (p_x, x) .

Die Umrechnung der Komponenten \hat{L}_x und \hat{L}_y gestaltet sich etwas komplizierter aber unproblematisch. Im Ergebnis findet man, hier ohne Beweis, dass der *Operator für den Gesamtdrehimpuls* $\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2$ in der Tat durch (2.65) gegeben ist. Weitere Details findet man in Anhang B.

2.5.3 Eigenwerte und Eigenfunktionen

Wir können nun daran gehen, die Eigenwerte und Eigenfunktionen der Drehimpulsoperatoren zu besprechen, die wir in praktisch allen folgenden Kapiteln benutzen werden. Wir skizzieren hier nur die Grundüberlegungen, stellen das später benötigte Handwerkszeug zusammen, und verweisen für die detaillierte Rechnung auf einschlägige Lehrbücher der Quantenmechanik.

z-Komponente des Bahndrehimpulses

Die z -Achse ist wegen der Definition von θ in Polarkoordinaten eine bevorzugte Koordinate. Die Eigenwertgleichung wird mit (2.70) eine PDGL 1. Ordnung

$$\begin{aligned}\hat{L}_z\Phi(\varphi) &= \ell_z\Phi(\varphi) \\ -i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}\Phi(\varphi) &= \ell_z\Phi(\varphi)\end{aligned}\tag{2.71}$$

und lässt sich direkt integrieren. Die Lösung ist

$$\Phi = C \exp\left(i\frac{\ell_z}{\hbar}\varphi\right)$$

mit einer Normierungskonstanten C . Wir müssen nun etwas *Physik* anwenden: Welche Werte von ℓ_z sind physikalisch sinnvoll? Offenbar muss $\Phi(\varphi)$ eindeutig sein:

$$\Phi(0) \stackrel{!}{=} \Phi(2\pi) \text{ bzw. } \exp(0) \stackrel{!}{=} \exp\left(i\frac{\ell_z}{\hbar}2\pi\right)\tag{2.72}$$

Das ist nur möglich, wenn $\ell_z/\hbar = m$ eine ganze Zahl $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ ist. Dann wird nämlich

$$\exp\left(i\frac{\ell_z}{\hbar}2\pi\right) = \exp(im2\pi) = 1,$$

und somit sind die Funktionen $\Phi_m(\varphi) = C_m \exp(im\varphi)$ die Eigenfunktionen, welche die Eigenwertgleichung (2.71) lösen. Wir nennen m die *magnetische* oder *Projektionsquantenzahl*. Damit diese Wellenfunktionen *orthonormal* sind, muss gelten:

$$\begin{aligned}\delta_{mm'} &\stackrel{!}{=} \langle \Phi_m | \Phi_{m'} \rangle = C_m^* C_{m'} \int_0^{2\pi} \exp(-im\varphi) \exp(im'\varphi) d\varphi \\ \langle \Phi_m | \Phi_{m'} \rangle &= C_m^* C_{m'} \begin{cases} 0 & \text{für } m \neq m' \\ 2\pi & \text{für } m = m' \end{cases}\end{aligned}\tag{2.73}$$

Die Normierungskonstante wird also durch $|C_m|^2 2\pi \stackrel{!}{=} 1 \Rightarrow C_m = 1/\sqrt{2\pi}$ bestimmt, wobei man als *Phasenkonvention* festlegt, dass C_m reell ist! Somit haben wir für die \hat{L}_z -Komponente des

$$\begin{aligned} \text{Bahndrehimpulses} \quad \hat{L}_z \Phi_m &= m \hbar \Phi_m \\ \text{mit den Eigenfunktionen} \quad \Phi_m &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(im\varphi) \\ \text{und den Eigenwerten} \quad \hbar m \quad \text{mit} \quad m &= 0, \pm 1, \pm 2, \dots \end{aligned} \quad (2.74)$$

Komponenten in x- und y-Richtung

Für die \hat{L}_x - und \hat{L}_y -Komponenten ist die Rechnung aufwendiger, aber im Prinzip trivial. Wir teilen ohne Beweis mit: \hat{L}_x , \hat{L}_y und \hat{L}_z sind nicht paarweise gleichzeitig messbar (d.h. sie kommutieren nicht). Man kann vielmehr zeigen, dass

$$\begin{aligned} [\hat{L}_x, \hat{L}_y] &= \hat{L}_x \hat{L}_y - \hat{L}_y \hat{L}_x = i\hbar \hat{L}_z, \\ [\hat{L}_y, \hat{L}_z] &= i\hbar \hat{L}_x \quad \text{und} \quad [\hat{L}_z, \hat{L}_x] = i\hbar \hat{L}_y. \end{aligned} \quad (2.75)$$

Der Nichtkommutierbarkeit entspricht, dass alle Komponenten \hat{L}_i durch unterschiedliche Funktionen von φ und θ dargestellt werden.

Quadrat des Bahndrehimpulses

Die Eigenwertgleichung für \hat{L}^2 nach (2.65) schreiben wir

$$\hat{L}^2 Y(\theta, \varphi) = \mathcal{L}^2 Y(\theta, \varphi) \quad (2.76)$$

und machen den *Produkt-Ansatz*:

$$Y(\theta, \varphi) = \Theta(\theta) \Phi(\varphi). \quad (2.77)$$

Wir versuchen es mit den Eigenfunktionen (2.74) von \hat{L}_z und setzen $\Phi_m = (1/\sqrt{2\pi}) \exp(im\varphi)$ in die Eigenwertgleichung (2.76) für \hat{L}^2 ein und schreiben die *Eigenwerte von \hat{L}^2* als

$$\mathcal{L}^2 = \ell(\ell+1)\hbar^2, \quad (2.78)$$

womit wir die *Bahndrehimpulsquantenzahl* ℓ einführen. Damit wird (2.76) zu

$$\begin{aligned} & -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Theta_\ell(\theta)}{\partial \theta} \right) \Phi_m(\varphi) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \Theta_\ell(\theta) \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \Phi_m(\varphi) \right] \\ &= \ell(\ell+1)\hbar^2 \Theta_\ell(\theta) \Phi_m(\varphi) = \ell(\ell+1)\hbar^2 Y_{\ell m}(\theta, \varphi) \\ &\Rightarrow -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta(\theta)}{d\theta} \right) - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \Theta(\theta) \right] = \ell(\ell+1)\hbar^2 \Theta(\theta) \end{aligned} \quad (2.79)$$

Man hat nun also nur noch eine gewöhnliche **GDGL** zu lösen. Verschiedene Verfahren führen zum Ziel, sei es über die direkte Lösung der **GDGL** (2.79) mithilfe der *assozierten LEGENDRE-Polynome*, sei es eleganter über die Eigenschaften der Drehimpulsoperatoren und entsprechende Rekursionsformeln. In jedem Fall muss

man analog zu (2.72) physikalisch sinnvolle Randbedingungen fordern (also Wellenfunktionen, die endlich und eindeutig für $0 \leq \theta \leq \pi$ sind).

Wir weisen ausdrücklich darauf hin, dass die Quantenmechanik an dieser Stelle eine axiomatische Festlegung trifft – ganz äquivalent zur BOHR'schen Quantisierungsbedingung (1.115).¹²

Ähnlich wie bei \hat{L}_z , wenn auch etwas aufwendiger, zeigt man, dass solche physikalisch vernünftigen Lösungen für $\ell = 0, 1, 2, 3 \dots$ existieren. Man bezeichnet sie kurz auch mit $s, p, d, f \dots$. Für diese Eigenfunktionen bzw. Zustände gilt:

$$\text{Eigenwertgleichung für } \hat{L}^2 \quad \hat{L}^2 Y_{\ell m}(\theta, \varphi) = \ell(\ell + 1)\hbar^2 Y_{\ell m}(\theta, \varphi) \quad (2.80)$$

$$\text{Eigenwertgleichung für } \hat{L}_z \quad \hat{L}_z Y_{\ell m}(\theta, \varphi) = m\hbar Y_{\ell m}(\theta, \varphi) \quad (2.81)$$

$$\text{Quantenzahlen} \quad \ell = 0, 1, 2, \dots \quad \text{und} \quad m = 0, \pm 1, \dots, \pm \ell \quad (2.82)$$

$$\text{Entartung} \quad 2\ell + 1 \quad (2.83)$$

Die Gültigkeit von (2.81) folgt direkt aus (2.74) und (2.77), da \hat{L}_z nur auf die φ Komponente von $Y_{\ell m}(\theta, \varphi)$ wirkt. Das heißt

$$\hat{L}^2 \hat{L}_z = \hat{L}_z \hat{L}^2 \quad \text{oder} \quad [\hat{L}^2, \hat{L}_z] = 0, \quad (2.84)$$

was auch bedeutet, dass \hat{L}^2 und \hat{L}_z gleichzeitig gemessen werden können. Das gilt natürlich auch für \hat{L}^2 und \hat{L}_x sowie für \hat{L}^2 und \hat{L}_y , jedoch nach (2.75) nicht für die Komponenten \hat{L}_x , \hat{L}_y und \hat{L}_z untereinander.

Vektordiagramm

Man kann – etwas locker – mit (2.80) den Betrag des Drehimpulses schreiben:

$$|\hat{L}| = \sqrt{\ell(\ell + 1)} \hbar \quad (2.85)$$

Die genaue Richtung des Drehimpulses für einen gegebenen Satz Quantenzahlen ℓm ist nicht bestimmt. Definiert ist nur die Komponente $m\hbar$ in Bezug auf die z -Achse und der Betrag. Eine anschauliche Darstellung dieses Zusammenhangs vermittelt das sogenannte Vektordiagramm, welches wir schon im Zusammenhang mit dem Elektronenspin (s. Abb. 1.41) kennengelernt haben. In Abb. 2.5 wird das Beispiel $\ell = 2$, $|\hat{L}|/\hbar = \sqrt{6} \simeq 2.45$ mit $\hat{L}_z/\hbar = m = -2, -1, 0, 1, 2$ illustriert. Man denke sich die Vektorpfeile jeweils um die z -Achse statistisch verteilt, also einen Konus der Höhe $m\hbar$ und der Seitenlänge $\sqrt{\ell(\ell + 1)} \hbar$ beschreibend.

¹²Auch wenn diese Forderung nach Eindeutigkeit sehr plausibel ist und wesentlich allgemeiner als die von BOHR anhand des Vergleichs mit dem Experiment konstatierte Drehimpulsquantisierung, ist sie im strengen Sinne nicht begründbar und rechtfertigt sich nur durch experimentelle Belege. Entsprechende axiomatische Festlegungen müssen auch für den Radialteil der Wellenfunktion getroffen werden.

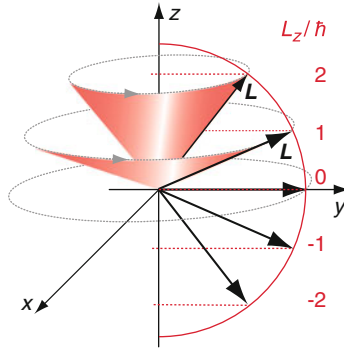


Abb. 2.5 Schematische Darstellung der $2\ell + 1$ -fachen Einstellmöglichkeiten eines Drehimpulses $\ell\hbar$ im Raum (hier für das Beispiel $\ell = 2$)

Kugelflächenfunktionen

Die Eigenfunktionen $Y_{\ell m}(\theta, \varphi)$ von $\widehat{\mathbf{L}}^2$ und \widehat{L}_z nennt man *Kugelflächenfunktionen* (englisch *Spherical Harmonics*), und charakterisiert sie kurz als *s*-, *p*-, *d*-, *f*-... *Orbitale* (auch Zustände oder Wellenfunktionen) entsprechend $\ell = 0, 1, 2, 3 \dots$. Eine graphische Illustration ihrer Winkelabhängigkeiten zeigt Abb. 2.6 für einige Beispiele. Allgemeine Formeln und ihre Eigenschaften werden in Anhang B.1.2 zusammengefasst, und spezifische Ausdrücke bis zu $\ell = 3$ findet man dort in Tab. B.1 auf Seite 612.

Die Kugelflächenfunktionen $Y_{\ell m}(\theta, \varphi)$ sind *orthonormiert*:

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi Y_{\ell m}^*(\theta, \varphi) Y_{\ell' m'}(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta = \delta_{\ell' \ell} \delta_{m' m}. \quad (2.86)$$

Die konjugiert komplexe Funktion ist

$$Y_{\ell m}^*(\theta, \varphi) = (-1)^m Y_{\ell -m}(\theta, \varphi), \quad (2.87)$$

und Inversion am Ursprung ($\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$) führt zu

$$Y_{\ell m}(\pi - \theta, \pi + \varphi) = (-1)^\ell Y_{\ell -m}(\theta, \varphi). \quad (2.88)$$

Das bedeutet (siehe auch die detaillierte Diskussion in Anhang E) sogenannte *positive oder negative Parität*, je nachdem ob ℓ *gerade* oder *ungerade* ist.

An dieser Stelle führen wir eine wichtige Schreibweise für die Kugelflächenfunktionen als ‚*bra*‘ und ‚*ket*‘ Vektoren ein, die häufig benutzt wird. Wir schreiben

$$Y_{\ell m}(\theta, \varphi) \rightarrow |\ell m\rangle \quad \text{und} \quad Y_{\ell m}^*(\theta, \varphi) \rightarrow \langle \ell m|. \quad (2.89)$$

In dieser Notation schreiben wir die Orthogonalitätsrelationen (2.86) und die Matrixelemente (2.31) eines Operators \widehat{A} als

$$\langle \ell m | \ell' m' \rangle = \delta_{\ell \ell'} \delta_{m m'} \quad \text{und} \quad A_{\ell m, \ell' m'} = \langle \ell m | \widehat{A} | \ell' m' \rangle. \quad (2.90)$$

Viele nützliche Beziehungen sind in den Anhängen B, C und D zusammengestellt.

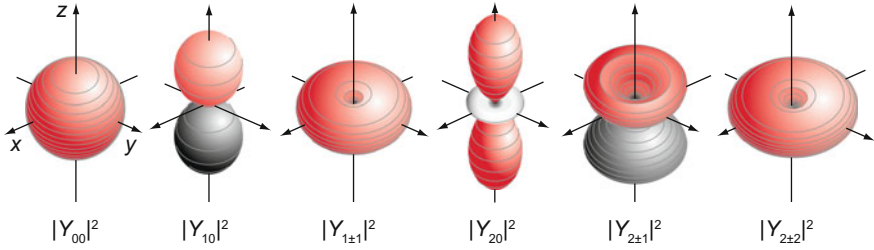


Abb. 2.6 Betragsquadrat der s -, p - und d -Kugelflächenfunktionen in 3D-Darstellung als Funktion des Raumwinkels. Die farbige Schattierung (online) deutet das Vorzeichen von $Y_{\ell m}(\theta, \varphi)$ an. Eine alternative Darstellung in der reellen Basis findet man in Anhang E.3, speziell in Abb. E.1

Häufig benutzt man der einfacheren Schreibweise wegen auch die sog. *renormierten Kugelflächenfunktionen*

$$C_{\ell m}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{4\pi}{2\ell + 1}} Y_{\ell m}(\theta, \varphi). \quad (2.91)$$

Sie sind normiert entsprechend

$$\int_0^{4\pi} C_{\ell m}^*(\theta, \varphi) C_{\ell' m'}(\theta, \varphi) d\Omega = \frac{4\pi}{2\ell + 1} \delta_{\ell' \ell} \delta_{m' m}. \quad (2.92)$$

Schließlich sei hier darauf hingewiesen, dass die *komplexe Formulierung der Kugelflächenfunktionen* $Y_{\ell m}(\theta, \varphi)$, deren Winkelabhängigkeit in Abb. 2.6 illustriert ist, gut an viele Probleme *der Atomphysik angepasst* ist. Sie ist aber keinesfalls die einzig mögliche und sinnvolle Repräsentation des Winkelanteils der atomaren Orbitale. Eine häufig in der Molekülphysik und stets in der Chemie benutzte Alternative (siehe Band 2) sind reelle Kombinationen von Kugelflächenfunktionen. Sie werden recht detailliert in Anhang E beschrieben.

2.5.4 Elektronenspin

Wir hatten beim STERN-GERLACH-Experiment in Abschn. 1.9 auf Seite 79 gesehen, dass das Elektron neben Ladung und Masse eine weitere Eigenschaft hat, die wir in Abschn. 1.10 mit einem Drehimpuls, genannt *Spin*, identifiziert haben. Der Spin ist durch die Spinquantenzahl $s = 1/2$ charakterisiert, er ist dem Betrag nach $|S| = \sqrt{s(s+1)} \hbar$ und hat zwei Einstellmöglichkeiten mit den Werten $\hbar/2$ und $-\hbar/2$. Schließlich hat das Elektron ein magnetisches Moment mit einem g -Faktor von ziemlich genau $g_s \simeq 2$.

Man überträgt nun einfach die formalen Regeln für Operatoren und Quantenzustände, die wir in Abschn. 2.5 kennengelernt haben, sinngemäß auf den Spin. Natürlich lässt sich dieser nicht im Ortsraum abbilden. Aber wir können wie beim Bahndrehimpuls formal einen Vektoroperator \hat{S} definieren, mit dem Betragsquadrat \hat{S}^2 und einer Komponente \hat{S}_z in z -Richtung, für welche die gleichen allgemeinen *Vertauschungsregeln für Drehimpulse* (2.75) und (2.84) gelten:

$$[\hat{S}_x, \hat{S}_y] = i\hbar\hat{S}_z, [\hat{S}_y, \hat{S}_z] = i\hbar\hat{S}_x, [\hat{S}_z, \hat{S}_x] = i\hbar\hat{S}_y, [\hat{S}^2, \hat{S}_z] = 0 \quad (2.93)$$

Dies bedeutet, dass die *Komponenten des Spins* nicht gleichzeitig gemessen werden können, wohl aber sein *Betrag gleichzeitig mit einer Komponente* (hier wurde z ausgewählt).

Wir führen nun *Spinzustände* $|sm_s\rangle$ ein, für die analog zum Bahndrehimpuls nach (2.80) und (2.81) gilt:

$$\hat{S}^2 |sm_s\rangle = s(s+1)\hbar^2 |sm_s\rangle \quad \text{und} \quad \hat{S}_z |sm_s\rangle = m_s\hbar |sm_s\rangle \quad (2.94)$$

Für die Zustände des Elektronenspins gibt es also nur zwei Basiszustände

$$|\frac{1}{2} \frac{1}{2}\rangle = |\alpha\rangle = |+\rangle \quad \text{und} \quad |\frac{1}{2} \frac{-1}{2}\rangle = |\beta\rangle = |-\rangle, \quad (2.95)$$

für die der Spin in $+z$ bzw. in $-z$ -Richtung zeigt. Der Kompaktheit halber haben wir auch die Abkürzungen $|\alpha\rangle$ bzw. $|\beta\rangle$ sowie die gelegentlich ebenfalls benutzten $|+\rangle$ bzw. $|-\rangle$ eingeführt. Man spricht auch von ‚spin up‘ (\uparrow) bzw. ‚spin down‘ (\downarrow) Zuständen. In der Literatur findet man oft auch die Bezeichnung *Spinfunktion* α und β ohne *bra* und *ket*. Es gilt jedenfalls trivialerweise

$$\begin{aligned} \hat{S}^2 |\alpha\rangle &= \frac{3}{4}\hbar^2 |\alpha\rangle & \hat{S}^2 |\beta\rangle &= \frac{3}{4}\hbar^2 |\beta\rangle \\ \hat{S}_z |\alpha\rangle &= \frac{\hbar}{2} |\alpha\rangle & \hat{S}_z |\beta\rangle &= -\frac{\hbar}{2} |\beta\rangle \end{aligned} \quad (2.96)$$

mit den Orthonormalitätsrelationen

$$\langle\alpha|\beta\rangle = \langle\beta|\alpha\rangle = 0 \quad \text{und} \quad \langle\alpha|\alpha\rangle = \langle\beta|\beta\rangle = 1. \quad (2.97)$$

Aus den Vertauschungsrelationen kann man mit etwas Algebra, die wir hier aus Platzgründen unterschlagen, auch ermitteln, wie die anderen Komponenten von \hat{S} auf die Basispinfunktionen wirken:

$$\hat{S}_x |\alpha\rangle = \frac{\hbar}{2} |\beta\rangle \quad \hat{S}_x |\beta\rangle = \frac{\hbar}{2} |\alpha\rangle \quad \hat{S}_y |\alpha\rangle = \frac{i\hbar}{2} |\beta\rangle \quad \hat{S}_y |\beta\rangle = -\frac{i\hbar}{2} |\alpha\rangle \quad (2.98)$$

In dieser Basis kann jeder beliebige Spinzustand eines einzelnen Elektrons als

$$|\chi\rangle = \chi_+ |\alpha\rangle + \chi_- |\beta\rangle \quad (2.99)$$

mit den *Wahrscheinlichkeitsamplituden* χ_+ bzw. χ_- geschrieben werden. Die *Zustände sind normiert*, d. h. $\langle\chi|\chi\rangle = |\chi_+|^2 + |\chi_-|^2 = 1$. Die *Wahrscheinlichkeit*, den Zustand α bzw. β zu finden (also mit Spin aufwärts \uparrow bzw. abwärts \downarrow), ist also $|\chi_+|^2$ bzw. $|\chi_-|^2$. Die *Erwartungswerte der Spinkomponenten* \hat{S}_k (mit $k = x, y$ oder z) erhält man für den Zustand (2.99) aus $\langle\hat{S}_k\rangle = \langle\chi|\hat{S}_k|\chi\rangle$ unter Benutzung von (2.96) und (2.98).

Man beachte dabei, dass zwar die drei Spinkomponenten nicht gleichzeitig gemessen werden können. Betrag und Phase der (komplexen) Amplituden χ_+ und χ_- bestimmen aber dennoch die genaue Orientierung des Spins im dreidimensionalen Raum. Hat man etwa einen reinen Basiszustand, z. B. $|\alpha\rangle$, vorliegen – mit einem idealen STERN-GERLACH-Experiment erzeugt man diesen in einem der zwei Teilstrahlen hinter dem Magneten – so kann man ihn etwa in ein neues Koordinatensystem einführen, in dem entsprechend gedrehte STERN-GERLACH-Magneten die neue x -, y -, und z -Richtung definieren. Aus den in vielen Einzelmessungen gewonnenen Erwartungswerten (in mindestens zwei Raumrichtungen) kann

man dann die Amplituden χ_+ und χ_- bestimmen. Bequemerweise schreibt man dafür

$$\chi_+ = \cos \frac{\theta}{2} \exp \left(-i \frac{\varphi}{2} \right) \quad \text{und} \quad \chi_- = \sin \frac{\theta}{2} \exp \left(i \frac{\varphi}{2} \right), \quad (2.100)$$

womit die Amplituden automatisch normiert sind. Wie man als leichte Übungsaufgabe mithilfe von (2.98) zeigen kann, geben die Parameter θ bzw. φ den Polar- bzw. Azimutwinkel an, unter welchem der so definierte Spinzustand im Raum orientiert ist.

Obwohl das hier skizzierte Rüstzeug für die Beschreibung des Spins völlig ausreicht, schreibt man gelegentlich – weil es vielleicht handlicher ist oder auch aus historischen Gründen – die *Operatoren als Matrizen* und die *Eigenzustände als Vektoren*, die sogenannten *Spinoren*:

$$\chi = \begin{pmatrix} \chi_+ \\ \chi_- \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \chi^\dagger = (\chi_+^* \quad \chi_-^*) \quad (2.101)$$

$$\text{mit der Basis} \quad \alpha = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \beta = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (2.102)$$

Mit (2.98) kann man die Matrixelemente der Operatoren \hat{S}_x , \hat{S}_y und \hat{S}_z berechnen und erhält so eine Matrixdarstellung für

$$\hat{\mathbf{S}} = \frac{\hbar}{2} \hat{\boldsymbol{\sigma}}, \quad (2.103)$$

wobei $\hat{\boldsymbol{\sigma}}$ ein Vektoroperator ist, der aus den sogenannten PAULI'schen *Spinmatrizen* besteht:

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (2.104)$$

$$\hat{\mathbf{S}}^2 = \hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2 + \hat{S}_z^2 = \frac{3}{4} \hbar^2 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (2.105)$$

Zur späteren Verwendung halten wir hier fest, dass die PAULI-Matrizen antikommutieren:

$$\sigma_i \sigma_j + \sigma_j \sigma_i = 2\delta_{ij} \quad \text{und daher wird}$$

$$\sigma_x^2 = \sigma_y^2 = \sigma_z^2 = 1 \quad \text{und} \quad \sigma_x \sigma_y = -\sigma_y \sigma_x = i\sigma_z. \quad (2.106)$$

Was haben wir in Abschnitt 2.5 gelernt?

- Bahndrehimpulsoperatoren können aus $\hat{\mathbf{L}} = \mathbf{r} \times \hat{\mathbf{p}}$ abgeleitet werden mit $\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla$. Man kann sie auch mithilfe der Vertauschungsrelationen (2.75) konstruieren.
- Mit der räumlichen Darstellung der Operatoren $\hat{\mathbf{L}}^2$ und \hat{L}_z nach (2.65) und (2.70) erhält man Eigenwerte und Wellenfunktionen, die in (2.80)–(2.83) summiert sind. Das Vektordiagramm Abb. 2.5 illustriert diese schematisch.
- Die Form der Orbitale mit den niedrigsten Drehimpulsen (s , p und d), die in Abb. 2.6 skizziert sind, sollte man sich merken. Allgemeine Beziehungen und Eigenschaften der Kugelflächenfunktionen sind in Anhang B.1.2 zusammengestellt, spezifische Ausdrücke sind in Tab. B.1 tabelliert.

- Der Elektronenspin gehorcht den gleichen Vertauschungsrelationen wie die Bahndrehimpulse. Sein intrinsischer Drehimpuls, der Spin, ist jedoch $s = 1/2$ und die Projektionsquantenzahl $m_s = \pm 1/2$. Eine häufig benutzte Repräsentation des Spinoperators sind die PAULI-Matrizen (2.104) und (2.105), die auf die sog. Spinoren wirken – das sind zweikomponentige Repräsentationen der Spin-Eigenfunktionen.

2.6 Einelektronensysteme und das H-Atom

Wir sind jetzt dafür gerüstet, ein Teilchen im zentralsymmetrischen Potenzial $V(r)$ zu behandeln, speziell also das Einelektronenproblem. Vieles, was wir nachfolgend behandeln werden, basiert auf dem, was wir in Abschn. 2.5 über den Bahndrehimpuls gelernt haben. Wir halten die Diskussion zunächst allgemein und spezialisieren dann in Abschn. 2.6.5 für das Wasserstoffatom (H und H-ähnliche Ionen), also für ein COULOMB-Potenzial $V(r) \propto -1/r < 0$.

2.6.1 Quantenmechanik des Einteilchenproblems

Wir präzisieren zunächst die SCHRÖDINGER-Gleichung: Mit (2.67) und (2.66) können wir den HAMILTON-Operator (2.10) schreiben als

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_e} + V(r) = \hat{H}_r + \frac{\hat{\mathbf{L}}^2}{2m_e r^2} + V(r) \quad (2.107)$$

$$\text{mit } \hat{H}_r = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right), \quad (2.108)$$

und erhalten die *Einteilchen-SCHRÖDINGER-Gleichung in Polarkoordinaten*:

$$\left[\hat{H}_r + \frac{\hat{\mathbf{L}}^2}{2m_e r^2} + V(r) \right] \psi_{n\ell m}(r, \theta, \varphi) = W_{n\ell m} \psi_{n\ell m}(r, \theta, \varphi) \quad (2.109)$$

Die Eigenfunktionen $Y_{\ell m}(r, \theta, \varphi)$ von $\hat{\mathbf{L}}^2$ und die Eigenwerte $\hbar^2 \ell(\ell+1)$ haben wir in Abschn. 2.5 ausführlich behandelt. Wir machen hier daher den *Separationsansatz*

$$\psi_{n\ell m}(r, \theta, \varphi) = R_{n\ell}(r) Y_{\ell m}(\theta, \varphi) \quad (2.110)$$

zur Lösung von (2.109). Damit wird

$$\left[\hat{H}_r + \frac{\hat{\mathbf{L}}^2}{2m_e r^2} + V(r) \right] R_{n\ell}(r) Y_{\ell m}(\theta, \varphi) = W_{n\ell m} R_{n\ell}(r) Y_{\ell m}(\theta, \varphi)$$

Da nun \hat{H}_r und $V(r)$ nur auf den radialen Anteil der Wellenfunktion wirken, und \hat{L}^2 nur auf den Winkelanteil, erhalten wir mit (2.108) und (2.80)

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2m_e r^2} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r} \right] R_{n\ell}(r) = W_{n\ell} R_{n\ell}(r). \quad (2.111)$$

Die Summe aus *Zentrifugalpotenzial* $\hbar^2 \ell(\ell+1) / (2m_e r^2)$ und *Zentralpotenzial* $V(r)$ nennt man *effektives Potenzial*:

$$V_{\text{eff}}(r) = \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2m_e r^2} + V(r) \quad (2.112)$$

Damit und mit der Substitution

$$R_{n\ell}(r) = u_{n\ell}(r)/r \quad (2.113)$$

erhält man eine übersichtliche, eindimensionale Differenzialgleichung, die relativ problemlos integriert werden kann:

$$\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2 u_{n\ell}}{dr^2} + [W_{n\ell} - V_{\text{eff}}(r)] u_{n\ell}(r) = 0 \quad (2.114)$$

Man beachte: Die Gesamtenergie $W_{n\ell}$ ist nicht von der azimutalen (Projektions-) Quantenzahl m abhängig, da auch die Eigenwerte von \hat{L}^2 nicht davon abhängen. Das wiederum liegt daran, dass der HAMILTON-Operator nicht vom Azimutwinkel φ abhängig ist. In (2.114) haben wir als weitere (ganzzahlige) Quantenzahl, die sogenannte *Hauptquantenzahl* n , eingeführt, welche die radiale Wellenfunktion $R_{n\ell}(r)$ bzw. $u_{n\ell}(r)$ charakterisiert. Man definiert n so, dass $n - \ell$ gerade die Anzahl der Nullstellen von $u_{n\ell}(r)$ angibt und $0 \leq \ell \leq n - 1$ wird (dazu mehr in den folgenden Abschnitten).

Der Energienullpunkt wird üblicherweise so festgelegt, dass ein Elektron, welches gerade nicht mehr gebunden ist, die Gesamtenergie Null hat. Gebundene Elektronen haben daher negative Energien $W_{n\ell} < 0$, während freie Elektronen Gesamtenergien $W > 0$ haben. Häufig wendet man (2.89) auf die gesamte Wellenfunktion des Elektrons an und schreibt

$$R_{n\ell}(r) Y_{\ell m}(\theta, \varphi) \rightarrow |n\ell m\rangle. \quad (2.115)$$

Noch spezifischer bezeichnet man diese sog. *Atomorbitale* (AO) kurz als $n\ell = 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d$, usw. in der Notation, die wir in Abschn. 2.5.3 eingeführt haben.

2.6.2 Atomare Einheiten

Wir erinnern noch einmal an die bereits in Abschn. 1.7.3 eingeführten *atomaren Einheiten* (a.u.):

$$\begin{aligned} \text{Energie} \quad E_h &= m_e e^4 \epsilon_0^{-2} \hbar^{-2} / 4 \\ \text{Länge} \quad a_0 &= \epsilon_0 \hbar^2 e^{-2} m_e^{-1} / \pi = \hbar / \sqrt{m_e E_h} \\ \text{Zeit} \quad t_0 &= 2 \epsilon_0^2 \hbar^3 e^{-4} m_e^{-1} / \pi. \end{aligned}$$

Die derzeit genauesten Zahlenwerte sind in Anhang A zusammengestellt und die aktuellsten Werte findet man bei NIST (2014). Wir wollen diese Definitionen jetzt dazu benutzen, um die radiale SCHRÖDINGER-Gleichung (2.114) dimensionslos zu schreiben. Wir multiplizieren (2.114) zunächst mit m_e / \hbar^2 und a_0^2 . Sodann benutzen wir die Identität $a_0 = \hbar / \sqrt{m_e E_h}$ und erhalten in dimensionsloser Form:

$$\frac{1}{2} \frac{d^2 u_{n\ell}}{d(r/a_0)^2} + \left[W_{n\ell} / E_h - \frac{\ell(\ell+1)}{2(r/a_0)^2} + \frac{V(r/a_0)}{E_h} \right] u_{n\ell}(r) = 0. \quad (2.116)$$

Schließlich schreiben wir der Einfachheit halber wieder $r/a_0 \rightarrow r$ und $W_{n\ell}/E_h \rightarrow W_{n\ell}$ bzw. $V(r)/E_h \rightarrow V(r)$, wir *messen also alle Observablen in atomaren Einheiten* und die SCHRÖDINGER-Gleichung (2.114) wird schließlich:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \frac{d^2 u_{n\ell}}{dr^2} + [W_{n\ell} - V_{\text{eff}}(r)] u_{n\ell}(r) &= 0 \\ \text{mit } V_{\text{eff}}(r) &= V(r) + \frac{\ell(\ell+1)}{2r^2}. \end{aligned} \quad (2.117)$$

Auf diese Weise kann man alle atomaren Gleichungen in sehr übersichtlicher Form dimensionslos schreiben und erhält alle Ergebnisse in atomaren Einheiten. Speziell für das H-Atom und H-ähnliche Ionen ist in atomaren Einheiten $V(r) = -Z/r$. Theoretiker lieben diese Form ganz besonders und sagen gelegentlich, *man setze $\hbar = e = m_e = 1$ – was natürlich eine unzulässige Vereinfachung ist*. Das Verfahren hat in jedem Fall einen gravierenden Nachteil: Eine Dimensionsanalyse ist jetzt nicht mehr möglich. Daher versuchen wir in der Regel die Gleichungsform (2.116) zu nutzen und führen die a.u. a_0 , E_h , und t_0 explizit mit. Manchmal kann man auch Kombinationen von fundamentalen Naturkonstanten zu dimensionslosen Größen zusammenfügen, so z.B. zur Feinstrukturkonstante $\alpha = \sqrt{E_h / m_e c^2}$ nach (1.10). Wir werden das im Verlauf dieses Buches an vielen Beispielen illustrieren.

2.6.3 Schwerpunktbewegung und reduzierte Masse

Bislang haben wir so getan, als kreise das Elektron um ein raumfestes Zentrum. Da die Kernmasse m_n viel größer als die Elektronenmasse ist – im einfachsten Falle des Protons als Atomkern mit $m_p \simeq 1840 m_e$ – liegt der Schwerpunkt tatsächlich nahezu bei $r = 0$. Für genauere Ansprüche muss man das aber korrigieren. Wie in der klassischen Mechanik macht man aus dem tatsächlichen Zweiteilchenproblem ein effektives Einteilchenproblem, indem man die *Elektronenmasse* m_e durch die

reduzierte Masse des Systems \bar{m}_e nach (1.129) ersetzt. Für die atomaren Einheiten ist dann entsprechend zu substituieren:

$$a_0 \rightarrow \bar{a}_0 = a_0 \frac{m_e}{\bar{m}_e}, \quad E_h \rightarrow \bar{E}_h = E_h \frac{\bar{m}_e}{m_e}, \quad \text{und} \quad t_0 \rightarrow \bar{t}_0 = t_0 \frac{\bar{m}_e}{m_e} \quad (2.118)$$

und es gilt $\bar{a}_0 = \hbar/\sqrt{\bar{m}_e \bar{E}_h}$. Der Übersichtlichkeit halber werden wir im weiteren Text aber in der Regel weiterhin m_e und die Einheiten a_0 , E_h und t_0 benutzen, gelegentlich aber auf die exakte Berechnung hinweisen.

2.6.4 Qualitative Überlegungen

Aus der generellen Forderung, dass sich physikalisch sinnvolle Lösungen für gebundene Zustände vernünftig bei $r \rightarrow 0$ verhalten müssen und auch bei $r \rightarrow \infty$ nicht divergieren dürfen (Randbedingungen), folgt zwangsläufig, dass nur ganz bestimmte, diskrete, negative Gesamtenergien $W_{n\ell}$ möglich sind.

Die so spezifizierten Lösungen der radialen SCHRÖDINGER-Gleichung (2.117) gilt es zu suchen. Bevor wir mit streng mathematischen Werkzeugen daran gehen, wollen wir uns anschaulich überlegen, wie die Wellenfunktionen aussehen müssen. In Abb. 2.7 ist dies für den Fall $\ell = 0$ in einem attraktiven Potenzial skizziert (letzteres kann, muss aber kein COULOMB-Potenzial $V(r) \propto -Z/r$ sein). Wir gehen von der Energiebilanz $W_{\text{kin}} = W_{n\ell} - V(r)$ aus und nehmen die DE BROGLIE-Wellenlänge $\lambda = h/p = h/(2m_e W_{\text{kin}})^{1/2}$ als Hinweis auf die Änderung der Wellenfunktion $u_{n\ell}(r)$. Diese muss sich offenbar bei kleinem r (großes W_{kin}) rascher ändern als

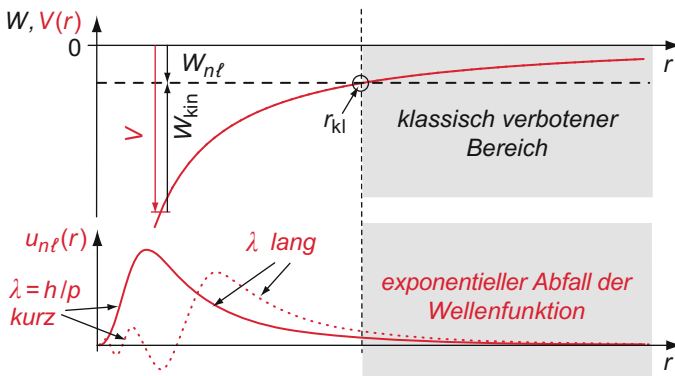


Abb. 2.7 Radiale Wellenfunktion gebundener s -Zustände schematisch. Oben: Attraktives Potenzial $V(r)$ (—), z.B. $\propto -1/r$ und Gesamtenergie $W_{n\ell}$ (---) bestimmen den klassischen Umkehrpunkt r_{kl} (Beginn der klassisch verbotenen Region). Unten: Das charakteristische Verhalten von radialen Wellenfunktionen $u_{n\ell}$ (— und ...) wird durch verschiedene kinetische Energien W_{kin} in verschiedenen Bereichen des Potenzials erklärt (siehe Text)

in der Nähe des klassischen Umkehrpunktes r_{kl} , wo $W_{kin} = 0$ wird. Für $r < r_{kl}$ wird die Wellenfunktion als also oszillatorisches Verhalten zeigen. Dagegen wird im klassisch verbotenen Bereich ($W_{kin} < 0$) eine exponentielle Dämpfung der Wellenfunktion erwartet, so wie in Abb. 2.7 illustriert. Die nachfolgende, bereits semi-quantitative Überlegung bestätigt dies für *die beiden Grenzfälle von sehr großem und sehr kleinem r* .

Für $r \rightarrow \infty$ können wir das effektive Potenzial V_{eff} vernachlässigen und (2.117) geht in eine einfache Schwingungsgleichung über:

$$\text{für } r \rightarrow \infty : \quad \frac{1}{2} \frac{d^2 u_{n\ell}}{dr^2} + W_{n\ell} u_{n\ell}(r) = 0$$

Die klassische Lösung ist $u_{n\ell}(r) \propto \exp(\pm i\sqrt{2W_{n\ell}}r)$. Wie man durch Einsetzen leicht überprüft, ist für großes r aber auch noch ein Vorfaktor r^n möglich. Im Falle eines gebundenen Zustands ist überdies $W_{n\ell} < 0$.

Daher ergibt sich für große r der erwartete exponentielle Abfall zu:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} u_{n\ell}(r) = \lim_{r \rightarrow \infty} (r R_{n\ell}(r)) \propto r^n \exp(-\sqrt{2|W_{n\ell}|}r) \quad (2.119)$$

Im umgekehrten Grenzfall $r \rightarrow 0$ dominiert der Zentrifugalterm $\ell(\ell+1)/2r^2$ das Potenzial, sodass sich (2.117) vereinfacht zu

$$\text{für } r \rightarrow 0 : \quad \frac{1}{2} \frac{d^2 u_{n\ell}}{dr^2} - \frac{\ell(\ell+1)}{2r^2} u_{n\ell}(r) = 0.$$

Diese gewöhnliche GDGL hat die Lösung $u_{n\ell}(r) \stackrel{r \rightarrow 0}{\propto} Ar^{\ell+1}$, wie man durch Differenzieren leicht verifiziert.

Daher wird für kleine r

$$\lim_{r \rightarrow 0} u_{n\ell}(r) = \lim_{r \rightarrow 0} (r R_{n\ell}(r)) \propto r^{\ell+1}. \quad (2.120)$$

Für den speziellen Fall von verschwindendem Bahndrehimpuls $\ell = 0$, d.h. für s -Zustände, nimmt $R_{n\ell}(0)$ einen endlichen Wert an, in allen übrigen Fällen, also für $\ell \geq 1$ verschwindet die Radialfunktion am Ursprung, $R_{n\ell}(0) = 0$.

2.6.5 Exakte Lösung für das H-Atom

Wir spezialisieren jetzt für das H-Atom und H-ähnliche Ionen. Dabei kann die Größe des (Z -fach geladenen) Atomkerns zunächst vernachlässigt werden, da Kernradien r_{nuc} sehr viel kleiner als Atomradien sind, typischerweise $r_{atom} \approx 10^5 r_{nuc}$. Wir haben es also mit einem *reinen COULOMB-Potenzial*

$$V(r) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r} \quad (2.121)$$

zu tun – bis auf sehr feine Effekte, die wir in Kap. 6 und 9 behandeln werden. Allgemein löst man die radiale SCHRÖDINGER-Gleichung (2.114) durch einen Potenzreihenansatz vom Typ

$$R_{n\ell}(r) = \exp\left(-\sqrt{2|W_{n\ell}|}r\right) \sum_{k=\ell}^{n-1} A_k r^k,$$

der mit $0 \leq \ell \leq n-1$ die eben behandelten Grenzfälle einschließt. Man kann dabei auf bewährte Resultate aus der Mathematik zurückgreifen. Für ein Elektron im COULOMB-Potenzial (2.121) wird die Radialfunktion

$$R_{n\ell}(r) = A_{n\ell} e^{-\rho/2} \rho^\ell L_{n+\ell}^{2\ell+1}(\rho) \quad (2.122)$$

$$\text{mit } \rho = \frac{2Z}{n} \frac{r}{a_0} \quad \text{und} \quad A_{n\ell} = -\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{2}{n^2} \sqrt{\frac{(n-\ell-1)!}{[(n+\ell)!]^3}}.$$

Hier werden die wohlbekannten assoziierten LAGUERRE-Polynome benutzt:

$$L_{n+\ell}^{2\ell+1}(\rho) = \sum_{k=0}^{n-\ell-1} (-1)^{k+1} \frac{[(n+\ell)!]^2}{(n-\ell-1-k)! (2\ell+1+k)! k!} \rho^k \quad (2.123)$$

Mit $A_{n\ell}$ sind die Radialfunktionen orthonormiert:

$$\int_0^\infty R_{n\ell}(r) R_{n'\ell'}(r) r^2 dr = \delta_{nn'} \delta_{\ell\ell'} \quad (2.124)$$

Wir führen hier noch den häufig gebrauchten Begriff „gute Quantenzahl“ ein: Man nennt so die *Eigenwerte derjenigen Observablen, die gleichzeitig mit dem HAMILTON-Operator messbar sind*. Wir kennen bereits n , ℓ und m als Beispiele dafür, denn dies sind die Quantenzahlen, welche die Energiezustände charakterisieren: \hat{L}^2 ist Bestandteil des HAMILTON-Operators \hat{H} nach (2.107), sodass beide gleichzeitig messbar sind. Auch \hat{L}_z und \hat{L}^2 sind gleichzeitig messbar, wie wir in Abschn. 2.5.3 ausgeführt haben.

2.6.6 Energieniveaus im H-Atom

Die soeben vorgestellten Lösungen der SCHRÖDINGER-Gleichung sind also das quantenmechanische Äquivalent zu den BOHR'schen Bahnen und beschreiben die stationären Atomzustände.¹³ Setzt man $u_{n\ell}(r)$ nach (2.113) in die Radialgleichung (2.114) ein, so findet man zu den o. g. Randbedingungen die *Eigenenergien* $W_{n\ell}$ für das System. Interessanterweise sind diese im Falle des H-Atoms und H-ähnlicher Ionen (und nur für diese) *identisch mit den Energien* (1.122) aus dem BOHR'schen Modell.

¹³Für hohe Genauigkeitsansprüche sind auch hier ggf. die Korrekturen für die endliche Masse des Atomkerns nach Abschn. 1.7.4 anzuwenden.

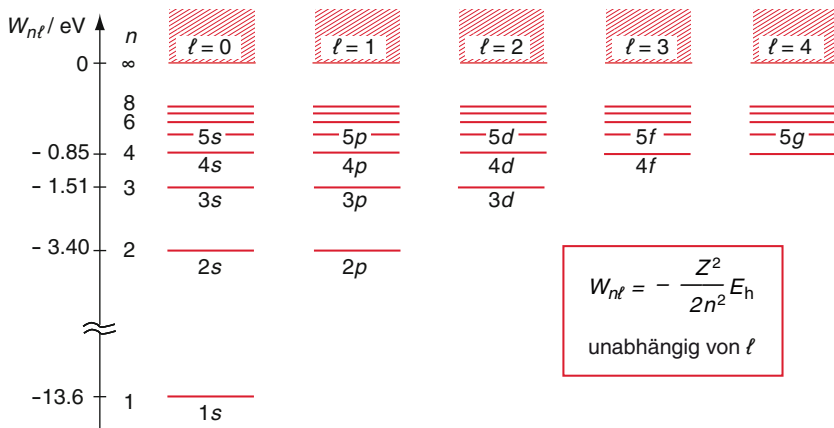


Abb. 2.8 Die Termfolgen des Wasserstoffatoms ($Z = 1$) für verschiedene n und ℓ

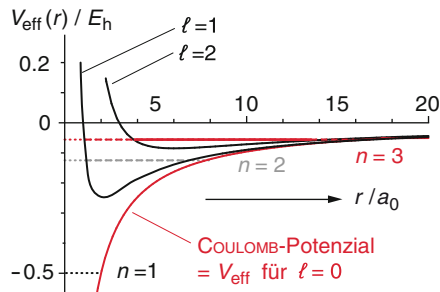


Abb. 2.9 COULOMB-Potenzial (—) und effektive Potenziale (—) für das H-Atom. Die Energieeigenwerte $W_{n\ell}$ sind als horizontale Linien eingezeichnet: für $\ell = 0$ (gepunktet), $\ell = 1$ (gestrichelt) und $\ell = 2$ (voll); spezifisch für das COULOMB-Potenzial ist die Entartung zu gleichem n aber verschiedenem ℓ

Wie im allgemeinen Fall werden die Zustände des H-Atoms charakterisiert durch die *Hauptquantenzahl* $n = 1, 2, 3, \dots$, die *Bahndrehimpulsquantenzahl* ℓ ($0 \leq \ell \leq n-1$) und die *Projektionsquantenzahl* m ($-\ell \leq m \leq \ell$).¹⁴ Jeder Satz $n\ell m$ von Quantenzahlen bezieht sich auf eine unterschiedliche Wellenfunktion (AO). Eine schematische Übersicht über die Energieniveaus im H-Atom gibt Abb. 2.8. Dabei wird eine ganz *spezielle Eigenschaft des COULOMB-Potenzials* deutlich, dass *nämlich die Eigenenergie $W_{n\ell}$ für eine bestimmte Hauptquantenzahl n unabhängig von der Bahndrehimpulsquantenzahl ℓ ist*. Wir illustrieren dies in Abb. 2.9 auch im Potenzialbild, wo die effektiven Potenziale $V_{\text{eff}}(r) = -Z/r + \ell(\ell+1)/(2r^2)$ (in a.u.) für $\ell = 1$ und $\ell = 2$ eingetragen sind (für $\ell = 0$ sind effektives und COULOMB-Potenzial identisch).

¹⁴Die Grenzen für $\ell = 0, 1, \dots, n-1$ verifiziert man mit dem Ausdruck für $A_{n\ell}$ in (2.122).

Tabelle 2.1 Die niedrigsten Atomniveaus, ihre Energielagen beim H-Atom und die Entartung der Zustände ($E_h = 27.2 \text{ eV}$)

| Schale | Orbital | n | ℓ | m | $W_{n\ell}$ | Entartung | | | |
|--------|---------------|-----|--------|-------------------|-------------|----------------------------|----|---------------------------|----|
| | | | | | | ohne Spin \sum Schale | | mit Spin \sum Schale | |
| K | $1s$ | 1 | 0 | 0 | $-E_h/2$ | 1 | 1 | 2 | 2 |
| L | $2s$ | 2 | 0 | 0 | $-E_h/8$ | 1 | 4 | 2 | 8 |
| | $2p$ | 2 | 1 | $0, \pm 1$ | | 3 | | 6 | |
| M | $3s$ | 3 | 0 | 0 | $-E_h/18$ | 1 | 9 | 2 | 10 |
| | $3p$ | 3 | 1 | $0, \pm 1$ | | 3 | | 6 | |
| | $3d$ | 3 | 2 | $0, \pm 1, \pm 2$ | | 5 | | | |
| N | $4s, p, d, f$ | 4 | | | $-E_h/32$ | | 16 | | 32 |

Ganz allgemein bezeichnet man die Identität von Energieniveaus für verschiedene Quantenzahlen als *Entartung*. Es ist wichtig festzuhalten, dass die ℓ -Entartung für $\ell = 0, 1, \dots, n-1$ eine spezielle Eigenschaft des COULOMB-Potenzials ist. Darüber hinaus gibt es offenbar eine m -Entartung durch die Richtungsquantisierung, charakterisiert durch die Quantenzahl m ($-\ell \leq m \leq \ell$), die wir bereits in Abschn. 1.9.4 behandelt haben. Diese $2\ell + 1$ -fache Multiplizität der Drehimpulszustände gilt ganz allgemein für zentralsymmetrische Potenziale. Schließlich haben wir noch den Spin des Elektrons zu berücksichtigen, mit den Projektionen $m_s = \pm 1/2$, die in erster Näherung ebenfalls entartet sind (siehe aber Kap. 6). Tabelle 2.1 fasst diese Ergebnisse für die niedrigsten Niveaus des H-Atoms und der H-ähnlichen Ionen noch einmal zusammen. Man ordnet Orbitale mit gleicher Hauptquantenzahl n (vergleichbare mittlere Bahnradien) jeweils einer *Schale* zu, die mit K, L, M ... entsprechend $n = 1, 2, 3 \dots$ bezeichnet wird.

2.6.7 Radialfunktionen explizit

Die radialen Wellenfunktionen haben eine sehr spezifische Gestalt, die man recht gut anhand der effektiven Potenziale verstehen kann. Abbildung 2.10 illustriert dies schematisch am Beispiel des $n = 3$ Niveaus für die Bahndrehimpulsquantenzahlen $\ell = 0$ und 1. Gezeigt sind COULOMB-Potenzial, Zentrifugalpotenzial und das effektive Potenzial für $\ell = 1$. In die klassisch verbotenen Bereiche mit $W_{\text{kin}} < 0$ (grau schattiert) kann die Wellenfunktion (untere Graphen) nicht tief eindringen. Auch das Verhalten bei kleinem r ist gut zu erkennen: Während die Radialfunktion für $\ell = 0$ mit einem endlichen Wert beginnen kann, ist für $\ell = 1$ wegen $\ell(\ell+1)/(2r^2) \rightarrow \infty$ die Aufenthaltswahrscheinlichkeit dort $= 0$. Oszillationen der Radialfunktion können wir nur im klassisch erlaubten Bereich erwarten.

Aus der Radialfunktion kann man sofort auch die *Aufenthaltswahrscheinlichkeit*

$$w(r)dr = [R_{n\ell}(r)]^2 r^2 dr = u_{n\ell}(r)^2 dr \quad (2.125)$$

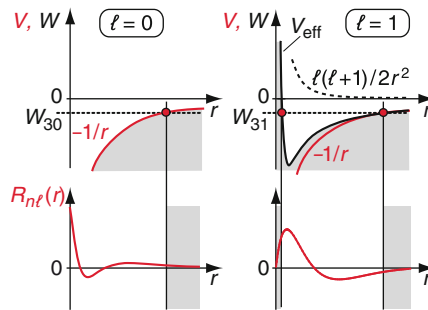


Abb. 2.10 Schematische Illustration der Form von Potenzial (oben) und zugehöriger Wellenfunktion (unten) bei verschiedenem ℓ am Beispiel des $n = 3$ Niveaus für $\ell = 0$ und 1; schematisch angedeutet ist der klassisch verbotene Bereich

des Elektrons zwischen r und $r + dr$ bestimmen. Wenn man die quantenmechanischen Aussagen über Gestalt und Radius des Atoms mit dem klassischen Bild eines auf der Bahn kreisenden Elektrons vergleichen will, dann muss man diese Aufenthaltswahrscheinlichkeit in einem gewissen Abstand vom Atomkern heranziehen. Eine graphische Darstellung der Wellenfunktionen $R_{n\ell}(r)$ und der radialen Aufenthaltswahrscheinlichkeiten $w(r)$ gibt Abb. 2.11 für die 6 energetisch tiefstliegenden Zustände ($n \leq 3$) beim H-Atom, und Tab. 2.2 auf der nächsten Seite stellt die dazu gehörigen analytischen Ausdrücke für die Radialfunktionen $R_{n\ell}(r)$ zusammen.

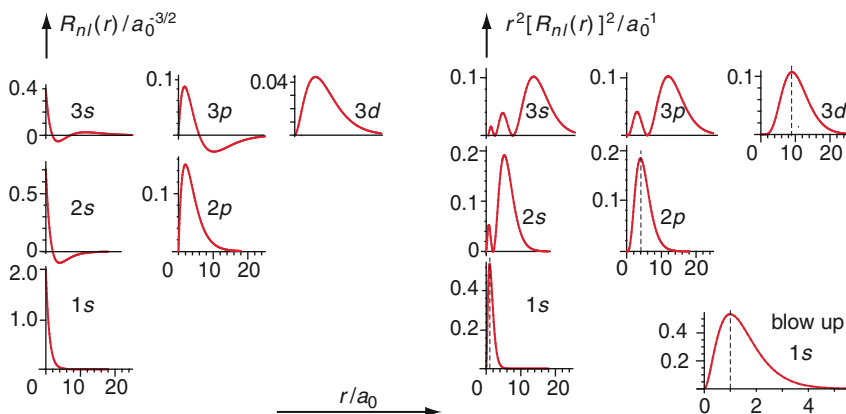


Abb. 2.11 Radiale Wellenfunktionen des H-Atoms $R_{n\ell}(r)$ und Aufenthaltswahrscheinlichkeiten $r^2 R_{n\ell}^2(r)$ für die K-, L- und M-Schale. Die gestrichelten vertikalen Linien deuten für $\ell = n - 1$ die Maxima der BOHR'schen Bahnen an

Tabelle 2.2 Radialfunktionen für die 6 tiefstliegenden Niveaus des H-Atoms ($Z = 1$) und H-ähnliche Atome ($Z > 1$) in geschlossener Form

| n | ℓ | $R_{n\ell}(r)$ mit $\rho = 2Zr / (n\bar{a}_0)$ und $\bar{a}_0 = a_0 m_e / \bar{m}_e$ |
|-----|--------|---|
| 1 | 0 | $R_{10}(r) = 2 \left(\frac{Z}{\bar{a}_0} \right)^{3/2} e^{-\rho/2}$ |
| 2 | 0 | $R_{20}(r) = \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(\frac{Z}{\bar{a}_0} \right)^{3/2} (2 - \rho) e^{-\rho/2}$ |
| | 1 | $R_{21}(r) = \frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{\bar{a}_0} \right)^{3/2} \rho e^{-\rho/2}$ |
| 3 | 0 | $R_{30}(r) = \frac{1}{9\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{\bar{a}_0} \right)^{3/2} (6 - 6\rho + \rho^2) e^{-\rho/2}$ |
| | 1 | $R_{31}(r) = \frac{1}{9\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{\bar{a}_0} \right)^{3/2} \rho (4 - \rho) e^{-\rho/2}$ |
| | 2 | $R_{32}(r) = \frac{1}{9\sqrt{30}} \left(\frac{Z}{\bar{a}_0} \right)^{3/2} \rho^2 e^{-\rho/2}$ |

2.6.8 Dichtedarstellungen

Zur vollständigen Lösung $\psi_{n\ell m}(r, \theta, \varphi)$ der SCHRÖDINGER-Gleichung (2.109) gehört natürlich auch noch die Winkelabhängigkeit. Zusammen mit den bereits in (2.5.3) gefundenen Kugelflächenfunktionen und den eben bestimmten Radialfunktionen $R_{n\ell}(r)$ wird der Ansatz (2.110)

$$\psi_{n\ell m}(r, \theta, \varphi) = R_{n\ell}(r) Y_{\ell m}(\theta, \varphi)$$

erfüllt. Die Wellenfunktionen sind zugleich orthonormiert:

$$\int d^3\mathbf{r} \psi_{n\ell m}^* \psi_{n'\ell'm'} = \iiint \psi_{n\ell m}^* \psi_{n'\ell'm'} r^2 dr \sin\theta d\theta d\varphi = \delta_{nn'} \delta_{\ell\ell'} \delta_{mm'} \quad (2.126)$$

Wir empfehlen unseren Lesern, sich die Geometrie dieser Wasserstoffeigenfunktionen intensiv zu veranschaulichen und einzuprägen – dies sind die Bilder der *Atomorbitale*. Sie bilden ein Fundament der gesamten Atom- und Molekülphysik. Inzwischen bieten zahlreiche Internetseiten sehr instruktive Java-Applets zur Generierung der H-Orbitale in den verschiedensten Darstellungen an. Wir geben daher in Abb. 2.12 zur Illustration nur eine kleine Auswahl von Schnitten durch die Dichteverteilung. Dabei sind Höhenlinien der Dichte $|\psi_{n\ell m}(x, y=0, z)|^2 = |R_{n\ell}(r) Y_{\ell m}(\theta, \varphi)|^2$ in der z - x -Ebene linear aufgetragen (im Gegensatz zu vielen Darstellungen im WWW, wo die Dichte logarithmisch aufgetragen wird). Der Übersichtlichkeit halber haben wir die Höhenlinien für besonders *hohe Spitzen* durch entsprechende gefüllte Kreise (*online rot*) ersetzt.

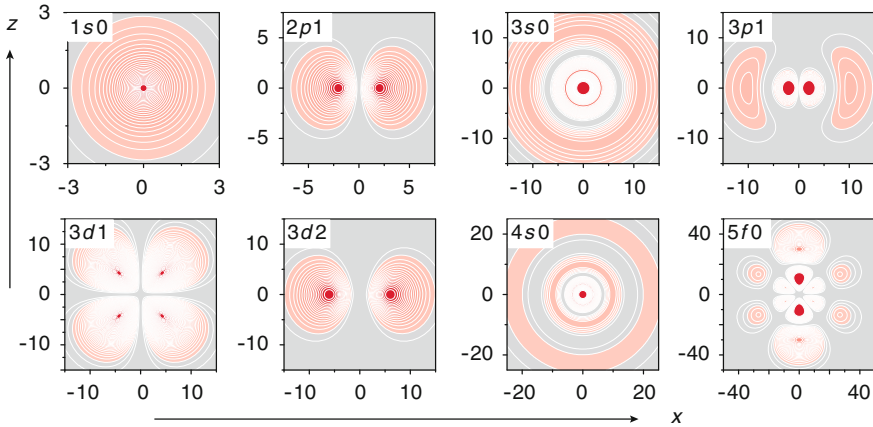


Abb. 2.12 Dichteplots für einige charakteristische H-Wellenfunktionen. Aufgetragen sind die Höhenlinien der Dichte (*online rot für hohe Dichte*). Die Abmessungen sind in atomaren Einheiten a_0 gegeben

Wir halten hier noch einmal fest, dass nur die ns AO's am Ursprung eine endliche Dichte haben, alle anderen werden dort $\equiv 0$. Für den späteren Gebrauch halten wir nach Auswertung von (2.122) mit $Y_{00}(\theta, \varphi) = 1/\sqrt{4\pi}$ fest:

$$|\psi_{n00}(0)|^2 = \frac{Z^3}{\pi a_0^3 n^3} \quad (2.127)$$

2.6.9 Die Spektren des H-Atoms

Wie beim BOHR'schen Modell gilt unter Berücksichtigung der ℓ - und m -Entartung für die bei einem Übergang $n\ell \rightarrow n'\ell'$ beobachteten Spektrallinien

$$\hbar\omega = h\nu = W_{n\ell} - W_{n'\ell'} = Z^2 \frac{E_h}{2} \frac{\bar{m}_e}{m_e} \left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right). \quad (2.128)$$

Natürlich gibt es wegen der ℓ -Entartung beim H-Atom auch in den Spektren keinen Einfluss des Bahndrehimpulses (in dieser ersten Näherung; sehr kleine Abweichungen werden wir in Kap. 6 kennenlernen).

Viel wissenschaftliche Detektivarbeit der frühen Pioniere in der Spektroskopie hat die Verbindung zwischen Spektren und Lagen der Termenergie W_n erschlossen. Die Serien sind nach ihren jeweiligen Entdeckern benannt. Die prominentesten davon sind die LYMAN ($n' = 1$ im **VUV**), BALMER ($n' = 2$ im **VIS** sowie im nahen **VUV**) und die PASCHEN-Serie ($n' = 3$ im **NIR**). Traditionell werden die BALMER Linien als ‚H-alpha‘, ‚H-beta‘, ‚H-gamma‘ usw. bezeichnet, etwas allgemeiner spricht man bei den verschiedenen Serien von Ly- α , Ly- β , Ly- γ ..., Ba- α , Ba- β , Ba- γ ... und so weiter, mit $\alpha = n' + 1$, $\beta = n' + 2$ usw.

2.6.10 Erwartungswerte von r^k

Für viele praktische Anwendungen muss man die Erwartungswerte für eine bestimmte Potenz k von r kennen (z.B. Atomradius $k = 1$, Feinstruktur $k = -3$). Man kann diese im Prinzip durch Mittelung über viele Einzelmessungen in einem geeignet konzipierten Experiment bestimmen. Die Quantenmechanik gibt dafür:

$$\langle r^k \rangle = \langle n\ell | r^k | n\ell \rangle = \int_0^\infty R_{n\ell}(r) r^k R_{n\ell}(r) r^2 dr = \int_0^\infty R_{n\ell}^2(r) r^{2+k} dr \quad (2.129)$$

$$\text{wobei} \quad \int_0^\infty R_{n\ell}^2(r) r^2 dr = 1$$

Die Integration ist trivial, wenn auch bisweilen etwas mühsam. Man kann dazu die in (2.122) und (2.123) gegebenen Ausdrücke benutzen.

Die wichtigsten Ergebnisse für das H-Atom gibt die folgende Übersicht:¹⁵

$$\begin{aligned} \langle r \rangle_{n\ell m} &= a_0 \frac{n^2}{Z} \left[1 + \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\ell(\ell+1)}{n^2} \right) \right] \\ \langle r^2 \rangle_{n\ell m} &= a_0^2 \frac{n^4}{Z^2} \left\{ 1 + \frac{3}{2} \left[1 - \frac{\ell(\ell+1) - 1/3}{n^2} \right] \right\} \\ \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle_{n\ell m} &= \frac{1}{a_0} \frac{Z}{n^2} \\ \left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle_{n\ell m} &= \frac{1}{a_0^2} \frac{Z^2}{n^3 (\ell + 1/2)} \\ \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{n\ell m} &= \frac{1}{a_0^3} \frac{Z^3}{n^3 \ell (\ell + 1/2) (\ell + 1)} \end{aligned} \quad (2.130)$$

2.6.11 Vergleich mit dem Bohr'schen Modell

Das BOHR'sche Atom-Modell, so hört man oft, sei grundsätzlich falsch – auch wenn es die korrekten Termenergien $W_{n\ell}$ (1.122) und Spektren (1.133) für das H-Atom in Übereinstimmung mit der Quantenmechanik vorhersagt – und sollte daher aus Vorlesungen und Unterricht zur modernen Atomphysik verbannt werden. Wir sind keine Anhänger dieser dogmatischen Ansicht!

Natürlich müssen die BOHR'schen ‚Bahnen‘ durch Atomorbitale ersetzt werden, d.h. durch Dichteverteilungen von Elektronen in den Atomen. Und die BOHR'sche Quantisierungsbedingung (1.115), die besagt, dass $L = n\hbar$ sei, muss ihrer quantenmechanischen Entsprechung, $\hat{L}_z \Phi(\varphi) = m\hbar \Phi(\varphi)$ gegenübergestellt werden. Ganz offensichtlich ist $|m| \leq \ell \leq n-1$, während das BOHR'sche Modell $\ell = n$ impliziert –

¹⁵ Auch hier ist für genauere Ansprüche wieder $a_0 \rightarrow \bar{a}_0 = a_0 m_e / \bar{m}_e$ zu ersetzen.

was aber durchaus eine gute Anfangsvermutung war, wie man das von einfachen Modellen erwartet.

Gelegentlich liest man auch die Kritik, dass das BOHR'sche Modell mit nur einer Quantenzahl n der dreidimensionalen Realität nicht gerecht werden konnte. Interessant ist in diesem Kontext, dass auch (BOHR 1920) bei dem Versuch, die Spektren der Alkaliatome zu erklären, bereits eine weitere Quantenzahl einführte, die er mit den S , P , D usw. Serien in Verbindung brachte – man könnte das als Drehimpulsquantenzahl deuten.

Ganz ohne Zweifel war das Konzept der Drehimpulsquantisierung, der stationären Zustände und der Strahlungsemission bei Übergängen zwischen diesen mit einer Frequenz entsprechend $h\nu = \Delta W_{n\ell}$ ein brillanter, gewagter und bedeutungsvoller Schritt auf dem Weg zur Quantennatur der submikroskopischen Phänomene.

Natürlich gibt es grundlegende Defizite des Modells: Die große Überraschung der Quantenmechanik nach SCHRÖDINGER (1926) war aber nicht die Erkenntnis, dass es keine scharfen Elektronenbahnen in den Atomen gibt – das hatte schon BOHR gewusst (siehe Abschn. 1.7.1 auf Seite 66), und 1923 postulierte DE BROGLIE die Wellennatur des Elektrons. Überraschend war nicht zuletzt, dass es *auch* Zustände *ohne* Drehimpuls gibt ($\ell = 0$). Das BOHR'sche Modell kann solche Zustände nicht erklären, obwohl gerade diese in der Natur eine zentrale Rolle spielen (die meisten Grundzustände gehören dazu). Dennoch wäre es falsch zu behaupten, dass Elektronen grundsätzlich nicht um die Atomkerne kreisen, denn dann gäbe es keinen Bahndrehimpuls und weder ein Zentrifugalpotenzial im HAMILTON-Operator noch ein (bahn)magnetisches Moment, das wir gleich besprechen werden, noch könnten die wichtigsten optisch induzierten Übergänge (E1) stattfinden, wie wir in Kap. 4 sehen werden.

Zwar müssen wir die Vorstellung von scharf definierten Trajektorien aufgeben – diese verbietet schon die Unschärferelation – es ist aber so, dass die Atomorbitale den BOHR'schen Bahnen um so besser entsprechen, je größer der Bahndrehimpuls ist. Ganz allgemein gilt das *Korrespondenz-Prinzip*:

- *Quantenmechanische und klassische Werte von Observablen nähern sich einander um so besser an, je größer die Quantenzahlen der beschriebenen Zustände werden.*

Ein quantitativer Vergleich von AOs mit den BOHR'schen Bahnen für H-ähnliche Atome bzw. Ionen zeigt, dass die Maxima der Elektronenradien (siehe Abb. 2.11) für $\ell_{\max} = n - 1$ in der Tat genau bei $r = a_0 n^2 / Z$ liegen, das heißt, sie entsprechen genau den BOHR'schen Radien nach (1.120). Noch etwas spezifischer: Atomorbitale (der Elektronen) mit $m = \pm \ell$ können in gewisser Weise mit Elektronen assoziiert werden, die sich auf einem Kreis bewegen – eine Sichtweise, die wiederum besonders gut gilt für große ℓ . Solche ‚Kreiszustände‘ sind übrigens ein interessanter Forschungsgegenstand und werden im Zusammenhang mit hoch angeregten RYDBERG-Atomen untersucht.

Wir müssen freilich feststellen, dass die Maxima der Wahrscheinlichkeitsverteilungen nicht direkt beobachtbar sind; statt dessen können wir im Prinzip aber

Erwartungswerte messen, also z. B. $\langle n\ell|r|n\ell\rangle = \langle r\rangle$. Für die höchsten Bahndrehimpulse $\ell = n - 1$ erhält man nach (2.130)

$$\langle r\rangle = \lim_{n \gg 1} \left[\frac{1}{2}n + n^2 \right] \frac{a_0}{Z} = n^2 \frac{a_0}{Z}, \quad (2.131)$$

was im Grenzfall offenbar mit den BOHR'schen Bahnradien (1.120) übereinstimmt. Umgekehrt gilt für den kleinsten Wert $\ell = 0$, dass der mittlere Radius $\langle r\rangle$ der AOs deutlich größer ist als die BOHR'schen Radien, nämlich $(3/2)n^2 a_0/Z$.

Zusammenfassend meinen wir, dass das BOHR'sche Modell auf keinen Fall gänzlich vergessen werden sollte. Auch jenseits der außergewöhnlichen historischen Bedeutung gibt es zahlreiche Aspekte und Entdeckungen in der modernen AMO-Physik, für deren Entwicklung einfache Modelle und Konzepte auf der Basis von klassischen Trajektorien ganz wesentlich zum Verständnis und Fortschritt beigetragen haben – meist kombiniert mit entsprechenden Quantisierungsregeln. Denken wir z. B. an die BORN-OPPENHEIMER-Näherung, ohne welche moderne Molekülphysik gar nicht denkbar wäre, oder an semiklassische Trajektorienrechnungen in der atomaren Streutheorie, um nur zwei wichtige und erfolgreiche Beispiele zu nennen – oder an die im folgenden Abschnitt benutzte, rein klassische Herleitung des magnetischen Moments, das mit dem Bahndrehimpuls eines Elektrons assoziiert ist (siehe Abschn. 1.9.1 auf Seite 79).

Was haben wir in Abschnitt 2.6 gelernt?

- Die Eigenenergien des H-Atoms, $W_{n\ell} = E_h Z^2/(2n^2)$, hängen nur von der Hauptquantenzahl n ab ... eine spezielle Konsequenz des reinen COULOMB-Potenzials. Für Präzisionsmessungen muss dies mit \bar{m}_e/m_e korrigiert werden, wobei \bar{m}_e die reduzierte Masse des Elektrons ist.
- Die elektronischen Wellenfunktionen für das H-Atom kann man in analytischer Form ausdrücken als $\psi_{n\ell m}(r, \theta, \varphi) = R_{n\ell}(r)Y_{\ell m}(\theta, \varphi)$ mit den Kugelflächenfunktionen $Y_{\ell m}(\theta, \varphi)$ und den Radialfunktionen $R_{n\ell}(r)$, die proportional zu den LAGUERRE'schen Polynomen sind.
- Das asymptotische Verhalten der Wellenfunktionen sollte man kennen: $\lim_{r \rightarrow \infty} R_{n\ell}(r) \propto r^n \exp(-\sqrt{2|W_{n\ell}|}r)$ und $\lim_{r \rightarrow 0} R_{n\ell}(r) \propto r^\ell$.
- Gute Quantenzahlen charakterisieren die Eigenwerte solcher Observablen, die gemeinsam mit denen des HAMILTON-Operators gemessen werden können.

2.7 Normaler ZEEMAN-Effekt

Der sogenannte *normale ZEEMAN-Effekt* ist eigentlich überhaupt nicht normal und kommt nur sehr selten vor. Es geht um die Frage, was geschieht, wenn man eine Atom in ein externes, statisches Magnetfeld bringt. Das Wort ‚normal‘ bezieht sich auf die klassische Deutung der Dinge *ohne Berücksichtigung des Elektronenspins*. Wir behandeln das Thema später in Kap. 8 ausführlich. Wir erwähnen es hier lediglich

kurz, da wir hiermit erstmals die Aufhebung einer speziellen Energieentartung kennenlernen, nämlich die der m -Entartung beim H-Atom.

2.7.1 Bahndrehimpuls im externen Magnetfeld

Wie in Abschn. 1.9.1 besprochen, hat der Bahndrehimpuls eines geladenen Teilchens ein magnetisches Moment (1.147) das wir in Operatorform schreiben

$$\widehat{\mathcal{M}} = -\frac{e}{2m_e} \widehat{\mathbf{L}} = -\mu_B \frac{\widehat{\mathbf{L}}}{\hbar}, \quad (2.132)$$

mit dem BOHR'schen *Magneton* μ_B . Seine potenzielle Energie (1.150) in einem externen magnetischen Feld \mathbf{B} ist

$$\widehat{V}_B = -\widehat{\mathcal{M}} \cdot \mathbf{B} = \mu_B \frac{\widehat{\mathbf{L}}}{\hbar} \cdot \mathbf{B}. \quad (2.133)$$

Wählen wir der Einfachheit halber $z \parallel \mathbf{B}$, dann wird $\widehat{V}_B = +\mu_B (\widehat{L}_z/\hbar) B$, wie man dem Vektordiagramm Abb. 2.13 entnimmt. Der HAMILTON-Operator enthält jetzt einen zusätzlichen Term \widehat{V}_B ,

$$\widehat{H} = \widehat{H}_0 + \widehat{V}_B = \widehat{H}_0 + \mu_B \frac{\widehat{L}_z}{\hbar} B, \quad (2.134)$$

wobei für das ungestörte Atom ohne Feld angenommen wird, dass die SCHRÖDINGER-Gleichung

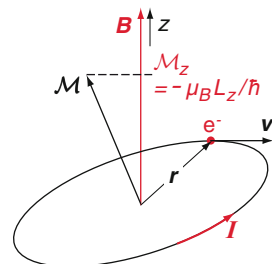
$$\widehat{H}_0 \psi_{n\ell m} = W^{(0)} \psi_{n\ell m}$$

gelte. \widehat{H}_0 ist z. B. der oben besprochene HAMILTON-Operator (2.107) für das ungestörte H-Atom. Demnach ist in Gegenwart des externen Feldes die SCHRÖDINGER-Gleichung (bzw. die Energieeigenwertgleichung)

$$(\widehat{H}_0 + \mu_B (\widehat{L}_z/\hbar) B) |n\ell m\rangle = (W^{(0)} + \Delta W) |n\ell m\rangle, \quad (2.135)$$

zu lösen, wobei ΔW die Änderung der Gesamtenergie gegenüber dem ungestörten Zustand ausdrückt. Hier und im Folgenden benutzen wir Zustandsvektoren anstelle von Wellenfunktionen $\psi_{n\ell m} \rightarrow |n\ell m\rangle$, da dies eine sehr kompakte Schreibweise erlaubt.

Abb. 2.13 Elektron auf einer Kreisbahn im magnetischen Feld \mathbf{B} und sein magnetisches Moment $\widehat{\mathcal{M}}$



Dieses Problem ist ein besonders einfacher Fall für die sogenannte *Störungstheorie*, die wir später noch im Detail besprechen werden. Hier erinnern wir uns lediglich daran, dass die Eigenfunktionen $\psi_{n\ell m}(r, \theta, \varphi) = R_{n\ell}(r)Y_{n\ell}(\theta, \varphi)$ beim H-Atom (bzw. seine Eigenzustände $|n\ell m\rangle$) nach (2.80) und (2.81) zugleich auch Eigenfunktionen (Eigenzustände) von \hat{L}^2 und \hat{L}_z sind, mit

$$\hat{L}_z|n\ell m\rangle = m\hbar|n\ell m\rangle. \quad (2.136)$$

Somit sind die Eigenzustände $|n\ell m\rangle$ des ungestörten HAMILTON-Operators \hat{H}_0 auch Eigenzustände des vollen \hat{H} , sodass wir (2.136) in (2.135) einsetzen können und erhalten:

$$\begin{aligned} (\hat{H}_0 + \mu_B m B)|n\ell m\rangle &= (W^{(0)} + \Delta W_m)|n\ell m\rangle \\ \text{mit } \Delta W_m &= \mu_B m B \end{aligned} \quad (2.137)$$

2.7.2 Aufhebung der m -Entartung

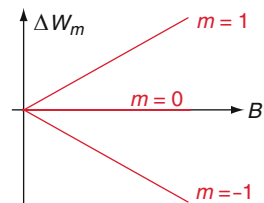
Die gerade entwickelte Beziehung besagt also, dass die Energieentartung der m -Zustände im magnetischen Feld aufgehoben wird. Die ursprünglich identischen Energien der $2\ell + 1$ Zustände $|n\ell m\rangle$ eines Niveaus mit den Quantenzahlen n und ℓ spalten jetzt in $2\ell + 1$ verschiedene Unterniveaus auf. Nach (2.137) ist die *Aufspaltung proportional zu m und B* . Diese Aufspaltung erfolgt, *weil das Magnetfeld die sphärische Symmetrie bricht*, welche charakteristisch für das ungestörte H-Atom war.

Wir illustrieren das zunächst am Beispiel $|np m\rangle$ eines np -Zustands mit $\ell = 1$ und den Unterniveaus $m = -1, 0, 1$. Abbildung 2.14 zeigt die Energieänderung ΔW_m als Funktion des Magnetfeldes B . Man beobachtet diese Aufspaltung z. B. in optischen Emissionsspektren, die wir später noch ausführlich behandeln werden. Die Entstehung der Spektren ist in Abb. 2.15a für einen $p \rightarrow s$ und in (b) für einen $d \rightarrow p$ Übergang illustriert. Die Übergänge sind durch schwarze Pfeillinien nach unten gekennzeichnet. Die dabei benutzten *Auswahlregeln für die Übergänge* sind $\Delta\ell = \pm 1$ und $\Delta m = 0, \pm 1$, wie in Abschn. 4.4 auf Seite 213 noch ausführlich besprochen wird.

Da die Entartung und demnach die Aufspaltung $2\ell + 1$ -fach ist, gibt es bei größerem ℓ auch mehr als drei Niveaus, wie dies in Abb. 2.15b oben für das d -Niveau

Abb. 2.14

Energieaufspaltung beim
,normalen' ZEEMAN-Effekt



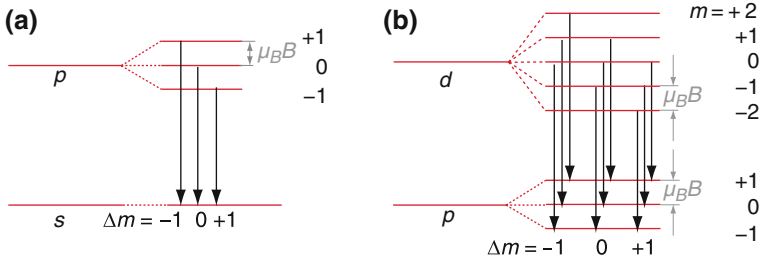


Abb. 2.15 „Normaler“ ZEEMAN-Effekt für (a) $p \rightarrow s$ und (b) $d \rightarrow p$ Übergänge. Im Falle gleicher Aufspaltung in den angeregten und in den Grundzuständen beobachtet man in jedem Fall ein Linientriplett – obwohl der d -Zustand 5-fach aufgespalten ist

angedeutet ist. Nun ist aber unabhängig von ℓ und m beim normalen ZEEMAN-Effekt der Abstand zwischen den Unterzuständen des oberen wie des unteren Niveaus nach (2.137) stets $\mu_B B$, wie in Abb. 2.15b gezeigt. Da andererseits für die Übergänge $\Delta m = 0, \pm 1$ gilt, hängt die Differenz $\Delta W_m^{\text{oben}} - \Delta W_m^{\text{unten}} = \mu_B \Delta m B$ (also die Aufspaltung der Übergangsenergie) nur von Δm ab und nicht von ℓ oder m : Man sieht also in allen Fällen nur ein Triplett von Linien.

Wie zu Beginn dieses Abschnitts bereits erwähnt, beobachtet man diese Art des ZEEMAN-Effekts in der Realität freilich nur in speziellen Fällen, da meist der Spin eine wichtige Rolle spielt und die Verhältnisse verkompliziert (siehe auch Abschn. 8.1.2 auf Seite 417).

Wir notieren hier eine wichtige Botschaft für eine Situation, die man typischerweise bei Quantensystemen mit zwei oder mehr entarteten Zuständen $|1\rangle, |2\rangle, |3\rangle$ antrifft: Die Entartung wird aufgehoben, sobald man eine zusätzliche, störende Wechselwirkung V_1 berücksichtigen muss, für welche die Matrixelemente $\langle i|V_1|j\rangle$ zwischen einigen dieser Zustände nicht verschwinden.

Was haben wir in Abschnitt 2.7 gelernt?

- Ein magnetisches Feld \mathbf{B} hebt die zentrale Symmetrie und daher die m -Entartung auf. Für den sogenannten „normalen“ ZEEMAN-Effekt sagt die Theorie eine $(2\ell + 1)$ -fache Aufspaltung der Niveaus bei den Zuständen $|n\ell m\rangle$ entsprechend $\Delta W_m = \mu_B m B$ voraus.
- Die Auswahlregeln für optische Übergänge sind $\Delta \ell = \pm 1$ und $\Delta m = 0, \pm 1$. Beim „normalen“ ZEEMAN-Effekt, der freilich in der Praxis nur selten vorkommt, führt dies zur Emission bzw. Absorption von Linien-Triplets.

2.8 Dispersionsrelationen

Abschließend machen wir noch einen kurzen Ausflug ins Grenzgebiet zwischen AO-Physik und Festkörper-Physik, wobei wir auf die in Abschn. 2.4.1 entwickelten Konzepte für Teilchen im Kasten und das freie Elektronengas aufbauen.

Traditionell werden Dispersionsrelationen in der Optik benutzt. Sie charakterisieren eine wichtige Materialeigenschaft: Die Abhängigkeit der Wellenlänge λ (oder Wellenzahl $k = 2\pi/\lambda$) einer elektromagnetischen Strahlung von ihrer Kreisfrequenz ω . Aus quantenmechanischer Sicht kann man das generalisieren, um den Zusammenhang zwischen der Photonenenergie $W = \hbar\omega$ (oder auch der Energie irgend eines anderen Teilchens) und seinem Wellenvektor \mathbf{k} zu beschreiben.

Für das masselose Teilchen Photon im Vakuum, mit $c = \nu\lambda = \omega/k$, beschreibt die *Dispersionsrelation*

$$W = \hbar\omega = \hbar c|\mathbf{k}| \quad (2.138)$$

offenbar einen *linearen Zusammenhang zwischen Energie und Wellenvektor*.¹⁶ Im Gegensatz dazu ist die Energie eines *frei bewegten, nichtrelativistischen Elektrons der Masse m_e*

$$W(\mathbf{k}) = W_P + \frac{m_e}{2}v^2 = W_P + \frac{p^2}{2m_e} = W_P + \frac{\hbar^2\mathbf{k}^2}{2m_e}, \quad (2.139)$$

wobei wir die DE BROGLIE-Beziehung (1.136) benutzt haben. W_P erlaubt eine willkürliche Energiekalibration und mag z. B. der potenziellen Energie des Teilchens oder seiner Ruhemasse Rechnung tragen. Daher ist *in diesem Fall die Dispersionsrelation quadratisch*. Beide Fälle sind graphisch in Abb. 2.16a bzw. b dargestellt.

Wir bemerken, dass die quadratische Beziehung (2.139) für Teilchen mit Masse auch den bereits abgeleiteten Beziehungen für freie Teilchen im 1D- oder 3D-Kasten nach (2.52) bzw. (2.55) entspricht. Sofern der Kasten groß genug ist, können die Energien als kontinuierlich angenommen werden, d. h. sie folgen im Allgemeinen (2.139). Freilich ist dies noch kein wirkliches Modell für eine elektronische Bandstruktur im Festkörper. Das Modell des Teilchens im Kastenpotenzial berücksichtigt insbesondere nicht, dass die Elektronen sich in einem Gitter aus atomaren Ionen bewegen und somit ein *periodisches Potenzial durchlaufen*, welches in der Nähe der Ionenrümpfe stark anziehend wirkt. Im übrigen Gebiet ist dieses Potenzial durch andere freie oder gebundene Elektronen stark abgeschirmt. Daraus ergeben sich zwei entscheidende Konsequenzen, die wir im Folgenden näher betrachten wollen.

Erstens muss man die Dispersionsrelation (2.139) modifizieren, was im Prinzip eine ernsthafte Bandstrukturrechnung erfordert. Allerdings zeigt sich, dass man viele Phänomene bereits mit der sogenannten *parabolischen Näherung* recht gut beschreiben kann. Man parametrisiert die Energie der Bänder, indem man eine

¹⁶In einem Medium mit dem Brechungsindex n ist c durch die Phasengeschwindigkeit $v_p = c/n$ zu ersetzen (siehe Abschn. 8.4 auf Seite 458). Da n dann auch von k bzw. ω abhängen kann, wird auch die Dispersionsrelation nicht mehr (überall) linear sein.

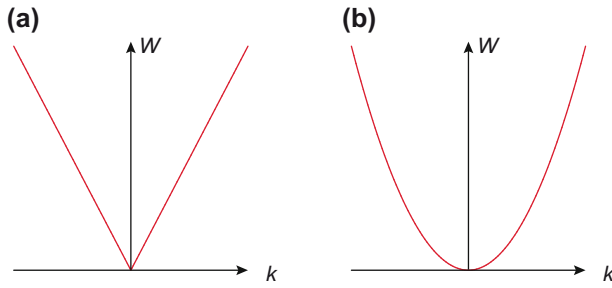


Abb. 2.16 Dispersionsbeziehungen: (a) linear für ein masseloses Teilchen (z. B. ein Photon) und (b) quadratisch für ein Teilchen mit Masse (z. B. ein Elektron), das sich frei im 3D Raum bewegt

effektive Masse m_e^* des Elektrons einführt, die auch noch von der Richtung abhängen kann, in die sich das Elektron bewegt:

$$W(\mathbf{k}) = W_P \pm \hbar^2 \left(\frac{k_x^2}{2m_x^*} + \frac{k_y^2}{2m_y^*} + \frac{k_z^2}{2m_z^*} \right). \quad (2.140)$$

Das \pm Vorzeichen erlaubt es, das Konzept auch auf Elektronenlöcher anzuwenden (das sind fehlende Elektronen, die sich wie positive Ladungen im Gitter bewegen). Beide ‚Quasiteilchen‘ können unterschiedliche Massen haben. Diese Masse geht nun in alle weiteren Berechnungen der Dynamik und Statistik von Elektronen und Löchern im Festkörper ein. Für beide gilt die FERMI-DIRAC-Statistik im Sinne von Abschn. 1.3.3 und 2.4.3.

Zweitens muss man die Periodizität der Bewegung im Gitter berücksichtigen. Die Lösungen dieses Problems sind die sogenannten BLOCH-Wellen

$$\psi(\mathbf{r}) \propto \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (2.141)$$

die das Produkt einer ebenen Welle $\exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})$ und einer periodischen Funktion $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ sind. Letztere muss periodische Randbedingungen

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{T}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (2.142)$$

erfüllen, wo \mathbf{T} jede lineare Translation charakterisieren kann, die einer Elementarzelle in eine andere Zelle überführt. Insgesamt erwarten wir aber, dass die Dispersionsrelation (2.139) für die Elektronenenergien mehr oder weniger gültig bleibt. Wie detaillierte Studien zeigen, lässt sich dieses ‚mehr oder weniger‘ u. a. dadurch charakterisieren, dass man die Elektronenmasse m_e durch die eben eingeführte effektive Masse m_e^* ersetzt, wobei die quadratische Abhängigkeit der Gesamtenergie W vom Wellenvektor typischerweise bestehen bleibt: Die Elektronenbewegung mittels gewissermaßen über das periodische Potenzial. Jedoch werden die Energien und Eigenfunktionen stark beeinflusst, wenn sich die Elektronen besonders nahe an den ionischen Kernen bewegen – oder auch besonders weit entfernt davon. Das gilt insbesondere, wenn der Wellenvektor $\mathbf{k} = \mathbf{k}_{BZ}$ ist, oder nahe an eine der BRILLOUIN-Zone (BZ) kommt, d. h. wenn die Wellenfunktionen konstruktiv interferieren

(siehe Abschn. 1.4.9 auf Seite 47). Solche Elektronen ‚fühlen‘ das periodische Potenzial besonders stark, alle anderen erfahren nur einen Mittelwert.

Wir können hier nicht in die Details dieser Konzepte gehen, die für die Theorie der Bandstruktur in Festkörpern fundamental sind. Wir wollen aber einige Aspekte ansprechen, die auch in der Molekülphysik von Interesse sind. Diskutieren wir also den besonders einfachen 1D-Fall, der z.B. eine Kette von Atomen mit Abstand a voneinander beschreibt (oder kleine Modifikationen, wie z.B. ein Ringmolekül). Nach (1.94) und (1.92) gilt für die BRAGG-Bedingung, dass $k = k_{\text{BZ}}$ sein muss, wobei an der n ten BZ

$$k_{\text{BZ}} = n \frac{\pi}{a} \quad \text{mit } n = 1, 2, 3 \dots \quad (2.143)$$

ist. Die entsprechenden Wellenfunktionen sind im Wesentlichen $\exp(ik_{\text{BZ}}x)$ und $\exp(-ik_{\text{BZ}}x)$, und für frei bewegliche Elektronen wäre die Energie in beiden Fällen $\hbar^2 k_{\text{BZ}}^2 / 2m_e$. Es gibt also zwei energetisch entartete Lösungen. Dann ist die allgemeinste Lösung eine lineare Überlagerung von beiden, d.h. eine stehende Welle mit wiederum zwei physikalisch sinnvollen Fällen:

$$\psi(x) \propto \exp(ik_{\text{BZ}}x) \pm \exp(-ik_{\text{BZ}}x).$$

Diese entsprechen also $\cos k_{\text{BZ}}x$ und $\sin k_{\text{BZ}}x$. Die Wahrscheinlichkeit $|\psi(x)|^2$, ein Elektron nahe bei einem Ion des Kristallgitters zu finden, ist maximal im ersten Falle, minimal im zweiten. Als *Konsequenz* der Störung durch das periodische Potenzial ist die *Aufhebung der Entartung*, ganz ähnlich wie bei der ZEEMAN-Aufspaltung, die wir in Abschn. 2.7 behandelt haben. Das Störungspotenzial ist jetzt stark anziehend, und $|\cos k_{\text{BZ}}x|^2$ bzw. $|\sin k_{\text{BZ}}x|^2$ bedeuten wegen (2.143) an den BRILLOUIN-Zonen ($x = a$) maximale bzw. minimale Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen. Daher erwarten wir eine Absenkung der Energie im ersten Fall, eine Anhebung im zweiten. Als Ergebnis erwarten wir, dass die Energien an den Grenzen der BZ in zwei aufspalten und dass eine *Bandlücke* zwischen zwei Bändern entsteht, die im übrigen Gebiet kontinuierlich einer $\hbar^2 k^2 / 2m_e^*$ Beziehung folgen.

Das ist in Abb. 2.17a illustriert. Da die Periodizität des Systems keinen speziellen Ursprung im reziproken Gitter favorisiert, projiziert man alle Energien auf die erste BZ , wie das in Abb. 2.17b gezeigt ist. Die Elektronen des Systems können alle Energien W in den *grau schattierten* ‚Energiebändern‘ annehmen. Die als ‚Bandlücke‘ gekennzeichneten Energiebereiche sind energetisch verboten.

Zusammenfassend bilden sich in kristallinen Festkörpern kontinuierliche Energiebänder aus, mit Lücken zwischen ihnen, die an Stelle der diskreten Energieniveaus treten, welche wir bei den Atomen kennengelernt haben (in diesem Kapitel speziell für das Beispiel des H-Atoms). Man muss sich freilich darüber im Klaren sein, dass Abb. 2.17 eine besonders einfache Situation illustriert, nämlich den eindimensionalen Fall mit nur einem Valenzelektron pro Atom. Im Allgemeinen ist die Bänderstruktur in Festkörpern weit komplizierter und hängt nicht zuletzt davon ab, wieviele Elektronen verfügbar sind, um die Bänder zu füllen. Dies bildet die Basis dafür, dass es so verschiedene Materialien gibt, wie Metalle, Halbleiter und Isolatoren.

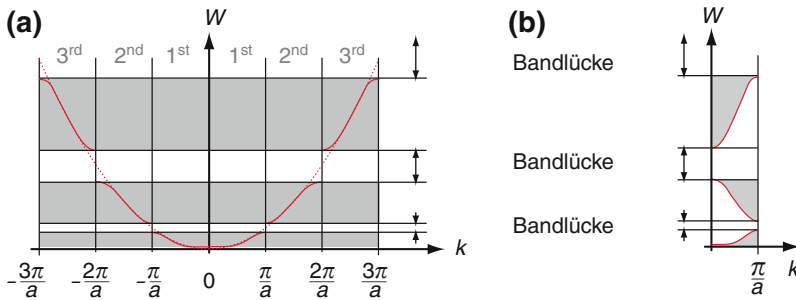


Abb. 2.17 Entstehung von Energiebändern und Bandlücken in einem periodischen Gitter (die Gitterkonstante ist a): (a) erlaubte Energien (—) mit Verbiegungen an den Grenzen der 1., 2. und 3. BRILLOUIN-Zone im Vergleich zum freien Teilchen (· · · · ·) als Funktion von k ; (b) Projektion auf die 1. BRILLOUIN- Zone

Was haben wir in Abschnitt 2.8 gelernt?

- Dispersionsrelationen beschreiben, wie die Energie W eines Systems vom Wellenvektor k der Teilchen oder der Strahlung abhängt, deren Verhalten wir beschreiben wollen. Die einfachsten Beispiele sind a) das Photon (ein masseloses Teilchen) für welches im Vakuum $W = \hbar ck$, und b) das Elektron (ein Teilchen mit Masse); wenn es frei beweglich ist, gilt $W = \hbar^2 k^2 / (2m_e)$.
- Der Einfluss eines gemittelten Potentials kann in erster Näherung durch ein effektive Masse m_e^* beschrieben werden, die m_e ersetzt – sie wird in der Regel sogar von der Richtung des Elektronenimpulses abhängen.
- BLOCH-Wellen, $\psi(\mathbf{r}) \propto \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, werden benutzt, um der Periodizität des Gitters Rechnung zu tragen, wobei $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{T})$ angesetzt wird.

Akronyme und Terminologie

AMO: ‚Atome, Moleküle und Optische‘, Physik.

AO: ‚Atomorbital‘, Wellenfunktion eines einzelnen Elektrons im Atom (in der Regel stationär); die AO's aller Atomelektronen bilden eine typische Basis für Strukturrechnung.

a.u.: ‚atomare Einheiten‘, siehe Abschn. 2.6.2 auf Seite 129.

BZ: ‚BRILLOUIN-Zone‘, repräsentiert alle Wellenvektoren der einfallenden Strahlung, die vom Kristallgitter BRAGG-reflektiert werden können. Wichtiges Konzept der Festkörperphysik.

chemisches Potenzial: ‚In der statistischen Thermodynamik definiert als die Menge an Energie oder Arbeit, die notwendig ist, um die Zahl der Teilchen in einem System (um 1) zu ändern, ohne das Gleichgewicht des Systems zu stören.‘ (siehe μ in Abschn. 1.3.3 auf S. 24.)

DOS: ‚Zustandsdichte (engl. *Density of states*)‘, Zahl der Zustände für eine spezifizierte Observable pro Einheit dieser Observablen. Meist ist die Observable die Energie der Teilchen im System, typischerweise gegeben pro Volumeneinheit des untersuchten Systems.

E1: ‚Elektrischer Dipol-‘, Übergang, induziert durch die Wechselwirkung eines elektrischen Dipols (z. B. Elektron + Atomkern) mit der elektrischen Feldkomponente der elektromagnetischen Strahlung (Kap. 4).

gute Quantenzahl: ‚Quantenzahl für Eigenwerte von solchen Observablen, die gleichzeitig mit dem HAMILTON-Operator gemessen werden können (s. Abschn. 2.6.5)‘

GDGL: ‚Gewöhnliche Differenzialgleichung‘.

NIR: ‚Nahes Infrarot‘, Spektralbereich der elektromagnetischen Strahlung. Wellenlängenbereich zwischen 760 nm und 1.4 μm nach (ISO 21348 2007).

NIST: ‚National Institute of Standards and Technology‘, Standorte Gaithersburg (MD) und Boulder (CO), USA. <http://www.nist.gov/index.html>.

PDGL: ‚Partielle Differenzialgleichung‘.

UV: ‚Ultraviolett‘, Spektralbereich der elektromagnetischen Strahlung mit Wellenlängen zwischen 100 und 400 nm (nach ISO 21348 2007).

VIS: ‚Sichtbar (engl. *Visible*)‘, Spektralbereich der elektromagnetischen Strahlung mit Wellenlängen zwischen 380 und 760 nm (nach ISO 21348 2007).

VUV: ‚Vakuumultraviolett‘, Spektralbereich der elektromagnetischen Strahlung mit Wellenlängen zwischen 10 und 200 nm (nach ISO 21348 2007).

Literatur

BOHR, N.: 1920. ‘On the series spectra of elements’. *Zeitschrift für Physik*, **2**, 423–469.

BORN, M.: 1927. ‘Das Adiabatenprinzip in der Quantenmechanik’. *Zeitschrift für Physik*, **40**, 167–192.

BORN, M.: 1954. ‘NOBEL-Preis in Physik: „for his fundamental research in quantum mechanics, especially for his statistical interpretation of the wave function“’, Stockholm. http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1954/.

DE BROGLIE, L.-V.: 1923. ‘RADIATION – Waves and Quanta’. *Comptes rendus*, **177**, 507–510.

EISAMAN, M. D., J. FAN, A. MIGDALL und S. V. POLYAKOV: 2011. ‘Invited Review Article: Single-photon sources and detectors’. *Rev. Sci. Instrum.*, **82**, 071 101.

HEISENBERG, W. K.: 1932. ‘NOBEL-Preis in Physik: „in recognition of the great merits of his theoretical and experimental investigations on the conduction of electricity by gases“’, Stockholm. http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1932/.

ISO 21348: 2007. ‘Space environment (natural and artificial) – Process for determining solar irradiances’. Genf, Schweiz: Internationale Organisation für Normung.

NIST: 2014. ‘The 2014 CODATA Recommended Values of the Fundamental Physical Constants’, Gaithersburg, MD 20899: NIST, National Institute of Standards and Technology. <http://physics.nist.gov/cuu/Constants/>, letzter Zugriff: 14.5.2016.

SCHRÖDINGER, E.: 1926. ‘Quantisierung als Eigenwertproblem I–IV’. *Ann. Phys. - Berlin*, **79–81**, 361–376, 489–527, 734–756, 109–139.

Atome, Moleküle und optische Physik 1

Atome und Grundlagen ihrer Spektroskopie

Hertel, I.V.; Schulz, C.-P.

2017, XXXI, 730 S. 253 Abb., Softcover

ISBN: 978-3-662-53103-7