

Quantenphysik Quantenmechanik

Gerhard Franz
ISBN 978-3-9812472-5-1

17. Juli 2012

Inhaltsverzeichnis

1 Der schwarze Strahler

Die Quantenphysik wurde mit der Theorie des Schwarzen Strahlers im Dez. 1900 geboren und wird deswegen im einführenden Kapitel erschöpfend diskutiert. Der zweite Schwerpunkt ist der Photoeffekt, dem sich die Diskussion des Welle-Teilchen-Dualismus (Versuche von DAVISSON und GERMER, COMPTON-Effekt) anschließt.

1.1 Einführung

Das wesentliche Ziel der Quantenmechanik ist die vollständige und genaue theoretische Beschreibung von Partikeln atomarer Dimension. Dazu gehören

- die statische Betrachtung auf ein Atom oder Molekül (Bestimmung der Energie des Grundzustandes: warum ist genau dieser Zustand stabil?) ebenso wie die
- Dynamik des quantenmechanischen Systems mit seiner Umgebung, die z. B. durch zahlreiche spektroskopische Untersuchungen ermittelt wird.

Beide Punkte bewirkten eine intensive Verbreiterung der experimentellen Methoden, mit denen entweder vorausgesagte Effekte bestätigt werden sollten (etwa die Voraussage der Existenz des Positrons durch P.A.M. DIRAC, aktuell: BOSE-EINSTEIN-Kondensation) oder umgekehrt neue experimentelle Tatsachen durch die Theorie erklärt werden sollten.

1.2 Kontinuität ↔ Diskontinuität

Beispiele aus dem Alltag

- Mitarbeiterzahl kann nur um ganze Einheiten (1 MA) gesteigert oder gesenkt werden. Dagegen kann die Produktivität pro Mitarbeiter jede beliebige Höhe annehmen.
- Mit realen Eisenbahngleisen lassen sich beliebige Krümmungsradien ausführen, mit Modellbahngleisen dagegen nur vorgesehene.

Beispiele aus der Physik

- elektrischer Strom: es gibt positive und negative Ladungen, die voneinander getrennt werden können.
- Gasentladungen: es gibt positive und negative Fragmente von Atomen.
- MILLIKAN-Versuch: Es gibt eine kleinste Ladungseinheit, die Elementarladung.

Gilt dies auch für die Energie? BALMER interessierte sich für das Spektrum des Wasserstoffs und fand eine verblüffende Lösung, die numerisch äußerst einfach war. FRAUNHOFER stellte als erster fest, daß im kontinuierlichen Sonnenspektrum „schwarze“ Banden gerade an den Stellen auftraten, wo die Helium-Linien zu erwarten wären. Schließlich fanden HEINRICH HERTZ und PHILIPP LENARD, daß beim Bestrahlen eines Metalls mit UV-Licht Elektronen die Oberfläche mit einer bestimmten Restenergie verlassen (1887/88).

Eines der ungelösten Probleme der theoretischen Physik am Ende des 19. Jahrhunderts war die Frage der sog. *Schwarzen Strahlers*. Sie ist eng verknüpft bzw. folgt direkt aus dem sog. *Gleichverteilungssatz der Energie*. So stellte man fest, daß die spezifische Wärme einfacher Molekeln einfachen Regeln folgt, die aus der Thermodynamik ableitbar sind, und zwar gilt für adiabatische Änderungen (Wärmeaustausch mit der Umgebung wird unterdrückt, d. h. $dU = \delta Q + \delta w \wedge \delta Q = 0$)

$$pV = RT = N_A k_B T \wedge U = \frac{3}{2} RT \Rightarrow RT = \frac{2}{3} U \wedge pV = \frac{2}{3} U = (\gamma - 1)U. \quad (1.1.1)$$

Dabei ist γ der sog. Adiabatenkoeffizient, der das Verhältnis der spezifischen Wärmen c_p/c_v bezeichnet und für Edelgase etwa $\frac{3/2 R + R}{3/2 R} = 5/3$ beträgt und für Wasserstoff etwa $\frac{5/2 R + R}{5/2 R} = 1,4$. Pro Freiheitsgrad wird danach eine spezifische Wärme von $1/2 k_B = 1/2 \frac{R}{N_A}$ kriert.

Beispiel 1.1 Derartige adiabatische Vorgänge spielen eine entscheidende Rolle in der Physik der Atmosphäre. Beispielsweise ist wegen der geringen Wärmeleitfähigkeit der Luft viel eher eine adiabatische denn eine isotherme Schichtung zu erwarten. Um den reduzierten Luftdruck mit steigender Höhe zu beschreiben, wird in erster Näherung die barometrische Höhenformel verwendet, für die allerdings Isothermie Voraussetzung ist. Nimmt man dagegen eine adiabatische Schichtung an, dann findet man

$$p = \frac{\text{const}}{V^\gamma}$$

eine Halbierung der Dichte (Verdoppelung des Volumens) führt also nicht zu einer Halbierung, sondern zu einer Drittelung des Drucks.

Für adiabatische Änderungen bilden wir das totale Differential unter der Beachtung der Tatsache, daß bei Unterdrückung des Wärmeaustauschs mit der Umgebung die Druckvolumenarbeit pdV gleich der negativen Änderung der inneren Energie ist:

$$dU + pdV = 0 \wedge dU = \frac{1}{\gamma - 1}d(pV) \Rightarrow dU = \frac{1}{\gamma - 1}(pdV + Vdp) = -pdV, \quad (1.1.2)$$

woraus durch Umformen leicht

$$\gamma \frac{dV}{V} + \frac{dp}{p} = 0 \Rightarrow pV^\gamma = \text{const} \quad (1.1.3)$$

folgt, wenn γ eine Konstante ist. Experimentell findet man aber, daß der Adiabatenkoeffizient für Wasserstoff unterhalb von 80 K gegen $5/3$ strebt: Wasserstoff wird „einatomig.“

Dieses war aber nur eine Schwierigkeit. Wir wollen im 1. Kapitel diesen historischen Weg kurz nachvollziehen und versetzen uns in einen Zustand, der nichts weiß von Lichtquanten und diskreten Energieniveaus.

Die Organisation ist derart, daß wir im Abschnitt 1.3.1 die Phänomenologie und in den Abschnitten 1.3.2. bis 1.3.4 die klassische Theorie mit dem PLANCKSchen Bruch beschreiben. Es folgt im Abschnitt 1.3.5 die einfachere Abzählmethode mit dem PLANCKSchen Wirkungsquantum und im Abschnitt 1.3.6 EINSTEINS Deutung aus den Jahren 1916/1917, die sowohl für die Theorie des Lasers von großer Bedeutung ist, aber auch den Fall eines Zwei-Niveau-Systems verwendet.

1.3 Schwarzer Strahler

1.3.1 Phänomenologie

IR-Strahlung wird auch als Temperatur- oder Wärmestrahlung bezeichnet, da sie von erhitzten Körpern abgestrahlt wird, um thermodynamisches Gleichgewicht mit der Umgebung herzustellen¹ und als Wärme empfunden wird. In einer sehr einfachen, aber historisch nachempfundenen Deutung geraten die Ladungsträger des Körpers in heftige(re), beschleunigte Bewegung und strahlen nach den Gesetzen der Elektrodynamik elektromagnetische Energie ab. KIRCHHOFF stellte fest, daß eine Fläche um so besser strahlt, je besser sie absorbiert. Denn wäre das nicht so, könnte eine Fläche mehr Energie aufnehmen, als sie abstrahlen würde, sich also im Austausch mit anderen Platten aufheizen (Verstoß gegen 2. Hauptsatz). Am besten absorbieren schwarze Flächen; folglich müssen sie auch am besten strahlen. Er bezog daher die Abstrahlcharakteristik auf diejenige, P_s , der schwarzen Fläche (ε : (frequenzunabhängiger) Absorptionsgrad, KIRCHHOFFSches Strahlungsgesetz):

¹Thermodynamische Gleichgewicht innerhalb eines abgeschlossenen Systems erfordert $T = \text{const}$, $p = \text{const}$. Besteht Ungleichgewicht, fließen zum Ausgleich Wärme- und Materieströme; die Prozesse an der Oberfläche eines Körpers sind Absorption und Reflexion. Es kann der Fall eintreten, daß absorbierte Energie vom Körper nicht aufgenommen werden kann, sondern diesen „ungenutzt“ wieder verläßt (z. B. Fensterscheiben und sichtbares Licht); dann spricht man von Transmission. In der Summe muß die Effizienz dieser drei Effekte Eins ergeben.

$$P = \varepsilon P_s. \quad (1.2)$$

Aber selbst berußte rauhe Flächen erfüllen die zusätzliche Bedingung $\varepsilon = 1$ nur unzureichend (höchstens 0,9), der Rest wird entweder reflektiert oder durchgelassen. Daher ersann WILHELM WIEN in den 1890iger Jahren den *Schwarzen Strahler*, einen Strahler, der nicht nur den IR-Bereich, sondern Wellen des gesamten Spektrums abstrahlt. Das ist ein sog. *Hohlraumstrahler*: eine kleine Öffnung in einem sonst allseits geschlossenen Hohlraum. Bringt man, z. B. durch elektrische Heizung, die Wände des Hohlraumstrahlers auf Temperatur, sendet nur die Öffnung elektromagnetische Strahlung aus, die an den Wänden hin- und herreflektiert wird, und eben irgendwann einmal die Chance erhält, den Hohlraum zu verlassen.²

Zerlegt man also die Hohlraumstrahlung spektral (Versuche von LUMMMER und PRINGSHEIM), stellt man fest, daß sich Kurven ergeben, die

- der Verteilung nach MAXWELL-BOLTZMANN ähneln, d. h. bei sehr tiefen und sehr hohen Temperaturen sehr wenig abgestrahlt wird und dazwischen ein Maximum liegt, und
- daß das Maximum der Intensität mit steigender Temperatur sich zu immer kürzeren Wellenlängen verschiebt (WIENSches Verschiebungsgesetz). Dabei liegt das Maximum z. B. für die Weißglut unserer Wolframdraht-Lampen noch im IR (weswegen man mit einer Glühlampe in erster Linie eine Aufheizung des Raums bewirkt), Rote Riesen wie die Betageuze oder Aldebaran bei 3 500 K, die Sonne bei 5 800 K (Abbn. 1.1 und 1.2), blau-weiße wie Sirius bei deutlich über 10 000 K.
- Insgesamt steigt bei Temperaturerhöhung die abgestrahlte Energie über den gesamten Frequenzbereich stark an.

1.3.2 Klassische Theorie des Schwarzen Strahlers

Nach dem KIRCHHOFFSchen Beweis ist die spektrale Dichte ρ_ω völlig unabhängig vom Wandmaterial und allein durch die Temperatur bestimmt ($\rho_\omega = f(\omega, T)$, du ist die Energiedichte der Strahlung zwischen ω und $\omega + d\omega$):

$$\rho_\omega = \frac{du}{d\omega}, \quad (1.3.1)$$

die mit der Dichte der elektromagnetischen Energie über

$$u = \frac{1}{2}(\varepsilon_0 E^2 + \mu_0 H^2) \quad (1.3.2)$$

²Umgekehrt wird einmal eingefangene Strahlung durch mehrfache Reflexion im Innern schließlich vollständig verschluckt und in Wärme umgewandelt (Pupille, optischer Eindruck von Fenstern in Gebäuden).

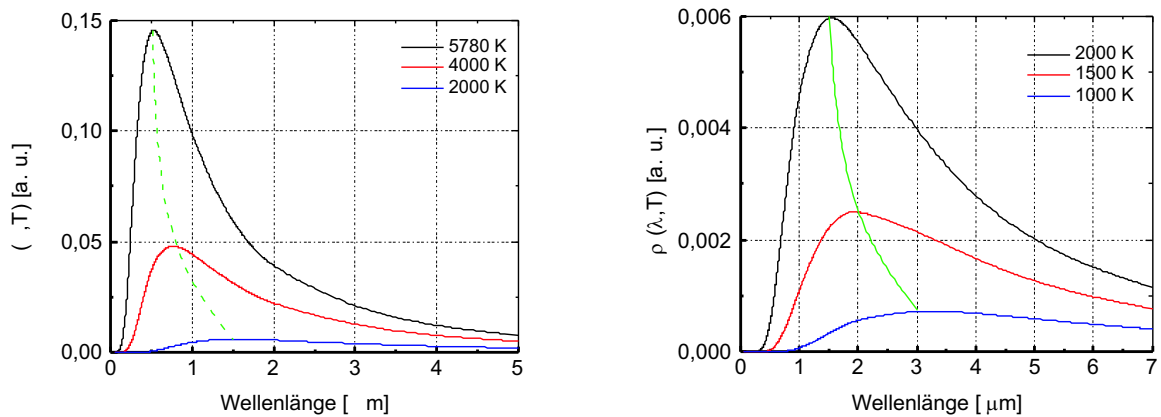


Abb. 1.1. Experimentelle Kurven der schwarzen Strahlung für verschiedene Temperaturen als Funktion der Wellenlänge. Das Maximum der Kurve von 1000 K liegt bei $3 \mu\text{m}$, das der von 2000 K bei $1,9 \mu\text{m}$, das der Temperatur der Sonnenoberfläche (5780 K) bei 510 nm , d. h. im grünen Bereich. Die grün eingetragene, die Maxima verbindende Kurve wird vom WIENSchen Verschiebungsgesetz beschrieben.

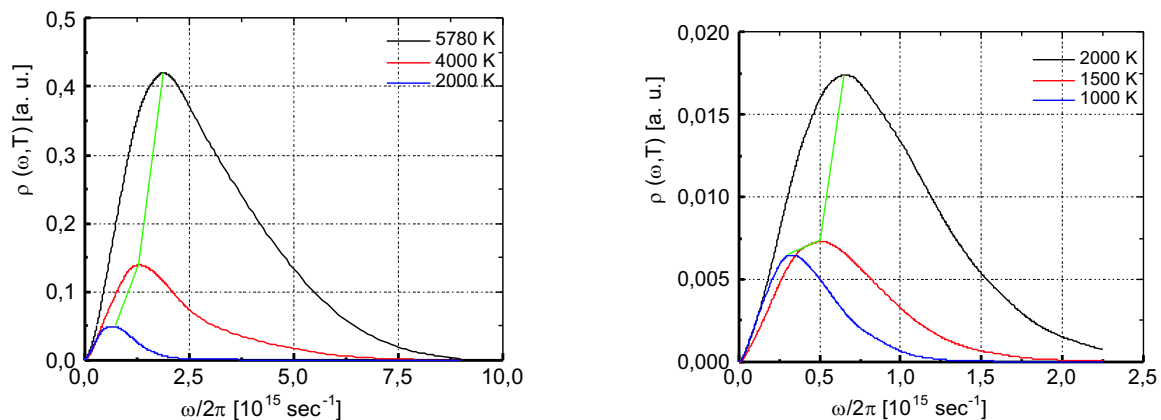


Abb. 1.2. Experimentelle Kurven für verschiedene Temperaturen als Funktion der Frequenz (Energie). Das Maximum der Kurve, das der Temperatur der Sonnenoberfläche (5780 K) entspricht, liegt nun im Infraroten (sichtbarer Spektralbereich entspricht einer Frequenzregion zwischen $3,75$ und $7,5 \cdot 10^{15} \text{ Hz}$). Die grün eingetragene, die Maxima verbindende Kurve wird vom WIENSchen Verschiebungsgesetz beschrieben.

zusammenhängt, die entscheidende Meßgröße.³ Im Vakuum ist noch $|E| = |H|$, so daß die Energiedichte den Wert

³In der Literatur wird auch häufig die spektrale Dichte ρ_ν verwendet. Die beiden Größen hängen über $\rho_\omega = \frac{1}{2\pi}\rho_\nu$ zusammen, weil $\omega = 2\pi\nu$ ist. Dann kommt z. B. genau die Formel (11.11) im Gerthsen heraus.

$$u = \varepsilon_0 E^2 \quad (1.3.3)$$

annimmt. Wenn man diesen Umstand beachtet, kann man die Wand durch eine Gesamtheit von Oszillatoren (Dipolstrahlern) ersetzen, und die mittlere Energie dieser Oszillatoren wird vollständig durch die spektrale Dichte der Wärmestrahlung vorgegeben. Der Schwingungsansatz liefert dann mit der PLANCKSchen Strahlungsdämpfungskraft (die Dämpfungskonstante ist $\gamma = \frac{2}{3} \frac{e_0^2}{m_0 c^3}$):⁴

$$\frac{d^2 x}{dt^2} + \omega^2 x - \gamma \frac{d^3 x}{dt^3} = \frac{e_0}{m_0} E_x, \quad (1.4)$$

wobei ω die Frequenz seiner Eigenschwingung und E_x die x -Komponente der Feldstärke des elektrischen Feldes der schwarzen Strahlung ist, die als FOURIER-Reihe entwickelt

$$E_x = \sum_{n=-\infty}^{\infty} E_{xn} e^{in\omega_0 t} \quad (1.5)$$

mit der Amplitude einer einzelnen Schwingung des Feldes E_{xn} bei der Frequenz

$$\omega_n = n\omega_0 \quad (1.5)$$

geschrieben werden kann. Dies ist der Ansatz eines harmonischen Oszillators, dessen Eigenfrequenzen eben durch (1.5) als Vielfache der Frequenz der Grundmode gegeben sind. Für die Amplitude finden wir dann aus Gl. (1.4)

$$x = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{\frac{e_0}{m_0} E_{xn} e^{in\omega_0 t}}{\omega^2 - (n\omega_0)^2 + i\gamma(n\omega_0)^3}, \quad (1.6.1)$$

also eine Bedämpfung 3. Ordnung an der Resonanzstelle, für die Geschwindigkeit

$$\dot{x} = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{\frac{in\omega_0 e_0}{m_0} E_{xn} e^{in\omega_0 t}}{\omega^2 - (n\omega_0)^2 + i\gamma(n\omega_0)^3}. \quad (1.6.2)$$

⁴Bei einem Dipolstrahler ist im Gegensatz zu einem mechanischen Oszillator, bei dem die Dämpfung der ersten zeitlichen Ableitung der Auslenkung entgegengesetzt proportional ist (entweder linear wie bei der COULOMB-Reibung oder quadratisch wie bei der NEWTON-Reibung), die Dämpfung der dritten zeitlichen Ableitung proportional, und wir sagen, daß die vom Dipol abgestrahlte Leistung

$$\frac{dW}{dt} = \gamma W$$

ist. Wenn der Oszillator als konstitutives Wandelement sich im thermischen Gleichgewicht mit seinen Nachbarn befindet, dann hat er nach dem Gleichverteilungssatz der Energie eine mittlere Energie von $k_B T$, also ist die abgestrahlte Leistung im Mittel

$$\left\langle \frac{dW}{dt} \right\rangle = \gamma W = \gamma k_B T.$$

Die mittlere Energie der Oszillatoren ist das Doppelte des zeitlichen Mittelwertes der kinetischen Energie:⁵

$$\bar{\varepsilon} = \overline{m_0 \dot{x}^2}. \quad (1.7)$$

Da die Resonanz trotz der Strahlungsdämpfung sehr scharf ist (die Güte ist etwa 10^8), bedeutet das, daß sich die Summe in der Gl. (1.6.2) nahezu nur aus den Gliedern zusammensetzt, für die $n\omega_0 \approx \omega$ gilt (harmonische Reihe), also:

$$\omega_n = n\omega_0 \Rightarrow \omega \approx n\omega_0 \quad (1.8.1)$$

bzw. an der Resonanzstelle selbst, wo $\omega_n = \omega_0 = \omega$ ist:

$$n = n_0 \wedge \omega = n_0\omega_0 \Rightarrow d\omega_n = \omega_0 dn; \quad (1.8.2)$$

dn ist aber nach Voraussetzung (harmonische Reihe) Eins, also:

$$d\omega_n = \omega_0 = \frac{\omega}{n = n_0} \quad (1.8.3)$$

und statt der Summenbildung [Gl. (1.6.2)] können wir über ω integrieren und erhalten

$$\bar{\varepsilon} = \frac{3}{8\varepsilon_0} \frac{n_0 c^3}{\omega^3} |E_{xn_0}|^2 \quad (1.9)$$

Mit Gl. (1.3.3) folgt andererseits

$$u = \varepsilon_0 \overline{E^2} = 3\varepsilon_0 \overline{E_x^2} = 3\varepsilon_0 \sum_{n=-\infty}^{\infty} |E_{xn}|^2, \quad (1.10)$$

was, über die Zeit gemittelt, die Beziehung

$$u = 2 \cdot 3 \varepsilon_0 \int_0^{\infty} |E_{xn}|^2 dn \quad (1.11)$$

ergibt, bzw. mit der Gl. (1.8.2)

$$u = 2 \cdot 3 \varepsilon_0 n_0 \int_0^{\infty} |E_{xn}|^2 \frac{d\omega}{\omega}. \quad (1.12)$$

Also ist die spektrale Dichte der Integrand von Gl. (1.12), immer beachtend, daß $n \approx n_0$:

$$\rho_\omega = 2 \cdot 3 \varepsilon_0 n_0 \frac{|E_{xn_0}|^2}{\omega}. \quad (1.13)$$

⁵Der zeitliche Mittelwert dieser Größe wird gebildet aus

$$\overline{E} = \frac{1}{T} \int_{t=0}^{t=T} E_0^2 \sin^2 \omega t dt,$$

was mit partieller Integration leicht zu lösen ist und den Wert $\frac{1}{2}E_0$ aufweist.

Durch Vergleich (Substitution von $|E_{x_{n_0}}|^2$) zwischen den Gln. (1.9) und (1.13) stellen wir fest:

$$\rho_\omega = 16 \varepsilon_0^2 \frac{\omega^2}{c^3} \bar{\varepsilon} \quad (1.14.1)$$

bzw. im cgs-System

$$\rho_\omega = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} \bar{\varepsilon}. \quad (1.14.2)$$

Dabei ist der Mittelwert der Energie $\bar{\varepsilon}$ klassisch durch $k_B T$ zu ersetzen:⁶ Dies rührt her aus der Energieverteilung der klassischen Teilchen, die mit einer MAXWELLSchen Verteilungsfunktion

$$N(\varepsilon) = A e^{-\beta \varepsilon}; \beta = \frac{1}{k_B T} \quad (1.15)$$

mit A der reziproken Zustandssumme Q beschrieben werden kann.⁷ Damit wird die mittlere Energie (Grenzen der Integrale von 0 bis ∞):

$$\bar{\varepsilon} = \frac{A \int \varepsilon e^{-\beta \varepsilon} d\varepsilon}{A \int e^{-\beta \varepsilon} d\varepsilon}, \quad (1.16.1)$$

was aber gleich der Ableitung des Logarithmus des Integrals nach β ist:⁸

$$\bar{\varepsilon} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \int_0^\infty e^{-\beta \varepsilon} d\varepsilon = \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Q = k_B T. \quad (1.16.2)$$

Die Integrale in Gl. (1.16.1) setzen eine kontinuierliche Energieauf- bzw. abgabe des Systems voraus.

1.3.3 Klassische Erklärung der Spektralverteilung

- RAYLEIGH-JEANS-Gesetz: für sehr niedrige Frequenzen gehorcht die spektrale Verteilung einem quadratischen Gesetz:

$$\rho(\omega, T) \propto \omega^2 \bar{\varepsilon}, \quad (1.17)$$

$$\rho(\omega, T) \propto \omega^2 k_B T \Rightarrow \rho_{\omega, T} = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} k_B T. \quad (1.18)$$

⁶Die mittlere Energie eines harmonischen Oszillators ist $k_B T$, wobei je $1/2 k_B T$ auf die Freiheitsgrade der potentiellen und der kinetischen Energie entfallen.

⁷Unter der Zustandssumme Q versteht man die Summe aus von allen mit Gewichtsfaktoren g_i versehenen BOLTZMANN-Termen der einzelnen Anregungen (Translation, Rotation, Oszillation).

⁸

$$\int e^{-\beta \varepsilon} d\varepsilon = -\frac{1}{\beta} e^{-\beta \varepsilon} \Big|_0^\infty = \frac{1}{\beta};$$

- Extrapolation für höhere und hohe Frequenzen führt zu einer Divergenz der Energiedichte (und damit natürlich auch der Energie selbst), was EHRENFEST als *Ultraviolett katastrophe* bezeichnete (Abb. 1.3):

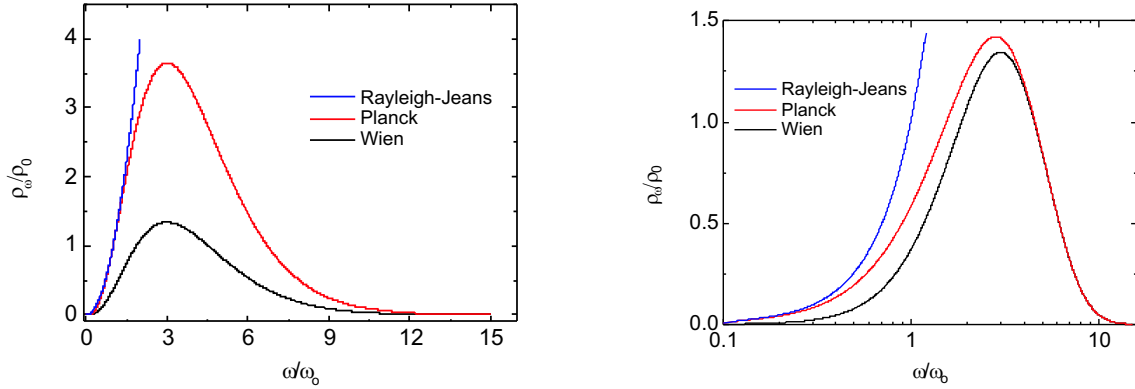


Abb. 1.3. Kurven der beiden Grenzesetze von RAYLEIGH-JEANS ($\rho_\omega = \rho_0 x^2$) und WIEN ($\rho_\omega = \rho_0 x^3 e^{-x}$), verglichen mit der PLANCKschen Kurve ($\rho_\omega = \rho_0 x^3 / (e^x - 1)$). $\rho_0 = (k_B T)^3 / \pi^2 \hbar^2 c^3$, $\omega = \omega_0 x$, $\omega_0 = k_B T / \hbar$, lks. im linearen, re. im halblogarithmischen Maßstab.

$$u = \int_0^\infty \rho_\omega d\omega = \frac{k_B T}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty \omega^2 d\omega = \infty. \quad (1.19)$$

- Von hohen Frequenzen kommt das WIENSche Verschiebungsgesetz: das Maximum der Intensität ist das Produkt zweier gegenläufiger Faktoren:

$$\rho(\omega, T) \propto \omega^3 e^{-\alpha/k_B T} : \quad (1.20)$$

auf der hochfrequenten Seite fällt die spektrale Dichte steiler ab, als sie auf der langwelligen Seite ansteigt, nämlich „nur“ parabolisch (Abbn. 1.4).

Im JEANSSchen Hohlraumstrahler würde also nicht, wie der Gleichverteilungssatz der Energie es fordert, die gesamte Strahlungsenergie über alle Wellenlängen gleichmäßig verteilt sein, sondern sich vielmehr erstens im Gebiet sehr kurzer (unendlich kurzer) Wellenlängen konzentrieren, denn im Gegensatz zu einem Ensemble aus Molekeln, deren Zahl zwar sehr groß, aber dennoch endlich ist, gibt es diese Restriktion für Schwingungen nicht! Jeder Oszillator würde also zweitens nur mit einem unendlich kleinen Anteil an der Gesamtleistung beteiligt sein. Aus Wärmestrahlung würde so rotes, gelbes, ... blaues, ultraviolettes Licht werden *ad infinitum*, eben die EHRENFESTSche Ultraviolett katastrophe oder das JEANSSche Paradoxon.

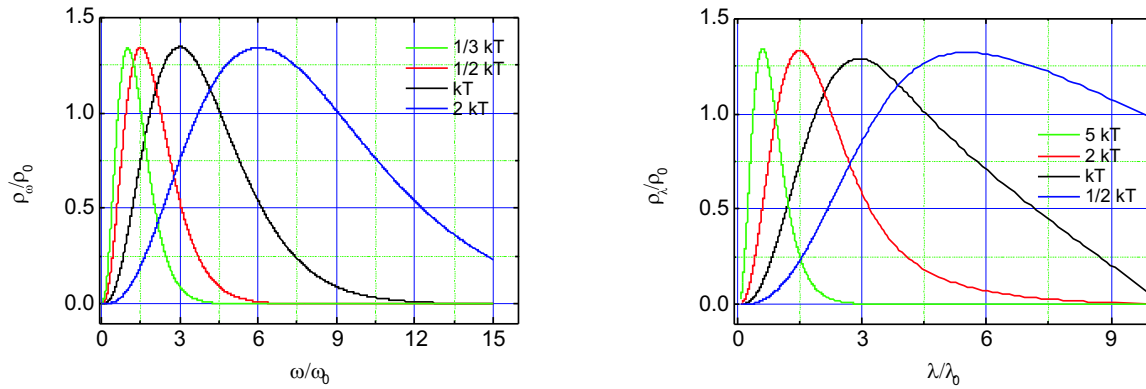


Abb. 1.4. Das WIENSche Gesetz beschreibt die schwarze Strahlung für hohe Frequenzen (kurze Wellenlängen) und ein Maximum der Intensität und zeigt eine Verschiebung dieses Maximums zu höheren Frequenzen (kürzeren Wellenlängen) bei Temperaturerhöhung.

1.3.4 Plancks Deutung: Erstmaliges Auftreten diskreter Zustände

Dieses Dilemma wurde von PLANCK durch die Forderung nach quantenhafter Natur der Strahlung gelöst. Dazu überlegte er, daß es zwar einen „Vorrat“ an Frequenzen gibt, die ein strahlender Körper aussenden kann, und es mehr hohe Frequenzen als tiefe Frequenzen gibt. Aber um die Ultraviolett katastrophe zu vermeiden, muß die Abstrahlung hoher Frequenzen benachteiligt sein.

Bei Energie- oder Temperaturerhöhung nimmt dann die Wahrscheinlichkeit, daß der Körper auch höhere Frequenzen abstrahlt, zu, und das Maximum, das dadurch entsteht, daß der zweite den ersten Effekt überholt, verschiebt sich zu höheren Energien. D. h. nicht nur zwischen Temperatur und Energie besteht eine Proportionalität, sondern auch zwischen Energie und Frequenz.

Mathematisch ging PLANCK so vor, daß er bei der Bestimmung des Mittelwerts der Energie in den Gln. (1.16) das Integral durch eine Summe (die Zustandssumme) ersetzte, wobei er von einer harmonischen Anregung der Oszillatoren ausging, so daß $\varepsilon_i = i\varepsilon$ ist, so daß wir in Gl. (1.21.1) mit einer unendlichen geometrischen Reihe starten:

$$\bar{\varepsilon} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \sum_{i=1}^{\infty} e^{-i\beta\varepsilon} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \frac{1}{1 - e^{-\beta\varepsilon}}. \quad (1.21.1)$$

$$z = \frac{1}{1 - e^{-\beta\varepsilon}} \Rightarrow \frac{dz}{d\beta} = -\frac{\varepsilon e^{-\beta\varepsilon}}{(1 - e^{-\beta\varepsilon})^2}. \quad (1.21.2)$$

$$-\frac{d \ln z}{d\beta} = \frac{\varepsilon e^{-\beta\varepsilon} (1 - e^{-\beta\varepsilon})}{(1 - e^{-\beta\varepsilon})^2} = \frac{\varepsilon e^{-\beta\varepsilon}}{(1 - e^{-\beta\varepsilon})}. \quad (1.21.3)$$

$$-\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \frac{1}{1 - e^{-\beta\varepsilon}} = \frac{\varepsilon e^{-\beta\varepsilon}}{1 - e^{-\beta\varepsilon}}. \quad (1.21.4)$$

Multiplikation mit $e^{\beta\varepsilon}$ liefert

$$-\frac{\partial}{\partial\beta} \ln \frac{1}{1 - e^{-\beta\varepsilon}} = \frac{\varepsilon}{e^{\beta\varepsilon} - 1}. \quad (1.21.5)$$

Setzt man diesen Wert in die Gln. (1.14) ein, erhält man die Formel

$$\rho_\omega = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} \frac{\varepsilon}{e^{\beta\varepsilon} - 1}. \quad (1.22)$$

Damit diese Formel mit dem WIENSchen Gesetz bei hohen Frequenzen übereinstimmt, ist es hinreichend, zu fordern, daß

$$\varepsilon \propto \omega, \quad (1.23.1)$$

wobei PLANCK die Formel

$$\varepsilon = \hbar\omega \quad (1.23.2)$$

mit \hbar der PLANCKschen Konstanten wählte, und wir erhalten die PLANCKsche Formel

$$\rho d\omega = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} d\omega, \quad (1.24)$$

die in hervorragender Weise das Experiment beschreibt. Obwohl die Frequenz mit der dritten Potenz im Zähler steht, wird durch den sehr viel größeren Wert von $\hbar\omega/k_B T$, mit dem die Zahl e potenziert wird, die Parabel 3. Grades „nach unten“ gezogen! Mit dieser Gleichung konnte PLANCK also die Verteilung der Frequenzen bei einer bestimmten Temperatur T beschreiben. Gl. (1.24) ist zusammengesetzt aus mehreren Beiträgen:

- der Energie $E = \hbar\omega$,
- der Wahrscheinlichkeit des Auftretens $\frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1}$,
- der Zahl der Zustände $\omega^2 d\omega$ und
- einem Normierungsfaktor $\frac{1}{\pi^2 c^3}$.

Division von Gl. (1.24) durch die Energie der Quanten ergibt also deren Zahl (Abb. 1.5).

1.3.5 Plancks Deutung: Quantenstatistik

Statistisch gesehen, lautet nun die Fragestellung für einen harmonischen Oszillator, der über n äquidistante Energieniveaus mit dem Abstand $\hbar\omega$ verfügt (Abb. 1.6): Wie hoch ist das Gewicht eines jeden Zustandes zur Gesamtenergie? Wenn die Zahl der Zustände im Grundzustand N_0 mit der Energie E_0 beträgt, dann ist die Wahrscheinlichkeit der Besetzung eines Zustandes der Energie E_1

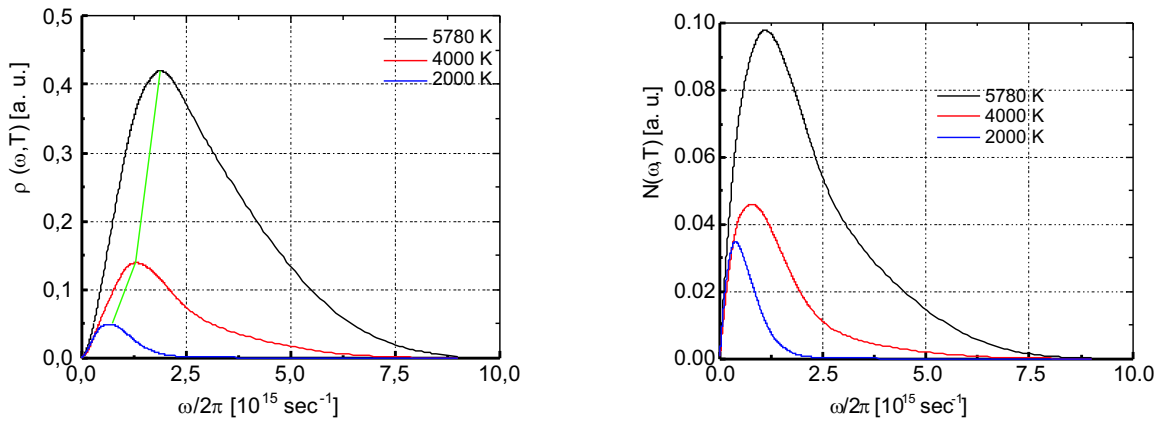


Abb. 1.5. Spektrale Strahlungsdichte $\rho(\omega, T)$ (lks.) und Modenzahl (re.) für den schwarzen Strahler. Man sieht, daß die Zahl der Moden mit steigender Frequenz stärker abnimmt als die spektrale Strahlungsdichte.

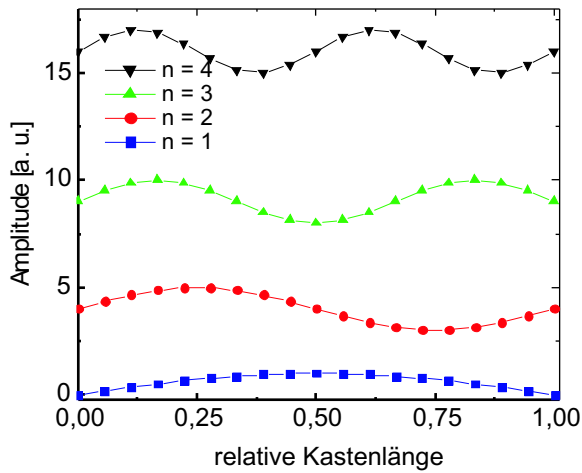


Abb. 1.6. PLANCKS Deutung des schwarzen Strahlers: Die Oszillatoren werden mit der Fundamentalschwingung und ihren höheren Harmonischen angeregt.

$$W_1 = \frac{N_1}{N_0} = \exp \left\{ \frac{-(E_1 - E_0)}{k_B T} \right\}. \quad (1.25.1)$$

Setzen wir den Grundzustand auf Null, vereinfacht sich die Gleichung zu

$$W_1 = \frac{N_1}{N_0} = \exp \left\{ \frac{-E_1}{k_B T} \right\}, \quad (1.25.2)$$

der Energiebeitrag ist entsprechend

$$E_1 \cdot W_1 = \hbar \omega \cdot W_1. \quad (1.25.3)$$

Für den zweiten Zustand der Energie $E_2 = 2 \cdot E_1 = 2\hbar\omega$ wird

$$W_2 = \frac{N_2}{N_0} = \exp \left\{ \frac{-E_2}{k_B T} \right\} = \exp \left\{ \frac{-2 \cdot E_1}{k_B T} \right\} \quad (1.25.4)$$

und für den n -ten Zustand der Energie $E_n = n \cdot E_1 = n\hbar\omega$ folgt

$$W_n = \frac{N_n}{N_0} = \exp \left\{ \frac{-n \cdot E_1}{k_B T} \right\} = \exp \left\{ \frac{-n \cdot \hbar\omega}{k_B T} \right\}, \quad (1.25.5)$$

sein Beitrag zur Gesamtenergie

$$nE_1 \cdot W_n. \quad (1.25.6)$$

Damit ist die Besetzung eines Zustandes höherer Energie weniger wahrscheinlich als die Besetzung eines Zustandes niedrigerer Energie. Klammern wir den Term $E_1 = \hbar\omega$ aus und bezeichnen $\exp \left\{ \frac{-\hbar\omega}{k_B T} \right\}$ mit x , erhalten wir für den Mittelwert

$$\langle E \rangle = \frac{\sum_i W_i E_i}{\sum_i W_i} = \frac{\hbar\omega(0 + x + 2x^2 + 3x^3 + \dots)}{1 + x + x^2 + x^3 + \dots} \quad (1.26.1)$$

$$\langle E \rangle = \frac{\sum_i W_i E_i}{\sum_i W_i} = \frac{\hbar\omega(0x^0 + 1x^1 + 2x^2 + 3x^3 + \dots)}{x^0 + x^1 + x^2 + x^3 + \dots}. \quad (1.26.2)$$

Der letzte Quotient kann weiter faktorisiert werden zu

$$\langle E \rangle = \hbar\omega \frac{(x^1 + x^2 + x^3 + \dots)(x^0 + x^1 + x^2 + \dots)}{x^0 + x^1 + x^2 + x^3 + \dots}. \quad (1.26.3)$$

Also bleibt als Summe stehen,

$$\langle E \rangle = \hbar\omega \sum_i^{\infty} x^i, \quad (1.26.4)$$

die unendliche geometrische Reihe

$$\sum_i^{\infty} x^i = x^1 + x^2 + x^3 + \dots = x(1 + x^1 + x^2 + \dots), \quad (1.26.5)$$

die für $x < 1$ konvergiert und den Wert

$$x \frac{1}{1-x} \quad (1.27.1)$$

hat. Multiplikation mit $1/x$ liefert

$$\frac{1}{\frac{1}{x} - 1}, \quad (1.27.2)$$

nach der Rücksubstitution genau den Exponentialausdruck der PLANCKSchen Formel, um die die Formel von RAYLEIGH und JEANS [Gl. (1.14.2)] modifiziert werden muß, um die Ultraviolett katastrophe zu vermeiden:

$$\langle E \rangle = \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} \dots \quad (1.28)$$

... und natürlich ergibt diese Formel für den Fall sehr niedriger Frequenzen ($\omega \rightarrow 0$) oder sehr hoher Temperaturen ($T \rightarrow \infty$) den Wert $k_B T$ für den Mittelwert der Energie.

Aus Gl. (1.24) ergeben sich die Grenzfälle des RAYLEIGH-JEANSschen und des WIENSchen Gesetzes zwangsläufig

$$\frac{\hbar\omega}{k_B T} \ll 1 : e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} \approx 1 + \frac{\hbar\omega}{k_B T} \Rightarrow \rho_\omega = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \frac{k_B T}{\hbar\omega} \longrightarrow \rho_\omega = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} k_B T, \quad (1.29.1)$$

$$\frac{\hbar\omega}{k_B T} \gg 1 : \rho_\omega = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}}. \quad (1.29.2)$$

1.3.6 Einsteins Deutung: Strahlungsgleichgewicht

Die einfachste Erklärung zur PLANCKschen Formel lieferte EINSTEIN mit seinem Modell freier Oszillatoren, das fünfzig Jahre später auch zur Erklärung des Maser/Laser-Effektes herangezogen werden konnte, und das deswegen hier erwähnt werden muß. Angenommen, man hat ein System mit zwei Niveaus, einem unteren, das meist als n und einem oberen, das meist als n' bezeichnet wird, die um eine Energie $E = \hbar\omega$ voneinander separiert sind, so daß dessen oberes Niveau durch Absorption eines Photons dieser Energie besetzt oder „bevölkert“ werden kann, dann gibt es drei Prozesse (Abbn. 1.7):

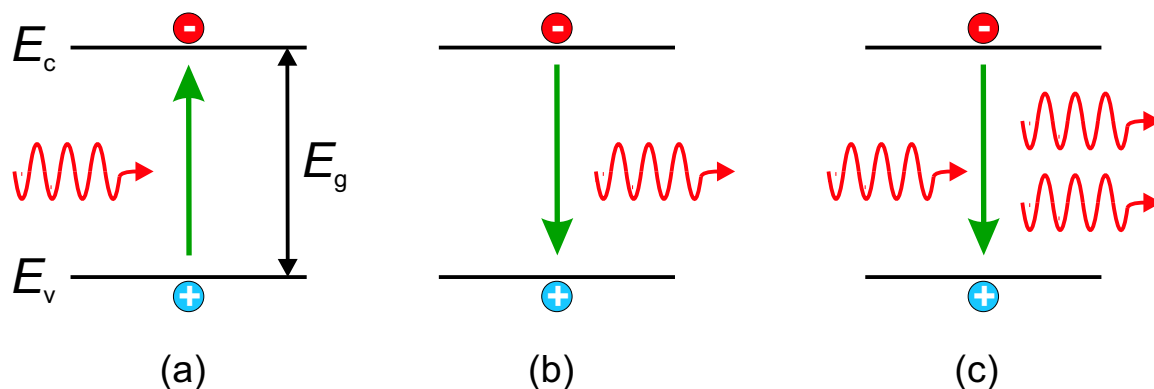


Abb. 1.7. Nach EINSTEIN unterscheiden wir im Strahlungsgleichgewicht drei Prozesse, hier dargestellt für einen Halbleiterlaser mit der Gapenergie E_g zwischen Valenzband (E_v) und Leitungsband (E_c): induzierte Absorption (a), spontane Emission (b), induzierte Emission (c) © (S. ZIEGLER, 2008).

- spontane Emission des Betrags $\hbar\omega$: \propto Anzahldichte angeregter Teilchen = $A_{n'n}N_{n'}$ mit $A_{n'n}$ der Geschwindigkeitskonstanten der spontanen Emission und $N_{n'}$ der Anzahldichte im angeregten Zustand, die Leistung ist

$$P_{\text{Emiss.}}^{\text{spont.}} = A_{n'n}N_{n'}\hbar\omega; \quad (1.30)$$

- Absorption der Energie $\hbar\omega$: $B_{nn'}\rho(\omega, T)N_n d\omega$ mit $B_{nn'}$ der Geschwindigkeitskonstanten der Absorption der Teilchen der Anzahldichte N_n , die Leistung ist

$$P_{\text{Absorp.}}^{\text{induz.}} = B_{nn'}N_n\rho(\omega, T)\hbar\omega; \quad (1.31)$$

- erzwungene Emission, die Umkehrung des Prozesses der erzwungenen Absorption: $B_{n'n}N_{n'}\rho(\omega, T)d\omega$, die Leistung ist

$$P_{\text{Emiss.}}^{\text{induz.}} = B_{n'n}N_{n'}\rho(\omega, T)\hbar\omega. \quad (1.32)$$

Im Gleichgewicht treten so viele Absorptionen wie Emissionen auf, wobei die Dichte der angeregten Zustände n^* durch die MAXWELL-BOLTZMANN-Verteilung gegeben ist (die Energie wird nun wieder als E geschrieben):

$$\frac{N_{n'}}{N_n} = e^{-E/k_B T} = e^{-\hbar\omega/k_B T}, \quad (1.33)$$

also

$$B_{nn'}\rho(\omega, T)N_n d\omega = N_{n'}[A_{n'n} + B_{n'n}\rho(\omega, T)] d\omega \quad (1.34)$$

bzw. mit Gl. (1.33)

$$B_{nn'}\rho N_n d\omega = N_n e^{-\hbar\omega/k_B T} (A_{n'n} + B_{n'n}\rho) d\omega, \quad (1.35)$$

womit sich die spektrale Energiedichte zu

$$\rho d\omega = \frac{A_{n'n}e^{-\hbar\omega/k_B T}}{B_{nn'} - B_{n'n}e^{-\hbar\omega/k_B T}} d\omega \quad (1.36.1)$$

erweist. Division durch $B_{n'n}$ und Multiplikation mit $e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}}$ führt zu

$$\rho d\omega = \frac{A_{n'n}}{B_{n'n}} \cdot \frac{1}{\frac{B_{nn'}}{B_{n'n}}e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} d\omega. \quad (1.36.2)$$

Für $T \rightarrow \infty$ wächst die Strahlungsdichte unbegrenzt an, was mit der Forderung, daß der Nenner von Gl. (1.36.2) gegen Null geht, identisch ist. Das bedeutet

$$B_{nn'} = B_{n'n}e^{\frac{-\hbar\omega}{k_B T}}, \quad (1.36.3)$$

was bedeutet, daß $B_{nn'} = B_{n'n}$. Um zweitens das Verhältnis $A_{n'n}/B_{n'n}$ zu bestimmen, kann man etwa, wie dies EINSTEIN scharfsinnig tat, den langwelligen Grenzwert benutzen, der sich zu

$$\lim_{\hbar\omega/k_B T \rightarrow 0} \rho_\omega = \frac{A_{n'n} k_B T}{B_{n'n} \hbar\omega} \quad (1.37.1)$$

erweist. Gleichsetzung mit (1.18) ergibt

$$\frac{A_{n'n} k_B T}{B_{n'n} \hbar\omega} = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} k_B T, \quad (1.37.2)$$

damit also für das Verhältnis der Koeffizienten $A_{n'n}$ und $B_{n'n}$:

$$\frac{A_{n'n}}{B_{n'n}} = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \Rightarrow \frac{A_{n'n}}{B_{n'n}} = \frac{4h}{\lambda^3}, \quad (1.37.3)$$

also genau den Vorfaktor der PLANCKSchen Formel. Es ist also erstens nur die Kenntnis eines einzigen der EINSTEINSchen Koeffizienten notwendig. Zweitens ersehen wir aus Gl. (1.37.3), daß damit die Koeffizienten der induzierten Prozesse proportional dem für spontane Emission sind, der stark mit der Frequenz steigt, nämlich mit ω^3 . Folglich ist die Emission bei hohen Frequenzen überwiegend spontan, während der Anteil der induzierten Emission zu niedrigen Frequenzen hin zunimmt.⁹ Aus der Gl. (1.35) ersehen wir, daß wg. $N_n > N_{n'}$ es wahrscheinlicher ist, daß ein Photon absorbiert wird, als daß es seine Intensität durch induzierte Emission verdoppelt.

Die Dimension des Koeffizienten A ist Volumen/Zeit, und er ist der Lebensdauer des angeregten Zustandes umgekehrt proportional.

Beispiel 1.2 Für gelbes Licht (600 nm) wird das Verhältnis A/B $1,22 \times 10^{-13}$ erg sec/cm³ = $1,22 \times 10^{-14}$ J sec/m³. Der Exponentialfaktor ist $2,29 \times 10^{-14}$.

1.3.7 Energiedichte

1.3.7.1 WIENSches Verschiebungsgesetz. Das Maximum der Strahlungsdichte eines schwarzen Strahlers ergibt sich durch Differenzieren von Gl. (1.24) und graphische Auswertung zu (s. Aufg. 1.11)

$$\omega_{\max} = \frac{2,82 k_B T}{\hbar} = 3,70 \cdot 10^{11} T \quad (1.38)$$

und hat am Maximum den Wert

$$\rho(\omega_{\max}, T) d\omega = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \cdot \frac{1}{e^{2,82} - 1} d\omega = 0,040 \cdot \frac{(k_B T)^3}{\hbar^2 c^3} d\omega \quad (1.39.1)$$

⁹Um den Anteil der induzierten Emission gegenüber dem der spontanen Emission zu erhöhen, muß man die Intensität des Strahlungsfeldes vergrößern, wie das beim Laser passiert (*gain guiding*), Division der Gln. (1.30) und (1.32).

bzw. auf Wellenlängen umgeschrieben

$$\lambda_{\max} \cdot T = 0,29 \text{ cm K} : \quad (1.39.2)$$

Das ist das WIENSche Verschiebungsgesetz. Durch Erhöhung der Temperatur eines absolut schwarzen Körpers wird das Maximum der Strahlungsintensität hin zu kürzeren Wellenlängen verschoben (s. Abb. 1.4).

1.3.7.2 STEFAN-BOLTZMANNsches Gesetz. Für die Energiedichte folgt weiter

$$u = \int_0^\infty \rho_\omega d\omega = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty \frac{\omega^3 d\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1}. \quad (1.40.1)$$

Substituiert man $x = \frac{\hbar\omega}{k_B T} \wedge d\omega = \frac{k_B T}{\hbar} dx$, wird daraus

$$u = \frac{(k_B T)^4}{\hbar^3 \pi^2 c^3} \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1}. \quad (1.40.2)$$

Beachtet man noch, daß das bestimmte Integral $\int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15}$ ist, erhält man weiterhin das STEFAN-BOLTZMANNsche Gesetz mit a der Konstanten $7,56 \cdot 10^{-15} \text{ erg/cm}^3 \text{K}^4$ oder $7,56 \cdot 10^{-16} \text{ J/m}^3 \text{K}^4$

$$u = \frac{\pi^2 k_B^4 T^4}{15 c^3 \hbar^3} = aT^4, \quad (1.41)$$

das die Gesamtenergie definiert, die ein Schwarzer Strahler abgibt. Das ist die Urfunktion, aus der sich die PLANCKsche Formel durch Differenzieren ergibt (Abb. 1.8) — übrigens das gleiche Integral, das bei der Bestimmung der spezifischen Wärme eines Festkörpers nach DEBYE auftritt. Die Fläche unter der PLANCK-Kurve, als Dreiecksfläche angenähert, ist etwa $\frac{1}{2}$ Höhe \cdot Breite. Die Höhe des Maximums ist proportional ω^3 , also T^3 [Gln. (1.40)]. Die Breite ist etwa $k_B T$.

1.3.7.3 Experimentelle Bestimmung. Experimentell bestimmt man nicht die Energiedichte $u = E/V$, sondern die Energie σT^4 , die in jeder Sekunde von einem schwarzen Körper mit 1 cm^2 Oberfläche in den Halbraum $\Omega = 2\pi$ gestrahlt wird, so daß die von dem Empfänger detektierte Strahlung (Oberfläche der Kugel ist viermal die Oberfläche der scheinbaren Kreisscheibe des Senders)

$$\frac{P}{A} = \frac{u}{4} \cdot c \quad (1.42)$$

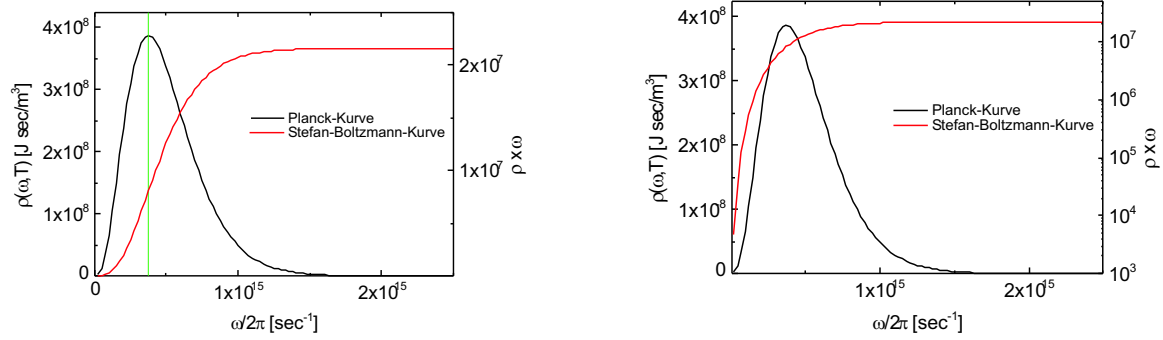


Abb. 1.8. Für die Oberflächentemperatur der Sonne wird die PLANCKsche Funktion integriert. Man sieht sehr schön die Wendestelle des STEFAN-BOLTZMANNschen Gesetzes, die mit dem Maximum der PLANCKschen Funktion koinzidiert. Das gleiche Integral ist bei der Bestimmung der Gesamtenergie eines Festkörpers nach DEBYE zu lösen.

ist.¹⁰ Dazu gehen wir davon aus, daß die Gleichgewichtsstrahlung vollkommen isotrop ist, d. h. die Photonen bewegen sich mit gleicher Wahrscheinlichkeit in alle Richtungen. Folglich ist die spektrale Strahlungsdichte per Einheits-Raumwinkel (4π)

$$\frac{1}{4\pi} \rho_\omega. \quad (1.43)$$

In der Zeit t verläßt durch die Oberfläche A ein Strom von $\frac{\rho_\omega}{4\pi} ctA$ Photonen den Kubus des Schwarzen Strahlers (Abb. 1.9). Da sein Volumen allgemein $Act \cos \varphi$ beträgt, erhalten wir bei Multiplikation von Gl. (1.43) mit diesem Wert die Energie innerhalb seines Volumens, bei weiterer Multiplikation mit dem Volumenelement des Raumwinkels $\sin \vartheta d\vartheta d\varphi$ und Division durch t die in der Zeit t in dieses Raumwinkelement ausgesendete Strahlung:

$$dP = \frac{\rho_\omega}{4\pi} \sin \vartheta \cos \vartheta d\vartheta d\varphi. \quad (1.44)$$

¹⁰Dies ist eine Ausnutzung des GAUSSschen Satzes, den wir für ein elektrisches Feld als POISSON-Gleichung kennengelernt haben:

$$\iiint \nabla \cdot \mathbf{E} \cdot d^3x = \iint \mathbf{E} \cdot d\mathbf{A} = \frac{\rho}{\varepsilon_0},$$

und der, für unsere Zwecke umgeschrieben, bei Winkelunabhängigkeit der Strahlungsquelle (sog. LAMBERT-Strahler) mit D der Flußdichte der Strahlung lautet:

$$\iiint \nabla \cdot \mathbf{D} \cdot d^3x = \iint D dA = \frac{\partial \varepsilon}{\partial t}.$$

Algebraisch ist dies dem Fluß an Gasteilchen identisch, die entweder auf eine Fläche eines Würfels prallen (hier wird c durch die mittlere Geschwindigkeit $\langle v \rangle$ der Partikeln ersetzt), oder die durch ein kleines Loch im Würfel diesen verlassen (Effusion). Tatsächlich kann nur in den Halbraum 2π über der strahlenden Fläche emittiert werden.

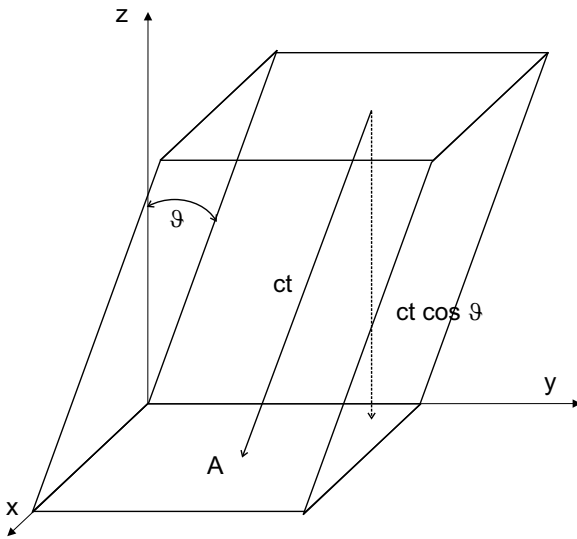


Abb. 1.9. Skizze zur Berechnung des Photonenstroms, der das Parallelepiped mit der Basisfläche A in der Zeit t verläßt. Für einen Quader ist $\cos \vartheta = 1$, und das Volumen wird einfach $A c t$.

Beachtet man nun, daß die Energie durch die Fläche A nur in den Halbraum mit dem Raumwinkel 2π abgestrahlt werden kann, so daß das mit $\cos \vartheta$ zu multiplizierende Integral über den Winkel ϑ nicht von Null bis π , sondern nur bis $\frac{1}{2}\pi$ genommen werden darf, womit das winkelabhängige Integral der Gl. (1.44)

$$\int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin \vartheta \cos \vartheta d\vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi = \pi \quad (1.45)$$

dann π ergibt, folgt für die winkelunabhängige spektrale Strahlungsdichte durch die Fläche A

$$\rho_\omega = \frac{Ac \hbar \omega^3}{4 \pi^2 c^3} \frac{1}{e^{\frac{\hbar \omega}{k_B T}} - 1}, \quad (1.46)$$

und die Leistung der Schwarzkörperstrahlung, bezogen auf die Einheitsfläche und Sekunde, ist

$$dP_\omega = \frac{1}{At} \rho_\omega d\omega = \frac{c \hbar \omega^3}{4 \pi^2 c^3} \frac{1}{e^{\frac{\hbar \omega}{k_B T}} - 1} d\omega. \quad (1.47)$$

Intuitiv bedeutet die Formel (1.47), daß sich die (spektrale) Strahlungsdichte u mit der Geschwindigkeit c bewegt. Der Faktor $\frac{1}{4}$ berücksichtigt die Isotropie der Strahlung; sie geht nicht nur in Richtung des Loches der Fläche A .

Für den Bereich des sichtbaren Lichtes bezeichnet man diese Größe mit Stilb oder Candela/cm², der mit dem Halbraumwinkel 2π multiplizierte Wert ist in Lumen (s. Aufgaben 1.11 u. 1.13). Damit wird die STEFAN-BOLTZMANN-Konstante

$$\sigma = \frac{c}{4} a = 5,67 \cdot 10^{-8} \frac{\text{W}}{\text{m}^2 \text{K}^4}. \quad (1.48)$$

Tatsächlich existiert kein Schwarzer Strahler. Sorgfältig hergestellte kupferne Eichkegel mit sehr geringer Neigung, um viele Reflexionen zu erhalten, die auf der

Innenseite mit nativem, hoch absorbierendem Kupferoxid überzogen sind, werden als Eichinstrumente benutzt, und ihr Absorptionsgrad α (und damit auch ihr Emissionsvermögen ε) auf Eins gesetzt. Derartige Systeme reflektieren also nicht, noch findet eine Transmission statt, und bei einer Temperatur T_0 berechnet sich die emittierte Strahlungsleistung zu

$$P_0 = \sigma \varepsilon_0 T_0^4. \quad (1.49.1)$$

Ein reale(re)s System weist ein ε auf, das kleiner als Eins ist, und damit wird seine abgestrahlte Leistung

$$P_1 = \sigma \varepsilon_1 T_0^4 : \quad (1.49.2)$$

Bei gleicher Temperatur ist also die abgestrahlte Leistung geringer, oder umgekehrt: Bei gleicher abgegebener Leistung ist die (Farb-)Temperatur des realen Systems, T_1 , höher als die des Schwarzen Strahlers, T_0 . Um das quantitativ zu machen, verwenden wir das PLANCKSche Gesetz in der WIENSchen Näherung, was deswegen berechtigt ist, weil die gemessenen Frequenzen weit rechts vom Maximum der Kurve liegen. Wir bekommen

$$P_{0,1} = P = \varepsilon_{0,1} \frac{\hbar \omega^3}{\pi^2 c^3} e^{-\hbar \omega / k_B T_{0,1}}, \quad (1.50.1)$$

woraus nach Logarithmieren folgt

$$\ln \varepsilon_1 = \frac{\hbar \omega}{k_B} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_0} \right), \quad (1.50.2)$$

was für Emissivitäten, die kleiner Eins sind, bedeuten muß, daß $T_1 > T_0$ wird. Bei Kenntnis von ε_1 ist umgekehrt

$$T_0^4 = \varepsilon_1 T_1^4, \quad (1.50.3)$$

und ein für Schwarze Strahler geeichtes Pyrometer findet eine zu tiefe Temperatur.¹¹

1.3.7.4 Sonne als Schwarzer Strahler und Farbtemperatur. Das Strahlungsmaximum der Sonnenoberfläche (Photosphäre) liegt bei $\nu = 3,4 \cdot 10^{14}$ Hz, woraus sich mit Gln. (1.39) eine Temperatur von 5800 K ergibt. Sie wird als Schwarzer Strahler betrachtet, und man versteht umgekehrt unter Farbtemperatur die Temperatur des Schwarzen Strahlers, bei der dieser einen bestimmten Farbeindruck vermittelt. Das gilt gut für Sterne der Hauptreihe im HERTZSPRUNG-RUSSELL-Diagramm, weniger dagegen für glühende Metalle, bei denen die Farbtemperatur wesentlich über der mit konventionellen Methoden gemessenen Temperatur liegt, da ε fast proportional der Temperatur ist, also $P \propto T^5$ statt T^4 . Bei gleicher Farbtemperatur sind daher Metalle kühler (zum Unterschied der Maxima in Wellenlänge und Frequenz s. Aufgabe 1.6).

¹¹Schließlich gibt es noch graue Strahler, für die $\varepsilon(\lambda) = \text{const}$ und zusätzlich $\alpha = \varepsilon < 1$ gilt. Ihre Strahlungsleistung ist proportional der des Schwarzen Strahlers. Deren Farbtemperatur muß mit der schwarzen Temperatur übereinstimmen.

Beispiel 1.3 Angenommen, die Reflektivität eines Metalls betrage 80 %, dann ist die Farbtemperatur der korrigierten Schwarzen Strahlung für Rotglut etwa $4000 \cdot (1 - 0,8) \approx 800$ K, was mit der Erfahrung übereinstimmt.

1.3.8 Abschließende Bemerkung

Nach der PLANCKSchen Hypothese besitzen Prozesse wie die Emission und die Absorption elektromagnetischer Strahlung Quantencharakter, d. h. die Energieveränderung der Mikroteilchen verläuft für diese Prozesse sprunghaft.

Wie wir sahen, waren die beiden Grenzesetze des PLANCKSchen Strahlungsgesetzes incl. des WIENSchen Verschiebungsgesetzes bereits vorher empirisch abgeleitet worden. Auch war bereits lange bekannt, daß z. B. der photographische Film, der ja aus einer AgI-Emulsion besteht, im Violetten, aber noch deutlicher in einer Umgebung mit hohem UV-Anteil wesentlich kürzer belichtet werden muß als in einer langwelligeren Umgebung, und daß ein Film sogar in einer Dunkelkammer unter Rotlicht entwickelt werden kann. Die Quantenhypothese lag also, wie die Relativitätstheorie, zu der etwa LORENTZ und FITZGERALD bereits wesentliche Beiträge geliefert hatten, sozusagen „in der Luft.“ Dieses beim photographischen Film anzuwendende Argument wandte nun EINSTEIN auf den Photoeffekt an.

1.4 Aufgaben und Lösungen

Aufgabe 1.1 Gegeben eine Keramik-Vase (hellgrau) mit schwarzer Schrift. Beim Verglasungsprozeß wird die Temperatur auf Gelbglut getrieben. Die Schrift erscheint nun nicht mehr dunkel, sondern heller als der Hintergrund. Warum?

Lösung. Hier ist am einfachsten mit dem Kirchhoffschen Gesetz zu argumentieren. Ein besonders gut absorbierender Körper, eben ein *Schwarzer Körper*, emittiert auch besonders gut. Das Vasenmaterial war anfangs ein schlechter Grauer Strahler. Dieser zeigt ein in beiden Richtungen reduziertes Verhalten, da er die Strahlung nicht vollständig absorbiert, sondern einen Teil reflektiert. D. h. seine abgestrahlte Leistung ist niedriger als die des schwarzen Strahlers — bei gleicher Farbe. Hier kommt aber ein zusätzlicher Effekt hinzu. Durch die Verglasung steigt die Reflektivität, und damit ist bei gleicher Temperatur — die Vase befindet sich ja in einem Wärmebad! — die Abstrahlung geringer, damit aber sinkt die emittierte Intensität, sie wirkt gegenüber dem anderen Teil, der Schrift, dunkler.

Aufgabe 1.2 Warum wäre ein Absorptionskoeffizient, der numerisch vom Emissionskoeffizienten abweicht, ein Verstoß gegen den 2. Hauptsatz der Thermodynamik?

Lösung. Das Substrat könnte entweder mehr oder weniger Energie absorbieren als emittieren. Angenommen, es würde weniger absorbieren als emittieren, würde es sich

abkühlen. Da es sich aber im thermischen Gleichgewicht mit seiner Umgebung befindet, würde so kontinuierlich ungeordnete Energie in gerichtete (Strahlungs-)Energie umgewandelt. Würde es mehr absorbieren als emittieren, also der Umgebung Energie entziehen, würde es sich selbst aufheizen und die Umgebung abkühlen — ein feiner Kühlschrank! In beiden Fällen finden wir also Wärmeflüsse, die nicht zum Ausgleich der Temperaturen führen, sondern im Gegenteil solche Unterschiede erzeugen.

Aufgabe 1.3 Bestimmen Sie für die Frequenzen von

1. 2,45 GHz (handelsübliche Magnetron-Frequenz),
2. $\omega = 4 \times 10^{15} \text{ sec}^{-1}$, was einer Frequenz von $\nu = 6 \times 10^{14} \text{ sec}^{-1}$ entspricht oder einer Wellenlänge von 500 nm (grün) und
3. für weiche Röntgenstrahlen der Energie 1 kV, was einer Frequenz von $2,42 \cdot 10^{17} \text{ Hz}$ entspricht,

das Verhältnis der EINSTEIN-Koeffizienten A/B . Was ziehen Sie für Schlußfolgerungen aus diesen Zahlen?

Lösung. Die Wellenlängen sind 12,25 cm, 500 nm und 12,3 Å. Das Verhältnis beträgt

1.
$$\frac{A}{B} = 1,44 \cdot 10^{-30} \text{ J sec/m}^3, \quad (1)$$

2.
$$\frac{A}{B} = 2,12 \cdot 10^{-14} \text{ J sec/m}^3, \quad (2)$$

3.
$$\frac{A}{B} = 1,4 \cdot 10^{-6} \text{ J sec/m}^3. \quad (3)$$

Die spontanen Übergänge nehmen dramatisch zu und sind damit hauptsächlich verantwortlich für die Schwierigkeiten, einen kurzwelligen Laser zu realisieren.

Aufgabe 1.4 Bestimmen Sie für eine bei 3000 °C betriebene Glühlampe die spektrale Strahlungsdichte bei 500 nm!

Lösung. Mit dem Ergebnis der letzten Aufgabe und dem Exponentialfaktor ergibt sich ρ_ω :

$$\rho_\omega = \frac{A}{B} \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1}. \quad (1)$$

Damit erhalten wir für die spektrale Strahlungsdichte einen Wert von

$$\rho_\omega = 2,5 \cdot 10^{-18} \text{ Jsec/m}^3, \quad (2)$$

was für grünes Licht der Wellenlänge 500 nm einen Faktor

$$\frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} = 1,2 \cdot 10^{-4} \quad (2)$$

ausmacht: Die induzierte Emission spielt nahezu keine Rolle.

Aufgabe 1.5 Die EINSTEINSche Herleitung des PLANCKSchen Strahlungsgesetzes beruht auf dem Strahlungsgleichgewicht: die Prozesse der induzierten Absorption (A) sind gleich der Summe aus spontaner (S) und induzierter Emission (I):

$$A = S + I. \quad (1)$$

Dabei wird weiter angenommen, daß die Besetzung des höheren Niveaus (N') nach MAXWELL-BOLTZMANN aus dem unteren (N) bestimmt werden darf:

$$N' = N \exp\left(-\frac{E' - E}{k_B T}\right) = N \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right), \quad (2)$$

so daß die EINSTEINSche Formel

$$B\rho_\omega N d\omega = (ANe^{-\hbar\omega/k_B T} + B\rho_\omega N e^{-\hbar\omega/k_B T})d\omega \quad (4)$$

mit ρ_ω der spektralen Strahlungsdichte und den EINSTEINSchen Koeffizienten A und B resultiert. Angenommen, es gäbe keine induzierte Emission, Gl. (1) lautete also

$$A = S, \quad (5)$$

und das Verhältnis der Koeffizienten von induzierter (B) Absorption zu spontaner (A) Emission bliebe bei

$$\frac{B}{A} = \frac{\pi^2 c^3}{\hbar\omega^3} : \quad (6)$$

wie lautete das PLANCKSche Strahlungsgesetz dann? Was ist Ihre direkte Schlußfolgerung?

Lösung.

$$B\rho_\omega N = ANe^{-\hbar\omega/k_B T}, \quad (7)$$

$$\rho_\omega = \frac{A}{B}e^{-\hbar\omega/k_B T} = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3}e^{-\hbar\omega/k_B T}, \quad (8)$$

was das WIENSche Gesetz darstellt. Bekanntlich beschreibt das WIENSche Gesetz im Bereich $\hbar\omega \ll k_B T$, also bei tiefen Frequenzen oder hohen Temperaturen, das Geschehen völlig falsch (s. Kap. 1, Abbn. 1.3), nämlich eine Abhängigkeit nach $\rho_\omega \propto \omega^3$ statt $\rho_\omega \propto \omega^2$.

Aufgabe 1.6 Ein Hohlraum ($V = 1 \text{ cm}^3$) wird auf $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ aufgeheizt. Wie hoch ist der Energiebetrag im Bereich des gelben Lichts ($550 - 575 \text{ nm}$) und im nahen IR ($1000 - 1025 \text{ nm}$)? Nehmen Sie für das Wellenlängenintervall $\Delta\lambda = 25 \text{ nm}$ an und rechnen Sie mit der WIENSchen Näherung!

Lösung. Umrechnen von $\omega \rightarrow \lambda$ ergibt für du mit

$$\frac{d\omega}{d\lambda} = -\frac{2\pi c}{\lambda^2} : \quad (1)$$

$$du(\lambda) = -\frac{8\pi hc}{\lambda^5} \exp\left(-\frac{hc}{\lambda k_B T}\right) d\lambda, \quad (2)$$

also für $\Delta\lambda = 25 \text{ nm}$ im gelben (Mittelpunkt: $562,5 \text{ nm}$) $8,88 \cdot 10^{-14} \text{ J/cm}^3$ und im IR (Mittelpunkt: $1012,5 \text{ nm}$) $9,02 \cdot 10^{-12} \text{ J/cm}^3$, also einen Faktor 100 höher. Die Energie eines gelben Photons ist z. B. bei 5625 \AA $3,52 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ oder $2,2 \text{ eV}$. Damit wird die Anzahl der Photonen ($N = u/E$): N im gelben Bereich ist $2,5 \cdot 10^5$, und im IR $4,6 \cdot 10^7$.

Aufgabe 1.7 Wenn die Zeit des Sonnenuntergangs 2 min 8 sec dauert: wie hoch ist die Oberflächentemperatur der Sonne? Gehen Sie von einer mittleren Oberflächentemperatur der Erde von $15 \text{ }^\circ\text{C}$ aus!

Lösung. Ein Sonnendurchmesser (= 2 Radien) benötigt 128 sec zur Überquerung. Am Tag des Äquinoktiums, an dem die Sonnenbahn genau zwölf Stunden über dem Horizont steht, sind das dann (12 h für 180° , Abb. 1.10)

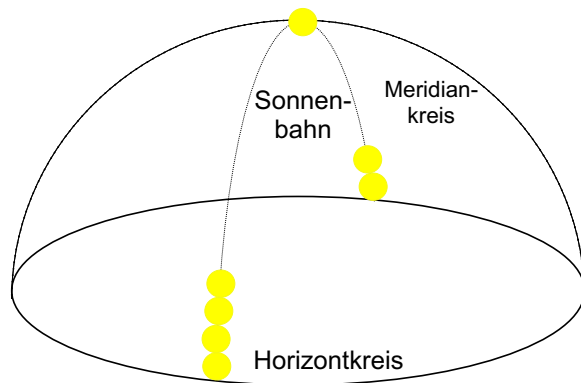


Abb. 1.10. Der (scheinbare) Lauf der Sonne am Tag des Äquinoktiums. Der Horizont wird am Erdäquator senkrecht geschnitten, sonst schiefe entsprechend der Höhe des Breitenkreises (am Pol $90-90^\circ$, also gar nicht).

$$\frac{720 \cdot 60}{128} = 337,5 \text{ Sonnendurchmesser} \quad (1)$$

oder $\alpha = 0,53^\circ$ oder 675 Sonnenradien (Abb. 1.11). Also ist das Verhältnis von Sonnendurchmesser zu Erdbahnradius

$$\frac{\varnothing_{\text{Sonne}}}{r_{\text{Sonne-Erde}}} = \tan \alpha, \quad (2)$$

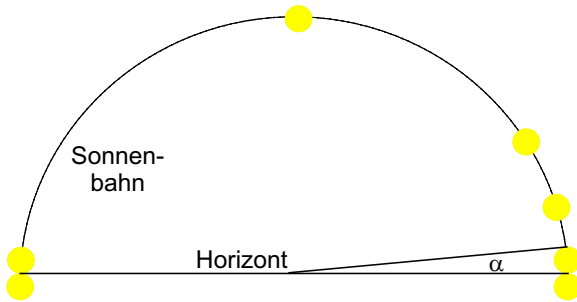


Abb. 1.11. Ein Sonnendurchmesser beträgt $0,53^\circ$. Also ist $\tan \alpha \times r_{\text{Sonne-Erde}} = \varnothing_{\text{Sonne}}$.

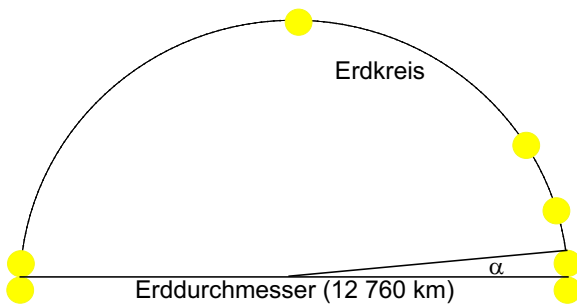


Abb. 1.12. In Wirklichkeit dreht sich die Erde, und wir bekommen für unsere Bedingung $\frac{\varnothing_{\text{Sonne,scheinbar}}}{r_{\text{Erde}}} = \tan \alpha$ einen Wert für einen scheinbaren Sonnendurchmesser von 59,3 km.

d. h. der Abstand der Sonne von der Erde beträgt etwas mehr als das Hundertfache des Sonnendurchmessers, genau $1/\tan \alpha = 108$ Sonnendurchmesser (= 216 Sonnenradien, wie auch das Verhältnis von Sonnendurchmesser zu Erddurchmesser ebenfalls 108 beträgt). — Crosscheck: $150 \times 10^6 \times \tan \alpha = 1,38 \times 10^6$ km.

In Wirklichkeit dreht sich natürlich die Erde. Also ist ein scheinbarer Sonnendurchmesser (Abb. 1.12):

$$\frac{\varnothing_{\text{Sonne,scheinbar}}}{r_{\text{Erde}}} = \tan \alpha, \quad (3)$$

mit $\varnothing_{\text{Sonne,scheinbar}} = 59,26$ km. — Die Intensitätsabschwächung geht mit dem GAUSSSchen Satz quadratisch mit der Entfernung. Folglich ist die Strahlung bei uns um den Faktor $(1/216)^2$ auf 21 ppm „geschwächt“. Die von der Sonne in den Halbraum 2π abgegebene Leistung (der Faktor 2π ist in σ bereits enthalten!) ist

$$P_{\text{Sonne}} = I_{\text{Sonne}} A_{\text{Sonne}} = \sigma T_{\text{Sonne}}^4 r_{\text{Sonne}}^2. \quad (3)$$

Davon erreicht uns nach der Entfernung von 108 Sonnendurchmessern noch $(1/216)^2$. Also ist dort die Intensität :

$$I_{\text{Sonne}} = \frac{\sigma T_{\text{Sonne}}^4 \cdot r_{\text{Sonne}}^2}{(216 \cdot r_{\text{Sonne}})^2}, \quad (4)$$

die derart geschwächte Strahlungsintensität ist mit der halben Oberfläche der Erde bei der Energieaufnahme zu multiplizieren, aber mit der Strahlungsleistung der Erde (in den Raum 4π) gleichzusetzen. Da 2π bereits in σ enthalten ist, folgt:

$$P_{\text{Sonne}} = P_{\text{Erde}} = \overbrace{\frac{\sigma T_{\text{Sonne}}^4 \cdot r_{\text{Sonne}}^2}{(216 \cdot r_{\text{Sonne}})^2} \cdot \frac{1}{2} r_{\text{Erde}}^2}_{\text{Aufnahme}} = \overbrace{\sigma T_{\text{Erde}}^4 \cdot 2 r_{\text{Erde}}^2}_{\text{Abgabe}}. \quad (5)$$

Als Ergebnis der von der halben Erde aufgenommenen und der ganzen Erde abgegebenen Leistung ergibt sich eine Oberflächentemperatur von 288 K, und mit Gl. (5) folgt daraus für die Oberflächentemperatur der Sonne $T_{\text{Sonne}} = 5986$ K.

Aufgabe 1.8 Zeigen Sie, daß die Reihe in der Gl. (1) durch den PLANCKSchen Exponentialfaktor ersetzt werden kann, wenn $\varepsilon_i = i \cdot \varepsilon_0$:

$$\langle \varepsilon \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \sum_{i=1}^{\infty} e^{-\beta \varepsilon_i} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \frac{1}{1 - e^{-\beta \varepsilon_0}}. \quad (1)$$

Lösung. Der Ausdruck

$$\sum_{i=1}^{\infty} e^{-\beta \varepsilon_i} \quad (1)$$

stellt eine unendliche Reihe dar, deren erste Glieder lauten:

$$\sum_{i=1}^{\infty} e^{-1 \cdot \beta \varepsilon_0} + e^{-2 \cdot \beta \varepsilon_0} + e^{-3 \cdot \beta \varepsilon_0} \dots, \quad (2)$$

also ist die Summe

$$\sum = \frac{1}{1 - e^{-\beta \varepsilon_0}}. \quad (3)$$

Dann weiter mit Gln. (1.21).

Aufgabe 1.9 In welchem Frequenzbereich strahlt ein schwarzer Körper am meisten Energie ab? Und wo die meisten Photonen?

Lösung. Man ermittelt die Zahl der Photonen bei gegebener Leistung durch Division mit der Energie eines einzelnen Lichtquants. Die PLANCKSche Formel liefert nicht die Energie pro Zeiteinheit, sondern die Energiedichte pro Frequenzintervall. Division durch die Energie der Lichtquanten liefert folglich die Zahl der Photonen pro Energie- und Frequenzintervall.

Der Photonenfluß und die Intensität [Leistung durch Fläche, Gl. (1.42)] hängen nach

$$j = \frac{\rho}{E = h\nu} \quad (1)$$

zusammen (s. Aufgabe 2.6).

Das Maximum der schwarzen Strahlungsdichte findet man daher durch Differenzierung und Nullsetzen der PLANCKSchen Strahlungsformel nach ν oder $x = h\nu/k_B T$, das der Photonenstromdichte durch vorherige Division durch ν bzw. x :

$$\rho(\nu) = \frac{\partial \rho(\nu, T)}{\partial \nu} \propto \frac{\partial x^3 / (e^x - 1)}{\partial \nu} \Rightarrow j = \frac{\partial x^2 / (e^x - 1)}{\partial \nu} \quad (2)$$

Für Umrechnen in Wellenlängen benötigen wir den Zusammenhang

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \Rightarrow \frac{d\nu}{d\lambda} = \frac{-c}{\lambda^2} \quad (3)$$

und folglich für die Wellenlängenabhängigkeit (Abbn. 1.12)

$$\rho(\lambda) \propto \frac{x^5}{e^x - 1} \wedge j(\lambda) \propto x^4 / (e^x - 1), \quad (4)$$

also

$$\frac{d}{dx} \frac{x^4}{e^x - 1} = 0 \Rightarrow x = 4(1 - e^{-x}). \quad (5)$$

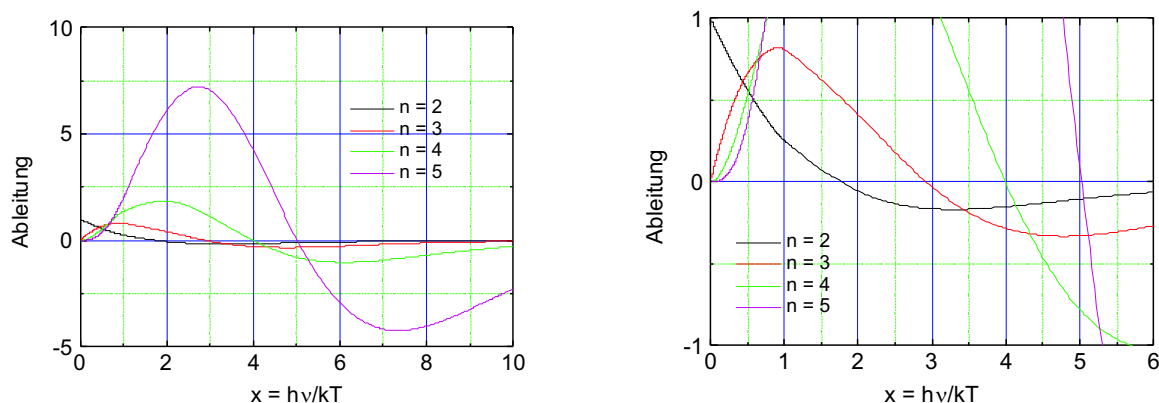


Abb. 1.13. Ableitungen der PLANCKSchen Strahlungsformel für das Argument $h\nu/k_B T$ zum Auffinden des Extremums.

Wir suchen also das Maximum der Funktionen

$$\frac{x^n}{e^x - 1}, \quad (6)$$

bzw. deren Ableitungen

$$x = n(1 - e^{-x}), \quad (7)$$

was für große n ungefähr x ergibt, bei kleinen finden sich dagegen bedeutende Abweichungen (vgl. den Näherungswert x' gegen $x!$).

Tabelle 1.1. Nullstellen der Funktion $x^n/(e^x - 1)$.

n	x'	x
2	1,58	1,5881
3	2,81	2,8194
4	3,91	3,9198
5	4,96	4,9649
6	5,98	5,9848
7	6,99	6,9936
8	7,99	7,9973
9	8,99	8,9989
10	9,99	9,9995

Das bedeutet z. B. für unsere Sonne ($T = 5800$ K), daß das Intensitätsmaximum $I(\lambda)$ bei 5070 \AA , das Maximum des Photonenfusses (Mittelwert der asymmetrischen PLANCK-Funktion) dagegen erst bei 6450 \AA , also im (Infra-)Roten, liegt (s. Abbn. 1.14/15).¹²

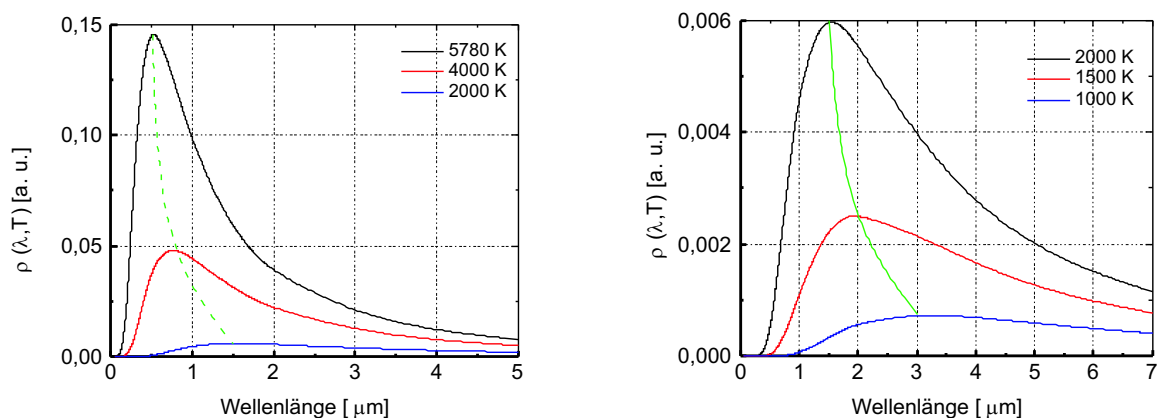


Abb. 1.14. PLANCK'sche Strahlungsformel für verschiedene Temperaturen des schwarzen Hohlraums als Funktion der Wellenlänge. Das Maximum der Kurve von 1000 K liegt bei $3 \mu\text{m}$, das der von 2000 K bei $1,9 \mu\text{m}$, das der Temperatur der Sonnenoberfläche (5780 K) bei 510 nm , d. h. im grünen Bereich. Die grün eingetragene, die Maxima verbindende Kurve wird vom WIENSchen Verschiebungsgesetz beschrieben.

¹²Die Komplementärfarbe von rot ist grün. Eine Substanz, die rotes Licht absorbiert, erscheint also grün. Offenbar ist das Chlorophyll deswegen grün, weil die Pflanze eher am Maximum des Photonenfusses arbeitet als am Intensitätsmaximum.

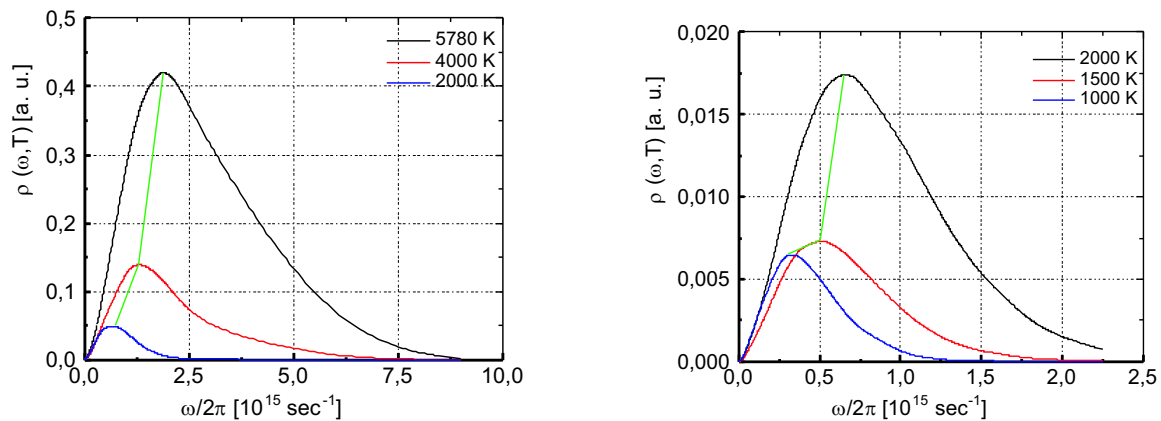


Abb. 1.15. PLANCKsche Strahlungsformel für verschiedene Temperaturen des schwarzen Hohlraums als Funktion der Frequenz (Energie). Das Maximum der Kurve, das der Temperatur der Sonnenoberfläche (5780 K) entspricht, liegt nun im Infraroten (sichtbarer Spektralbereich entspricht einer Frequenzregion zwischen $3,75$ und $7,5 \cdot 10^{14}$ Hz). Die grün eingetragene, die Maxima verbindende Kurve wird vom WIENSchen Verschiebungsgesetz beschrieben.

Aufgabe 1.10 Welcher Anteil der Gesamtemission eines schwarzen Körpers der Temperatur $T = 1000, 2000$ und 4000 K fällt in den sichtbaren Spektralbereich?

Lösung. Die spektrale Empfindlichkeit des Auges ε ist ziemlich genau eine GAUSSsche Glockenkurve mit den Nullwerten bei 420 und 740 nm und dem Maximum bei 580 nm. Diese Funktion ist mit der PLANCKschen Funktion zu falten und zu integrieren. Genaue Integration der PLANCKschen Formel in einem definierten Spektralbereich ist sehr schwer (ζ -Funktion!). Daher wird die Glockenkurve besser durch ein Rechteck ersetzt der Höhe 1 in der Halbwertsbreite zwischen etwa 500 und 650 nm (entsprechend $\nu_1 = 4,6 \cdot 10^{14}$ Hz und $\nu_2 = 6 \cdot 10^{14}$ Hz; 400 nm entsprechen $7,5 \cdot 10^{14}$ Hz).

Eine Annäherung der PLANCKschen Strahlungsformel mit dem WIENSchen Gesetz (der Exponent ist für die Temperaturstrahler für sichtbares Licht groß gegen Eins) ergibt dagegen den Energiefluß pro Einheitsfläche A pro Sekunde zu

$$j = \frac{P}{A} = \frac{cE}{4\pi V} = \frac{c}{4\pi V} \int_0^\infty \rho_\omega(\omega, T) d\omega : \quad (1)$$

Die Energiedichte E/V bewegt sich in $t = 1$ sec um die Strecke ct ; die Energie wird in den Raumwinkel 4π gestrahlt. Dann lautet das Integral

$$\int \rho_\omega d\omega \approx \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \int_{\omega_1}^{\omega_2} \omega^3 e^{-\hbar\omega/k_B T} d\omega, \quad (2)$$

also

$$\frac{(k_B T)^4}{\pi^2 c^3 \hbar^3} \int_{x_1}^{x_2} x^3 e^{-x} dx, \quad (3)$$

was durch vierfache Rekursion zu

$$\frac{(k_B T)^4}{\pi^2 c^3 \hbar^3} (e^{-x_1} (x_1^3 + 3x_1^2 + 6x_1 + 6) - e^{-x_2} (x_2^3 + 3x_2^2 + 6x_2 + 6)), \quad (4)$$

wird. Das Ergebnis geht aus Tab. 1.2 hervor.

Tabelle 1.2. Berechnete optische und totale Leistungen von schwarzen Strahlern im Bereich der Augenempfindlichkeit ($\nu_1 = 4,5 \cdot 10^{14}$ Hz, $\nu_2 = 6 \cdot 10^{14}$ Hz); Δ ist die Differenz in Gl. (4).

T K	$x = h\nu/k_B T$		Δ	L [cd/cm ²]	Φ [lm]	P [W/cm ²]	$P_{\text{opt}}/P_{\Sigma}$	η [lm/W]
	ν_1	ν_2						
1000	21,5	28,7	$5,26 \cdot 10^{-6}$	0,000494	0,0062	$9,3 \cdot 10^{-6}$	$1,64 \cdot 10^{-6}$	0,011
2000	7,17	5,38	0,033	49,6	623,3	0,935	0,01	6,87
4000	14,3	10,8	0,85	20450	257000	385,5	0,26	177

Aufgabe 1.11 Wie würde sich die Energieverteilung des schwarzen Körpers ändern, wenn es nur spontane Emission gäbe? Was können Sie über das Verhältnis von spontaner zu erzwungener Emission bei einigen Temperaturen und einigen Spektralbereichen sagen?

Lösung. Im Gleichgewicht muß die Absorption (A) genauso groß sein wie die Summe aus spontaner (S) und induzierter (I) Emission:

$$A = S + I. \quad (1)$$

In der Nomenklatur des Kap. 1:

$$B\rho n_0 d\omega = An_0 e^{-\hbar\omega/k_B T} d\omega + B\rho n_0 e^{-\hbar\omega/k_B T} d\omega, \quad (2)$$

wenn also der letzte Term Null sein soll, vereinfacht sich das zu

$$B\rho n_0 d\omega = An_0 e^{-\hbar\omega/k_B T} d\omega, \quad (3)$$

womit sich das WIENSche Gesetz ergibt:

$$\rho = \frac{A}{B} e^{-\hbar\omega/k_B T} = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} e^{-\hbar\omega/k_B T}; \quad (4)$$

der Hauptteil der Emission (99 %), der bei hohen Frequenzen liegt, ist also spontan bedingt, nur der tieffrequente Bereich ist induziert.

Aufgabe 1.12 Verifizieren Sie das WIENSche Verschiebungsgesetz aus dem PLANCKschen Gesetz für die Verschiebung von ω !

Lösung.

Die (nullzusetzende) Ableitung der PLANCKschen Funktion nach ω lautet

$$\frac{3\hbar\omega^2}{\pi^2c^3} \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T}} - \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2c^3} \frac{\hbar}{k_B T} \frac{e^{\hbar\omega/k_B T}}{(e^{\hbar\omega/k_B T} - 1)^2} = 0, \quad (1)$$

was mit $x = \frac{\hbar\omega}{k_B T}$ geschrieben werden kann als

$$3 = \frac{x e^x}{e^x - 1} \Rightarrow \frac{x}{3} = \frac{e^x - 1}{e^x} \rightarrow \frac{x}{3} = 1 - e^{-x}. \quad (2)$$

Diese transzendente Gleichung muß graphisch gelöst werden (s. Abb. 1.16):

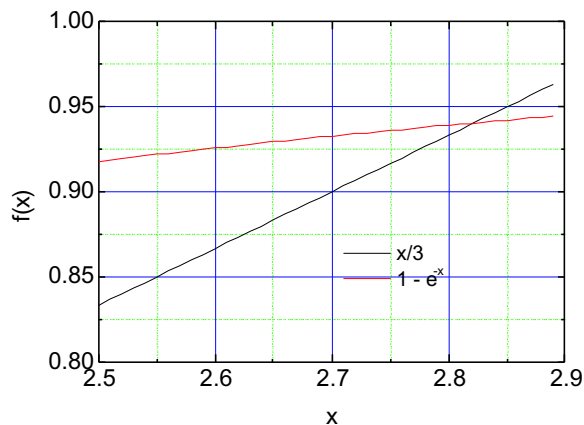


Abb. 1.16. Verlauf der beiden Funktionen aus Gl. (2) liefert einen Wert für x von 2,82.

Damit ist

$$\omega = \frac{2,82}{\hbar} k_B T. \quad (3)$$

Ein anderer Weg geht über das NEWTONSche Verfahren. Danach wird der Näherungswert einer Nullstelle bestimmt über

$$x_{n+1} = x_n - \frac{f(x)}{f'(x)}. \quad (4)$$

Wir lösen Gl. (2) auf nach

$$f(x) = 1 - e^{-x} - \frac{x}{3}, \quad (5)$$

was die Ableitung

$$f'(x) = e^{-x} - \frac{1}{3} \quad (6)$$

ergibt. Wir starten mit $x_0 = 3$ und erhalten bereits für x_1 einen Wert von 2,8243. x_2 ist dann 2,82144 und x_3 2,821439, also hinreichend konvergent.

Aufgabe 1.13 Verifizieren Sie das WIENSche Verschiebungsgesetz aus dem PLANCKschen Gesetz für die Verschiebung von λ !

Lösung.

$$\omega = \frac{2\pi c}{\lambda} \Rightarrow \lambda = \frac{2\pi c}{\omega} \Rightarrow \frac{d\lambda}{d\omega} = -\frac{2\pi c}{\omega^2}. \quad (1)$$

$$u = \int_0^\infty \rho_\omega d\omega = \int_0^\infty \rho_\lambda d\lambda. \quad (2)$$

$$\rho_\lambda = \rho_\omega \frac{d\omega}{d\lambda}. \quad (3)$$

$$\rho_\lambda = \rho_\omega \frac{2\pi c}{\lambda^2}. \quad (4)$$

$$\rho_\lambda = \frac{16\pi^2 c \hbar}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{e^{2\pi \hbar c / k_B T \lambda} - 1}. \quad (5)$$

$$\frac{d\rho_\lambda}{d\lambda} = 0. \quad (6)$$

Setzt man $a = 16\pi^2 c \hbar$ und $b = 2\pi \hbar c / k_B T$, wird

$$\rho_\lambda = \frac{a}{\lambda^5 (e^{b/\lambda} - 1)}, \quad (7)$$

was differenziert für den Zähler

$$5\lambda(e^{b/\lambda} - 1) - be^{b/\lambda} = 0 \quad (8)$$

ergibt, was durch weitere Substitution von $y = b/\lambda$ zu

$$y = 5(1 - e^{-y}) \quad (9)$$

führt. Diese transzendente Gleichung hat eine Wurzel etwa bei $y \approx 4,9649$ (s. Tab. 1.1), und damit ergibt sich

$$\lambda_{\max} T = 0,2822 \text{ cm K}. \quad (10)$$

Nimmt man auch hier wieder das NEWTONSche Verfahren zur Hand und lösen Gl. (9) auf, dann ist zunächst

$$1 - \frac{y}{5} = e^{-y}. \quad (11)$$

Die Gerade hat eine Nullstelle bei $y = 5$, die Exp-Funktion ist dagegen bei $y = 5$ noch auf einem Wert von 0,0067. Also ist

$$y' = 1 - 5e^{-y}, \quad (12)$$

und daraus folgt bereits für x_1 ($x_0 = 5$):

$$x_1 = 4,9654. \quad (13)$$

Aufgabe 1.14 Wie groß ist die Energieabstrahlung eines unbedeckten Menschen mit der Hautfläche von 1 m^2 und einer Hauttemperatur von $33 \text{ }^\circ\text{C}$ bei Umgebungstemperaturen von 0 , 25 und $50 \text{ }^\circ\text{C}$? Aus der Tatsache, daß nur die rote Nase Bardolfos in VERDIS *Falstaff* nachts leuchtete, dürfen Sie schließen, daß die Energie im IR mit der Charakteristik der Schwarzen Strahlung abgestrahlt wird.

Lösung.

$$P = \sigma(T_1^4 - T_2^4) \cdot A. \quad (1)$$

P wird damit 315 (0), 447 (25), 497 (33) und 618 W ($50 \text{ }^\circ\text{C}$). Damit werden abgestrahlt bzw. aufgenommen:

$$\Delta P_1 = -182, \Delta P_2 = -50, \Delta P_3 = +121 \text{ W}. \quad (2)$$

Die Betriebsleistung eines Menschen beträgt im *Standby*-Modus etwa 100 W .

Aufgabe 1.15 Die EINSTEINSche Herleitung des PLANCKschen Strahlungsgesetzes beruht auf dem Strahlungsgleichgewicht: die Prozesse der induzierten Absorption (A) sind gleich der Summe aus spontaner (S) und induzierter Emission (I):

$$A = S + I. \quad (1)$$

Dabei wird weiter angenommen, daß die Besetzung des höheren Niveaus (N') nach MAXWELL-BOLTZMANN aus dem unteren (N) bestimmt werden darf:

$$N' = N \exp\left(-\frac{E' - E}{k_B T}\right) = N \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right). \quad (2)$$

Stellt ρ_ω die spektrale Strahlungsdichte

$$\rho_\omega = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} \quad (3)$$

nach PLANCK dar, dann wird aus Gl. (1)

$$B\rho_\omega N d\omega = (ANe^{-\hbar\omega/k_B T} + B\rho_\omega N e^{-\hbar\omega/k_B T}) d\omega \quad (4)$$

mit dem Verhältnis der Koeffizienten von induzierter B zu spontaner A Emission

$$\frac{B}{A} = \frac{\pi^2 c^3}{\hbar\omega^3}. \quad (5)$$

Wie groß ist das Verhältnis von induzierter zu spontaner Emission?

Lösung.

$$\frac{I}{S} = \frac{\rho_\omega B}{A} = \frac{\pi^2 c^3}{\hbar\omega^3} \rho_\omega = \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1}. \quad (6)$$

Die induzierte Emission nimmt mit der Stärke des Strahlungsfeldes zu (beim Laser spricht man von *gain guiding*) und mit steigender Frequenz stark ab. Bei hohen Frequenzen ist also die Emission ganz überwiegend spontan (s. Abb. 1.17).

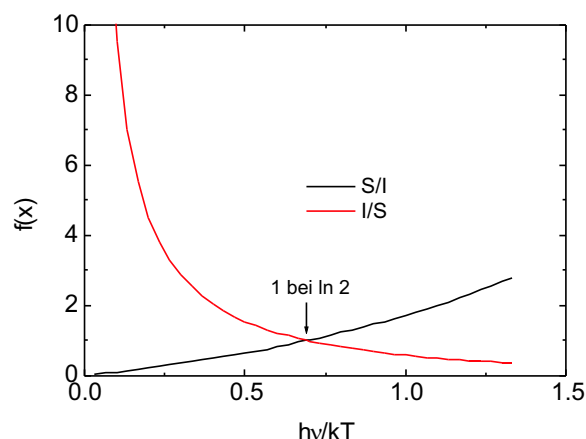


Abb. 1.17. Verlauf von I/S (rot) und S/I (schwarz) für kleine $x = \hbar\omega/k_B T$. Für kleine x überwiegt die induzierte Abstrahlung, für große x dagegen die spontane.

Sind die Werte für I/S und S/I gleich, schlägt die Bevorzugung um. Das ist der Fall für $\frac{\hbar\omega}{k_B T} = \ln 2$. Für die Sonne mit 6 000 K ist das bei $2,35 \mu\text{m}$.

Aufgabe 1.16 Erklären Sie aus dem PLANCKSchen Strahlungsgesetz die Temperaturabhängigkeit der Gesamtenergiedichte! Wie heißt dieses Gesetz (das Integral $\int_0^\infty \frac{x^3}{1-x} dx$ hat den Wert $\frac{\pi^4}{15}$)?

Aufgabe 1.17 Sie betreiben eine 80-W-Birne bei 3000°C und 230 V. Bestimmen Sie die Oberfläche A , die Länge l und den Durchmesser d des Wolfram-Drahtes ($\varrho = 1,0 \cdot 10^{-4} \Omega\text{cm}$)! Vernachlässigen Sie dabei die Umgebungstemperatur bei Ihrer Abschätzung, so daß die elektrische Leistung vollständig in Strahlungsenergie umgewandelt wird.

Lösung.

$$P_{\text{elektr.}} = \frac{U^2}{R} = \frac{\pi \left(\frac{d}{2}\right)^2 U^2}{\varrho l}, \quad (1)$$

$$P_{\text{strahl.}} = \sigma AT^4 = \sigma \pi d l T^4 \Rightarrow \quad (2)$$

$$d = \left(\frac{4\varrho P^2}{\sigma \pi^2 U^2 T^4} \right)^{1/3}, \quad (3)$$

$$l = \frac{P}{\sigma \pi d T^4}, \quad (4)$$

also $d = 19,5 \mu\text{m}$ und $l = 54,4 \text{ cm}$, also eine Oberfläche von $33,3 \text{ mm}^2$.

Aufgabe 1.18 Wenn es stimmt, daß ein blaues Photon doppelt so viel „wert“ ist wie ein rotes Photon: Warum ist es dann, wie die Beobachtungen LENARDS zeigten, dennoch nicht möglich, durch Aufnahme von zwei oder mehr roten Photonen die

notwendige Austrittsarbeit im UV zu erbringen (Temperatur 3000 °C)? Argumentieren Sie mit den EINSTEIN-Koeffizienten und machen Sie eine Skizze der (virtuellen) Energieniveaus für dieses Gedankenexperiment!

Lösung. Die Aufnahme des zweiten Photons muß während der Lebensdauer des angeregten Zustands erfolgen. Deren Dauern werden durch die EINSTEINSchen Strahlungskoeffizienten bestimmt. Das Gedankenexperiment ist also:

Anregung zu einem virtuellen Zustand mit 1,5 eV über dem Grundzustand, von dort entweder spontaner Zerfall oder induzierte Anregung. Es ist also erstens egal, wie hoch dieser Zustand besetzt ist. Zweitens ist das Verhältnis zwischen diesen Prozessen gegeben durch

$$\frac{B\rho}{A} = \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1}, \quad (1)$$

was für rotes Licht und die oben genannte Temperatur $2,4 \cdot 10^{-3}$ ist. Also ist

$$B\rho = 2,4 \cdot 10^{-3} A \Rightarrow A \gg B\rho, \text{ aber } A = \frac{1}{\tau} \Rightarrow \tau \ll B\rho \quad (2)$$

mit τ der Lebensdauer des angeregten Zustands. Die spontane Emission wird wesentlich wahrscheinlicher sein als die Absorption eines zweiten Quants, mit dem die Promotion in einen angeregten Zustand bewerkstelligt werden könnte.

Aufgabe 1.19 Diskutieren Sie den Umschlag von induzierter zu spontaner Emission als Funktion der Wellenlänge oder Frequenz bei Raumtemperatur an Hand der EINSTEIN-Koeffizienten für 5 MHz (NMR-Bereich) und 5×10^{14} Hz (gelbes Licht) bei Zimmertemperatur!

Lösung. Die Energien der Lichtquanten unterscheiden sich um 8 Größenordnungen:

$$\text{gelbes Licht: } E = h\nu = 3,3 \times 10^{-19} \text{ J} = 2 \text{ eV, NMR: } E = 3,3 \times 10^{-27} \text{ J} = 20 \text{ neV.} \quad (1)$$

$$\frac{B\rho}{A} = \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1}. \quad (2)$$

$$\text{gelbes Licht: } \frac{B\rho}{A} = \frac{1}{e^{80} - 1} = 0, \text{ NMR: } \frac{B\rho}{A} = \frac{1}{e^{0,8 \cdot 10^{-6}} - 1} = \infty : \quad (3)$$

Im Gegensatz zu Licht finden bei NMR mit erdrückender Wahrscheinlichkeit induzierte Prozesse statt.

2 Quanteneffekte

2.1 Photoeffekt

2.1.1 Phänomenologie

Nach den Vorstellungen von MAXWELL sollte die Energie, die durch eine elektromagnetische Welle auf eine bestimmte Fläche eingestrahlt wird, nur von der Amplitude der Welle und der Bestrahlungsdauer abhängen, nicht dagegen von der Frequenz (s. Kap. 1). Tatsächlich beobachtete man aber, daß Elektronen aus einem Metall austreten konnten, wenn die Frequenz nur hoch genug (bzw. die Wellenlänge genügend klein) war. Für die höheren Alkalimetalle etwa reichte schon das nahe IR aus (Abbn. 2.1 und 2.2), bei Natrium liegt die Schwelle bei 6500 \AA .

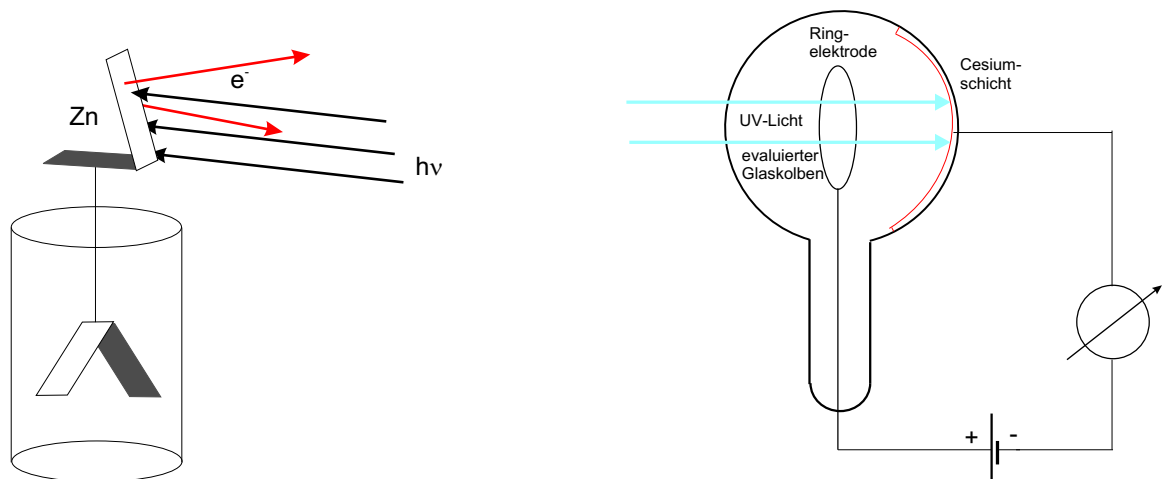


Abb. 2.1. Lks.: Wird eine Zinkplatte mit UV-Licht bestrahlt, lädt sich ein daran angeschlossenes Elektroskop auf, als Folge spreizen sich die Blättchen. Bei einem negativ aufgeladenen Elektroskop fallen die Blättchen zusammen \Rightarrow es werden negative Ladungen ausgelöst. Re.: Photozelle zum Nachweis des lichtelektrischen Effekts (H. HERTZ, P. LENARD, ab 1887). Wenn die Metallschicht an die Kathode gelegt wird, wird ein Photostrom beobachtet.

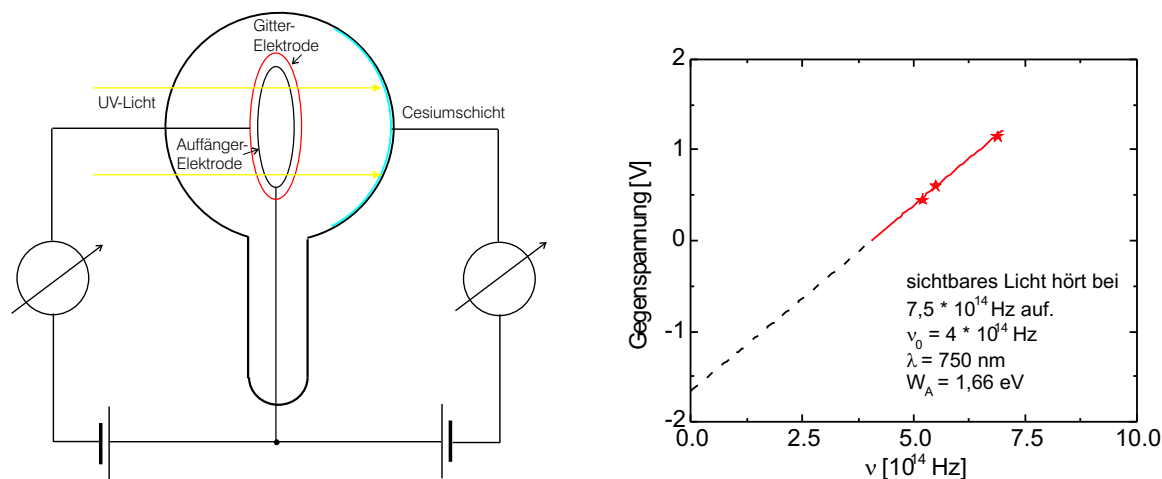


Abb. 2.2. Lks.: Wird in die Photozelle ein Gitter eingebaut, kann an dieses eine negative Gegenspannung angelegt werden, das den Photostrom unterdrückt. Re.: Der Photostrom ist eine lineare Funktion der eingestrahnten Frequenz und weist einen Schwellenwert auf. Dargestellt sind die Meßwerte der Gegenspannung, die gerade ausreicht, um die Photoelektronen von der Auffängerelektrode fernzuhalten. Die Schwellenfrequenz ν_0 ist die Frequenz, die gerade ausreicht, um ein Elektron aus dem Metall herauszulösen. Ein Lichtquant höherer Energie verleiht dem Elektron zusätzlich kinetische Energie.

2.1.2 Einsteins Deutung

Licht wird nicht nur in Quanten abgestrahlt, auch bei der Bestrahlung beobachtet man, daß die Energie einer Lichtwelle nicht kontinuierlich eingestrahlt, sondern in Form vieler einzelner Energiepakete, sog. Quanten der Energie, aufgenommen wird:

$$\varepsilon = h\nu \vee \hbar\omega, \quad (2.1)$$

womit die photoelektrische Gleichung lautet:

$$\hbar\omega = E_A + \frac{1}{2}mv^2. \quad (2.2.1)$$

Die Energie des Lichtquants ist gleich der Austrittsarbeit E_A plus der dem Elektron erteilten kinetischen Energie. Da sich die Geschwindigkeit der Photoelektronen nur schwer messen läßt, bestimmt man statt dessen die kinetische Energie $\frac{1}{2}mv^2$ aus der Messung der als Gegenspannung angelegten Spannung U , die gerade ausreicht, um die Photoelektronen von der Auffängerelektrode fernzuhalten, dann ist¹

$$eU = \frac{1}{2}mv^2 \Rightarrow eU = \hbar\omega - E_A. \quad (2.2.2)$$

Für die PLANCKSchen Oszillatoren gilt außerdem im Umkehrschluß, daß sie elektromagnetische Strahlung deshalb quantenhaft emittieren und absorbieren, weil die Strahlung selbst aus einzelnen Korpuskeln besteht, die Träger der Energie $h\nu$ sind.

¹Diese Messung diente lange Jahre zur genauesten Bestimmung von \hbar .

2.2 Strahlungsdruck

Aus Gl. (1.3) folgt für den klassischen Ausdruck der Energie von Lichtwellen

$$\varepsilon = \frac{1}{2} \int (\varepsilon_0 \mathbf{E}^2 + \mu_0 \mathbf{H}^2) d^3x = \int \varepsilon_0 \mathbf{E}^2 d^3x, \quad (2.3.1)$$

wobei die Integration über den gesamten Raum durchgeführt wird. Die Intensität einer elektromagnetischen Welle (also Leistung pro Fläche oder Energie pro Zeiteinheit und Fläche) wird durch den POYNTING-Vektor $\mathbf{S} = \mathbf{E} \times \mathbf{H}$ beschrieben, wobei die beiden Vektoren im Vakuum betragsmäßig gleich groß sind, und außerdem die Beziehung $\mathbf{B} = \frac{1}{c} \mathbf{E}$ gilt. Für bewegte geladene Partikeln gilt außerdem, daß die Kraft zwischen ihnen für einen ruhenden Beobachter als LORENTZ-Kraft gesehen wird, für einen bewegten dagegen als elektrische Kraft. D. h. es gilt außerdem, daß $\mathbf{F}_{\text{el}} = \mathbf{F}_{\text{L}} \Rightarrow e_0 \mathbf{v} \times \mathbf{B} = e_0 \mathbf{E}$, d. h. $\mathbf{v} \times \mathbf{B} = \mathbf{E}$.

Um das elektromagnetische Moment (oder die Impulsdichte) zu bestimmen, wird der Vektor \mathbf{g} eingeführt.

$$\mathbf{g} = \frac{1}{c^2} \mathbf{S} = \frac{1}{c^2 \mu_0} [\mathbf{E} \times \mathbf{B}] \wedge \mathbf{g} = \varepsilon_0 [\mathbf{v} \times \mathbf{B} \times \mathbf{B}]. \quad (2.3.2)$$

Andererseits ist $\mathbf{B} = \frac{\mathbf{E}}{c}$. Damit wird aus (2.3.2):

$$\mathbf{g} = \frac{\varepsilon_0}{c^2} [\mathbf{E} \times \mathbf{v} \times \mathbf{E}], \quad (2.3.3)$$

woraus nach dem Entwicklungssatz

$$\mathbf{g} = \frac{\varepsilon_0}{c^2} E^2 \mathbf{v} \quad (2.4)$$

folgt. Der Faktor $\frac{\varepsilon_0}{c^2} E^2$ hat offenbar die Funktion einer Dichte, also Masse pro Volumen. Wir erhalten also eine Impulsdichte. Beim Auftreffen auf eine Oberfläche bekommen wir für die ideal absorbierenden Oberflächen eines schwarzen Strahlers einen genau halb so großen Impulstransfer wie für ideal reflektierende Flächen (s. kinet. Gastheorie).

Dieser Druck rührt daher, daß das \mathbf{E} -Feld Ladungen in einer Oberfläche influenziert, und diese bewegten Ladungen (Strom) nun mit dem \mathbf{H} -Feld der Welle wechselwirken, wodurch eine Kraftwirkung auf die Oberfläche ausgeübt wird:²

Verbindet man umgekehrt die für relativistische Teilchen geltende EINSTEIN-Beziehung $p = E/c$ mit der PLANCKSchen Formel $E = h\nu$, ergibt sich für den Impuls die Formel

²Dieser Strahlungsdruck wurde erstmals von KEPLER postuliert, der sich nicht erklären konnte, weshalb sich von der Sonne entfernende Kometen ihren Schweif vor sich hertragen. — Daß es in erster Linie das elektrische Feld ist, das auf das Elektron wirkt, hat folgenden Grund: In der elektromagnetischen Welle sind der \mathbf{E} - und der \mathbf{H} -Vektor im Vakuum gleich groß und phasenstarr miteinander verbunden, dagegen ist die Flußdichte \mathbf{B} um $1/c$ kleiner als die elektrische Feldstärke. Jetzt ist die Kraft auf das Elektron vom \mathbf{E} -Feld $e_0 \mathbf{E}$, die vom \mathbf{H} -Feld $e_0 \mathbf{v} \times \mathbf{B} = \frac{e_0}{c} \mathbf{v} \times \mathbf{E}$. Die Geschwindigkeit des Elektrons beträgt im Atom nun 1 % der Lichtgeschwindigkeit; also ist auch die magnetische Wirkung nur 1 % der elektrischen.

$$p = \frac{h}{\lambda} \quad (2.5)$$

oder vektoriell

$$\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}. \quad (2.6)$$

Das elektromagnetische Feld kann danach eine Gesamtheit von Teilchen, den Photonen der Ruhemasse Null und der Energie $\varepsilon = h\nu$ betrachtet werden. Nachdem die NEWTONSche Korpuskularstruktur des Lichts durch die Wellentheorie seines großen Gegenübers HUYGENS für mehr als zwei Jahrhunderte obsolet gewesen war, wurde sie durch die genialen Erklärungen PLANCKS und EINSTEINS glänzend rehabilitiert. Sowohl die schwarze Strahlung wie der Photoeffekt sind eine Manifestation der korpuskularen Struktur der elektromagnetischen Energie. Aus der Tatsache, daß die relativistische Gleichung für die Ruheenergie eine wesentliche Rolle bei der Beschreibung des quantenmechanisch begründeten Strahlungsdrucks spielt, ergibt sich nun die Notwendigkeit der Beschreibung einiger relativistischer Phänomene.

2.3 Relativistische Phänomene

- Die Beobachtung, daß Licht durch ein Schwerfeld nicht beeinflußt würde, mußte revidiert werden. Tatsächlich erfahren Photonen im Schwerfeld eines Sterns Kräfte, die sowohl zu einer Ablenkung des Lichtstrahls wie zu einer Verlangsamung, also zu einer Energieerniedrigung, führen.
 - Licht von Sternen, das die Sonne in sehr geringer Entfernung passiert, wird tatsächlich zum Sonnenzentrum abgelenkt. Da unsere Augen dem abgelenkten Lichtstrahl folgen, erscheint uns der Stern weiter vom Sonnenmittelpunkt entfernt, als er in Wirklichkeit ist. Diese Voraussage EINSTEINS konnte 1919 im Golf von Guinea mit der ersten totalen Sonnenfinsternis nach dem 1. Weltkrieg und ein halbes Jahr später, als die Sonne in Opposition zu der ersten Stellung stand, nachgewiesen werden.
 - Da die Lichtwellen sich aber nur mit einer Geschwindigkeit, c , vorwärts bewegen (können), manifestiert sich die Erniedrigung der Energie in einer Rotverschiebung. Dies konnte erstmalig bei der Strahlung von Weißen Zwergen 1925 von W.S. ADAMS gemessen werden.
- Beim MÖSSBAUER-Effekt wird die resonante Absorption von γ -Strahlen durch eine Verschiebung von zwei Proben gegeneinander mit geradezu lächerlichen Geschwindigkeit ermöglicht oder verhindert. Z. B. ist ^{57}Fe ein β -Strahler, der in Cobalt umgewandelt wird. Die γ -Linie liegt bei 14,4 keV. Beim Abstrahlen erfährt der Kern daher einen gewaltigen Rückstoß, der durch Einbau in ein Kristallgitter (Masse ∞) minim, aber nicht zu Null, gemacht wird. Wegen der Schärfe der Spektrallinie (Güte von 10^{12}) kann das Quant also nicht resonant absorbiert werden. Bewegt man aber Sender und präsumtiven Absorber mit

relativen Geschwindigkeiten von lediglich einigen cm/sec gegeneinander, reicht die durch den DOPPLER-Effekt ausgelöste Verstimmung von weniger als 1 ppb aus, um eine Absorption zu ermöglichen.

2.3.1 Relativistischer Energiesatz

Während bei niedrigen Geschwindigkeiten ($v \ll c$) der Impuls nach $p = \frac{2T}{v}$ mit der kinetischen Energie zusammenhängt, ergibt sich für relativistische Teilchen bei hohen Geschwindigkeiten ($v = c$) dagegen $p = \frac{E=T}{c}$, woraus weiter die Beziehung

$$mc^2 = \frac{hc}{\lambda} \Rightarrow mc = p = \frac{h}{\lambda} \Rightarrow \lambda = \frac{h}{p} \quad (2.7)$$

folgt. Bilden wir die Differenz der Impulsquadrate eines nicht-relativistischen und eines relativistischen Teilchens mit $\beta = \frac{v}{c}$,

$$p^2 = \frac{m_0^2 v^2}{1 - \beta^2} \quad (2.8)$$

und

$$p^2 = \frac{E^2}{c^2} = m^2 c^2 = \frac{m_0^2 c^2}{1 - \beta^2}, \quad (2.9)$$

erhalten wir

$$\frac{E^2}{c^2} - p^2 = \frac{m_0^2}{c^2 - v^2} (c^2 - v^2) c^2 = m_0^2 c^2. \quad (2.10)$$

Damit kann man erstens E durch p ausdrücken:

$$E = \sqrt{p^2 c^2 + m_0^2 c^4} = c \sqrt{p^2 + m_0^2 c^2}, \quad (2.11)$$

woraus für Photonen wegen $E = pc$ folgt, daß $m_0 = 0$ ist. Zweitens ist nach Voraussetzung die Propagationsgeschwindigkeit der Photonen c . Und drittens ist für Teilchen, deren Geschwindigkeit klein ist gegen die Lichtgeschwindigkeit, die Energie des bewegten Körpers $E = m(v)c^2$, und seine Ruheenergie $E_0 = m_0 c^2$, die Differenz

$$T = E - m_0 c^2 \quad (2.12.1)$$

also die kinetische Energie

$$T = m_0 c \sqrt{c^2 + \frac{v^2}{1 - \beta^2}} - m_0 c^2, \quad (2.12.2)$$

$$T = m_0 c \sqrt{\frac{c^2 - v^2 + v^2}{1 - \beta^2}} - m_0 c^2, \quad (2.12.3)$$

$$T = m_0 c^2 \left(\frac{1}{\sqrt{1 - \beta^2}} - 1 \right). \quad (2.12.4)$$

Hieraus ergibt sich wiederum näherungsweise

$$T = m_0 c^2 \left(1 - \frac{1}{2} \frac{v^2}{c^2} - 1 \right) \Rightarrow T = \frac{m_0}{2} v^2. \quad (2.13)$$

2.4 Wellennatur des Elektrons

2.4.1 de Broglie-Beziehung

Licht weist also neben den Welleneigenschaften, die durch λ und ν charakterisiert werden, auch noch Korpuskulareigenschaften auf, die durch $E = \hbar\omega$ und $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ bestimmt werden. 1923 verband DE BROGLIE in einem kühnen Wurf die EINSTEINSche Gleichung für die Ruheenergie $E = mc^2$ mit der PLANCKSchen Formel für die Größe eines Energiequants

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} \wedge E = m c c \Rightarrow p = \frac{h}{\lambda} \vee \mathbf{p} = \hbar\mathbf{k} \quad (2.14)$$

und übertrug sie auf gewöhnliche Teilchen, in erster Linie auf Elektronen. M. a. W., der Dualismus soll nicht nur für Licht charakteristisch sein, sondern auch für Elektronen und beliebige andere Teilchen gelten, und die DE BROGLIESche Wellenlänge eines sich bewegenden Teilchens ist

$$\lambda = \frac{2\pi}{k} = \frac{h}{p}. \quad (2.15)$$

Wir beschreiben in Analogie zum Licht die Bewegung freier Teilchen, z. B. entlang der x -Achse, mit einer ebenen Welle

$$\psi(x, t) = \psi_0 e^{-i(\omega t - kx)} = \psi_0 e^{-\frac{i}{\hbar}(Et - px)}. \quad (2.16)$$

Ist diese Überlegung gerechtfertigt?

2.4.2 Experimente

Durch den Parabelversuch von J.J. THOMSON war das e/m -Verhältnis des Elektrons und durch den Schweberversuch von MILLIKAN die Elementarladung bestimmt worden. Es gab also keinen Zweifel daran, daß die mechanische Masse mit einer Ladung verknüpft war.

2.4.2.1 Bestimmung der Elementarladung durch Millikan. Als erster bestimmte MILLIKAN die Größe der Elementarladung durch Versprühen eines Öls (wodurch sehr kleine Nebeltröpfchen erzeugt wurden) in den Raum zwischen zwei hoch aufgeladenen Kondensatorplatten. Dabei wurden die Tröpfchen teilweise ionisiert. Da die ungeladenen Tröpfchen im Schwerfeld fallen, kann man mittels eines Mikroskops ihre Fallgeschwindigkeit messen und bei Gültigkeit des STOKESSchen Gesetzes ihren Radius, damit ihr Volumen und damit bei bekannter Dichte die Masse der Tröpfchen bestimmen. Bei einer bestimmten Potentialdifferenz schwebt ein Teil der geladenen Tröpfchen, weil sich elektrische und Gewichtskraft kompensieren (d : Plattenabstand, Abb. 2.3):

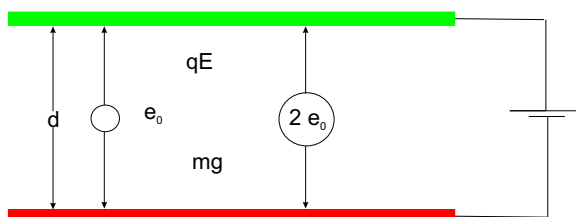


Abb. 2.3. MILLIKAN-Versuch: Ein Öltröpfchen, das eine oder eine Vielzahl der Elementarladung trägt, schwebt im konstanten Kondensatorfeld.

$$F_{\text{Gewicht}} = F_{\text{elektr.}} \vee m \cdot g = n \cdot e_0 \cdot \frac{U}{d}. \quad (2.17)$$

Es stellte sich heraus, daß die Tröpfchenladung immer ein Vielfaches einer bestimmten Größe war, auf die man als „Elementarladung“ spekuliert und nun gefunden hatte.

2.4.2.2 Beugung von Elektronen. Andererseits zeigten DAVISSON und GERMER, daß Elektronenstrahlen nach dem Durchgang durch dünne Metallfolien auf einem Szintillationsschirm Bilder erzeugten, die aussahen, als ob es sich um Strahlen mit Wellencharakter handele (Abb. 2.4).

Ein geradezu klassisches Experiment ist die Beugung von Elektronen am YOUNG-schen Doppelspalt (Abbn. 2.5). Die von einer Quelle ausgesandten Elektronen passieren einen Doppelspalt und werden auf einer photographischen Platte registriert. Im einen Fall (Abb. 2.5 lks.) sind beide Schlitze offen, im anderen Fall (Abb. 2.5 re.) ist alternativ nur ein Schlitz offen und der andere geschlossen.³

Wären die Teilchen bewegte Massenpunkte, dürfte das Ergebnis nicht davon abhängen, ob ein Schlitz offen oder geschlossen ist oder beide gleichzeitig offen sind, solange die gleiche Anzahl von Teilchen entweder den oberen oder unteren Schlitz passiert. Wir können die Unbestimmtheit: geht ein Elektron durch den oberen oder unteren Schlitz? nur dadurch aufheben, indem wir den Schirm mit den Schlitzen unmittelbar vor der Platte postieren. Dann wird die experimentelle Anordnung jedoch

³Die Darstellung im Bild re. suggeriert eine GAUSSsche Glockenkurve. Dies ist nur in erster Näherung richtig. In Wirklichkeit ist die Intensität der Funktion $\frac{\sin x}{x}$, der sog. *Spaltfunktion*, proportional.

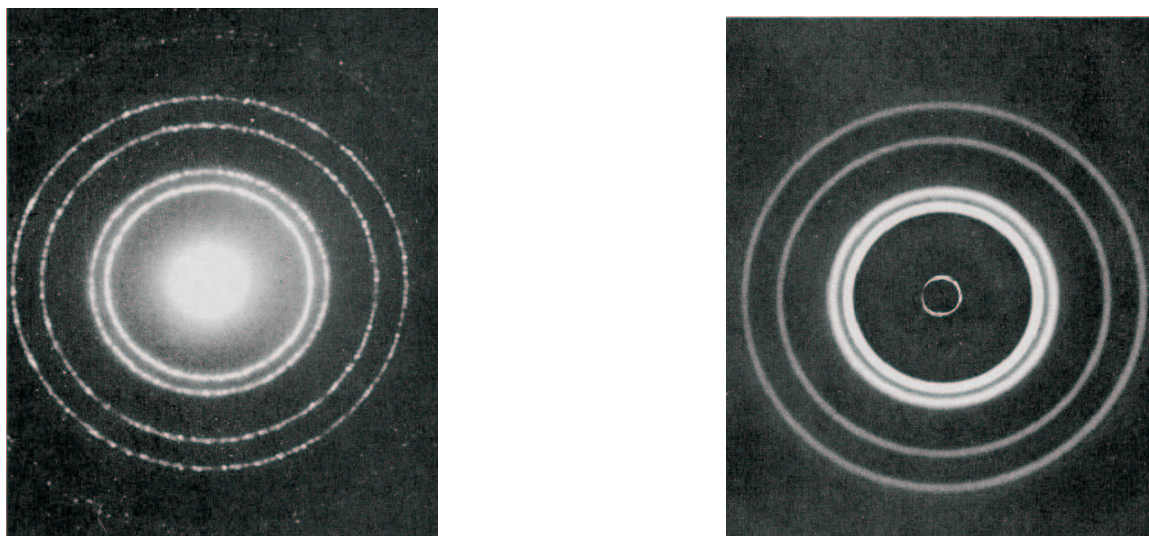


Abb. 2.4. Beugungsbilder von Elektronen (lks.) und RÖNTGENstrahlen (re.) nach Passieren einer dünnen Aluminiumfolie (DEBYE-SCHERRER-Verfahren). Die Ähnlichkeit ist frappant [?].

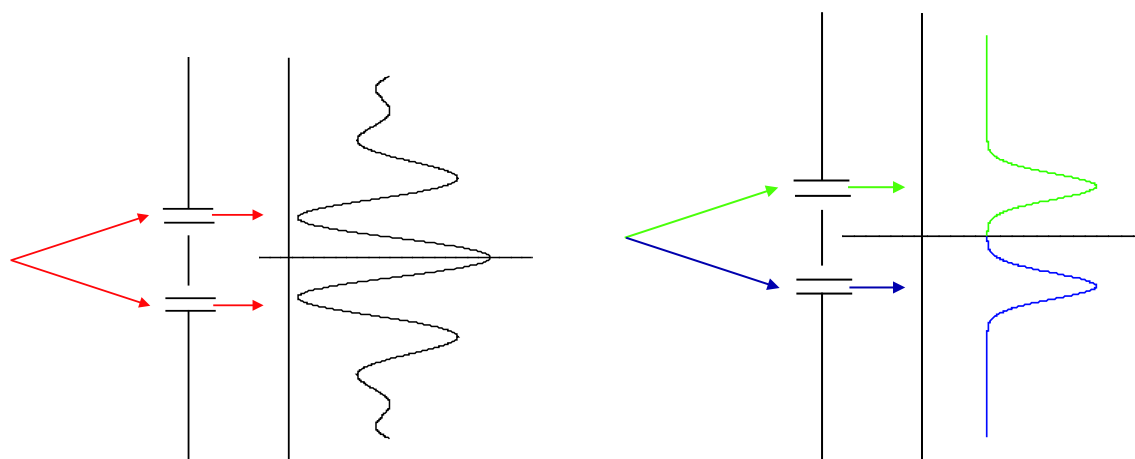


Abb. 2.5. Beugungsbilder von Elektronen nach Passieren des YOUNG'schen Doppelspalts. Lks.: Beide Schlitze offen, re.: konsekutive Messung, jeweils nur ein Schlitz offen.

so verändert, daß das ursprüngliche Beugungsbild nicht mehr beobachtbar sein kann. Zum einen manifestiert sich in dem Beugungsbild der Wellencharakter der (langsamen) Elektronen. Zum anderen aber sehen wir, daß die Festlegung der veränderlichen Größe, hier der Ort des Elektrons auf der Platte, solange *unbestimmt* ist, bis das Experiment durchgeführt worden ist. In diesem Moment tritt durch die Wechselwirkung mit der Apparatur ein meßbarer, makroskopischer Effekt auf. Demgegenüber ist eine physikalische Größe, die lediglich dem Experimentator unbekannt ist, *ungewiß*.

Wenn wir annehmen, daß bis zum Auftreffen auf dem Schirm aus den Kugelwellen ebene Wellen entstanden sind, dann ist dort die Summe der beiden elektrischen Feldvektoren (Abb. 2.6)

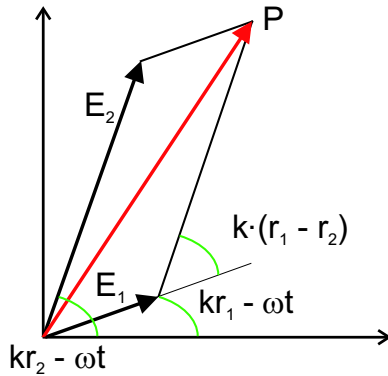


Abb. 2.6. Zeiger- oder Rotordia-gramm der elektrischen Feldvektoren im Punkte P . Die Phasendifferenz der beiden Vektoren ist $\delta = (\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_2 - \omega t) - (\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_1 - \omega t) = \mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$.

$$\mathbf{E}_1 + \mathbf{E}_2 = \mathbf{E}, \quad (2.18)$$

genauer für die beiden Vektoren bei einer harmonischen Anregung

$$\mathbf{E}_{1,2} = \mathbf{E}_{1,2}^0 \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{1,2} - \omega t), \quad (2.19)$$

wobei der Winkel

$$\delta = \mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \quad (2.20)$$

der Phasendifferenz der beiden Vektoren entspricht. Anwendung des Skalarproduktes oder des Cosinussatzes ergibt für die Energie ε_p am Punkte P :

$$\varepsilon_p = (\mathbf{E}_1 + \mathbf{E}_2)^2 = E_1^2 + E_2^2 + 2E_1E_2 \cos \delta. \quad (2.21)$$

Der dritte Term wird als *Interferenzterm* bezeichnet. Für uns ist weiters von allergrößter Bedeutung, daß bei der Interferenz sich die elektrischen Felder nach Gl. (2.18) addieren wie bei der Interferenz elektromagnetischer Wellen — und nicht z. B. die Intensitäten. In der Elektrodynamik wurde das damit begründet, daß die MAXWELLSchen Gleichungen lineare DGLn sind, so daß die Superposition von partikulären Lösungen wieder eine Lösung ist. Die Intensität der resultierenden Welle ergibt sich dann als Quadrat der resultierenden Feldstärke.

Beobachtet wird nun sowohl vom (unmenschlichen) Detektor wie vom menschlichen Auge die Intensität, also die Bestrahlungsstärke Leistung/Fläche. Es andelt sich also um sog. *quadratische Detektoren*. D. h. aber daß die MAXWELL-Gln. keine direkt meßbare Größe beschreiben.

Mit diesen Experimenten ist also die Wellennatur der Elektronen klar bewiesen, und man spricht von einer *Materiewelle*. Aber auch das Ergebnis beim Verschließen eines Schlitzes, das der Zielscheibe eines ungeübten Schützen entspricht, läßt eine weitere Folgerung zu, denn das ist das Beugungsbild einer Elementarwelle: **Die Intensität der Elektronenwelle (also ihr Amplitudenquadrat) auf dem Schirm ist folglich der**

Wahrscheinlichkeit des Auftreffens des Elektrons proportional. Das ist die statistische Interpretation der Materiewelle von MAX BORN.

Damit unterscheidet sich die Mikrowelt, in der \hbar eine Rolle spielt, von der Makrowelt fundamental. Ein konventionelles Experiment liefert eine Aussage dadurch, daß durch die Beeinflussung der Meßapparatur durch ein Teilchen oder durch Energie ein makroskopischer Effekt ausgelöst wird. Wir beobachten eine *causa efficiens*, die einen Effekt verursacht, der prinzipiell beliebig genau vorhersagbar ist. Diese Kausalität wird in der Quantenmechanik in Frage gestellt.

Aus diesen Experimenten und den daraus gezogenen Schlüssen erhellt die Notwendigkeit, bestimmte Begriffe der Wellentheorie, die für das Verständnis der SCHRÖDINGERSchen Wellenmechanik unmittelbar erforderlich sind, im Rahmen dieser Vorlesung darzulegen.

2.4.3 Welle und Partikel

2.4.3.1 Monochromatische Wellen und Phasengeschwindigkeit. Die symmetrische Wellengleichung lautet:

$$\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} = \frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2}, \quad (2.22)$$

und sie wird durch den allgemeinen Ansatz

$$\psi = f(x - ct) \quad (2.23)$$

gelöst, wobei f eine zweimal nach Ort und Zeit differenzierbare Funktion sein muß:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = f''(x - ct) \wedge \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = \ddot{\psi} = c^2 f''(x - ct), \quad (2.24)$$

was von den Kreisfunktionen Sinus und Cosinus sowie von der Exponentialfunktion mit imaginärem Argument geliefert wird. Schreiben wir

$$y = x - ct, \quad (2.25)$$

erhalten wir eine Funktion, die nur von y abhängt. Trennen wir das auf in x und t , dann ist $f(x)$ eine Funktion des Profils, die sich mit der Geschwindigkeit c nach positiven Werten von x bewegt. Ein mit der Geschwindigkeit c sich nach rechts bewegendes Beobachter beobachtet immer denselben Funktionswert oder dieselbe Phase y von ψ , d. h. $y = \text{const.}$ Diese Funktion wird auch oft

$$f(x - ct) = f\left(t - \frac{x}{c}\right) \quad (2.26)$$

geschrieben:

$$F\left(t - \frac{x}{c}\right) = F\left(-\frac{x - ct}{c}\right) = f(x - ct). \quad (2.27)$$

Wenn $f(x - ct)$ eine Lösung der DGl ist, dann ist $f(x + ct)$ natürlich auch eine, da die DGl nur das Quadrat von c enthält. Also ist die allgemeine Lösung

$$\psi = f(x - ct) + g(x + ct). \quad (2.28)$$

Für eine elektromagnetische Welle der Energie $E = h\frac{c}{\lambda}$ wird aus Gl. (2.25) eine neue Veränderliche

$$z = \frac{1}{k} [kx - kct] = \frac{1}{k} [kx - \omega t], \quad (2.29.1)$$

damit also

$$y = kx - \omega t = \frac{1}{h} (px - Et) = \text{const}, \quad (2.29.2)$$

woraus

$$px_1 - Et_1 = px_2 - Et_2 = \text{const} \quad (2.29.3)$$

und weiter

$$E\Delta t - p\Delta x = 0 \Rightarrow \frac{\Delta x}{\Delta t} = c = v_{\text{Ph}} \quad (2.29.4)$$

folgen. In der Abb. 2.7 wird die Propagation der Welle in der Zeit- und Ortsdomäne deutlich. Nach einer Periode ist die Welle in der Zeit T um λ vorwärts gewandert, woraus sich die Propagationsgeschwindigkeit der Phase zu

$$c = \frac{\text{Weg}}{\text{Zeit}} = \frac{\lambda}{T} = \nu\lambda = \frac{\omega}{k}, \quad (2.30)$$

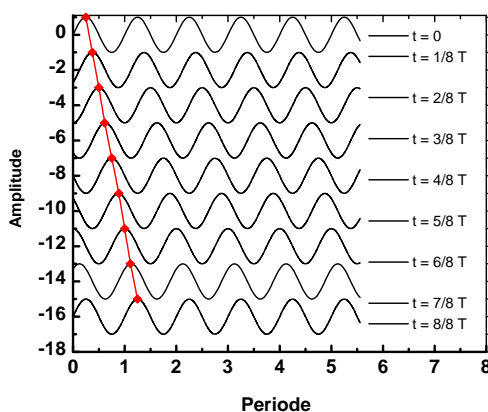


Abb. 2.7. Das Fortschreiten in der Zeit und im Ort wird in dieser Abbildung deutlich, in der Punkte gleicher Phase miteinander verbunden werden. Nach einer Periode ist die Welle in der Zeit T um λ vorwärts gewandert.

die sog. *Phasengeschwindigkeit*, ergibt:

$$\psi = \psi_0 \sin\left(2\pi\left(\frac{x}{\lambda} - \nu t\right)\right) = \psi_0 \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda}(x - ct)\right), \quad (2.31)$$

was ganz offensichtlich eine spezielle Lösung der allgemeinen Gl. (2.27) darstellt. In einer Momentaufnahme des ganzen Zustandes erkennen wir die räumliche Periodizität in der Wellenlänge, die zeitliche in der Zahl einer bestimmten Phase.

2.4.3.2 Phasengeschwindigkeit einer Materiewelle. Für eine Materiewelle der Energie $E = m_0c^2$ wird aus Gl. (2.25)

$$y = Et - px = \text{const} \Rightarrow Et_1 - px_1 = Et_2 - px_2 = \text{const} \Rightarrow E\Delta t - p\Delta x = 0. \quad (2.32)$$

Für die Propagationsgeschwindigkeit gilt also (Abb. 2.8)

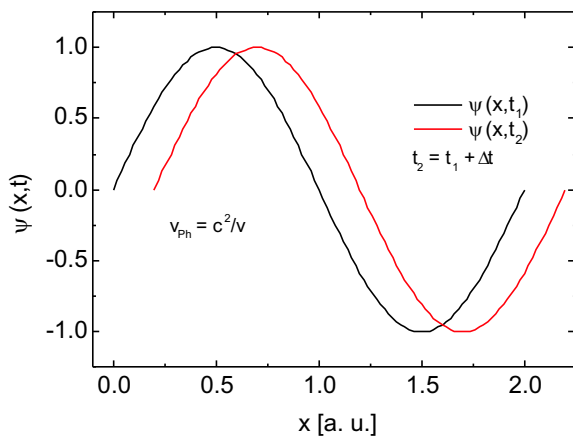


Abb. 2.8. Das Fortschreiten in der Zeit und im Ort wird in dieser Abbildung deutlich, in der Punkte gleicher Phase miteinander verbunden werden. Nach einer Periode ist die Welle in der Zeit T um λ vorwärts gewandert.

$$v_{\text{Ph}} = \frac{\Delta x}{\Delta t} = \frac{E}{p} = \frac{mc^2}{mv} = \frac{c^2}{v}, \quad (2.33)$$

wenn v die Teilchengeschwindigkeit ist, damit also eine Ausbreitungsgeschwindigkeit, die größer ist als die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum. Also kann eine monochromatische Welle prinzipiell kein Teilchen übertragen.

2.4.4 Wellengruppen und Gruppengeschwindigkeit

Um den Teilchen ihre Welleneigenschaften zu erhalten, beschreiben wir, wie in der Wellentheorie üblich, einen harmonischen Vorgang nicht mittels monochromatischer Wellen, sondern mittels Wellengruppen oder Wellenpaketen. Dies wird auf zwei unterschiedlichen Abstraktionniveaus durchgeführt, einem einführenden, eher qualitativen, und einem quantitativen, auf den wir am Schluß des Kap. 4 rekurrieren. Dazu überlegen wir als erstes, daß in der Realität alle Wellen polychromatisch sind; sie besitzen also ein $k + \Delta k$, so daß in einem dispergierenden Medium auch $\omega + \Delta\omega$ folgt.

2.4.5 Wellenpaket einer konventionellen Welle

Wir beschreiben also nun die Welle als eine *Gruppe von Wellen* oder als eine *Wellengruppe mit einer orts- und zeitabhängigen Amplitude* nach Abb. 2.9.

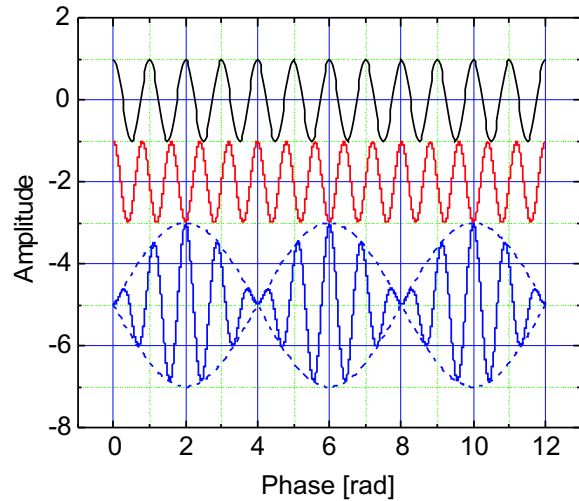


Abb. 2.9. Die Interferenz zwischen zwei (stationären) Eigenfunktionen ergibt eine zeitabhängige Resultierende, hier gezeigt für das Verhältnis von Grundton zu kleiner Sekunde.

Die Wellenlänge einer Welle kann nur mit einer bestimmten Unsicherheit angegeben werden. So ist es z. B. erforderlich, mehrere Wellenzüge abzuwarten, um die (mittlere) Wellenlänge einer Wellengruppe tatsächlich messen zu können. Die Wellenlänge an einem bestimmten Ort kann also gar nicht definiert sein, da die Welle immer aus einer endlichen Anzahl von Wellenzügen unterschiedlicher Wellenlängen besteht. Die Größen λ und x sind folglich komplementär. Was ist die größte Unsicherheit?

Habe unser Element Δx die Länge L , dann ist die Zahl der darauf passenden Wellenzüge

$$N = \frac{L}{\lambda} = \frac{kL}{2\pi}. \quad (2.34.1)$$

Da wir bei einer endlichen Länge die Wellenlänge λ — und damit auch k — nur mit einer endlichen Sicherheit bestimmen können, könnten auch $N + 1$ Wellenzüge einer etwas kürzeren Wellenlänge darauf passen:

$$N + 1 = \frac{(k + \Delta k)L}{2\pi}, \quad (2.34.2)$$

was mit (2.34.1)

$$\frac{kL}{2\pi} + 1 = \frac{(k + \Delta k)L}{2\pi} \Rightarrow \frac{kL + 2\pi}{2\pi} = \frac{(k + \Delta k)L}{2\pi} \quad (2.34.3)$$

ergibt. Nach Auflösen folgt

$$2\pi = L\Delta k = \Delta x \Delta k, \quad (2.35.1)$$

was die unterste Grenze der Unsicherheit darstellt, denn wenn $N + 2$ Wellenzüge auf unsere Länge $\Delta x = L$ passen würden, würde ja gelten

$$4\pi = L\Delta k = \Delta x\Delta k. \quad (2.35.2)$$

Mithin sind Gln. (2.35) Spezialfälle der Unbestimmtheitsbeziehung

$$\Delta x\Delta k \geq 2\pi. \quad (2.36)$$

Für eine DE BROGLIEsche Materiewelle ergibt sich daraus einfach

$$\Delta x\Delta p \geq h, \quad (2.37)$$

die die Bezeichnung *Unbestimmtheitsrelation* erhielt.

2.5 Unschärferelationen einer Materiewelle

Wie wir gesehen haben [Gln. (2.37) u. (2.54)], sind der Impuls und der Ort einer Materiewelle durch die HEISENBERGSche Unschärferelation

$$\Delta p\Delta x \geq h \quad (2.38)$$

miteinander verbunden. Einsetzen der PLANCK-EINSTEIN-Beziehung $E = h\nu = hc/\lambda$ [Gl. (1.23)] mit $\Delta x = c\Delta t$ liefert die sog. 4. *Unschärferelation*

$$\Delta E = h\Delta\nu = \frac{hc}{\Delta\lambda} = \frac{hc}{h}\Delta p \Rightarrow \Delta p = \frac{\Delta E}{c}, \quad (2.39)$$

$$\Delta x = c\Delta t \Rightarrow \Delta E\Delta t \geq h, \quad (2.40)$$

die uns später bei der Bestimmung der Schärfe der Spektrallinien nochmals beschäftigen wird (s. Kap. 4). In beiden Fällen sind es zueinander komplementäre Größen, die durch die FOURIER-Analyse miteinander verknüpft werden.

In der Literatur finden wir meist statt (2.40)

$$\Delta p\Delta x \geq \hbar, \quad (2.41)$$

die aus einem Gedankenexperiment folgt, nachdem es unmöglich sei, Ort und Impuls einer Partikel simultan besser als durch die Schranke \hbar gegeben zu bestimmen. Es sei explizit darauf hingewiesen, daß die Gl. (2.60) von HEISENBERG mittels der Eigenschaft der Nichtkommutierbarkeit von Operatoren aufgefunden wurde. Wir werden am Ende des Kapitels 5 sehen, daß dieses Gedankenexperiment eines Gedankenfehler enthält und deswegen hier nicht diskutiert wird.

2.6 Compton-Effekt

Im selben Jahr, als DE BROGLIE seine Formel aufstellte, in dem er von der Seite der Materie kam und einem (langsamen) Elektron eine Welleneigenschaft attestierte, untersuchte COMPTON die spektrale Verteilung der Intensität der Streustrahlung einer RÖNTGENRöhre an Graphit und anderen Stoffen (Lithium, Beryllium, Eisen, Kupfer, ...) in einer Ionisationskammer unter verschiedenen Winkeln (Abb. 2.10).

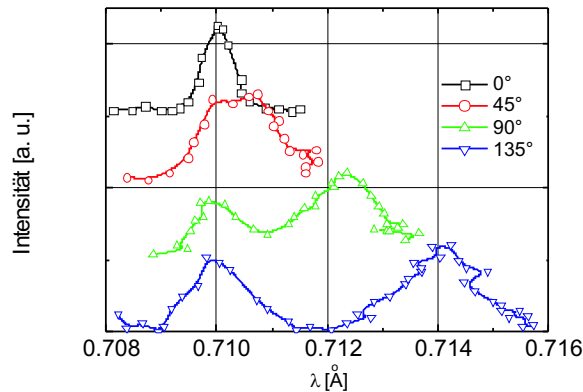


Abb. 2.10. COMPTONS NOBELpreis-experiment: K_α -Strahlung von Molybdän fällt auf Graphit. Gezeigt ist die spektrale Verteilung der RÖNTGENstrahlung unter verschiedenen Winkeln. Die Wellenlänge, die dem zusätzlichen Maximum entspricht, ist um so stärker verschoben, je größer der Streuwinkel ϑ ist; bei Rückwärtsstreuung um $0,0484 \text{ \AA}$, unabhängig von der eingestrahnten Wellenlänge.

Klassisch würde man Streuung bei unveränderter Wellenlänge erwarten. Tatsächlich aber beobachtet man neben dem „Nullstrahl“ das Auftreten eines zweiten, langwellig verschobenen Maximums. Die Wellenlänge, die diesem zusätzlichen Maximum entspricht, ist um so stärker verschoben, je größer der Streuwinkel ϑ ist; am frappierendsten aber ist, daß bei Rückwärtsstreuung, also bei Streuung um 180° , der Wert immer $0,0484 \text{ \AA}$ beträgt, unabhängig von der eingestrahnten Wellenlänge. Als alter Billardspieler näherte sich COMPTON dem Problem spielerisch. Er überprüfte die Erhaltungssätze von Energie und Impuls.⁴ Geht man von folgendem Bild aus (Abb. 2.11):

⁴Bei der RAYLEIGHschen Streuung verändert sich die Frequenz des Lichts nicht.

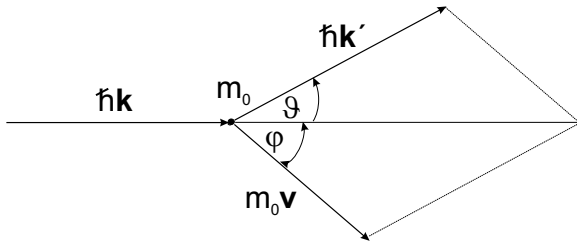


Abb. 2.11. Lichtstreuung an einem quasifreien Elektron. Die Energie des RÖNTGENquants ist groß gegen die Bindungsenergie des Elektrons (Bindungsenergien der Valenzelektronen liegen in der Gegend von 10 eV, RÖNTGENstrahlung einer Wellenlänge von 1 Å hat eine Energie von 12 keV).

$$\text{Energie : } \hbar\omega - \hbar\omega' = c^2(m - m_0), \quad (2.42)$$

$$\text{Impuls : } \hbar(\mathbf{k} - \mathbf{k}') = m\mathbf{v}, \quad (2.43)$$

mit m_0 und $m = m_0/\sqrt{1-\beta^2}$ der Elektronenmasse vor und nach dem Stoß, \mathbf{v} der Geschwindigkeit des Elektrons, $\beta = v/c$, $\hbar k = \hbar\omega/c$ und $\hbar k' = \hbar\omega'/c$ der Photonenimpuls vor und nach dem Stoß, dann ist unter Anwendung des Cosinus-Satzes

$$\hbar^2(k^2 + k'^2) - 2\cos[\hbar^2(\mathbf{k} \cdot \mathbf{k}')] = m^2v^2 \quad (2.44)$$

leicht zu zeigen, daß das gestreute Licht bei dem Impulstransfer seine Wellenlänge vergrößert (Abb. 2.12). Dazu bilden wir die Differenz der Gln. (2.44) und dem Quadrat von Gl. (2.42), multiplizieren mit c^2 , und erhalten nach längerer Rechnung

$$\omega\omega'(1 - \cos\vartheta) = \frac{m_0c}{\hbar}(c\omega - c\omega') \quad (2.45)$$

bzw. nach der Division mit $\omega\omega'$

$$\Delta\lambda = \lambda' - \lambda = \frac{h}{m_0c}(1 - \cos\vartheta) = 2\lambda_0 \sin^2 \frac{\vartheta}{2} \quad (2.46)$$

mit λ_0 der COMPTON-Wellenlänge des Elektrons (Wellenlänge der RÖNTGEN-Quanten, die die gleiche Masse wie ein ruhendes Elektron haben, $\lambda_0 = 2,4 \cdot 10^{-10}$ cm):

$$\lambda_0 = \frac{2\pi\hbar}{m_0c} = \frac{h}{m_0c}, \quad (2.47)$$

Bei Rückwärtsstreuung erhält man dann den doppelten Wert, also 0,0485 Å. Aus der COMPTON-Gleichung (2.46) geht hervor, daß

- die Zunahme der Wellenlänge um so wesentlicher ist, je größer der Streuwinkel ist, und
- man wegen der geringen Größe von λ_0 diese Streuung nur bei sehr kurzen Wellenlängen beobachten kann, da die optimale Energieübertragung bei Gleichheit der stoßenden Massen erfolgt:⁵

⁵Ein solches Photon würde bei Rückwärtsstreuung seine Wellenlänge verdoppeln, seine Masse also halbieren. Die Stoßgesetze verlangen dagegen, daß bei Massengleichheit und zentralem Stoß

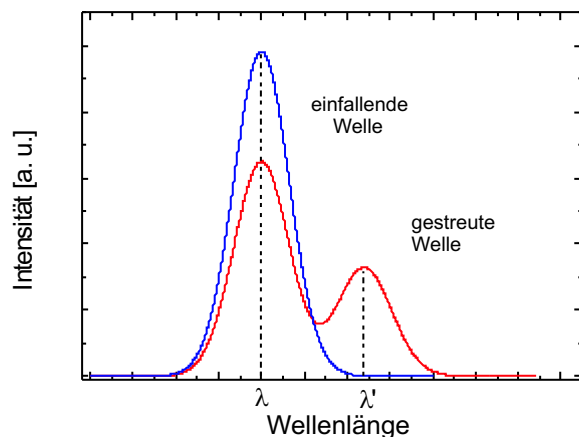


Abb. 2.12. Prinzipskizze der spektralen Verteilung der RÖNTGENstrahlung beim COMPTONEffekt vor (blaue) und nach (rot) der Streuung.

$$\text{UV/VIS} : \frac{\Delta\lambda}{\lambda} \approx \frac{\lambda_0}{\lambda} \approx 10^{-5} = 10^{-3} \% \quad (2.48)$$

$$\text{X}(10^{-8} - 10^{-9} \text{ cm}) : \frac{\lambda_0}{\lambda} \approx 10^{-1} = 10 \% \quad (2.49)$$

Die Wellenlänge, die dem zusätzlichen Maximum entspricht, ist um so stärker verschoben, je größer der Streuwinkel ϑ ist. Das nicht verschobene Maximum wird durch die Streuung an Elektronen verursacht, die so stark an den Kern gebunden sind, daß ihre Bindungsenergie groß gegen die Quantenenergie der RÖNTGENstrahlen ist. Das verschobene Maximum dagegen entspricht der Streuung an locker gebundenen Elektronen, die man praktisch als „frei“ betrachten kann.

2.7 Aufgaben und Lösungen

2.7.1 Grundlagen

Aufgabe 2.1 Geben Sie je ein Beispiel für eine lineare und eine nichtlineare Funktion an und begründen Sie Ihre Wahl!

Lösung. Eines der wichtigsten Prinzipien der Physik ist das aus dem Superpositionsprinzip herausgehende Prinzip der Linearität. Die Ursache ist darin zu finden, daß viele Gesetzmäßigkeiten durch eine lineare DGl zu beschreiben sind. Wenn eine lineare DGl etwa zwei Lösungen f_1 und f_2 hat, dann ist die Summe $f_1 + f_2$ auch eine. Daher sind viele der fundamentalen Gesetze der Physik linear. Nicht linear sind die trigonometrischen Funktionen oder die Exponentialfunktion, bei der mindestens ein Parameter als Exponent verschieden von Eins vorkommt.

So genügt die Schwingung eines Federpendels der linearen Gleichung

das stoßende Teilchen liegenbleibt, und das gestoßene Teilchen mit der gleichen Geschwindigkeit fortfliegt. Dies zeigt, daß relativistisch gerechnet werden muß!

$$\frac{d^2x}{dt^2} = -kx, \quad (1)$$

während ein Pendel mit der Gleichung

$$\frac{d^2\theta}{dt^2} = -\frac{g}{L} \sin \theta \quad (2)$$

beschrieben wird, die durch elliptische Integrale gelöst wird. Die Rückstellkraft hängt dann von der Amplitude ab (was für den linearen Fall nicht gilt!), die Amplitude ist nicht mehr eine eindeutige Funktion von ω oder umgekehrt formuliert: ω hängt stark von der Amplitude ab etc.

2.7.2 Plancksche Formel, de Broglie-Beziehung

Aufgabe 2.2 Bestimmen Sie die DE BROGLIE-Wellenlänge für ein 1s-Elektron (Geschwindigkeit: 2200 km/sec)! 0,33 nm = 3,3 Å.

Aufgabe 2.3 Bestimmen Sie die DE BROGLIE-Wellenlänge für ein Elektron der Energie 1 eV! 1,2 nm = 12 Å.

Aufgabe 2.4 Bestimmen Sie die DE BROGLIE-Wellenlänge für ein Photon, dessen Masse gleich der Ruhemasse des Elektrons ist!

Lösung.

$$\lambda = \frac{h}{cm_e} = 2,4 \cdot 10^{-10} \text{ cm.} \quad (1)$$

Aufgabe 2.5 Wie groß ist die Wellenlänge eines Elektrons mit 13,6 eV kinetischer Energie (sog. DE BROGLIE-Wellenlänge)?

Lösung.

$$E = \frac{1}{2}mv^2 = 13,6 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 2,19 \cdot 10^{-18} \text{ J.}$$

$$p_e = \sqrt{E \cdot 2m_e} = \sqrt{4,38 \cdot 9,11 \cdot 10^{-18-31}} \text{ kg m sec}^{-1}.$$

$$p_e = 2,00 \cdot 10^{-24} \text{ kg m sec.}$$

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6,625 \cdot 10^{-34} \text{ kg m}^2 \text{ sec}^{-1}}{2,00 \cdot 10^{-24} \text{ kg m sec}^{-1}} = 3,31 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 3,31 \text{ Å} = 2\pi \cdot a_0.$$

Aufgabe 2.6 Wo liegt die kurzwellige Grenze der Bremsstrahlung einer mit 50 kV betriebenen RÖNTGEN-Röhre?

Lösung. Die auf die Antikathode auftreffenden Elektronen besitzen die Energie 50000 eV oder

$$1,6 \cdot 50 \cdot 10^{-19+3} = 8,01 \cdot 10^{-15} \text{ J.} \quad (1)$$

Die Wellenlänge ergibt sich dann nach

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{c}{Eh^{-1}} = \frac{hc}{E} = 0,248 \text{ \AA.} \quad (2)$$

Aufgabe 2.7 Ein Lichtstrahl der Wellenlänge 6500 Å und der Intensität (Leistung) $1 \cdot 10^{-1} \text{ J/sec}^6$ trifft auf eine Natriumzelle und wird dort mit einem Wirkungsgrad von 100 % zur PE-Erzeugung verwendet. Wie hoch ist der PE-Strom?

Lösung. Die Energie eines Lichtquants beträgt $3,06 \cdot 10^{-19} \text{ J}$. Daraus folgt ein Photonenfluß von

$$\frac{1 \cdot 10^{-1}}{3,06 \cdot 10^{-19}} = 3,27 \cdot 10^{17} \text{ Photonen.}$$

Bei einem Wirkungsgrad von 100% erzeugen diese Photonen gleich viele Elektronen oder

$$3,27 \cdot 10^{17} \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} = 5,2 \cdot 10^{-2} \text{ A} = 52 \text{ mA.}$$

Aufgabe 2.8 Eine Röhre, die Wasserstoffatome im Grundzustand enthält, ist transparent, absorbiert also keinerlei Licht im sichtbaren Bereich, sondern nur im äußersten Ultraviolett. Die Wellenlänge der langwelligsten Absorptionslinie beträgt $\lambda = 1216 \text{ \AA}$. Um welchen Betrag liegt der angeregte Zustand energetisch über dem Grundzustand?

Lösung.

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{3 \cdot 10^8 \text{ m sec}^{-1}}{1,2 \cdot 10^{-7} \text{ m}} = 2,47 \cdot 10^{15} \text{ Hz.}$$

$$E = h\nu = 6,6 \cdot 2,47 \cdot 10^{-34+15} = 1,634 \cdot 10^{-18} \text{ J} = 10,20 \text{ eV.}$$

⁶Das ist etwa die Sonnenenergie pro cm^2 ; die Solarkonstante beträgt $0,14 \text{ W/cm}^2$.

Aufgabe 2.9 Zur Strukturuntersuchung kann man mit Teilchen (Elektronen, Neutronen), aber auch mit RÖNTGENstrahlung arbeiten. Welche Energie (in eV), welchen Impuls und welche Geschwindigkeit haben ein Neutron mit einer Wellenlänge von 1 Å (0,1 nm) und ein gleichlanges RÖNTGENquant?

Lösung.

$$p_N = \frac{h}{\lambda} = \frac{6,625 \cdot 10^{-27}}{1 \cdot 10^{-8}} = 6,63 \cdot 10^{-19} \text{ gcm/sec.} \quad (1)$$

$$v_N = \frac{6,63 \cdot 10^{-19}}{1840 \cdot 9,1 \cdot 10^{-28}} = 3,96 \cdot 10^5 \text{ cm/sec} = 3,96 \text{ km/sec.} \quad (2)$$

$$E_N = \frac{p^2}{2m} = 0,08 \text{ eV} = 1,31 \cdot 10^{-20} \text{ J.} \quad (3)$$

Das sind sog. *thermische Neutronen*.

$$E_X = h\nu = h \frac{c}{\lambda} = \frac{6,625 \cdot 10^{-27} \cdot 3 \cdot 10^{10}}{1 \cdot 10^{-8}} = 19,875 \cdot 10^{-16} \text{ J} = 12,4 \text{ keV.} \quad (3)$$

Aufgabe 2.10 Zur Strukturuntersuchung kann man mit Elektronen, aber auch mit RÖNTGENstrahlung arbeiten. Welche Energie (in eV), welchen Impuls und welche Geschwindigkeit hat ein Elektron, das an der (100)-Ebene unter einem Winkel von 45° bei einer Gitterkonstanten von $d = 4 \text{ Å}$ reflektiert werden soll? Was ist folglich der Unterschied zwischen den Elektronen, mit denen ein Streubild oder mit denen ein Interferenzbild erzeugt werden soll?

Lösung.

$$n\lambda = 2d \sin \vartheta = \frac{8 \cdot \sqrt{2}}{2} = 5,656 \text{ Å.} \quad (1)$$

$$p = \frac{h}{\lambda} = 1,172 \cdot 10^{-19} \text{ g cm sec}^{-1}. \quad (2)$$

$$E = 7,6 \cdot 10^{-12} \text{ erg} = 4,7 \text{ eV.} \quad (3)$$

Die Elektronen sind extrem niederenergetisch. Mit diesen Elektronen kann man also in Beugung untersuchen, während Elektronen höherer Energie dazu verwendet werden, Streuexperimente an Oberflächen auszuführen (Erzeugung von Sekundärelektronen im Bereich einiger 10 – 100 V, Erzeugung von Rückstreuetelektronen mit Elektronen von einigen kV).

2.7.3 Einsteinscher Photoeffekt

Aufgabe 2.11 Welche Gegenspannung unterbindet den Strom von Photoelektronen, der durch Auftreffen von Licht der Wellenlänge 6500 \AA in einer Natriumzelle erzeugt wird? Die Austrittsarbeit W_A von Na beträgt $1,875 \text{ eV}$.

Lösung. Die photoelektrische Schwelle von Natrium liegt eben bei 6500 \AA . Die von Licht dieser Wellenlänge erzeugten Photonen erhalten also eben noch keine kinetische Energie, denn die Energie der Lichtquanten reicht gerade nur aus, die Elektronen aus dem Natrium zu lösen. Deshalb hält bereits eine äußerst kleine Gegenspannung den PE-Strom auf.

Aufgabe 2.12 Welche Gegenspannung unterdrückt dann den PE-Strom, den Licht einer Wellenlänge von 3250 \AA in einer Natriumzelle erzeugt?

Lösung.

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} = 6,12 \cdot 10^{-19} \text{ J.}$$

Davon wird genau die Hälfte zur Herauslösung der Photoelektronen benötigt \Rightarrow

$$U = \frac{3,06}{1,602} \cdot 10^{-19+19} = 1,91 \text{ V.}$$

2.7.4 Unschärferelation

Aufgabe 2.13 Angenommen, ein Neutron bestünde aus einem Proton und einem Elektron, die auf 10^{-13} cm angenähert worden wären und durch COULOMBSche Kräfte zusammengehalten würden: Ist die dadurch gewonnene potentielle Energie groß genug, um die (mittels der Unschärferelation zu bestimmende) kinetische Energie auszugleichen?

Lösung.

$$\Delta p_x \geq \frac{\hbar}{\Delta x = 10^{-13} \text{ cm}} \Rightarrow \Delta p_x \geq 10^{-14} \text{ g cm sec}^{-1}. \quad (1)$$

Das bedeutet in drei Raumrichtungen eine kinetische Energie von

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2m_e} (\Delta p_x^2 + \Delta p_y^2 + \Delta p_z^2) = 0,2 \cdot 10^{-7} \text{ J.} \quad (2)$$

$$E_{\text{pot}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e_0^2}{r} = 2 \cdot 10^{-13} \text{ J} : \quad (3)$$

Der Gewinn an potentieller Energie reicht für ein Gleichgewicht bei weitem nicht aus, um ein Elektron auf ein Volumen von $10^{-3 \cdot 13} \text{ cm}^3$ einzusperren!

Aufgabe 2.14 Zeigen Sie für das Elektron im Kasten der Länge L mit dem Impuls p , daß die maximale Unsicherheit in Position und Impuls gerade den niedrigsten Energiewert $E_1 = \hbar^2 \pi^2 / (2m_e L^2)$ ergibt!

Lösung.

$$E = \frac{p^2}{2m_e} \quad (1)$$

$$\Delta x = L, \Delta p = 2p_x \Rightarrow p_x = \frac{h}{2L} \quad (2)$$

$$E = \frac{h^2}{8m_e L^2} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_e L^2}. \quad (3)$$

2.7.5 Strahlungstheorie

Aufgabe 2.15 Geben Sie die FOURIERtransformierte der gedämpften Schwingung

$$\psi(t) = \frac{\psi_0}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{\delta}{2}t} e^{i\omega_0 t} \quad (1)$$

mit $\omega_0 = 1/\text{sec}$ und $\delta = 2/\text{sec}$ an. Zeichnen Sie auch die Funktion!

Lösung. Das FOURIER-Spektrum lautet

$$\phi(\omega) = \frac{\psi_0}{\sqrt{2\pi}} \int_0^\infty e^{-\frac{\delta t}{2}} e^{i(\omega_0 - \omega)t} dt, \quad (2)$$

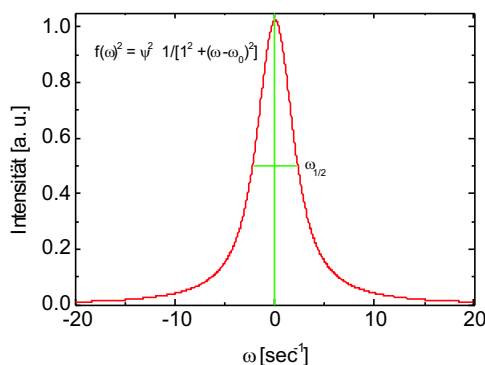


Abb. 2.13. Die FOURIERtransformierte einer gedämpften Schwingung ist eine LORNTZsche Glockenkurve, deren *FWHM* gleich δ ist.

woraus sich durch die Integration

$$\phi(\omega) = \frac{\psi_0}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{\frac{\delta}{2} - i(\omega_0 - \omega)} \quad (3)$$

ergibt. Auftrennen in Real- und Imaginärteil und Verwendung des Realteils ergibt

$$\phi^2(\omega) = \frac{\psi_0^2}{2\pi} \frac{\frac{\delta^2}{4}}{\frac{\delta^2}{4} + (\omega_0 - \omega)^2}, \quad (4)$$

eine Glockenkurve mit Maximum bei ω_0 und der *FWHM* von δ , wo der Quotient gleich Eins wird (Abb. 2.14):

$$\frac{|\psi(\omega)|^2}{|\psi(\omega_0 - \omega)|^2} = \frac{1}{2} = \frac{\frac{\delta^2}{4}}{\frac{\delta^2}{4} + (\omega_0 - \omega)^2}, \quad (5)$$

$$\frac{\delta^2}{4} = \frac{1}{2} \left(\frac{\delta^2}{4} + (\omega_0 - \omega)^2 \right), \quad (6)$$

$$\frac{\delta}{2} = \omega_0 - \omega, \quad (7)$$

q. e. d.

Aufgabe 2.16 Geben Sie die FOURIERtransformierten der Sinusschwingung $\psi = \psi_0 \sin(\omega t)$ an, die die Zeit $\tau = 2$ sec bzw. $\tau = 5$ sec dauern, und zeichnen Sie die Funktionen! Die Kreisfrequenz soll 1/sec betragen.

Lösung. Die Aufgaben werden auf gleiche Weise gelöst. Der Lösungsweg wird an $\tau = 2$ sec gezeigt. Zunächst wird das Integrations-Intervall symmetrisch zum Ursprung ($t = 0$) gelegt, also $1/2\tau = 1$ sec. Also ist $\nu' = 1/\text{sec}$, und $\omega' = 2\pi\nu'$:

$$\psi(\omega') = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\frac{\tau}{2}}^{\frac{\tau}{2}} \psi_0 e^{i[(\omega - \omega')t]} dt, \quad (1)$$

$$\psi(\omega') = \frac{\psi_0}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{i(\omega - \omega')} \left(e^{i(\omega - \omega')\frac{\tau}{2}} - e^{-i(\omega - \omega')\frac{\tau}{2}} \right) \quad (2)$$

$$\psi(\omega') = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{\psi_0}{(\omega - \omega')} \sin(\omega - \omega')\frac{\tau}{2}. \quad (3)$$

$$\psi(\omega') = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{\psi_0}{(\omega - \omega')} \frac{\frac{\tau}{2}}{\frac{\tau}{2}} \sin(\omega - \omega')\frac{\tau}{2}. \quad (4)$$

Mit

$$y = (\omega - \omega')\frac{\tau}{2} = \frac{\omega - \omega'}{2} \tau \quad (5)$$

erhalten wir

$$\psi(\omega') = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \psi_0 \frac{\tau \sin y}{2y}. \quad (6)$$

Die Funktion $\frac{\sin y}{y}$, die wir bereits im Abschn. 2.4.6 untersucht haben, spielt in der Beugungstheorie eine überragende Rolle und wird als *Spaltfunktion* bezeichnet. Ihre Nullstellen liegen bei

$$y = n\pi, n = 0, 1, 2, \dots, \quad (7)$$

ihre Maxima bei $y = 0$ und

$$y = \left(n + \frac{1}{2}\right) \pi, n = 1, 2, \dots \quad (8)$$

Da nach Gl. (5) $\Delta\omega \propto \frac{1}{\tau}$, ist die Halbwertsbreite um so breiter, je kürzer τ . Wir ermitteln sie aus der Bedingung (6):

$$\frac{|\psi(y)|^2}{|\psi(0)|^2} = \frac{1}{2} = \frac{\sin y}{y}. \quad (9)$$

Das ist eine transzendente Gleichung, die graphisch gelöst wird (Abb. 2.15)

$$\frac{1}{2}y = \sin y, \quad (10)$$

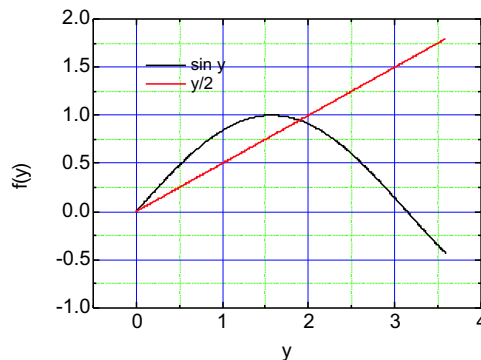


Abb. 2.14. Mit Gl. (10) ergibt sich die Wurzel der Halbwertsbreite zu $\omega_{1/2} = \frac{2 \cdot 1,79}{\tau} = \frac{3,79}{\tau}$.

und wir finden sie zu

$$\omega_{1/2} = \frac{2 \cdot 1,79}{\tau} = \frac{3,79}{\tau}. \quad (11)$$

Die Intensität erhalten wir durch Quadrierung der Gl. (6) zu (Abb. 2.16)

$$I \propto \psi^2(\omega') = \frac{2}{\pi} \psi_0^2 \left(\frac{\tau}{2}\right)^2 \frac{\sin^2 y}{y^2}. \quad (12)$$

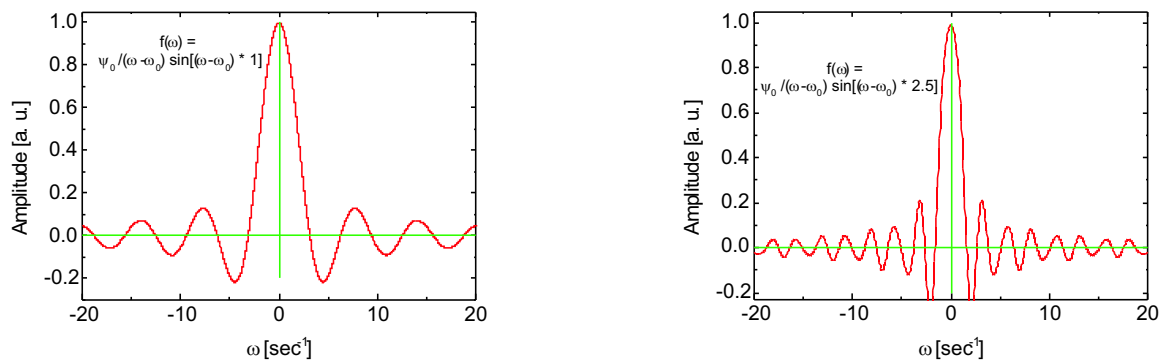


Abb. 2.15. Die FOURIERtransformierte einer zeitlich limitierten Sinusschwingung ist ähnlich dem Beugungsbild eines Spaltes. Je kürzer die Dauer, um so unschärfer seine Frequenz: so ist der Sinusimpuls auf der LHS 2, auf der RHS 5 sec lang.

Aufgabe 2.17 Eine Spektrallinie mit LORENTZ-Profil wird durch DOPPLER-Verbreiterung zu einer GAUSSschen Glockenkurve, in der man einige ausgezeichnete Werte definieren kann. Was sagt uns z. B. die Halbwertsbreite? Und wo ist der Wert auf ca. $\frac{1}{3}$ abgefallen?

Lösung. Die (eindimensionale) Geschwindigkeitsverteilung im Gas kann durch eine GAUSS-Verteilung

$$f(v_x) = A \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_B T}\right) dv_x \quad (1)$$

beschrieben werden. Die DOPPLER-Verbreiterung um die ursprünglich scharfe Spektrallinie der Frequenz ω_0 ist

$$\omega - \omega_0 = \omega_0 \frac{v_x}{c}, \quad (2)$$

woraus

$$v_x = c \frac{\omega - \omega_0}{\omega_0} \quad (3)$$

wird. Die Geschwindigkeitsverteilung $f(v_x)$ erzeugt also eine spektrale Frequenzverteilung $f(\omega)$ nach

$$f(\omega) = A \exp\left(-\frac{mc^2(\omega - \omega_0)^2}{2\omega_0^2 k_B T}\right) d\omega. \quad (4)$$

Üblich ist es, die Abkürzung

$$\sigma = \omega_0 \sqrt{\frac{k_B T}{mc^2}} \quad (5)$$

einzuführen, so daß die Glockenkurve in die Form

$$f(\omega) = \exp\left(\frac{(\omega - \omega_0)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (6)$$

gekleidet werden kann. Wie aus der Theorie der Fehlerrechnung sich ergibt, ist die Halbwertsbreite $\omega_{1/2}$ für ein GAUSS-Profil definiert als

$$FWHM = \omega_{1/2} = 2\sqrt{2 \ln 2} \sigma. \quad (7)$$

Der Faktor $2\sqrt{2 \ln 2}$ vor dem σ beträgt 2,355. Reduziert auf die Wellenlänge, wird daraus

$$\Delta\lambda = 2,36\lambda_0 \cdot \sqrt{\frac{k_B T}{mc^2}}. \quad (8)$$

So ist für die Kr-Wellenlänge $\lambda = 763$ nm mit einer Masse von $m = 1,4 \cdot 10^{-22}$ g bei 300 K von $3 \cdot 10^{-2}$ nm, was gut mit dem beobachteten Wert übereinstimmt.

Zusätzlich ist klar, daß ein Abfall auf etwa $1/3$, genauer: auf $1/e$ -tel, gegeben ist durch

$$f(\omega) = e^{-1}. \quad (8)$$

Also muß das Argument des Exponenten gerade Eins sein oder

$$\omega - \omega_0 = \sqrt{2\sigma}. \quad (9)$$

Aufgabe 2.18 Was ist der Unterschied zwischen Lebensdauer eines angeregten Zustandes und der Emissionszeit?

Lösung. Die Lebensdauer **ist** die Emissionszeit. Sie tritt in der Quantenphysik an die Stelle der Abklingzeit eines Oszillators im klassischen Strahlungsmodell. Vorausgesetzt wird, daß der Quantensprung beliebig schnell erfolgt, also genau die in den beiden vorherigen Aufgaben diskutierten unterschiedlichen Betrachtungen, entweder gedämpfte Oszillation oder Oszillation in einer bestimmten Zeit, gleichgesetzt werden (können).⁷ Dann ist die Zahl der spontanen Zerfallsakte pro Zeiteinheit

$$\frac{dN}{dt} = -A_{n'n}N, \quad (1)$$

und wir erhalten eine Reaktion 1. Ordnung nach

$$N(t) = N_0 e^{-t/\tau} \wedge \tau = \frac{1}{A_{n'n}}. \quad (2)$$

Sie ergibt sich aus dem Verhältnis der Gesamtenergie einer Schwingung zu der abgestrahlten Leistung, also für eine elektronische Anregung mit den Gln. für den HERTZschen Dipol:

⁷Wie erst kürzlich an der ETH nachgewiesen werden konnte, erfolgt der Übergang in einem Zeitraum von weniger als 34 Attosekunden [?].

$$E = \frac{1}{2} m_e v^2 = \frac{1}{2} m_e x_0^2 \omega^2 \quad (3)$$

$$P = \frac{\mu^2 \omega^4}{3 \cdot 2\pi \varepsilon_0 c^3} = \frac{e_0^2 x_0^2 \omega^4}{3 \cdot 2\pi \varepsilon_0 c^3} \quad (4)$$

zu etwa $\tau \approx 10^{-8}$ sec, woraus sich eine Dämpfungskonstante von

$$\delta\omega = \frac{2\pi}{2\tau} \quad (5)$$

ergibt. Damit ergibt sich eine Wellenlängenverbreiterung (FWHM) von

$$\Delta\lambda = \frac{c}{\Delta\omega/2\pi} \approx 2c\tau. \quad (6)$$

Die Kohärenzlänge L ergibt sich danach zu

$$L = N\lambda \vee \frac{\lambda^2}{FWHM}. \quad (7)$$

Z. B. hat die grüne Hg-Linie bei 546 nm in einer Niederdruck-Entladungsröhre eine Halbwertsbreite von 0,028 Å, damit wird die Kohärenzlänge 11 mm oder etwa 20 000 Wellenlängen, während die Na-D-Linie bei 596 nm eine Halbwertsbreite von 0,6 nm aufweist und damit nur eine Kohärenzlänge von 600 μm oder 1000 Wellenlängen.

Aufgabe 2.19 Beim WIENSchen Versuch werden Kanalstrahlen, meist Wasserstoffionen (in diesem Falle also Protonen), durch eine Lochblende in der Kathode geschossen und dahinter in einem sehr niedrigen Vakuum, um eine erneute Anregung zu unterdrücken, das ortsabhängige Abklingen der Leuchtintensität gemessen, das beim Elektroneneinfang entsteht. Bestimmen Sie für einen Kanalstrahl, der mit 60 kV beschleunigt wird, aus der Abschwächung auf 1 etel nach 7 mm die Lebensdauer der angeregten Zustände (Abb. 2.17, $v = \sqrt{2e_0 U/m}$)!

Lösung.

$$v = \sqrt{\frac{2e_0 U}{m_{\text{H}^+}}} = 3,4 \cdot 10^6 \text{ m/sec}. \quad (1)$$

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) = I_0 \exp\left(-\frac{x}{v\tau}\right). \quad (2)$$

$$\tau = 2,1 \cdot 10^{-9} \text{ sec}. \quad (3)$$

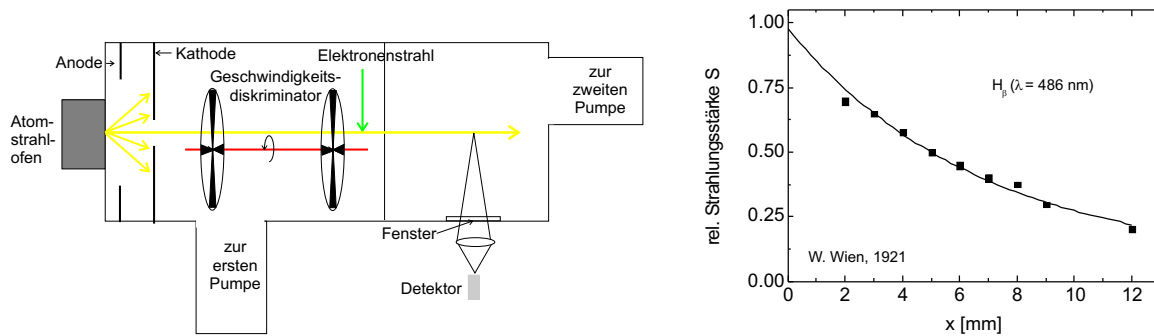


Abb. 2.16. Abklingleuchten von Kanalstrahlen nach W. WIEN, 1921. Wasserstoffkanalstrahlen werden durch eine Blende in der Kathode beschleunigt und fliegen feldfrei weiter. Hinter dem Geschwindigkeitsdiskriminator trifft optional ein Elektronenstrahl auf die Kanalstrahlen und regt sie zusätzlich in optische Niveaus an. Die Leuchtintensität nimmt nach einem BEERSchen Gesetz ab.

2.7.6 Compton-Effekt

Aufgabe 2.20 Vergleichen Sie mit den Gln. für die COMPTON-Streuung den zentralen Stoß eines Photons mit einem quasi-freien Elektrons, mit dem klassischen Fall eines zentralen Stoßes zweier gleichschwerer Kugeln! Sie sollten dazu folgende Fragen beantworten:

- Was bedeutet „quasi-frei“ in diesem Zusammenhang?
- Unter welchem Winkel ist $\Delta\lambda$ maximal?
- Wie groß ist $\Delta\lambda$ dann?
- Was passiert im klassischen Fall?
- Wie groß wäre die Masse eines Photons der Wellenlänge $2,43 \text{ pm}$?

Lösung.

1. Compton verwendete Substrate aus Graphit und einer Vielzahl von Elementen, z. B. Lithium und Molybdän, die er mit Röntgenstrahlen in einer Ionisationskammer beschöß. Die Bindungsenergie der Valenzelektronen (einige eV) ist klein gegenüber der Photonenenergie. Er untersuchte die spektrale Verteilung der Intensität der Streustrahlung unter verschiedenen Winkeln. Es entsteht ein zusätzliches, bathochrom verschobenes Maximum. Die Wellenlänge, die diesem zusätzlichen Maximum entspricht, ist um so stärker verschoben, je größer der Streuwinkel ϑ ist. Überprüft wurden die Erhaltungssätze von Energie und Impuls.

2. Mit der Formel

$$\Delta\lambda = \lambda' - \lambda = 2\lambda_0 \sin^2 \frac{\vartheta}{2} \quad (1)$$

ist es leicht, auszurechnen, daß der maximale Transfer bei Rückwärtsstreuung (180°) stattfindet.

3. $\Delta\lambda$ ist dann $2\lambda_0$.

4. Bei der Rayleighschen Streuung verändert sich die Frequenz des Lichts nicht. Aus der Mechanik (Stoßlatte) ist bekannt, daß es zu einem vollständigen Energieübertrag kommt.

5. λ_0 ist die Compton-Wellenlänge des Elektrons (Wellenlänge der Röntgen-Quanten, die die gleiche Masse wie ein ruhendes Elektron haben), $2,4 \cdot 10^{-10}$ cm:

3 Bohrsches Atommodell

3.1 Daten

- BALMER-Linien des Wasserstoff-Atoms (1885)
 - H_α : 656,279 nm;
 - H_β : 486,133 nm;
 - H_γ : 434,047 nm;
 - H_δ : 410,174 nm;
 - H_ϵ : 397,008 nm.
- Ionisierungspotential des Wasserstoff-Atoms: 13,6 eV

3.2 Geschichte

- Kinetische Gastheorie: Atome
- THOMSON (1904): gleichmäßige Verteilung der positiven Ladung in einer Kugel mit schwingfähigen negativen Ladungen. Linienspektren? LENARD-Rohr: Kathodenstrahlen durchdringen eine Folie aus Aluminium und mehrere cm Luft und werden auf einem ZnS-Schirm nachgewiesen \Rightarrow Masse ist nicht gleichmäßig im Atom verteilt.
- RUTHERFORDSche Streuversuche von α -Teilchen an dünner Goldfolie (1906 – 1911): nahezu keine Ablenkung \Rightarrow Masse ist nicht gleichmäßig im Atom verteilt: positiver, schwerer Kern, der die α -Teilchen durch sein COULOMB-Feld auf Hyperbelbahnen ablenkt und nicht, wie das THOMSONSche Modell erwarten ließe, auf einer Glockenkurve (Abb. 3.1, Z : Ordnungszahl (79 für Gold, 2 für Helium), Δx : Dicke der Folie, Ω : Raumwinkel):

$$\frac{dN}{N} = \text{const} \frac{Z^2 e_0^4}{\sin^4 \varphi/2} d\Omega \Delta x : \quad (3.1)$$

durch die Gewichtung mit $1/\sin^4 \varphi$ sind große Streuwinkel außerordentlich selten.

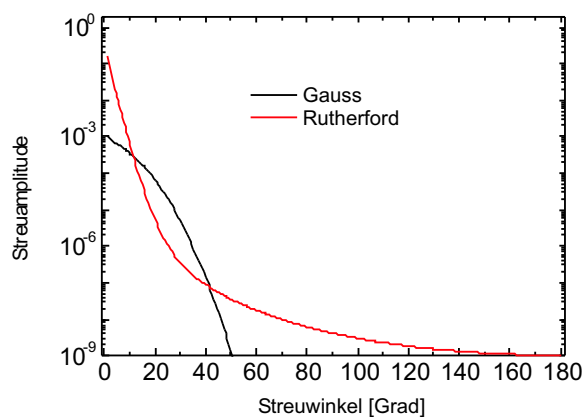


Abb. 3.1. RUTHERFORDScher Streuversuch von α -Teilchen an einer Goldfolie: Das THOMSONSche Modell des Atoms läßt eine Glockenkurve für die Winkelabhängigkeit der Streuamplitude erwarten, während von RUTHERFORD eine steile Hyperbel nach Gl. (3.1) beobachtet wurde.

3.3 Postulate

Um diesen Widerspruch zu lösen, schuf N. BOHR 1913 sein Modell des Wasserstoffatoms. Er benötigte dazu zwei Postulate:

- Die Bahnen der Elektronen um den Kern sind Kreisbahnen, und die wellenmechanische Bedingung für stabile Bahnen lautet:

$$L = r \cdot p = n\hbar \quad (3.2)$$

mit n einer ganzen Zahl.

- Diese Bewegung ist dadurch ausgezeichnet, daß trotz der beschleunigten Bewegung einer (Elementar-)Ladung dennoch keine Energie abgestrahlt wird.¹

3.4 Berechnung der innersten Bahn

Kräftegleichgewicht: Zentrifugalkraft entgegengesetzt gleich der elektrostatischen Kraft (Z : Ordnungszahl):

$$\frac{m_e v^2}{r} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze_0^2}{r^2} \quad (3.3)$$

oder

¹Das zweite Postulat war nur durch den Erfolg gerechtfertigt. Erst zehn Jahre konnte DE BROGLIE zeigen, daß durch Einsetzen seiner Beziehung $\lambda = \frac{h}{p_e}$ in Gl. (3.2) herauskommt, daß nur ganze Vielfache ganzer Wellenlängen auf die Kreisbahn passen:

$$n\lambda = 2\pi r :$$

es entsteht ein System stehender Wellen, gerastert mit n , und stehende Wellen transportieren keine Energie. Folglich kann auch keine Energie abgestrahlt werden.

$$m_e v^2 = 2E_{\text{kin}} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z e_0^2}{r} = E_{\text{pot}} : \quad (3.4)$$

*Virialtheorem der Mechanik: In einem Zentralfeld ist die kinetische Energie entgegengesetzt gleich der Hälfte der potentiellen Energie.*²

$$E = E_{\text{pot}} + (E_{\text{kin}} = -1/2 E_{\text{pot}}) = 1/2 E_{\text{pot}}. \quad (3.5)$$

Mit Gl. (3.2) folgt allgemein für r aus Gl. (3.4)

$$r_n = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{Z e_0^2 m_e} \cdot n^2 : \quad (3.6)$$

Die Radien verhalten sich wie die Quadrate ganzer Zahlen. Gl. (3.6), eingesetzt in Gl. (3.5), ergibt für die potentielle Energie der n -ten Bahn

$$E_{\text{pot}} = \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{m_e Z^2 e_0^4}{n^2 \hbar^2} = \frac{m_e (Z e_0^2)^2}{4\epsilon_0^2 \hbar^2 n^2} : \quad (3.7.1)$$

die potentielle Energie ist dem Quadrat des Produkts der Elementarladungen von Kern und Elektron proportional, die Gesamtenergie der n -ten Bahn ist nach dem Virialsatz genau halb so groß:

$$E = E_{\text{pot}} + E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} \frac{m_e (Z e_0^2)^2}{4\epsilon_0^2 \hbar^2 n^2}, \quad (3.7.2)$$

und die Kombination der Gln. (3.3) und (3.6) liefert für die Bahngeschwindigkeit

$$v_n = \frac{Z e_0^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar} \cdot \frac{1}{n} : \quad (3.8)$$

diese verhält sich also proportional $1/n$, wobei n später den Namen *Hauptquantenzahl* erhielt. Einsetzen ergibt für die erste Bahn ($n = 1$) aus Gl. (3.7.1) mit $Z = 1$

$$E_{\text{pot}} = 2 E_{\text{Ion}} = \frac{m_e (Z e_0^2)^2}{4\epsilon_0^2 \hbar^2} \cdot \frac{1}{n^2} = -27,2 \text{ eV}, \quad (3.9.1)$$

für die Gesamtenergie der ersten Bahn also mit $-13,60 \text{ eV}$. Für die Gesamtenergie der n -ten Bahn wird für ein wasserstoffähnliches Atom mit einer Kernladung $Z e_0$

$$E_n = -13,60 \frac{Z^2}{n^2} \text{ eV}, \quad (3.9.2)$$

und im speziellen für Wasserstoff mit $Z = 1$

$$E_n = \frac{-13,60}{n^2} \text{ eV} \quad (3.9.3)$$

und für r ($n = 1$) damit

²Dies ist ein spezieller Fall der Potentialform $V \propto r^y$, für den $\langle T \rangle = 1/2 y \langle V \rangle$ ist. Für das COULOMB-Potential gilt $V \propto r^{-1}$, also ist $y = -1$ und $\langle T \rangle = -1/2 \langle V \rangle$.

$$r = 0,529 \times 10^{-8} \text{ cm}, \quad (3.9.4)$$

und man bezeichnet diesen Wert als BOHRschen Radius a_0 . Für $n = 1$ ergibt sich schließlich für die Bahngeschwindigkeit

$$v = \frac{3,14 \times 2,56 \times 10^{-38}}{2 \times 8,85 \times 6,63 \times 10^{-12} \times 10^{-34}} \text{ m/sec}, \quad (3.9.5)$$

also etwa $2,2 \times 10^6$ m/sec, etwa **1/137 der Lichtgeschwindigkeit**. Der Vorfaktor in Gl. (3.9.5) besteht nur aus Konstanten und wird mit $n = 1$ zu Ehren SOMMERFELDS als SOMMERFELDSche Feinstrukturkonstante bezeichnet:

$$\alpha = \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c} = \frac{1}{137}. \quad (3.10)$$

Aus Gl. (3.6) folgt noch, daß

$$E_{\text{pot}} \propto \frac{1}{r_n} \propto \frac{1}{n^2} \quad (3.11)$$

und aus Gl. (3.8) entsprechend für die kinetische Energie

$$E_{\text{kin}} \propto v^2 \propto \frac{1}{n^2} : \quad (3.12)$$

da sie unabhängig voneinander beide dem Virialsatz genügen müssen, müssen sie notwendig die gleiche Abhängigkeit von n aufweisen.

3.5 Berechnung des Spektrums

Die elektrische Wechselwirkung ist $F = -e_0^2/(4\pi\epsilon_0 a_0^2)$, damit wird die Energie zum Anheben von der Bahn mit dem Radius r_m und der Quantenzahl m auf die Bahn mit Radius r_n und der Quantenzahl n

$$W = - \int_{r_m}^{r_n} \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} dr = \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_m} - \frac{1}{r_n} \right). \quad (3.13)$$

Mit Gl. 3.6 folgt dann

$$W = \frac{e_0^4 m_e}{4\epsilon_0^2 h^2} \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right). \quad (3.14)$$

Wg. Virialsatz wird die Hälfte der aufzuwendenden Energie dadurch geliefert, daß die kinetische Energie auf der äußeren Bahn kleiner ist [Gl. (3.8)]:

$$W = \frac{m_e}{2} (v_{n=2}^2 - v_{n=1}^2) = \frac{e_0^4 m_e}{8\epsilon_0^2 h^2} \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad (3.15)$$

was man leicht umrechnet in die Frequenz des ausgesandten Lichts:

$$\Delta E = h\nu = \frac{m_e}{2}(v_m^2 - v_n^2) = \frac{e_0^4 m_e}{8\varepsilon_0^2 h^2} \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) \Rightarrow \quad (3.16)$$

$$\nu = \frac{m_e}{2}(v_m^2 - v_n^2) = \frac{e_0^4 m_e}{8\varepsilon_0^2 h^3} \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) = R \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad (3.17)$$

mit R der RYDBERG-Konstanten (Abb. 3.2). Formel (3.17) war schon früher von RITZ abgeleitet worden, und der eigentliche Triumph der BOHRschen Theorie war daher die Feststellung, daß er R ausschließlich aus Naturkonstanten ermitteln konnte.

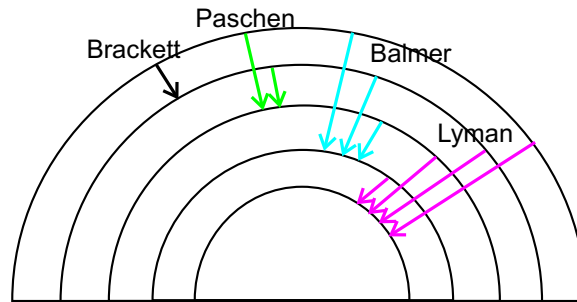


Abb. 3.2. Das BOHRsche Atommodell konnte nicht nur die Frequenzen (Wellenlängen) der bereits bekannten BALMER-Serie im VIS-Bereich (Zielbahn ist $m = 2$) exakt beschreiben, sondern auch die erst später im UV (LYMAN, Zielbahn $m = 1$) bzw. im UR entdeckten (PASCHEN ($m = 3$), BRACKETT ($m = 4$)).

3.6 Quantisierung auch für höhere Atome?

FRANCK und HERTZ beschossen mit Elektronen Quecksilberdampf und bestimmten den Anodenstrom. Bei der Ionisierungsenergie von 4,9 eV bzw. Vielfachen davon beobachteten sie ausgeprägte Dellen in der U - I -Kennlinie, was am einfachsten durch unelastische Stöße der Elektronen an den Atomen interpretiert werden kann, die ihrerseits ionisiert werden (Abbn. 3.3 und 3.4).

3.7 Stabilität von Atomen

Warum fällt das Elektron auf Grund der elektrostatischen WW nicht in den Kern hinein? In der Quantenmechanik gilt die Unschärferelation:

$$\Delta x \Delta p \geq \hbar. \quad (3.18)$$

Für ein Teilchen, das in ein kugelförmiges Volumen mit dem Radius R eingesperrt sei, bedeutet das also für die Angabe der aktuellen Position eine Unschärfe von maximal R :

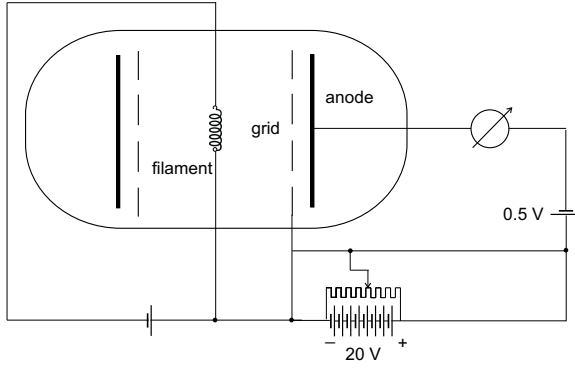


Abb. 3.3. Versuch von FRANCK und G. HERTZ: In einer mit Hg-Dampf gefüllten Röhre werden Elektronen aus einem Filament emittiert und durch ein Gitter beschleunigt.

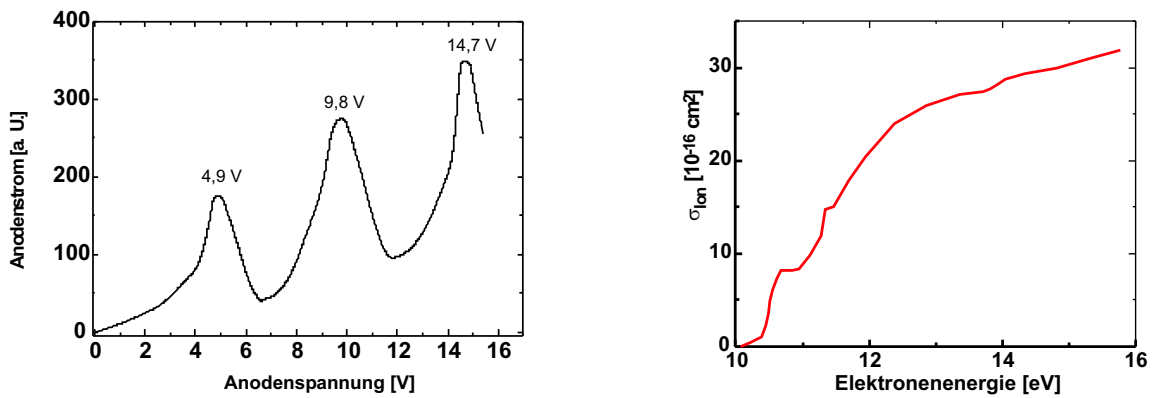


Abb. 3.4. FRANCK-HERTZ-Versuch II: Der Anodenstrom (lks.) und der Streuquerschnitt der Ionisation (re.) als Funktion der Beschleunigungsspannung (Elektronenenergie) in Quecksilberdampf [?]. Bei der Ionisierungsenergie von 4,9 eV bzw. Vielfachen davon beobachtet man ausgeprägte Dellen in der Kennlinie, und auch der bei etwas höheren Energien gemessene hochaufgelöste Streuquerschnitt zeigt keinen glatten Verlauf [?].

$$\Delta p \geq \frac{\hbar}{R} \quad (3.19)$$

und damit eine Unschärfe der kinetischen Energie von maximal

$$\Delta E = \frac{(\Delta p)^2}{2m_e} = \frac{\hbar^2}{2m_e R^2} = T. \quad (3.20)$$

Die gesamte Energie ist

$$E = T + V = \frac{-e_0^2}{4\pi\epsilon_0 R} + \frac{\hbar^2}{2m_e R^2}, \quad (3.21)$$

was durch Nullsetzen der ersten Ableitung

$$\frac{dE}{dR} = \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0 R^2} - \frac{\hbar^2}{m_e R^3} = 0 \quad (3.22)$$

zu einem R von

$$R = \frac{\hbar^2 \cdot 4\pi\epsilon_0}{m_e e_0^2} = 0,53 \cdot 10^{-8} \text{ cm} \quad (3.23)$$

führt, also exakt dem BOHRschen Radius.

3.8 Das Korrespondenzprinzip

Offensichtlich sind Quanteneffekte um so leichter beobachtbar, je kleiner die Quantenzahlen sind; schließlich bekommt man bei sehr hohen Quantenzahlen, deren reziproke Werte sich nahezu nicht mehr unterscheiden, einen Übergang ins Kontinuum, also klassisches Verhalten.

Bestimmt man die Frequenz eines Übergangs für sehr große n :

$$\nu = R \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{(n+1)^2} \right) \approx \frac{2R}{n^3}, \quad (3.24)$$

stellt man fest, daß sie gleich der Umlauffrequenz eines BOHRschen Elektrons ist [Kombination der Gln. (3.2.3) und (3.6)]:

$$\nu = \frac{v}{2\pi r} = \frac{n\hbar}{2\pi m_e} \cdot \frac{m_e^2 e_0^4}{16\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^4 n^4} \Rightarrow \quad (3.25)$$

$$\nu = \frac{v}{2\pi r} = \frac{2R}{n^3}, \quad (3.26)$$

wie man dies für ein klassisch oszillierendes Elektron erwartet. Für sehr kleine Quantenzahlen dagegen gibt es drastische Unterschiede. So ist die Umlauffrequenz auf der innersten Bahn $6,58 \cdot 10^{15} \text{ sec}^{-1}$, die Frequenz des Übergangs $2 \rightarrow 1$ dagegen nur $2,47 \cdot 10^{15} \text{ sec}^{-1}$.

Das Prinzip, das für hohe Quantenzahlen die Resultate mit denen der klassischen Theorie übereinstimmen, kann auch exakt aus der Quantentheorie abgeleitet werden.

3.9 Aufgaben und Lösungen

Aufgabe 3.1 Wie hoch ist die DE BROGLIE-Wellenlänge des $1s$ -Elektrons im Wasserstoff-Atom?

Lösung. Einsetzen in die erste BOHRsche Bedingung ergibt eine Wellenlänge von $3,32 \text{ \AA}$.

Aufgabe 3.2 Berechnen Sie den Durchmesser des Wasserstoff-Atoms und die Elektronengeschwindigkeit für $n = 2$!

Lösung.

$$r_2 = \frac{\varepsilon_0 h^2 (n=2)^2}{\pi e_0^2 m_e} = 2,12 \text{ \AA}. \quad (1)$$

$$v_2 = \frac{e_0^2}{2\varepsilon_0 h (n=2)} = 1,09 \cdot 10^6 \text{ m/sec}. \quad (2)$$

Aufgabe 3.3 Berechnen Sie das Ionisationspotential des Wasserstoff-Atoms aus dem Grundzustand heraus!

Lösung.

$$W_e = \frac{1}{2} \int_{r=r_1}^{r=\infty} \frac{e_0^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2} dr = \frac{1}{2} \frac{e_0^2}{4\pi\varepsilon_0} \left(\frac{1}{r_1} \right) = 13,59 \text{ eV}. \quad (1)$$

Aufgabe 3.4 Berechnen Sie die Frequenzen der ersten drei Linien der LYMAN-Serie des Wasserstoff-Atoms!

Lösung. Die Energie-Eigenwerte ergeben sich mit ($1 \text{ eV} = 8066 \text{ cm}^{-1}$)

$$E_n(1) = -13,60 \cdot 8066 \cdot \frac{1}{n^2} = -109700 \cdot \frac{1}{n^2} \text{ cm}^{-1} \quad (1)$$

zu

- $E_1 = 13,6 \text{ eV} = -109700 \text{ cm}^{-1}$;
- $E_2 = 3,4 \text{ eV} = -27400 \text{ cm}^{-1}$;
- $E_3 = 1,51 \text{ eV} = -12200 \text{ cm}^{-1}$;
- $E_4 = 0,85 \text{ eV} = -6900 \text{ cm}^{-1}$;
- $E_\infty = -0 \text{ cm}^{-1}$.

Damit ergeben sich die Wellenzahlen der ersten drei LYMAN-Linien in den Einheiten „Wellenzahlen“ zu

$$\Delta E = h\nu = \bar{R} \left(1 - \frac{1}{n^2} \right) \quad (2)$$

- $\Delta E_{12} = 82300 \text{ cm}^{-1}$;
- $\Delta E_{13} = 97500 \text{ cm}^{-1}$;
- $\Delta E_{14} = 102800 \text{ cm}^{-1}$;
- $\Delta E_{1\infty} = 109700 \text{ cm}^{-1}$.

Aufgabe 3.5 Berechnen Sie das Verhältnis der Wechselwirkungen von Gravitation zur elektrostatischen für das Wasserstoff-Atom im Grundzustand!

Lösung.

$$F_{\text{Coul}} = \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r^2} = 8,2 \cdot 10^{-8} \text{ N}, \quad (1)$$

$$F_{\text{grav}} = \gamma \frac{m_1 m_2}{r^2}. \quad (2)$$

$$F_{\text{grav}} = 6,67 \cdot 10^{-11} \frac{1836 \cdot (9,11 \cdot 10^{-31})^2}{(0,529 \cdot 10^{-10})^2} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ sec}^{-2} \text{ kg}^2 \text{ m}^{-2}. \quad (3)$$

$$F_{\text{grav}} = 6,67 \cdot 9,11^2 \cdot 1,836/0,529^2 \cdot 10^{-53} \text{ N} \quad (4)$$

$$F_{\text{grav}} = 3,62 \cdot 10^{-47} \text{ N}. \quad (5)$$

Damit ergibt sich ein Verhältnis der beiden Kräfte von $2,3 \cdot 10^{39}$ zugunsten der elektrostatischen Wechselwirkung.

Aufgabe 3.6 Beschreiben Sie den Unterschied zwischen den Bahnen der Planeten und denen der Elektronen im BOHRschen Atommodell!

Lösung. Der wesentliche Unterschied besteht in der Quantelung des Drehimpulses, wodurch definierte Bahnen ausgezeichnet und ausschließlich zugelassen sind. Dem steht die BODEsche Theorie gegenüber, derzufolge auch die Planeten in einer merkwürdigen Ordnung um die Sonne aufgereiht sind. Weitere Unterschiede sind Ellipsen vs. Kreisbahnen, magnetisches Moment ...

Aufgabe 3.7 Wieso ist das Atom eigentlich nach außen neutral?

Lösung. GAUSSscher Satz: Der (elektrische) Fluß durch eine geschlossenen Fläche ist gleich dem Volumenintegral der Divergenz dieses (elektrischen) Flusses:

$$\int \int \int \nabla \cdot \Phi_{\text{el}} \text{ d}^3x = \int \int \Phi_{\text{el}} \text{ d}A = \int \int \Phi_{\text{el}} 2\pi r \text{ d}r = 0. \quad (1)$$

Die Flüsse der positiven Kernladung und der negativen Elektronenladung gleichen sich in einiger Entfernung vom Atom genau aus. Dicht am Atom ist das nicht unbedingt der Fall (HEITLER-LONDONSche Dispersionskräfte dienen zur Erklärung der Kondensation der Edelgase).

Aufgabe 3.8 Nehmen Sie an, zwischen Wasserstoffkern und Elektron befinde sich ein Dielektrikum der DK ϵ .

- Schreiben Sie die Gleichungen für die Energieniveaus und den BOHRschen Radius hin!
- Bestimmen Sie dann die Energieniveaus für ein Medium mit $\varepsilon = 16$ (entspricht dem Fall des Germaniums)! Geben Sie den BOHRschen Radius an!

Lösung.

$$V = -\frac{e_0^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon r}. \quad (1)$$

$$E = T + V = \frac{1}{2}V. \quad (2)$$

$$E_n = \frac{e_0^4 m_e}{8\varepsilon_0^2 \varepsilon^2 h^2} \cdot \left(\frac{1}{n}\right)^2 = R_\infty \left(\frac{1}{\varepsilon n}\right)^2. \quad (3)$$

$$r = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon h^2}{\pi e_0^2 m_e} n^2 = a_0 \varepsilon n^2. \quad (4)$$

$$E_{\text{Ge}} = -0,053 \text{ eV}. \quad (5)$$

$$r = 8,5 \text{ \AA}. \quad (6)$$

Aufgabe 3.9 Wie schwer müssten zwei gleich schwere Massen sein, damit sie sich im Abstand des BOHRschen Radius mit derselben Kraft anziehen wie zwei Elementarladungen?

Lösung. Die Massen müssten $2 \mu\text{g}$ (genau: $1,86 \mu\text{g}$) schwer sein.

Aufgabe 3.10 Stellen Sie sich zwei gleiche Ladungen im Abstand Sonne/Erde vor, die die gleiche Kraft aufeinander ausüben sollen wie die beiden Himmelskörper. Wie groß (in Einheiten der Elementarladung) müssen die Ladungen sein? Wieviel Elementarladungen sind das? Und wieviel Mol?

Lösung. Die Ladungen betragen $2,97 \cdot 10^{14}$ Coul oder $1,88 \cdot 10^{33} e_0$, d. h. $3 \cdot 10^9$ Mol.

Aufgabe 3.11 Was verstehen Sie unter einer Seriegrenze? Beginnen Sie dazu am besten mit einem Beispiel, etwa mit der BALMER-Serie!

Aufgabe 3.12 Bestimmen Sie den Radius der 1s-Bahn im Uran-Atom!

Lösung. Die Bestimmungsgleichung, deren Maximum ermittelt werden soll, ist

$$\psi_{100}^2 4\pi r^2, \quad (1)$$

wobei

$$\psi_{100} = \left(\frac{Z^3}{\pi a_0^3} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{Zr}{a_0}\right). \quad (2)$$

Man findet das Extremum bei

$$r = \frac{a_0}{Z}, \quad (3)$$

also bei 0,00575 Å. Löst man nach BOHR zur Umlaufgeschwindigkeit auf, ergibt sich

$$v = 2,1 \cdot 10^8 \text{ m/sec}, \quad (4)$$

es ist also offensichtlich, daß hier eine relativistische Korrektur angebracht werden muß. Alternativ kann man auch direkt die Bestimmungsgleichung für v_n verwenden:

$$v_n = \frac{Ze_0^2}{4\pi\epsilon_0\hbar n}, \quad (5)$$

die natürlich das gleiche Resultat liefert.

Aufgabe 3.13 Das 1s-Elektron bewegt sich mit 137tel der Lichtgeschwindigkeit auf der ersten BOHRschen Bahn um den Kern. Bestimmen Sie das Magnetfeld am Kern (Abb. 3.5).

Lösung.

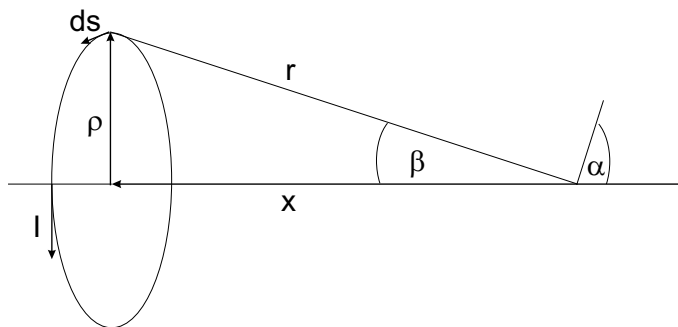


Abb. 3.5. Vom Elektron auf dem Radius ρ umkreiste Fläche. $d\mathbf{s}$ steht senkrecht auf ρ und \mathbf{r} . Im Falle der Untersuchung des Mittelpunkts der Kreisfläche ist zusätzlich $\rho = r$.

Das BIOT-SAVARTSche Gesetz lautet

$$d\mathbf{H} = \frac{1}{4\pi} I d\mathbf{l} \times \frac{\mathbf{r} - \mathbf{s}}{|\mathbf{r} - \mathbf{s}|^3}. \quad (1)$$

Mit diesem Gesetz bestimmen wir die magnetische Feldstärke eines Stromleiters der Länge dl , der von einem Strom der Stärke I an der Stelle s durchflossen wird, an der Stelle r . Das entstehende Feld \mathbf{H} steht senkrecht auf \mathbf{r} und senkrecht auf $\mathbf{r} \times \mathbf{s}$, und

$$\sin \alpha = \frac{\rho}{r}, \beta = 90^\circ - \alpha \Rightarrow \cos \beta = \frac{\rho}{r}. \quad (2)$$

Wir benötigen nur die x -Komponente, denn in den anderen Richtungen ergänzen sich alle Magnetfeldkomponenten zu Null:

$$dH = \frac{I}{4\pi} \frac{ds}{r^3} r \sin \alpha \Rightarrow H = \frac{I}{4\pi} \frac{\rho}{r^3} \int_0^{2\pi\rho} ds. \quad (3)$$

Somit erhalten wir für das Magnetfeld eines rotierenden Elektrons im Ursprung (für verschwindendes x wird $r = \rho$):

$$H = \frac{I}{2} \frac{\rho^2}{r^3} \Rightarrow H = \frac{I}{2\rho}. \quad (4)$$

Im konkreten Fall ($v = 1/137c$) bedeutet das eine Stromstärke von

$$I = \frac{e_0 \omega r}{2\pi} = 1,05 \text{ mA}, \quad (5)$$

woraus ein Magnetfeld von

$$H = 1,05 \cdot 10^7 \frac{\text{A}}{\text{m}} \quad (6)$$

folgt. In einer Luftspule mit 5 cm Länge und 50 Windungen, durch die ein Strom von 5 A fließt, entsteht ein Magnetfeld von 5 kA/m.

Aufgabe 3.14 Bestimmen Sie den klassischen Elektronenradius aus der Ruheenergie des Elektrons und dem Ansatz einer gleichmäßig verteilten kugelförmigen Ladung.

Lösung.

Die Energiedichte eines elektromagnetischen Feldes ist im Vakuum gegeben durch

$$u = \frac{1}{2} (\varepsilon_0 E^2 + \mu_0 H^2), \quad (1)$$

im elektrischen Feld allein (Ladung in Ruhe):

$$u = \frac{1}{2} \varepsilon_0 E^2. \quad (2)$$

Das elektrische Feld einer Punktladung Q ist

$$E = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{Q}{r^2}, \quad (3)$$

damit

$$u = \frac{Q^2}{32\pi^2\epsilon_0 r^4}. \quad (4)$$

Damit ergibt sich die gesamte Energie U , wenn man über das Volumenelement $4\pi r^2 dr$ integriert:

$$U_{\text{elec}} = \int_a^\infty u \cdot 4\pi r^2 dr = \int_a^\infty \frac{Q^2}{8\pi\epsilon_0 r^2} dr, \quad (5)$$

wobei a der Radius der Kugel sei, auf der die Ladung gleichmäßig verteilt ist, so daß man erhält:

$$U_{\text{elec}} = \frac{1}{2} \frac{Q^2}{4\pi\epsilon_0 a}, \quad (6)$$

was mit der Ruhenergie $E = m_0 c^2$ und für $Q = e_0$

$$U_{\text{elec}} = \frac{e_0^2}{8\pi\epsilon_0 r} = m_0 c^2 \quad (7)$$

ergibt. Also ist der klassische Elektronenradius

$$r_{\text{kl}} = \frac{e_0^2}{8\pi\epsilon_0 m_0 c^2} \Rightarrow r_{\text{kl}} = 2,8 \cdot 10^{-15} \text{ m}. \quad (8)$$

Aufgabe 3.15 Wie EINSTEIN herleiten konnte, krümmt sich der Raum durch die Schwerkraft. Phänomenologisch erscheint der Strahl eines Sterns, der sich dicht an der Sonne vorbeibewegt, um einen steileren Winkel als ohne diese Ablenkung durchs Schwerefeld. Diese Ablenkung ergibt sich zu [?]

$$\alpha = -\frac{1}{c^2} \int_{\vartheta=-\frac{\pi}{2}}^{\vartheta=\frac{\pi}{2}} \frac{kM}{r^2} \cos \vartheta ds = \frac{2kM}{c^2 \Delta}. \quad (1)$$

„Ein an der Sonne vorbeigehender Lichtstrahl erlitt demnach eine Ablenkung vom Betrage $4 \cdot 10^{-6} = 0,83$ Bogensekunden,“ schreibt er in seiner berühmten Arbeit aus dem Jahre 1911. Wenn die Verhältnisse von Gravitation zu Elektrodynamik im H-Atom etwa 40 Größenordnungen ausmachen: Warum gibt es keine Ablenkung im elektrischen Feld?

Lösung. Sehr starke elektrische Felder, z. B. an zwei parallelen Rasierklingen mit Abstand $a = 0,1 - 0,5$ mm, liegen bei 10^7 V/cm an einer Schneide mit Radius $r = 0,5 - 1$ μm einige 10 kV an. Selbst diese verursachen absolut keine Abweichung von der Geradlinigkeit der Lichtausbreitung. Aber diese Felder sind klein gegenüber denen im Atom. Z. B. erregt das Proton im H-Atom im Abstand der ersten BOHRschen Bahn eine Feldstärke von $5,8 \cdot 10^9$ V/cm und eine Feldinhomogenität $\left(\frac{\partial E}{\partial r}\right)_0 \approx 10^{11}$ V/cm². Selbst hier ist keine merkliche Abweichung festzustellen. **Die Ablenkung von Photonen erfordert quadratische Zusatzglieder in den MAXWELL-Gleichungen für sehr starke Felder.**

4 Wellenmechanik

In diesem Kapitel werden wir die SCHRÖDINGER-Gleichung zunächst induktiv einführen und die zeitunabhängige Form auf einfachste stationäre Systeme, nämlich das Elektron im Kasten, anwenden, sowie die zeitabhängige Form auf dipolare Strahlungsvorgänge wirken lassen. Dabei werden wir, ebenfalls induktiv, die Störungsrechnung 1. Ordnung benutzen. Als Ergebnis erhalten wir die Auswahlregeln der Spektroskopie. Zum Abschluß dieses Kapitels untersuchen wir die beiden SCHRÖDINGER-Gleichungen auf ihre Verwendbarkeit.

4.1 Klassische und quantenmechanische Systeme

4.1.1 Hamiltonsches Schema

Für ein mechanisches System ist

$$E = T + V(x) = \text{const} \Rightarrow T = E - V(x). \quad (4.1)$$

In der Physik wird diese Energiefunktion als HAMILTON-Funktion \mathcal{H} bezeichnet, wobei gilt:

$$p = \sqrt{2m_0T} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial v} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \dot{x}} = m_0 \dot{x} \wedge v = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p} = \frac{p}{m}. \quad (4.2.1)$$

In der statistischen Physik schreibt man gerne die Koordinaten als q_i (statt x_i), und wir erhalten für die Bewegungsgleichungen

$$\dot{q} = \frac{\partial \mathcal{H}(q, p)}{\partial p} \wedge \dot{p} = \frac{\partial \mathcal{H}(q, p)}{\partial q}. \quad (4.2.2)$$

4.1.1.1 Zeitumkehr. Zur Zeit $t = t_0$ seien Koordinate und Impuls q_0 und p_0 , zur Zeit $t_1 > t_0$ entsprechend q_1 und p_1 . Wenn wir jetzt bei $t = t_0$ die Bewegung rückwärts laufen lassen, so daß wir mit den Phasenkoordinaten q_1 und $-p_1$ starten, dann wird in einem mechanischen, konservativen System zur Zeit $t = t_1$ der Anfangszustand mit q_0 und p_0 wieder erreicht sein. Damit ist das System invariant gegenüber der Zeitumkehr, denn wir können den Versuch auch bei $t = t_1$ starten, und die Uhr rückwärts laufen

lassen, so daß bei $t = t_0$ die Anfangsphasenkoordinaten q_0 und p_0 erreicht worden sind (Abb. 4.1). Mathematisch wird dabei t durch $-t$ ersetzt:¹

$$\mathcal{H}(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \mathcal{H}(\mathbf{q}, -\mathbf{p}). \quad (4.3)$$

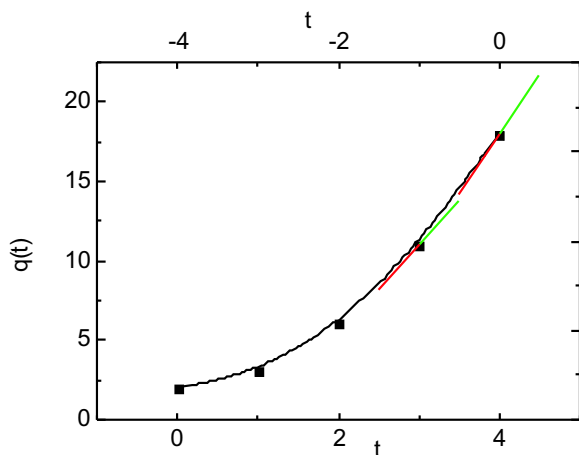


Abb. 4.1. Zeitumkehr in einem konservativen mechanischen System: $q(t) = q(-t)$, $p(t) = -p(-t)$.

Ist also die HAMILTON-Funktion quadratisch in p , so ist die Bewegung zeitumkehrinvariant, und die Zeitumkehr ist mit einer Bewegungsumkehr verbunden.

4.1.2 Eigenfunktionen und Eigenwerte in einem quantenmechanischen System

Für Quantenteilchen ergibt sich, daß die Funktionswerte z. B. der Energie als Funktion der Koordinaten q oder \dot{q} nicht kontinuierlich, sondern gerastert auftreten (s. Kap. 2). Dazu betrachten wir ein System, das zwei Zustände einnehmen kann. Der Zustand 1 wird durch die Wellenfunktion $\Psi_1(q_1)$ mit dem Eigenwert E_1 gegeben, der Zustand 2 durch die Wellenfunktion $\Psi_2(q_2)$ mit dem Eigenwert E_2 . Unter einem Eigenwert verstehen wir den Wert, den eine gegebene physikalische Größe annehmen kann. Wenn die Wahrscheinlichkeit für die Koordinaten q_1 des ersten Teils unabhängig von den Koordinaten q_2 des zweiten Teils sind, dann ist zunächst die Wahrscheinlichkeitsverteilung für das ganze System gleich dem Produkt der Wahrscheinlichkeiten für die einzelnen Teile:

$$\Psi_{12}(q_1, q_2) = \Psi_1(q_1)\Psi_2(q_2), \quad (4.4.1)$$

bei zeitlicher Konstanz auch

$$\Psi_{12}(q_1, q_2, t) = \Psi_1(q_1, t)\Psi_2(q_2, t). \quad (4.4.2)$$

Jede Linearkombination von Ψ_1 und Ψ_2

¹Es sei explizit darauf hingewiesen, daß dies nicht in Systemen gilt, bei denen magnetische Effekte involviert sind.

$$\Psi = c_1 \Psi_1 + c_2 \Psi_2 \quad (4.5.1)$$

mit c_1, c_2 Konstanten ergibt einen Zustand, in dem eine Messung entweder das Ergebnis 1 mit dem Eigenwert E_1 oder das Ergebnis 2 mit dem Eigenwert E_2 hat, allgemein

$$\Psi = \sum_n c_n \Psi_n. \quad (4.5.2)$$

Dabei sollen die Eigenfunktionen keine Singularitäten aufweisen und die Eigenschaft der *Orthonormiertheit* aufweisen, also zueinander orthogonal sein und auf Eins normiert sein. Darunter wollen wir folgende Eigenschaften verstehen:

$$\int \Psi_m^* \Psi \, dx = \sum_n c_n \int \Psi_m^* \Psi_n \, dx = \sum_n c_n \delta_{mn} = c_m. \quad (4.6)$$

Da diese Eigenschaft dem Skalarprodukt entspricht, spricht man genauso von *orthogonalen Funktionen* wie von orthogonalen Vektoren.

4.2 Zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung

Die Wellengleichung eines mechanischen Systems lautet

$$\Delta \psi = \nabla^2 \psi = \frac{1}{c^2} \ddot{\psi}; \quad (4.7)$$

sie beschreibt eine sich im Raum fortbewegende zeitliche Störung oder Auslenkung (Abb. 4.2). Setzt man für c die Wellenlänge λ und die Frequenz ν ein:

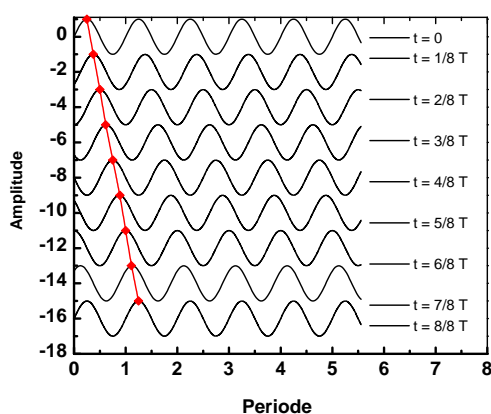


Abb. 4.2. Welle: Eine sich in Raum und Zeit nach rechts ausbreitende, periodische Störung. Die Phase ist die Differenz $\varphi = kx - \omega t$.

²Ein Spezialfall einer derartigen Entwicklung nach orthogonalen Funktionen sind die FOURIERschen Reihen.

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \vee c = \lambda\nu = \lambda \frac{E}{h}, \quad (4.8.1)$$

und für λ die DE BROGLIE-Beziehung

$$\lambda = \frac{h}{p} \Rightarrow c = \frac{\hbar\omega}{p}, \quad (4.8.2)$$

erhält man insgesamt für c mit Gln. (4.2)

$$c = \frac{\hbar\omega}{\sqrt{2m_0[\mathcal{H} - V(x, y, z)]}}. \quad (4.9)$$

Setzt man Gl. (4.9) in die allgemeine Wellengleichung ein, folgt die quantenmechanische Beziehung

$$\nabla^2 \psi = \frac{2m_0[\mathcal{H} - V(x, y, z)]}{\hbar^2 \omega^2} \ddot{\psi}. \quad (4.10)$$

Wenn es sich um eine monochromatische Welle handelt, kann man die Lösung der Gl. (4.10) mit einem nur ortsabhängigen und einem nur zeitabhängigen, mit der Frequenz ω oszillierenden Anteil suchen (FOURIERScher Ansatz):

$$\psi(x, y, z, t) = \psi(x, y, z) \cdot e^{i\omega t} = \psi(x, y, z) \cdot e^{i\frac{E}{\hbar}t}, \quad (4.11)$$

so daß man für $\ddot{\psi}$

$$\ddot{\psi} = -\omega^2 \psi(x, y, z) \cdot e^{i\omega t} = -\omega^2 \psi \quad (4.12)$$

erhält. Einsetzen von Gln. (4.11) und (4.12) in Gl. (4.10) ergibt

$$e^{i\omega t} \cdot \nabla^2 \psi = -\omega^2 \cdot e^{i\omega t} \cdot \frac{2m_0[\mathcal{H} - V(x, y, z)]}{\hbar^2 \omega^2} \psi, \quad (4.13)$$

aus der man einfach durch Eliminierung des Zeitfaktors die zeitunabhängige SCHRÖDINGER-Gleichung erhält:

$$\nabla^2 \psi + \frac{2m_0}{\hbar^2} [\mathcal{H} - V(x, y, z)] \psi = 0 \vee -\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 \psi + [V(x, y, z) - \mathcal{H}] \psi = 0. \quad (4.14)$$

Für die meisten Phänomene, etwa die Bestimmung der Eigenwerte der Energie, die zeitlich konstant sind, reicht dieser Ansatz aus. Wenn wir uns etwas Vertrautheit mit der SCHRÖDINGER-Gleichung erworben haben werden, werden wir dies im Abschn. 4.9 genauer studieren.

Beispiel 4.1 Für den Fall ebener Wellen e^{ikx} ergeben sich die Energieeigenwerte bei fehlender Ortsabhängigkeit des Potentials zu

$$E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m_0} + (V = \text{const}), \quad (4.15.1)$$

was für die Wellenlänge geschrieben werden kann als ($T = E_{\text{kin}}$):

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0(E-V)}} = \frac{h}{\sqrt{2m_0T}}. \quad (4.15.2)$$

Das bedeutet für

$$V = 0 : \lambda = \frac{h}{p}. \quad (4.16.1)$$

$$0 \leq V < E : \lambda \text{ steigt.} \quad (4.16.2)$$

$$V = E : T = 0 \Rightarrow \lambda \rightarrow \infty. \quad (4.16.3)$$

$$V > E : T \in \mathfrak{S} : \lambda \in \mathfrak{S}. \quad (4.16.4)$$

Die Wellenlänge nimmt über alle Maßen zu, wenn die kinetische Energie gegen Null geht, und sie wird imaginär im Falle $V > E$ (z. B. beim Tunneleffekt im Potentialwall, s. Kap. 5). Umgekehrt wird ein System mit einem scharfen Impuls nach (4.16.1) durch eine ebene Welle beschrieben.

Wenn dagegen das Potential ortsabhängig wird, wird es schwierig, Lösungen der SCHRÖDINGER-Gleichung zu finden. Meist ist es sinnlos, von einer Wellenlänge zu sprechen, da dafür mehrere Wellenzüge vorhanden sein müssen. Je kürzer aber die Wellenlänge, um so stärker die Krümmung der Kurve (Wellenfunktion), die durch $\nabla^2\psi$ beschrieben wird und nach Gl. (4.14) gleich der kinetischen Energie ist.

4.3 Zeitabhängige Schrödinger-Gleichung

Um zeitabhängige Phänomene zu beschreiben, reichen die Gln. (4.13/14) nicht aus; wir benötigen die *zeitabhängige SCHRÖDINGER-Gleichung*. Mit ihr werden z. B. Strahlungsübergänge beschrieben. Dazu setzen wir wieder eine ebene Materiewelle mit

$$\psi(x, y, z, t) = \psi_0 \cdot e^{\frac{i}{\hbar}(px - Et)}, \quad (4.17)$$

an und bilden zunächst die erste Zeit- und die zweite Ortsableitung:

$$\nabla^2\psi(x, y, z, t) = -\left(\frac{p}{\hbar}\right)^2 \psi(x, y, z, t) \quad (4.18.1)$$

$$\dot{\psi}(x, y, z, t) = -\frac{i}{\hbar}E\psi(x, y, z, t) \quad (4.18.2)$$

Mit dem Energiesatz $E = T + V$ erkennen wir in (4.18.1) die kinetische, in (4.18.2) die Gesamtenergie und schreiben die vollständige SCHRÖDINGER-Gleichung

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} E\psi(x, y, z, t) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 + V \right) \psi(x, y, z, t) \quad (4.19)$$

auf.³ Hängt die potentielle Energie nicht von der Zeit ab, genügt es, Lösungen für die stationäre SCHRÖDINGER-Gleichung zu finden, z. B. für die Eigenwerte der Energie. Die Wellenfunktion, die der Gl. (4.19) genügt, haben wir bereits in den Gln. (4.11/12) angesetzt:

$$\psi(x, y, z, t) = \sum_n C_n \psi(x, y, z) \cdot e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t}, \quad (4.20)$$

die, in Gl. (4.19) eingesetzt,

$$\sum_n C_n e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}} \left(E_n + \frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 - V \right) \psi_n = 0 \quad (4.21)$$

ergibt. Die monochromatische Welle ist also ein partieller Fall der Gl. (4.21), wozu in dieser Gleichung $C_{n_0} = 1$ und alle anderen Null gesetzt werden müssen.

4.3.1 Zeitumkehr

Wir hatten in Gl. (4.3) gesehen, daß in einem konservativen mechanischen System die HAMILTON-Funktion zeitinvariant ist. Mit der Definition der vollständigen SCHRÖDINGER-Gleichung in Gl. (4.19) können wir das auch für Systeme der Quantenmechanik fordern, wenn die zur Gl. (4.19) konjugiert-komplex ist. Zeigen wir das für eine ebene Welle mit einem Phasenfaktor von $kx - \omega t = \frac{1}{\hbar}(px - Et)$, dann ist

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} \exp \left[\frac{i}{\hbar}(px - Et) \right] = E, \quad (4.22.1)$$

und der konjugiert-komplexe Phasenfaktor mit gleichzeitiger Substitution von t durch $-t$ $kx + \omega t = \frac{1}{\hbar}(px + Et)$, was mit $-i$ versehen, dasselbe Ergebnis, nämlich

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} \exp \left[\frac{-i}{\hbar}(px + Et) \right] = E, \quad (4.22.2)$$

liefert.

4.4 Operatoren

Der Energieoperator [Gl. (4.18)] heißt deswegen so, weil er, auf irgendeine (Wellen-) Funktion angewendet, als Erwartungswerte die Eigenwerte der Energie ergibt. Er ist ein *linearer Differentialoperator*, und zwar nach der Zeit, genauso, wie der Impulsoperator ein linearer Differentialoperator nach den Koordinaten ist, der also in erster Ordnung für ψ' ist, genauso, wie die MAXWELL-Gleichungen linear in Raum und Zeit sind. Er heißt deswegen so, weil seine Eigenwerte für die freie Bewegung mit denen des klassischen Impulses zusammenfallen:

³Für die Formulierung dieser Funktion erhielt SCHRÖDINGER 1933 den Nobelpreis.

$$\mathbf{p} \longrightarrow \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial(x, y, z)} \mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k} \longrightarrow \frac{\hbar}{i} \nabla. \quad (4.23.1)$$

Der (formale) Übergang von der klassischen Theorie zur Quantenmechanik besteht also darin, daß man in dem klassischen Ausdruck des Erhaltungssatzes der Energie

$$E - (T + V) = 0 \vee E = \frac{p^2}{2m} + V \quad (4.23.2)$$

anstelle der Energie E und des Impulses \mathbf{p} die entsprechenden Operatoren einsetzt und diese auf die Wellenfunktion anwendet. Damit wird schließlich unter Definition des HAMILTON-Operators

$$\mathbf{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 + V(r) \quad (4.24)$$

$$(E - \mathbf{H})\psi(t) = 0, \quad (4.25)$$

was sich für den Fall der stationären SCHRÖDINGER-Gleichung zu

$$(E_n - \mathbf{H})\psi_n = 0 \quad (4.26.1)$$

oder

$$E_n \psi_n = \mathbf{H} \psi_n \quad (4.26.2)$$

vereinfacht. Für den stationären Fall ist der Erwartungswert des HAMILTON-Operators gleich dem Eigenwert der Energie, genau wie im klassischen stationären Fall die HAMILTON-Funktion gleich der Energie des Teilchens ist. Im allgemeinen schreibt man für Operatoren wie für Matrizen und Tensoren fette, senkrechte Buchstaben (im Unterschied zu Vektoren, die fett und kursiv geschrieben werden).

Es gibt zwei wesentliche Unterschiede zur klassischen Mechanik:

- Gln. (4.26) liefern zwar ein Ergebnis für die Gesamtenergie, aber nicht für die beiden Beiträge separat. Die kinetische Energie ist im cartesischen Koordinatensystem eine Funktion der Impulse, die potentielle eine Energie der Koordinaten. Aber es gibt keine Zustände quantenmechanischer Gesamtheiten, die gleichzeitig scharf für Ort und Impuls definiert sind. Daher kann man die Gesamtenergie nicht dadurch bestimmen, indem man die potentielle und die kinetische Energie separat mißt.
- Weiter tritt in der zeitabhängigen SCHRÖDINGER-Gleichung eine imaginäre Größe vor die erste Zeitableitung. In der klassischen Mechanik bezeichnen Differentialgleichungen erster Ordnung und ersten Grades keine periodischen Lösungen; durch sie werden vielmehr irreversible Prozesse beschrieben wie z. B. die Diffusion, Dissipation von Energie durch Reibung etc. Für diese Prozesse gilt die Invarianz der Gleichungen gegenüber der Zeit nicht. Wegen des imaginären Koeffizienten von $\dot{\psi}$ kann die SCHRÖDINGER-Gleichung als DGL 1. Ordnung und

1. Grades auch periodische Lösungen in der Zeit besitzen. Mathematisch wird das dadurch erreicht, daß die konjugiert-komplexe Funktion ψ^* das Gegenstück zur Urfunction ψ darstellt. Zeigen wir das an der Gl.(4.19):

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} E\psi(x, y, z, t) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 + V \right) \psi(x, y, z, t). \quad (4.19)$$

Für $t \rightarrow -t$ erhalten wir bei der Differentiation nach der Zeit ein zusätzliches Minuszeichen, was wir dadurch berücksichtigen, daß wir schreiben

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} E\psi(x, y, z, -t) = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} E\psi^*(x, y, z, t). \quad (4.27.1)$$

Auf der rechten Seite spielt das keine Rolle, da hier die zweite Ableitung nach den Ortskoordinaten gebildet wird, die natürlich invariant gegen die Zeit ist:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 + V \right) \psi(x, y, z, t) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 + V \right) \psi^*(x, y, z, -t), \quad (4.27.2)$$

Damit ist also

$$\psi(x, y, z, t) = \psi^*(x, y, z, -t). \quad (4.27.3)$$

An diesem speziellen Fall der Energie eines Systems haben wir das quantenmechanische Verfahren exemplifiziert, um einen Erwartungswert zu bestimmen, der eine observable Größe darstellt. Dieser Erwartungswert kann nun scharf sein (in der Sprache der Quantenmechanik *diskret*) oder einen Mittelwert darstellen. Erinnern wir uns daran, daß wir im Kap. 2 beim YOUNG'schen Doppelspaltversuch die Intensität der Elektronenwelle als proportional der Wahrscheinlichkeitsdichte, mit der das Elektron auf dem Schirm auftritt, identifiziert hatten. Ein diskreter Eigenwert bedeutet, daß bei jeder Messung derselbe Wert erhalten wird.

Wenn ein Operator \mathbf{L} nur einen Eigenwert λ und eine Eigenfunktion ψ besitzt, dann wird dieser dem Mittelwert gleich sein und wird nach Gl. (4.28.1) bestimmt:

$$\mathbf{L}\psi = \lambda\psi \Rightarrow \langle L \rangle = \int \psi^* \mathbf{L}\psi \, d^3x; \quad (4.28.1)$$

woraus folgt, daß

$$\langle L \rangle = \lambda \int \psi^* \psi \, d^3x = \lambda. \quad (4.28.2)$$

$\psi^*\psi$ übernimmt also die Rolle der (normierten) Verteilungsfunktion. Wenn der Operator \mathbf{L} mehrere Eigenwerte $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n$ besitzt, die zu den Funktionen $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$ gehören, wie dies für das Spektrum von Eigenwerten für die Energie typisch ist, können wir mit dem allgemeinen Ansatz

$$\psi = \sum_m c_m \psi_m \quad (4.29)$$

für den Mittelwert des Operators \mathbf{L} finden, daß

$$\langle L \rangle = \sum_m c_m^2 \lambda_m. \quad (4.30)$$

c_m^2 ist dabei die Wahrscheinlichkeit, mit der ein Quantenzustand m besetzt werden kann. Sind alle c_m , mit Ausnahme von c_{m_0} , gleich Null, ist $\langle L \rangle = \lambda_{m_0}$, und der Mittelwert stimmt mit dem Eigenwert überein. Sind dagegen mehrere Koeffizienten c_m verschieden von Null, ergibt sich aus den Experimenten entweder der eine oder der andere Wert, und zwar mit der Wahrscheinlichkeit c_m^2 .

Das typische Verfahren ist also folgendermaßen:

- Aufstellen der SCHRÖDINGER-Gleichung

$$E\psi_n = \mathbf{H}\psi_n \quad (4.31)$$

- Multiplikation von links mit der konjugiert-komplexen Wellenfunktion und Integration des Produkts:

$$\int \psi_n^* E_n \psi_n \, dx = \int \psi_n^* \mathbf{H} \psi_n \, dx. \quad (4.32)$$

- Da E_n ein Zahlenwert ist, kann man ihn vor das Integral ziehen und die Energie isolieren:

$$E_n = \frac{\int \psi_n^* \mathbf{H} \psi_n \, dx}{\int \psi_n^* \psi_n \, dx}. \quad (4.33)$$

- Sind die Funktionen ψ_n orthonormiert, ist der Nenner Eins, und wir erhalten als Bestimmungsgleichung:

$$E_n = \int \psi_n^* \mathbf{H} \psi_n \, dx. \quad (4.34)$$

Es soll hier noch darauf hingewiesen werden, daß die Begriffe *Eigenzustand*, *Eigenfunktion* und *Eigenvektor* in der Quantenmechanik oft synonym verwendet werden. Während in der SCHRÖDINGERSchen Darstellung meist die Bezeichnung *Eigenfunktion* üblich ist, verwendet man in der abstrakten Darstellung von DIRAC den Begriff *Eigenzustand*. Der *Eigenvektor* hat schließlich seinen Charme in der Matrizenmechanik, in der ein Operator als Matrix einen Eigenvektor dreht und man eine Diagonalmatrix erhält, deren Elemente die Eigenwerte des Eigenzustandes darstellen.⁴

⁴s. Kap. 4 der *Advanced Topics*.

4.5 Elektron im Kasten

4.5.1 Stationäre Wellen

Die Wellengleichung für eine vorlaufende $\psi_1 = \psi_{1,0} \sin(kx - \omega t)$ und eine rücklaufende Welle $\psi_2 = \psi_{2,0} \sin(kx + \omega t)$ ist bei gleicher Amplitude ψ_0 :⁵

$$\psi = \psi_0 [\sin(kx - \omega t) + \sin(kx + \omega t)], \quad (4.35.1)$$

was mit den trigonometrischen Additionstheoremen $\sin \alpha + \sin \beta = 2 \sin \frac{\alpha+\beta}{2} \cos \frac{\alpha-\beta}{2}$

$$\psi = 2\psi_0 \cos(\omega t) \sin(kx) = 2\psi_0 \sin\left(2\pi \frac{x}{\lambda}\right) \cos\left(2\pi \frac{c}{\lambda}\right) \quad (4.35.2)$$

ergibt, die Gleichung einer Sinusschwingung, deren Amplitude $2\psi_0 \cos\left(2\pi \frac{x}{\lambda}\right)$ sich längs der x -Richtung periodisch ändert. Dort, wo t ein ganzes Vielfaches der halben Schwingungsdauer ist, ist $x = n\lambda/2$, verschwindet ψ ; an Stellen, an denen die Amplitude ihren Maximalwert $2\psi_0$ erreicht, liegen die Schwingungsbäuche. Eine an ihren Enden eingespannte Saite kann nur so schwingen, daß an den Enden Schwingungsknoten sind (Abb. 4.3). Der Abstand zweier Knoten ist $1/2\lambda$. Die Wellenlängen λ_n der auf einer Saite der Länge L möglichen Schwingungen ergeben sich aus

$$L = n \frac{\lambda}{2} \Rightarrow \lambda_n = \frac{2L}{n}, \quad (4.36)$$

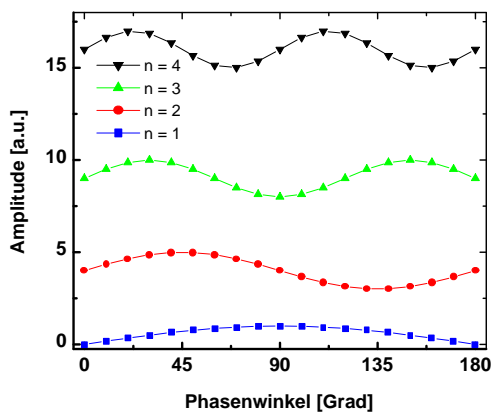


Abb. 4.3. Eine an beiden Enden eingespannte Saite schwingt so, daß an beiden Enden Schwingungsknoten auftreten.

damit die Eigenfunktionen selbst zu⁶

⁵Damit die Phase ϕ konstant bleibt, muß bei wachsendem t x abnehmen; die Welle läuft dann nach links, zu negativen x -Werten. Wenn x dagegen zunimmt, die Welle also nach rechts läuft, muß t abnehmen. Für $t = 0$ ergibt sich für die Phase $\varphi = kx$.

⁶Genau genommen muß die Amplitude $\psi_{0,n}$ noch derart normiert werden, daß

$$\psi_n = \psi_{0,n} \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda_n}x - \omega t\right) = \psi_{0,n} \sin\left(\frac{n\pi}{L}x - \omega t\right). \quad (4.37)$$

4.5.2 Energie-Eigenwerte: Semiklassischer Ansatz

Setzt man die DE BROGLIE-Beziehung für λ ein:

$$p_n = \frac{n\hbar}{2L} \cdot 2\pi = \frac{nh}{2L}. \quad (4.38)$$

Mit $T = \frac{p^2}{2m}$ erhält man für die kinetische Energie eines Elektrons bei verschwindender potentieller Energie ($V(x) = 0 \Rightarrow E = T$):

$$E_n = \frac{1}{2m} \frac{n^2 h^2}{4L^2} = \frac{h^2}{8mL^2} n^2. \quad (4.39)$$

Dies sind die *Eigenwerte der Energie eines Elektrons im Potentialtopf mit unendlich hohen Wänden*. Die Energie nimmt quadratisch mit n zu und damit auch der Abstand zwischen den Zuständen.

4.5.3 Energie-Eigenwerte: Quantenmechanischer Ansatz

Es handelt sich um ein Eigenwertproblem, bei dem der Eigenwert der Energie dadurch ermittelt wird, daß der HAMILTON-Operator auf die Wellenfunktion (4.37) nach den Gln. (4.31 – 4.34) angewendet wird (eindimensionaler, stationärer Fall):

$$\mathbf{H}\psi_n = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \sin\left[\left(\frac{n\pi}{L}\right)x\right] + V \sin\left[\left(\frac{n\pi}{L}\right)x\right]. \quad (4.40.1)$$

$$\mathbf{H}\psi_n = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n\pi}{L}\right)^2 (-\psi_n) + V\psi_n. \quad (4.40.2)$$

$$\mathbf{H}\psi_n = E_n\psi_n = \left(\frac{h^2}{8mL^2}n^2 + V\right)\psi_n. \quad (4.40.3)$$

Wir müssen nun mit der konjugiert-komplexen Wellenfunktion von links multiplizieren und das Produkt integrieren, allgemein:

$$E_n = \frac{\int \psi_n^* \mathbf{H}\psi_n dx}{\int \psi_n^* \psi_n dx} \quad (4.40.4)$$

Im vorliegenden Fall ist die Wellenfunktion die Sinusfunktion, und die Integrale des Quadratsinus treten im Zähler und Nenner gleich auf, da wir die Innenableitung als Konstante vor das Integralzeichen ziehen dürfen. Damit wird

$$\int_0^L \psi_n^2 dx = 1.$$

Damit ergibt sich als Wert für ψ_0 : $\sqrt{\frac{2}{L}}$.

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n\pi}{L} \right)^2 \frac{\int \psi_n^* \psi_n dx}{\int \psi_n^* \psi_n dx}; \quad (4.40.5)$$

da das Integral für eine orthonormierte Funktion Eins, damit also verschieden von Null, ist, dürfen wir kürzen und identifizieren die Eigenwerte als identisch mit denen nach Gl. (4.39) erhaltenen Werten, denn V wird für den Quantentopf Null und für die den Topf begrenzenden Wände unendlich hoch.

4.6 Störungsrechnung

Wir stören unser System, z. B. durch die Einwirkung eines dipolaren Wechselfeldes, bei dem die Stärke des oszillierenden elektrischen Feldes sicher klein gegenüber den elektrischen Feldern sind, wie sie in Atomen oder Molekülen herrschen. Das übliche Verfahren ist, die Eigenfunktionen des ungestörten Systems als Basis zur Bestimmung der Eigenfunktionen des gestörten Systems zu verwenden. Normalerweise müssen die Eigenfunktionen der gebundenen und ungebundenen (Grund- und angeregter) Zustände berücksichtigt werden. Ist die Gleichung für den Grundzustand (nichtentarteter Fall)

$$\mathbf{H}^0 \psi^0 = E^0 \psi^0 \quad (4.41)$$

und die des gestörten Zustandes

$$\mathbf{H} \Psi = E \Psi \quad (4.42)$$

mit

$$\Psi = \psi^0 + \psi' + \psi'' + \dots, c = c^0 + c' + c'' + \dots, E = E^0 + E' + E'' + \dots \quad (4.43)$$

Wir entwickeln die Funktion Ψ nun nach den Funktionen ψ_n^0 :

$$\Psi = \sum_n c_n \psi_n^0. \quad (4.44)$$

Ist nach Voraussetzung die Störung klein, wird der HAMILTON-Operator aufgespalten in den für das ungestörte System und einen Störungsterm, d. h. der neue Eigenwert des Systems ist $E = E^0 + E'$ und der neue HAMILTON-Operator ist

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}^0 + \mathbf{H}'. \quad (4.45)$$

und wir erhalten

$$(\mathbf{H}^0 + \mathbf{H}') \Psi = E \Psi \quad (4.46.1)$$

bzw. mit Gl. (4.44)

$$\sum_n c_n (\mathbf{H}^0 + \mathbf{H}') \psi_n^0 = \sum_n c_n E \psi_n^0. \quad (4.46.2)$$

Bilden wir jetzt zur Bestimmung der Eigenwerte nach der Gleichung

$$E_i = \int \psi_i^* \mathbf{H} \psi_i \, d^3x \quad (4.47)$$

- von links das Produkt mit der konjugiert-komplexen Wellenfunktion ψ_m^{0*} ,
- das Volumenintegral und beachten die
- Orthonormalitätsbedingung,

bekommen wir als Lösung

$$\sum_n c_n H_{mn} = c_m E. \quad (4.48)$$

- Linke Seite: Das Matrixelement H_{mn} ist

$$H_{mn} = \int \psi_m^{0*} (\mathbf{H}^0 + \mathbf{H}') \psi_n^0 \, dx, \quad (4.49.1)$$

aufgelöst

$$H_{mn} = \int \psi_m^{0*} \mathbf{H}^0 \psi_n^0 \, dx + \int \psi_m^{0*} \mathbf{H}' \psi_n^0 \, dx = E_n^0 \delta_{mn} + H'_{mn}, \quad (4.49.2)$$

wobei

$$H'_{mn} = \int \psi_m^{0*} \mathbf{H}' \psi_n^0 \, dx \quad (4.49.3)$$

das Matrixelement der Störungsenergie ist.

- Rechte Seite: Alle Matrixelemente sind Null außer $n = m$:

$$E \sum_n \int c_n \psi_m^{0*} \psi_n^0 \, dx = E c_n \delta_{mn} = E c_m. \quad (4.49.4)$$

Damit ergibt sich

$$\sum_n c_n H_{mn} = \sum_n (E_n^0 \delta_{mn} + H'_{mn}) c_n = c_m E \quad (4.49.5)$$

oder, erneut leicht umgeschrieben:

$$\sum_n E_n^0 \delta_{mn} c_n = E_m^0 c_m, \quad (4.49.6)$$

$$\sum_n H'_{mn} c_n = \sum_{n \neq m} H'_{mn} c_n + H'_{mm} c_m : \quad (4.49.7)$$

wir ziehen also den Spezialfall $n = m$ aus der Summe heraus,

$$(E_m^0 + H'_{mm} - E) c_m + \sum_{n \neq m} H'_{mn} c_n = 0, \quad (4.49.8)$$

wobei der Laufindex so zu verstehen ist, daß n bei festgehaltenem m alle ungestörten Eigenfunktionen durchläuft. Dieser Störoperator soll klein sein, und wir entwickeln ihn in Potenzen von λ , einem Parameter, mit dem wir die Störung variabel gestalten können; für $\lambda = 0$ beobachten wir keine Störung, und \mathbf{H}' geht in \mathbf{H}^0 über.

$$\mathbf{H}' = \lambda \mathbf{h}, \quad (4.50)$$

mit

$$c_m = c_m^0 + \lambda^1 c'_m + \lambda^2 c''_m, \quad (4.51.1)$$

$$E = E^0 + \left(\frac{\partial E}{\partial \lambda} \right) \lambda^1 + \frac{1}{2!} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \lambda^2} \right) \lambda^2 \vee E = \lambda^0 E^0 + \lambda^1 E' + \lambda^2 E'', \quad (4.51.2)$$

so daß wir erhalten

$$(E_m^0 + \lambda h_{mm} - E) c_m + \lambda \sum_{n \neq m} h_{mn} c_n = 0. \quad (4.52)$$

Setzen wir in die Gl. (4.52) die Gln. (4.51.1/2) ein, also

$$\begin{aligned} & [E_m^0 + \lambda h_{mm} - (\lambda^0 E^0 + \lambda^1 E' + \lambda^2 E'')] (\lambda^0 c_m^0 + \lambda^1 c'_m + \lambda^2 c''_m) + \\ & + \lambda \sum_{n \neq m} h_{mn} (\lambda^0 c_n^0 + \lambda^1 c'_n + \lambda^2 c''_n) = 0 \end{aligned} \quad (4.53)$$

und gruppieren nach gleichen Potenzen in λ , ergibt sich

$$\begin{aligned} & \lambda^0 [c_m^0 (E_m^0 - E^0)] + \lambda^1 \left[(h_{mm} - E') c_m^0 + (E_m^0 - E^0) c'_m + \sum_{n \neq m} h_{mn} c_n^0 \right] + \\ & + \lambda^2 \left[-E'' c_m^0 + (h_{mm} - E') c'_m + (E_m^0 - E^0) c''_m + \sum_{n \neq m} h_{mn} c'_n \right] + \dots = 0. \end{aligned} \quad (4.54)$$

Je nachdem, ob λ^0 oder λ^1 oder λ^2 berücksichtigt wird, spricht man von der nullten, ersten und zweiten Näherung, und die Methode wird als sukzessive Approximation bezeichnet.

4.6.1 Nullte Näherung

Für $\lambda = 0$ bekommen wir aus Gl. (4.52)

$$(E_m^0 - E)c_m^0 = 0, m = 1, 2, 3, \dots, k \quad (4.55.1)$$

woraus

$$E = E_m^0 \wedge c_m^0 = 1 \quad (4.55.2)$$

folgt. Das ist die Gleichung für das ungestörte System.

4.6.2 Erste Näherung

Wir untersuchen nun die Änderung der Energie E_k^0 des Zustands k unter dem Einfluß der Störung $\lambda \mathbf{h}$. Mit der Gl. (4.55.2) ist also für $m = k$

$$E^0 = E_k^0 \wedge c_m^0 = \delta_{km} : \quad (4.56.1)$$

alle c_m^0 sind Null mit Ausnahme von c_k^0 , das Eins ist. Dies wird in Gl. (4.54) eingesetzt und ergibt

$$\lambda \left[(h_{mm} - E')\delta_{km} + (E_m^0 - E_k^0)c'_m + \sum_{n \neq m} h_{mn}\delta_{kn} \right] = 0, \quad (4.56.2)$$

wobei wir wieder n bei festgehaltenem m laufen lassen, aber schließlich die Lösung mit $m = k$ auswählen. Für diese Kombination wird aber der zweite Summand Null, und das KRONECKER-Delta in der Summe wird ebenfalls Null, denn wenn $m = k$ wird, aber die Summe dann gerade das Glied mit $m = n$ auslassen soll, sonst würde dieses ja doppelt gezählt [Gl. (4.49.7)], wird $\delta_{mn} = \delta_{kn} = 0$.

Also ist

$$E' = h_{kk}, \quad (4.57)$$

die Diagonalelemente der Störmatrix; **diese zusätzliche Energie E' des Systems ist gleich dem Mittelwert der Störungsenergie E'** über die Definition des Mittelwerts [s. a. Gl. (4.27)]

$$\langle E'_k \rangle = \int \psi_k^* \mathbf{h} \psi_k \, dx; \quad (4.58.1)$$

dieses Integral schreiben wir auch als

$$\langle E'_k \rangle = \langle k^* | \mathbf{h} | k \rangle. \quad (4.58.2)$$

Nun suchen wir noch für $k = m$ die Korrekturen der Amplitudenkoeffizienten. Die finden wir aus der Gl. (4.56.2) mit den Laufindizes $m \neq k$, weil wir wissen wollen, wie der Einfluß der Eigenfunktion ψ_k auf die Eigenfunktion ψ_m ist:

$$(E_m^0 - E_k^0)c'_m + \sum_{n \neq m} (h_{mn}\delta_{kn} = h_{mk}) = 0 : \quad (4.59)$$

für $n = k \neq m = 1$, für $n \neq k = 0$. Für den Einfluß des k ten Niveaus auf das m te Niveau ist

$$c'_m = \frac{h_{mk}}{E_k^0 - E_m^0}, m \neq k. \quad (4.60)$$

Die Orthogonalitätsbedingung verhindert eine Singularität für $m = k$, für die der Nenner verschwindet.

4.6.3 Zweite Näherung

Dazu setzen wir in die Gl. (4.54) für $k = m$ die Lösungen für die Energie und die Amplitudenkoeffizienten der ersten Näherung für $m \neq k$ ein:

$$\lambda^2 \left[-E'' \delta_{mk} + (h_{mm} - h_{kk}) \frac{h_{mk}}{E_k^0 - E_m^0} + (E_m^0 - E_k^0)c''_m + \sum_{n \neq k} h_{mn} \frac{h_{nk}}{E_k^0 - E_n^0} \right] = 0. \quad (4.61)$$

Und für $m = k$ ergibt sich für die Energie des Zustands k mit der Störung in zweiter Ordnung, da der zweite und der dritte Summand verschwinden:

$$E'' = \sum_{n \neq k} \frac{h_{kn} h_{nk}}{E_k^0 - E_n^0}. \quad (4.62.1)$$

oder

$$E'' = \sum_{n \neq k} \frac{\langle k^{0,*} | \mathbf{h} | n^0 \rangle \langle n^{0,*} | \mathbf{h} | k^0 \rangle}{E_k^0 - E_n^0}. \quad (4.62.2)$$

Aus dieser Gleichung ist offensichtlich, daß auch noch die Energie-Korrektur 2. Ordnung Energiedifferenzen ungestörter Eigenwerte enthält. Daher haben insbesondere die Zustände, deren Energie-Eigenwerte sehr dicht beieinander liegen, den stärksten Einfluß auf die Wellenfunktion! Wechselwirkungen mit Zuständen, deren Eigenwerte der Energie höher liegen als der in Betrachtung stehende, erniedrigen dessen Energie und umgekehrt. Insbesondere ist die Korrektur zweiter Ordnung zum Grundzustand E_k^0 immer negativ, da für alle anderen Zustände gilt, daß $E_k^0 < E_n^0$.

Weiter ist Voraussetzung der Kleinheit des Operators $\mathbf{H}' = \lambda \mathbf{h}$ gegenüber \mathbf{H}^0 , daß auch

$$\left| \frac{\lambda h_{mk}}{E_m^0 - E_k^0} \right| \ll 1. \quad (4.63)$$

4.7 Wechselwirkung mit Strahlung

Wir wollen das bisher Gelernte nun anwenden, um die Anregung in optische Niveaus von Elektronen in Atomen, aber auch von Molekülen zu Schwingungen, zu verstehen. Schreiben wir Gl. (4.19) um nach

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi(t)}{\partial t} = \left(V(x) \psi(t) - \frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 \psi(t) \right), \quad (4.64)$$

was unter Benutzung des HAMILTON-Operators gleich

$$\mathbf{H} \psi(t) = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi(t)}{\partial t} \quad (4.65)$$

ist. Existieren zwei Zustände, z. B. ein Grundzustand mit der Wellenfunktion l und der Energie ε_l und ein angeregter mit der Wellenfunktion m und der Energie ε_m , wobei

$$\Psi_l = \psi_l e^{-i\varepsilon_l t / \hbar} \quad (4.66.1)$$

$$\Psi_m = \psi_m e^{-i\varepsilon_m t / \hbar}. \quad (4.66.2)$$

Da die beiden Wellenfunktionen orthogonal und normiert (= orthonormiert) sind, sind für die beiden stationären Zustände die Mischungskoeffizienten a_{ik} entweder Null oder Eins:

$$\Psi = \sum_i a_{ik} \delta_{ik} \Psi_i, \quad (4.67)$$

wobei die δ_{ik} die KRONECKER-Deltas sind. Der stabile Ausgangszustand zur Zeit $t = 0$ wird durch $l = 1, m = 0$, der angeregte Zustand zur Zeit $t = t$ durch $l = 0, m = 1$ beschrieben, und die Gl. (4.65) sieht für $t = 0$ demnach folgendermaßen aus:

$$\mathbf{H}^0 [(a_l = 1) \Psi_l(t) + (a_m = 0) \Psi_m(t)] = -\frac{\hbar}{i} \left((a_l = 1) \frac{\partial \Psi_l(t)}{\partial t} + (a_m = 0) \frac{\partial \Psi_m(t)}{\partial t} \right). \quad (4.68)$$

Für dipolare Strahlungsübergänge allerdings sind diese Koeffizienten Zeitfunktionen. Die Eigenwerte werden mit dem Ansatz (4.67) einer Linearkombination der beiden (ungestörten) Wellenfunktionen mit zeitabhängigen Koeffizienten berechnet:

$$(\mathbf{H}^0 + \mathbf{H}') (a_l \Psi_l + a_m \Psi_m) = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} (a_l \Psi_l + a_m \Psi_m) \Rightarrow \quad (4.69.1)$$

$$a_l \mathbf{H}^0 \Psi_l + a_m \mathbf{H}^0 \Psi_m + a_l \mathbf{H}' \Psi_l + a_m \mathbf{H}' \Psi_m = -\frac{\hbar}{i} \left(\Psi_l \frac{\partial a_l}{\partial t} + \Psi_m \frac{\partial a_m}{\partial t} + a_l \frac{\partial \Psi_l}{\partial t} + a_m \frac{\partial \Psi_m}{\partial t} \right). \quad (4.69.2)$$

Die ersten beiden und die letzten beiden Terme verschwinden, da sie die ungestörten Wellenfunktionen darstellen [s. Gln. (4.65 + 4.68)]:

$$a_l \mathbf{H}' \Psi_l + a_m \mathbf{H}' \Psi_m = -\frac{\hbar}{i} \left(\Psi_l \frac{\partial a_l}{\partial t} + \Psi_m \frac{\partial a_m}{\partial t} \right). \quad (4.70)$$

Wir interessieren uns im folgenden für den Gewichtskoeffizienten a_m , die Diskussion für a_l läuft gleich ab. Nach dem zeitabhängigen Koeffizienten a_m kann durch Multiplikation mit der konjugiert-komplexen Wellenfunktion $\Psi_m^*(t)$ und anschließende Integration aufgelöst werden,⁷ so daß

$$\frac{-\hbar}{i} \frac{\partial a_m}{\partial t} = a_l \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_m^* \mathbf{H}' \Psi_l dx + a_m \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_m^* \mathbf{H}' \Psi_m dx \quad (4.71)$$

übrig bleiben. Mit den Anfangsbedingungen $a_l = 1$ und $a_m = 0$ bleibt bei Einsetzen der Gln. (4.66), also Separation in den zeit- und ortsabhängigen Anteil, verschwindet der zweite Summand auf der rechten Seite ($a_l = 1$):

$$\frac{\partial a_m}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} e^{-i/\hbar(\varepsilon_m - \varepsilon_l)t} \int_{-\infty}^{\infty} \psi_m^* \mathbf{H}' \psi_l dx. \quad (4.72)$$

Mit dieser Gleichung können wir die Ratenkoeffizienten bestimmen, mit denen das System von einem stabilen Zustand l in den anderen stabilen Zustand m unter dem Einfluß eines Störfeldes übergeht. Als Störfeldoperator \mathbf{H}' dient natürlich ein elektromagnetisches Wechselfeld

$$E_x(t) = 2 E_x^0 \cos \omega t = E_x^0 (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}). \quad (4.73)$$

Dieses Wechselfeld kann nun z. B. mit dem Dipolmoment des Moleküls in Wechselwirkung treten, d. h. unser Störoperator ist

$$\mathbf{H}' = E_x \mu_x = E_x^0 (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) \mu_x, \quad (4.74)$$

was, in Gl. (4.72) eingesetzt, ergibt

$$\frac{\partial a_m}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} E_x^0 \int_{-\infty}^{\infty} \psi_m^* \mu_x \psi_l (e^{-i/\hbar(\varepsilon_m - \varepsilon_l + \hbar\omega)t} + e^{-i/\hbar(\varepsilon_m - \varepsilon_l - \hbar\omega)t}) dx, \quad (4.75)$$

wobei das Integral über die Ortskoordinate (bzw. das dreidimensionale Volumenelement d^3x) als *Matrixelement*

$$\langle m | \mu_x | l \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_m^* \mu_x \psi_l dx \quad (4.76)$$

⁷Die Integrale auf der rechten Seite sind entweder 0 oder 1:

$$\int \Psi_m^* \Psi_m dx = 1;$$

$$\int \Psi_m^* \Psi_l dx = 0.$$

bezeichnet wird. So erhalten wir schließlich für die Ratenkoeffizienten selbst⁸

$$a_m(t) = \langle m | \mu_x | l \rangle E_x^0 \left(\frac{1 - e^{-i/\hbar(\varepsilon_m - \varepsilon_l + \hbar\omega)t}}{\varepsilon_m - \varepsilon_l + \hbar\omega} + \frac{1 - e^{-i/\hbar(\varepsilon_m - \varepsilon_l - \hbar\omega)t}}{\varepsilon_m - \varepsilon_l - \hbar\omega} \right). \quad (4.77)$$

In beiden Fällen finden Übergänge von l nach m statt. Wenn $\varepsilon_m < \varepsilon_l$, dann wird der Nenner Null für $\varepsilon_l = \varepsilon_m + \hbar\omega$ (erster Term), und es findet eine Emission statt. Wenn dagegen $\varepsilon_m > \varepsilon_l$, wird $\varepsilon_l = \varepsilon_m - \hbar\omega$, und wir können den zweiten Term mit einer Absorption identifizieren, für die der Nenner bei $\varepsilon_m = \varepsilon_l + \hbar\omega$ verschwindet. Folglich wird der erste Term groß für Emission, der zweite für Absorption. Damit ergibt sich für das Integral wegen Orthonormalität

$$\langle \psi^* | \psi \rangle = a_l^* a_l + a_m^* a_m, \quad (4.78)$$

was ausgeführt ergibt (hier gezeigt für die Absorption)

$$a_m^* a_m = \langle m | \mu_x | l \rangle^2 (E_x^0)^2 \left(\frac{2 - e^{i/\hbar(\varepsilon_m - \varepsilon_l - \hbar\omega)t} - e^{-i/\hbar(\varepsilon_m - \varepsilon_l - \hbar\omega)t}}{(\varepsilon_m - \varepsilon_l - \hbar\omega)^2} \right). \quad (4.79)$$

Schreiben wir für den Zähler im Bruch statt

$$2 - e^{i/\hbar(\varepsilon_m - \varepsilon_l - \hbar\omega)t} - e^{-i/\hbar(\varepsilon_m - \varepsilon_l - \hbar\omega)t} \quad (4.80.1)$$

$$2 - e^{2i/\hbar(\varepsilon_m - \varepsilon_l - \hbar\omega)t/2} - e^{-2i/\hbar(\varepsilon_m - \varepsilon_l - \hbar\omega)t/2}, \quad (4.80.2)$$

erkennen wir das Quadrat der sin-Funktion:

$$\sin^2 x = \left(\frac{e^{ix} - e^{-ix}}{2i} \right)^2. \quad (4.80.3)$$

mit

$$x = \frac{1}{2\hbar} (\varepsilon_m - \varepsilon_l - \hbar\omega) t, \quad (4.80.4)$$

somit also

$$-4 \sin^2 x \quad (4.81)$$

und damit für das Produkt $a_m^* a_m$

$$|a_m^* a_m| = 4 \langle m | \mu_x | l \rangle^2 (E_x^0)^2 \frac{\sin^2 x}{\left(\frac{2\hbar x}{t}\right)^2}, \quad (4.82)$$

8

$$-\int_0^t e^{iat} dt = -\frac{1}{ia} e^{iat} \Big|_0^t = \frac{1}{ia} (1 - e^{iat}).$$

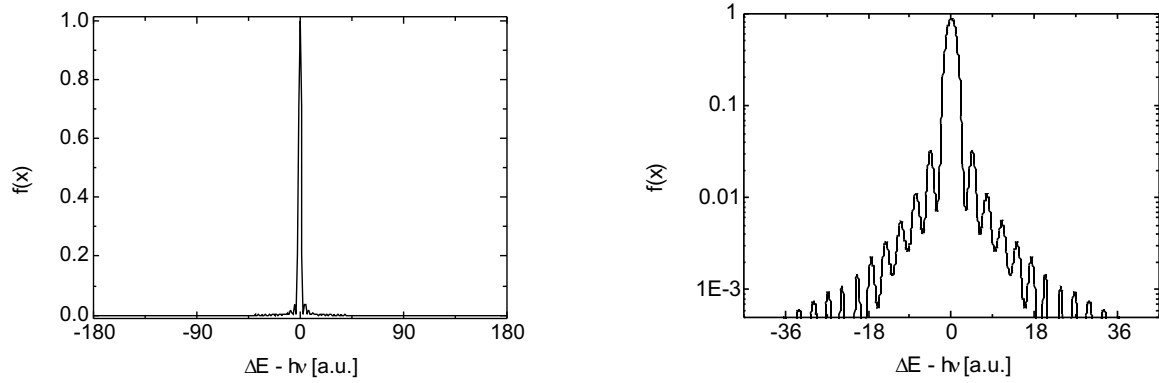


Abb. 4.4. Kurvenverlauf von $x \rightarrow \frac{\sin^2 x}{x^2} \vee \left(\frac{\sin x}{x}\right)^2$, bei $x = 0$ geht der Quotient gegen Eins.

oder

$$|a_m^* a_m| = \frac{1}{\hbar^2} < m | \mu_x | l >^2 (E_x^0)^2 t^2 \frac{\sin^2 x}{x^2} \quad (4.83)$$

womit wir die Zeitabhängigkeit der Gewichtskoeffizienten für eine Frequenz bestimmt haben. Das muß jetzt noch über alle Frequenzen integriert werden, wobei der Einfluß der Resonanzfrequenz durch (4.80.4) klar dominiert. Der Verlauf der Kurve $x \rightarrow \sin^2 x/x^2$, des Quadrats des Integralsinus sinc, kann der Abb. 4.4 entnommen werden, eine Kurve, die für hinreichend große Zeitintervalle der δ -Funktion nahekommt [?, ?], und das Integral von $\frac{\sin x}{x}$ über alle Frequenzen selbst ist π :

$$|a_m^* a_m| = \frac{\pi^2}{\hbar^2} < m | \mu_x | l >^2 (E_x^0)^2 t^2 \quad (4.83)$$

und kann direkt mit den Termen aus Kapitel 1 verglichen werden, nach denen die Energiedichte eines Strahlungsfeldes gegeben ist durch die Gln. (1.3) und (1.24), wonach die integrale und differentielle Energiedichte

$$u = \frac{1}{2}(\varepsilon_0 E^2 + \mu_0 H^2) \quad (1.3.2)$$

$$\rho_\omega = \frac{du}{d\omega} = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1}. \quad (1.24)$$

betragen. Gleichsetzen mit den EINSTEINSCHEN Koeffizienten ergibt für den hier betrachteten Fall der induzierten Absorption (bei einer isotropen Verteilung wird $< m | \mu_x | l > = \frac{1}{3} < m | \mu | l >$):

$$\frac{d}{dt} a_1^* a_m = B_{1m} \rho_\omega, \quad (4.84)$$

wobei der Koeffizient B durch Vergleich mit der klassischen Elektrodynamik, die die Abstrahlung elektromagnetischer Energie von einem sich beschleunigt bewegten Elektron untersucht, sich ergibt zu

$$B_{lm} = \frac{4\pi^2}{3\hbar^2} |\mu_{lm}|^2. \quad (4.85)$$

Damit haben wir erstens (zusammen mit dem BEERSchen Gesetz) eine Meßvorschrift gewonnen, um die zeitabhängigen Mischungskoeffizienten bestimmen zu können. Wir können aber mit der Gl. (1.37.3) die Lebensdauer τ des angeregten Zustandes mit Gl. (4.85) in Beziehung setzen und erhalten

$$B_{lm} = \frac{3\hbar c^3}{4\omega^3} \frac{1}{|\mu_{lm}|^2}. \quad (4.86)$$

Schätzt man das für sichtbares Licht ab mit $\omega \approx 4 \cdot 10^{15} \text{ sec}^{-1}$ mit $\mu \approx e_0 a$ mit a dem Atomradius, so daß $\mu_{lm} \approx 2 \cdot 10^{-29} \text{ Coul m}$, findet man τ zu etwa 10 nsec, d. h. aber $\tau_{lm} \gg T_{lm} = 2\pi/\omega_{lm} \approx 10^{-15} \text{ sec}$: Die angeregten Atomzustände dürfen als stationär betrachtet werden.

4.8 Auswahlregeln

Gln. (4.71 + 4.72) sowie (4.76) bestimmen über die Definition des Matrixelements die Auswahlregeln. Da alle Wellenfunktionen orthonormiert sind, ist das Volumenintegral über zwei Wellenfunktionen entweder Eins oder Null:

$$\langle i^* | j \rangle = \delta_{ij} \quad (4.87)$$

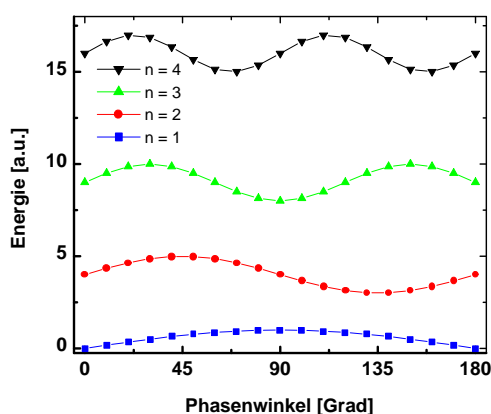


Abb. 4.5. Für das „Elektron im Kasten“ wechseln hierarchiemäßig gerade und ungerade Funktionen einander ab.

mit δ_{ij} dem KRONECKER-Delta. Für Kreisfunktionen, also Lösungen des Eigenwert-Problems „Elektron im Kasten“ bedeutet das nach Abb. 4.5, daß mit steigender

Hauptquantenzahl gerade (achsensymmetrische) und ungerade (punktsymmetrische) Funktionen in der Hierarchie abwechseln. Das Matrixelement einer punktsymmetrischen Funktion ist jedoch immer Null. Das Matrixelement zweier benachbarter Funktionen ist daher immer Null, denn es ist nur endlich, wenn wir das Volumenintegral über ein Produkt zweier gerader Funktionen bilden. *Ein Übergang ist also nur dann möglich („erlaubt“), wenn wir einen zusätzlichen Operator haben, der aus einer ungeraden eine gerade Funktion macht.* Dies ist genau unser Operator des Dipolmoments.

4.8.1 Dipolmoment

Ein Dipolmoment liegt dann vor, wenn Massenschwerpunkt und Ladungsschwerpunkt eines Moleküls nicht zusammenfallen. Obwohl die Bindung zwischen C und O im CO_2 also durchaus polaren Charakter hat, ist CO_2 dennoch ohne Dipolmoment, weil obige Bedingung nicht erfüllt ist. Nehmen wir für HCl eine vollständige Ladungssparation an (Elektron ist vollständig am Cl-Atom lokalisiert), dann berechnete sich das Dipolmoment mit der Formel

$$\mu = e_0 d \quad (4.88)$$

und dem Abstand von $1,28 \text{ \AA}$ zu $6,14 \text{ D}$.⁹ Tatsächlich mißt man aber nur $1,08 \text{ D}$,¹⁰ und aus dem Verhältnis schließt man auf eine Ionizität von $17,6 \%$.

Wie sieht die Abhängigkeit des Dipolmoments vom Abstand aus? Eine quantitative Messung ist schwierig, aber wir finden für den Abstand 0 (united atom) und den Abstand ∞ (Moleküle sind in ihre kleinsten Fragmente, die Atome, dissoziiert, die kein Dipolmoment aufweisen), daß μ verschwinden muß. Also ist der prinzipielle Verlauf wie in Abb. 4.6 gezeichnet.

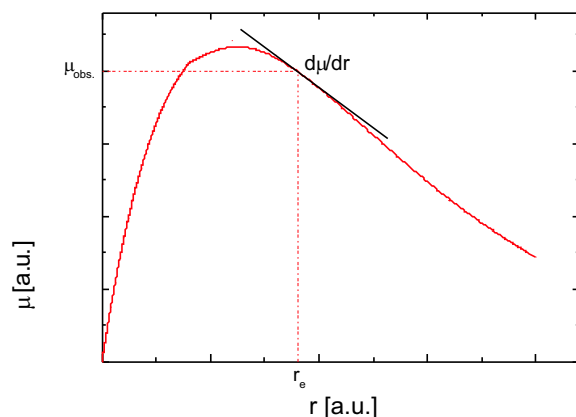


Abb. 4.6. Die Steigung der Kurve Dipolmoment gegen Abstand beim Gleichgewichtsabstand r_e bestimmt die Stärke des Übergangs entscheidend mit.

Entwickeln wir das Dipolmoment um den Gleichgewichtsabstand r_e in eine TAYLOR-Reihe,

⁹ $1 \text{ D} = 3,336 \cdot 10^{-30} \text{ Coul m}$

¹⁰ Messungen des Brechungsindex oder der Dielektrizitätskonstanten

$$\mu = \mu_{r=r_e} + \left(\frac{d\mu}{dr} \right)_{r=r_e} (r - r_e) + \dots, \quad (4.89.1)$$

sehen wir, daß das konstante Dipolmoment nichts zum Matrixelement (4.76) beiträgt, da die beteiligten Wellenfunktionen orthonormiert sind. Ein von Null verschiedenes Matrixelement kann aber durch den zweiten Term in Gl. (4.89) entstehen, da die Funktion $q = r - r_e$ eine ungerade Funktion ist. Damit wird das Produkt zweier benachbarter Eigenfunktionen, zusammen mit der Funktion der Verschiebung q , immer eine gerade Funktion werden, damit das Integral endlich werden. Damit ergibt sich die Auswahlregel

$$\Delta n = \pm 1. \quad (4.90)$$

$\Delta n = 0$ geht nicht, da wir aus einer geraden (ungeraden) Funktion dann etwas Ungerades machen, $\Delta n = 2$ geht deswegen auch nicht.

4.8.1.1 Elektronische Übergänge. Für elektronische Übergänge ist die erste Ableitung in Gl. (4.89.1) mit Gl. (4.88)

$$\left(\frac{d\mu}{dr} \right)_{r=r_e} = e_0 = \text{const} : \quad (4.89.2)$$

Für alle Elektronenübergänge sollte die Intensität immer gleich groß sein. Daraus ist ersichtlich, daß hierfür die Entwicklung weiter als bis nur zum ersten Glied getrieben werden muß.

4.9 Die Schrödinger-Gleichungen

4.9.1 Eigenzustand mit einer Eigenfunktion

In den Abschnitten 4.2 und 4.3 haben wir die beiden SCHRÖDINGER-Gleichungen eingeführt. Wir sahen, daß

- das Volumenintegral über das Quadrat der Wellenfunktion bzw. das Produkt mit ihrem konjugiert-komplexen Pendant als Wahrscheinlichkeitsdichte interpretiert werden kann, das Elektron in einem bestimmten Volumen anzutreffen;
- die Quantenzustände, auch Eigenzustände genannt, durch Wellenfunktionen beschrieben werden können, und
- je nach Potentialfunktion ein HAMILTON-Operator definiert werden kann, zu dem ein Satz von Eigenfunktionen gehört, mit denen die Eigenwerte der Energie des Systems bestimmt werden können.
- Zur Untersuchung zeitunabhängiger Phänomene reicht die zeitunabhängige SCHRÖDINGER-Gleichung aus, zeitabhängige Phänomene erfordern dagegen die Behandlung mit der zeitabhängigen SCHRÖDINGER-Gleichung.

Sehen wir uns dazu das Wasserstoffatom an, das im Grundzustand durch einen einzigen Zustand beschrieben werden kann, also mit nur einer Wellenfunktion. Diese habe einen zeitunabhängigen und einen zeitabhängigen Anteil (II, Kap. 1):

$$\Psi(x, t) = \psi_1(x) e^{-i \frac{E_1}{\hbar} t} = \sqrt{\frac{1}{a_0}} e^{-\frac{r}{2a_0}} \cdot e^{-i \frac{E_1}{\hbar} t}. \quad (4.91)$$

In diesem Fall ist $\psi(x)$ sogar reell, und bei der Multiplikation mit ihrem konjugiert-komplexen Pendant fällt der Zeitfaktor heraus. Das bedeutet, daß die Ladungsverteilung zeitlich konstant ist, vom elektrischen Standpunkt aus gesehen, die Ladungen also entweder statisch verteilt oder gleichförmig bewegt (konstante Ströme) sein müssen, m. a. W. das „Melonenmodell“ von J. J. THOMSON wird wiederbelebt. Damit ist das erste BOHRsche Postulat auf eine überraschende Weise erklärt.

Als nächstes untersuchen wir für Wasserstoff mit Gl. (4.91) die Bestimmung der Energie des einzigen Eigenzustandes in seinem Grundzustand, und dazu stellen wir die SCHRÖDINGER-Gleichung auf:

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} \psi_1(x) e^{-i \frac{E_1}{\hbar} t} = \mathbf{H} \psi_1(x) e^{-i \frac{E_1}{\hbar} t}, \quad (4.92.1)$$

$$i \frac{E_1}{\hbar} \frac{\hbar}{i} \psi_1(x) e^{-i \frac{E_1}{\hbar} t} = \mathbf{H} \psi_1(x) e^{-i \frac{E_1}{\hbar} t}. \quad (4.92.2)$$

$$E_1 \psi_1(x) e^{-i \frac{E_1}{\hbar} t} = \mathbf{H} \psi_1(x) e^{-i \frac{E_1}{\hbar} t}. \quad (4.92.3)$$

Der nächste Schritt besteht im Multiplizieren dieser Gleichung mit der konjugiert-komplexen Funktion von links:

$$\psi_1^*(x) e^{i \frac{E_1}{\hbar} t} E_1 \psi_1(x) e^{-i \frac{E_1}{\hbar} t} = \psi_1^*(x) e^{i \frac{E_1}{\hbar} t} \mathbf{H} \psi_1(x) e^{-i \frac{E_1}{\hbar} t}, \quad (4.93)$$

Der HAMILTON-Operator besteht aus einem Anteil für die kinetische Energie und einem für die potentielle Energie. Sind beide nicht zeitabhängig, kann man den zeitabhängigen Anteil von $\Psi_1(x, t) = \psi(x) e^{-i \frac{E_1}{\hbar} t}$ vor den Operator ziehen und gegen die linke Seite kürzen:

$$E_1 \psi_1^*(x) e^{i \frac{E_1}{\hbar} t} \psi_1(x) e^{-i \frac{E_1}{\hbar} t} = e^{i \frac{E_1}{\hbar} t} e^{-i \frac{E_1}{\hbar} t} \psi_1^*(x) \mathbf{H} \psi_1(x), \quad (4.94)$$

und es bleibt

$$E_1 \psi_1^*(x) \psi_1(x) = \psi_1^*(x) \mathbf{H} \psi_1(x) \quad (4.95)$$

übrig. Zur Bestimmung der Eigenwerte der Energie eines stabilen Systems ohne Zeitabhängigkeit reicht die Anwendung der zeitunabhängigen SCHRÖDINGER-Gleichung aus. Die Wahrscheinlichkeitsdichten ergeben sich aus den Quadraten der Wellenfunktionen ψ_i ; für den Fall des „Elektrons im Kasten“ ist dies für die beiden ersten Wellen in Abb. 4.7 gezeigt.

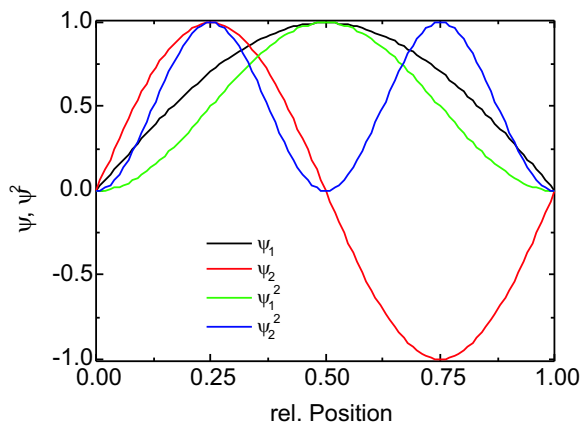


Abb. 4.7. Die Wahrscheinlichkeitsdichte stationärer Zustände ist unabhängig von der Zeit.

4.9.2 Eigenzustand mit zwei Eigenfunktionen

Da die Eigenfunktionen zueinander orthogonal sind, ergibt die Ermittlung der Eigenwerte der Energie für einen Eigenzustand, der aus einem Gemisch zweier Eigenfunktionen $\Psi_1(x, t)$ und $\Psi_2(x, t)$

$$\Psi(x, t) = C_1 \Psi_1(x, t) + C_2 \Psi_2(x, t) \quad (4.96)$$

mit C_1, C_2 den Mischungskoeffizienten durch Superponierung gebildet wird, zwei Eigenwerte E_1 und E_2 . Damit ist die Wahrscheinlichkeit, daß der Eigenwert E_1 beobachtet wird,

$$W_1 = \frac{c_1^2}{c_1^2 + c_2^2} \quad (4.97)$$

und *vice versa*. Die Wahrscheinlichkeitsdichte für ein Elektron hängt aber im Gegensatz zu einem stationären Zustand sehr wohl von der Zeit ab (Abbn. 4.8 + 4.9). Zeigen wir dies für das „Elektron im Kasten“, dessen erste Harmonische eine Wellenfunktion bilden sollen mit

$$E_1 = \frac{h^2}{8m_0a^2}1^2 \wedge E_2 = \frac{h^2}{8m_0a^2}2^2, \quad (4.98)$$

woraus sich für die Wellenfunktion

$$\Psi(x, t) = C_1 \Psi_1(x, t) + C_2 \Psi_2(x, t), \quad (4.99)$$

im speziellen

$$\Psi(x, t) = C_1 \psi_{0,1} \sin\left(\frac{\pi}{a}x\right) e^{-i\omega_1 t} + C_2 \psi_{0,2} \sin\left(\frac{2\pi}{a}x\right) e^{-i\omega_2 t} \quad (4.100)$$

ergibt. Damit ergibt sich für die Wahrscheinlichkeitsdichte $\Psi^*(x, t)\Psi(x, t)$ mit den Abkürzungen $\psi_i(x) = \psi_{0,i} \sin\left(\frac{\pi}{a}x\right) = \psi_i$

$$\Psi^*(x, t)\Psi(x, t) = C_1^2\psi_1^2 + C_1C_2\psi_1\psi_2e^{i(\omega_2-\omega_1)t} + C_1C_2\psi_1\psi_2e^{-i(\omega_2-\omega_1)t} + C_2^2\psi_2^2, \quad (4.101)$$

und in den beiden mittleren Termen erkennen wir die Cosinus-Funktion, die die beiden ortsabhängigen Funktionen moduliert.

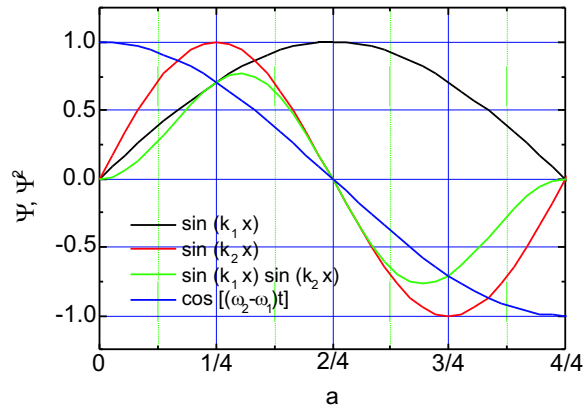


Abb. 4.8. Die Interferenz zwischen zwei (stationären) Eigenfunktionen ergibt eine zeitabhängige Resultierende, hier gezeigt für „das Elektron im Kasten“, für die 1. und 2. Harmonische, die mit der (zeitlichen) Cosinus-Funktion.

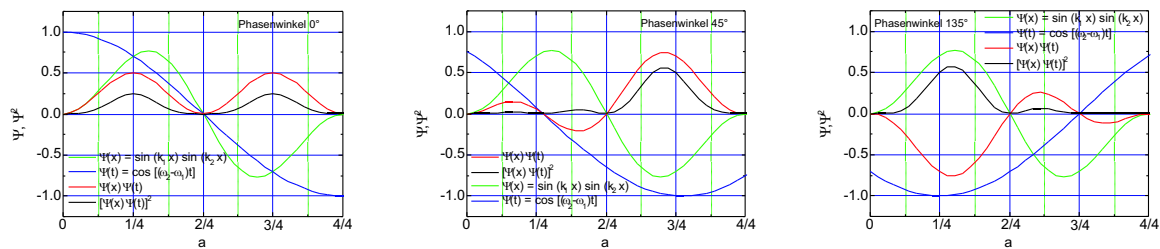


Abb. 4.9. Während die Eigenwerte der Energie nicht von der Zeit abhängen, ist die resultierende Wellenfunktion, und damit die Wahrscheinlichkeitsdichte, sehr wohl zeitabhängig, hier gezeigt für drei verschiedene Zeiten eines Zyklus (a ist die Topfbreite).

Das bedeutet, daß ein Teilchen eine bestimmte Wahrscheinlichkeit besitzt, daß es in beiden Zuständen gleichzeitig gefunden werden kann. Dieses Auftreten gemischter Glieder führt

- zur Interferenz von Materiewellen (s. Kap. 2, YOUNG'scher Versuch) und damit
- zur Lokalisierung von Materiewellen durch das Entstehen von Wellenpaketen, die eben durch Überlagerung monochromatischer, unendlich ausgedehnter Wellen entstehen. Der dadurch begrenzte Raum wird über die DE BROGLIE-Beziehung mit der Lage des Teilchens in Beziehung gebracht.

Wie aus Gl. (4.101) ersichtlich, ändert das Interferenzglied nichts für die Bestimmung der (zeitunabhängigen) Eigenwerte der Energie, da die beiden Eigenfunktionen zueinander orthogonal sind.

4.10 Aufgaben und Lösungen

Aufgabe 4.1 Was sind die Eigenwerte der Funktion $e^{k_n x}$ für den Differentialoperator?

Lösung.

$$\frac{d}{dx} e^{k_n x} = k_n e^{k_n x} : \quad (1)$$

Die Eigenfunktionen $e^{k_n x}$ besitzen für den Differentialoperator die Eigenwerte $k_n = nk_0$.

Aufgabe 4.2 Warum hat das Elektron im s -Zustand keinen Bahndrehimpuls?

Lösung. Für $l = 3, 2, 1$ sind 7, 5, 3, allgemein $2l + 1$ Zustände möglich. Daher ist für $l = 0$ 1. Damit wären das Quadrat des Drehimpulses und seine einzige(!) Komponente in z -Richtung scharf, was im Gegensatz zur Unschärferelation steht. Ein s -Zustand hat kein klassisches Analogon, und es gibt keine ihm entsprechenden BOHRschen Bahnen! Insbesondere war die BOHRsche Theorie gezwungen, dem optischen s -Term Zustände mit $l = 1$ zuzuordnen, obwohl die Versuche eindeutig bewiesen, daß ein Elektron im s -Zustand kein mechanisches (und magnetisches) Bahnmoment besitzt (s. z. B. STERN-GERLACH-Versuch).

Aufgabe 4.3 In Kugelkoordinaten unter Vernachlässigung der winkelabhängigen Anteile lautet die SCHRÖDINGER-Gleichung für das KEPLER-Problem

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\psi(r)}{dr} \right) - \frac{Ze_0^2}{4\pi\epsilon_0 r} \psi(r) = E\psi(r). \quad (1)$$

Verifizieren Sie die Richtigkeit der $1s$ -Bahnfunktion mit

$$\psi_{100} = Ae^{-r/a_0}. \quad (2)$$

Aufgabe 4.4 Zeigen Sie, daß der wahrscheinlichste Radius des $1s$ -Elektrons im Wasserstoffatom der BOHRsche Radius ist! Verwenden Sie dabei die Funktion

$$\psi = \sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0}. \quad (1)$$

Lösung. Die (radiale) Wahrscheinlichkeitsdichte $D(r)$ wird durch den Ausdruck

$$D(r) = R_{nl}^2 4\pi r^2 dr \quad (1)$$

mit

$$\psi_{100} = R_{100} = \sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0} \quad (2)$$

bestimmt. Damit wird die Funktion, deren Maximum gesucht wird:

$$4\pi r^2 \frac{1}{\pi a_0^3} \exp\left(\frac{-2r}{a_0}\right). \quad (3)$$

Abgeleitet:

$$2r \cdot \left(\exp \frac{-2r}{a_0}\right) - r^2 \cdot \frac{2}{a_0} \exp\left(\frac{-2r}{a_0}\right) = 0. \quad (4)$$

$$r = a_0. \quad (5)$$

Aufgabe 4.5 Der wahrscheinlichste Radius des 1s-Elektrons im Wasserstoffatom ist der BOHRsche Radius. Was aber ist der Mittelwert? Die Wellenfunktion lautet

$$\psi_{100} = \sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0}. \quad (1)$$

Lösung. Es handelt sich um eine asymmetrische Funktion, ähnlich wie die MB-Verteilung, für die der Mittelwert rechts vom Maximum, der häufigsten Geschwindigkeit, liegt:

$$\psi = \sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0}. \quad (1)$$

$$\langle x \rangle = \int \psi^* x \psi \, d^3x. \quad (2)$$

$$\langle r \rangle = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \sin\theta \, d\theta \int_0^\infty r^2 r \frac{1}{\pi a_0^3} \exp \frac{-2r}{a_0} \, dr. \quad (3)$$

$$\langle r \rangle = 2 \cdot 2\pi \cdot \frac{1}{\pi a_0^3} \int_0^\infty r^3 \exp \frac{-2r}{a_0} \, dr. \quad (4)$$

$$\langle r \rangle = \frac{3}{2} a_0 = 0,79 \text{ \AA}. \quad (5)$$

Aufgabe 4.6 Erklären Sie an Hand der SCHRÖDINGER-Gleichung das Verhalten der Wellenfunktion für unterschiedliche kinetische Energien von $T = 0$ bis $T > V$ für eine ebene Welle ($E \rightarrow p \rightarrow \lambda$)!

Lösung.

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0}\nabla^2\psi + V(x)\psi = E\psi, \quad (1)$$

woraus sich für den Fall ebener Wellen e^{ikx} die Energieeigenwerte bei fehlender Ortsabhängigkeit des Potentials zu

$$E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m_0} + V, \quad (2)$$

ergeben, und was für die Wellenlänge geschrieben werden kann als ($T = E_{\text{kin}}$):

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0(E - V)}} = \frac{h}{\sqrt{2m_0T}} : \quad (3)$$

$$V = 0 : \lambda = \frac{h}{p}. \quad (4)$$

$$0 \leq V < E : \lambda \text{ steigt.} \quad (5)$$

$$V = E : T = 0 \Rightarrow \lambda \rightarrow \infty. \quad (6)$$

$$V > E : T < 0 \Rightarrow \lambda \in \mathfrak{I}. \quad (7)$$

- Die zweite Ableitung der Wellenfunktion gibt die kinetische Energie.
- Verschwindet die kinetische Energie, findet ein Cutoff bei der Ausbreitung elektromagnetischer Strahlung statt (die Wellenlänge wird singular).
- Für eine freie Materiewelle, bei der also $V = 0$ ist, ist die DE BROGLIE-Beziehung erfüllt.

Aufgabe 4.7 Der Eigenzustand eines Elektrons im Kasten der Topfbreite a mit unendlich hohen Wänden wird durch die Wellengleichung

$$\Psi(x, t) = \sqrt{\frac{1}{5}}\psi_{1,0}(x)\psi_1(t) + \sqrt{\frac{4}{5}}\psi_{2,0}(x)\psi_2(t) \quad (1)$$

beschrieben. Bestimmen Sie unter der Annahme einer harmonischen Anregung

1. die Gesamtwellenfunktion (zeitabhängiger und zeitunabhängiger Anteil),
2. daraus die Eigenwerte für die Energie,
3. den Mittelwert der Energie und

4. die zeitliche Abhängigkeit bei $t = 0, \frac{1}{2}\pi, \pi, \frac{3}{2}\pi, 2\pi$ (mit Skizze)!
5. Welche Energie wird tatsächlich gemessen?

Lösung.

1.

$$\Psi(x, t) = \sqrt{\frac{1}{5}} \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{\pi}{a}x\right) e^{-i\frac{E}{\hbar}t} + \sqrt{\frac{4}{5}} \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{2\pi}{a}x\right) e^{-i\frac{2E}{\hbar}t}. \quad (2)$$

2.

$$H\psi_n = E_n\psi_n \quad (3)$$

Für die normierten Eigenfunktionen

$$\psi_n = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right) \quad (4)$$

ergeben sich die Eigenwerte zu

$$\langle \psi_n^* | H | \psi_n \rangle = E_n \langle \psi_n^* | \psi_n \rangle, \quad (5)$$

also

$$E_n = \frac{\hbar^2 n^2 \pi^2}{2m_0 a^2} \langle \psi_n^* | \psi_n \rangle, \quad (6)$$

damit

$$E_1 = \frac{h^2}{8m_0 a^2} \wedge E_2 = 4 \frac{h^2}{8m_0 a^2}. \quad (7)$$

3.

$$\bar{E} = \frac{1}{5}E_1 + \frac{4}{5}(E_2 = 4E_1) = 3,4 \cdot E_1 : \quad (8)$$

Die Messung liefert kein diffuses, sondern ein diskretes Ergebnis: mit 20 % Wahrscheinlichkeit ($|c_1|^2$) wird E_1 , mit 80 % Wahrscheinlichkeit aber E_2 gemessen. Die Wellenfunktion kollabiert mit der Wahrscheinlichkeit des Amplitudenfaktors ins Quadrat in einen Eigenzustand mit der entsprechenden Energie.

4. Um die Zeitabhängigkeit zu studieren, bilden wir die Wahrscheinlichkeitsdichte $\psi\psi^*$ aus

$$\Psi(x, t) = \sqrt{\frac{1}{5}}\psi_{1,0}(x)\psi_1(t) + \sqrt{\frac{4}{5}}\psi_{2,0}(x)\psi_2(t), \quad (1)$$

was

$$\frac{1}{5} + \frac{4}{5} + 2\frac{2}{5} \sin \psi_{1,0} \sin \psi_{2,0} \cos(\omega_1 - \omega_2)t \quad (9)$$

ergibt, d. h. die Wahrscheinlichkeitsdichte oszilliert harmonisch mit der Kreisfrequenz $\omega_1 - \omega_2$. Im vorliegenden Fall ist $\omega_2 = 4\omega_1$, und bei den vorgeschriebenen Positionen (um $\frac{1}{2}\pi$ entfernt) ist die ortsabhängige Wellenfunktion zu multiplizieren mit 1, 0, -1 , 0. In der Abb. 4.10 ist die Modulationsfunktion dargestellt, in den Abb. 4.11 die entsprechende Auswirkung auf den Interferenzterm der

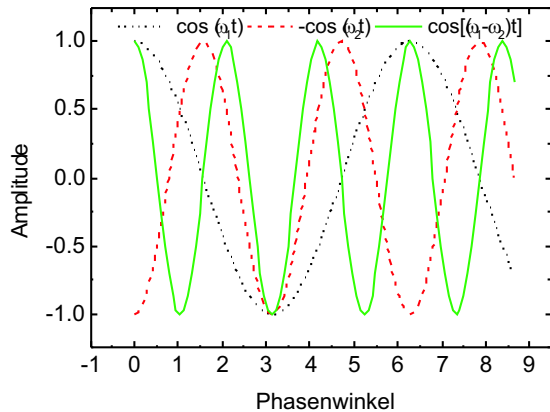


Abb. 4.10. Der zeitabhängige Term moduliert die beiden ortsabhängigen Teile der Wellenfunktion mit einer \cos -Funktion, der Argument die Differenz der beiden Energien der stationären Zustände $\omega_1 = E_1/\hbar$ und $\omega_2 = E_2/\hbar$ enthält.

Gl. (9) bei verschiedenen Phasenwinkeln, die etwas mehr „hergeben“ als die Werte 0 und 1.

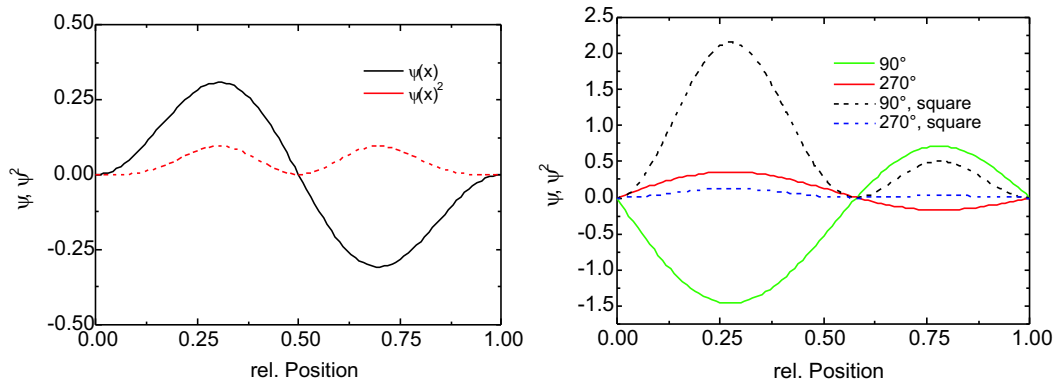


Abb. 4.11. Der ortsabhängige (lks.) und der zeitabhängige Anteil der Gesamtwellenfunktion. Zu den Zeiten $t = 0$ und $t = \frac{1}{2}T$ ist die Amplitude Null, zu den Zeiten $t = \frac{1}{4}T$ und $t = \frac{3}{4}T$ erhält man das rechte Bild.

5 Tunneleffekt

In diesem Kapitel beschäftigen wir uns zunächst mit den Grenzen der Bewegung eines makroskopischen Teilchens und untersuchen danach die Bewegung eines Quantenteilchens in einem symmetrischen Potentialtopf mit hohen Wänden mit der Methode von WENTZEL, JACOB und BRILLOUIN (sog. WKB-Methode). Es folgt die Bestimmung der diskreten Energieniveaus innerhalb dieses Topfes, wobei die Wände nicht notwendig unendlich hoch sein müssen. Daran schließt sich die Beschreibung des Tunneleffektes und die Berechnung des Durchlässigkeitskoeffizienten an. Eine Betrachtung zur Unschärferelation beschließt das Kapitel.

5.1 Grenzen der Bewegung

Ein Masseteilchen kann sich energetisch nur innerhalb eines Bereichs aufhalten, in dem seine potentielle Energie kleiner als seine Gesamtenergie ist (Abb. 5.1):

$$E = T + V = \frac{m}{2}v^2 + V(x) = \text{const}, \quad (5.1)$$

und wir definieren:

- *Endliche Bewegung*: Bewegung, bei der das Teilchen in einem endlichen Raumgebiet bleibt.
- *Unendliche Bewegung*: Das Teilchen kann sich beliebig weit entfernen.
- *Eindimensionale Bewegung*: Das Teilchen kann sich nur entlang einer Koordinate bewegen und besitzt nur einen *Freiheitsgrad*.

Bewegung vom Extrempunkt (x_1 oder x_2) nach x_0 , wo die potentielle Energie ein Minimum aufweist:

$$F = -\frac{dV}{dx} = 0 : \quad (5.2)$$

an dieser Stelle bewegt sich das Teilchen *kräftefrei*, und es liegt ein *stabiles Gleichgewicht* vor. Die kinetische Energie hat dort ein Maximum. Wie ist die Kraft gerichtet?

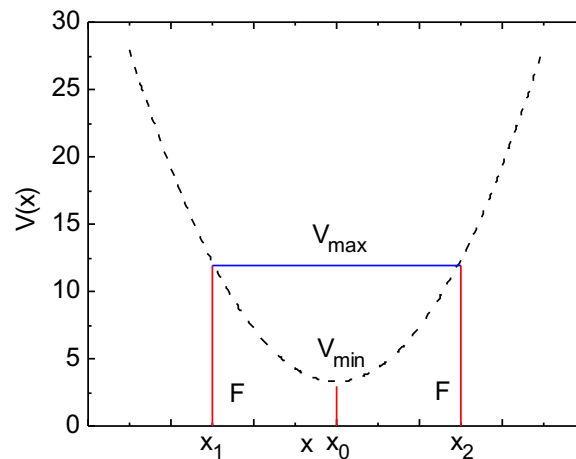


Abb. 5.1. Die Potentialkurve zeigt Bewegungsfreiheit zwischen x_1 bis x_2 , da hier $E \geq V$.

- F ist positiv zwischen x_1 und x_0 : in Richtung abnehmender (stärker negativ werdender) x -Werte nimmt F zu;
- F ist negativ zwischen x_2 und x_0 : in Richtung zunehmender x -Werte nimmt F ab.

Je größer die Auslenkung, um so größer die rücktreibende Kraft Richtung Minimum der potentiellen Energie. Das stabile Minimum zeichnet sich dadurch aus, daß keine Kraft am Teilchen angreift.

Im Beispiel der Abb. 5.1 führt das Teilchen eine periodische Bewegung aus, und die Schwingungsdauer ist dabei doppelt so lang wie die Zeit, die es für das Zurücklegen der Zeit zwischen x_1 und x_2 benötigt.

Gewinnt das Teilchen potentielle Energie über V_{\max} hinaus, so daß es die Potentialschwelle überschreiten kann, kann die endliche in eine unendliche Bewegung übergehen. Das Teilchen verläßt dann die Potentialmulde. An der Stelle x_3 ist der Gradient der potentiellen Energie ebenfalls Null, so daß an diesem außerordentlichen Punkt Kraft und kinetische Energie verschwinden (Abb. 5.2).

Jenseits von x_3 wird das Teilchen beschleunigt. Da im Unendlichen die potentielle Energie Null ist, erreicht das Teilchen dort die Geschwindigkeit

$$v_{\infty} = \lim_{x \rightarrow \infty} \sqrt{\frac{2(E - V)}{m}} = \sqrt{\frac{2E}{m}}. \quad (5.3)$$

Ein sehr wichtiger Fall ist der Potentialverlauf bei der Molekülbildung, bei der man die potentielle Energie bei unendlich weit voneinander entfernten Molekeln auf Null setzt (Abb. 5.3, s. a. Kap. 8).

Da die Kraft immer in Richtung abnehmender potentieller Energie geht, führt die Annäherung von Teilchen, die sich einander anziehen, zu einer Abnahme der potentiellen Energie, und die Bewegung bleibt immer endlich.

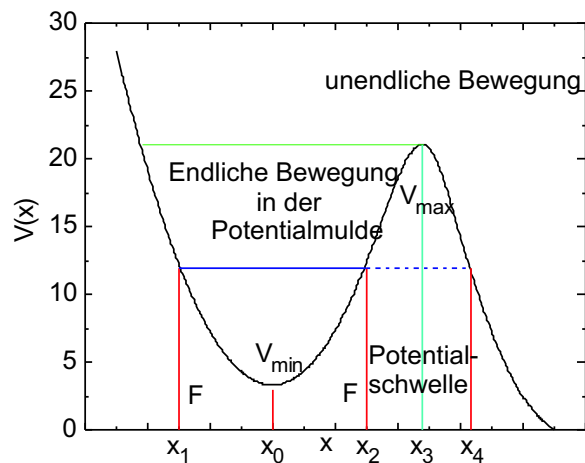


Abb. 5.2. Gewinnt das Teilchen potentielle Energie über V_{\max} hinaus, so daß das Teilchen die Potentialschwelle überschreiten kann, kann die endliche in eine unendliche Bewegung übergehen. Ist V_{\max} kleiner als die Energieschwelle, wäre die kinetische Energie im Potentialwall negativ, die Geschwindigkeit imaginär.

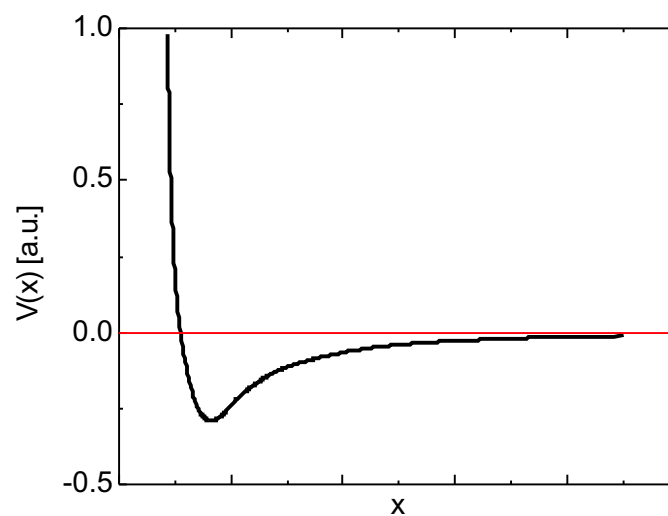


Abb. 5.3. Bei der Molekülbildung wird das Normal der potentiellen Energie im Unendlichen auf Null gesetzt.

5.2 Quantenteilchen im endlich hohen Potentialtopf

5.2.1 Wellenfunktionen

Wir nehmen im einfachsten Falle folgende Potentialverteilung in den Regionen

- I: $x \leq 0; V = V_0 > E;$
- II: $0 \leq x \leq a; V = 0$ und
- III: $x > a; V = V_0 > E$

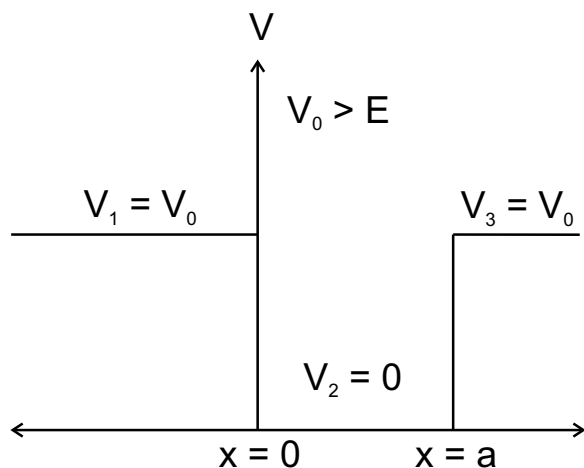


Abb. 5.4. Verhältnisse für ein Quantenteilchen endlicher kinetischer Energie zwischen sehr hohen, jedoch nicht unendlich hohen Potentialbarrieren.

an (Abb. 5.4). Mit der SCHRÖDINGER-Gleichung (4.14) erhalten wir in der Region II:

$$\nabla^2 \psi_{\text{II}} + k^2 \psi_{\text{II}} = \nabla^2 \psi_{\text{II}} + \frac{2E m_0}{\hbar^2} \psi_{\text{II}} = 0, \quad (5.4)$$

deren Lösung die trigonometrischen Funktionen oder die Exponentialfunktion mit imaginärem Argument sind:

$$\psi_{\text{II}} = B_1 \cos kx + B_2 \sin kx \quad (5.5.1)$$

mit

$$k = \frac{\sqrt{2E m_0}}{\hbar}. \quad (5.5.2)$$

In den Regionen I und III dagegen gilt

$$\nabla^2 \psi_{\text{I}} + \kappa^2 \psi_{\text{I}} = 0, \quad (5.6)$$

wobei

$$\kappa^2 = \frac{2(E - V_0)m_0}{\hbar^2} \quad (5.7)$$

eine Zahl kleiner Null ist. Deswegen ist die Wurzel der Gl. (5.7) rein imaginär, und die Lösung dieser DGL ist daher nicht die Schwingungsgleichung, sondern z. B. die Exponentialfunktion mit reellem Argument. Die Lösung ist folglich

$$\psi_I = (A, C)_1 e^{\kappa x} + (A, C)_2 e^{-\kappa x}, \quad (5.8)$$

und da die Funktion nach Voraussetzung endlich und normierbar sein soll, müssen die Amplitudenkoeffizienten A_2 und C_1 Null sein. Außerdem muß die Funktion an den Nahtstellen $x = 0$ und $x = a$ stetig und differenzierbar sein, also

$$\psi_I(0) = \psi_{II}(0) \wedge \psi_{II}(a) = \psi_{III}(a); \quad (5.9.1.)$$

$$\left. \frac{d\psi_I}{dx} \right|_{x=0} = \left. \frac{d\psi_{II}}{dx} \right|_{x=0} \wedge \left. \frac{d\psi_{II}}{dx} \right|_{x=a} = \left. \frac{d\psi_{III}}{dx} \right|_{x=a}. \quad (5.9.2)$$

Daraus folgt unmittelbar für die Ableitungen aus Gln. (5.5.1) und (5.8)

$$\psi'_{II} = -B_1 k \sin kx + B_2 k \cos kx \wedge \psi'_I = \kappa A_1 e^{\kappa x} \quad (5.10.1)$$

für eine vorwärts laufende Welle und damit (aus den Funktionen bzw. den Ableitungen)

$$B_1 = A_1 \wedge \kappa A_1 = B_2 k, \quad (5.10.2)$$

woraus man eine Beziehung für die Amplitudenkoeffizienten in der Region II zu

$$B_2 = \frac{\kappa}{k} B_1 \quad (5.10.3)$$

findet. Mit der Kontinuitätsbedingung bei $x = a$ gewinnen wir leicht eine Relation zwischen C_2 und B_1 (rückwärts laufende Welle):

$$\psi_{II}(a) = \psi_{III}(a) \Rightarrow B_1 \left(\cos ka + \frac{\kappa}{k} \sin ka \right) = C_2 e^{-\kappa a}, \quad (5.10.4)$$

woraus sofort

$$C_2 = B_1 e^{\kappa a} \left(\cos ka + \frac{\kappa}{k} \sin ka \right) \quad (5.10.5)$$

folgt: Von den sechs Koeffizienten müssen zwei Null sein, denn innerhalb des Potentialwalles sind keine zu Singularitäten führenden exponentiell ansteigenden Lösungen möglich, und die restlichen vier können durch starre Beziehungen aus B_1 erhalten werden. Damit ergibt sich die Wellenfunktion zu

$$\psi_I = B_1 e^{\kappa x}, \quad (5.11.1)$$

$$\psi_{II} = B_1 \left(\cos kx + \frac{\kappa}{k} \sin kx \right), \quad (5.11.2)$$

$$\psi_{III} = B_1 \left[e^{\kappa a} \left(\cos ka + \frac{\kappa}{k} \sin ka \right) \right] e^{-\kappa x}. \quad (5.11.3)$$

Der Koeffizient B_1 kann aus der Normierungsbedingung

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \psi d^3x = 1 \quad (5.12)$$

gewonnen werden (Abbn. 5.5 und 5.6). Aus den Abbn. 5.5 und 5.6 geht hervor, daß die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Quantenteilchens im Potentialwall einer Energie, die höher als die kinetische Energie des Teilchens ist, dennoch endlich ist.

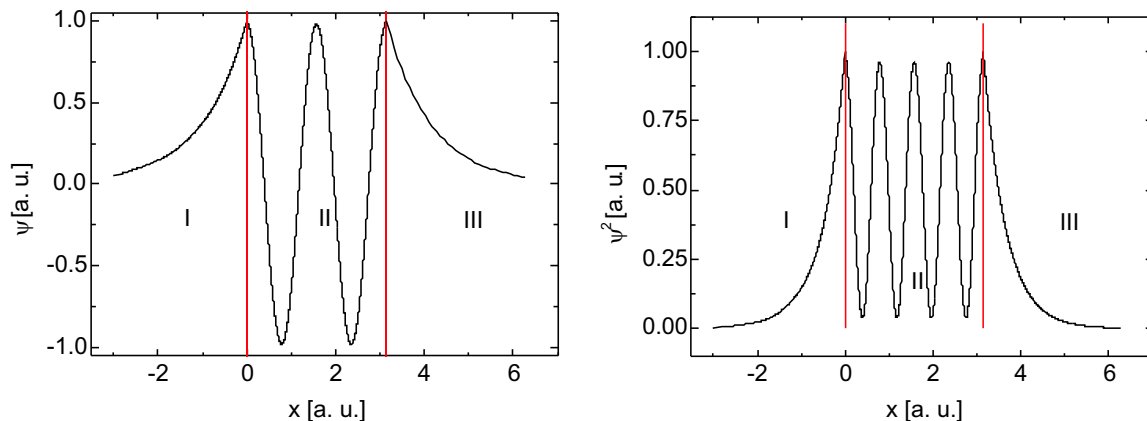


Abb. 5.5. Die Gesamtwellenfunktion des Quantenteilchens ist aus drei Teilen entsprechend der drei Regionen unterschiedlichen Potentials zusammengesetzt; hier gezeigt für $E \leq V_0$ mit $A_2 = C_1 = 0$.

Umgekehrt kann man sagen, daß die Wellenfunktion in die Gebiete hineinleckt, in denen die potentielle Energie größer als die Gesamtenergie des Quantenteilchens ist.

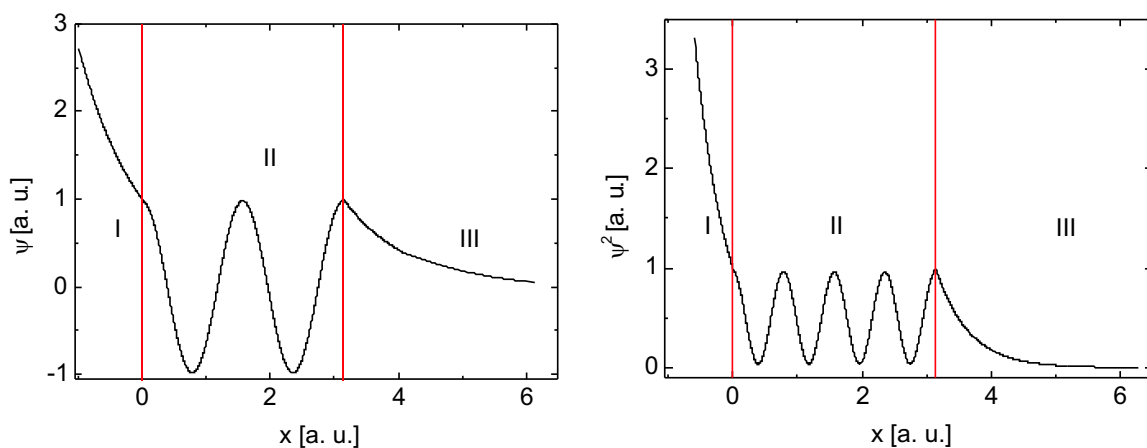


Abb. 5.6. Die Gesamtwellenfunktion des Quantenteilchens ist aus drei Teilen entsprechend der drei Regionen unterschiedlichen Potentials zusammengesetzt, hier gezeigt mit $E \leq V_0$ mit $A_1 = C_1 = 0$.

Die eben besprochene Methode des Aneinanderflickens von Wellenfunktionen ist in der Literatur unter WKB-Methode bekannt (WENTZEL, KRAMERS und BRILLOUIN).

5.2.2 Eigenwerte der Energie

Bevor wir uns der Frage der Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Quantenteilchens im Potentialwall selbst zuwenden, wollen wir zunächst die Eigenwerte eines Quantenteilchens in einem symmetrischen Potentialtopf der Breite a und der Potentialhöhe V_0 , die nicht notwendigerweise Unendlich sein soll, berechnen (Abb. 5.4). Dazu setzen wir an

$$\psi_{\text{I}} = A_1 e^{\kappa x}, \quad x \leq 0, \quad \kappa = \sqrt{\frac{2m_0(V_0 - E)}{\hbar^2}}, \quad \kappa \in \mathfrak{S}; \quad (5.13.1)$$

$$\psi_{\text{II}} = B_1 \sin(kx + \delta), \quad 0 \leq x \leq a, \quad k = \sqrt{\frac{2m_0 E}{\hbar^2}}; \quad (5.13.2)$$

$$\psi_{\text{III}} = C_1 e^{-\kappa x}, \quad x \geq a, \quad \kappa = \sqrt{\frac{2m_0(V_0 - E)}{\hbar^2}}, \quad \kappa \in \mathfrak{S}. \quad (5.13.3)$$

Die Stetigkeitsbedingung an den Rändern des Potentialtopfes fordert als Kombination der Gln. (5.9):

$$\left. \frac{\psi'_{\text{I}}}{\psi_{\text{I}}} \right|_{x=0} = \left. \frac{\psi'_{\text{II}}}{\psi_{\text{II}}} \right|_{x=0} : \quad (5.14.1)$$

$$\frac{\psi'_{\text{I}}}{\psi_{\text{I}}} = \kappa \wedge \frac{\psi'_{\text{II}}}{\psi_{\text{II}}} = k \cot \delta|_{x=0}, \quad (5.14.2)$$

$$\left. \frac{\psi'_{\text{II}}}{\psi_{\text{II}}} \right|_{x=a} = \left. \frac{\psi'_{\text{III}}}{\psi_{\text{III}}} \right|_{x=a} : \quad (5.14.3)$$

$$\frac{\psi'_{\text{II}}}{\psi_{\text{II}}} = k \cot(ka + \delta)|_{x=a} \wedge \frac{\psi'_{\text{III}}}{\psi_{\text{III}}} = -\kappa, \quad (5.14.4)$$

woraus sich

$$k \cot \delta = \kappa = \sqrt{\frac{2m_0}{\hbar^2} V_0 - k^2} \wedge k \cot(ka + \delta) = -\kappa = -\sqrt{\frac{2m_0}{\hbar^2} V_0 - k^2} \quad (5.15)$$

ergeben [(5.13.2) entweder in (5.13.1) oder (5.13.3)]. Es ist also sowohl die symmetrische Lösung $\psi(x) = \psi(-x)$ wie die antisymmetrische Lösung $\psi(x) = -\psi(-x)$ möglich. Mit der Identität

$$\sin \alpha = \frac{1}{\sqrt{\cot^2 \alpha + 1}} \Rightarrow \cot^2 \alpha = \frac{1}{\sin^2 \alpha} - 1 \quad (5.16)$$

werden aus den Gln. (5.15)

$$\frac{1}{\sin^2 \delta} = \frac{2m_0V_0 - \hbar^2k^2 + \hbar^2k^2}{\hbar^2k^2} \quad (5.17.1)$$

$$\sin \delta = \frac{\hbar k}{\sqrt{2m_0V_0}} \wedge \sin(ka + \delta) = -\frac{\hbar k}{\sqrt{2m_0V_0}}. \quad (5.17.2)$$

Eliminieren von δ

$$\delta = \arcsin \frac{\hbar k}{\sqrt{2m_0V_0}} \quad (5.17.3)$$

führt zu

$$\sin \left(ka + \arcsin \frac{\hbar k}{\sqrt{2m_0V_0}} \right) = -\frac{\hbar k}{\sqrt{2m_0V_0}}. \quad (5.17.4)$$

Mit der Periodizität von π erhalten wir die transzendente Gleichung

$$ka + \arcsin \frac{\hbar k}{\sqrt{2m_0V_0}} = -\arcsin \frac{\hbar k}{\sqrt{2m_0V_0}} + n\pi, \quad (5.18.1)$$

also

$$ka = n\pi - 2 \arcsin \frac{\hbar k}{\sqrt{2m_0V_0}} \vee \frac{n\pi - ka}{2} = \arcsin \frac{\hbar k}{\sqrt{2m_0V_0}}, \quad (5.18.2)$$

was durch Ausklammern von ka zu

$$\frac{n\pi - ka}{2} = \arcsin \sqrt{\frac{\hbar^2}{2m_0V_0a^2}} ka \quad (5.18.3)$$

wird, wobei $n = 1, 2, 3, \dots$. Dabei werden die Werte für die Arcusfunktionen zwischen 0 und $1/2\pi$ genommen (Abb. 5.7), deren Argumente nur zwischen -1 und $+1$ liegen (können). Daher können auch die Werte für k nur in dem Intervall zwischen 0 und $\sqrt{2m_0V_0/\hbar^2}$ liegen. **Die Wurzeln dieser Gleichung ergeben die Eigenwerte der Energie**, i. a. eine Wurzel für jedes n .¹

Setzen wir für die Variable k

$$x = \frac{ka}{2}, \quad (5.19)$$

erhalten wir

$$\frac{n\pi}{2} - x = \arcsin \sqrt{\frac{2\hbar^2}{a^2m_0V_0}} \cdot x. \quad (5.20.1)$$

Setzen wir

¹Umgangssprachlich werden diese Wurzeln Nullstellen genannt.

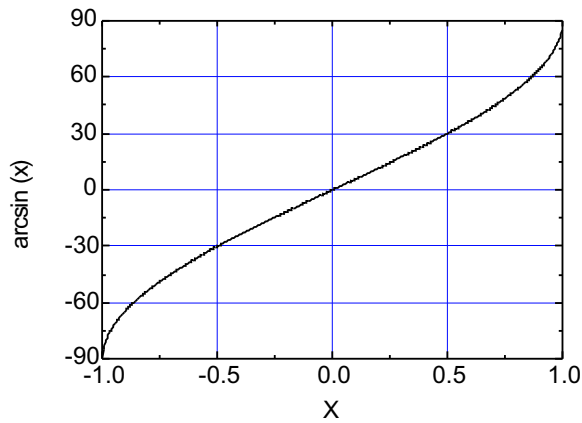


Abb. 5.7. Die Funktion $x \rightarrow \arcsin x$ ist zwischen $x = -1$ und $x = +1$ definiert; ihre Funktionswerte liegen zwischen $-\frac{1}{2}\pi$ und $+\frac{1}{2}\pi$.

$$\alpha = \sqrt{\frac{2\hbar^2}{m_0 V_0 a^2}} = \sqrt{\frac{2\hbar^2}{m_0}} \cdot \sqrt{\frac{1}{V_0 a^2}} = 1,56 \cdot 10^{-19} \cdot \sqrt{\frac{1}{V_0 a^2}} \frac{\text{Jsec}}{\sqrt{\text{kg}}}, \quad (5.20.2)$$

was $0,97 \sqrt{\frac{1}{V_0 a^2}} \frac{\text{eVsec}}{\sqrt{\text{kg}}}$ ist — α ist also umgekehrt proportional zu der Topfbreite a und umgekehrt proportional zur Wurzel aus der Wandhöhe —, wird einfacher

$$\frac{n\pi}{2} - x = \arcsin(\alpha \cdot x) \quad (5.20.3)$$

oder

$$\sin\left(\frac{n\pi}{2} - x\right) = \alpha \cdot x. \quad (5.20.4)$$

Hier müssen wir eine Fallunterscheidung treffen für ungerades und gerades n .

5.2.2.1 Ungerade n oder symmetrische Lösung. Für ungerades n wird

$$\sin\left(\frac{n\pi}{2} - x\right) = \cos(x) = \pm \alpha x \quad (\oplus : n = 1, \ominus : n = 3), \quad (5.21.1)$$

da $\cos(-x) = \cos(x)$, müssen die Wurzeln der Gl. (5.21.1) genommen werden, für die $\cot \alpha > 0$ ist, was im ersten und dritten Quadranten der Fall ist:

$$n = 1 : \sin\left(\frac{1\pi}{2} - x\right) = \cos(x) = \alpha x, \quad (5.21.1.1)$$

$$n = 3 : \sin\left(\frac{3\pi}{2} - x\right) = -\cos(x) = \alpha x. \quad (5.21.1.2)$$

Beispiel 5.1. Beispielsweise ist für $x = 30^\circ$ der Funktionswert für $n = 10,5$, was gleich dem Cosinus-Wert des Arguments $90^\circ - 30^\circ$ ist (1. Quadrant), also Fall der Gl. (5.21.1.1), und für $n = 3 - 0,5$, was gleich dem Cosinus-Wert des Arguments $270^\circ - 30^\circ$ ist (3. Quadrant).

5.2.2.2 Gerades n oder antisymmetrische Lösung. Für gerades n entsprechend:

$$\sin\left(\frac{n\pi}{2} - x\right) = \sin(x) = \pm \alpha x \quad (\oplus : n = 2, \ominus : n = 4), \quad (5.21.2)$$

für die $\cot \alpha < 0$:

$$n = 2 : \sin\left(\frac{2\pi}{2} - x\right) = \sin(x) = \alpha x, \quad (5.21.2.1)$$

$$n = 4 : \sin\left(\frac{4\pi}{2} - x\right) = -\sin(x) = \alpha x, \quad (5.21.2.2)$$

Derartige transzendente Gleichungen werden am einfachsten graphisch gelöst. Fragen wir zunächst nach sinnvollen Lösungen der Gln. (5.21.1) und (5.21.2). In jenem Fall ergeben sich die Lösungen als Schnittpunkte der Cosinus-Funktion mit der Geraden für Bereiche, in denen die Cotangens-Funktion größer Null ist, also im ersten und dritten Quadranten, in diesem Fall dagegen als Schnittpunkte der Sinus-Funktion mit der Geraden für Bereiche, in denen die Cotangens-Funktion kleiner Null ist, also im zweiten und vierten Quadranten. In den Abb. 5.8 sind die entsprechenden Abschnitte grün markiert.

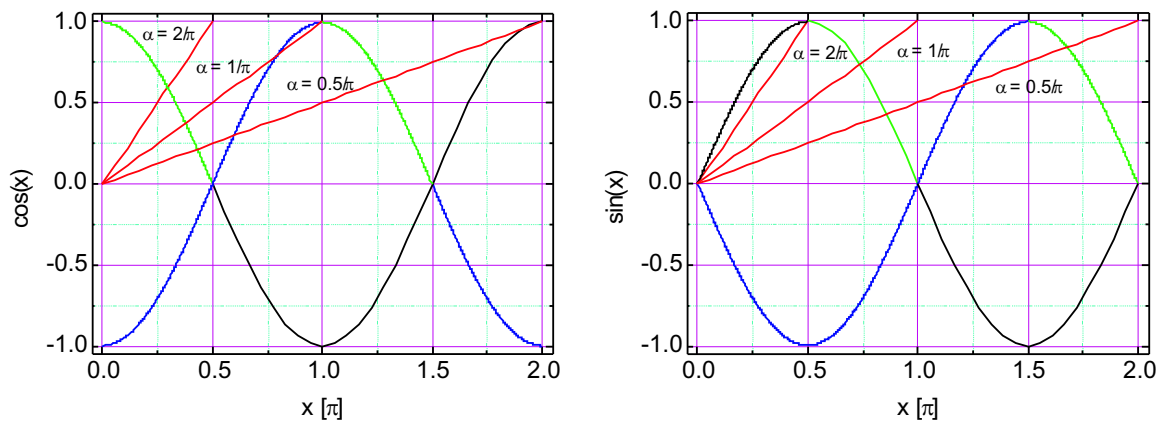


Abb. 5.8. Zum Eigenwertproblem eines Quantenteilchens in einem symmetrischen Potentialtopf. Lks. die Bedingung für die Gl. (5.21.1) mit $\tan \alpha > 0$, re. die Bedingung für die Gl. (5.21.3) mit $\tan \alpha < 0$, beide durch diese Nebenbedingung herausgehobenen Bereiche sind grün markiert.

- Sinus-Funktion: Der erste brauchbare Schnittpunkt ergibt sich für ein α von $\frac{2}{\pi}$ aus Abb. 5.8 bei $x = \pi/2$, wo

$$\sin(x) = 1 \Rightarrow \alpha \frac{\pi}{2} = 1 \Rightarrow \alpha = \frac{2}{\pi}, \quad (5.22.1)$$

woraus sich mit (5.20.2) für die geringste notwendige Tiefe des Potentialtopfes

$$V_0 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_0 a^2} \quad (5.22.2)$$

ergibt. Das erste neu auftretende Niveau hat dann die Energie $E = 0$. Größere α (kleinere V_0) liefern keine Schnittpunkte. Die Mindesttiefe V_0 ist um so größer, je kleiner die Topfbreite a ist. Beispielsweise ist für 100 nm $V_0 = 37 \mu\text{eV}$, aber für 1 nm bereits $V_0 = 0,37 \text{ eV}$. An dieser Stelle (bei $x = \frac{1}{2}\pi$) ist nach Gl. (5.19) $k = \pi/a$.

- Cosinus-Funktion: Entsprechend ergibt sich der erste brauchbare Schnittpunkt für ein α von $\frac{2}{\pi}$ aus Abb. 5.8 bei $x = 0,297\pi$, wo

$$\cos(x) = 0,595 \Rightarrow \alpha \cdot 0,297 \cdot \pi. \quad (5.22.3)$$

Mit den so ermittelten Wurzeln ergibt sich für E mit der Gl. (5.19)

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} = \frac{\hbar^2}{2m_0} \left(\frac{2x}{a} \right)^2. \quad (5.23)$$

5.2.2.3 Zu flacher Potentialtopf. Für den Fall

$$V_0 \ll \frac{2\hbar^2}{m_0 a^2} \Rightarrow \alpha \gg 1 \quad (5.24)$$

haben die Gln. (5.21) evtl. überhaupt keine Wurzeln (Abbn. 5.9). Entwickeln wir die

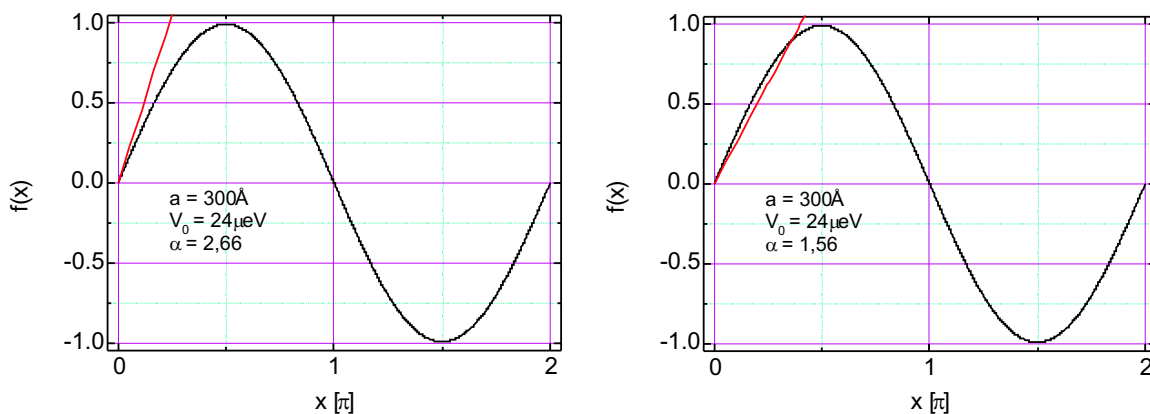


Abb. 5.9. Für typische Quantentöpfe ($a \leq 1000 \text{ \AA}$, $V_0 = 24 \mu\text{ eV}$, $\alpha > 1$) berechnete graphische Lösungen der Gln. (5.21). Für zu großes α (flachen Potentialtopf) hat die Gleichung entweder überhaupt keine oder nur eine Wurzel. Das Energieniveau liegt für $\alpha = 1,56$ in der Nähe des oberen Topfrandes.

Cosinus-Funktion nach

$$\cos x \approx 1 - \frac{x^2}{2} \quad (5.25.1)$$

unter Beachtung der Tatsache, daß mit Gl. (5.21.1) für die Wurzeln der Cosinus-Funktion $\alpha x \approx 1$ gelten muß, dann ist

$$x \approx \frac{1}{\alpha}, \quad (5.25.2)$$

also mit Gln. (5.21.1 + 5.25.2) genauer für Gl. (5.25.1)

$$\alpha x = 1 - \frac{1}{2\alpha^2} \Rightarrow x = \frac{1}{\alpha} \left(1 - \frac{1}{2\alpha^2} \right), \quad (5.25.3)$$

quadriert, entwickelt und das biquadratische Glied vernachlässigt:

$$x^2 = \frac{1}{\alpha^2} \left(1 - \frac{1}{\alpha^2} + \frac{1}{4\alpha^4} \right) \approx \frac{1}{\alpha^2} \left(1 - \frac{1}{\alpha^2} \right), \quad (5.25.4)$$

womit für E mit den Gln. (5.19 + 5.25.3):

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} = \frac{\hbar^2}{2m_0} \left(\frac{2x}{a} \right)^2 \approx \frac{\hbar^2}{2m_0} \left[\left(\frac{2}{\alpha a} \right)^2 \left(1 - \frac{1}{\alpha^2} \right) \right], \quad (5.26.1)$$

wird oder mit der Definition von α (5.20.2) schließlich

$$E = V_0 \left(1 - \frac{m_0 a^2}{2\hbar^2} V_0 \right) \quad (5.26.2)$$

wird: Für den Fall mittlerer α haben die Gln. (5.21) eine Wurzel (Abb. 5.9). Das (eine) Energieniveau liegt mit

- $\alpha = \frac{4}{5}$ mit $E = -\frac{9}{16}V_0$ knapp in der unteren Topfhälfte, für Werte bis
- knapp unter 1 in der oberen Topfhälfte und
- verschwindet bei $\alpha = 1$.

5.2.2.4 Tiefer Potentialtopf. Für den Fall kleinerer α , die einem tiefen Potentialtopf äquivalent sind, dagegen kann es mehrere Wurzeln geben (Tab. 5.1 u. Abbn. 5.10). Auch in diesem Fall erhalten wir zwar einen quadratischen Zusammenhang zwischen k und E , aber bei etwas variablem α (also nicht äquidistant wie im Falle unendlich hoher Wände!). Der Grund dafür liegt eben in der Bildung der Wurzeln über die Gln. (5.20.3) ff.: Nur im Falle $V_0 \rightarrow \infty \Rightarrow \alpha \rightarrow 0$ liegen die Wurzeln auf der x -Achse und sind äquidistant um π voneinander entfernt. Die so berechneten Energieeigenwerte sind in der Abb. 5.11 gezeigt.

Der Grenzfall mit $V_0 \rightarrow \infty \vee \alpha \rightarrow 0$ dagegen ergibt mit den Gln. (5.21)

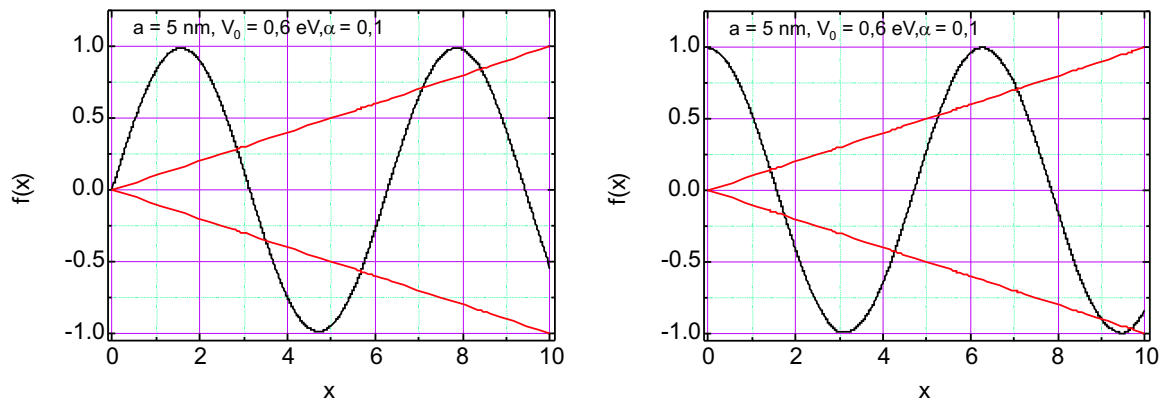


Abb. 5.10. Für sehr kleines α (einen sehr tiefen Potentialwall) gibt es mehrere Wurzeln: $V_0 = 0,6 \text{ eV}$, $a = 5 \text{ nm}$, $\alpha = 0,1$.

Tabelle 5.1. Erste Wurzeln der Gln. (5.21.1) und Eigenwerte nach Gl. (5.23) für $V_0 = 0,6 \text{ eV}$, $a = 5 \text{ nm}$, $\alpha = 0,1$. Zum Vergleich die nach Gl. (5.27.1) berechneten Werte für unendlich hohen Potentialwall.

x	$x[\pi]$	$\sin x$	$\cos x$	αx	$E \text{ [meV]}$
0	0	0		0	0
1,428	0,45		0,142	0,143	12,44
$1/2\pi$	0,5	1	0	0	15,00
2,852	0,91	0,285		0,285	49,6
$1/1\pi$	1	0	-1	0	60
4,270	1,36		-0,428	-0,427	111,2
$3/2\pi$	1,5	-1	0	0	135
5,678	1,81	-0,569		-0,568	196,7
2π	2	0	1	0	240
7,0686	2,25		0,706	0,707	304,9
$2,5\pi$	2,5	1	0	0	375
8,423	2,68	0,842		0,842	432,8
3π	3	0	-1	0	540
9,680	3,08		-0,968	-0,968	571,6

$$\frac{n\pi}{2} = x \wedge k_n = \frac{2x}{a} \Rightarrow E_n = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2x}{a} \right)^2; \quad (5.27.1)$$

$$E_n = \frac{2\hbar^2}{ma^2} x^2 = \frac{2\hbar^2}{ma^2} \frac{n^2\pi^2}{4}, \quad (5.27.2)$$

was zu unserer bekannten Formel

$$E_n = n^2 \frac{h^2}{8m_0 a^2} \quad (5.27.3)$$

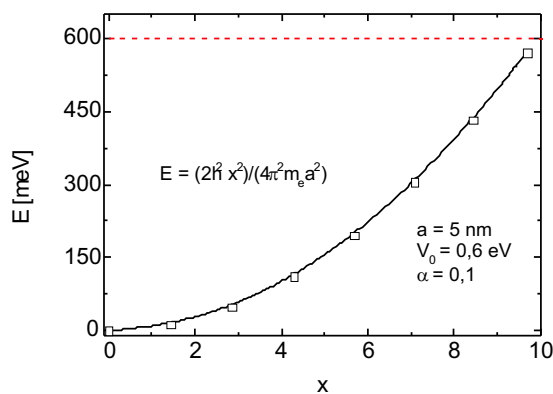


Abb. 5.11. Berechnete Modell-Energieeigenwerte für diesen Quantentopf.

führt, ein Wert, den wir im vorigen Kapitel für den Fall unendlich hoher Wände kennengelernt haben.

5.3 α -Teilchen im Potentialwall

In der Wellentheorie also entspricht einem negativen Wert der kinetischen Energie (und damit ein imaginärer Wert des Impulses) nur einer exponentiellen Abhängigkeit der Wellenfunktion von den Koordinaten. *Weil die Wellenfunktion im Potentialwall nicht den Wert Null annimmt, ist das „Durchsickern“ eines Quantenteilchens durch den Potentialberg möglich.*

In diesem Abschnitt wollen wir der quantitativen Untersuchung der Frage nach dem Transmissionskoeffizienten (im Wellenbild) oder Diffusionskoeffizienten (im Teilchenbild) nachgehen. Die SCHRÖDINGER-Gleichung muß überall stetig und differenzierbar sein, was besonders für die Nahtstellen x_1 und x_2 gelten muß (Abb. 5.12).

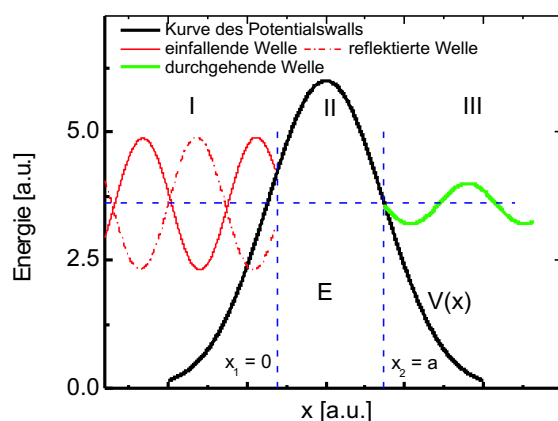


Abb. 5.12. Zur Beschreibung des Tunneleffekts einer DE BROGLIESchen Welle.

Beginnen wir mit dem Gebiet III, in dem nur eine sich vorwärts bewegende Welle existiert. Der Impuls der DE BROGLIESchen Welle ist hier

$$p = \sqrt{2m_0(E - V(x))}, \quad (5.28)$$

und die Wellenfunktion selbst ist eine Linearkombination der Partikulärlösungen

$$\psi_{\text{III}} = C_1 e^{ik(x-x_2)} + C_2 e^{-ik(x-x_2)}, \quad (5.29)$$

wobei C_2 als Amplitude einer Welle, die sich, von rechts kommend, in Richtung negativer x -Werte ausbreiten würde, nicht existiert, und für k gilt

$$k^2 = \frac{2m_0 E}{\hbar^2}. \quad (5.30)$$

Im Gebiet II mit $x_1 \leq x \leq x_2$ beobachten wir einen imaginären Wellenvektor und damit einen reellen Exponenten mit dem zu bestimmenden Absorptionskoeffizienten κ :

$$\psi_{\text{II}} = B_1 e^{i\kappa x} + B_2 e^{-i\kappa x}, \quad (5.31)$$

wobei

$$\kappa^2 = \frac{2m_0}{\hbar^2} (V_0 - E) \Rightarrow \kappa = \pm i \sqrt{\frac{2m_0}{\hbar^2} (V_0 - E)} \quad (5.32)$$

ist (V_0 ist die Höhe des Potentialwalls). Im Gebiet I ($x \leq x_1$) schließlich ist mit dem k aus Gl. (5.30)

$$\psi_{\text{I}} = A_1 e^{ikx} + A_2 e^{-ikx}. \quad (5.33)$$

Die Bestimmung der Amplitudenkoeffizienten² nutzt die Tatsache der Stetigkeit an den Stellen $x_1 = 0$ und $x_2 = a$ aus, d. h. man beginnt an der Nahtstelle x_2 und drückt die Amplitudenkoeffizienten B_1 und B_2 durch C_1 aus und daran anschließend A_1 durch C_1 . Unter der Voraussetzung, daß $v_0 \gg E$ und damit $\kappa(x - x_2) \gg 1$ ist (sehr steiler Potentialwall), gilt vereinfachend:

$$-\kappa B_2 e^{-\kappa a} + \kappa (C_1 - B_2 e^{-\kappa a}) = ikC_1 \quad (5.34.1)$$

$$B_2 = \frac{1}{2} C_1 e^{i\kappa a} - \frac{1}{2} i \frac{k}{\kappa} C_1 e^{i\kappa a} = \frac{1}{2} \left(1 - i \frac{k}{\kappa} \right) C_1 e^{i\kappa a}. \quad (5.34.2)$$

Der Faktor $1/2$ rührt von der Überlegung her, daß die zwei Ausbreitungsrichtungen zunächst gleichwahrscheinlich sind, entsprechend:

$$B_2 = \frac{1}{2} C_1 e^{-i\kappa a} + \frac{1}{2} i \frac{k}{\kappa} C_1 e^{-i\kappa a} = \frac{1}{2} C_1 \left(1 + i \frac{k}{\kappa} \right) e^{-i\kappa a} \quad (5.35.1)$$

Beachtet man noch, daß die Wellenlänge des α -Teilchens ungefähr 10^{-15} m = 1 fm beträgt, wird der Wellenvektor $k = 2\pi/\lambda$, damit wird $ka \gg 1 \Rightarrow e^{-ka} \rightarrow 0$:

²Die Intensität einer Welle ist dem Quadrat der Amplituden proportional, und deswegen ist das Verhältnis der Amplitudenquadrate der einfallenden und der durchgehenden Welle unser Transmissions- bzw. Absorptionskoeffizient.

$$B_2 = C_1 e^{-i\kappa a} \approx 0, \quad (5.35.2)$$

womit die Schwächung im Verhältnis k/κ Berücksichtigung findet. Zur Bestimmung der Koeffizienten A_1 und B_1 machen wir mit

$$n = \frac{k}{\kappa} = \sqrt{\frac{E}{V_0 - E}} \quad (5.36)$$

von der Gleichheit von $\psi_1 = \psi_2$ sowie von $\psi'_1 = \psi'_2$ [Gln. (5.31) und (5.33)] an den Stellen $x_1 = 0$ und $x_2 = a$ Gebrauch:

$$A_1 e^{ikx} + B_1 e^{-ikx} = \frac{1}{2}(1 - in)C_1 e^{\kappa(a-x)} \quad (5.37.1)$$

$$ik A_1 e^{ikx} - ik B_1 e^{-ikx} = \frac{\kappa}{2}(1 - in) C_1 e^{\kappa(a-x)}, \quad (5.37.2)$$

woraus sofort für B_1 folgt:

$$B_1 = \frac{\kappa}{2} \frac{1 - in}{ik} C_1 e^{\kappa(a-x)+ikx} + A_1 e^{2ikx}. \quad (5.37.3)$$

Eliminierung von B_1 aus (5.37.1) und (5.37.3) ergibt für A_1 :

$$A_1 = \frac{1}{2}(1 - in) \cdot \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\kappa}{ik}\right) C_1 e^{-ikx+\kappa(a-x)}, \quad (5.37.4)$$

also an der Stelle $x_1 = 0$

$$A_1 = \frac{1}{4}(1 - in) \left(1 + \frac{i}{n}\right) C_1 e^{\kappa a}. \quad (5.37.5)$$

Daraus folgt schließlich für den Transmissionskoeffizienten

$$D = \frac{|C_1|^2}{|A_1|^2} \approx \frac{16}{|(i/n + 1)^2| |(1 - in)^2|} e^{-2\kappa a}. \quad (5.38)$$

Überführung in die absoluten Beträge ergibt für den Nenner

$$\left(1 + \frac{1}{n^2}\right)(1 + n^2) = \frac{(n^2 + 1)^2}{n^2} \quad (5.39)$$

und somit für D

$$D = \exp\left(-2\kappa x_2 + \ln \frac{16n^2}{(1 + n^2)^2}\right) \quad (5.40.1)$$

ist. Da der zweite Summand etwa gleich Eins ist, können wir ihn gegen die voraussetzungsgemäß große Größe vernachlässigen und finden schließlich

$$D \approx e^{-\frac{2a}{\hbar} \sqrt{2m_0(V_0 - E)}}. \quad (5.40.2)$$

Wenn \hbar Null ist, ergibt sich das klassische Resultat $D = 0$. Ist der Energieberg durchtunnelt, wird das α -Teilchen vom COULOMB-Wall abgestoßen und erhält die kinetische Energie

$$E_{\text{kin}} = \frac{2}{r}(Z - 2)e_0^2. \quad (5.41)$$

Aus (5.40.2) folgt, daß die Zerfallswahrscheinlichkeit eines Kerns um so größer wird, desto höher das Kernniveau liegt, von dem aus die α -Emission erfolgt, weil die Potentialbarriere $V_0 - E$ dann schrumpft. a wird zwar auch kleiner, darf aber eigentlich nicht berücksichtigt werden, da bei der Ableitung ein rechteckiges Kastenpotential mit $a = \text{const}$ angenommen wurde (GEIGER-NUTALLSche Regel). Bei der α -Emission entsteht aus dem zerfallenden Element ein neues, das eine um 2 geringere Ordnungszahl besitzt (1. radioaktiver Verschiebungssatz von SODDY und FAJANS).

Der Tunneleffekt beschreibt aber auch die Emission von kalten Elektronen aus einem Metall unter dem Einfluß des elektrischen Feldes, zudem die Kontaktpotentialdifferenz, ohne die pn -Übergänge unverständlich bleiben (Übungsaufgaben 5.1 + 5.2).

5.4 Die statistische Interpretation der Unbestimmtheitsrelation

Makroteilchen regiert der sog. *Virialsatz der Mechanik*, nach dem für ein Zentralfeldproblem gilt ($E_{\text{kin}} = T = p^2/2m$; $E_{\text{pot}} = V(r) = e_0^2/r$ mit m der (reduzierten) Masse, p dem Impuls des sich bewegenden Teilchens, e_0 der Elementarladung, r dem Radius des Systems):

$$E = T + V(r) = \text{const} \wedge T = -\frac{1}{2}V(r). \quad (5.42)$$

Würden diese Gesetze auch in der Mikrowelt gelten, bestimmte sich danach das aus den Elektronenspektrum ermittelte Niveau des Grundzustandes des Wasserstoffatoms zu $-13,6$ eV, seine potentielle Energie zu $-27,2$ eV und die kinetische Energie zu $+13,6$ eV, der erste angeregte Zustand zu $-3,4$ eV. Diese Energiezustände sind scharf, wie man leicht aus den Spektrallinien der sog. LYMAN- und BALMER-Serie sieht (die ja den Energiedifferenzen entsprechen).

Nun kann man andererseits aus Messungen der Streuung von Elektronen an Atomen auf die Elektronendichte innerhalb der Atome schließen: danach befindet sich ein erheblicher Anteil der Elektronen in einem solch großen Abstand vom Kern, daß für diesen gelten würde, daß $E \leq V(r)$ oder $|V(r)| < |E|$. Das ist aber nur möglich für kinetische Energien, für die gilt $T \leq 0$, d. h. aber für einen Impuls, der entweder Null oder sogar imaginär wäre! *Folglich existiert ein derartiges Größenpaar in der Quantenmechanik nicht.*

Die Vorstellung, es könnte irgendein wie auch immer geartetes Experiment geben, mit dem man Impuls und Ort eines Quantenteilchens beliebig genau bestimmen könnte, und die Unbestimmtheitsrelation

$$\Delta p \Delta x \geq \hbar \quad (5.43)$$

sei nur durch unzulängliche Versuchsbedingungen gegeben, ist also definitiv falsch.

5.5 Unbestimmtheitsrelation und Tunneleffekt

Innerhalb des Potentialbergs ist die Amplitude

$$\psi_{\text{II}} = A_2 e^{\kappa x} \quad (5.44)$$

mit κ dem Wellenvektor, der über die DE BROGLIE-Beziehung mit der Wurzel aus der Gesamtenergie zusammenhängt:

$$\kappa = \frac{1}{\hbar} \sqrt{\frac{2(V - E)}{m_0}} = \text{const.} \quad (5.45)$$

$$\Delta p = \hbar \kappa \wedge \Delta p \Delta x = \hbar \kappa (l = x_2 - x_1). \quad (5.46)$$

Nach Voraussetzung (s. Abschn. 5.4) ist jedoch

$$\kappa l \gg 1. \quad (5.47)$$

Damit sind keine Aussagen über die Zustände der Teilchen innerhalb des Energiewalles selbst möglich, insbesondere keine, die einen imaginären Impuls des Quantenteilchens betreffen.

5.6 Aufgaben und Lösungen

Aufgabe 5.1 Bildkraft: Bestimmen Sie die Kraft, die ein α -Teilchen 1 nm vor der Oberfläche eines metallischen Leiters erfährt! Wird das α -Teilchen angezogen oder abgestoßen?

Lösung. Die Bildkraft auf eine positive Ladung ist gegeben durch

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Q_1 Q_2}{4l^2}, \quad (1)$$

wobei die influenzierte Ladung Q_2 gleich Q_1 und l der Abstand der Ladung von der Oberfläche sind, also ist

$$F = 23 \cdot 10^{-11} \text{ N}. \quad (2)$$

Aufgabe 5.2 Skizzieren Sie den Verlauf der potentiellen Energie eines Elektrons im Metall (FERMI-Energie ε_F , Austrittsarbeit W_A) ohne Feld und in einem äußeren elektrischen Feld mit und ohne Bildkraft! Wie hoch ist die zu durchtunnelnde Schichtdicke bei einem Feld von 10^7 V/cm?

Lösung. Es muß zumindest die Austrittsarbeit zugeführt werden:³

$$\frac{1}{2}m_e v^2 = \hbar\omega - W_A; \quad (1)$$

Wird normal zur Oberfläche des Metalls ein elektrisches Feld E angelegt, dann nimmt die potentielle Energie die Form

$$V(x) = W_A - e_0 E x \quad (2),$$

wozu noch die Bildkraft ergänzt werden muß:

$$F(x) = e_0 E - \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{e_0^2}{4x^2} \wedge V(x) = W_A - e_0 E x - \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{e_0^2}{4x}. \quad (3)$$

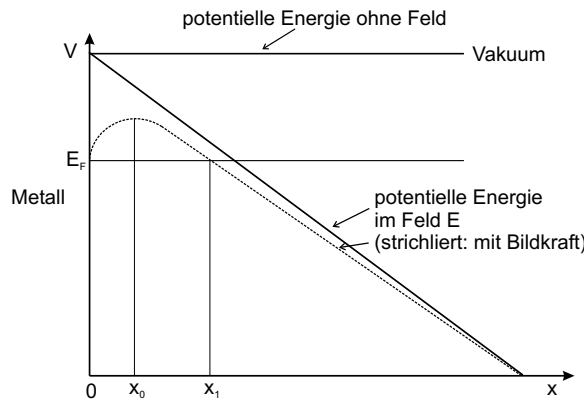


Abb. 5.13. Die potentielle Energie eines Elektrons im Metall ohne Feld und im Vakuum mit äußerem elektrischen Feld.

Das Maximum dieser Funktion liegt bei

$$-e_0 E + \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{e_0^2}{4x^2} = 0 \Rightarrow x_0 = \sqrt{\frac{e_0}{16\pi\varepsilon_0 E}}; \quad (4)$$

$V(x)$ ist also stets kleiner als W_A (Abb. 5.13), da sich V_{\max} bei $x = x_0$ ergibt zu

$$V_{\max} = W_A - \sqrt{\frac{1}{4\pi\varepsilon_0} e_0^3 E}. \quad (5)$$

³Hier sieht man sehr schön den Einfluß der unterschiedlichen Bezugspunkte. Während die Austrittsarbeit vom Vakuumlevel ($U = 0$ V) gemessen wird, ist der Ausgangspunkt der FERMI-Energie 0 V, und es wird etwas „draufgesattelt“. Leider sind noch verschiedene andere Energien mit im Spiel, so daß wir die beiden Energien nur theoretisch miteinander vergleichen können.

Durch Berücksichtigung der Bildkraft verringert sich zwar die Austrittsarbeit, die kalte Emission läßt sich dadurch jedoch nicht erklären. Dieser Effekt heißt nach einem seiner Entdecker SCHOTTKY-Effekt. Dadurch wird die Austrittsarbeit der Elektronen aus einer Glühkathode bei hoher Anodenspannung reduziert, und man erreicht einen exponentiell ansteigenden Anodenstrom.

Aufgabe 5.3 Bestimmen Sie den Transmissionskoeffizienten D bei vernachlässigbarer Bildkraft, der FERMI-Energie ε_F und einer Feldstärke E !

Lösung. Aus der graphischen Darstellung zur Aufgabe 5.2 ist ersichtlich, daß das äußere Feld einen Potentialberg erzeugt, der von Elektronen durchtunnelt werden kann:

$$D = e^{-\frac{2\sqrt{2m\epsilon}}{\hbar} \int_0^{x_1} \sqrt{V(x) - \varepsilon} dx}, \quad (1)$$

wobei der Punkt x_1 am Bergende (die Länge des Tunnels) sich auf Grund der Beziehung

$$\varepsilon_F - e_0 E x_1 = \varepsilon \Rightarrow x_1 = \frac{\varepsilon_F - \varepsilon}{e_0 E} \quad (2)$$

ergibt. Das Integral

$$\int_0^{x_1} \sqrt{V(x) - \varepsilon} dx = \int_0^{x_1} \sqrt{\varepsilon_F - e_0 E x - \varepsilon} dx \quad (3)$$

ergibt

$$\frac{2}{3} \sqrt{e_0 E} x_1^{3/2}; \quad (4)$$

Einsetzen von Beziehung (2) in Gl. (4) ergibt für D :

$$D = e^{-\frac{4}{3} \frac{2\sqrt{2m\epsilon}}{e_0 \hbar E} (\varepsilon_F - \varepsilon)^{3/2}}, \quad (5)$$

hängt also

- für eine Dreieckschwelle exponentiell mit $4/3$ sowie
- exponentiell von der inversen Feldstärke und der FERMI-Energie ab.

Aufgabe 5.4 Bestimmen Sie die Eigenwerte eines Quantenteilchens in einem symmetrischen Potentialtopf der Breite 10 nm und der Potentialhöhe 0,6 eV.

Lösung. Als erstes bestimmen wir α . Das ergibt sich nach Gln. (5.20.2 + 5.20.3) zu 0,05. Dann bestimmen wir die Wurzeln (Abbn. 5.14) und daraus schließlich den Energieeigenwert (Abb. 5.15). Die Konstante $\hbar^2/2m_0$ ist $6,1 \times 10^{-39}$ J/m², dividiert durch a^2 1,52 meV.

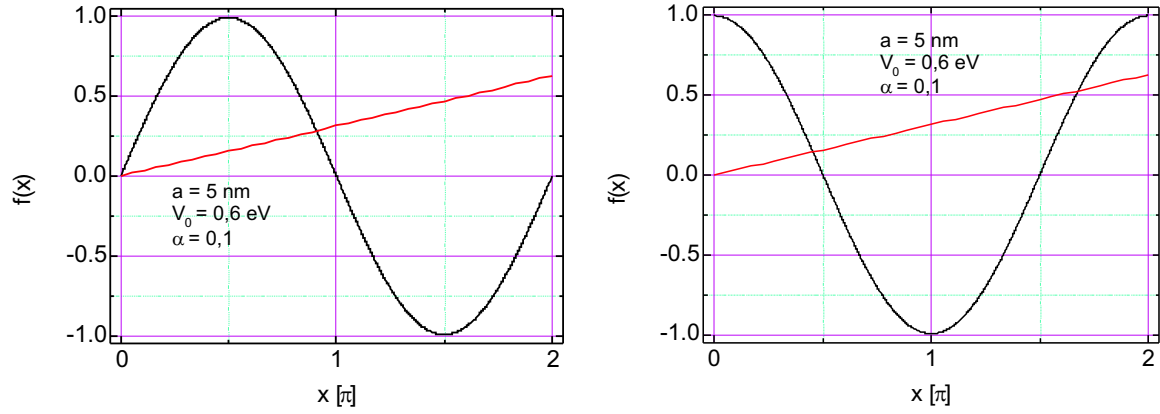


Abb. 5.14. Für sehr kleines α (einen sehr tiefen Potentialwall) gibt es mehrere Wurzeln: $V_0 = 0,6 \text{ eV}$, $a = 10 \text{ nm}$, $\alpha = 0,05$.

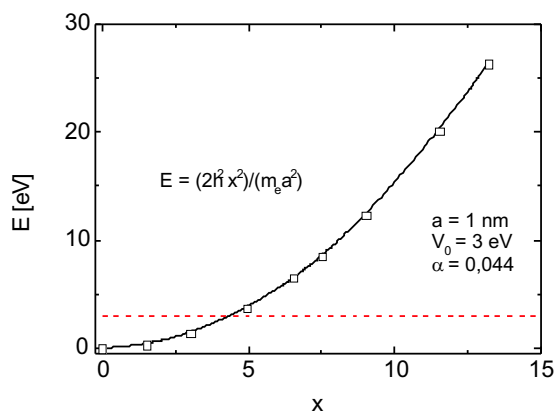


Abb. 5.15. Berechnete Modell-Energieeigenwerte für diesen Quantentopf.

Tabelle 5.2. Erste Wurzeln der Gln. (5.21.1) und Eigenwerte nach Gl. (5.23) für $V_0 = 0,6$ eV, $a = 10$ nm, $\alpha = 0,05$.

x	$x[\pi]$	$\sin x$	$\cos x$	αx	E [meV]
0	0	0		0	0
1,495	0,476		0,076	0,075	3,40
2,99	0,952	0,151		0,150	13,59
4,49	1,43		-0,224	-0,224	30,64
5,98	1,90	-0,298		-0,299	54,36
7,470	2,38		0,374	0,374	84,82
8,96	2,85	0,448		0,448	122,03
10,445	3,33		-0,523	-0,522	165,83
11,925	3,80	-0,594		-0,596	216,15
13,40	4,27		0,672	0,670	272,93
14,876	4,74	0,743		0,744	336,37
16,32	5,20		-0,818	-0,816	404,84
17,76	5,65	-0,886		-0,888	479,43
19,15	6,10		0,955	0,958	557,42

6 Potentialkurven von Molekülen

Die Bestimmung der Eigenwerte der Energie eines Systems ist eine zentrale Aufgabe in der Quantenmechanik. Dies wird daher in diesem Kapitel für das Modell des harmonischen Oszillators exekutiert und daran anschließend Potentialkurven real existierender Moleküle behandelt.

6.1 Harmonischer Oszillator

Der Operator der potentiellen Energie setzt sich aus der Wechselwirkung des Atoms mit seinen Nachbarn zusammen:

$$V(r \rightarrow \infty) = 0 \wedge V(r \rightarrow 0) = \infty. \quad (6.1)$$

Wegen der Stabilität des Systems existiert ein bestimmter endlicher Abstand $r = a$, bei dem die potentielle Energie negativ ist und einen bestimmten minimalen Wert erreicht. Für kleine Abweichungen um a wird das Potential entwickelt:

$$V(r) = V(a + x) = V(a) + \frac{x^1}{1!}V'(a) + \frac{x^2}{2!}V''(a) + \frac{x^3}{3!}V'''(a) \dots \quad (6.2)$$

Die *Harmonische Näherung* mit $V'(a) = 0$ und $V''(a) > 0$ liefert

$$V(r) = -D + \frac{1}{2}m_{\text{red}}\omega_0^2x^2. \quad (6.3)$$

Dabei ist

$$V''(a) = m_{\text{red}}\omega_0^2 \quad (6.4.1)$$

der sog. *Elastizitätskoeffizient* und

$$V(a) = -D \quad (6.4.2)$$

die Dissoziationsenergie. Da man das Potentialminimum frei wählen kann, wird es zweckmäßigerweise auf Null gelegt:

$$x = 0 \Rightarrow r = a : V(a) = 0, \quad (6.5)$$

woraus

$$V(x) = \frac{1}{2}m_{\text{red}}\omega_0^2 x^2 = \frac{1}{2}V''(x)x^2 \quad (6.6)$$

folgt: Die (Kreis-)Frequenz der Schwingung hängt folglich in einfacher Weise vom Potential ab, so daß die SCHRÖDINGER-Gleichung lautet:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_{\text{red}}}\nabla^2 + \frac{m_{\text{red}}\omega_0^2 x^2}{2} \right) \psi = E_n \psi_n. \quad (6.7)$$

Substituiert man

$$\alpha = \frac{2m_{\text{red}}E}{\hbar^2} \wedge \beta = \frac{m_{\text{red}}\omega_0}{\hbar} \wedge \lambda = \frac{\alpha}{\beta} \wedge \xi = x\sqrt{\beta} = x\sqrt{\frac{m_{\text{red}}\omega_0}{\hbar}}, \quad (6.8)$$

erhält man die Eigenwert-Gleichung

$$\psi'' + (\lambda - \xi^2)\psi = 0, \quad (6.9)$$

und die Energieeigenwerte im parabolischen Potentialtopf ergeben sich dann zu

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega \quad (6.10)$$

und sind äquidistant (Abb. 6.1), die Wellenfunktionen sind die HERMITESchen Polynome (Abb. 6.2)

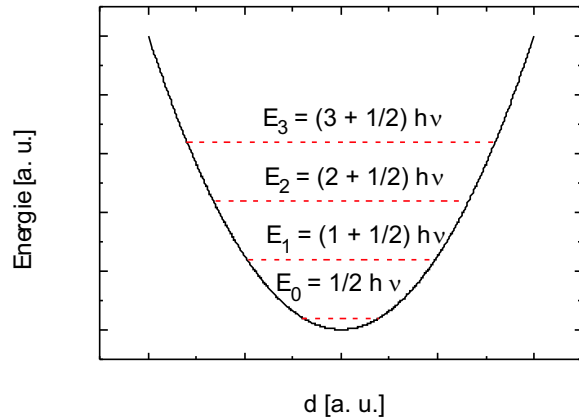


Abb. 6.1. Parabolisches Potential mit äquidistanten Eigenwerten der Energie.

$$\psi_n = C_n e^{-1/2\xi^2} \mathcal{H}(\xi) \quad (6.11.1)$$

mit

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_0(\xi) &= 1 & \mathcal{H}_1(\xi) &= 2\xi \\ \mathcal{H}_2(\xi) &= 4\xi^2 - 2 & \mathcal{H}_3(\xi) &= 8\xi^3 - 12\xi, \end{aligned} \quad (6.11.2)$$

ψ_0 transformiert totalsymmetrisch. Der Normierungsfaktor ist

$$N = \sqrt{\sqrt{\frac{2m\omega_0}{\hbar}} \frac{1}{2^v v!}}. \quad (6.12)$$

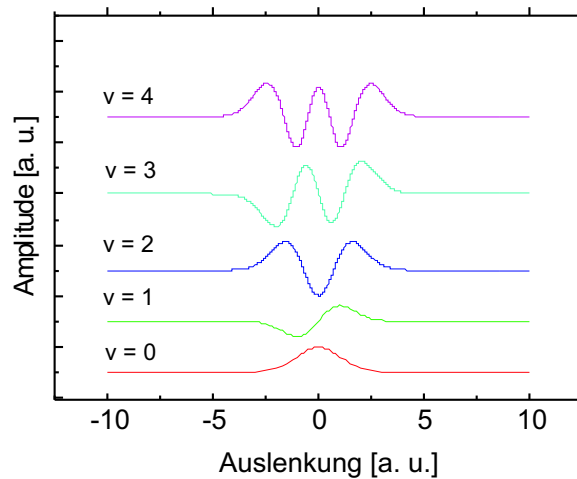


Abb. 6.2. Die ersten fünf Wellenfunktionen. Die Grundschwingung mit $v = 0$ hat die im System gebundene Nullpunktenergie (sog. Nullpunktsschwingung).

Wie aus Abb. 6.3 hervorgeht, unterscheiden sich die Wahrscheinlichkeitsdichten des quantenmechanischen Oszillators wesentlich von denen des klassischen Oszillators. Diese sind proportional der Zeit, während der sich das schwingende Teilchen in einem gegebenen Punkt aufhält, bzw. umgekehrt proportional seiner Geschwindigkeit und sind somit an den Umkehrpunkten am größten und im Nullpunkt am kleinsten. Nur bei großen Quantenzahlen bekommen wir die Annäherung an den klassischen Grenzfall (BOHRsches Korrespondenzprinzip).

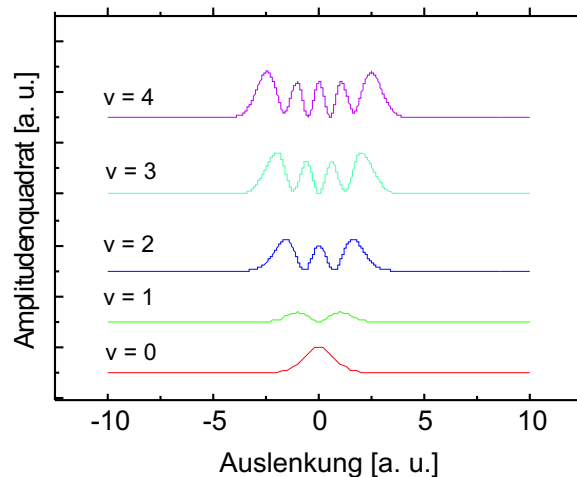


Abb. 6.3. Die Quadrate der ersten fünf Wellenfunktionen, die die Wahrscheinlichkeitsdichte des Systems beschreiben.

Es sei darauf hingewiesen, daß der parabolische Ansatz für die potentielle Energie auch für ein Elektron im Parabel-Potential verwendet werden kann. Daher hat die HERMITESche DGl mit $m_0 = m_e$ auch Lösungen, die für dieses Problem genutzt werden können.

6.2 Symmetrie

Wir sehen erneut, daß die Reihenfolge der Wellenfunktionen alternierend symmetrisch/antisymmetrisch ist. Dies ist kein Zufall, sondern eine Folge der Struktur des HAMILTON-Operators. Dieser lautet in einer Dimension

$$\mathbf{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{m_0\omega_0^2}{2} x^2 \quad (6.13)$$

und ist dadurch, daß die erste Ableitung fehlt, und der HAMILTON-Operator quadratisch in Impuls und Ort ist, gegenüber einer Ortsumkehr $x \rightarrow -x$ invariant:

$$\mathbf{H}(x) = \mathbf{H}(-x). \quad (6.14)$$

Das heißt also für unsere Wellenfunktionen, wenn wir x durch $-x$ substituieren:

$$\mathbf{H}(x)\psi(x) = E\psi(x) \wedge \mathbf{H}(-x)\psi(-x) = E\psi(-x), \quad (6.15.1)$$

woraus auch

$$\mathbf{H}(x)\psi(-x) = E\psi(-x) \quad (6.15.2)$$

folgt. Wenn aber $\psi(-x)$ eine Eigenfunktion von \mathbf{H} ist, die den gleichen Eigenwert E wie $\psi(x)$ liefert, dann müssen die beiden Eigenfunktionen entweder gleich sein oder dürfen sich nur um eine (multiplikative) Konstante unterscheiden:

$$\psi(x) = a\psi(-x). \quad (6.16.1)$$

Vertauschen wir wieder das Vorzeichen (oder spiegeln am Ursprung), ergibt sich

$$\psi(-x) = a\psi(x), \quad (6.16.2)$$

was beim Einsetzen in (6.16.1) für x aber

$$\psi(x) = a^2\psi(x) \quad (6.16.3)$$

und für $-x$

$$\frac{\psi(-x)}{a} = a\psi(-x) \Rightarrow \psi(-x) = a^2\psi(-x) \quad (6.16.4)$$

ergibt, woraus aus beiden Gleichungen sofort

$$a^2 = 1 \Rightarrow a = \pm 1 \quad (6.17)$$

folgt, d. h. aber Gl. (6.16.1) hat die beiden Lösungen

$$\psi(x) = \psi(-x) \vee \psi(x) = -\psi(-x) : \quad (6.18)$$

entweder sind die Funktionen bzgl. der Vertauschung der Raumkoordinaten symmetrisch oder antisymmetrisch.

6.3 Anharmonischer Oszillator

Tatsächlich ist die Potentialkurve anharmonisch, was durch Berücksichtigung von V''' in der Reihenentwicklung des Potentials und Einsetzen in die Energie-Eigenwertgleichung beschrieben wird. Damit werden die Energie-Eigenwerte mit der Anharmonizitätskonstanten $\overline{\omega_e x_e}$, hier geschrieben als sog. *Schwingungsterme* (in eV):

$$G(v) = \overline{\omega_e} \left(v + \frac{1}{2} \right) - \overline{\omega_e x_e} \left(v + \frac{1}{2} \right)^2, \quad x_e > 0, \quad (6.19)$$

wobei $\overline{\omega_e x_e} \ll \overline{\omega_e}$, oder MORSE-Potential (Abb. 6.4)

$$V(r) = D (1 - e^{-\alpha x})^2, \quad \alpha = \sqrt{\frac{k}{2D}}, \quad (6.20)$$

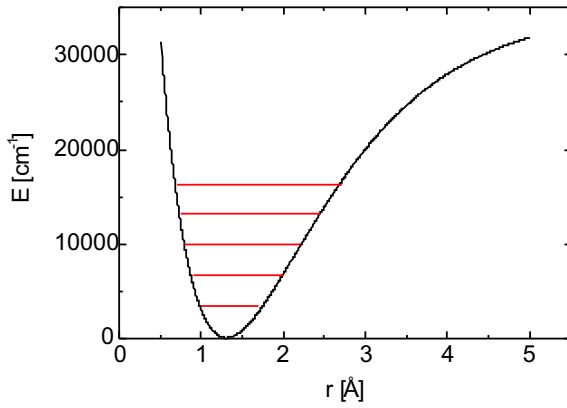


Abb. 6.4. MORSE-Kurve für HCl. Stark asymmetrisches Potential mit beginnender Anharmonizität, die bereits für $v = 5$ erkennbar ist.

wobei k der Elastizitätskoeffizient und D die Dissoziationsenergie sind. Für $x_e = 0$ wären die Obertöne ganzzahlige Vielfache der Grundschwingung. Wie aus Abb. 6.4 ersichtlich, rücken mit steigendem v die Eigenwerte der Energie immer näher zusammen, und man bestimmt x_e aus der Abweichung von der Äquidistanz. So ist schließlich die Differenz der Eigenwerte $v_{\text{Diss}} + 1$ und v_{Diss} Null:

$$0 = G(v_{\text{Diss}} + 1) - G(v_{\text{Diss}}), \quad (6.21.1)$$

also mit $v = v_{\text{Diss}}$

$$\overline{\omega_e} \left(v + \frac{3}{2} \right) - \overline{\omega_e x_e} \left(v + \frac{3}{2} \right)^2 - \overline{\omega_e} \left(v + \frac{1}{2} \right) + \overline{\omega_e x_e} \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 = 0. \quad (6.22.2)$$

Daraus errechnet man z. B. ein v_{Diss} von

$$v_{\text{Diss}} = \frac{1}{2x_e} - 1. \quad (6.23)$$

Die Energie vom Potentialminimum zur Dissoziationsgrenze ist entsprechend

$$D_e = \overline{\omega}_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \overline{\omega}_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2, \quad (6.24.1)$$

woraus

$$D_e = \overline{\omega}_e \left(\frac{1}{4x_e} - \frac{x_e}{4} \right) \approx \overline{\omega}_e \frac{1}{4x_e} \quad (6.25)$$

folgt. Die Dissoziationsenergie D_0 ist dieser Betrag, verringert um die Energie der inhärenten Nullpunktsschwingung

$$D_0 = D_e - \frac{1}{2} (\overline{\omega}_e - \overline{\omega}_e x_e) = \overline{\omega}_e \left(\frac{1}{4x_e} - \frac{x_e}{4} - \frac{1}{2} + \frac{x_e}{4} \right), \quad (6.26.1)$$

damit einfacher

$$D_0 = \overline{\omega}_e \left(\frac{1}{4x_e} - \frac{1}{2} \right). \quad (6.26.2)$$

6.4 Aufgaben und Lösungen

Aufgabe 6.1 Unter einem harmonischen Oszillator versteht man ein System, in dem sich ein Teilchen der Masse m unter dem Einfluß des Potentials $V(x) = (k/2)x^2$ bewegt, so daß es bei Auslenkung um den Betrag x aus der Ruhelage $x = 0$ eine rücktreibende Kraft $F = -kx$ erfährt. Die Eigenfrequenz des klassischen Oszillators beträgt $\omega_0 = \sqrt{k/m}$. Der Operator lautet:

$$\mathbf{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{k}{2} x^2. \quad (1)$$

Zeigen Sie, daß die Funktionen

$$\psi_0 = N_0 e^{-\alpha x^2} \quad (2)$$

und

$$\psi_1 = N_1 \cdot x \cdot e^{-\alpha x^2} \quad (3)$$

mit $\alpha = \frac{1}{2\hbar} \sqrt{m \cdot k}$ Eigenfunktionen des Operators \mathbf{H} sind. Bestimmen Sie außerdem die Energie-Eigenwerte E_0 und E_1 .

Lösung.

$$E\psi = \mathbf{H}\psi. \quad (4)$$

Einsetzen z. B. der Gl. (2) zeigt, daß \mathbf{H} die Funktion mit dem Energieeigenwert E_0 reproduziert; dieser beträgt nach der Substitution durch $\alpha = \frac{1}{2\hbar} \sqrt{m \cdot k}$:

$$E_0 = \frac{\hbar}{2m} \sqrt{mk} + x^2 \left(\frac{k}{2} - \frac{k}{2} \right); \quad (5)$$

was mit

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (6)$$

zu

$$E_0 = \frac{\hbar\omega_0}{2} \quad (7)$$

wird. Entsprechend für Gl. (3):

$$E_1 = \frac{3\hbar\omega}{2}. \quad (8)$$

Aufgabe 6.2 Bestimmen Sie für die Valenzkraftkonstante $k = 328,6 \text{ N/m}$ die Frequenz der Nullpunktsschwingung im reinisotopigen Molekül $^{35}\text{Cl}_2$!

Lösung. Auslenkung x_i zweier gleich schwerer Massen um einen Schwerpunkt mit der Koordinate r_0 , der unveränderlich bleibt:

$$m_1 x_1 = m_2 x_2, \quad (1)$$

mit

$$r = x_1 + x_2 \quad (2)$$

der Bindungslänge zu diesem Zeitpunkt.

$$x_1 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} r \wedge x_2 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} r \quad (3)$$

Da wir von einem Parabelpotential am Boden des Potentialtopfes ausgehen

$$V(r) = \frac{1}{2} k (r - r_0)^2, \quad (4)$$

bekommen wir zwei DGLs für die beiden Massen

$$m_1 \ddot{x}_1 = -k(r - r_0) \wedge m_2 \ddot{x}_2 = -k(r - r_0). \quad (5)$$

Kreuzweises Einsetzen von (3) in (6) liefert

$$\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \ddot{r} = -k(r - r_0), \quad (6)$$

was die Schwingungsgleichung einer Masse μ

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} = \frac{m_{^{35}\text{Cl}_2}}{2}. \quad (7)$$

ist, die mit der Eigenfrequenz ω_0 schwingt:

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{\mu}}. \quad (8)$$

$$m_{35\text{Cl}_2} = 34,969 \cdot 1841 \cdot 9,1 \cdot 10^{-31} = 5,807 \cdot 10^{-26} \text{ kg}. \quad (9)$$

$$\omega_0 = 1,064 \cdot 10^{14} \text{ Hz}. \quad (10)$$

$$E_0 = 0,070 \text{ eV}; \quad (11)$$

damit ist E_0 größer als $k_B T$ bei Raumtemperatur (RT).

Aufgabe 6.3 Das Morse-Potential zwischen zwei Atomen wird beschrieben mit der Potentialgleichung $U(r) = D_e \{1 - \exp[-a(r - r_e)]\}^2$ (Abb. 6.5), wobei D_e die Tiefe des Potentialminimums und a die sog. Anharmonizitätskonstante, die die Abweichungen des tatsächlichen Abstandes r vom Abstand r_e im Potentialminimum beschreibt.

- Welche Näherung gilt im Potentialminimum?
- Wie lautet folglich hier die Bewegungsgleichung?
- Wie hoch ist die Eigenfrequenz?
- Zeigen Sie, daß die Funktion die Lage des Minimums korrekt beschreibt!
- Bestimmen Sie aus der 2. Ableitung an der Stelle $r = r_e$ die Größe a !

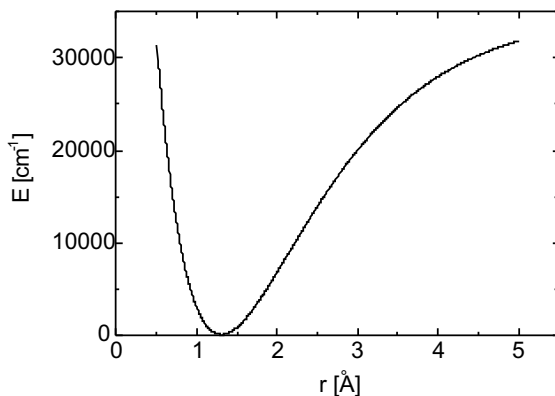


Abb. 6.5. Morse-Kurve und Kurve für die elektrostatische Wechselwirkung zweier kugelförmiger Ionen.

Lösung. Wir starten mit der Gleichung für die Morsekurve

$$U(r) = D_e \{1 - \exp[-a(r - r_e)]\}^2 \quad (1)$$

und leiten Sie ein - und zweimal ab:

$$U'(r) = D_e \{2a \exp[-a(r - r_e)] - 2a \exp[-2a(r - r_e)]\}, \quad (2)$$

$$U''(r) = D_e \{-2a^2 \exp[-a(r - r_e)] + 4a^2 \exp[-2a(r - r_e)]\}. \quad (3)$$

Für $r = r_e$ ergibt Gl. (2) Null, die dort geltende harmonische Näherung mit der Bewegungsgleichung $m\ddot{x} + kx = 0$ mit der Eigenfrequenz $\omega_0 = \sqrt{k/m}$ wird also korrekt beschrieben.

Die zweite Ableitung an der Stelle $r = r_e$ liefert

$$U''(r) = D_e \{-2a^2 + 4a^2\} = 2D_e a^2. \quad (4)$$

Das ist aber für das parabolische Potential $U(r) = \frac{1}{2}k(r - r_e)^2$ aber gerade k . Daraus folgt einfach

$$a = \omega_0 \sqrt{\frac{m}{2D_e}}. \quad (5)$$

Aufgabe 6.4 Betrachten Sie die MORSE-Kurve des HCl-Moleküls und charakterisieren Sie die Bereiche, in denen kontinuierliche Übergänge möglich sind, und solche, in denen gerasterte Übergänge stattfinden, nach der Gesamtenergie des Systems (Abb. 6.6). Erklären Sie an Hand dieser Kurve das BOHRsche Korrespondenzprinzip! Vergleichen Sie die Energie-Kurve des Wasserstoffatoms mit der für das HCl-Molekül, in dem sie die Abstände einiger Niveaus in Abhängigkeit der jeweiligen Quantenzahlen (Formel!) eintragen. Vergleichen Sie die Abhängigkeiten der Energieleitern für das „Elektron im Kasten“, das Elektron im BOHRschen Atommodell, und im (an)harmonischen Oszillator von der jeweiligen Quantenzahl!

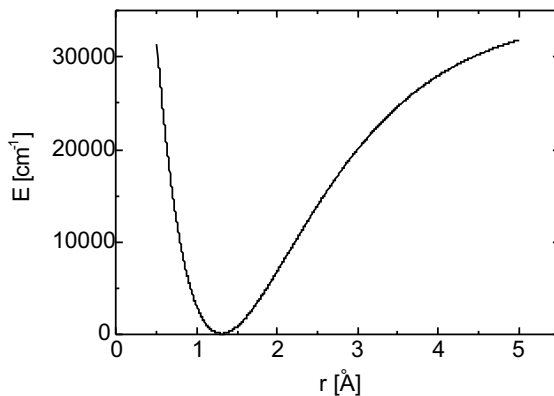


Abb. 6.6. MORSE-Kurve für HCl. Stark asymmetrisches Potential mit beginnender Anharmonizität, die bereits für $v = 5$ erkennbar ist.

Lösung. Ist die Gesamtenergie negativ, sind die Übergänge quantisiert, darüber kontinuierlich. Im „Elektron im Kasten“ ist die Abhängigkeit quadratisch ($E \propto n^2$), im Zentralfeldproblem dagegen invers quadratisch ($E \propto n^{-2}$), im harmonischen Oszillator ist die Abhängigkeit der Energieleitern äquidistant ($E \propto v$). Im anharmonischen

Oszillator rutschen die Distanzen für höhere v zusammen, und auch die Auswahlregeln $\Delta v = \pm 1$ werden aufgeweicht.

Aufgabe 6.5 (15 Punkte)

Betrachten Sie die MORSE-Kurve des HCl-Moleküls und charakterisieren Sie die Bereiche, in denen kontinuierliche Übergänge möglich sind, und solche, in denen gestaute Übergänge stattfinden (Abb. 6.7). Wodurch ist der Unterschied bedingt? Zeichnen Sie einige Übergänge ein. Wie ist die Näherung am Boden der Potentialkurve? Skizzieren Sie weiter in ähnlicher Weise wie in dem abgebildeten Diagramm die Energie-Kurve des Wasserstoffatoms und tragen Sie dort ebenfalls einige Niveaus in Abhängigkeit von der Quantenzahl n ein (Formel mit einer Rydberg-Konstanten von 13,6 eV, Abb. 6.8).

Machen Sie schließlich dasselbe für das „Elektron im Kasten“. Nehmen Sie dazu eine Kastenlänge von 12 Å an (Abb. 6.9).

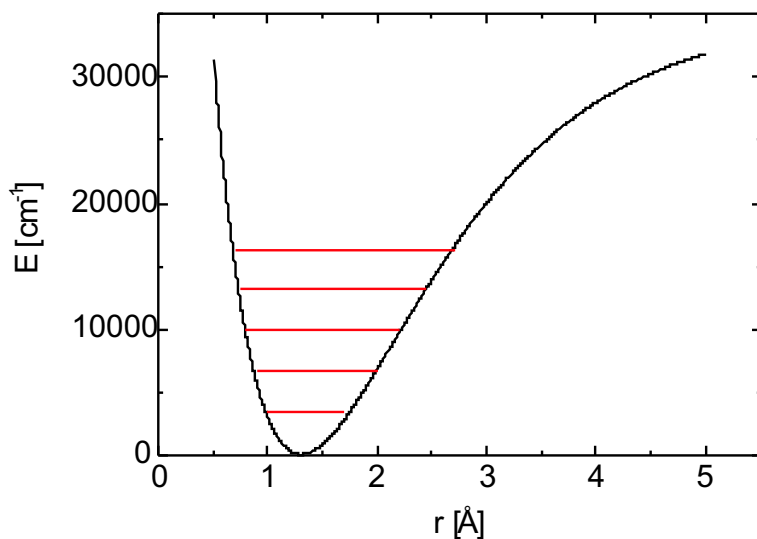


Abb. 6.7. MORSE-Kurve für HCl. Stark asymmetrisches Potential mit beginnender Anharmonizität, die bereits für $v = 5$ erkennbar ist.

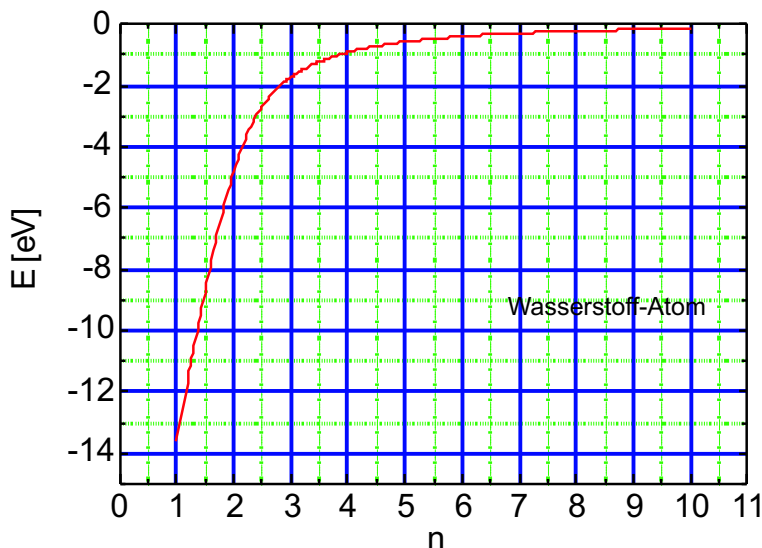


Abb. 6.8. Energieniveaus für ein Elektron im Potential eines Protons in Abhängigkeit von n .

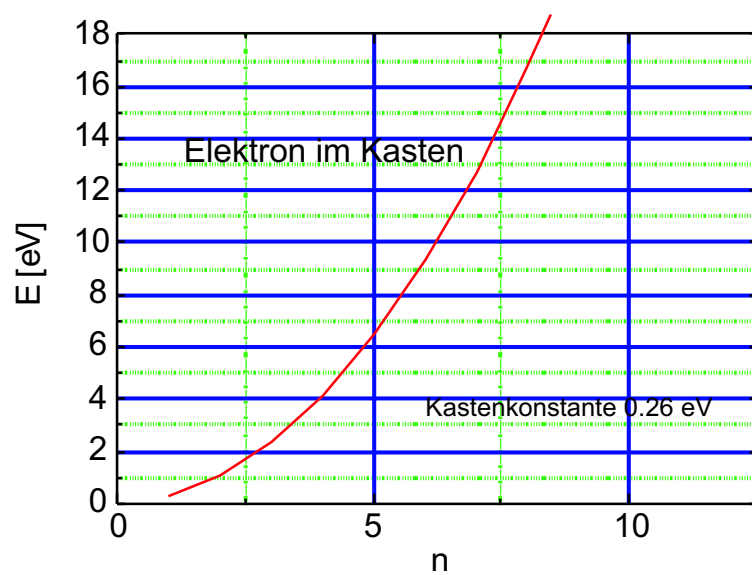


Abb. 6.9. Energieniveaus für ein Elektron im Kasten der Länge 12 Å.

Literaturverzeichnis

- [1] A. Einstein: *Über den Einfluß der Schwerkraft auf die Ausbreitung des Lichtes*, Ann. Phys. **35**, 898 (1911)
- [2] W. Finckelnburg: *Einführung in die Atomphysik*, 5. + 6. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, 1958, S. 167
- [3] U. Keller *et al.*, Nature Physics **4**, 565 (2008)
- [4] J. Franck, G. Hertz: *Über Zusammenstöße zwischen Elektronen und den Molekülen des Quecksilberdampfes und die Ionisierungsspannung desselben*. Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft **16**, 457 – 467 (1914), zitiert in: *Pioniere der Wissenschaft bei Siemens*, herausgegeben von E. Feldtkeller und H. Goetzeler, Publicis MCD Verlag, Erlangen, 1994, S. 78 – 83
- [5] A.A. Sokolow, J.M. Loskutow, L.M. Ternow: *Quantenmechanik*, Akademie-Verlag, Berlin, 1964, S. 519
- [6] A.A. Sokolow, J.M. Loskutow, L.M. Ternow, *ibid*, S. 536
- [7] L.D. Landau, E.M. Lifschitz: *Lehrbuch der Theoretischen Physik III: Quantenmechanik*, 5. Auflage, Akademie-Verlag, Berlin, 1974, Kap. 42
- [8] W.B. Nottingham, Phys. Rev. **55**, 203 (1939), zitiert von S.C. Brown: *Introduction to Electron Discharges in Gases*, J. Wiley & Sons, 1966, S. 85

Außerdem wurde auf folgende Bücher — aber auch meine eigenen Aufzeichnungen — zurückgegriffen:

- D.I. Blochinzew: *Grundlagen der Quantenmechanik*, 6. Auflage, Verlag Harri Deutsch, Frankfurt am Main und Zürich, 1972
- M. Born: *Optik*, 3. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, 1972
- F. A. Cotton: *Chemical Applications of Group Theory*, 2nd edition, J. Wiley-Interscience, New York/London, 1971
- R. Eisberg, R. Resnick: *Quantum Physics*, 2. Auflage, John Wiley, New York, N.Y., 1985
- R.P. Feynman, R.B. Leighton, M. Sands: *The Feynman Lectures on Physics*, I, II, 6th edition, Addison-Wesley, Reading, Mass., 1972
- H. Haken, H.C. Wolf: *Atomphysik und Quantenphysik*, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, 2000

- L.D. Landau, E.M. Lifschitz: *Lehrbuch der Theoretischen Physik III: Quantenmechanik*, 5. Auflage, Akademie-Verlag, Berlin, 1974
- A.A. Sokolow, J.M. Loskutow, L.M. Ternow: *Quantenmechanik*, Akademie-Verlag, Berlin, 1964
- P.A. Tipler, R. Llewellyn: *Modern Physics*, 5th ed., Bedford, Freeman & Worth Publishing Group, LLC, New York, N.Y., 2008