

Bergmann-Schaefer · Lehrbuch der Experimentalphysik
Band IV, Teil 1 · Aufbau der Materie

BERGMANN-SCHAEFER

Lehrbuch der Experimentalphysik

Band IV, Teil 1

Aufbau der Materie

Herausgegeben von H. Gobrecht

Autoren:

Klaus Becker, Hans Bucka, Jürgen Dietrich, Jürgen Geiger,
Heinrich Gobrecht, Klaus Gobrecht, Achim Hese, Kurt Hunger,
Konrad Ibel, Heinz Küsters, Martin Lambeck, Günther Lehner,
Hilbert von Löhneysen, Horst Nelkowski, Dietrich Neubert,
Udo Scherz, Rolf Seiwert †, Hugo Strunz, Ludwig Thomas,
Roger Thull, Kurt Ueberreiter, Hans-Günther Wagemann,
Burkhard Wende



Walter de Gruyter · Berlin · New York · 1981

Herausgeber: Prof. Dr. Heinrich Gobrecht
Technische Universität Berlin

Der Band IV, Teil 1 enthält 551 Abbildungen

CIP-Kurztitelaufnahme der Deutschen Bibliothek

Bergmann, Ludwig

Lehrbuch der Experimentalphysik / Bergmann-Schaefer. -
Berlin, New York : de Gruyter.

NE: Schaefer, Clemens.; Bergmann-Schaefer, . . .

Bd. 4. Aufbau der Materie / hrsg. von H. Gobrecht.

Autoren: Klaus Becker . . .

Teil 1. - 2. Aufl. - 1980.

ISBN 3-11-008074-5

© Copyright 1980 by Walter de Gruyter & Co., vormals G. J. Göschen'sche Verlagshandlung,
J. Guttentag, Verlagsbuchhandlung Georg Reimer, Karl J. Trübner, Veit & Comp., Berlin 30.

Alle Rechte, insbesondere das Recht der Vervielfältigung und Verbreitung sowie der Übersetzung,
vorbehalten. Kein Teil des Werkes darf in irgendeiner Form (durch Photokopie, Mikrofilm oder
ein anderes Verfahren) ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert oder unter Ver-
wendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt oder verbreitet werden. Printed in
Germany.

Satz: Arthur Collignon GmbH Berlin - Druck: Mercedes-Druck, Berlin - Bindearbeiten: Lüderitz
& Bauer, Berlin.

Vorwort zur 2. Auflage

Nachdem die erste Auflage vergriffen war, wurde die Gelegenheit benutzt, neue Ergebnisse der Forschung hinzuzufügen und einige Darstellungen zu verbessern. So hat jeder Autor seinen Teil überprüft, geändert oder ergänzt, wo es notwendig war. Es sind drei Beiträge hinzugekommen: Im V. Kapitel die Spingläser (H. v. Löhneysen), das XIII. Kapitel über Neutronenexperimente (K. Ibel) und das XIV. Kapitel über Strahlungsdosimetrie (K. Becker). Dieses letzte Kapitel wurde besonders deshalb aufgenommen, weil die Messung ionisierender Strahlung mit Hilfe von Festkörper-Dosimetern große Bedeutung erlangt hat. Das Kapitel über Reaktorphysik wurde wesentlich ergänzt durch Probleme der Reaktorsicherheit.

Herr Prof. Dr. R. Seiwert, Autor des II. Kapitels, verstarb leider nach Abgabe seines Manuskripts für die zweite Auflage. Herr Prof. Dr. O. Deutschbein, Paris, hat in dankenswerter Weise das Korrekturlesen übernommen.

Herrn Dr. D. Wobig danke ich für viele wertvolle Ratschläge und für seine Hilfe.

Die Zusammenarbeit mit dem Verlag war wieder sehr angenehm.

Berlin-Schlachtensee, im August 1980

H. Gobrecht

Vorwort

Der IV. Band dieses Lehrbuchs, bereits von Ludwig Bergmann, Clemens Schaefer und Frank Matossi geplant, kann nunmehr interessierten Lesern vorgelegt werden. Eine Zweiteilung mußte erfolgen, weil der Band von insgesamt 1600 Seiten in einem Teil zu unhandlich wäre.

Der umfangreiche Stoff wurde auf solche Fachleute aufgeteilt, die selbst forschend auf dem hier behandelten Gebiet gearbeitet haben. Wie auch bei den ersten drei Bänden wurde in jedem Abschnitt versucht, relativ einfach und leicht verständlich zu beginnen und dann den Leser auf ein höheres Niveau mitzuziehen. Es ließ sich wegen der großen Zahl von Autoren selbstverständlich nicht erreichen, die verschiedenen Beiträge ganz einheitlich in der Art sowie im Anfangs- und Endniveau zu

gestalten. Es werden auch immer verschiedene Auffassungen darüber bestehen bleiben, ob diese oder jene Abhandlung noch in ein Lehrbuch gehört oder nicht. So nimmt der IV. Band, obgleich noch als Lehrbuch gedacht, schon etwas den Charakter eines kleinen „Handbuchs“ an. Der fortgeschrittene Student, ausgerüstet mit den Grundlagen der Physik, wird Information und Hilfe in diesem oder jenem Abschnitt finden, und der Lehrende möge die eine oder andere Anregung für seinen Unterricht erhalten.

Die Autoren hatten immer wieder den verständlichen Wunsch, die neuesten Ergebnisse dem eigenen Beitrag hinzuzufügen. Soweit dies irgend möglich war, ist es auch geschehen; aber einmal mußte der Schlußstrich gezogen werden, damit der IV. Band endlich erscheinen konnte. Bei dem schnellen Fluß der wissenschaftlichen Entwicklung werden immer schon bald nach dem Erscheinen eines Buches neue Ergebnisse publiziert, die dann in einer späteren Auflage berücksichtigt werden müssen. So kann der IV. Band dieses Lehrbuchs Studierenden und Lehrenden einen Einblick in die heutige Kenntnis vom Aufbau der Materie geben, einem der wichtigsten Gebiete der Physik.

Fast ausschließlich wurden das Internationale Einheitensystem (SI) und die international empfohlenen Symbole verwendet. Physikalische Größen stehen kursiv, jedoch mit Ausnahme von Exponenten und Indizes (wegen deren Kleinheit). Bei der hier verwendeten Schrifttype ist der Buchstabe v , wenn er kursiv steht (ν), dem griechischen Buchstaben ν (Ny) so ähnlich, daß er von diesem nicht unterschieden werden kann. Das kann zu unangenehmen Verwechslungen führen. Deshalb steht der Buchstabe v auch dann, wenn er eine physikalische Größe darstellt, als Ausnahme nicht kursiv. – Der Buchstabe l (el) und die Zahl 1 sind nicht unterscheidbar. Aus diesem Grunde wurde in seltenen Fällen, wo es wichtig ist, der Buchstabe l kursiv gesetzt (l), auch wenn er keine physikalische Größe darstellt. Vektoren stehen fett oder haben einen Pfeil.

Die Literaturangaben nach jedem Kapitel oder Abschnitt sollen ein tiefergehendes Studium auf dem betreffenden Gebiet anregen und die Suche nach geeigneter Literatur erleichtern.

Berlin-Schlachtensee, im Mai 1975

H. Gobrecht

Autorenverzeichnis

Becker, Prof. Dr. K.
Deutsches Institut für Normung (DIN),
Berlin
Kap. XIV Strahlungsdosimetrie

Bucka, Prof. Dr. H.
Institut für Strahlungs- und Kernphysik
Technische Universität Berlin
Kap. VII Elementarteilchen

Dietrich, Dr. J.
Fachbereich Mathematik
Technische Universität Berlin
Kap. V.1.d Paramagnetische Resonanzen

Geiger, Prof. Dr. J.
Universität Kaiserslautern
Kap. III Moleküle und Bindungsarten

Gobrecht, Prof. Dr. H.
Institut für Festkörperphysik
Technische Universität Berlin
Kap. I Einführung
Kap. V.1.c Lichtabsorption und
Dispersion in Kristallen

Gobrecht, Dr. K. H.
Institut M. v. Laue – P. Langevin
Kap. VI Makroskopische
Quantenzustände

Hese, Prof. Dr. A.
Institut für Strahlungs- und Kernphysik
Technische Universität Berlin
Kap. VIII Kernphysik

Hunger, Prof. Dr. K.
Institut für Theoretische Physik
und Sternwarte
Universität Kiel
Kap. XII Aufbau der Sterne

Ibel, Dr. K.
Institut M. v. Laue – P. Langevin
Grenoble
Kap. XIII Neutronenexperimente

Küsters, Dr. H.
Institut für Neutronenphysik
und Reaktortechnik (INR)
Kernforschungszentrum, Karlsruhe
Kap. IX Reaktorphysik

Lambeck, Prof. Dr. M.
Optisches Institut
der Technischen Universität Berlin
Kap. V.5 Magnetismus

Lehner, Prof. Dr. G.
Institut für Theorie der Elektrotechnik
Universität Stuttgart
Kap. XI Fusionsexperimente

- | | |
|--|--|
| von Löhneysen, Dr. H.
2. Physikal. Institut
Techn. Hochschule Aachen
Kap. V.6 Gläser und Spingläser
bei tiefen Temperaturen | Thomas, Prof. Dr. L.
Institut für Metallforschung
Technische Universität Berlin
Kap. V.2 Metalle |
| Nelkowski, Prof. Dr. H.
Institut für Festkörperphysik
Technische Universität Berlin
Kap. V.4 Lumineszenz und Photoleitung | Thull, Prof. Dr. Dr. R.
Zentralinst. f. Biomedizinische Technik
Universität Erlangen-Nürnberg
Kap. IV E Elektrolytische Flüssigkeiten |
| Neubert, Dr. D.
Physikalisch-Technische Bundesanstalt,
Institut Berlin
Kap. V.1.f Fehlordnungen in Kristallen | Ueberreiter, Prof. Dr. K.
Fritz-Haber-Institut der MPG, Berlin
Kap. IV A Nichtelektrolytische
Flüssigkeiten |
| Scherz, Prof. Dr. U.
Institut für Theoretische Physik
Technische Universität Berlin
Kap. V.1.b Gitterschwingungen
Kap. V.1.e Energiezustände in Kristallen | Kap. IV B Hochpolymere Flüssigkeiten
Kap. IV C Eingefrorene Flüssigkeiten
(Gläser)
Kap. IV D Flüssige Kristalle |
| Seiwert, Prof. Dr. R. †
Technische Fachhochschule Berlin
Kap. II Die Elektronenhülle des Atoms | Wagemann, Prof. Dr. H. G.
Institut f. Werkstoffe der Elektrotechnik
Technische Universität Berlin
Kap. V.3 Halbleiter |
| Strunz, Prof. Dr. Dr. H.
Institut für Mineralogie
und Kristallographie
Technische Universität Berlin
Kap. V.1.a Struktur der Kristalle | Wende, Prof. Dr. B.
Physikalisch-Technische Bundesanstalt,
Institut Berlin
Kap. X Das Plasma |

Inhaltsverzeichnis

Vorwort	V
Autorenverzeichnis	VII

I. Kapitel. Einführung

von Prof. Dr.-Ing. Heinrich Gobrecht, Technische Universität Berlin

1. Historische Betrachtung	1
2. Erkenntnisse und Arbeitsmethoden seit 1900	7
3. Die Forschung in der Zukunft	13

II. Kapitel. Die Elektronenhülle des Atoms

von Prof. Dr. rer. nat. Rolf Seiwert †, Technische Fachhochschule Berlin

1. Die ältere Atomtheorie	
1.1 Das Rutherford-Bohrsche Atommodell	17
1.2 Das Energieniveauschema und die Spektralserien des Wasserstoffatoms	24
1.3 Das Sommerfeldsche Atommodell	26
1.4 Emissions- und Absorptionsprozesse	29
2. Die Wellenmechanik des Atoms mit einem Elektron	
2.1 Die Wellenfunktion	31
2.2 Die Operatoren einiger physikalischer Größen	37
2.3 Die Eigenwerte und Eigenfunktionen der Operatoren der z-Komponente und des Quadrates des Drehimpulses	42
2.4 Die Lösung der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung	45
2.5 Die Wahrscheinlichkeitsdichte	51
3. Das magnetische Moment des Atoms mit einem Elektron	
3.1 Das zum Bahndrehimpuls gehörende magnetische Moment	55
3.2 Der Stern-Gerlach-Versuch, der Elektronenspin, das zugehörige magnetische Moment und der Gesamtdrehimpuls des Elektrons	59
3.3 Die relativistische und spinabhängige Korrektur der Energiewerte	62
4. Die Emission und Absorption der Strahlung	
4.1 Die Übergangswahrscheinlichkeit und die Oszillatorenstärke	65
4.2 Linienverbreiterung	70
4.3 Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeit $A_{\beta\alpha}$	72
5. Das Periodensystem der Elemente	
5.1 Das Pauli-Prinzip	82
5.2 Das Ordnen der Elemente nach ihren chemischen Eigenschaften und der Elektro- nenzahl	84
5.3 Die Anwendung des Paulischen Ausschließungsprinzips	85
5.4 Der Atomradius und die Ionisierungsenergie	91
6. Das Mehrelektronenatom	
6.1 Die LS-Kopplung und die Niveaubezeichnungen	93
6.2 Parität, Auswahlregeln und Metastabilität	98
6.3 Die zu einer Elektronenanordnung gehörenden Terme	101

6.4	Die Wechselwirkungen in einem Mehrelektronenatom	104
6.5	Die Abweichung vom Coulomb-Feld	105
6.6	Die elektrostatische Wechselwirkung zwischen den Elektronen	106
6.7	Die Spin-Bahn-Wechselwirkung	109
6.8	Die Bedingungen für die LS- und die jj-Kopplung	110
6.9	Die radiale Ladungsverteilung	112
6.10	Die Atome der I. Gruppe des Periodensystems.	114
6.11	Das Heliumatom und die Atome der II. Gruppe des Periodensystems.	119
7.	Atome im homogenen Magnetfeld	
7.1	Der Landésche g-Faktor beim Zeeman-Effekt	121
7.2	Der normale Zeeman-Effekt	125
7.3	Der anomale Zeeman-Effekt	129
7.4	Der Paschen-Back-Effekt	130
7.5	Der Übergang vom Zeeman- zum Paschen-Back-Effekt	133
7.6	Der Lamb-Shift	135
7.7	Der Para- und der Diamagnetismus der Atome.	139
7.8	Der Hamilton-Operator für ein Elektron im Magnetfeld	143
8.	Atome im homogenen elektrischen Feld	
8.1	Der Stark-Effekt beim Wasserstoffatom	144
8.2	Der Stark-Effekt bei den Mehrelektronenatomen	148
8.3	Die Herabsetzung der Ionisierungsenergie	149
9.	Röntgenstrahlen	
9.1	Das Emissions- und das Absorptionsspektrum	151
9.2	Die charakteristische Röntgenstrahlung.	152
9.3	Die Absorption der Röntgenstrahlen	159
9.4	Der Auger-Effekt	162
9.5	Röntgenbremsstrahlung.	164
10.	Elastische Stöße zwischen Atomen	
10.1	Der Stoßquerschnitt und die Stoßzahl	168
10.2	Die Abhängigkeit der Wechselwirkungsenergie vom Abstand der Stoßpartner	169
10.3	Die Bewegung der Stoßpartner im ortsfesten, Massenmittelpunkts- und Relativ-Koordinatensystem	171
10.4	Die Abhängigkeit des Ablenkwinkels und des Streuwinkels vom Stoßparameter	173
10.5	Der differentielle und der totale Streuquerschnitt.	175
10.6	Die Erzeugung von langsamen Atomstrahlen und die Messung des Teilchenflusses	181
11.	Unelastische Stöße zwischen Atomen	
11.1	Übersicht über die Stoßprozesse, die Geschwindigkeitsabhängigkeit der Stoßquerschnitte und die Spinerhaltung.	183
11.2	Apparaturen zur Untersuchung der Stoßanregung, der Stoßionisierung und des Ladungsaustauschs	185
11.3	Anregende Stöße	188
11.4	Ionisierende Stöße.	191
11.5	Der Ladungsaustausch	194
11.6	Unelastische Stöße zwischen angeregten und unangeregten Atomen	196
	Literatur zum II. Kapitel	199

III. Kapitel. Moleküle und Bindungsarten

von Prof. Dr. rer. nat. Jürgen Geiger, Universität Kaiserslautern

1.	Einleitung	203
2.	Elektronenbeugung an Molekülen	207
3.	Bestimmung der Kernabstände aus Elektronenbeugungsuntersuchungen	213
4.	Rotation eines starren Moleküls	216
5.	Quantisierung der Rotation	219
6.	Optische Übergänge zwischen Rotationsniveaus, Rotationspektren	221
7.	Spektroskopie im Mikrowellenbereich	223
8.	Thermische Besetzung von Rotationsniveaus.	225

9.	Der harmonische Oszillator als Modell für ein schwingendes Molekül	227
10.	Quantisierung des linearen harmonischen Oszillators	229
11.	Optische Übergänge zwischen Schwingungsniveaus	232
12.	Schwingungen mehratomiger Moleküle, Normalschwingungen und Normalkoordinaten	236
13.	Schwingungsniveaus, Eigenfunktionen und Auswahlregeln für Schwingungsübergänge bei mehratomigen Molekülen.	244
14.	Torsionsschwingungen	246
15.	Inversionsschwingungen	247
16.	Der Ammoniak-Maser	249
17.	Der Raman-Effekt	252
18.	Der anharmonische Oszillator	258
19.	Das Morse-Potential	262
20.	Der nicht-starre Rotator, Zentrifugalverzerrung	263
21.	Der schwingende Rotator.	265
22.	Elektronenzustände eines zweiatomigen Moleküls.	267
23.	Potentialkurven zweiatomiger Moleküle	269
24.	Born-Oppenheimer-Theorem.	270
25.	Schwingungsstruktur eines Elektronenbandensystems	273
26.	Intensitäten in einem Elektronenbandensystem	274
27.	Rotationsstruktur eines Elektronenbandensystems, Bandenzweige und Bandkanten . .	280
28.	Symmetrie der Moleküleigenfunktion.	283
29.	Einfluß des Kernspins auf das Molekülspektrum.	286
30.	Molekülaufbau und Elektronenzustände	288
31.	Molekülorbitale (MO)	289
32.	Das Heitler-London-Verfahren (Valenzbindungs-Methode) am Beispiel des Wasser- stoff-Moleküls	302
33.	Vergleich von Valenzbindungs (VB)- und Molekülorbitalverfahren (MO).	309
34.	Bindungen in mehratomigen Molekülen.	309
35.	Aromatische Moleküle und konjugierte Doppelbindungen	313
	Literatur zum III. Kapitel	314

IV. Kapitel. Flüssigkeiten

A. Nichtelektrolytische Flüssigkeiten

von Prof. Dr. rer. nat. Kurt Ueberreiter, Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft*,
Berlin-Dahlem

1.	Struktur der Flüssigkeiten	317
2.	Ansätze zur statistischen Theorie des flüssigen Zustandes	324
3.	Kinetische Eigenschaften der Flüssigkeiten.	328
	Literatur zum Abschnitt A	334

B. Hochpolymere Flüssigkeiten

von Prof. Dr. rer. nat. Kurt Ueberreiter, Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft,
Berlin-Dahlem

1.	Aufbau der Makromoleküle	335
2.	Form der Makromoleküle.	336
3.	Mathematische Beschreibung der Gestalt eines Makromoleküls	340
4.	Zustandsdiagramm der Polymeren.	345
5.	Gummielastischer Zustand der Polymeren	347
6.	Der visko-elastische Zustand	354
7.	Der flüssige Zustand.	356
	Literatur zum Abschnitt B	358

C. Eingefrorene Flüssigkeiten (Gläser)

von Prof. Dr. rer. nat. Kurt Ueberreiter, Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft,
Berlin-Dahlem

1. Struktur der Gläser	359
2. Äußere Erscheinungen des Glasübergangs.	362
3. Theorien zur Glasbildung.	364
4. Glasumwandlung und Bau der Moleküle	367
Literatur zum Abschnitt C.	368

D. Flüssige Kristalle

von Prof. Dr. rer. nat. Kurt Ueberreiter, Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft,
Berlin-Dahlem

1. Arten von Flüssigkristallen	369
2. Molekulare Ordnung der Flüssigkristalle	370
3. Chemische Konstitution der Flüssigkristalle	372
4. Technische Anwendung der Flüssigkristalle	374
Literatur zum Abschnitt D.	378

E. Elektrolytische Flüssigkeiten

von Prof. Dr. Ing. Dr. rer. nat. habil. Roger Thull, Universität Erlangen-Nürnberg

1. Van't Hoff'sches Gesetz; Dissoziationstheorie von Svante Arrhenius	379
2. Die Struktur elektrolytischer Flüssigkeiten.	385
Literatur zum Abschnitt E.	414

V. Kapitel. Der feste Körper**1. Kristalle a) Struktur**

von Prof. Dr. phil. habil. Dr. sc. techn. Hugo Strunz, Technische Universität Berlin

Das Raumgitter und die 230 Raumgruppen	415
Strukturbestimmung	430
Strukturtypen	449
Literatur zum Abschnitt 1 a	453

1. Kristalle b) Gitterschwingungen

von Prof. Dr. rer. nat. Udo Scherz, Technische Universität Berlin

1. Einleitung	454
2. Zweiatomige lineare Kette	455
3. Dispersionskurven der Kristalle	458
4. Phononen.	459
5. Messung von Dispersionskurven durch Neutronenspektrometrie.	470
6. Spezifische Wärmekapazität	473
Literatur zum Abschnitt 1 b	475

1. Kristalle c) Lichtabsorption und Dispersion

von Prof. Dr.-Ing. Heinrich Gobrecht, Technische Universität Berlin

1. Einleitung	476
2. Die optischen Konstanten	477

2.1	Der Absorptionskoeffizient α und die Brechzahl n	477
2.2	Reflexionsgrad und Transmissionsgrad	480
2.3	Dispersionstheorie	481
2.4	Plasmaoszillation	482
2.5	Die Oszillatorenstärke	483
2.6	Streuung	486
3.	Meßmethoden bei Kristallen	487
3.1	Meßmethoden mit zwei unabhängigen Größen	487
3.2	Reflexionsmessungen	489
3.3	Meßmethoden mit einer Größe	489
3.4	Die Kramers-Kronig-Relation (KKR)	490
4.	Experimentelle Grundlagen und Technik	492
4.1	Klassische Methoden der Spektroskopie	493
4.2	Lichtleitwert Λ	495
4.3	Prismenspektrometer	496
4.4	Gitterspektrometer	496
4.5	Fabry-Perot-Interferometer	497
4.6	Lichtstarke Spektroskopie hoher Auflösung	497
4.7	Modulations-Spektroskopie	502
4.8	Laser-Spektroskopie	503
5.	Experimentelle Ergebnisse	504
5.1	Dielektrika	505
5.2	Metalle	510
5.3	Supraleiter	513
5.4	Halbleiter	514
6.	Magneto-optische Effekte	521
6.1	Zyklotronresonanz	521
6.2	Faraday- und Voigt-Effekt	522
6.3	Magneto-oszillatorische Effekte	523
7.	Kristallfeldaufspaltung	528
8.	Raman- und Brillouin-Streuung	531
9.	Nichtlineare Optik	534
9.1	Frequenzverdopplung	534
9.2	Zwei-Photonen-Spektroskopie	537
9.3	Optische parametrische Verstärker	539
	Literatur zum Abschnitt V,c	542

1. Kristalle d) Paramagnetische Resonanzen

von Dr. rer. nat. Jürgen Dietrich, Technische Universität Berlin

1.	Allgemeine Beschreibung	543
2.	Klassische Rechnung für die Kerninduktion	544
3.	Quantenmechanische Behandlung	548
4.	Statistik und Relaxation	552
5.	Technologie der Resonanz-Spektrometer	556
6.	Aufbau eines ESR-Spektrometers (Abb. V,107)	559
7.	Anwendungen der NMR	560
8.	Anwendungen der ESR	563
9.	Sondertechniken	565
	Literatur zum Abschnitt 1 d	568

1. Kristalle e) Energiezustände in Kristallen (Bandstrukturen)

von Prof. Dr. rer. nat. Udo Scherz, Technische Universität Berlin

1.	Einleitung	569
2.	Der Idealkristall	571
3.	Gestörte Kristalle	598
	Literatur zum Abschnitt 1 e	607

1. Kristalle f) Fehlernungen

von Dr. rer. nat. Dietrich Neubert, Physikalisch-Technische Bundesanstalt Berlin

Überblick	608
Punktfehler	608
Versetzungen	616
Grenzflächen	633
Literatur zum Abschnitt 1 f	635

2. Metalle

von Prof. Dr.-Ing. Ludwig Thomas, Technische Universität Berlin

2.1 Kennzeichnung der Metalle.	636
2.2 Experimentelle Methoden	636
2.3 Einstoffsysteme	638
2.4 Mehrstoffsysteme	650
2.5 Phasenumwandlungen.	656
2.6 Mechanische Eigenschaften.	666
2.7 Durch die Elektronenstruktur bestimmte Eigenschaften von Metallen	683
Literatur zum Abschnitt 2	695

3. Halbleiter

von Prof. Dr.-Ing. Hans-Günther Wagemann, Technische Universität, Berlin

3.1 Definition des Halbleiters.	696
3.2 Übersicht über Halbleiter	697
3.3 Energiebänder-Modell und Leitungstypen kristalliner Halbleiter.	698
3.4 Das Fermi-Niveau und die Berechnung der Ladungsträgerkonzentrationen im thermodynamischen Gleichgewicht kristalliner Halbleiter	705
3.5 Transporterscheinungen	712
3.6 Generations- und Rekombinationsprozesse.	718
3.7 Die Halbleiter-Oberfläche.	723
3.8 Einige grundlegende Experimente der Halbleiterphysik.	727
3.9 Halbleiter-Sperrschichten.	735
3.10 Amorphe Halbleiter.	751
Literatur zum Abschnitt 3	754

4. Lumineszenz und Photoleitung

von Prof. Dr.-Ing. Horst Nelkowski, Technische Universität Berlin

4.1 Einführung	755
4.2 Lumineszenzmodelle	760
Das Zentrenmodell 761, Das Bändermodell 770	
4.3 Die Elektrolumineszenz.	787
4.4 Spezielle Leuchtstoffe und Anwendungen der Lumineszenz.	796
Binäre Verbindungen 796, Organische Leuchtstoffe 804	
4.5 Photoeffekte in Halbleitern	805
Photoleitung in homogenem Material 806, Photokapazitive Effekte 812, Photoeffekte an p-n Übergängen und Metall-Halbleiter Kontakten 814, Optoelektronik 819	
Literatur zum Abschnitt 4	822

5. Magnetismus

von Prof. Dr.-Ing. Martin Lambeck, Technische Universität Berlin

5.1	Definitionen und Einheiten	824
5.2	Erscheinungsformen des Magnetismus	825
5.3	Das Bohr-Van Leeuwen Theorem	828
5.4	Deutung magnetischer Vorgänge.	829
5.5	Diamagnetismus und chemische Bindung.	830
5.6	Paramagnetismus und Hundsche Regel	833
5.7	Die Wirkung des Kristallfeldes	837
5.8	Magnetismus der Leitungselektronen	839
5.9	Spontane Magnetisierung als Kollektivphänomen	841
	Bandmodell des Ferromagnetismus 842, Badersche Regeln 844, Oszillierende Austauschkopplung 846, Amorphe Ferromagnetika 847, Superaustausch und Antiferromagnetismus 848, Ferrimagnetismus 851, Schwache Ferromagnetika 852	
5.10	Magnetische Bereiche und Wände	853
	Austauschenergie 854, Kristallenergie 855, Spannungsenergie 856, Feldenergie und Entmagnetisierung 857, Bereichsaufteilung 858, Wandenergie 860, Einbereichteilchen 862, Dünne Schichten 863, Methoden der Bereichsabbildung 866	
5.11	Ummagnetisierungsvorgänge	867
	Wandverschiebung, Nachwirkung und Barkhausen-Effekt 868, Rotation 871, Weichmagnetische Werkstoffe 873, Amorphe Werkstoffe 873, Magnetische Blasen (Bubbles) 874, Hartmagnetische Stoffe 875, Stoffe mit Austauschanisotropie 877, Spingläser 878, Relaxation 878	
	Literatur zum Abschnitt 5	879

6. Gläser und Spingläser bei tiefen Temperaturen

von Dr. Hilbert von Löhneysen, Technische Hochschule Aachen

6.1	Einleitung	881
6.1	Amorphe Dielektrika	882
6.3	Amorphe Metalle	887
6.4	Spingläser.	892
6.5	Schlußbemerkung	895
	Literatur zum Abschnitt 6	896

VI. Kapitel. Makroskopische Quantenzustände

(Supraleitung und Supraflüssigkeit)

von Dr. Klaus H. Gobrecht, Institut Laue-Langevin, Grenoble

1.	Einleitung	897
2.	Supraleitung	898
2.1	Elektrizitätsleitung in Metallen	898
2.2	Cooper-Paare.	901
2.3	BCS-Theorie	901
2.4	Verschwinden des Widerstandes	902
2.5	Kritischer Strom und Energielücke	904
2.6	Isotopeneffekt	905
2.7	Tunneleffekt und Phononenspektroskopie	906
2.8	Vorkommen der Supraleitung	908
2.9	Thermische Eigenschaften	909
2.10	Meißner-Ochsenfeld-Effekt.	911
2.11	Kritische Feldstärke.	912
2.12	Thermodynamik des Phasenübergangs	915

2.13 Typ II-Supraleiter	918
2.14 Flußliniengitter	921
2.15 Erzeugung hoher Magnetfelder	922
2.16 Flußquantisierung	924
2.17 Josephson-Effekte	925
3. Flüssiges Helium	928
3.1 Phasendiagramm	929
3.2 λ -Punkt	930
3.3 Zwei-Flüssigkeiten-Modell	931
3.4 Wärmeleitung	932
3.5 Zweiter Schall	933
3.6 Heliumfilm	934
3.7 Kritische Geschwindigkeit	935
3.8 Anregungsspektrum	936
3.9 Rotierendes Helium	937
3.10 Quantisierte Wirbel	940
3.11 Wirbelfadengitter	942
3.12 ^3He - ^4He -Gemische	943
3.13 Entmischungskryostat	945
3.14 Supraflüssiges ^3He	947
4. Zusammenfassender Vergleich der Eigenschaften von Supraleitern und He II	950
4.1 Transporteigenschaften	950
4.2 Einfluß der elektrischen Ladung	952
4.3 Phasenkohärenzeffekte	954
4.4 Schwankungserscheinungen	955
4.5 Schlußbemerkung	957
Literatur zum VI. Kapitel	957

VII. Kapitel. Elementarteilchen

von Prof. Dr. rer. nat. Hans Bucka, Technische Universität Berlin

1. Einleitung	959
2. Phänomenologische Beschreibung von Wechselwirkungen	961
3. Symmetrieeigenschaften von Teilchen und Wechselwirkungen und Erhaltungssätze	965
3.1 Energie, Impuls, Drehimpuls	966
3.2 Parität	969
3.3 Ladungskonjugation	972
3.4 Teilchen und Antiteilchen	974
3.5 Erhaltungssätze für Teilchenzahlen und Statistik	977
3.6 Isospin, G-Parität	979
3.7 Strangeness	982
4. Multipletts im Baryonen- und Mesonenspektrum	985
4.1 Teilchenzustände des Baryonen- und Mesonenspektrums	985
4.2 Beschreibung von Multipletts in den Hadronenspektren bezüglich der Quantenzahlen von Isospin, Strangeness und Charm mit Hilfe von Quarkbasiszuständen	991
4.3 Energieaufspaltung der Multipletts, „broken Symmetrie“	1001
4.4 Elektromagnetische Eigenschaften und U -Spin-Multipletts	1003
4.5 Berücksichtigung des Spins und weiterer Freiheitsgrade zur Beschreibung der Multipletts des Hadronen-Spektrums	1004
4.6 Beschreibung von Multipletts des Mesonenspektrums unter Berücksichtigung von Spin und Bahndrehimpulszuständen	1010
5. Experimentelle Untersuchungen der starken Wechselwirkung	1014
5.1 Streuphasen der π -Meson-Nukleon-Streuung und Resonanzzustände der Nukleonen	1014
5.2 Resonanzen im π -Mesonen-System	1017
5.3 Bestimmung von Matrixelementen und Quantenzahlen aus der Dichteverteilung in Dalitz-Diagrammen	1024
5.4 Nukleon-Nukleon-Wechselwirkung	1030
5.5 Teilchen mit Strangeness	1035

6.	Einige allgemeine Relationen zur Übergangsamplitude mit Berücksichtigung von Teilchenreaktionen bei hohen Energien	1037
6.1	Streuphasen, Wirkungsquerschnitt und optisches Theorem.	1038
6.2	Dispersionsrelationen	1039
6.3	Eigenschaften der Vorwärts- und Rückwärtsstreuung bei hohen Energien und Mandelstamm-Diagramme.	1046
6.4	Regge-Trajectories und Energieabhängigkeit des Wirkungsquerschnitts vom Impulsübertrag	1052
6.5	Veneziano-Amplituden	1057
7.	Untersuchungen von Prozessen der schwachen Wechselwirkung	1058
7.1	β -Wechselwirkung der Nukleonen; allgemeine Form der Wechselwirkung.	1059
7.2	Zerfall von π -Mesonen und μ -Mesonen	1071
7.3	Allgemeine Gesichtspunkte zur schwachen Wechselwirkung bezüglich der Strangeness- und Charm-Quantenzahl	1077
7.4	Zerfall geladener K -Mesonen in zwei und drei π -Mesonen und Nichterhaltung der Parität.	1079
7.5	Eigenschaften der neutralen K -Mesonen	1081
7.6	Zerfälle durch schwache Wechselwirkung und Isospin	1089
7.7	Neutrino-Reaktionen bei hohen Energien	1090
8.	Untersuchungen von Prozessen der elektromagnetischen Wechselwirkung	1091
8.1	Photonen und Fermionen	1092
8.2	Elektromagnetische Momente	1104
8.3	Formfaktoren	1106
8.4	Erzeugung von Teilchenzuständen durch elektromagnetische Wechselwirkung	1108
8.5	Spontane Zerfälle	1112
	Literatur zum VII. Kapitel	1115

VIII. Kapitel. Kernphysik

von Prof. Dr. rer. nat. Achim Hese, Technische Universität Berlin

1.	Grundlegende Begriffe	1117
	Zusammensetzung, Nomenklatur und Systematik der Atomkerne	1117
	Einheiten und Definitionen	1120
2.	Quantenmechanische Elemente, Symmetrien und Invarianzen.	1125
	Translationsinvarianz	1129
	Galileiinvarianz	1131
	Rotationsinvarianz	1131
	Raumspiegelungsinvarianz	1141
	Permutationssymmetrie.	1142
	Isospin-Invarianz.	1144
3.	Grundeigenschaften der Atomkerne.	1157
	Kernmassen und Bindungsenergien	1159
	Die Dichteverteilung von Protonen und Neutronen im Kern – Der Kernradius	1166
	Die Isotopieverschiebung von Spektrallinien	1179
	Exotische Atome	1189
	Kerndrehimpulse und Kernmomente	1198
4.	Die Kernkräfte.	1231
	Das Deuteron	1231
	Die Nukleon-Nukleon-Streuung	1242
	Mesonentheorie der Kernkräfte	1259
5.	Kernmodelle	1267
	Das Fermi-Gas-Modell.	1267
	Die Weizsäcker-Formel	1274
	Das Schalenmodell	1277
	Kollektive Modelle	1302

6.	Der Zerfall instabiler Kerne	1308
	Zerfallsgesetze und Einheiten	1308
	Der α -Zerfall	1315
	Kernspaltung	1326
	Elektromagnetische Übergänge	1328
	Der β -Zerfall – die Form des erlaubten Spektrums	1345
7.	Kernreaktionen	1353
	Erhaltungssätze bei Kernreaktionen	1355
	Resonanzen	1361
	Literatur zum VIII. Kapitel	1365

IX. Kapitel. Reaktorphysik und Aspekte der Reaktorsicherheit

von Dr. Heinz Küsters, Kernforschungszentrum Karlsruhe

1.	Aufgabenstellung der Reaktorphysik	1369
2.	Neutronenphysikalische Grundlagen	1372
2.1	Die Spaltneutronen	1375
2.2	Wechselwirkung von Neutronen mit Materie	1375
	Wirkungsquerschnitte, mittlere freie Weglänge 1375, Die inelastische Streuung 1379, Die elastische Streuung 1382, Streuprozesse von Neutronen unterhalb 1 eV, Thermalisierung 1386, Einfangresonanzen 1388	
3.	Allgemeine physikalische Eigenschaften von Reaktoren	1390
3.1	Die Kettenreaktion	1390
3.2	Die Energieabhängigkeit der Neutronenausbeute $\eta(E)$ und wesentliche Folgerungen	1391
3.3	Neutronenmultiplikation in U^{238} oder Natur-Uran	1393
3.4	Physikalische Anforderungen an einen Neutronen-Moderator	1394
3.5	Kühlmittel und Strukturmaterial	1395
3.6	Der kritische Zustand eines Reaktors	1397
3.7	Neutronenzyklus in Thermischen und Schnellen Reaktoren	1398
4.	Neutronenbremsung in unendlich ausgedehnten Medien: Energieverteilung der Neutronen	1400
4.1	Neutronenflußdichte und Reaktionsrate	1401
4.2	Bilanzgleichung für die Neutronen-Reaktionsraten	1402
4.3	Abbremsung in Moderatorbereichen, $1/E$ -Spektrum	1402
4.4	Abbremsung im Resonanzbereich der schweren Kerne, Resonanzfeinstruktur der Energieverteilung	1404
4.5	Abbremsung im Bereich breiter Streuresonanzen, numerische Spektrumsbestimmung	1406
4.6	Das Multigruppenverfahren, effektive Wirkungsquerschnitte	1406
4.7	Energieverteilung thermischer Neutronen	1409
4.8	Resonanzneutronen im unendlich ausgedehnten Medium	1411
5.	Neutronen-Diffusion: Die Ortsverteilung der Neutronen in Reaktoren	1414
5.1	Die Diffusionsgleichung	1415
5.2	Randbedingungen und Gültigkeitsgrenzen der Diffusionstheorie	1417
5.3	Einfache Lösungsformen der Diffusionsgleichung	1419
5.4	Heterogene Systeme, die Einheits-Zelle	1422
6.	Die stationäre Multigruppen-Diffusionsgleichung; Kritikalität und Neutronenmultiplikationskonstante als Eigenwert	1424
6.1	Die Multigruppenform der Diffusionsgleichung	1424
6.2	Kritikalität	1424
6.3	Eigenwert der Diffusionsgleichung und Neutronenmultiplikation	1425
6.4	Die Vierfaktorenformel	1426
7.	Physikalische Auslegungsdaten eines frischen Reaktors	1428
7.1	Das Spaltstoffinventar und andere Auslegungsdaten für die wichtigsten Vertreter heutiger Leistungsreaktor-Baulinien	1428
7.2	Leistungsverteilung	1437

8.	Veränderungen der Neutronenmultiplikation während des Reaktorbetriebs; Grundsätzliche Bemerkungen	1438
8.1	Änderung der Isotopenzusammensetzung	1438
8.2	Spaltstoffüberschuß	1439
8.3	Brennstoffmanagement	1439
8.4	Temperaturänderungen	1440
8.5	Kühlmittelverlust	1442
8.6	Zeitverhalten des Reaktors bei vorgegebener Erhöhung der Neutronenmultiplikation	1442
9.	Behandlung des Langzeitverhaltens von Reaktoren	1446
9.1	Die Abbrandgleichung	1446
9.2	Der Abbrand des Spaltstoffes	1448
9.3	Plutoniumaufbau	1449
9.4	Plutoniumrückführung	1450
9.5	Spaltproduktaufbau	1450
9.6	Reaktivitätsbilanz eines Reaktors	1451
9.7	Konversions- und Brutraten	1452
10.	Reaktordynamik	1453
10.1	Die kinetischen Gleichungen	1453
10.2	Das Modell des Punktreaktors	1456
10.3	Einfache Lösungen der Punktkinetischen Gleichungen ohne Rückwirkung	1459
10.4	Einfache Reaktivitätsstörungen mit Temperaturrückwirkung über den Dopplereffekt	1461
11.	Reaktor- und Kraftwerksregelung	1464
11.1	Begriffsbestimmungen	1464
11.2	Reaktorsteuerung	1464
11.3	Reaktorregelung bei langsamen Reaktivitätsänderungen	1464
11.4	Überwachung des Betriebszustandes	1465
11.5	Kraftwerksregelung	1466
12.	Reaktorsicherheit	1467
12.1	Begriffsbestimmungen	1468
12.2	Störereignisse in einer Reaktoranlage	1469
12.3	Beherrschung von Störfällen durch das Reaktorsicherheitssystem	1471
12.4	Zerstörung des Reaktorkerns	1474
12.5	Unfälle an Reaktoranlagen	1486
12.6	Häufigkeit von Reaktorstörfällen und Risikobetrachtungen	1487
	Anhang: Die Neutronentransportgleichung	1496
	Literatur zum IX. Kapitel	1504

X. Kapitel. Das Plasma

von Prof. Dr.-Ing. Burkhard Wende, Physikalisch-Technische Bundesanstalt Berlin

1.	Überblick und Abgrenzung	1507
2.	Plasmabegriff und Debye-Theorie	1509
3.	Einige Elementarprozesse in Gasen und Plasmen. – Wechselwirkungen zwischen Atomen, Elektronen, Ionen und Photonen	1513
3.1	Stoßquerschnitt, Stoßfrequenz, freie Weglänge	1513
3.2	Elastische Stöße	1517
3.3	Unelastische Stöße	1522
4.	Plasma im vollständigen thermodynamischen Gleichgewicht, Grundlegende Temperaturabhängigkeiten	1527
5.	Energieaustauschprozesse im Plasma und lokales thermodynamisches Gleichgewicht	1532
6.	Erzeugung von Laborplasmen; Anwendungen	1541
6.1	Laborplasmen	1541
6.2	Anwendungen	1547
7.	Energieinhalt (Enthalpie und spezifische Wärmekapazität	1550
8.	Transportvorgänge	1556
8.1	Elektrische Leitfähigkeit	1557
8.2	Wärmeleitfähigkeit	1562

9.	Plasma in elektrischen und magnetischen Feldern	1565
9.1	Teilchenmodell	1565
9.2	Magnetohydrodynamik und Magneto hydrostatik	1570
10.	Wellen im Plasma	1575
11.	Strahlung von Plasmen im optischen Bereich	1579
11.1	Emission, Absorption, Kirchhoff-Satz	1580
11.2	Strahlung aus „großen“ Plasmavolumen	1581
11.3	Emission und Absorption von Spektrallinien.	1583
11.4	Verbreiterung von Spektrallinien	1588
11.5	Emission und Absorption kontinuierlicher Strahlung	1594
	Literatur zum X. Kapitel	1600

XI. Kapitel. Fusionsexperimente

von Prof. Dr. rer. nat. Günther Lehner, Universität Stuttgart

1.	Kernphysikalische Grundlagen.	1603
2.	Magnetohydrodynamik und Magneto hydrostatik	1613
3.	Der Pinch-Effekt	1616
3.1	Der z-Pinch-Effekt.	1617
3.2	Der Θ -Pinch-Effekt	1623
4.	Toroidaler Plasmaeinschluß	1625
4.1	Rotationssymmetrische toroidale Anordnungen.	1626
4.2	Nicht rotationssymmetrische toroidale Anordnungen.	1640
5.	Spiegelmaschinen	1642
6.	Trägheitseinschluß.	1644
7.	Zusammenfassung	1648
	Literatur zum XI. Kapitel	1648

XII. Kapitel. Aufbau der Sterne

von Prof. Dr. rer. nat. Kurt Hunger, Universität und Sternwarte Kiel

1.	Einleitung	1651
1.1	Allgemeiner Überblick	1651
1.2	Historische Bemerkungen.	1652
2.	Beobachtungen	1653
2.1	Integrale Zustandsgrößen.	1653
2.2	Zustandsdiagramme	1656
3.	Gleichgewichtsbedingungen	1660
3.1	Hydrostatisches Gleichgewicht. Massenbilanz	1660
3.2	Energiegleichgewicht	1662
3.3	Energietransport.	1666
4.	Konstitutive Gleichungen.	1677
4.1	Zustandsgleichung $P(\rho, T)$	1678
4.2	Opazitätskoeffizient $\kappa(\rho, T)$	1680
4.3	Kernenergie-Erzeugung $\epsilon(\rho, T)$	1683
5.	Lösungen der Aufbaugleichungen	1690
5.1	Randbedingungen, „Eindeutigkeits“-Satz (Russel-Vogt-Theorem)	1690
5.2	Lösungsmethoden.	1692
5.3	Standard-Transformation, Homologe Sterne	1693
5.4	Vollkonvektive Sterne. Hayashi-Grenze.	1698
6.	Sternentwicklung	1701
6.1	Sternentstehung	1701
6.2	Hauptreihen-Phase.	1705

6.3	Nachhauptreihen-Entwicklung. Alter von Sternhaufen	1707
6.4	Rote Riesen. He-Flash	1710
6.5	Massenverlust. Spätphasen	1715
7.	Endstadien	1718
7.1	Weißer Zwerge	1718
7.2	Neutronensterne, Röntgensterne	1720
7.3	Schwarze Löcher (kollabierte Sterne).	1723
8.	Schlußbetrachtung	1724
	Literatur zum XII. Kapitel	1724

XIII. Kapitel. Neutronenexperimente

von Dr. rer. nat. Konrad Ibel, Institut Laue-Langevin, Grenoble

1.	Einleitung	1725
2.	Fundamentale Eigenschaften der Neutronen und ihrer Wechselwirkung mit Materie	1727
2.1	Fundamentale Eigenschaften des Neutrons.	1727
2.2	Definition des Wirkungsquerschnitts	1728
2.3	Kernstreuung und magnetische Streuung	1730
2.4	Kohärente und inkohärente Streuung.	1733
2.5	Brechzahl	1734
2.6	Inelastische Streuung	1735
2.7	Streugesetz und Korrelationsfunktion	1736
3.	Experimentelle Technik	1737
3.1	Einleitung	1737
3.2	Neutronenquellen	1738
3.3	Kollimatoren	1740
3.4	Neutronenleiter	1741
3.5	Monochromatoren.	1742
3.6	Detektoren	1744
3.7	Diffraktometer.	1745
3.8	Spektrometer für inelastische Neutronenstreuung	1748
4.	Strukturuntersuchungen	1752
4.1	Einleitung	1752
4.2	Lage von Wasserstoffatomen	1754
4.3	Magnetische Beugung	1755
4.4	Fehlordnungen.	1758
4.5	Ungeordnete ausgedehnte Strukturen	1759
4.6	Flüssigkeiten	1762
4.7	Geordnete ausgedehnte Strukturen	1764
4.8	Ausgedehnte magnetische Strukturen.	1765
5.	Dynamik der Materie	1767
5.1	Einleitung	1767
5.2	Phononen.	1769
5.3	Magnonen	1770
5.4	Kollektive Bewegungen in Flüssigkeiten	1771
5.5	Molekularspektroskopie	1772
5.6	Lokalisierte Diffusionsbewegungen	1774
5.7	Translatorische Diffusionsbewegungen	1776
6.	Weiterentwicklungen	1777
6.1	Polarisierte Neutronen	1777
6.2	Gepulste Reaktoren	1778
6.3	Ultrakalte Neutronen	1778
	Literatur zum XIII. Kapitel	1779

XIV. Kapitel. Strahlungsdosimetrie unter besonderer Berücksichtigung integrierender Festkörperdosimeter

von Prof. Dr. Klaus Becker, Deutsches Institut für Normung (DIN), Berlin

Einleitung	1781
Einheiten	1782
Historisches	1783
Anwendungsgebiete	1784
Thermolumineszenzdosimetrie (TLD)	1787
Lithiumfluorid	1790
Andere TLD-Phosphore	1797
Dosimeterausführung und -Auswertung	1802
Kernspurätzverfahren	1805
Radiophotolumineszenz	1815
Exoelektronenemission	1820
Siliziumdioden zur Neutronendosimetrie	1822
Optische Absorptionsänderungen	1824
Sonstige Verfahren	1826
Literatur zum XIV. Kapitel	1827
Namen- und Sachregister	XXIII
Konstanten	XLIV
Umrechnungsfaktoren für Energieeinheiten	XLV

I. KAPITEL

Einführung

(Heinrich Gobrecht, Berlin)

1. Historische Betrachtung

Die Geschichte der Physik lehrt, daß das Interesse der Menschen am Aufbau der Materie stets besonders groß war. Zwar waren die Bemühungen, Wesentliches zu erfahren, lange Zeit hindurch von spekulativer Art. Sie hatten deshalb keinen Erfolg. Die griechischen Philosophen Thales von Milet, Anaximenes, Heraklit und Empedokles (etwa 600–400 vor Chr.) nahmen die „Urlemente“ Wasser, Luft, Feuer, Erde als Bausteine der Materie an. Leukipp und Demokrit (500–400 vor Chr.) kamen durch reine Überlegung zu der Vorstellung, daß die Materie nicht beliebig oft teilbar sein könnte, daß sie also schließlich unteilbar sein müsse und führten damit den Begriff des Atoms ein.

Die stoffliche Veränderlichkeit der Materie ist lange bekannt und wurde schon früh bei der Herstellung von Werkzeugen aus Metallen angewendet. Man kannte die Legierungsbildung bei Bronzen, die Gewinnung von Eisen aus Erz und Kohle. Dieses hoch entwickelte Hüttenwesen wirkte selbstverständlich anregend, auch andere Stoffe der Natur zu verändern und zu veredeln. Wenn es gelang, aus dem wertlosen Erz schmiedbares Eisen oder aus dem pulvrigen Zinnober das blanke, metallische Quecksilber zu machen, warum sollte es dann nicht möglich sein, auch andere wertvolle Stoffe, wie z. B. Gold, herzustellen? So wurde Jahrhunderte hindurch experimentiert, wenig systematisch, weil die Kenntnisse noch fehlten. Es gelang nicht, das gesuchte Gold herzustellen, aber man erwarb die Grundkenntnisse des chemischen Experimentierens. Man lernte flüchtige Stoffe (Geister) aufzufangen, also zu destillieren, und begann die neuen Stoffe zu verwenden (Weingeist, Salmiakgeist u. a.). Chemische Umwandlungen gaben so den Anstoß zu Überlegungen und führten zu richtigen und falschen Vorstellungen (Phlogiston-Theorie von Stahl um 1700) über die stoffliche Zusammensetzung der Materie.

Wesentliche Fortschritte wurden erzielt, als man im 18. Jahrhundert quantitative Messungen, vor allem Wägungen, in die Experimentiertechnik einführte. Große Bedeu-

tung hatte die gewonnene Erfahrung, daß die Gesamtmasse aller beteiligten Stoffe vor und nach jeder chemischen Reaktion konstant bleibt. So fand Lavoisier (1743 bis 1794) durch zahlreiche Versuche, daß beim Verbrennen von Schwefel oder eines Metalls genau soviel Sauerstoff verbraucht wird wie nach der Verbrennung im Oxid enthalten ist. Damit widerlegte er die Phlogiston-Theorie. Wenig später stellte J. B. Richter fest, daß sich Säuren und Basen nur bei ganz bestimmten Massenverhältnissen zu neutralen Salzen verbinden. Von ihm stammt auch der Begriff des Äquivalentgewichts. Quantitative Bestimmungen der Massenanteile bei Verbindungen von Metallen einerseits und Sauerstoff, Schwefel oder Chlor andererseits, insbesondere durchgeführt von J. L. Proust in Paris und John Dalton in London, führten zu wichtigen Erkenntnissen: „Gesetze der konstanten und multiplen Proportionen“ (z. B. Stickstoff und Sauerstoff verbinden sich nur in bestimmten Massenverhältnissen; der Sauerstoff verhält sich in den Verbindungen N_2O , NO , N_2O_3 , N_2O_4 , N_2O_5 wie 1 : 2 : 3 : 4 : 5).

Dalton nannte die kleinsten Teilchen **Atome**. Er ordnete sogar schon die Elemente nach ihren relativen Atommassen, bezogen auf Wasserstoff (1808), und er gab ihnen neue Symbole: z. B. Sauerstoff war ein leerer, Kohlenstoff ein schwarz ausgefüllter Kreis; Wasserstoff ein Kreis mit einem Punkt in der Mitte. Dalton nahm die Atome kugelförmig an; deshalb wohl auch diese kreisförmigen Symbole. Um eine Verbindung zu kennzeichnen, fügte er die verschiedenen Kreise symmetrisch zusammen: CO_2 war somit eine runde, schwarze Fläche mit zwei leeren Kreisen rechts und links davon.

Die Gase, um 1800 noch als „die verschiedenen Arten der Luft“ bezeichnet, spielten bei der chemischen Analyse und Synthese eine immer größer werdende Rolle, zumal man Kunstgriffe lernte, sie aufzufangen und ihre Volumina genau zu messen. Joseph Priestley (1733–1804) benutzte z. B. schon Quecksilber als Sperrflüssigkeit. Es waren wichtige Vorarbeiten geleistet worden: Der aus Irland stammende Robert Boyle (1627–1691) hatte die Arbeiten des Magdeburger Bürgermeisters Otto von Guericke (1602–1686) über Vakuum und Luftpumpen in London fortgesetzt. Er fand durch geschickte Experimente den Anstieg des Luftdrucks in einem geschlossenen Gefäß bei Verkleinerung des Volumens, was fast gleichzeitig und unabhängig auch von E. Mariotte in Frankreich veröffentlicht wurde und heute als Boyle-Mariottesches Gesetz bekannt ist. Ferner hatte Joseph Louis Gay-Lussac (1778–1850) in Frankreich das wichtige nach ihm benannte Gesetz gefunden, daß alle Gase bei Temperaturerhöhung den gleichen Ausdehnungskoeffizienten haben. Gleichzeitig und unabhängig war auch J. Dalton zum gleichen Gesetz gekommen. Gay-Lussac fand ferner zusammen mit seinem Freund Alexander von Humboldt (1769–1859) die Zusammensetzung der Luft. Vor allem aber untersuchte er, in welchen Volum-Verhältnissen sich die Gase verbinden, ohne daß ein Rest eines Gases übrig bleibt, und wieviel Raumteile entstehen. So fand er, daß zwei Raumteile Wasserstoff und ein Raumteil Sauerstoff nicht drei, sondern nur zwei Raumteile Wasserdampf ergeben, daß aber ein Raumteil Wasserstoff und ein Raumteil Chlor zwei Raumteile Chlorwasserstoffgas ergeben. Daraus folgerte Amadeo Avogadro (1776–1856), daß gleiche Raumteile verschiedener Gase die gleiche Anzahl kleinster Teilchen haben müssen. Avogadro nahm an, daß die kleinsten Teilchen vieler Gase bei einer chemi-

schen Reaktion gespalten werden, daß dies jedoch bei Metaldämpfen nicht der Fall sei. Heute wissen wir, daß Gase, wie Wasserstoff, Chlor und Sauerstoff aus zweiatomigen Molekülen bestehen, während die Metaldämpfe und die Edelgase einatomig sind. Die genialen Gedanken Avogadros waren richtungweisend und halfen sehr, das Verhalten der Gase bei chemischen Reaktionen zu verstehen.

Die Möglichkeiten waren nun gegeben, von weiteren Stoffen Analysen und Synthesen durchzuführen. Um 1800 kannte man schon 30 Elemente und im Mittel wurde jedes zweite Jahr ein weiteres entdeckt. Jöns Jakob von Berzelius (1779–1848) in Schweden setzte sich zum Ziel, die relativen Atom- und Molekülmassen möglichst genau zu bestimmen. Seine Ergebnisse teilte er 1818 mit. Sie enthielten die Zusammensetzung von 2000 Verbindungen. Die Genauigkeit seiner relativen Atommassen war erstaunlich groß. Er bezog diese nicht wie Dalton auf Wasserstoff, sondern auf Sauerstoff. Auch benutzte er Buchstabensymbole statt der Kreise, die Dalton eingeführt hatte. Nur Sauerstoff erhielt nicht den Buchstaben O, sondern einen Punkt. Dieser Punkt stand über dem Symbol des Elements, mit dem der Sauerstoff verbunden ist; z. B. SO_2 wurde geschrieben $\overset{\cdot}{\text{S}}$.

Der große Erfolg, durch chemische Umsetzungen und Analysen die atomare Zusammensetzung der Stoffe zu finden, war nun für jeden erkennbar und konnte nicht mehr bezweifelt werden. Aber naturwissenschaftliches Denken war noch nicht sehr verbreitet. Die Synthese organischer Substanzen sollte nach damaliger Auffassung nicht möglich sein. Man glaubte, daß hierzu eine zusätzliche „Lebenskraft“ erforderlich sei. Es war deshalb sehr überraschend, als im Jahre 1824 Friedrich Wöhler in Berlin Oxalsäure (aus Cyan) herstellte, die in vielen Pflanzen enthalten ist. Vier Jahre später gelang ihm die Synthese von Harnstoff auf rein künstlichem Wege, also ohne Mitwirkung des lebenden Körpers.

Heute ist die Zahl der bekannten organischen Stoffe fast unübersehbar. In nur 150 Jahren haben die Chemiker diese Leistung vollbracht. Jetzt ist ein wesentliches Ziel der organischen Chemie, die Struktur der Verbindung zu kennen und ihre Synthese zu beherrschen. Ein Ziel der Biochemie ist, den Einfluß der Struktur auf biologische Prozesse zu verfolgen. Dabei spielt die Bindungsart und die Veränderung der Bindung zwischen den Atomen eine besondere Rolle. Um den Schwierigkeitsgrad solcher Untersuchungen nur anzudeuten, sei erwähnt, daß Proteine eine relative Molekülmasse von 10^4 bis 10^6 haben. Diese Makromoleküle entstehen durch Polymerisation von Aminosäuren mit einer relativen Molekülmasse von etwa 100. Einige Arten von Polymeren ordnen sich in Spiralstrukturen an, indem sich zwei Moleküle zu einer doppelgängigen Schraube winden (Doppelhelix). Bei Änderung des pH-Wertes der Lösung ändern sich die Kräfte zwischen den Molekülen und die Doppelhelix kann zerfallen. Die biologisch wichtigen Proteine und Enzyme bestehen aus etwa 20 verschiedenen Aminosäuren, die in bestimmter Reihenfolge angeordnet sind. Eine andere Reihenfolge ergibt andere biologische Eigenschaften. Die langen fadenförmigen Moleküle ordnen sich in verschiedener Weise, z. B. in der Spiralförmigkeit. – Die Erwähnung soll nur die Kompliziertheit einiger wichtiger organischer Stoffe andeuten. Dieses Gebiet bestimmt zur Zeit die Forschungsrichtung in der Biochemie. Man kann erwar-

ten, daß in diesem Jahrhundert noch Überraschendes gefunden wird. (An dieser Stelle sei nur angedeutet, daß bereits die Selbst-Vermehrung von Virus-Ribonucleinsäure – RNS – im Reagenzglas unter der Einwirkung eines besonderen Enzyms, also außerhalb der lebenden Zelle, gelang!)

Ein anderes großes und sehr erfolgreiches Gebiet der Chemie ist das der Kunststoffe. Innerhalb von 20 Jahren sind zahlreiche neue Materialien entwickelt worden. Über den Aufbau der Kunststoffe kann man sich im IV. Kapitel bei den hochpolymeren Flüssigkeiten informieren.

Es war selbstverständlich auch immer ein Ziel der Chemie, Stoffe von allergrößter Reinheit herzustellen und zu verwenden. Von etwa 1950 ab wurden aber von Seiten der Halbleiterphysik so extreme Reinheitsforderungen an die Chemiker gestellt, daß neue Verfahren entwickelt werden mußten. So entstand in der anorganischen Chemie eine neue Arbeitsrichtung. Eine weitgehende Reinigung eines Stoffes geschieht mit Hilfe des Zonenschmelzverfahrens. Es beruht darauf, daß bei der Kristallisation eines Stoffes die Verunreinigung überwiegend in der Schmelze bleibt. Durch geeignete Erwärmung von außen läßt man Schmelzzonen langsam durch ein stabförmiges Material wandern. Die Verunreinigung wandert dann mit der Schmelze an ein Ende des Stabes. – Der Nachweis sehr geringer Mengen von Fremdatomen geschieht, wenn möglich, mit der bequemen Aktivierungsanalyse. (Sie besteht darin, daß die zu untersuchende Substanz im Kern-Reaktor mit Neutronen bestrahlt wird, wodurch einige der bestrahlten Elemente radioaktiv werden und an der genau und leicht meßbaren Halbwertszeit des Zerfalls erkannt werden.) Wenn aber auch die Grundsubstanz radioaktiv wird und wenn sich die Abklingzeiten nicht unterscheiden, dann ist die Aktivierungsanalyse oft sehr schwer oder unmöglich. Manchmal findet man auch einen Ausweg: Z. B. um Spuren von Sauerstoff in Selen nachzuweisen, war eine Neutronenbestrahlung im Reaktor zwecklos. Eine Zugabe von radioaktiv gemachtem Schwefel ermöglichte den Nachweis des Sauerstoffs dadurch, daß sich SO_2 bildete, was nun durch die Aktivität des Schwefels quantitativ gemessen werden konnte. Nachweisgrenze: 0,02 ppm Sauerstoff im Selen (ppm = parts per million). Zwei Atome Sauerstoff in 10^8 Atomen Selen konnten somit noch nachgewiesen werden.

Die Entwicklung der Physik hat zunächst keine Parallele zur Chemie, was die Bemühungen anbetrifft, den Aufbau der Materie kennenzulernen. Keplers Gedanken über die Bildung der Kristalle waren eine Ausnahme.

Das ganze 19. Jahrhundert war erfüllt von dem Wunsch, die Natur kennenzulernen und zu verstehen. Physik, Chemie, Astronomie, Biologie und Medizin waren noch keine so getrennten Fachwissenschaften wie heute. Nach den Vorbereitungen durch Kopernikus (1473–1543), Galilei (1564–1642), Kepler (1571–1630), Newton (1643–1727) und andere große und mutige Forscher hatte man in Mitteleuropa zögernd die Auffassung gewonnen, daß die Bibel, die Kirche und der viele Jahrhunderte lang maßgebliche Aristoteles (um 300 vor Chr.) über das Verhalten der Natur keine richtige Auskunft geben können. Deshalb hoffte man durch Experimente und sorgfältige Beobachtungen, verbunden mit logischem Denken, Wesentliches zu erfahren. Man fand wiederkehrende Gesetzmäßigkeiten, Naturgesetze, deren universelle Gültig-

keit oft angezweifelt, aber schließlich doch anerkannt wurde. Denn jedermann, unabhängig von Person und Stand, konnte sie nachprüfen und bestätigt finden.

Bei einem Teil der Forscher ist das Studium der Natur begleitet von dem Wunsch, aus dem Verhalten der Natur Nutzen zu ziehen, wie dies beim Feuer, beim Wasserfall oder beim Hebel seit langer Zeit geschieht. So gibt es – damals wie heute – den reinen Naturforscher und den reinen Ingenieur und einen kontinuierlichen Übergang zwischen ihnen. Beide Richtungen ergänzen sich. Experimentelle Naturforschung ohne technische Hilfsmittel ist nicht möglich.

Einige Fortschritte auf dem Gebiet der Physik und Technik waren für die weitere Entwicklung besonders fördernd. Es war einmal die Messung der Wärmemenge durch den Arzt und Chemie-Professor Joseph Black (1728–1799) in Schottland. Er war der Erfinder des Mischkalorimeters und auch des Eiskalorimeters (das später von Bunsen noch verbessert wurde). Er hat die Schmelzwärme von Eis und die Verdampfungswärme von Wasser bestimmt. Black konnte spezifische Wärmekapazitäten verschiedener Stoffe messen. Man muß bedenken, daß man zu dieser Zeit noch nicht wußte, was Wärme ist und daß man noch an einen Wärmestoff glaubte.

Ferner sind die Leistungen von James Watt (1736–1819) aus Schottland zu nennen. Die Verbesserung der Dampfmaschine von D. Papin (1647–1712) und Thomas Newcomen durch Watt ermöglichte die Nutzung von Naturkräften und die Einsparung der Muskelkraft von Mensch und Tier. Am Ende der unermüdlichen Arbeit von Watt begann das Zeitalter der Dampfmaschine. Man sah, daß eine tiefgründige und beharrliche Beschäftigung mit der Wärme und der Mechanik zu umwälzendem Erfolg führen kann.

Durch diese ersten Erfolge von großer Tragweite wurden selbstverständlich weitere Arbeiten angeregt. Eine wesentliche Erkenntnis fügte Sadi Carnot (1796–1832) in Frankreich hinzu, indem er durch geistreiche, rein theoretische Überlegungen die Arbeit ermittelte, die bestenfalls eine Maschine bei bestimmter hineingesteckter Wärmemenge zu leisten vermag. Obgleich Carnot dem Wesen der Wärme schon sehr nahe gekommen war und obgleich schon 1798 Graf Rumford (sein Name in England: Sir Benjamin Thomson; 1753–1814) in München die beim Bohren von Geschützrohren entstehende Reibungswärme als Folge der hineingesteckten Arbeit gesehen hat, hat doch erst der Arzt Julius Robert Mayer (1814–1878) in Heilbronn durch Überlegungen genau erkannt und zuerst 1842 veröffentlicht, daß **Wärme eine Form der Energie** ist. Fast gleichzeitig und unabhängig kommt in England James Prescott Joule (1818–1889) durch geschickte Experimente zu dem gleichen Ergebnis. Beide bestimmten das mechanische Äquivalent der Wärme auf verschiedene Weise: Mayer theoretisch aus der Ausdehnungsarbeit der Gase; Joule experimentell zunächst über die Stromwärme (Joule'sche Wärme) aus der mechanischen Arbeit, die zur Erzeugung der Elektrizität erforderlich ist, dann aus der Reibungswärme von Schaufelrädern in Wasser, Öl und Quecksilber. Die mechanische Arbeit bestimmte er durch fallende Gewichte.

Robert Mayers Arbeit fand nicht sogleich Anerkennung; im Gegenteil. Nach Carnots Kreisprozeß lag die Gleichwertigkeit von Wärme und Energie gewissermaßen

„in der Luft“. Aber offenbar brauchte die Fachwelt eine gewisse Zeit zur Übernahme der Gedanken.

Die nahezu gleichzeitige Bestimmung des mechanischen Wärmeäquivalents durch ganz verschiedene Methoden, eine theoretische und eine experimentelle, war besonders interessant. Man lernte daraus, daß eine fundamentale Erkenntnis auf beiden Wegen erhalten werden kann (was zwar nicht immer möglich ist). Dies ist ein schönes Beispiel dafür, wie lehrreich das Studium der Geschichte ist. In diesem Fall hilft es, eine etwaige Voreingenommenheit für die Theorie oder für das Experiment zu revidieren.

Man interessierte sich zunehmend für die verschiedenen Formen der Energie und für ihre Erhaltung. Hermann von Helmholtz (1821–1894) in Berlin formulierte die bereits durch Mayer und Joule erkannte Energieerhaltung noch genauer und wies die Unbeschränktheit ihrer Gültigkeit nach. – Die erfolgreiche Entwicklung der Wärmelehre wurde fortgesetzt durch Rudolf Clausius (1822–1888), zunächst in Berlin, dann in Zürich, Würzburg und Bonn. Man kann ihn als den Begründer der Thermodynamik und der kinetischen Gastheorie ansehen. Er entdeckte den zweiten Hauptsatz und fand als neue Zustandsgröße die Entropie. Er berechnete die Geschwindigkeiten der Gasmoleküle und erkannte den Druck eines Gases als Wirkung der Molekülstöße. Von ihm stammt auch der Begriff der mittleren freien Weglänge. – Der fast gleichaltrige William Thomson (1824–1907), der später Lord Kelvin hieß, lehrte in Glasgow und war auf mehreren Gebieten der Physik sehr erfolgreich tätig. An dieser Stelle soll nur die Verflüssigung der Gase erwähnt werden, die ihm, z. Teil in Zusammenarbeit mit Joule, gelang. Der Joule-Thomson-Effekt wurde von beiden entdeckt. Im Jahre 1877 gelang die Verflüssigung der Luft. Dies war für die Erforschung der Materie in mehrfacher Hinsicht ein großer Erfolg. Van der Waals (1837 bis 1923) in Holland hatte eine (nach ihm benannte) Gleichung aufgestellt, welche die Abweichungen vom Boyle-Mariotteschen Gesetz durch Berücksichtigung des Eigenvolumens und der gegenseitigen Anziehung der Moleküle bei jedem Gas erklärt. Das verflüssigte Volumen eines Gases kann man praktisch als das Eigenvolumen annehmen, da der Abstand der Moleküle in der Flüssigkeit vernachlässigbar klein ist gegenüber dem im Gaszustand. In der Gleichung stehen ferner: Druck, Volumen und die Temperatur, so daß man die Anziehung berechnen kann.

Man wird fragen, welcher Zusammenhang zwischen den Betrachtungen über Energie und dem Aufbau der Materie besteht. Der damals schließlich allgemein als gültig anerkannte Satz von der Erhaltung der Energie trug wesentlich zur Entwicklung der Thermodynamik bei. Andererseits konnten alle Ergebnisse der Thermodynamik mit der kinetischen Gastheorie erklärt werden. Das heißt, daß die Bewegung der Gasmoleküle, die als elastische Kugeln betrachtet werden, die Berechnung von thermodynamischen Größen erlaubt, die andererseits experimentell gemessen werden können. Unter der Bewegung von (mehratomigen) Gasmolekülen werden nicht nur Translationen, sondern auch Schwingungen und Rotationen verstanden. Die große Zahl der Moleküle, zuerst von Joseph Loschmidt (1865) berechnet, legte eine statistische Behandlung nahe. Dies haben James Clerk Maxwell (1860) und Ludwig Boltzmann (1844

bis 1906) sehr erfolgreich getan. Am Ende des 19. Jahrhunderts konnte man somit die Struktur und das Verhalten der Gase im wesentlichen verstehen. – Bei den Flüssigkeiten stand die Elektrochemie im Vordergrund des Interesses: Michael Faraday in London (Faradaysche Gesetz 1833) und Svante Arrhenius in Uppsala (elektrolytische Dissoziationstheorie 1887) hatten dafür die Grundlagen geschaffen. – Beim festen Körper schloß man aus dem Bau der Kristalle auf eine regelmäßige Anordnung der Atome.

Mehrere zufällige Entdeckungen vor Ende des 19. Jahrhunderts gaben neue Impulse für systematische Untersuchungen, die wichtige Informationen über den Aufbau der Atome brachten. Im Jahre 1892 entdeckte Heinrich Hertz, daß Kathodenstrahlen dünne Metallfolien durchdringen können. Philipp Lenard untersuchte diese Erscheinung sorgfältig und konnte den Schluß ziehen, daß die Atome von den Kathodenstrahlen durchsetzt werden, daß somit die Atome zum großen Teil, nämlich bis auf einen kleinen, undurchdringlichen „Wirkungsquerschnitt“, leer sind. Dies war die erste, richtige Erkenntnis über die Struktur der Atome. – Wilhelm Conrad Röntgen, der sich für diese Versuche interessierte und sie wiederholte, entdeckte dabei zufällig (1895) die nach ihm genannten Strahlen. – Eine dritte zufällige Entdeckung von großer Tragweite war die der Radioaktivität durch Henri Becquerel (1896). Er untersuchte das Leuchten von Mineralien nach vorangegangener Bestrahlung mit Sonnenlicht und fand, daß ein Uranmineral auch ohne vorherige Bestrahlung die photographische Platte schwärzen kann. Becquerels Schülerin Marie Curie, geb. Sklodowska aus Polen und ihr Mann Pierre Curie konnten in Paris nach fleißiger Arbeit (1898) zwei wesentlich stärker radioaktive Elemente, Polonium und Radium, finden und chemisch rein darstellen. Jetzt war die Möglichkeit gegeben, den radioaktiven Zerfall und die dabei erfolgende Umwandlung der aktiven Elemente zu studieren. Auch hatte man nun eine energiereiche Strahlung, die beim Zerfall entsteht, für weitere Experimente zur Verfügung.

Diese Entdeckungen kurz vor 1900 waren von größter Bedeutung für die Arbeiten, welche in der ersten Hälfte des 20. Jahrhunderts im Vordergrund des Interesses standen: Es waren die Forschungen über den Aufbau und die Struktur der Atome. Bis etwa zur Mitte des 20. Jahrhunderts wurde überwiegend die Elektronenhülle des Atoms untersucht; auch wurden schon einige Kernbestandteile bekannt.

2. Die wesentlichen Erkenntnisse und Arbeitsmethoden seit 1900

Betrachtet man die großen technischen Entwicklungen, die das Leben des Menschen in den vergangenen 100 Jahren vollkommen umgestaltet haben (Arbeitsmaschinen, Elektrizität, Verkehrswesen), so sieht man zunächst keinen Zusammenhang mit dem Wissen über den Aufbau der Materie. Für die Konstruktion von Arbeitsmaschinen waren Erfindungsgabe und gute Kenntnisse über Mechanik, Festigkeit, Lagerreibung

und das Verhalten des Wasserdampfes bzw. heißer Gase bei der Ausdehnung erforderlich. Auch die Schaffung elektrischer Maschinen, der ersten elektrischen Beleuchtung (Kohlebogen, Glühlampe) und der ersten Nachrichtengeräte (Morseapparat, Telephon) erforderte keine Kenntnis über die Elektronenbewegungen. Selbstverständlich bestand der Wunsch zu wissen, warum ein Stoff die Elektrizität leitet und ein anderer nicht oder warum einige Stoffe magnetische Eigenschaften besitzen. Aber die großen technischen Fortschritte erfolgten zunächst ohne Wissen über den Aufbau der Materie. Im Gegensatz dazu beruhte in der Chemie die Synthese neuer Stoffe auf einer genaueren Kenntnis von den Eigenschaften und vom Aufbau der Atome und der Moleküle. Die Entwicklung der Farbstoffe, der Kunststoffe und der Präparate der pharmazeutischen Industrie sind Beispiele dafür. Diese glanzvollen Entwicklungen wurden durch physikalische Erkenntnisse und Methoden stark gefördert (z. B. Auf- findung von Molekülstrukturen durch Infrarot- und Ramanspektren). Ganz allgemein kamen die Zweige der Naturwissenschaft in diesem Jahrhundert zunehmend wieder näher zusammen und beeinflussten sich gegenseitig. Und die gemeinsame Arbeit mehrerer Forscher an einem Forschungsproblem, um 1900 noch eine Seltenheit, erweist sich seit etwa 1950 immer mehr als fruchtbar.

Zu Beginn unseres Jahrhunderts entstanden vier theoretische Arbeiten, die für die Entwicklung der Physik von entscheidender Bedeutung waren:

1. Die spektrale Verteilung der Hohlraumstrahlung stellt, wie Max Planck es ausdrückte, etwas „Absolutes“ dar, weil sie nicht von den Gefäßwänden, sondern nur von der Temperatur abhängt. Diese Tatsache veranlaßte Planck zu der bedeutenden Arbeit im Jahre 1900, die zur Einführung der Quantenstruktur des Lichts führte.
2. Die Messungen der Geschwindigkeit der durch Licht aus Metallen befreiten Elektronen durch Philipp Lenard führte Albert Einstein 1905 zu der wichtigen Gleichung $h\nu = W + mv^2/2$, wodurch die allgemeinere Bedeutung der Planck-Konstante h und der Energie des Lichtquants $h\nu$ zum erstenmal aufgezeigt wurde.
3. Im gleichen Jahr 1905 veröffentlichte Albert Einstein in den Annalen der Physik eine Arbeit „Zur Elektrodynamik bewegter Körper“, die bald großes Aufsehen erregte und „Spezielle Relativitätstheorie“ genannt wird. Abgesehen von der grundsätzlichen Bedeutung dieser Arbeit, in welcher die klassische Mechanik Newtons mit ihrem absoluten Raum und der absoluten Zeit revidiert wird, ergibt sich u. a. die Äquivalenz von Masse und Energie ($E = mc^2$). Die experimentelle Bestätigung und Anwendung dieser Beziehung, zum ersten Mal schon 1901(!) durch W. Kaufmann, gehört später in der Kernphysik zur täglichen Routinearbeit (Bindungsenergie = Massendefekt).
4. Nils Bohr hatte 1913 sein Atommodell veröffentlicht. Es war anschaulich und enthielt die willkürliche Voraussetzung, daß die im Atom auf einer bestimmten Bahn kreisenden Elektronen nicht strahlen dürfen. Diese Voraussetzung stand im Gegensatz zur Theorie und zu allen makroskopischen Erfahrungen, nach welchen geladene Teilchen bei beschleunigter Bewegung strahlen müssen. Ferner führte Bohr, ebenfalls ganz willkürlich, die Planck-Konstante h in sein Modell ein. Die so berechneten Spektrallinien des atomaren Wasserstoffs stimmten überraschend gut mit den spektroskopisch gemessenen überein, insbesondere nachdem Bohr die Mitbewegung des

Kerns berücksichtigt hatte. Die Rydberg-Konstante, bis dahin aus den Spektren empirisch sehr genau bestimmt, ergab sich bei Bohr aus Naturkonstanten, nämlich der Lichtgeschwindigkeit c , der Planck-Konstante h und der spezifischen Ladung e/m des Elektrons. Wenn auch dieses Modell später nach Einführung der Quantenmechanik an Bedeutung verlor, so hat es doch – besonders nach Erweiterung durch Arnold Sommerfeld – ganz wesentlich die Linienspektren der Elemente und den Aufbau des Periodensystems der Elemente verständlich gemacht.

Obleich die Vorstellung von den Lichtquanten und die Relativitätstheorie nur zögernd Eingang fanden, gaben die Arbeiten Anstoß und Mut zu weiteren Schriften. Es begann eine große Zeit der theoretischen Physik, in der vor allem die Quantenmechanik, verbunden mit den Namen Heisenberg, de Broglie, Schrödinger, Dirac, Bohr, Born und anderen, entstand. Unter „Theorie“ darf nicht etwa „Hypothese“ verstanden werden. Vielmehr bedeutet hier die Theorie die Zusammenfassung der Erfahrungen durch streng mathematisch formulierte Gesetze. Dies geschieht auch unter Verzicht auf Anschaulichkeit, so bedauerlich dies ist, wenn dadurch eine getreue Beschreibung der Natur auf breiter Grundlage erzielt werden kann. Die Quantenmechanik erwies sich als außerordentlich fruchtbar. Sie kann durch Einführung der Dichte der räumlichen Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Elektrons ein umfassenderes Bild geben und dabei auf die unverständlichen Quantenbedingungen (Auswahl der erlaubten Bahnen) verzichten. Die Quantenmechanik hat auf die heutige Vorstellung vom Aufbau der Atome und ihren Bindungen untereinander entscheidenden Einfluß gehabt.

Faßt man die ganz wesentlichen Erkenntnisse und Fortschritte in diesem Jahrhundert zusammen, so ergibt sich etwa folgendes Bild:

Der Aufbau der **Elektronenhülle der Atome**, experimentell durch optische- und Röntgen-Spektren eingehend untersucht, kann um 1950 als weitgehend bekannt angesehen werden, ebenso sein Zusammenhang mit dem Periodensystem der Elemente.

Die **Bindung** zweier oder mehrerer Atome zu einem Molekül ist ebenfalls geklärt worden. Hervorzuheben ist dabei das Verstehen der homöopolaren Bindung durch Austauschkräfte. Die entscheidenden Arbeiten erschienen schon vor 1930 (Heitler, London, Hund, Mulliken); sie wurden dann noch durch wichtige Beiträge ergänzt (E. Hückel und später K. Ruedenberg).

Die Arbeiten über den **Atomkern** und die **Elementarteilchen** begannen um 1900. Systematische, tiefgründige Forschungsarbeiten wurden damals noch mit sehr einfachen Mitteln durchgeführt, brachten aber schon erstaunliche Erkenntnisse über die Konzentration der Masse und Ladung des Atoms im Kern (Lenard, Rutherford). Es wurde eine hervorragende Experimentiertechnik entwickelt (**Wilsonsche Nebelkammer**, **Geiger-Zähler**, **Koinzidenz-Methode** von Bothe), die nun weitere, sehr wichtige Entdeckungen und Erkenntnisse ermöglichte (künstliche Kernumwandlungen, Entdeckung von Positron und Neutron, künstliche Radioaktivität). Im Jahre 1938 entdeckten Hahn und Straßmann die Spaltung von Uran-Kernen infolge Anlagerung von Neutronen. Da die Spaltprodukte Kerne mittlerer Ladung sind, die eine höhere Bindungsenergie haben, muß bei dem Prozeß Bindungsenergie frei werden. Und da bei dem Spaltprozeß auch Neutronen freigesetzt werden, besteht die Möglichkeit, in einer Kettenreaktion

den einmal eingeleiteten Prozeß von selbst weiter ablaufen zu lassen und die freiwerdende Energie zu verwenden. Im Kapitel IX über Reaktorphysik wird dies ausführlich behandelt.

Über die Bindungskräfte im Kern, über kurzlebige Bestandteile und Antiteilchen erhofft man Informationen durch Beschuß von Kernen mit extrem energiereichen Teilchen zu erhalten. Um beim Stoß möglichst viel Energie zu übertragen, läßt man Kerne aus entgegengesetzter Richtung aufeinanderprallen. Sie werden vorher in Speicherringen (einige Hundert Meter im Durchmesser), in denen Ultrahochvakuum herrschen muß, angesammelt. Die hohen Kosten solcher Anlagen geben nur den größten Staaten oder Staatengruppen die Möglichkeit zur Errichtung. So steht bei Genf die große europäische Anlage (CERN), die Protonen auf 28 GeV und 300 GeV beschleunigen kann. Der energiereichste Protonen-Beschleuniger (400 GeV) steht in Batavia/Illinois (USA). Eine dritte große Anlage (70 GeV) steht im Serpuchower Wald bei Moskau. Man muß bedenken, daß beim Stoß eines schnellen Protons auf ein ruhendes dieses Energie übertragen wird, die für den eigentlichen Zweck verloren ist. Dieser Nachteil kann durch Stoß von Protonen entgegengesetzter Richtung vermieden werden. Sie werden in zwei 8-förmigen Speicherringen ISR (Intersecting Storage Rings) angesammelt und prallen dann von Zeit zu Zeit nach Ablenkung gegeneinander. Bei CERN wird auf diese Weise erreicht, daß 28 GeV-Protonen, die gegeneinander prallen, die gleiche Wirkung haben wie etwa 2000 GeV-Protonen, die auf ruhende Protonen treffen. – Außer den Speicherringen für Protonen in dem Europäischen Forschungszentrum bei Genf gibt es beim Deutschen Elektronen Synchrotron (Desy) in Hamburg einen 2,3 km langen Doppel-Speicherring für Elektronen und Positronen („Petra“). Die geplante Gesamtenergie soll knapp 40 GeV betragen (Anfang 1979 war 1/3 erreicht). In einem Paket (bunch) können bis zu 15 mA fließen. Die Teilchen und Antiteilchen prallen in Wechselwirkungszonen über kurze Zeit gegeneinander. Die Wechselwirkung der beiden Strahlen und die entstehenden Teilchen sowie ihre Eigenschaften werden hier analysiert. – Es ist sehr wahrscheinlich, daß auf dem Gebiet der Kern- und Elementarteilchenphysik noch in diesem Jahrhundert große Erwartungen an wissenschaftlichen Erkenntnissen erfüllt werden.

Die **Festkörperphysik** ist wie die Kern- und Elementarteilchenphysik ein besonderer Schwerpunkt der Forschung in diesem Jahrhundert. Es begann mit der Idee v. Laues (1912), Röntgenstrahlen durch Kristalle zu senden. Die **Röntgenstrahlinterferenzen** bewiesen die schon längst angenommene regelmäßige Anordnung der Atome in den Kristallen und führten W. H. und W. L. Bragg (Vater und Sohn) zu der systematischen Aufklärung von **Kristallstrukturen**.

Die Eigenschaften der technisch wichtigen Metalle wurden erheblich verbessert (z. B. die Zugfestigkeit von Stahl). Hierbei haben das Mikroskop, das Elektronenmikroskop und die Mikrosonde wesentlich mitgewirkt. (Mikrosonde: Ein sehr feiner Elektronenstrahl tastet die Metalloberfläche ab. Die entstehende Röntgenstrahlung wird analysiert und gibt Auskunft über die Art der in winzigen Spuren eingelagerten Elemente.) – Die spezifische elektrische Leitfähigkeit des Kupfers konnte sehr gesteigert werden, und zwar durch Beseitigung der Verunreinigungen. Dies geschieht vor allem durch elektrolytische Abscheidung des Kupfers, in Sonderfällen durch Glühen

in Wasserstoff. – Wolfram und Molybdän, in Glühlampen, Röntgen- und Senderöhren unentbehrlich, können wegen ihres hohen Schmelzpunktes nach der Reduktion nur als Pulver gewonnen werden. Durch Sintern (Metallkeramik!) und Hämmern entsteht schließlich das duktile Metall, aus dem die Drähte gezogen werden können. – Hochtemperaturwerkstoffe mit hoher Festigkeit (z. B. SiC) oder mit hoher Belastbarkeit und Korrosionsfestigkeit in Maschinen (z. B. in Gasturbinen) sind zwar schon zu erstaunlicher Güte gebracht worden, jedoch sind noch Möglichkeiten weiterer Verbesserungen vorhanden. Die Entwicklung von Verbundwerkstoffen erscheint hoffnungsvoll. Hier ein Beispiel: Chromkarbidfasern hoher Festigkeit kann man in einem duktilen Kobalt-Chrom-Grundmaterial gerichtet erstarren lassen. So erhält man in Faserrichtung besonders hohe Zugfestigkeit. – Die magnetischen Werkstoffe haben im letzten Jahrzehnt Verbesserungen erfahren, die noch um 1950 unvorstellbar waren. Ein Material für Dauermagnete wurde gefunden (Co_5Sm), das eine Energiedichte $(BH)_{\text{max}} \approx 135 \text{ kJ/m}^3$ enthält. Die Koerzitivfeldstärke liegt bei etwa 15 kA/cm. Die Energiedichte gibt die maximal speicherbare magnetische Energie pro Volumen an.

In den zwanziger Jahren wurde in der sich stürmisch entwickelnden Rundfunktechnik der Kristallgleichrichter („Detektor“) millionenfach benutzt. Jeder kannte ihn, aber seine Funktionsweise war vollständig unbekannt (W. Schottky: „ein Schandfleck der Physik“). Ähnlich war es mit den dann aufkommenden Flächengleichrichtern (Cu_2O ; Se) in der Starkstromtechnik. Dadurch wurde der Wunsch verstärkt, den festen Körper genauer zu kennen.

In den dreißiger Jahren begannen Hilsch und Pohl in Göttingen reine Einkristalle (z. B. KBr) künstlich zu züchten, sie systematisch mit Zusätzen zu versehen und dann optisch und elektrisch zu untersuchen. Sie bauten den ersten Kristallverstärker, also „Transistor“, der jedoch keinen Erfolg hatte, weil sie für den Ladungstransport im Kristall nicht Elektronen, sondern Ionen zur Verfügung hatten. An den künstlich gezüchteten (AgBr-) Kristallen konnten sie das bis dahin so geheimnisvoll erscheinende latente Bild, das durch Belichtung einer photographischen Schicht entsteht, aufklären.

Die allgemeine Ausbreitung der Festkörperphysik begann um 1950, nachdem I. Bardeen und W. H. Brattain den Spitzentransistor erfunden hatten. Etwas später hat W. Shockley seine Funktionsweise richtig erkannt und beschrieben. Anschließend setzten Forschung und technische Entwicklung auf diesem Gebiet der Halbleiter in stürmischer Weise ein. Wesentliche Erkenntnisse und Verbesserungen waren die Folge. Als besondere Höhepunkte sind zu nennen: Die tiegelfreie Züchtung von Si-Einkristallen, der Feldeffekt-Transistor, die Herstellung winziger integrierter Schaltkreise. Die Computer und die kleinen Rechengenäte sind ohne integrierte Schaltkreise nicht herstellbar; das Raumfahrtprogramm wäre undenkbar. – Die in der Starkstromtechnik verwendeten „Trockengleichrichter“ haben die Quecksilberdampfgleichrichter verdrängt. Man denke hier auch besonders an den steuerbaren Gleichrichter (Thyristor). – Die Solarzellen (Photoelemente aus Si, Se u.a.) geben die Möglichkeit, elektrische Energie aus Sonnenstrahlung zu erzeugen. Dies ist überall dort besonders wichtig, wo eine Verbindung zum Elektrizitätswerk unmöglich oder unwirtschaftlich ist (Weltraumsatelliten, Meeresinseln, Leuchtbojen, Wasserpumpen in Wüstengebieten).

Bei einigen Kristallen (z.B. GaAs, GaP) besteht die Möglichkeit, durch einen elektrischen Strom Licht im Kristall zu erzeugen. Solche lichtemittierenden Dioden (LED) haben schon viele Anwendungen gefunden (z.B. in Taschenrechnern und als Anzeigelampen). Für optoelektronische Nachrichtenübertragung über Glasfasern haben außer speziellen GaAs-Dioden vor allem Laser-Dioden (Ga, Al)As; (Ga, In) (As, P) eine große Zukunft.

Ein anderes, aktuelles Gebiet der Materieforschung betrifft Umwandlungen 2. Art, die bei bestimmten Stoffen auftreten. Es ist einmal die **Supraleitung**, jener merkwürdige Zustand, in welchem sich bei tiefer Temperatur Elektronenpaare bilden, die sich ohne Widerstand durch ein Material bewegen können. Andererseits ist es die **Suprafluidität**, die beim ^4He unterhalb 2,18 K und, wie erst spät bekannt wurde, beim ^3He unterhalb 2,5 mK auftritt. Hier bewegen sich He-Atome reibungslos in der Flüssigkeit. Bei beiden Erscheinungen sind makroskopische Quantenzustände beobachtbar (VI. Kap.). Die Supraleitung ist im Begriff, technische Bedeutung zu erhalten (Spulen für hohe Magnetfelder, Energiespeicherung in Spulen, Kabel für Energiefortleitung). Ein wichtiges Ziel der Forschung ist, einen Supraleiter mit hohem Sprungpunkt zu erhalten. Es wäre ein großer Fortschritt, einen Supraleiter zu haben, der zur Kühlung mit flüssigem Stickstoff auskommen würde. Eine Aussicht auf Erfolg ist nur durch sehr genaue Kenntnis über die Entstehung der Supraleitung möglich.

Die Methoden, mit denen die Festkörper untersucht werden, sind im wesentlichen folgende: Röntgen-, Elektronen- und Neutronenbeugung. Diese drei Methoden ergänzen sich. Bemerkenswert ist die Bestimmung der Elektronendichteverteilung in Kristallen durch Fourier-Synthese aufgrund der Röntgenbeugung. Für die Neutronenbeugung kommt als Strahlenquelle nur ein leistungsfähiger Kernreaktor in Frage. Aus dem breiten Spektrum thermischer Neutronen wird durch rotierende Blenden ein „monochromatischer“ Strahl (z. B. $\lambda \approx 1 \text{ \AA}$) ausgeblendet. Durch Kühlung mit flüssigem Wasserstoff können „kalte“, d. h. sehr langsame Neutronen hergestellt werden. Da die Neutronen keine Ladung haben, treten sie mit den Atomkernen in Wechselwirkung und werden von diesen gestreut. Das Streuvermögen ist im Gegensatz zu dem der Röntgenstrahlen keine einfache Funktion der Kernladungszahl. Z. B. werden Neutronen durch Wasserstoffatome etwa ebenso gestreut wie durch schwere Elemente. Dies ist von Vorteil in Anbetracht der großen Bedeutung, die der Wasserstoff besonders bei organischen Substanzen hat (s. XIII. Kap.). Da das Neutron ein magnetisches Moment besitzt, überlagert sich der Kernstreuung noch der Beitrag einer magnetischen Streuung, falls sich im Kristallgitter Atome mit einem magnetischen Moment befinden. Bei der Untersuchung ferromagnetischer und antiferromagnetischer Substanzen ist das sehr wichtig.

Die Beugung schneller Elektronen wird mit Erfolg immer dann angewendet, wenn sehr dünne Schichten durchstrahlt werden, die bei Röntgenstrahlen einen zu schwachen Effekt geben würden. Langsame Elektronen (10 bis 300 eV) werden mit Erfolg für die Untersuchung von Oberflächen verwendet. Es ist das sog. LEED-Verfahren (Low Energy Elektron Diffraction). Vom Raumgitter wird nur die äußerste Gitterebene wirksam. Voraussetzung ist ein Ultrahochvakuum, damit eine im Vakuum gespaltene Kristallfläche nicht sofort mit einer Adsorptionsschicht bedeckt wird.

Eines der Hauptziele der Festkörperphysik ist die Kenntnis der genauen Lage der Gitterbausteine eines Kristalls sowie der Potentialverhältnisse. Ebenso wie beim einzelnen Atom hängt das Verhalten eines Elektrons von seinem Energiezustand ab. Im Kristallverband werden aus den diskreten Energieniveaus der schwach gebundenen äußeren Elektronen infolge der Wechselwirkung der Atome mehr oder weniger breite Energiebänder. Es ist üblich, die Energie entweder in Abhängigkeit von der Ortskoordinate aufzutragen, wobei der Einfluß von Gitterstörungen deutlich erkennbar wird, oder in Abhängigkeit vom Wellenvektor k in verschiedenen Ebenen des Kristalls. Die Kenntnis der Bandstrukturen ist sehr wichtig, wenn man den Festkörper ganz verstehen will, insbesondere die Bewegung von Elektronen in verschiedenen Kristallrichtungen. Experimentelle Methoden zur Ermittlung der Bandstruktur sind u. a.: Messung der optischen Konstanten, des Photoeffekts einschließlich Energie der emittierten Elektronen, der magnetischen Widerstandsänderung, auch von periodischen Oszillationen des Magnetowiderstands (Shubnikov-de Haas-Effekt), des Faraday-Effekts, Messung der magnetischen Suszeptibilität und ihrer Abhängigkeit von der magnetischen Feldstärke (de Haas-van Alphen-Effekt), Messung der Zyklotron-Resonanz in Halbleitern im Mikrowellengebiet und im Infrarot. Die Messung der Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit, des Hall-Effekts und des thermoelektrischen Effekts werden bei Halbleitern an den Anfang gestellt. Hinzu kommen elektronenmikroskopische Beobachtungen frisch gespaltener und geätzter Kristalloberflächen, um die Zahl der Versetzungen und anderer Kristallbaufehler festzustellen. Wegen des großen Einflusses dieser Fehler ist man bemüht, durch geeignete Züchtung der Kristalle und Wärmebehandlung (Temperung) die Zahl der Fehler klein zu halten.

Der Elektronenspinresonanz ist wegen ihrer vielseitigen Anwendungsmöglichkeit ein besonderer Abschnitt gewidmet (V. Kap.).

3. Die Forschung in der Zukunft

Die historische Entwicklung der Naturwissenschaften läßt leicht erkennen, daß sich die Fragestellungen im Lauf der Zeit ändern. Das ist verständlich, weil nach der Lösung eines Problems dieses uninteressant geworden ist. Faßt man heute die vielen einzelnen Fragestellungen zu wenigen von übergeordneter, grundsätzlicher Bedeutung zusammen, so ergeben sich etwa folgende:

a) Die Energieversorgung für die Menschheit

Als unmittelbare Folge der Bevölkerungszunahme auf der Erde und der Steigerung des Lebensstandards werden die Ernährung der Menschen und die Energieversorgung schon bald zwei Probleme von allergrößter Bedeutung sein. Beide sind miteinander verknüpft: bei ausreichend vorhandener Energie kann auch die Ernährung sichergestellt werden. Große Wüstengebiete können dann bewässert werden; Düngemittel und landwirtschaftliche Maschinen können hergestellt werden.

Der zunehmende Bedarf der Menschheit an Wärme, mechanischer und elektrischer Energie wird in 50 bis 100 Jahren die in Millionen Jahren gespeicherten Vorräte an fossilen Grundstoffen (Kohle, Erdöl, Erdgas) verbraucht haben. Eine furchtbare Katastrophe wird eintreten, wenn nicht sehr bald neue Energiequellen zur Verfügung stehen. Sonnen-, Wind- und Wasserenergie sowie Sparsamkeit können zwar helfen. Der weitaus größere Teil des Energiebedarfs bleibt aber ungedeckt, falls nicht die Bindungsenergie der Atomkerne ausgenutzt wird. Die bei der Spaltung schwerer Kerne frei werdende Energie wird bekanntlich beherrscht (siehe IX. Kap. Reaktorphysik). Leider gibt es hierbei zwei Nachteile: es entstehen langlebige, radioaktive Spaltprodukte und es wird Uran verbraucht, das auf der Erde nur begrenzt vorhanden ist. Im natürlichen Uran ist das spaltbare Isotop Uran 235 nur zu 0,7 Prozent enthalten. Der größere Anteil ist das nicht spaltbare Uran 238. Um auch dieses auszunutzen, wird im „Schnellen Brüter“ das Uran 238 durch schnelle Neutronen in das spaltbare Plutonium umgewandelt („ausgebrütet“) und dieses durch schnelle Neutronen gespalten. So wird der Rohstoff, das natürliche Uran, nahezu vollständig ausgenutzt. Auf diese Weise kann auch der rasch zunehmende Energiebedarf der Menschen auf der Erde wohl für das nächste Jahrhundert sichergestellt werden. Die technologische Entwicklung des schnellen Brüters kann als nahezu abgeschlossen gelten.

Außer durch Kernspaltung besteht die Möglichkeit einer Energiegewinnung durch Verschmelzung (Fusion) leichter Kerne (Deuterium und Tritium) zu Helium. Es ist außerordentlich schwer, diese Fusion in einem kontrollierbaren Prozeß zu erhalten, weil die leichten Kerne einander sehr nahe gebracht werden müssen, die elektrostatische Abstoßung aber entgegen wirkt. Zur Überwindung der elektrostatischen Abstoßung muß die Temperatur über 100 Millionen Grad betragen; auch müssen sich genügend Kerne in ausreichender Zeit sehr nahe kommen, d.h. das Produkt aus Gasdichte und Zeit des Einschlusses muß sehr hoch sein. Zwei Wege werden beschrritten: Der magnetische Einschluß einer Gasentladung des Brennstoffs in einem Toroid einerseits; der periodisch kurzzeitige Beschuß einer kleinen Brennstoffperle durch viele, radial auf die Perle gerichtete Laser-, Elektronen- oder Ionenstrahlen andererseits (erforderliche Pulsenergie über 100 TW). Beide Wege erfordern ungeheuren Aufwand, erscheinen aber nicht hoffnungslos. Bei großen Anstrengungen wird es vielleicht möglich sein, daß zu Beginn des nächsten Jahrhunderts die ersten Fusions-Reaktoren Energie liefern. (siehe XI.Kap. Fusionsexperimente).

b) Die Erhaltung des Planeten Erde

Die wachsende Industrialisierung hat zur Folge, daß außer den fossilen Grundstoffen auch einige Metalle schon bald verbraucht sein werden. Neben dem Abbau der Lagerstätten entsteht die Notwendigkeit einer kostspieligen Wiedergewinnung aus dem Müll, da auf bestimmte Elemente nicht verzichtet werden kann. – Zur Reinerhaltung von Luft und Wasser gehört auch das Problem der Zunahme des Kohlendioxids aus der Verbrennung der fossilen Grundstoffe. Noch scheinen die Ozeane die gewaltigen Mengen von CO_2 aufzunehmen. Im Fall einer Sättigung aber droht eine gefährliche Klimaveränderung. Noch ist nicht bekannt, wie weit wir von diesem Punkt entfernt sind. – Die Verschmutzung der Lufthülle, der Flüsse und der Meere, d.h. unseres gan-

zen Planeten Erde wird in den nächsten Jahrzehnten den Anstoß zu neuen Forschungsanstrengungen geben und wahrscheinlich wird eine neue Biologie hierbei große Hilfe leisten.

c) Eine neue Biologie

Die Fortschritte der Experimentiertechnik in Physik und Chemie haben die Forschung in der Biologie in den letzten Jahren sehr beeinflußt. So konnten wesentliche Beiträge zur Erkenntnis der Pflanzenassimilation, zur Erkenntnis und Veränderbarkeit der Erbsubstanz, zur Hirnfunktion, zum Mechanismus des Gedächtnisses und zu vielem mehr geliefert werden. Die Veränderung der Gene bei niederen Lebewesen (Bakterien) ergibt z.B. die Möglichkeit, diese für den Menschen arbeiten zu lassen, indem sie, um zu leben, chemische Umsetzungen vornehmen (z.B. bei der Metallgewinnung, zur Anreicherung minderwertiger Erze, zur Aufarbeitung von Müllhalden). Die Menschen haben ja schon seit sehr langer Zeit Mikroorganismen für sich arbeiten lassen (Brot, Käse, Sauerkraut, Wein), was man für ganz selbstverständlich hält; die Menschen würden heute in dicht besiedelten Gebieten im Abwasser und Dung ersticken, wenn die Mikroorganismen nicht den Abfall aufarbeiten und beseitigen würden. Durch Veränderung der Erbanlagen ist man schon in der Lage, solche Mikroorganismen zu erhalten, die neue, wichtige Aufgaben ausführen können. So ist es der „Gentechnologie“ bereits gelungen, Bakterien zur Produktion des wichtigen Hormons Insulin zu veranlassen. Fast alle Aminosäuren lassen sich heute mit Mikroorganismen synthetisieren. Zu den Mikroorganismen zählt man die Bakterien, Hefen, Pilze und Algen. Es ist das Ziel der Mikrobiologen und Molekulargenetiker, die Veränderung der Erbanlagen nicht mehr zufällig in der Natur entstehen zu lassen und anschließend nur die Zuchtauswahl zu übernehmen, sondern die Erbanlagen in den Chromosomen, d.h. die Struktur der Desoxyribonukleinsäure (DNA) gezielt zu verändern. Dadurch ergeben sich nicht nur Möglichkeiten, Mikroorganismen mit neuen Eigenschaften entstehen zu lassen, sondern auch bestimmte Krankheiten des Menschen zu heilen, die auf falschen Gen-Informationen beruhen (z.B. Zuckerkrankheit und Krebs). Diese Forschung in der Biologie steht noch am Anfang. Die ersten Ergebnisse lassen aber schon jetzt große Erfolge von überragender Tragweite ahnen.

d) Entstehung und Aufbau des Universums

Wen fesselt nicht die Frage nach dem zeitlichen und räumlichen Anfang und Ende des Weltalls? Waren solche Gedanken in früherer Zeit überwiegend philosophischer Art, so kann die neueste Forschung auf Beobachtungen und Messungen hinweisen, die Informationen aus fernen Weltsystemen geben. Als wesentliche Forschungsmittel in der Astronomie sind zu den großen Fernrohren hinzugekommen: Die Messung von sehr energiereicher Röntgenstrahlung von entfernten reichen Galaxienhaufen, aufgenommen von künstlichen Erdsatelliten, und die Beobachtungen von starken Radioquellen mit den großen Radioteleskopen auf der Erde. Der Nachweis der Existenz von Tausenden von reichen Galaxienhaufen, von denen jeder viele Milliarden Sterne enthält, ist gesichert. Bei der Vorstellung dieser Zahl, der Abstände, der Massen und der gewaltigen

Gravitation, die in den Zentren der aktiven Galaxien, den „schwarzen Löchern“ wirkt, versagt das menschliche Vorstellungsvermögen vollständig. Man lese darüber im XII. Kapitel.

Die skizzierten Andeutungen über die Forschung in der Zukunft können selbstverständlich nicht frei sein von Subjektivität und Willkür. Die Entwicklung der Naturwissenschaft und Technik hat in diesem Jahrhundert an vielen Beispielen gezeigt, daß es schwer möglich ist, Voraussagen über eine längere Zeit als etwa zwanzig Jahre zu machen. (Beim Start des ersten Satelliten hat wohl niemand vorausgesehen, daß schon 20 Jahre später rund 5000 künstliche Satelliten die Erde umkreisen.) Trotzdem können aber gewisse Voraussagen, wie z.B. die Bevölkerungszunahme, mit einer sehr geringen Unsicherheit auch für eine wesentlich längere Zeit gemacht werden. Und dadurch ergeben sich zwangsläufig Schlüsse auf bestimmte Richtungen von Forschung und Entwicklung.

Die Kenntnis vom Aufbau der Materie war von fundamentalem Einfluß auf die Entwicklung der Naturwissenschaft und Technik. In neuester Zeit hat die Bedeutung der Kenntnis noch zugenommen, wie man auf vielen Gebieten prüfen kann: Superintegrierte Halbleiterschaltungen für die Nachrichten- und Computer-Technik, Energiefortleitung und hohe Magnetfelder durch Supraleitung, neuartige Werkstoffe mit verbesserten Eigenschaften. Der sichtbare, äußere Erfolg der Forschung durch starke Beeinflussung technischer Entwicklungen verstärkt den immer bleibenden Wunsch der Menschen, den Aufbau und die inneren Zusammenhänge der unbelebten und belebten Natur zu erkennen und zu verstehen.

II. KAPITEL

Die Elektronenhülle des Atoms

(Rolf Seiwert†, Berlin)

1. Die ältere Atomtheorie

1.1 Das Rutherford–Bohrsche Atommodell

Die Kathodenstrahlen wurden 1897 endgültig als Korpuskularstrahlen identifiziert. Die spezifische Ladung der Teilchen konnte nämlich gemessen werden. Dadurch war die Berechnung ihrer Masse möglich, weil die Ladung schon bekannt war. Es stellte sich heraus, daß die Kathodenstrahlteilchen, die Elektronen, eine etwa 2000mal kleinere Masse haben als die Wasserstoffatome. Ph. Lenard hatte bereits vier Jahre vorher beobachtet, daß Kathodenstrahlen durch dünne Folien aus Entladungsröhren ins Freie gelangen können. Er folgerte später daraus, daß die Masse des Atoms nur ein sehr kleines Volumen im Innern des Atoms einnehmen kann.

J. J. Thomson ersann ein statisches Atommodell. Bei diesem ist die positive Ladung gleichmäßig über das gesamte kugelförmige Volumen des Atoms verteilt, und die Elektronen nehmen stabile Lagen innerhalb dieser Ladung ein. Sie können Schwingungen um ihre Ruhelage ausführen; dabei wird Strahlung bestimmter Frequenzen ausgesandt.

Die Thomsonschen Vorstellungen von den Atomen wurden endgültig durch die Ergebnisse von Streuversuchen mit α -Strahlen widerlegt. Beim Durchgang dieser Strahlen durch dünne Folien wurden auch sehr große Ablenkungen beobachtet. Nach den Stoßgesetzen kann ein α -Teilchen durch ein Elektron jedoch höchstens um einen Winkel von 28° abgelenkt werden. E. Rutherford folgerte, daß sich im Innern der Atome ein positives Ladungszentrum befinden muß. Die von ihm abgeleitete Streuformel wurde durch die Experimente von H. Geiger und E. Marsden bestätigt.

Bei dem 1911 von Rutherford aufgestellten dynamischen Modell des Wasserstoffatoms umkreist das Elektron den sehr kleinen Kern, der eine positive Ladung trägt und in dem fast die gesamte Atommasse vereinigt ist. Bei den Umläufen muß das Elektron nach der klassischen Elektrodynamik dauernd Strahlung emittieren. Denn die

Kreisbewegung läßt sich in zwei zueinander senkrechte, gegeneinander phasenverscho-bene harmonische Schwingungen zerlegen. Da das Elektron wegen der Ausstrahlung laufend Energie verliert, muß es eine Spiralbahn beschreiben und auf den Kern stürzen. Außerdem würde bei einer solchen Bahnkurve ein kontinuierliches Spektrum ausgesandt, während das Emissionsspektrum des Wasserstoffatoms im wesentlichen aus Linien besteht (Abb. II,1).

N. Bohr hat das Rutherfordsche Atommodell gerettet, indem er 1913 postuliert hat, daß es im Gegensatz zur klassischen Elektrodynamik bestimmte Bahnen geben soll, auf denen das Elektron umlaufen kann, ohne Strahlung auszusenden. Auf diesen Bahnen hat das Elektron bestimmte Gesamtenergien, die sich nach der klassischen Mechanik berechnen lassen. Springt das Elektron von einer energiereicheren Bahn auf eine energieärmere, so soll die frei werdende Energie als Strahlung emittiert werden (Abb. II,2). Ein Sprung in der umgekehrten Richtung soll durch Strahlungsabsorption ermöglicht werden.

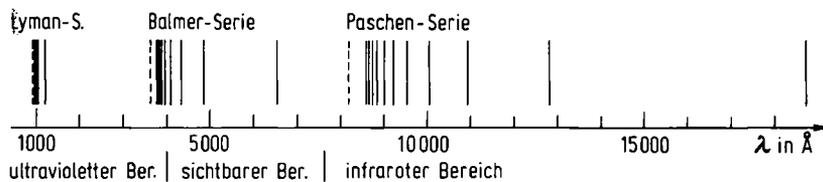


Abb. II,1. Schema der 3 kürzestwelligen Spektralserien des H-Atoms (--- Seriengrenze)

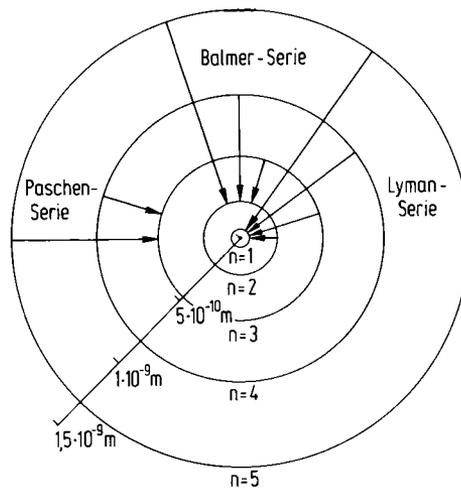


Abb. II,2. Die innersten Bahnen des Bohrschen Atommodells und die Elektronensprünge bei der Emission von Spektrallinien

Die Frequenzen der Strahlung, die das Atom emittieren und absorbieren kann, folgen aus dem Energieerhaltungssatz und der Hypothese, daß Strahlungsenergie immer nur in sehr kleinen Mengen $E = h\nu$ abgegeben oder aufgenommen werden kann. Dabei ist

$$h = (6,62620 \pm 0,00005) \cdot 10^{-34} \text{ Js}$$

das Plancksche Wirkungsquantum. Mit A. Einstein (1905) können wir uns Licht der Wellenlänge $\lambda = c/\nu$ als einen Strom von Lichtquanten oder Photonen der Energie $E = h\nu = h c/\lambda$ vorstellen. Beim Emissionsprozeß muß nun die ausgestrahlte Energie gleich der Differenz der Gesamtenergien der beiden Elektronenbahnen sein, zwischen denen der Elektronensprung stattfindet. Dann lautet die Bohrsche Frequenzbedingung

$$h \nu_{n'' n'} = E_{n'} - E_{n''} . \quad (\text{II},1)$$

Der Index n soll zunächst nur der Numerierung der Elektronenbahnen dienen, wobei die Bahn mit der niedrigsten Energie die Zahl 1 erhält. Mit n' soll die energiereichere und mit n'' die energieärmere Bahn bezeichnet werden. Meistens wird folgende Reihenfolge der Indizes eingehalten: Zuerst wird der Endzustand und dann der Anfangszustand angegeben.

Das Kriterium für die strahlungsfreien Bahnen können wir finden, indem wir verlangen, daß die Ergebnisse der neuen Theorie mit denen der klassischen Physik übereinstimmen, wenn die Energie der Lichtquanten $E = h\nu$ gegen 0 geht. Zunächst müssen wir die Gesamtenergie des Elektrons berechnen. Dabei wollen wir uns nicht auf das Wasserstoffatom beschränken, sondern auch wasserstoffähnliche Ionen miteinfassen. Der Atomkern soll Z Elementarladungen $e = (1,602192 \pm 0,000007) \cdot 10^{-19} \text{ C}$ tragen.

Die Coulomb-Kraft ist die Zentripetalkraft, die das Elektron auf der Kreisbahn hält; es gilt:

$$-\frac{1}{4 \pi \epsilon_0} \frac{Z e^2}{r^2} = -m_e \dot{\varphi}^2 r \quad 1$$

(Ruhemasse des Elektrons: $m_e = (9,10956 \pm 0,00005) \cdot 10^{-31} \text{ kg}$). Der zur Koordinate φ gehörende Impuls, der Bahndrehimpuls, ist

$$p_\varphi = m_e r^2 \dot{\varphi} \quad \text{und demnach} \quad \dot{\varphi} = \frac{p_\varphi}{m_e r^2} .$$

Wir eliminieren $\dot{\varphi}$ aus der Gleichung für die Zentripetalkraft und erhalten

$$r = \frac{4 \pi \epsilon_0 p_\varphi^2}{m_e Z e^2} .$$

¹ Elektrische Feldkonstante oder Influenzkonstante $\epsilon_0 = 1/\mu_0 c^2 = 8,85419 \cdot 10^{-12} \text{ A s V}^{-1} \text{ m}^{-1}$, magnetische Feldkonstante oder Induktionskonstante $\mu_0 = 4 \pi \cdot 10^{-7} = 1,25664 \cdot 10^{-6} \text{ V s A}^{-1} \text{ m}^{-1}$.

Die potentielle Energie des Elektrons im Abstand r vom Kern ist

$$E_p = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z e^2}{r} \quad (\text{II,2})$$

und seine kinetische Energie auf der Kreisbahn mit dem Radius r

$$E_k = \frac{m_e r^2 \dot{\varphi}^2}{2} = \frac{p_\varphi^2}{2 m_e r^2}$$

Dann ergibt sich bei Benutzung der Gleichung für r

$$\begin{aligned} E_{\text{ges}} = E_p + E_k &= -m_e \left(\frac{Z e^2}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \frac{1}{p_\varphi^2} + \frac{m_e}{2} \left(\frac{Z e^2}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \frac{1}{p_\varphi^2} \\ &= -\frac{m_e}{2} \left(\frac{Z e^2}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \frac{1}{p_\varphi^2} = \frac{1}{2} E_p = -E_k \end{aligned} \quad (\text{II,3})$$

Wir verwenden jetzt die Bohrsche Frequenzbedingung. Zur Bahn n mit der Gesamtenergie E_n soll der Bahndrehimpuls $p_{\varphi n} = p_\varphi$ und zur benachbarten Bahn $n+1$ mit E_{n+1} $p_{\varphi n+1} = p_\varphi + C$ gehören. Dann ist

$$\nu_{n,n+1} = \frac{m_e}{2h} \left(\frac{Z e^2}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \left[\frac{1}{p_\varphi^2} - \frac{1}{(p_\varphi + C)^2} \right] = \frac{m_e}{h} \left(\frac{Z e^2}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \frac{C}{p_\varphi^3} \frac{\left(1 + \frac{1}{2} \frac{C}{p_\varphi}\right)}{\left(1 + \frac{C}{p_\varphi}\right)^2}$$

Nach der klassischen Theorie ist die Frequenz, die das kreisende Elektron mit dem Bahndrehimpuls p_φ ausstrahlt,

$$\nu_{\text{klass.}}(p_\varphi) = \frac{\dot{\varphi}}{2\pi} = \frac{p_\varphi}{2\pi m_e r^2} = \frac{m_e}{2\pi} \left(\frac{Z e^2}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \frac{1}{p_\varphi^3};$$

entsprechend gilt

$$\nu_{\text{klass.}}(p_\varphi + C) = \frac{m_e}{2\pi} \left(\frac{Z e^2}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \frac{1}{(p_\varphi + C)^3} = \frac{m_e}{2\pi} \left(\frac{Z e^2}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \frac{1}{p_\varphi^3 \left(1 + \frac{C}{p_\varphi}\right)^3}$$

Je kleiner die Energie $h \nu_{n,n+1}$ der Lichtquanten und damit auch die Frequenz $\nu_{n,n+1}$ ist, um so besser soll diese mit der klassischen Frequenz übereinstimmen. Offensichtlich ist $\nu_{n,n+1}$ um so kleiner, je größer p_φ gegenüber C ist. Unter der Bedingung $p_\varphi \gg C$ oder $1 \gg C/p_\varphi$ ist es nun gleichgültig, ob wir die Frequenz $\nu_{\text{klass.}}(p_\varphi)$ für die Bahn n oder $\nu_{\text{klass.}}(p_\varphi + C)$ für die Bahn $n+1$ wählen und $\nu_{n,n+1} = \nu_{\text{klass.}}(p_\varphi)$ oder $\nu_{n,n+1} = \nu_{\text{klass.}}(p_\varphi + C)$ setzen. Es ergibt sich in beiden Fällen

$$C = p_{\varphi n+1} - p_{\varphi n} = \frac{h}{2\pi} = \hbar.$$

Diese Differenz der Drehimpulse erhalten wir für alle benachbarten Bahnen, wenn wir

$$p_\varphi = n \frac{h}{2\pi} = n \hbar \quad (\text{II,4})$$

setzen, wobei n gleich 1, 2, 3, . . . sein kann. Daß diese verallgemeinernde Annahme richtig ist, zeigt der Vergleich der Ergebnisse der Theorie mit Meßwerten, wie wir später sehen werden. n wird als Quantenzahl bezeichnet. Gl. II,4 ist das Kriterium für die strahlungsfreien Bahnen, die sogenannte Quantenbedingung.

Damit die Frequenzen nach der klassischen und der Bohrschen Theorie übereinstimmen, muß $p_\varphi \gg C$ sein. Da $p_\varphi = n \hbar$ und $C = \hbar$ ist, ergibt sich $n \gg 1$. Die neue Theorie enthält also die klassische Theorie als Grenzfall für sehr große Werte von n .

Bisher haben wir die Mitbewegung des Atomkerns noch nicht berücksichtigt; das Elektron und der Kern umkreisen den gemeinsamen Massenmittelpunkt M (Abb. II,3).

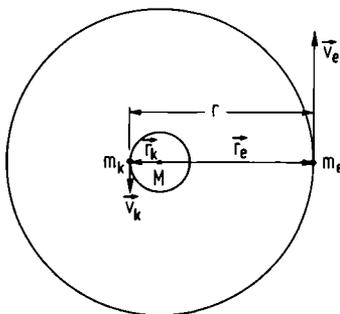


Abb. II,3. Die Mitbewegung des Kerns

Durch die Einführung von Relativkoordinaten können wir das Zweiteilchenproblem auf ein Einteilchenproblem zurückführen. r behält die Bedeutung des Abstands zwischen Elektron und Kern. Mit r_e und r_k wollen wir die Radien der Bahnen des Elektrons und des Kerns, mit v_e und v_k ihre Bahngeschwindigkeiten und mit m_e und m_k ihre Massen bezeichnen. Die reduzierte Masse ist

$$m_r = \frac{m_e \cdot m_k}{m_e + m_k} = \frac{m_e}{1 + \frac{m_e}{m_k}} \quad (\text{II,5})$$

Dann gelten die Gleichungen:

$$\begin{aligned} m_e r_e &= m_k r_k & \text{und} & & r &= r_e + r_k, \\ r_e &= r \frac{m_r}{m_e} & \text{und} & & r_k &= r \frac{m_r}{m_k}, \end{aligned}$$

$$v_e = r_e \dot{\varphi}, \quad v_k = r_k \dot{\varphi} \quad \text{und} \quad v = r \dot{\varphi} = (r_e + r_k) \dot{\varphi} = v_e + v_k,$$

$$v_e = v \frac{m_r}{m_e} \quad \text{und} \quad v_k = v \frac{m_r}{m_k},$$

$$E_k = \frac{1}{2} m_e v_e^2 + \frac{1}{2} m_k v_k^2 = \frac{1}{2} m_r v^2 = \frac{1}{2} m_r r^2 \dot{\varphi}^2.$$

Wir brauchen in den bisher erhaltenen Gleichungen nur m_e durch m_r zu ersetzen. Der Drehimpuls $p_\varphi = m_r r^2 \dot{\varphi}$ und die Energien E_k und E_{ges} gehören dann zum Gesamtsystem Elektron-Kern.

Wenn wir Gl. II,4 in die Gleichung für r einsetzen, n als Index für die n -te Bahn anhängen und m_r statt m_e schreiben, erhalten wir

$$r_n = r_1 n^2 \quad \text{mit} \quad r_1 = \frac{4 \pi \epsilon_0 \hbar^2}{m_r Z e^2}. \quad (\text{II,6})$$

Der Bohrsche Radius a_0 ist gleich r_1 für $Z = 1$ und $m_r = m_e$, also $m_k \rightarrow \infty$:

$$a_0 = (5,29167 \pm 0,00007) \cdot 10^{-11} \text{ m}.$$

Aus Gl. II,3 folgt nach Einsetzen von Gl. II,4 die Geschwindigkeit auf der n -ten Bahn

$$v_n = \sqrt{\frac{2 E_{k_n}}{m_r}} = \frac{Z e^2}{4 \pi \epsilon_0 \hbar} \frac{1}{n} = \frac{\hbar}{m_r r_1} \frac{1}{n}. \quad (\text{II,7})$$

Für $Z = 1$, $m_e = m_r$ und $n = 1$ ergibt sich

$$v_1 = 2,188 \cdot 10^6 \text{ m s}^{-1}.$$

Schließlich ist die Gesamtenergie der Elektronen- und Kernbewegung

$$E_n = -E_{k_n} = -\frac{1}{2} \frac{m_e}{1 + \frac{m_e}{m_k}} \left[\frac{Z e^2}{4 \pi \epsilon_0 \hbar} \right]^2 \frac{1}{n^2} = -\frac{\hbar^2}{2 m_r r_1^2} \frac{1}{n^2} = E_1 \frac{1}{n^2}$$

$$= -h c Z^2 \frac{R_\infty}{1 + \frac{m_e}{m_k}} \frac{1}{n^2} \quad (\text{II,8})$$

mit der Rydberg-Konstante

$$R_\infty = \frac{m_e}{2 \hbar c} \left[\frac{e^2}{4 \pi \epsilon_0 \hbar} \right]^2 = \frac{e^2}{8 \pi \epsilon_0 a_0 \hbar c}$$

$$= (1,0973731 \pm 0,0000003) \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}. \quad (\text{II,9})$$

Wir wollen uns jetzt etwas eingehender mit der Bedeutung der Gesamtenergie beschäftigen. Die Energie der Wärmebewegung soll selbstverständlich durch diese Gesamtenergie nicht miterfaßt werden. Die Wahl des Nullpunkts für die potentielle Energie ist

willkürlich. Nach Gl. II,2 wird sie gleich Null, wenn r gegen Unendlich geht, und erreicht damit ihren maximalen Wert. Weil die kinetische Energie ebenfalls für $r \rightarrow \infty$ verschwindet, muß auch die Gesamtenergie gleich Null werden. Somit hat die Gesamtenergie nach Gl. II,8 negative Werte. Die Gesamtenergie E_n ist die Bindungsenergie des Elektrons, das den Kern auf der n -ten Bahn umkreist. Das negative Vorzeichen weist darauf hin, daß dem Elektron Energie fehlt, um freizukommen. Hierzu muß ihm die Ionisierungsenergie $|E_n|$ zugeführt werden.

Nun ist das Elektron ein Teil des Atoms, und schon beim Wasserstoffatom hängt die Gesamtenergie infolge der Mitbewegung des Kerns nicht mehr allein vom Elektron ab. Wenn die Atomhülle aus mehreren Elektronen besteht, geht zwar meistens nur ein Elektron in einen angeregten Zustand und fungiert als Leuchtelektron, aber die übrigen Elektronen beeinflussen mehr oder weniger stark sein Verhalten. Außerdem sind die Elektronen als Elementarteilchen ununterscheidbar (s. Abschn. 5.1). Deshalb wird von der Energie des Atoms in einem bestimmten Zustand oder auf einem bestimmten Niveau gesprochen, wenn die Gesamtenergie gemeint ist.

Das einfach ionisierte Atom hat die Energie 0, das neutrale angeregte Atom ist energieärmer und das unangeregte am energieärmsten. Wenn wir uns von vornherein mit einem Ion befassen, so hat dieses nach den getroffenen Vereinbarungen dann die Energie 0, wenn noch ein Elektron abgetrennt worden ist.

Aufgrund der Frequenzbedingung (Gl. II,1) ergibt sich die Wellenzahl der Strahlung bei einem Übergang von der n' -ten Bahn auf die n'' -te

$$\tilde{\nu}_{n''n'} = \frac{\nu_{n''n'}}{c} = Z^2 \frac{R_\infty}{1 + \frac{m_e}{m_k}} \left[\frac{1}{n''^2} - \frac{1}{n'^2} \right]. \quad (\text{II},10)$$

Die Rydberg-Konstante für das ^1H -Atom¹ ist

$$R_{\text{H}} = \frac{R_\infty}{1 + \frac{m_e}{m_p}} = (1,0967758 \pm 0,0000003) \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$$

(m_p Masse des Protons). J. R. Rydberg hat bereits 1890 aufgrund der damals bekannten Meßwerte für die Wellenlängen der Wasserstoffspektrallinien eine ähnliche Formel wie Gl. II,10 für die Spektralserien des Wasserstoffatoms aufgestellt. Die Übereinstimmung der nach Gl. II,10 berechneten Wellenzahlen mit den Meßwerten ist so gut, daß die durch Gl. II,4 formulierte Annahme als richtig angesehen werden darf.

Für das ^2H - oder Deuterium-Atom¹ ist $m_e/m_k \approx m_e/2 m_p$. Die Spektrallinien dieses Atoms sind deshalb Gl. II,10 entsprechend ein wenig nach höheren Wellenzahlen oder nach kürzeren Wellenlängen hin verschoben. Der natürliche Wasserstoff hat zwei Isotope, und jede Linie ist in zwei Linienkomponenten aufgespalten. Außer diesem Massenverschiebungseffekt, der bei leichteren Elementen besonders deutlich in Er-

¹ Die Zahl links oben am Elementsymbol ist die Massenzahl (= Zahl der Nukleonen = Summe der Protonen und Neutronen im Kern).

scheinung treten kann, gibt es noch einen anderen Isotopieverschiebungseffekt, den Kernvolumen- oder Feldverschiebungseffekt, der für schwerere Atome wesentlich ist (s. VIII,3 „Die Isotopieverschiebung von Spektrallinien“). Durch den Einbau von Neutronen wird die Form der Verteilung der elektrischen Kernladung verändert und dadurch die Energie des Leuchtelektrons geringfügig, aber merklich beeinflusst. Die Isotopieverschiebung ist eine Ursache der Hyperfeinstruktur der Energieniveaus und Spektrallinien. Außerdem tritt eine Hyperfeinstruktur auf, wenn ein Kernspin vorhanden ist. Hierauf werden wir in Abschn. 7.5 kurz eingehen.

1.2 Das Energieniveauschema und die Spektralserien des Wasserstoffatoms

Die Anregungsenergie E_{a_n} ist die Energiedifferenz zwischen dem Niveau $n' = n$ und dem Grundniveau $n'' = 1$:

$$E_{a_n} = E_n - E_1 = h c Z^2 \frac{R_\infty}{1 + \frac{m_e}{m_k}} \left(1 - \frac{1}{n^2}\right).$$

Sofern keine besondere Angabe hinzugefügt ist, verstehen wir unter der Ionisierungsenergie die erforderliche Energie zur Abtrennung eines Elektrons, wenn sich das Atom auf dem Grundniveau befindet:

$$E_I = E_{a_\infty} = -E_1 = h c Z^2 \frac{R_\infty}{1 + \frac{m_e}{m_k}}.$$

Der Termwert T_n ist die dem absoluten Betrag des Energiewerts E_n proportionale Wellenzahl:

$$T_n = \frac{|E_n|}{h c} = Z^2 \frac{R_\infty}{1 + \frac{m_e}{m_k}} \frac{1}{n^2}. \quad (\text{II},11)$$

Die Wellenlänge der Spektrallinie, die beim Übergang des Atoms vom Niveau n' auf das Niveau n'' emittiert wird, läßt sich folgendermaßen berechnen:

$$\lambda_{n''n'} = \frac{1}{\tilde{\nu}_{n''n'}} = \frac{1}{T_{n''} - T_{n'}}.$$

Gewöhnlich werden die Wellenlängen in Å (Ångström) angegeben ($1 \text{ Å} = 1 \cdot 10^{-10} \text{ m}$).

Nun lassen sich die Energiewerte des H-Atoms in einem übersichtlichen Schema darstellen, wie dies in Abb. II,4 geschehen ist. Auf der linken Seite ist gewöhnlich eine Skala für die Anregungsenergie E_a in eV ($1 \text{ eV} = 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ J}$) und auf der rechten Seite eine Skala für die Termwerte T in cm^{-1} angebracht. Das Energieniveauschema, das kurz Niveauschema oder auch Termschema und Grotrian-Diagramm

¹ $100 \text{ m}^{-1} = 1 \text{ cm}^{-1} \hat{=} 1,239854 \cdot 10^{-4} \text{ eV}$, $1 \text{ eV} \hat{=} 8,06547 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$.

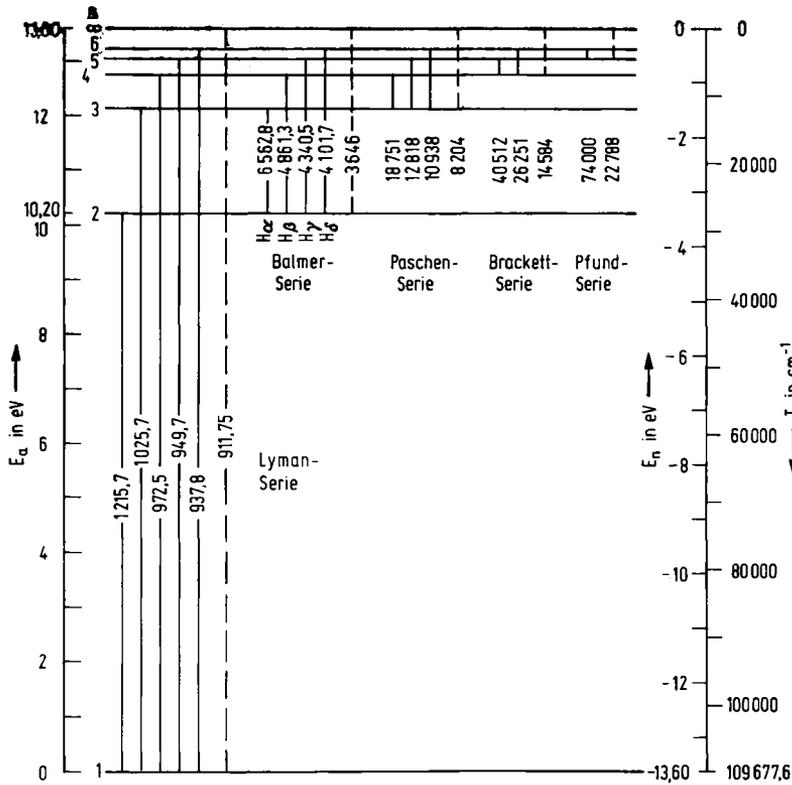


Abb. II,4. Das Termschema des H-Atoms

genannt wird, läßt sich für alle Atome aufstellen. Beim Wasserstoffatom und den wasserstoffähnlichen Ionen können die Energiewerte nach der Bohrschen Theorie oder mit Hilfe der Quantenmechanik berechnet werden. Bei den Atomen mit mehreren Elektronen müssen die Energiewerte für die einzelnen Zustände aus den gemessenen Wellenlängen der Spektrallinien ermittelt werden. Dazu muß klar sein, zwischen welchen der zahlreichen Niveaus Übergänge stattfinden können. Das ist der Fall, wenn wie bei vielen Elementen die Elektronenanordnung in der Atomhülle bekannt ist. Sonst muß versucht werden, durch Vergleichen des beobachteten Spektrums mit verschiedenen in Frage kommenden Arten von Spektren die Elektronenanordnung herauszufinden.

Eine Spektralserie umfaßt alle Linien, die zu Übergängen mit einem gemeinsamen tieferen Niveau n'' gehören. In das Niveauschema des H-Atoms (Abb. II,4) sind Linien der fünf bekannten Serien eingetragen:

- Lyman-Serie, $n'' = 1, n' = 2, 3, \dots$ (UV-Spektralbereich);
- Balmer-Serie, $n'' = 2, n' = 3, 4, \dots$ (sichtbarer und UV-Bereich);
- Paschen-Serie, $n'' = 3, n' = 4, 5, \dots$ (IR-Spektralbereich);
- Brackett-Serie, $n'' = 4, n' = 5, 6, \dots$ (IR-Spektralbereich);
- Pfund-Serie, $n'' = 5, n' = 6, 7, \dots$ (IR-Spektralbereich).

Abb. II,1 zeigt ein Schema der Lyman-, Balmer- und Paschen-Serie. Die Spektrallinien drängen sich zu den (gestrichelt gezeichneten) Seriengrenzen mit den Wellenlängen $\lambda = 1/R_H$, $4/R_H$ und $9/R_H$ hin immer dichter zusammen. Für mehrere Linien und die Seriengrenzen sind die Wellenlängen in Abb. II,4 eingetragen, und zwar in Å. Für $\lambda < 2000 \text{ Å}$ gelten die Werte für Vakuum, sonst für Luft.

1.3 Das Sommerfeldsche Atommodell

A. Sommerfeld hat die Beschränkung auf kreisförmige Elektronenbahnen fallengelassen. Das Elektron soll sich auf elliptischen Bahnen bewegen, in deren einem Brennpunkt sich der Kern befindet. Die Mitbewegung des Kerns kann wiederum nachträglich dadurch berücksichtigt werden, daß die Elektronenmasse durch die reduzierte Masse ersetzt wird. Bei der Einführung von Polarkoordinaten ist die gesamte Energie des Elektrons

$$E_{\text{ges}} = E_k + E_p = \frac{m_e}{2} (\dot{r}^2 + r^2 \dot{\varphi}^2) - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r}.$$

Für dieses Problem mit zwei Freiheitsgraden sind zwei Quantenbedingungen erforderlich.

Zu den beiden Koordinaten φ und r gehören die verallgemeinerten Impulse

$$p_\varphi = \frac{\partial E_k}{\partial \dot{\varphi}} = m_e r^2 \dot{\varphi} \quad \text{und} \quad p_r = \frac{\partial E_k}{\partial \dot{r}} = m_e \dot{r}.$$

Die Koordinate und der zugehörige verallgemeinerte Impuls heißen einander kanonisch konjugiert. Ihr Produkt hat wie die Konstante h die Dimension einer Wirkung, nämlich Energie \cdot Zeit. Der Drehimpuls p_φ ist offensichtlich bei der Bewegung auf einem Kreis mit gleichbleibender Bahngeschwindigkeit konstant. Er ist sogar immer dann konstant, wenn eine Zentralkraft vorhanden ist, also auch bei der Bewegung des Elektrons auf einer Ellipse. Nun läßt sich die Quantenbedingung der Bohrschen Theorie (Gl. II,4) in der Form

$$\int_0^{2\pi} p_\varphi d\varphi = n h$$

schreiben; die Integration erfolgt über einen Umlauf des Elektrons. Da n eine feste Bedeutung besitzt, nämlich die der Hauptquantenzahl, wählen wir jetzt einen anderen Buchstaben und erhalten die azimutale Quantenbedingung

$$\int_0^{2\pi} p_\varphi d\varphi = k h.$$

k wird als azimutale Quantenzahl oder Nebenquantenzahl bezeichnet. Die radiale Quantenbedingung formulieren wir entsprechend:

$$\oint p_r dr = n_r h.$$

Der Kreis am Integralzeichen bedeutet, daß über einen vollen Umlauf integriert werden soll. n_r ist die radiale Quantenzahl. Wird die Hauptquantenzahl $n = k + n_r$ eingeführt, so ist, wie sich zeigen läßt, die große Halbachse a der Ellipse nur von n abhängig. Für die kleine Halbachse b gilt

$$b = \frac{k}{n} a .$$

Im Fall $k = n$ ist $a = b$; das Elektron bewegt sich auf einer Kreisbahn. $k = 0$ würde eine Pendelbahn durch den Kern ergeben. Deshalb kann die Nebenquantenzahl k nur die Werte von 1 bis n annehmen (Abb. II,5).

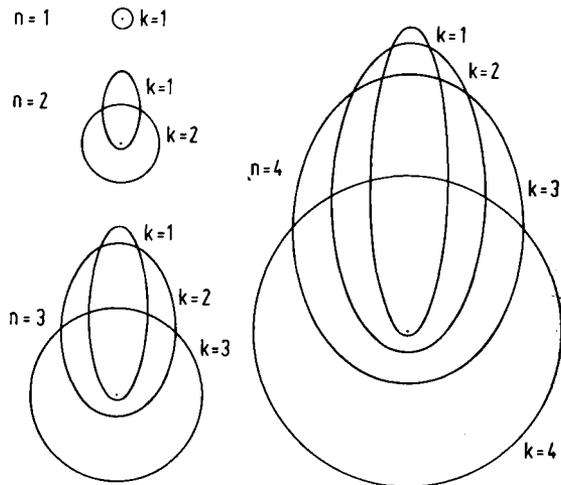


Abb. II,5. Die Ellipsenbahnen des Elektrons des H-Atoms

Wie schon aus der Mechanik bekannt ist, hängt bei der Bewegung auf Ellipsenbahnen, dem Kepler-Problem, die Gesamtenergie nur von der großen Halbachse a und nicht von der kleinen Halbachse b ab. Da n Ellipsen mit verschiedenen kleinen Halbachsen zu jeder Hauptquantenzahl n gehören, zu der es aber nur eine große Halbachse gibt, ist die Gesamtenergie für alle n Ellipsenbahnen gleich. Wir sprechen deshalb von einer n -fachen Bahnentartung. In dieser Bezeichnungsweise ist der Energiewert für $n = 1$ einfach entartet; wir können aber auch sagen, er sei nicht entartet. Der Grenzfall des Kreises mit $a_n = b_n, k=n$ ist bereits durch die Bohrsche Theorie erfaßt worden. Da die anderen zu n gehörenden Ellipsen die gleiche große Halbachse a_n und die gleiche Gesamtenergie E_n haben, können wir die Gln. II,6 und 8 weiterbenutzen; wir brauchen nur r_n durch a_n zu ersetzen.

Bisher ist die Änderung der Elektronenmasse in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit außer Betracht geblieben. Allgemein gilt nach der Relativitätstheorie für die mit der Geschwindigkeit v bewegte Masse

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}} . \quad (\text{II},1)$$

Dabei ist m_0 die Ruhemasse. Wenn $(v/c)^2 \ll 1$ ist, ergibt sich

$$m \approx m_0 \left[1 + \frac{1}{2} \left(\frac{v}{c} \right)^2 \right].$$

Das Verhältnis der Geschwindigkeit des Elektrons auf der n -ten Bohrschen Bahn zur Vakuumlichtgeschwindigkeit ist

$$\frac{v_n}{c} = \frac{Z e^2}{4 \pi \epsilon_0 \hbar c} \frac{1}{n} = \frac{\alpha Z}{n}$$

mit

$$\alpha = \frac{e^2}{4 \pi \epsilon_0 \hbar c} = (7,29720 \pm 0,00010) \cdot 10^{-3} \approx \frac{1}{137}. \quad (\text{II},13)$$

Nach Gl. II,8 ist die Gesamtenergie der Elektronenmasse proportional. Da die relative Massenänderung $\Delta m/m_0 \approx \frac{1}{2} (v/c)^2$ ist, kann die relative Änderung der Gesamtenergie $|\Delta E/E_n|$ nur ungefähr von der Größe $\frac{1}{2} (\alpha Z/n)^2$ sein.

Nach dem Flächensatz, der für Zentralkräfte Gültigkeit besitzt, überstreicht der Leitstrahl vom Zentrum zum Massenpunkt in gleichen Zeiten gleiche Flächen. Dementsprechend muß auf einer Ellipsenbahn die Geschwindigkeit im Perihel größer als im Aphel sein. Dieser Unterschied ist um so größer, je kleiner die kleine Halbachse b im Verhältnis zur großen Halbachse a und dementsprechend der Quotient k/n ist. Wenn der Unterschied der beiden Geschwindigkeiten größer ist, sollte auch die relative Energieänderung größer sein. Bei einer bestimmten Hauptquantenzahl sollte also das Energieniveau mit $k = 1$ am stärksten verschoben werden, das mit $k = 2$ am zweitstärksten usw.. Da die Geschwindigkeit v nach Gl. II,7 $1/n$ proportional ist, können wir erwarten, daß die Energieänderung mit wachsender Hauptquantenzahl abnimmt.

Diese Überlegungen werden durch die von Sommerfeld abgeleitete Gleichung für die Gesamtenergie bestätigt:

$$E_{n,k} = -h c \frac{Z^2 R_\infty}{1 + \frac{m_e}{m_k}} \frac{1}{n^2} \left[1 + \frac{\alpha^2 Z^2}{n^2} \left(\frac{n}{k} - \frac{3}{4} \right) \right], \quad (\text{II},14a)$$

$$\Delta E_{n,k} = E_n \frac{\alpha^2 Z^2}{n^2} \left(\frac{n}{k} - \frac{3}{4} \right). \quad (\text{II},14b)$$

Hier ist nur das erste Glied einer Reihenentwicklung berücksichtigt. Die Bahnentartung ist tatsächlich infolge der Massenveränderlichkeit aufgehoben; die Gesamtenergie hängt von der Haupt- und der Nebenquantenzahl ab. Durch Gl. II,14a wird die Feinstrukturaufspaltung der Terme nahezu richtig wiedergegeben, nur muß die Nebenquantenzahl k durch $j + 1/2$ ersetzt werden. Die Bedeutung der Gesamtdrehimpulsquantenzahl j werden wir in Abschn. 3.2 kennenlernen. Die Konstante α , deren Zahlenwert bereits in Gl. II,13 angegeben worden ist, heißt Sommerfeldsche Feinstrukturkonstante. Die Feinstrukturaufspaltung ist in Abb. II,42 dargestellt.

Die Sommerfeldsche Theorie liefert zwar die Energieniveaus, die zu den Quantenzahlen n und k gehören, aber keine Aussagen bezüglich der Übergänge zwischen den

Niveaus, bei denen Strahlung emittiert oder absorbiert wird. Wie wir in Abschn. 1.1 gesehen haben, stimmen für sehr große Quantenzahlen die nach der Bohrschen Theorie berechneten Frequenzen mit den Frequenzen überein, die sich nach der klassischen Theorie für das kreisende Elektron oder die ihm äquivalenten elektrischen Dipole ergeben. Diese Übereinstimmung gilt nicht nur für die Frequenz, sondern auch für die Intensität und Polarisation einer Spektrallinie. Das ist die Aussage des Bohrschen Korrespondenzprinzips. Es enthält aber noch die Extrapolation, deren Berechtigung später nachgewiesen worden ist, daß die Intensität und die Polarisation einer Spektrallinie auch bei mittleren Quantenzahlen, wenn auch mit geringerer Genauigkeit, mit Hilfe der klassischen Theorie ermittelt werden können. Bevor die Weiterentwicklung der Quantentheorie die unmittelbare Berechnung der Intensitäten und Polarisationsgrade ermöglichte, erwies sich das Bohrsche Korrespondenzprinzip als sehr nützlich.

Damit die Frequenzen nach der klassischen und der Bohrschen Theorie übereinstimmen, muß sich der Bahndrehimpuls p_φ um \hbar , also die Quantenzahl des Bahndrehimpulses um 1 ändern. Beim Sommerfeldschen Atommodell gehört die Nebenquantenzahl k zum Bahndrehimpuls p_φ . Dementsprechend sind nach dem Bohrschen Korrespondenzprinzip nur Übergänge erlaubt, für die die Auswahlregel $\Delta k = \pm 1$ gilt. Die H_α -Linie der Balmer-Serie mit $n'' = 2$ und $n' = 3$ sollte demnach drei Komponenten haben: $k'' = 2 \leftarrow k' = 3$, $k'' = 1 \leftarrow k' = 2$ und $k'' = 2 \leftarrow k' = 1$. Sie sind in Abb. II,42 eingezeichnet. Zwei davon liegen so dicht zusammen, daß A. A. Michelson und E. W. Morley 1887 zunächst nur ein Dublett beobachtet haben.

1.4 Emissions- und Absorptionsprozesse

Wenn die Elektronen auf elliptischen Bahnen fliegen, also periodische Bewegungen ausführen, bleibt der Betrag der potentiellen Energie stets größer als der der kinetischen, und die Gesamtenergie ist negativ. Der Abstand zwischen benachbarten Energieniveaus nimmt mit wachsender Hauptquantenzahl n immer mehr ab.¹ Für $n \rightarrow \infty$ wird die Gesamtenergie 0 und die Länge der großen Halbachse geht gegen Unendlich. Das entspricht der Ionisierung des Atoms.

Weil die Atome stets einen endlichen Abstand voneinander haben, ist diese Betrachtungsweise nur theoretischer Natur. Der Druck eines Gases bei 300 K betrage 1 Torr = 133,3 N m⁻². Dann ist $N = p/kT = 3,2 \cdot 10^{22}$ Moleküle pro m³ und der mittlere Abstand der benachbarten Teilchen etwa gleich $3 \cdot 10^{-8}$ m. Die Größe hat der Radius der Elektronenbahn nach der Bohrschen Theorie ($Z = 1$) für $n = 24$. Bei größeren Drücken können dementsprechend die höheren Glieder der Spektralserien überhaupt nicht mehr in Erscheinung treten. Aufgrund ihrer Emission im Radiowellenbereich sind im Weltall H-Atome mit $n \approx 250$ beobachtet worden. Solche hochangeregten Zustände werden Rydberg-Zustände genannt.

Besitzt ein Elektron eine gewisse kinetische Energie und kommt es in das elektrostatische Feld eines einfach positiv geladenen Ions, so bewegt es sich auf einer Hyperbel-

¹ Aus Gl. II,10 folgt für $n'' = n$, $n' = n + 1$, $n \gg 1$ und $Z = 1$ $\Delta E = hc \tilde{\nu}_{n, n+1} \approx 2hcR_\infty/n^3$.

bahn um das Ion (Abb. II,60). Während des Fluges ist die kinetische Energie stets größer als die potentielle und damit die Gesamtenergie positiv. Das Elektron behält seine Freiheit. Zu den unperiodischen Bewegungen auf den Hyperbelbahnen gehört ein Kontinuum positiver Energiewerte. Es schließt sich an die Ionisierungsgrenze mit $E(n \rightarrow \infty) = 0$ an, wie dies die Abb. II,6 zeigt.

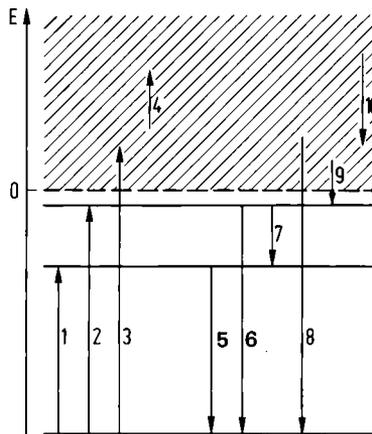


Abb. II,6. Absorptions- und Emissionsprozesse

In den elektrostatischen Feldern der Ionen erfahren die Elektronen bei ihren Bewegungen auf Hyperbeln eine Beschleunigung in Richtung auf die positive Ladung hin. Dabei müssen sie nach der klassischen Elektrodynamik Strahlung aussenden. Ein Bremskontinuum wird emittiert. Im Rahmen der Bohr–Sommerfeldschen Modellvorstellungen können wir sagen, daß die Elektronen von energiereicheren auf energieärmere Hyperbelbahnen springen und dabei jeweils ein Photon aussenden (Übergang 10 in Abb. II,6). Die Bremskontinua spielen in der Astrophysik eine Rolle und sind auch bei Gasentladungen hoher Stromdichte zu beobachten. Wenn ein Elektron mit einer großen kinetischen Energie in die Elektronenhülle eines neutralen Atoms eindringt und in die Nähe des Kerns gelangt, wird Röntgenbremsstrahlung emittiert (Abschn. 9.5).

Die Umkehrung zu dem bisher besprochenen Emissionsvorgang ist der Prozeß, bei dem ein Elektron durch das elektrostatische Feld eines Ions fliegt und seine kinetische Energie durch Strahlungsabsorption zunimmt (Übergang 4 in Abb. II,6). Diese Absorptionsprozesse besitzen wiederum in der Astrophysik eine gewisse Bedeutung.

Wir wollen jetzt noch die verschiedenen anderen Absorptions- und Emissionsprozesse zusammenstellen. Bei Temperaturen unter 2000 K befinden sich praktisch alle Atome auf dem Grundniveau¹, so daß nur Übergänge von diesem Niveau aus statt-

¹ Beträgt die Anregungsenergie E_a 2,15 eV (und ist das statistische Gewicht der Niveaus 1), so ist der Bruchteil der angeregten Atome bei $T = 2000$ K im thermodynamischen Gleichgewicht $e^{-E_a/kT} \approx 4 \cdot 10^{-6}$ (Boltzmann-Konstante $k = (1,38062 \pm 0,00006) \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$).

finden können. Die zu absorbierende Strahlung muß ganz bestimmte Wellenlängen haben, die den Energiedifferenzen zwischen den Niveaus entsprechen (Übergänge 1 u. 2 in Abb. II,6). Bei der Grenzwellenlänge $\lambda_{Gr.} = h c/E_I$ beginnt die kontinuierliche Absorption und erstreckt sich zu kürzeren Wellenlängen hin (Übergang 3 in Abb. II,6). Der Absorptionsprozeß, bei dem ein Elektron abgetrennt wird, heißt Photoionisation. Die kinetische Energie des Elektrons ist $E_k = E_{\text{Photon}} - E_I$.

Sind Atome in sehr heißen Gasen oder in Gasentladungen auf höhere Energieniveaus gelangt, so gehen sie wieder auf tiefere Energieniveaus über und senden Spektralserien aus (Übergänge 5, 6 u. 7 in Abb. II,6). Die Seriengrenzkontinua werden emittiert, wenn freie Elektronen von Ionen eingefangen werden. Nach den Bohr–Sommerfeldschen Modellvorstellungen springen Elektronen von Hyperbel- auf Ellipsenbahnen und senden dabei Photonen aus. Diese Prozesse werden als Strahlungsrekombinationen bezeichnet (Übergänge 8 u. 9 in Abb. II,6).

2. Die Wellenmechanik des Atoms mit einem Elektron

2.1 Die Wellenfunktion

Trotz ihrer beachtlichen Erfolge ist die Bohr–Sommerfeldsche Theorie aus verschiedenen Gründen noch unvollkommen. Wie wir in Abschn. 3.2 sehen werden, folgt aus ihr ein Verhalten der Atome mit einem einzigen Elektron oder einem Außenelektron im Magnetfeld, das nicht den experimentellen Ergebnissen entspricht. Außerdem läßt sich die Theorie nicht für Atome mit zwei und mehr Elektronen weiterentwickeln; schon für das Helium ergibt sich keine Übereinstimmung mehr mit den beobachteten Spektren. Von Nutzen wird uns aber noch die Bohr–Sommerfeldsche Theorie sein, wenn wir in Abschn. 6.10 die Spektren der Atome mit einem Außenelektron und in Abschn. 9.2 die charakteristische Röntgenstrahlung behandeln werden. Wenn das Modell des um den Kern umlaufenden Elektrons für das Wasserstoffatom zuträfe, so hätte dieses die Gestalt einer sehr dünnen Scheibe. In der kinetischen Gastheorie hat aber die Vorstellung von kugelförmigen Teilchen zu experimentell bestätigten Ergebnissen geführt. Weiter ist an der Bohr–Sommerfeldschen Theorie unbefriedigend, daß die Elektronenbahnen aufgrund der klassischen Theorie berechnet werden, daß aber im Widerspruch zu ihr nur gewisse Bahnen mit bestimmten Gesamtenergien erlaubt sind. Wie wir in Abschn. 1.1 gesehen haben, kann das Auswahlprinzip für die Bahnen im Bohrschen Atommodell mit Hilfe der Frequenzbedingung, die auf der Emission und Absorption von Lichtquanten basiert, und der Forderung gefunden werden, daß die Ergebnisse der Atomtheorie mit denen der klassischen Physik übereinstimmen, wenn die Energie der Lichtquanten gegen 0 geht. Der erwähnte Widerspruch kommt also dadurch zustande, daß das anschauliche Atommodell aus der klassischen Physik entsprechend der Quantentheorie modifiziert wird.

Nach der Hypothese von L. de Broglie (1924) gehört zu dem Teilchen, das sich mit der Geschwindigkeit v im kräftefreien Raum bewegt, eine ebene Welle, die sich mit der Geschwindigkeit v fortpflanzt und die Wellenlänge¹

$$\lambda = \frac{h}{m v} = \frac{h}{p}$$

hat. J. Davisson und L. H. Germer richteten 1927 einen Strahl geschwindigkeits-homogener Elektronen auf eine Nickelkristalloberfläche und erhielten bei bestimmten Winkeln Minima und Maxima des Flusses der reflektierten Elektronen. Derartige Interferenz- und Beugungserscheinungen sind danach bei zahlreichen Experimenten mit verschiedenartigen Teilchenstrahlen beobachtet worden. Dadurch ist bestätigt worden, daß die Materie tatsächlich auch Welleneigenschaften besitzt. Deshalb ist eine neue Mechanik, die Wellenmechanik, entwickelt worden. Sie läßt sich ebensowenig wie die Bohr–Sommerfeldsche Theorie ableiten, aber sie muß die klassische Mechanik als Grenzfall enthalten, und zwar für $h \rightarrow 0$.

Der mathematische Ausdruck für eine in der positiven x -Richtung fortschreitende ebene Welle ist in komplexer Schreibweise

$$w(x, t) = C e^{i 2 \pi \left(\frac{x}{\lambda} - \nu t \right)} = C e^{i 2 \pi \frac{x}{\lambda}} e^{-i 2 \pi \nu t}.$$

Bilden wir die partiellen Ableitungen 2. Ordnung nach x und t , so erhalten wir

$$\frac{\partial^2 w}{\partial x^2} = - \frac{4 \pi^2}{\lambda^2} w \quad \text{und} \quad \frac{\partial^2 w}{\partial t^2} = - 4 \pi^2 \nu^2 w.$$

Da die Phasengeschwindigkeit $u = \nu \lambda$ ist, bekommen wir die Wellengleichung

$$\frac{\partial^2 w}{\partial x^2} = \frac{1}{u^2} \frac{\partial^2 w}{\partial t^2}.$$

Durch Anwendung der Eulerschen Formeln

$$e^{iz} = \cos z + i \sin z \quad \text{und} \quad e^{-iz} = \cos z - i \sin z$$

ist die Aufspaltung einer komplexen Funktion in Real- und Imaginärteil möglich. Hier ergibt sich

$$w(x, t) = w_{\text{Re}} + i w_{\text{Im}} = C [\cos 2 \pi \left(\frac{x}{\lambda} - \nu t \right) + i \sin 2 \pi \left(\frac{x}{\lambda} - \nu t \right)].$$

$w_{\text{Re}}(x, t) = C \cos 2 \pi \left(\frac{x}{\lambda} - \nu t \right)$ und $w_{\text{Im}}(x, t) = C \sin 2 \pi \left(\frac{x}{\lambda} - \nu t \right)$ sind ebenso wie $w(x, t)$ Lösungen der Wellengleichung.

¹ Für die Strahlung besteht die Beziehung zwischen dem Impuls p des Photons und der Wellenlänge λ :

$$p = m_{\text{ph}} c = \frac{h \nu}{c} = \frac{h}{\lambda}.$$

Ersetzen wir in dem Ausdruck für die fortschreitende Welle λ durch h/p_x und ν durch E/h , so erhalten wir für die de Broglie-Welle

$$\Psi(x, t) = C e^{i\left(\frac{p_x}{\hbar} x - \frac{E}{\hbar} t\right)} = \psi(x) e^{-i\frac{E}{\hbar} t} . \quad (\text{II,15a})$$

Dabei ist

$$\psi(x) = C e^{i\frac{p_x}{\hbar} x} \quad (\text{II,15b})$$

der zeitunabhängige Teil der Wellenfunktion. Später werden wir nicht immer besonders betonen, daß es sich bei ψ nur um den ortsabhängigen Teil handelt, und einfach von der Wellenfunktion sprechen. Wir differenzieren ψ nach x und Ψ nach x und t :

$$\frac{d\psi}{dx} = \frac{i}{\hbar} p_x \psi \quad \text{und} \quad \frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{1}{\hbar^2} p_x^2 \psi , \quad (\text{II,16a, b})$$

$$\frac{\partial \Psi}{\partial x} = \frac{i}{\hbar} p_x \Psi , \quad \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = -\frac{1}{\hbar^2} p_x^2 \Psi \quad \text{und} \quad \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} E \Psi . \quad (\text{II,16c, d, e})$$

Verwenden wir die Gleichung der klassischen Mechanik¹

$$E = \frac{p_x^2}{2m} ,$$

so ergeben die Gln. II,16d u. e zusammen

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi}{\partial t} . \quad (\text{II,16f})$$

Das ist die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung für die eindimensionale Bewegung im kräftefreien Fall. Die Zeitabhängigkeit muß hier stets in komplexer Form dargestellt werden; die reellen Funktionen sind keine Lösungen der Gl. II,16f.

Zwei in entgegengesetzter Richtung laufende, sonst identische Wellen ergeben durch Interferenz eine stehende Welle (s. Bd. I § 75):

$$\begin{aligned} w_s &= \frac{C}{2} \left[e^{i\left(2\pi \frac{x}{\lambda} + \delta - 2\pi\nu t\right)} + e^{-i\left(2\pi \frac{x}{\lambda} + \delta + 2\pi\nu t\right)} \right] \\ &= C \cos\left(2\pi \frac{x}{\lambda} + \delta\right) e^{-i2\pi\nu t} . \end{aligned}$$

¹ Ist v sehr klein gegenüber der Vakuumlichtgeschwindigkeit c , so ist nach der Relativitätstheorie $m = m_0$ und $E = m_0 c^2 + m_0 v^2/2$. Wenn wir nun den konstanten Summanden $m_0 c^2$ weglassen und die Gleichung der klassischen Mechanik benutzen, in der die Energie stets nur bis auf eine additive Konstante bestimmt ist, so bedeutet dies eine willkürliche Festlegung der Frequenz ν der de Broglie-Welle und die Unterdrückung des Phasenfaktors $\exp(-i m_0 c^2 t/\hbar)$ in Gl. II,15a. Das wirkt sich aber nicht auf die Folgerungen aus der Theorie aus. Aufgrund der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung für das Atom mit einem Elektron (Gl. II,73) werden wir Energiedifferenzen erhalten (s. Gl. II,74), bei denen $m_0 c^2$ ohnehin wegfallen würde.

Wir haben in das Argument der Wellenfunktion noch eine Phasenkonstante δ eingefügt. Diese wollen wir jetzt gleich $-\pi/2$ setzen. Der Realteil der Funktion w_s

$$w_{sRe} = C \sin 2\pi \frac{x}{\lambda} \cos 2\pi \nu t$$

beschreibt ebenfalls eine stehende Welle und ist eine Lösung der Wellengleichung. Die Amplitude hängt vom Ort ab und bleibt an bestimmten Stellen gleich 0. Diese haben einen Abstand $\Delta x = n\lambda/2$ ($n = 1, 2, 3, \dots$) voneinander. Durch die Wahl der Phasenkonstante δ werden sie längs der x -Achse verschoben. Wir können uns vorstellen, daß auch die Schwingung einer unendlich langen Saite durch Überlagerung zweier einander entgegenlaufender Wellen zustande kommt. w_{sRe} hat dann die Bedeutung der Elongation. Die Auslenkung erfolgt überall gleichphasig, nämlich entsprechend der Funktion $\cos 2\pi \nu t$. Wird die Saite an zwei Stellen eingespannt, so wird die Schwingung nur dann nicht gestört, wenn das Einspannen an Knotenpunkten erfolgt. Dementsprechend kann eine Saite der Länge a nur solche Schwingungen ausführen, bei denen $\lambda = 2a/n$ ist.

Die Interferenz von zwei in entgegengesetzten Richtungen fortschreitenden de Broglie-Wellen ergibt, wenn wir auch hier eine Phasenkonstante δ einfügen:

$$\begin{aligned} \Psi_s &= \frac{C}{2} \left[e^{i\left(\frac{p_x}{\hbar}x + \delta - \frac{E}{\hbar}t\right)} + e^{-i\left(\frac{p_x}{\hbar}x + \delta + \frac{E}{\hbar}t\right)} \right] \\ &= C \cos\left(\frac{p_x}{\hbar}x + \delta\right) e^{-i\frac{E}{\hbar}t} = \psi_s e^{-i\frac{E}{\hbar}t} \end{aligned} \quad (\text{II,15c})$$

mit

$$\psi_s = C \cos\left(\frac{p_x}{\hbar}x + \delta\right). \quad (\text{II,15d})$$

Ψ_s ist eine Lösung der Gl. II,16f; die komplexe Form des zeitabhängigen Teils der Funktion muß beibehalten werden. ψ_s ist eine Lösung der Gl. II,16b, nicht aber der Gl. II,16a.

Wenn ein Teilchen zwischen zwei ebenen, parallelen „unendlich hohen Potentialwänden“ bei $x = 0$ und $x = a$ eingeschlossen wird, so sind die Randbedingungen $\psi_s(0) = 0$ und $\psi_s(a) = 0$. $\psi_s(0)$ ist gleich 0, wenn $\delta = \pm\pi/2$ ist. Wir wählen das negative Vorzeichen und erhalten $\psi_s = C \sin p_x x/\hbar$. Damit die zweite Randbedingung erfüllt ist, muß $p_x/\hbar = n/2a$ ($n = 1, 2, 3, \dots$) sein. Statt dessen können wir auch $\hbar/p_x = \lambda = 2a/n$ schreiben. Die möglichen Energiewerte, die Eigenwerte, sind

$$E_n = \frac{p_{x_n}^2}{2m} = \frac{n^2 \hbar^2}{8a^2 m}$$

und die zugehörigen Funktionen, die Eigenfunktionen,

$$\psi_n = C \sin \frac{n\pi}{a} x. \quad (\text{II,15e})$$

Vergleichen wir noch einmal die Gl. II,15b mit den Gln. II,15d u. e! Ist ψ komplex, dann liegt der ortsabhängige Teil der Funktion einer fortschreitenden Welle vor; ist ψ reell, so handelt es sich um den ortsabhängigen Teil der Funktion einer stehenden Welle.

Wenn wir jetzt die physikalische Bedeutung des ortsabhängigen Teils der Wellenfunktion erörtern wollen, müssen wir davon ausgehen, daß die Teilchen lokalisierbar sind. Das hat sich auch bei den Beugungsexperimenten mit Teilchenstrahlen bestätigt. Wird beispielsweise bei der erwähnten Reflexion eines Elektronenstrahls an einer Kristalloberfläche die Stromstärke immer weiter herabgesetzt, so sind auf der Photoplatte nach der Entwicklung an den bei hohen Elektronenstromstärken dunklen Stellen immer weniger Silberkörnchen zu sehen und an den sonst hellen Stellen kaum noch welche. Die Silberkörnchen sind statistisch verteilt, jedoch so, wie es der Beugungsfigur entspricht. Diese hängt nicht davon ab, ob viele Teilchen gleichzeitig an der Kristalloberfläche reflektiert werden oder nur eines. Wir erhalten dasselbe Beugungsbild bei hoher Stromstärke und kurzer Expositionszeit oder bei geringer Stromstärke und entsprechend längerer Expositionszeit. Überall dort, wo ein Silberkörnchen zu finden ist, muß vorher ein Silberbromidkörnchen von einem Elektron getroffen worden sein. Um die Lokalisierbarkeit der Teilchen¹ aufrechtzuerhalten, könnten wir ein Teilchen durch eine Wellengruppe darstellen, die in allen Richtungen nur eine sehr kleine Ausdehnung hat. Das führt aber nicht zum Erfolg, da solche Wellengruppen in sehr kurzer Zeit auseinanderfließen.

Die mittlere Energiedichte in einer fortschreitenden elastischen Welle ist dem Quadrat der Amplitude und in einer fortschreitenden elektromagnetischen Welle dem Quadrat der elektrischen Feldstärke proportional. Wir wollen daher zunächst einmal das Quadrat der Funktion ψ bilden. Da ψ jedoch sehr häufig komplex ist, multiplizieren wir ψ mit der konjugiert komplexen Funktion ψ^* und erhalten die Norm oder das Betragsquadrat $|\psi|^2 = \psi^* \psi$, eine stets reelle Größe. Beobachtbare und damit auch meßbare Größen müssen reell sein. Nun gehört die de Broglie-Welle zu einem Teilchenstrahl. In ihm ist eine gewisse konstante Teilchenzahldichte, die Zahl der Teilchen pro Volumeneinheit, vorhanden. Die Annahme liegt nahe, daß $|\psi|^2$ der Teilchenzahldichte proportional ist. Bilden wir das Quadrat des Betrages der durch Gl. II,15b gegebenen ψ -Funktion, so erhalten wir erwartungsgemäß eine Konstante, nämlich C^2 . Setzen wir fest, daß $|\psi|^2 = C^2 = 1$ sein soll, so bedeutet diese Normierung der ψ -Funktion, daß die Teilchenzahldichte in der ebenen Welle überall gleich 1 ist. Wenn der Teilchenstrahl dann beispielsweise an einer Kristalloberfläche reflektiert worden ist, durch einen Spalt oder einen anderen Teilchenstrahl hindurchgegangen (s. Abschn. 10.5) ist, ergibt sich eine andere, von den Ortskoordinaten abhängige ψ -Funktion. Wir berücksichtigen die oben erwähnte statistische Verteilung der Teilchen, die deutlich in Erscheinung tritt, wenn die Teilchenzahldichte gering ist, und interpretieren $|\psi|^2 d\tau$ als die Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen im Volumen-

¹ Eine Ortskoordinate kann nach der Heisenbergschen Unbestimmtheitsrelation (Abschn. 2.2) prinzipiell mit beliebiger Genauigkeit gemessen werden, wenn für die Unbestimmtheit der zugehörigen Impulskomponente nach der Messung keine Grenze festgesetzt wird.

element $d\tau$ anzutreffen. Das Teilchen soll punktförmig sein. $|\psi|^2$ hat die Dimension L^{-3} und die physikalische Bedeutung der Wahrscheinlichkeitsdichte. Die statistische Deutung der Wellenmechanik ist 1926 von M. Born vorgeschlagen worden.

Im Fall des Teilchens, das zwischen zwei „unendlich hohen Potentialwänden“ eingeschlossen ist, hängt das Quadrat der durch Gl. II,15e dargestellten Funktion von x ab.

Die Konstante C in der Funktion können wir durch die Normierungsvorschrift

$$\int_0^a |\psi_n(x)|^2 dx = C^2 \int_0^a \left(\sin \frac{n\pi}{a} x\right)^2 dx = 1$$

festlegen und bekommen $C = \sqrt{2/a}$.

$$|\psi_n(x)|^2 dx = \frac{2}{a} \left(\sin \frac{n\pi}{a} x\right)^2 dx$$

ist dann die Wahrscheinlichkeit, daß sich das Teilchen zwischen x und $x + dx$ aufhält, wobei $0 \leq x \leq a$ ist. Die ψ -Funktion ist so normiert worden, daß die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen an irgendeiner Stelle im Bereich von 0 bis a anzutreffen, gleich 1 ist. Aus der Normierungsgleichung folgt, daß hier $|\psi|^2$ die Dimension L^{-1} hat.

Die ψ -Funktion des Elektrons des Wasserstoffatoms oder eines Ions, das nur noch dieses eine Elektron besitzt, hängt von allen drei Ortskoordinaten ab und verschwindet erst im Unendlichen. Dementsprechend hat die Normierungsbedingung die Form

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} |\psi|^2 dx dy dz &= \int_{\varphi=0}^{2\pi} \int_{\vartheta=0}^{\pi} \int_{r=0}^{\infty} |\psi|^2 r^2 dr \sin \vartheta d\vartheta d\varphi \\ &= \int |\psi|^2 d\tau = 1. \end{aligned}$$

Aus Bequemlichkeit wird gewöhnlich das einfache Integral unter Weglassung der Integrationsgrenzen geschrieben. $|\psi(x, y, z)|^2 d\tau$ ist die Wahrscheinlichkeit, daß sich das Elektron im Volumenelement $d\tau$ beim Punkt $P(x, y, z)$ aufhält. Dann hat die Normierungsbedingung die Bedeutung, daß das Elektron bestimmt irgendwo im Raum zu finden ist. $|\psi|^2$ hat hier die Dimension L^{-3} . Da das Elektron die Ladung $-e$ trägt, ist $-e|\psi|^2$ die Ladungsdichte in der Hülle des Atoms mit einem Elektron. Genau genommen handelt es sich bei $-e|\psi|^2 d\tau$ um die Wahrscheinlichkeit, die an einem Punkt konzentrierte Ladungsmenge $-e$ im Volumenelement $d\tau$ vorzufinden.

Wollten wir nun versuchen, beispielsweise die innerste Bohr'sche Bahn des Elektrons des H-Atoms auszumessen, so müßten wir Röntgenstrahlen mit $\lambda \approx 1.10^{-11}$ m nehmen, um eine befriedigende Genauigkeit zu erzielen. Schon bei der ersten Messung des Orts des Elektrons würde dieses durch den Stoß aus dem Atom hinausgeschleudert werden. Die Messung eines weiteren Punktes der Bahn wäre gar nicht mehr möglich. Durch die

Streuung von Röntgenstrahlen oder von Elektronen an vielen Atomen, die sich alle im gleichen Zustand befinden, können wir jedoch die Ladungsdichte in ihrer Hülle und damit die Wahrscheinlichkeitsdichte $|\psi|^2$ bestimmen. Dementsprechend ist diese eine meßbare Größe. Die ψ -Funktion selbst charakterisiert den Zustand des Systems, z. B. den eines Elektrons im elektrostatischen Feld des positiv geladenen Atomkerns (s. Abschn. 2.4), ist aber nur eine Rechengröße.

2.2 Die Operatoren einiger physikalischer Größen

Wir führen den Differentialoperator

$$\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \quad (\text{II,17a})$$

ein. Der Zirkumflex soll der Kennzeichnung von Operatoren dienen. Mit \hat{p}_x nimmt die Gl. II,16a die Form

$$\hat{p}_x \psi = p_x \psi$$

an. Weiter läßt sich der Operator der kinetischen Energie \hat{E}_k in Analogie zur klassischen Mechanik folgendermaßen bilden:

$$\hat{E}_k = \frac{1}{2m} \hat{p}_x^2 = \frac{1}{2m} \hat{p}_x \hat{p}_x = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} .$$

Gl. II,16b können wir nun in folgender Weise schreiben:

$$\frac{1}{2m} \hat{p}_x^2 \psi = E_k \psi \quad \text{oder} \quad \hat{p}_x^2 \psi = p_x^2 \psi .$$

Fordern wir die Erfüllung von Randbedingungen, so sind, wie wir gesehen haben, nur gewisse Werte für E_k oder p_x^2 möglich, und dazu gehören bestimmte ψ -Funktionen.

Hier haben wir mit Hilfe des Differentialoperators \hat{p}_x den Operator für die kinetische Energie bei eindimensionaler Bewegung gebildet. Wir werden noch die Operatoren für weitere mechanische Größen angeben.

Zu einem Differentialoperator G gehört die Differentialgleichung

$$\hat{G}f = gf . \quad (\text{II,18})$$

Wenn die Lösungen gewisse Bedingungen erfüllen müssen, hat die Differentialgleichung nur für besondere Werte von g , die Eigenwerte g_1, g_2, \dots , von 0 verschiedene Lösungen, die Eigenfunktionen f_1, f_2, \dots . Es handelt sich um ein Eigenwertproblem. An die Stelle der scharf formulierten Randbedingungen, die wir bei dem Beispiel des zwischen „unendlich hohen Potentialwänden“ eingeschlossenen Teilchens kennenge-

lernt haben, tritt bei der Behandlung des Elektrons eines Atoms die Forderung, daß die Lösungen physikalisch sinnvoll, also endlich, stetig und eindeutig sein sollen.

Weitere Operatoren für mechanische Größen erhalten wir, wenn wir von den Operatoren für die Impulskomponenten

$$\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}, \quad \hat{p}_y = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y}, \quad \hat{p}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z} \quad (\text{II,17a, b, c})$$

und den Operatoren für die Ortskoordinaten x, y, z ausgehen. Die Einführung des Nabla-Operators

$$\nabla = \frac{\partial}{\partial x} \mathbf{i} + \frac{\partial}{\partial y} \mathbf{j} + \frac{\partial}{\partial z} \mathbf{k}$$

mit den Einheitsvektoren $\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$ im kartesischen Koordinatensystem ermöglicht folgende Kurzschreibweise:

$$\hat{p} = \frac{\hbar}{i} \nabla . \quad (\text{II,17d})$$

Die Operatoren für die Ortskoordinaten sind die Werte von x, y und z selbst. Demnach besteht die Anwendung der Operatoren auf eine Funktion in der Multiplikation der Funktion mit x, y oder z . Wir können also den Zirkumflex weglassen. Hängt eine Größe nur von den Koordinaten ab wie zum Beispiel die potentielle Energie, so ist der zugehörige Operator die Funktion $F(x, y, z)$ selbst. Wird der Operator auf eine Funktion f angewendet, dann sind die beiden Funktionen F und f miteinander zu multiplizieren. Dementsprechend ist der Zirkumflex zur Kennzeichnung des Operators überflüssig.

Um weitere Operatoren bilden zu können, müssen wir wenigstens die Regeln für die Addition und die Multiplikation der Operatoren kennen. Für die Addition gilt das kommutative Gesetz:

$$\hat{C} = \hat{A} + \hat{B} = \hat{B} + \hat{A} .$$

Von der Richtigkeit der Gleichungen können wir uns leicht überzeugen, wenn wir eine Funktion f mitschreiben, auf die die Operatoren wirken sollen. Bei der Multiplikation

$$\hat{C} = \hat{A} \hat{B}$$

dürfen die Faktoren nicht vertauscht werden. Wir schreiben ausführlich

$$\hat{C} f = \hat{A} \hat{B} f .$$

Dann ist zuerst der Operator \hat{B} auf f und danach der Operator \hat{A} auf das Ergebnis für $\hat{B}f$ anzuwenden. Es muß noch folgende abkürzende Schreibweise eingeführt werden:

$$\hat{A} \hat{B} - \hat{B} \hat{A} = [\hat{A}, \hat{B}] .$$

$[\hat{A}, \hat{B}]$ wird Kommutator genannt.

Hier sind drei wichtige Beispiele anzuführen:

$$x y f(x, y, z) - y x f(x, y, z) = 0; \quad \text{also ist } [x, y] = 0.$$

$$x \frac{\hbar}{i} \frac{\partial f(x, y, z)}{\partial y} - \frac{\hbar}{i} \frac{\partial x \cdot f(x, y, z)}{\partial y} = 0; \quad \text{demnach ist } [x, \hat{p}_y] = 0.$$

$$x \frac{\hbar}{i} \frac{\partial f(x, y, z)}{\partial x} - \frac{\hbar}{i} \frac{\partial x \cdot f(x, y, z)}{\partial x} = -\frac{\hbar}{i} f; \quad \text{folglich ist } [x, \hat{p}_x] = -\frac{\hbar}{i}.$$

Entsprechende Formeln ergeben sich für die anderen Koordinaten und Impulskomponenten. Die Gleichungen werden als Vertauschungsrelationen bezeichnet und stehen in engem Zusammenhang mit den Heisenbergschen Unbestimmtheits- oder Unschärferelationen

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \gtrsim \hbar, \quad \Delta y \cdot \Delta p_y \gtrsim \hbar, \quad \Delta z \cdot \Delta p_z \gtrsim \hbar.$$

Wird beispielsweise die Koordinate x eines Teilchens auf $\pm \Delta x$ genau bestimmt, so ist danach die Unbestimmtheit der Impulskomponente p_x $|\Delta p_x| \gtrsim \hbar/\Delta x$. Gäbe es eine ideale Apparatur, die nach der klassischen Physik vollkommen exakte Messungen erlaubte, so ließen sich trotzdem die Koordinate und die zugehörige Impulskomponente eines Teilchens für die Voraussage über seine weitere Bahn nicht mit einer größeren Genauigkeit ermitteln, als es die Heisenbergsche Unbestimmtheitsrelation angibt. Die Messung einer Koordinate ist nämlich nicht ohne eine Beeinflussung des Teilchens möglich. Fliegen Teilchen durch einen Spalt, so ist eine Ortskoordinate beim Passieren des Spaltes mit einer Breite b bis auf $\pm b/2$ genau bekannt. Da zu dem Teilchen aber eine Welle mit $\lambda = h/p$ gehört, findet eine Beugung am Spalt statt. Deshalb ist die Geschwindigkeitsrichtung nach dem Durchfliegen des Spaltes unbestimmt. Nehmen wir an, daß es ein Mikroskop gibt, mit dem eine wellenoptische Ortsmessung vorgenommen werden kann! Hier wirkt sich störend aus, daß die Strahlung Korpuskeleigenschaften besitzt. Wenigstens ein Photon muß mit dem Teilchen zusammenstoßen und in das Objektiv abgelenkt werden. Bei dem Stoß ändert sich auch der Impuls des Teilchens. Die Rechnung ergibt, daß bei den beiden erwähnten Meßverfahren das Produkt der Ungenauigkeitsbereiche der Koordinate und der zugehörigen Impulskomponente ungefähr gleich $h/2$ oder größer ist.

Schätzen wir jetzt die Unschärfe Δq des Orts für das Elektron des H-Atoms im Grundzustand nach der Heisenbergschen Unbestimmtheitsrelation ab! Wir berechnen die Bahngeschwindigkeit v für $n = 1$ nach Gl. II, 7. Setzen wir $\Delta p = m_e v = 1,99 \cdot 10^{-24} \text{ kg m s}^{-1}$, so erhalten wir $\Delta q \gtrsim \hbar/\Delta p = 5,3 \cdot 10^{-11} \text{ m}$. Das ist die Größe des Bohrschen Radius!

Mit Hilfe der Operatoren der Koordinaten und Impulse können wir die weiteren noch benötigten Operatoren bilden. In der klassischen Mechanik ist der Drehimpuls

$$L = r \times p$$

¹ Die präziseste Form lautet wenn wir uns auf die Koordinate x beschränken,

$$\sqrt{(\Delta x)^2} \sqrt{(\Delta p_x)^2} \geq \frac{\hbar}{2}.$$

$\sqrt{(\Delta x)^2}$ und $\sqrt{(\Delta p_x)^2}$ sind die mittleren Abweichungen oder Standardabweichungen.

mit den Komponenten

$$L_x = y p_z - z p_y, \quad L_y = z p_x - x p_z, \quad L_z = x p_y - y p_x. \quad (\text{II,19a, b, c})$$

Demnach erhalten wir die Operatoren

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

$$\hat{L}_z = \frac{\hbar}{i} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right). \quad (\text{II,19d, e, f})$$

Die Hamilton-Funktion ist gleich der Gesamtenergie, also gleich der Summe der kinetischen und der potentiellen Energie, wenn die Kräfte sich von potentiellen Energien ableiten lassen. Zu der Hamilton-Funktion

$$H = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + E_p(x, y, z) \quad (\text{II,20a})$$

gehört der Hamilton-Operator

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y} \frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial z} \frac{\partial}{\partial z} \right) + E_p(x, y, z) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + E_p. \quad (\text{II,20b})$$

Dabei ist

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

der sogenannte Laplace-Operator.

Für die weitere Rechnung müssen wir Kugelkoordinaten einführen (Abb. II,7):

$$x = r \sin \vartheta \cos \varphi, \quad y = r \sin \vartheta \sin \varphi, \quad z = r \cos \vartheta; \quad (\text{II,21a, b, c})$$

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}, \quad \vartheta = \arctan \frac{\sqrt{x^2 + y^2}}{z}, \quad \varphi = \arctan \frac{y}{x}. \quad (\text{II,21d, e, f})$$

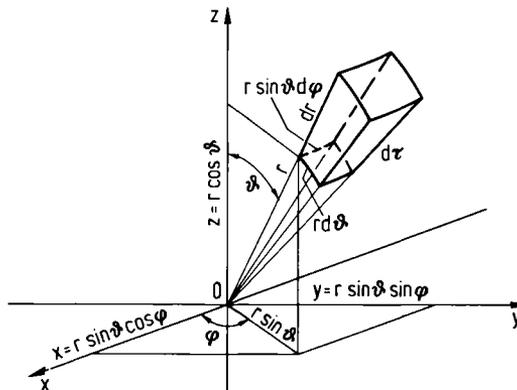


Abb. II,7. Kugelkoordinaten

Die Rechnungen lassen sich mit Hilfe von partiellen Differentiationen bewältigen¹, sind aber so umständlich, daß wir sie hier nicht im einzelnen durchführen wollen, sondern uns mit den Ergebnissen begnügen:

$$\hat{L}_x = + i \hbar (\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \cot \vartheta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi}), \quad (\text{II,19g})$$

$$\hat{L}_y = - i \hbar (\cos \varphi \frac{\partial}{\partial \vartheta} - \cot \vartheta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi}), \quad (\text{II,19h})$$

$$\hat{L}_z = - i \hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}, \quad (\text{II,19i})$$

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_x \hat{L}_x + \hat{L}_y \hat{L}_y + \hat{L}_z \hat{L}_z = - \hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial \vartheta^2} + \cot \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right), \quad (\text{II,22})$$

$$\hat{H} = - \frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \vartheta^2} + \frac{\cot \vartheta}{r^2} \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \frac{1}{r^2 \sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] + E_p \quad (\text{II,20c})$$

$$= - \frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right] + \frac{\hat{L}^2}{2m r^2} + E_p. \quad (\text{II,20d})$$

Wir erhalten wieder, wie sich leicht zeigen läßt, Vertauschungsrelationen²:

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i \hbar \hat{L}_z, \quad [\hat{L}_y, \hat{L}_z] = i \hbar \hat{L}_x, \quad [\hat{L}_z, \hat{L}_x] = i \hbar \hat{L}_y, \quad (\text{II,23a, b, c})$$

$$[\hat{L}^2, \hat{L}_x] = 0, \quad [\hat{L}^2, \hat{L}_y] = 0, \quad [\hat{L}^2, \hat{L}_z] = 0. \quad (\text{II,23d, e, f})$$

Die Operatoren der Drehimpulskomponenten sind also nicht vertauschbar. Dagegen ist der Operator des Quadrates des Drehimpulses mit jedem der drei Operatoren der Drehimpulskomponenten vertauschbar. Dementsprechend ist es nicht möglich, daß die Drehimpulskomponenten gleichzeitig bestimmte Werte haben außer in dem Fall, daß alle drei Komponenten gleich 0 sind. Aber das Quadrat und eine Komponente des Drehimpulses können gleichzeitig bestimmte Werte haben und gleichzeitig gemessen werden.

¹ Für den Leser, der die Rechnungen durchführen will, sollen einige Zwischenergebnisse angegeben werden:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x} &= \frac{\partial r}{\partial x} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \vartheta}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \frac{\partial \varphi}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \varphi} \\ &= \sin \vartheta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \cos \vartheta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \vartheta} - \frac{1}{r} \frac{\sin \varphi}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \varphi}, \\ \frac{\partial}{\partial y} &= \sin \vartheta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \cos \vartheta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \frac{1}{r} \frac{\cos \varphi}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \varphi}, \\ \frac{\partial}{\partial z} &= \cos \vartheta \frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r} \sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta}. \end{aligned}$$

² Wenn vorausgesetzt wird, daß die Drehimpulsoperatoren durch die Vertauschungsrelationen definiert sind, läßt sich eine umfassende Theorie entwickeln, die nicht nur für den Bahndrehimpuls, sondern auch für den Spin und den Gesamtdrehimpuls Gültigkeit besitzt.

2.3 Die Eigenwerte und Eigenfunktionen der Operatoren der z-Komponente und des Quadrates des Drehimpulses

Setzen wir die Gl. II,19i in Gl. II,18 ein und schreiben wir $\phi(\varphi)$ statt f , so erhalten wir

$$\frac{\hbar}{i} \frac{d\phi(\varphi)}{d\varphi} = g \phi(\varphi). \quad (\text{II,24})$$

Die allgemeine Lösung ist $\phi = N \exp\left(\frac{i}{\hbar} g \varphi\right)$. Wir stellen die Bedingung $\phi(\varphi + 2\pi k) = \phi(\varphi)$. Das bedeutet, daß die Funktion ϕ immer wieder den gleichen Wert annimmt, wenn φ um 2π vergrößert wird, also nach einem Umlauf um die z-Achse. Die Funktion ϕ hängt dann eindeutig vom Winkel φ ab, dessen Werte im Kugelkoordinatensystem zwischen 0 und 2π liegen. Demnach muß

$$\exp\left[i \frac{g}{\hbar} \varphi\right] = \exp\left[i \frac{g}{\hbar} (\varphi + 2\pi k)\right] = \exp\left[i \left(\frac{g}{\hbar} \varphi + \frac{2\pi k \cdot g}{\hbar}\right)\right] = \exp\left[i \left(\frac{g}{\hbar} \varphi + 2\pi n\right)\right]$$

sein, da die Exponentialfunktion die rein imaginäre Periode $2\pi i$ hat. Aus der Gleichung folgt, daß $k \cdot g/\hbar = n$ ist. k und n sind ganze Zahlen. Wir können $k = 1$ setzen und erhalten $g/\hbar = n$. g/\hbar ist also ganzzahlig. Weiter wird mit einem ganzzahligen Wert von g/\hbar die Gleichung $k \cdot g/\hbar = n$ für jeden möglichen Wert von k erfüllt. Damit kennen wir die Eigenwerte der Differentialgleichung:

$$g = m \hbar \quad \text{mit} \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (\text{II,25})$$

Wir müssen noch die Eigenfunktionen auf 1 normieren:

$$\int_0^{2\pi} \phi_m^* \phi_m d\varphi = 1.$$

So erhalten wir den Normierungsfaktor $N = 1/\sqrt{2\pi}$. Demnach hat der Operator \hat{L}_z die Eigenfunktionen

$$\phi_m = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} (\cos m\varphi + i \sin m\varphi). \quad (\text{II,26a})$$

Für $m = 0$ ergibt sich

$$\phi_0 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}. \quad (\text{II,26b})$$

Da $\cos m\varphi$ und $\sin m\varphi$ keine gemeinsamen Nullstellen haben, besitzt die komplexe Funktion ϕ_m keine Nullstellen. Ihr entspricht eine um die z-Achse umlaufende Welle. So wird das Auftreten des Bahndrehimpulses und des magnetischen Moments verständlich (s. Abschn. 3.1).

Wenn wir Gl. II,22 in Gl. II,18 einsetzen und $Y(\vartheta, \varphi)$ statt f schreiben, lautet die Gleichung zur Ermittlung der Eigenwerte und Eigenfunktionen des Operators \hat{L}^2

$$-\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial \vartheta^2} + \cot \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) Y(\vartheta, \varphi) = g \cdot Y(\vartheta, \varphi). \quad (\text{II,27a})$$

Mit dem Ansatz

$$Y(\vartheta, \varphi) = \Theta(\vartheta) \cdot \phi(\varphi)$$

können wir die Variablen ϑ und φ separieren. Wir kennen bereits $\phi(\varphi)$; es ist die durch Gl. II,26a dargestellte komplexe Funktion. Wir können aber auch die reellen Funktionen

$$\phi_{|m|} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos |m| \varphi \quad \text{und} \quad \phi_{|m|} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sin |m| \varphi \quad (\text{II,26c, d})$$

für $|m| = 1, 2, \dots$ verwenden. Sie sind keine Lösungen der Gl. II,24, also keine Eigenfunktionen von \hat{L}_z , aber hier brauchbar, weil ϕ in Gl. II,27a zweimal nach φ differenziert wird. $1/\sqrt{\pi}$ ist der Normierungsfaktor.

Wählen wir die komplexe Funktion oder eine der beiden reellen Funktionen für ϕ und setzen wir $Y(\vartheta, \varphi) = \Theta(\vartheta) \cdot \phi(\varphi)$ in Gl. II,27a ein, so erhalten wir

$$\frac{d^2 \Theta}{d \vartheta^2} + \cot \vartheta \frac{d \Theta}{d \vartheta} + \left[\frac{g}{\hbar^2} - \frac{m^2}{\sin^2 \vartheta} \right] \Theta = 0. \quad (\text{II,28a})$$

Die Eindeutigkeitsforderung für die Lösungen ist hier $\Theta(\vartheta + 2\pi k) = \Theta(\vartheta)$. Nach der Theorie der Kugelfunktionen hat Gl. II,28a nur dann endliche, stetige und eindeutige Lösungen, wenn

$$g = l(l+1) \hbar^2 \quad (\text{II,29})$$

ist. Dabei muß l positiv und ganzzahlig oder gleich 0 sein. Hiermit sind uns die Eigenwerte von \hat{L}^2 bekannt.

Ersetzen wir in Gl. II,28a g/\hbar^2 durch $l(l+1)$ und führen wir statt ϑ die neue Variable

$$\xi = \cos \vartheta \quad (-1 \leq \xi \leq +1)$$

ein, so ergibt sich

$$(1 - \xi^2) \frac{d^2 \Theta}{d \xi^2} - 2 \xi \frac{d \Theta}{d \xi} + \left[l(l+1) - \frac{m^2}{1 - \xi^2} \right] \Theta = 0. \quad (\text{II,28b})$$

Die Lösungen dieser Differentialgleichung sind die zugeordneten Kugelfunktionen:

$$\Theta_{l, |m|}(\xi) = N_{l, |m|} P_1^{|m|}(\xi) \quad (\text{II,30a})$$

Dabei ist der Normierungsfaktor¹

$$N_{l, |m|} = \sqrt{\frac{(l - |m|)! (2l + 1)}{2 (l + |m|)!}} \quad (\text{II,30b})$$

und die Funktion

$$P_1^{|m|} = (1 - \xi^2)^{|m|/2} \frac{d^{l+|m|}}{d\xi^{l+|m|}} (\xi^2 - 1)^l \cdot \frac{1}{2^l \cdot l!} \quad (\text{II,30c})$$

Die Eigenwerte und Eigenfunktionen der Operatoren der z-Komponente und des Quadrates des Drehimpulses haben allgemeine Bedeutung. Sie gelten nicht nur für das Elektron eines Atoms, sondern beispielsweise auch für das zweiatomige Molekül, das näherungsweise als starrer Rotator mit freier Achse aufgefaßt werden kann.

Da später noch mehr Drehimpulse auftreten, wollen wir schon jetzt vom Bahndrehimpuls des einzelnen Elektrons sprechen und ihn mit l bezeichnen. Der Betrag des Bahndrehimpulses ist nach Gl. II,29

$$|l| = \sqrt{l(l+1)} \hbar \quad (\text{II,31})$$

Gl. II,27a können wir nun in folgender Form schreiben:

$$\hat{l}^2 Y_{l, m}(\vartheta, \varphi) = l(l+1) \hbar^2 Y_{l, m}(\vartheta, \varphi) \quad (\text{II,27b})$$

Den Werten der Bahndrehimpulsquantenzahl werden kleine Buchstaben zugeordnet:

$$\begin{array}{cccccccc} l & = & 0 & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 & \dots \\ & & & s & p & d & f & g & h & i & \dots \end{array}$$

Wie aus Gl. II,30c hervorgeht, ist die Ableitung der Funktion $(\xi^2 - 1)^l$ und damit auch $P_1^{|m|}$ gleich 0, wenn $l + |m| > 2l$, also $|m| > l$ ist. Nach Gl. II,25 gilt dann für die z-Komponente des Bahndrehimpulses

$$l_z = m \hbar \quad \text{mit} \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l \quad (\text{II,32})$$

m wird Orientierungs- oder magnetische Quantenzahl des Bahndrehimpulses genannt. Wir werden später häufig noch den Index 1 anfügen. Die z-Achse oder Polachse des Koordinatensystems wird in die – beispielsweise durch ein Magnetfeld – ausgezeichnete Richtung gelegt.

In Tabelle II,1 sind die Eigenfunktionen $Y_{l, |m|} = \Theta_{l, |m|} \cdot \Phi_{|m|}$ für $l = 0$ bis 3 zusammengestellt. Dabei ist die reelle Form von $\Phi(\varphi)$ gewählt worden. Die Zahl der φ -Knotenflächen der Funktion $Y_{l, |m|}(\vartheta, \varphi)$ ist gleich $|m|$, wie aus den Gln. II,26b, c u. d hervor-

¹ Damit der Unterschied zwischen dem Buchstaben l und der Zahl 1 stärker hervortritt, ist in diesem und im nächsten Abschnitt in den Exponenten und Indizes die Eins in 1 abgeändert, jedoch nicht in den Gln. II,40a bis e und II,41a u. b sowie in den Tabellen.

Tab. II,1. $Y_{l, |m|}$

$$Y_{0,0} = \frac{1}{2\sqrt{\pi}}$$

$$Y_{1,0} = \sqrt{3} \frac{\cos \vartheta}{2\sqrt{\pi}}$$

$$Y_{1,1} = \sqrt{3} \frac{\sin \vartheta}{2\sqrt{\pi}} \begin{cases} \cos \varphi \\ \sin \varphi \end{cases}$$

$$Y_{2,0} = \sqrt{5} \frac{3 \cos^2 \vartheta - 1}{4\sqrt{\pi}}$$

$$Y_{2,1} = \sqrt{15} \frac{\sin \vartheta \cos \vartheta}{2\sqrt{\pi}} \begin{cases} \cos \varphi \\ \sin \varphi \end{cases} \quad Y_{2,2} = \sqrt{15} \frac{\sin^2 \vartheta}{4\sqrt{\pi}} \begin{cases} \cos 2\varphi \\ \sin 2\varphi \end{cases}$$

$$Y_{3,0} = \sqrt{7} \frac{5 \cos^3 \vartheta - 3 \cos \vartheta}{4\sqrt{\pi}}$$

$$Y_{3,1} = \sqrt{21} \frac{\sin \vartheta (5 \cos^2 \vartheta - 1)}{4\sqrt{2}\pi} \begin{cases} \cos \varphi \\ \sin \varphi \end{cases}$$

$$Y_{3,2} = \sqrt{105} \frac{\sin^2 \vartheta \cos \vartheta}{4\sqrt{\pi}} \begin{cases} \cos 2\varphi \\ \sin 2\varphi \end{cases}$$

$$Y_{3,3} = \sqrt{35} \frac{\sin^3 \vartheta}{4\sqrt{2}\pi} \begin{cases} \cos 3\varphi \\ \sin 3\varphi \end{cases}$$

geht. Diese Knotenflächen sind Ebenen, in denen die z-Achse liegt. Außerdem hat die Funktion $Y_{l, |m|}(\vartheta, \varphi)$ noch $(l - |m|)$ ϑ -Knotenflächen. Hier handelt es sich um Knotenkegel, deren Mittellinie die z-Achse ist. Für $l - |m| = 1$ ist der Kegel zu einer Ebene senkrecht zur z-Achse entartet. Abb. II,8 zeigt die Knotenflächen für die Funktionen $Y_{l, |m|}$ mit $l = 1, 2$ und 3 . Wir können die Eigenfunktionen mit Hilfe der Gln. II,21a bis d so umformen, daß sie statt von ϑ und φ von x, y und z abhängen. Bis auf konstante Faktoren ergeben sich für $l = 1$ $z/r, x/r, y/r$ und für $l = 2$ $[2z^2 - (x^2 + y^2)]/r^2, xz/r^2, yz/r^2, (x^2 - y^2)/r^2, xy/r^2$. Wenn wir den Zähler dieser Ausdrücke gleich 0 setzen, erhalten wir die Knotenflächen. Die Zähler der Ausdrücke können wir deshalb zur Kennzeichnung der Zustände heranziehen, indem wir sie als Indizes an die Buchstaben p und d anhängen. Beispielsweise ist p_z der Zustand mit der Knotenebene $z = 0$ und $d_{x^2-y^2}$ der Zustand mit den beiden Knotenebenen $y = x$ und $y = -x$.

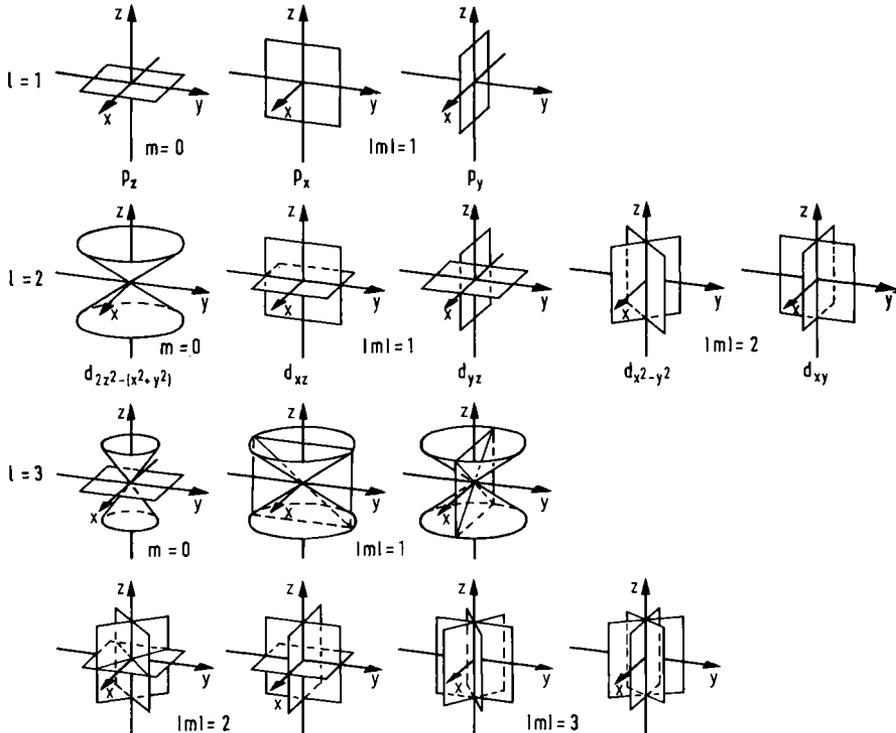
2.4 Die Lösung der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung

Jetzt setzen wir den Hamilton-Operator in die Gl. II,18 ein; statt g schreiben wir E , weil die Hamilton-Funktion gleich der Gesamtenergie ist, und statt f $\psi(r)$. Dann erhalten wir die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung in der allgemeinen Form

$$\hat{H} \psi(r) = E \psi(r). \quad (\text{II,33})$$

r steht an Stelle von einer oder drei Koordinaten je nachdem, um welches Problem es sich handelt. Wollen wir die Gl. II,33 auf das Atom mit einem Elektron anwenden, so setzen wir für \hat{H} Gl. II,20b und darin für E_p die potentielle Energie des Elektrons im Abstand r vom Kern ein. Würde es sich um die einer Welle entsprechende Verteilung einer kontinuierlichen Ladung handeln, so müßte eine Rückwirkung der negativen Ladung auf sich selbst stattfinden, was nicht zutrifft. Mit Gl. II,2 ergibt sich

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] \psi(r) = E \psi(r). \quad (\text{II,34a})$$

Abb. II.8. Die Knotenflächen der Funktionen $Y_{l, |m|}(\vartheta, \varphi)$

Diese Gleichung hat E. Schrödinger 1926 in einer Arbeit mit dem Titel „Quantisierung als Eigenwertproblem“ angegeben.

Wenn wir in die Gl. II,34a Kugelkoordinaten einführen, können wir die Variablen separieren. Mit dem Ansatz

$$\psi(r, \vartheta, \varphi) = R(r) \cdot Y(\vartheta, \varphi) = R(r) \cdot \Theta(\vartheta) \cdot \phi(\varphi)$$

erhalten wir drei gewöhnliche Differentialgleichungen, in denen jeweils nur r , ϑ oder φ auftritt. Da wir aus Abschn. 2.3 bereits den winkelabhängigen Teil der ψ -Funktion kennen, wählen wir einen kürzeren Weg bei der Lösung der Schrödinger-Gleichung. Wir bringen diese unter Verwendung der Gl. II,20d in die Form

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hat{l}^2}{2m_e r^2} - \frac{Z e^2}{4\pi \epsilon_0 r} \right] \psi(r, \vartheta, \varphi) = E \psi(r, \vartheta, \varphi) \quad (\text{II,34b})$$

Mit dem Ansatz $\psi(r, \vartheta, \varphi) = R(r) \cdot Y_{l,m}(\vartheta, \varphi)$ bekommen wir dann unter Berücksichtigung der Gl. II,27b die Differentialgleichung

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} + \frac{2m_e}{\hbar^2} \left(E + \frac{Z e^2}{4\pi \epsilon_0 r} - \frac{l(l+1)\hbar^2}{2m_e r^2} \right) \right] R(r) = 0 \quad (\text{II,35a})$$

für den r -abhängigen Teil der ψ -Funktion. Wegen der Mitbewegung des Kerns ist noch die Elektronenmasse m_e durch die reduzierte Masse m_r zu ersetzen.

Für jeden positiven Wert der Gesamtenergie E hat Gl. II,35a und damit auch die Schrödinger-Gleichung eine endliche Lösung. Dementsprechend liegt jenseits der Ionisierungsgrenze ein kontinuierliches Energiespektrum. Hiermit wollen wir uns aber nicht weiter befassen, sondern uns dem Fall $E < 0$ zuwenden.

In Anlehnung an die Bohr-Sommerfeldsche Theorie (Gln. II,6 u. 8) setzen wir zur Abkürzung und Vereinfachung der Rechnung

$$\frac{2 m_r}{\hbar^2} E = - \frac{1}{r_1^2} \frac{1}{n^2}. \quad (\text{II,8a})$$

An n sind noch keine Bedingungen geknüpft; n kann eine beliebige reelle Zahl sein. Später wird sich ergeben, daß n nur bestimmte Werte annehmen kann. Wir substituieren noch

$$r = r_1 x.$$

Dann erhalten wir

$$\frac{d^2 R(x)}{dx^2} + \frac{2}{x} \frac{dR(x)}{dx} + \left[-\frac{1}{n^2} + \frac{2}{x} - \frac{l(l+1)}{x^2} \right] R(x) = 0. \quad (\text{II,35b})$$

Zur Lösung der Differentialgleichung wenden wir die Polynommethode an. Wir machen den Ansatz

$$R(x) = N e^{-\frac{x}{n}} \sum \alpha_\nu x^\nu \quad (\text{II,36a})$$

und setzen die Ausdrücke für $\frac{d^2 R}{dx^2}$, $\frac{dR}{dx}$ und R in die Gl. II,35b ein. Der Vergleich der Koeffizienten von $x^{\nu-2}$ ergibt

$$\alpha_\nu [\nu(\nu+1) - l(l+1)] = 2 \alpha_{\nu-1} \left[\frac{\nu}{n} - 1 \right]. \quad (\text{II,37})$$

Es sei $\alpha_\nu = 0$ und $\alpha_{\nu-1} \neq 0$. Aus Gl. II,37 folgt dann, daß $\frac{\nu}{n} - 1 = 0$ und $\nu = n$ sein muß. Das ist nur möglich, wenn n positiv und ganzzahlig ist. Der größte Wert der Laufzahl in der Summe des Ansatzes und damit der höchste Exponent von x ist also $n-1$. Wäre n nicht positiv und ganzzahlig, so wäre die Zahl der Glieder der Summe nicht begrenzt und die Forderung der Endlichkeit von $R(x)$ nicht erfüllt. Damit $\alpha_\nu \neq 0$ und $\alpha_{\nu-1} = 0$ sein kann, muß $\nu(\nu+1) - l(l+1) = 0$ sein. Hieraus folgt, daß $\nu = l$ ist. $R(0)$ geht nicht $\rightarrow \infty$, wenn l positiv und ganzzahlig oder gleich 0 ist. Diese Bedingung mußte bereits bei der Lösung der Gl. II,27a erfüllt sein. Infolge des Faktors $\exp(-x/n)$ geht $R(x) \rightarrow 0$ für $x \rightarrow \infty$.

Da wir jetzt die obere und die untere Grenze der Summationslaufzahl kennen, können wir schreiben

$$R_{n,l} = N e^{-\frac{x}{n}} \sum_{\nu=1}^{n-1} \alpha_\nu x^\nu. \quad (\text{II,36b})$$

n kann, wie wir gefunden haben, die Werte 1, 2, ... annehmen und ist wie beim Sommerfeldschen Atommodell die Hauptquantenzahl. Der niedrigste Wert von l ist 0. Da der Summationsindex die ganzen positiven Zahlen von l bis $n-1$ durchlaufen soll, kann l höchstens gleich $n-1$ sein. Also sind die l -Werte 0, 1, ..., $n-1$. Hier besteht offensichtlich eine Diskrepanz gegenüber dem Sommerfeldschen Atommodell, bei dem die Nebenquantenzahl k von 1 bis n läuft. Wir können zwar $k = l+1$ setzen, erreichen aber damit noch keine Übereinstimmung; denn in der Wellenmechanik ist für $l=0$ kein Bahndrehimpuls vorhanden, beim Ellipsenmodell hat aber der Bahndrehimpuls bei $k=1$ die Größe \hbar . Außerdem sind die Beträge des Bahndrehimpulses einmal gleich $\sqrt{l(l+1)} \hbar$ und das andere Mal gleich $k \hbar$. Erst bei größeren Quantenzahlen l verliert dieser Unterschied an Bedeutung.

Die Lösungen der Gl. II,35a in Abhängigkeit von $x = r/r_1$ sind

$$R_{n,l}(x) = N_{n,l} e^{-\frac{x}{n}} x^l \sum_{\lambda=0}^{n-(l+1)} \beta_{\lambda} x^{\lambda}, \quad (\text{II,36c})$$

wenn wir noch in Gl. II,36b $\nu = \lambda + l$ setzen und β_{λ} für $\alpha_{\lambda+1}$ schreiben. Die Summe ist ein sogenanntes Laguerresches Polynom. Der Normierungsfaktor $N_{n,l}$ läßt sich aufgrund der Normierungsbedingung

$$\int_0^{\infty} R_{n,l}^2(r) r^2 dr = r_1^3 \int_0^{\infty} R_{n,l}^2(x) x^2 dx = 1$$

berechnen.

Der Koeffizient β_0 in Gl. II,36c wird gleich 1 gesetzt. Aus Gl. II,37 folgt die Formel für die Berechnung der weiteren Koeffizienten:

$$\beta_{\lambda} = -\frac{2}{n} \frac{n - (\lambda + l)}{\lambda(\lambda + 2l + 1)} \beta_{\lambda-1}; \quad (\text{II,38})$$

dabei ist $\beta_{\lambda} = \alpha_{\lambda+1}$. Der Nenner und der Zähler sind stets positiv. Denn λ ist positiv und ganzzahlig und kann maximal gleich $n - (l + 1)$ sein; dann ist $n - (\lambda + l) = 1$. Deshalb haben die Koeffizienten des Polynoms $[n - (l + 1)]$ -ten Grades in Gl. II,36c abwechselnd ein positives und ein negatives Vorzeichen. Das Polynom hat $n - (l + 1)$ Nullstellen, die nach dem Fundamentalsatz der Algebra maximal mögliche Zahl. Das Produkt $e^{-x/n} \cdot x^l$ ist stets positiv, da $x \geq 0$ ist. Also hat auch die Funktion $R_{n,l}$ $n - (l + 1)$ Nullstellen. Räumlich gesehen, handelt es sich um r -Knotenflächen oder Knotenkugeln.

In Tabelle II,2 sind die normierten Funktionen $R_{n,l}$ für $n = 1$ bis 3 zusammengestellt. Weiter ist in Abb. II,9 $R_{n,l}$ in Abhängigkeit von r/a_0 für das Wasserstoffatom aufgetragen.

Tab. II,2. $R_{n,l}$ in Abhängigkeit von $x = r/r_1$

$$R_{1,0} = \frac{2}{\sqrt{r_1^3}} e^{-x}$$

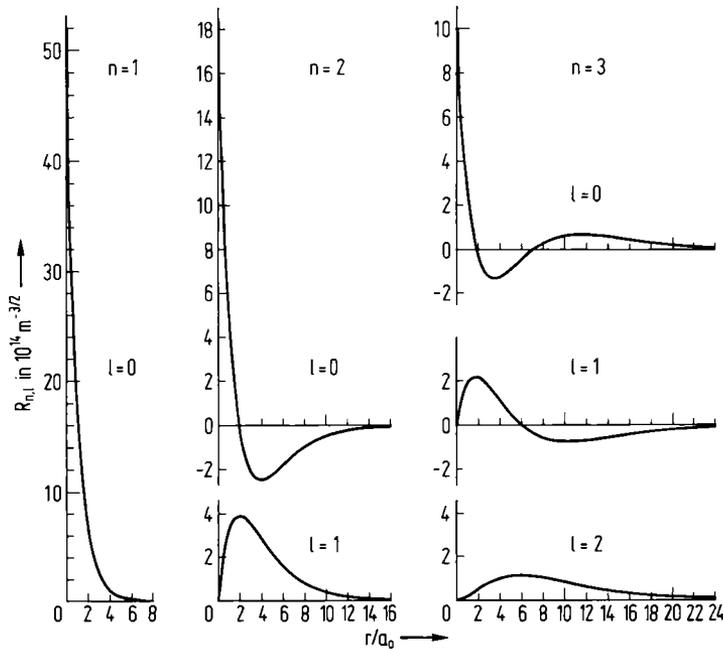
$$R_{2,0} = \frac{2}{\sqrt{(2r_1)^3}} \left(1 - \frac{x}{2}\right) e^{-\frac{x}{2}}$$

$$R_{3,0} = \frac{2}{\sqrt{(3r_1)^3}} \left(1 - \frac{2x}{3} + \frac{2x^2}{27}\right) e^{-\frac{x}{3}}$$

$$R_{2,1} = \frac{1}{\sqrt{3(2r_1)^3}} x e^{-\frac{x}{2}}$$

$$R_{3,1} = \frac{2\sqrt{2}}{9\sqrt{(3r_1)^3}} x \left(2 - \frac{x}{3}\right) e^{-\frac{x}{3}}$$

$$R_{3,2} = \frac{4}{27\sqrt{10(3r_1)^3}} x^2 e^{-\frac{x}{3}}$$

Abb. II,9. Die normierten Funktionen $R_{n,l}(r)$

Wie sich gezeigt hat, handelt es sich bei der Konstante n in Gl. II,8a, die zunächst nur der Vereinfachung der Rechnung dienen sollte, um die Hauptquantenzahl. Dementsprechend gilt für die Energieeigenwerte die Gl. II,8, die die Sommerfeldsche und sogar schon die Bohrsche Theorie geliefert hat.

Fassen wir die Ergebnisse dieses Abschnitts kurz zusammen! Nachdem wir Kugelkoordinaten eingeführt hatten, waren wir imstande, die Schrödinger-Gleichung für das Atom mit einem Elektron zu lösen. Das an den Kern gebundene Elektron ($E < 0$) kann sich in verschiedenen Zuständen befinden, die durch die drei Quantenzahlen n , l und m gekennzeichnet werden und zu denen unterschiedliche ψ -Funktionen gehören. Die Energie hängt nur von der Hauptquantenzahl n ab. Diese Resultate haben wir ohne zusätzliche Annahmen allein aufgrund der Forderung erhalten, daß die Lösungen der Schrödinger-Gleichung endlich und eindeutig sein sollen. Außerdem erfüllen sie die Bedingung der Stetigkeit.

Die Wellenfunktionen¹ (in komplexer Form)

$$\psi_{n,l,m}(r, \vartheta, \varphi) = R_{n,l}(r) \cdot \Theta_{l,m}(\vartheta) \cdot \phi_m(\varphi)$$

sind die gemeinsamen Eigenfunktionen des Hamilton-Operators \hat{H} , des Operators des Quadrates des Bahndrehimpulses \hat{I}^2 und des Operators der z-Komponente des Bahn-

¹ Die Wellenfunktion (orbital wave function) eines Elektrons wird auch Orbital genannt.

drehimpulses \hat{l}_z , die miteinander vertauschbar sind. Gl. II,23f beschreibt die Vertauschbarkeit von \hat{l}^2 und \hat{l}_z . Daß \hat{H} mit \hat{l}^2 und mit \hat{l}_z vertauschbar ist, läßt sich mit Hilfe der in Abschn. 2.2 angegebenen Gleichungen nachweisen. Die durch vertauschbare Operatoren dargestellten Größen können gleichzeitig bestimmte Werte haben und gleichzeitig gemessen werden. Diese Werte, die Eigenwerte der drei Operatoren, hängen jeweils von einer der drei Quantenzahlen ab:

$$\begin{aligned} E &= E_1 n^{-2} && \text{(Hauptquantenzahl } n = 1, 2, 3, \dots), \\ l^2 &= l(l+1) \hbar^2 && \text{(Bahndrehimpulsquantenzahl } l = 0, 1, \dots, n-1), \\ l_z &= m \hbar && \text{(magnetische Quantenzahl } m = 0, \pm 1, \dots, \pm l). \end{aligned}$$

Bei zwei Zuständen hat wenigstens eine der drei Quantenzahlen unterschiedliche Werte. Deshalb können die Quantenzahlen zur Kennzeichnung eines Zustands und der zu ihm gehörenden ψ -Funktion verwendet werden.

Zu jedem l -Wert gibt es $(2l+1)$ m -Werte, also $(2l+1)$ Zustände. Dann gehören zu jedem Wert der Hauptquantenzahl $n \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2$ Zustände. Für sie gibt es aber

nur einen Energiewert. Es liegt also eine n^2 -fache Entartung vor. Insofern führt die Lösung der Schrödinger-Gleichung auch nicht weiter als die Sommerfeldsche Theorie ohne Berücksichtigung der Massenveränderlichkeit.

Aufgrund der Quantenzahlen läßt sich noch angeben, wieviel verschiedenartige Knotenflächen die ψ -Funktion in reeller Form besitzt. Die Gesamtzahl der Knotenflächen ist gleich $n-1$. Davon sind $|m|$ φ -Knotenflächen oder Knotenebenen, in denen die z -Achse liegt, $l-|m|$ ϑ -Knotenflächen oder Knotenkegel, deren Achse die z -Achse ist, und $n-(l+1)$ r -Knotenflächen oder Knotenkugeln.

Der mittlere Abstand des Elektrons vom Atommittelpunkt ist

$$\bar{r} = \int r \psi^* \psi \, d\tau = \frac{3n^2 - l(l+1)}{2} r_1 \quad (\text{II,40a})$$

und der Mittelwert von $1/r$

$$\bar{r}^{-1} = \int \frac{\psi^* \psi}{r} \, d\tau = \frac{1}{r_1 n^2}. \quad (\text{II,40b})$$

Aus den Gln. II,2, 8 u. 40b folgt:

$$\bar{E}_p = -\frac{Z e^2}{4\pi\epsilon_0} \bar{r}^{-1} = -\frac{Z e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1 n^2} = -\frac{\hbar^2}{m_r r_1^2} \frac{1}{n^2} = 2 E_n. \quad (\text{II,41a})$$

Da

$$\bar{r}^{-2} = \int \frac{\psi^* \psi}{r^2} \, d\tau = \frac{1}{r_1^2 n^3 (l + \frac{1}{2})} \quad (\text{II,40c})$$

ist, ergibt sich bei Benutzung der Gln. II,2 u. 41a für das mittlere Quadrat der potentiellen Energie

$$\overline{E_p^2} = \left(\frac{Z e^2}{4 \pi \epsilon_0} \right)^2 \overline{r^{-2}} = \left(\frac{Z e^2}{4 \pi \epsilon_0} \right)^2 \frac{1}{r_1^2 n^3 (l + \frac{1}{2})} = \frac{\hbar^4}{m_r^2 r_1^4 n^4} \frac{n}{(l + \frac{1}{2})} = \frac{4 n E_n^2}{l + \frac{1}{2}}. \quad (\text{II,41b})$$

Außerdem ist

$$\overline{r^{-3}} = \int \frac{\psi^* \psi}{r^3} d\tau = \frac{1}{r_1^3 n^3 (l + 1) (l + \frac{1}{2}) l} \quad (\text{II,40d})$$

und

$$\overline{r^2} = \int r^2 \psi^* \psi d\tau = \frac{n^2}{2} [5 n^2 + 1 - 3 l (l + 1)] r_1^2. \quad (\text{II,40e})$$

2.5 Die Wahrscheinlichkeitsdichte

Die Knotenflächen der ψ -Funktion sind auch Knotenflächen der Wahrscheinlichkeitsdichte. In komplexer Form hat die ψ -Funktion keine φ -Knotenflächen, und $|\psi|^2$ ist von φ unabhängig. Wir werden jedoch weiterhin die reelle Form von ψ wählen. Die Wahrscheinlichkeitsdichten ψ^2 der beiden Zustände für einen bestimmten $|m|$ -Wert ($|m| = 1, 2, \dots, l$; s. Gln. II,26c u. d) überlagern sich so, daß die Summe von φ unabhängig ist, daß also die beiden Wahrscheinlichkeitsdichten zusammen rotationssymmetrisch in Bezug auf die z-Achse sind. Weiter überlagern sich die Wahrscheinlichkeitsdichten der $2l + 1$ Zustände, die zu einem l -Wert gehören, derart, daß die Summe der Wahrscheinlichkeitsdichten in jedem Punkt des Raums nicht mehr von den Winkeln ϑ und φ abhängt, daß also Kugelsymmetrie auftritt. Das läßt sich leicht für $l = 1, 2$ und 3 mit den in Tabelle II,1 angegebenen Eigenfunktionen nachrechnen. Zu $l = 0$ gibt es überhaupt nur einen Zustand; die ψ -Funktion und die Wahrscheinlichkeitsdichte sind kugelsymmetrisch und haben $n - 1$ Knotenkugeln.

Die Wahrscheinlichkeitsdichte erstreckt sich zwar bis Unendlich, aber sie fällt mit wachsendem Abstand r vom Atommittelpunkt stark ab. Um eine Vorstellung von der Gestalt des Wasserstoffatoms in den verschiedenen Zuständen zu erhalten, müssen wir willkürlich eine bestimmte Wahrscheinlichkeitsdichte festsetzen und annehmen, daß das Atom dort seine Oberfläche hat. Wenn wir als Grenze für ψ^2 $2 \cdot 10^{26} \text{ m}^{-3}$ wählen und der x-Achse entgegenblicken würden, so würden wir etwa die Umrisse des Wasserstoffatoms in den verschiedenen Zuständen mit den Hauptquantenzahlen $n = 1, 2$ und 3 sehen, die die Abb. II,10 zeigt. In der rechten unteren Ecke ist der ungefähre Maßstab angegeben. Für die beiden Zustände $n = 2, l = 0, m = 0$ und $n = 3, l = 0, m = 0$ ist ein Schnitt durch das Atom gezeichnet, damit die einzelnen Kugelschalen sichtbar werden. Weil wir mit $2 \cdot 10^{26} \text{ m}^{-3}$ einen verhältnismäßig kleinen Wert für ψ^2 gewählt haben, ist für $n = 1$ und 2 die lineare Ausdehnung des Wasserstoffatoms groß gegenüber den Bohrschen Radien $r_1 = a_0$ und $r_2 = 4 a_0$. Die Verteilung der Wahrscheinlichkeitsdichte ist in den Abbn. II,11 u. 12a bis d dargestellt.

II. Kapitel Die Elektronenhülle des Atoms

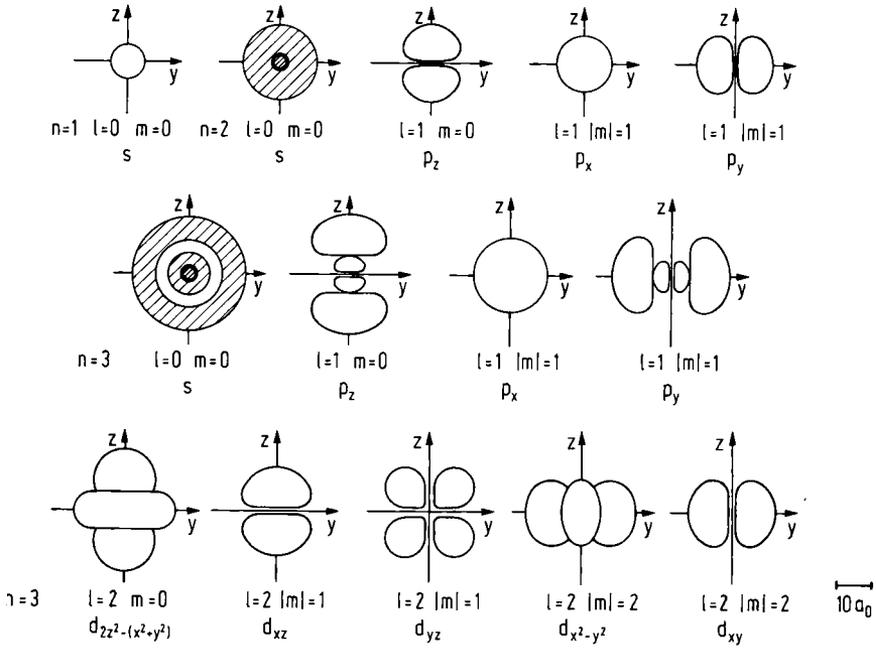


Abb. II,10. Die Umriss des Wasserstoffatoms in verschiedenen Zuständen ($\psi^2 = 2 \cdot 10^{26} \text{ m}^{-3}$)

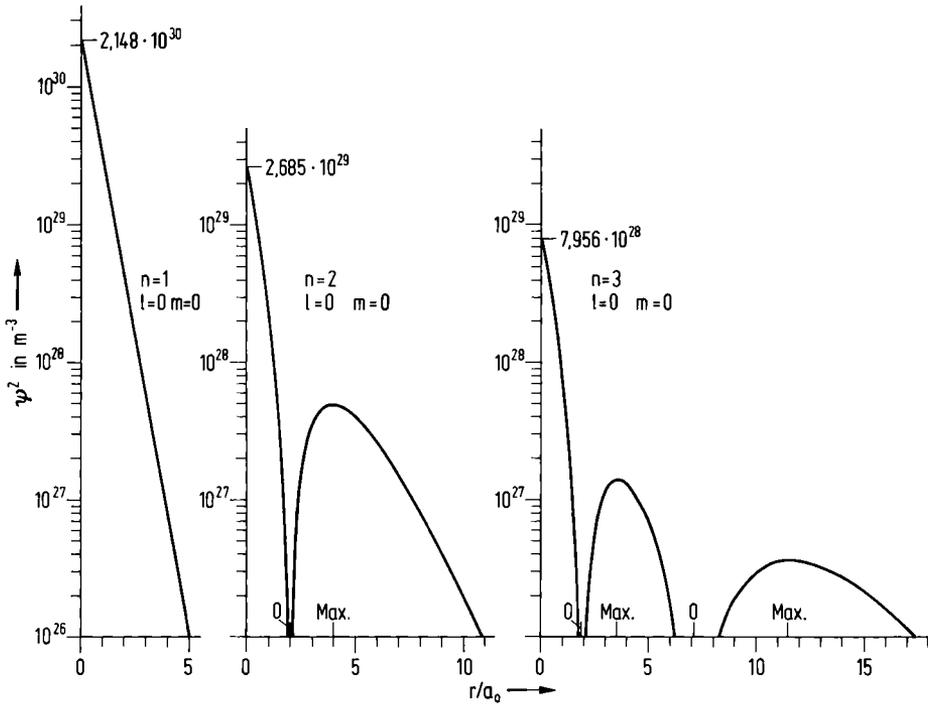


Abb. II,11. Die Wahrscheinlichkeitsdichteverteilung für $n = 1$ bis $3, l = 0, m = 0$

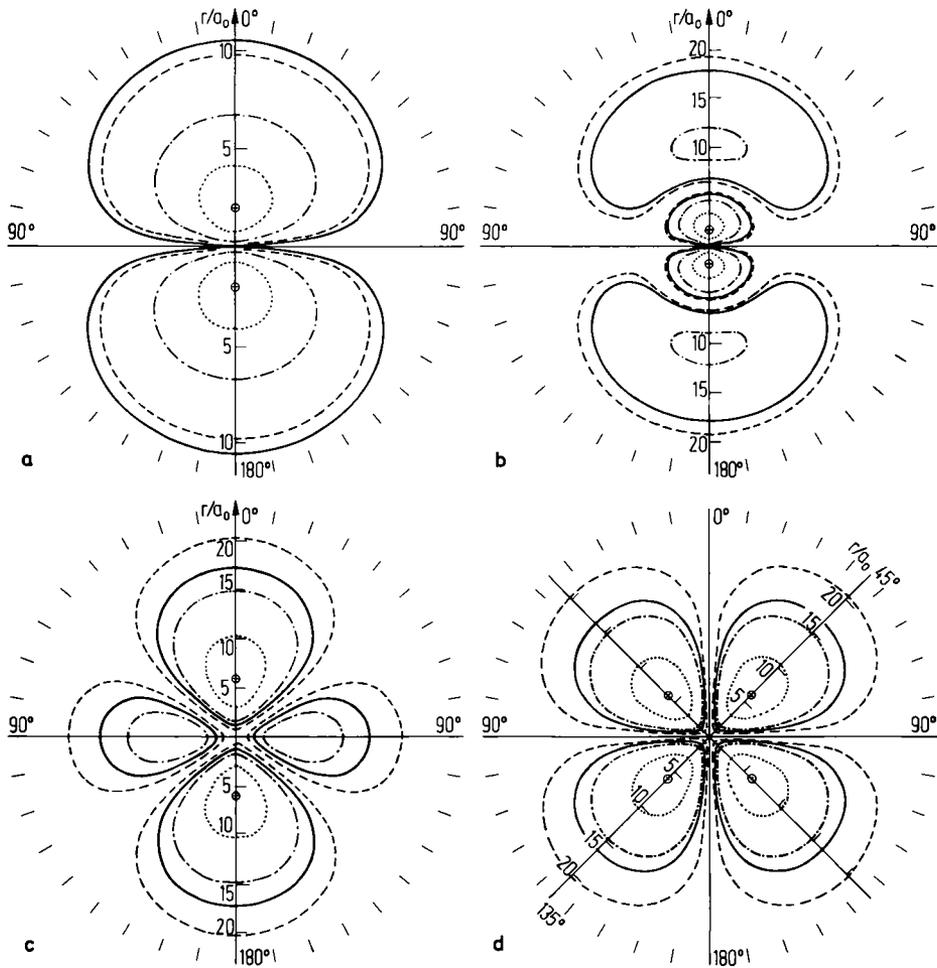


Abb. II,12. Die Wahrscheinlichkeitsdichteverteilung.

— $\psi^2 = 2 \cdot 10^{-26} \text{ m}^{-3}$; \oplus Maximum mit ψ^2_{max} , $0,5 \psi^2_{\text{max}}$, - - - - $0,1 \psi^2_{\text{max}}$,
 - - - - $0,01 \psi^2_{\text{max}}$.

- a. $n = 2, l = 1, m = 0$.
- b. $n = 3, l = 1, m = 0$.
- c. $n = 3, l = 2, m = 0$.
- d. $n = 3, l = 2, |m| = 1$.

$n = 1, 2$ und $3, l = 0, m = 0$ (1s, 2s und 3s) (Abb. II,11). Da die Dichteverteilung für die Zustände mit $l = 0$ und $m = 0$ kugelsymmetrisch ist, brauchte ψ^2 nur über r/a_0 aufgetragen zu werden. Hier ist die starke Abnahme der Wahrscheinlichkeitsdichte mit wachsendem Abstand vom Atommittelpunkt gut zu erkennen.

$n = 2, l = 1$ und $n = 3, l = 1$ (Abbn. II,12a u. b). Die Achse $180^\circ \rightarrow 0^\circ$ ist für $m = 0$ (p_z) die z- oder Polar-Achse. Für $|m| = 1$ (p_x und p_y) wird die Achse $180^\circ \rightarrow 0^\circ$ in die x- oder die y-Richtung gelegt. Die Wahrscheinlichkeitsdichteverteilung ist rotationssymmetrisch zur Achse $180^\circ \rightarrow 0^\circ$. Außerdem

ist die Knotenebene senkrecht zu dieser Achse durch den Nullpunkt eine Symmetrieebene. $n = 2$: 2 Maxima auf der Achse $180^\circ \rightarrow 0^\circ$ bei $r/a_0 = 2$, $\psi_{\max}^2 = 3,634 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$. $n = 3$: 2 Maxima bei $r/a_0 = 1,757$, $\psi_{\max}^2 = 1,128 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$; 2 weitere niedrigere Maxima bei $r/a_0 = 10,24$ mit $\psi^2 = 1,40 \cdot 10^{27} \text{ m}^{-3}$. Alle Maxima liegen auf der Achse $180^\circ \rightarrow 0^\circ$.

$n = 3, l = 2, m = 0$ ($3 d_{2z^2 - (x^2 + y^2)}$) (Abb. II,12c). Die Achse $180^\circ \rightarrow 0^\circ$ ist die z- oder Polar-Achse.

Die Wahrscheinlichkeitsdichteverteilung ist rotationssymmetrisch zur Polarachse und die Ebene senkrecht zu dieser Achse durch den Nullpunkt, die xy-Ebene, eine Symmetrieebene. Auf der Peripherie des Kreises mit dem Radius $r/a_0 = 6$ in dieser Ebene nimmt die Wahrscheinlichkeitsdichte einen maximalen Wert von $1,30 \cdot 10^{27} \text{ m}^{-3}$ an. 2 höhere Maxima liegen bei $r/a_0 = 6$ auf der Polarachse; $\psi_{\max}^2 = 5,81 \cdot 10^{27} \text{ m}^{-3}$.

$n = 3, l = 2, |m| = 1$ und 0. In Abb. II,12d ist die Wahrscheinlichkeitsdichteverteilung in der xz- oder yz-Ebene für $|m| = 1$ ($3 d_{xz}$ oder $3 d_{yz}$) dargestellt. Die Achse $180^\circ \rightarrow 0^\circ$ ist die z- oder Polar-Achse. Die Abbildung zeigt auch die Wahrscheinlichkeitsdichteverteilung in der xy-Ebene für $|m| = 2$. Hierbei liegt das eine Mal ($3 d_{xy}$) die Achse $180^\circ \rightarrow 0^\circ$ und das andere Mal ($3 d_{x^2 - y^2}$) die Achse $135^\circ \rightarrow 45^\circ$ in der y-Richtung. 2 Maxima liegen auf der Achse $135^\circ \rightarrow 45^\circ$ und 2 auf der dazu senkrechten Geraden durch den Nullpunkt bei $r/a_0 = 6$; $\psi_{\max}^2 = 3,89 \cdot 10^{27} \text{ m}^{-3}$.

Die Abhängigkeit der Wahrscheinlichkeitsdichte vom Winkel ϑ spielt erst dann eine Rolle, wenn die Richtung der z- oder Polar-Achse im Raum festgelegt ist – beispielsweise durch ein Magnetfeld. Eine bestimmte Richtung, die für die Angabe des Winkels φ notwendig wäre, gibt es nicht, wenn nur einzelne Atome vorhanden sind. Die Darstellung von $\phi(\varphi)$ durch reelle Funktionen besitzt aber insofern einen gewissen Wert, daß dadurch, wie wir gesehen haben, eine anschauliche Interpretation von ψ^2 ermöglicht wird. Wenn ein Molekül aus mehreren Atomen besteht, erweist sich die Kenntnis der Wahrscheinlichkeitsdichteverteilungen der Elektronen in verschiedenen Zuständen als nützlich für die Erklärung der Bindung.

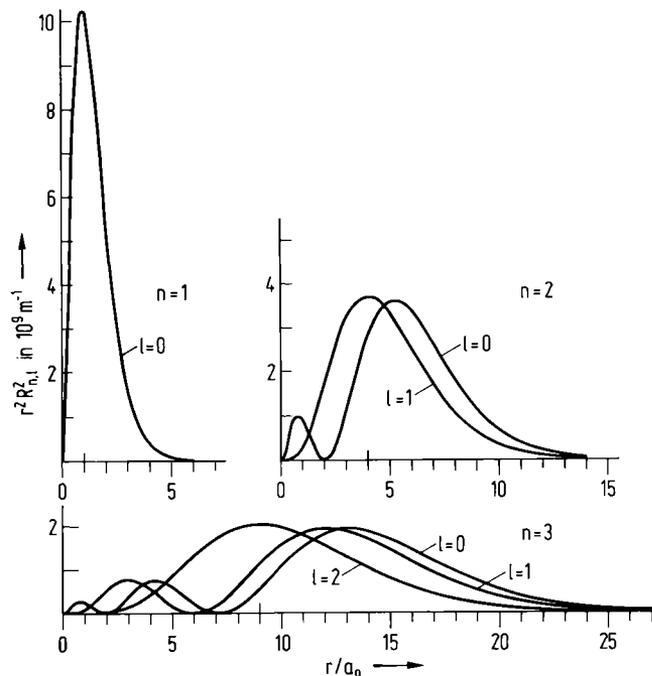


Abb. II,13. Radiale Wahrscheinlichkeitsdichte $r^2 R_{n,l}^2(r)$

In Abb. II,13 ist $R_{n,l}^2 r^2$ über r/a_0 aufgetragen. $R_{n,l}^2 r^2 dr$ ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß sich das Elektron zwischen r und $r + dr$, also in der Kugelschale mit den Radien r und $r + dr$, aufhält. Für die Zustände mit den Quantenzahlen n und $l = n - 1$ liegt das Maximum dieser Wahrscheinlichkeit bei einer Entfernung r vom Atommittelpunkt, die gleich dem Radius der n -ten Bohrschen Kreisbahn ist.

3. Das magnetische Moment des Atoms mit einem Elektron

3.1 Das zum Bahndrehimpuls gehörende magnetische Moment

Ein um den Atomkern kreisendes Elektron hat den Bahndrehimpuls

$$L = p_\varphi = m_e r^2 \dot{\varphi} = 2 m_e \frac{A}{T}.$$

Dabei ist T die Dauer eines Umlaufs und $A = \pi r^2$ die Fläche der Kreisbahn. Dem umlaufenden Elektron ist ein Kreisstrom der Stärke

$$I = \frac{dQ}{dt} = -\frac{e}{T}$$

äquivalent. Das magnetische Moment einer ebenen Stromschleife ist

$$\vec{\mu} = I A \mathbf{n}.$$

Der Einheitsvektor \mathbf{n} steht senkrecht auf der Fläche mit dem Inhalt A . Wird eine Rechtsschraube im Umlaufsinn des Stroms gedreht, so bewegt sie sich in der Richtung \mathbf{n} vorwärts (Abb. II,14a). Die drei Gleichungen ergeben zusammen:

$$\vec{\mu} = -\frac{e}{2 m_e} L.$$

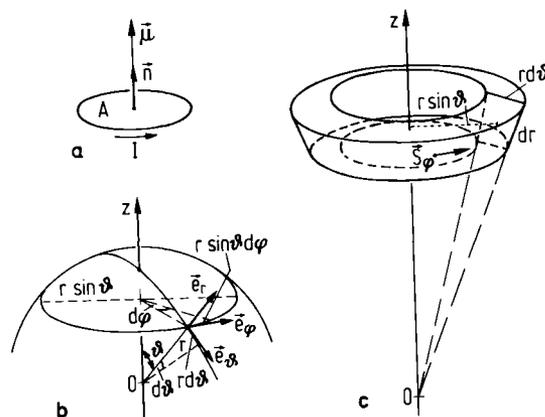


Abb. II,14.

- Das magnetische Moment eines Kreisstroms
- Die Einheitsvektoren des Kugelkoordinatensystems
- Die φ -Komponente der Wahrscheinlichkeitsstromdichte

Dieser magnetomechanische Parallelismus, der sich aufgrund der klassischen Physik ergibt, ist auch in der Quantenmechanik vorhanden.

Multiplizieren wir Gl. II,16a von links mit ψ^* , so erhalten wir

$$\frac{\hbar}{i} \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} = \psi^* \hat{p}_x \psi = \psi^* p_x \psi = p_x \psi^* \psi = v_x m_e \psi^* \psi .$$

Wir setzen voraus, daß die ψ -Funktion so normiert ist, wie dies in Abschn. 2.1 besprochen worden ist. Weil wir weiterhin die auch für andere Teilchen gültigen Gleichungen auf Elektronen anwenden werden und eventuelle Verwechslungen der Masse m und der Quantenzahl m vermeiden wollen, verwenden wir das Formelzeichen m_e für die Ruhemasse des Elektrons. $m_e \psi^* \psi$ können wir als Massendichte, kurz als Dichte deuten. Während 1 Zeiteinheit schiebt sich ein Volumen der Größe Flächeneinheit \times Geschwindigkeit $v_x \times$ Zeiteinheit durch eine zur Bewegungsrichtung senkrechte Ebene von der Größe einer Flächeneinheit. Multiplizieren wir das Volumen mit $m_e \psi^* \psi$, so erhalten wir die Masse, die während 1 Zeiteinheit durch die Flächeneinheit hindurchströmt, die Massenflußdichte. Dividieren wir sie durch die Masse m_e , so ergibt sich die Wahrscheinlichkeitsstromdichte. Diese hat die Dimension $L^{-2} T^{-1}$. Bei der betrachteten de Broglie-Welle tritt nur eine Wahrscheinlichkeitsstromdichte in der x -Richtung, die Komponente S_x , auf:

$$S_x = \frac{1}{m_e} \psi^* \hat{p}_x \psi = \frac{\hbar}{i m_e} \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} = \frac{\hbar}{i m_e} C e^{-i \frac{p_x}{\hbar} x} \frac{\partial}{\partial x} C e^{i \frac{p_x}{\hbar} x} = C^2 \frac{p_x}{m_e} = C^2 v_x .$$

Bei der in Abschn. 2.1 besprochenen Normierung ist $C^2 = 1$ zu setzen; C^2 hat die Dimension L^{-3} . Setzen wir in die Gleichung für S_x eine nur von x abhängige ψ -Funktion ein, die reell ist und zu der dementsprechend eine stehende Welle gehört, beispielsweise Gl. II,15e, so ergibt sich für S_x ein rein imaginärer Wert. Wenn wir nun

$$S_x = \frac{1}{2 m_e} (\psi^* \hat{p}_x \psi + \psi \hat{p}_x^* \psi^*) = \frac{\hbar}{2 i m_e} (\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} - \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial x})$$

schreiben, ist die x -Komponente der Wahrscheinlichkeitsstromdichte bestimmt immer reell. Sie hat, wenn ψ komplex ist, denselben Wert wie vorher und, falls ψ reell ist, den Wert 0, wie es bei einer stehenden Welle sein sollte.

Allgemein gilt für einen stationären Zustand

$$S = \frac{\hbar}{2 i m_e} (\psi^* \text{grad } \psi - \psi \text{grad } \psi^*) ; \quad (\text{II,42a})$$

dabei ist

$$\text{grad} = \frac{\partial}{\partial x} i + \frac{\partial}{\partial y} j + \frac{\partial}{\partial z} k = \frac{\partial}{\partial r} e_r + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \vartheta} e_\vartheta + \frac{1}{r \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \varphi} e_\varphi . \quad (\text{II,42b})$$

i, j, k sind die Einheitsvektoren im kartesischen Koordinatensystem und $e_r, e_\vartheta, e_\varphi$ die Einheitsvektoren im Kugelkoordinatensystem¹ (Abb. II,14b).

Wir wollen jetzt Gl. II,42a auf das Atom mit einem Elektron anwenden und mit der φ -Komponente der Wahrscheinlichkeitsstromdichte beginnen:

$$S_\varphi = \frac{\hbar}{2 i m_e} [R_{n,1} \Theta_{1,m} \frac{e^{-im\varphi}}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{r \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \varphi} R_{n,1} \Theta_{1,m} \frac{e^{im\varphi}}{\sqrt{2\pi}} - R_{n,1} \Theta_{1,m} \frac{e^{im\varphi}}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{r \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \varphi} R_{n,1} \Theta_{1,m} \frac{e^{-im\varphi}}{\sqrt{2\pi}}] = \frac{\hbar R_{n,1}^2 \Theta_{1,m}^2}{2 \pi m_e r \sin \vartheta} m^2 .$$

Da $R_{n,1}(r)$ und $\Theta_{1,m}(\vartheta)$ reell sind, ist $S_r = 0$ und ebenfalls $S_\vartheta = 0$. Multiplizieren wir S_φ mit $-e$, so erhalten wir die einzige nicht verschwindende Komponente der Stromdichte j_φ . Der durch das Flächenelement $r dr d\vartheta$ fließende Strom (s. Abb. II,14c) ist

$$dI = -e S_\varphi r dr d\vartheta .$$

Zu diesem Kreisstrom gehört das magnetische Moment

$$d\mu_z = -e S_\varphi r dr d\vartheta \cdot \pi r^2 \sin^2 \vartheta .$$

Integrieren wir über r von 0 bis ∞ und über ϑ von 0 bis π , so erhalten wir die z-Komponente des magnetischen Moments

$$\mu_z = -\frac{e \hbar m}{2 m_e} \int_0^\infty R_{n,1}^2 r^2 dr \int_0^\pi \Theta_{1,m}^2 \sin \vartheta d\vartheta = -\frac{e \hbar}{2 m_e} m ;$$

denn bei den beiden Integralen handelt es sich um die Normierungsintegrale. Wir wollen jetzt die magnetische Quantenzahl und das magnetische Moment mit dem Index 1 versehen, weil sie zum Bahndrehimpuls gehören. Es ist also

$$\mu_{1z} = -\frac{e \hbar}{2 m_e} m_1 = -\mu_B m_1 = -\frac{e}{2 m_e} l_z = -\frac{\mu_B}{\hbar} l_z \quad (\text{II,43a})$$

¹ Die Einheitsvektoren e_r, e_ϑ und e_φ stehen wie i, j, k aufeinander senkrecht, aber sie haben keine festen Richtungen im Raum. Einer Änderung der Koordinate r um dr entspricht eine Bewegung um $ds_r = dr$ in der Richtung e_r . Wenn ϑ um $d\vartheta$ zunimmt, ist das Streckenelement in der Richtung e_ϑ $ds_\vartheta = r d\vartheta$. Wächst der Winkel φ um $d\varphi$, so hat das ein Fortschreiten um $ds_\varphi = r \sin \vartheta d\varphi$ zur Folge. Die Komponenten des Gradienten sind $\frac{\partial}{\partial s_r}, \frac{\partial}{\partial s_\vartheta}$ und $\frac{\partial}{\partial s_\varphi}$.

² Wenn wir S_φ mit $m_e r \sin \vartheta d\tau$ multiplizieren, erhalten wir den Drehimpuls des Volumenelements bezüglich der z-Achse. Integrieren wir über den ganzen Raum, so ergibt sich die Drehimpulskomponente

$$l_z = \frac{\hbar}{2 \pi m_e r \sin \vartheta} m m_e r \sin \vartheta \int_0^\infty R_{n,1}^2 r^2 dr \int_0^\pi \Theta_{1,m}^2 \sin \vartheta d\vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi = m \hbar .$$

(s. Gl. II,32).

$$\mu_B = \frac{e \hbar}{2 m_e} = (9,27410 \pm 0,00007) \cdot 10^{-24} \text{ J T}^{-1} \quad (II,44)$$

ist das Bohrsche Magneton.

Entsprechend Gl. II,43a wird der Zusammenhang zwischen dem magnetischen Moment $\vec{\mu}_l$ und dem Bahndrehimpuls l durch die Gleichung

$$\vec{\mu}_l = -\frac{\mu_B}{\hbar} l = -\mu_B \sqrt{l(l+1)} \frac{l}{|l|} \quad (II,43b)$$

beschrieben. Das negative Vorzeichen ist dadurch bedingt, daß das Elektron eine negative Ladung trägt. Es deutet darauf hin, daß das magnetische Moment und der Bahndrehimpuls entgegengesetzte Richtungen haben. Das Verhältnis des Betrages des magnetischen Moments und des Betrages des zugehörigen Drehimpulses wird gyromagnetisches Verhältnis genannt. Im Fall des Bahndrehimpulses ist es nach Gl. II,43b μ_B/\hbar , im Fall des Elektronenspins nach Gl. II,48a $g_s \mu_B/\hbar$ und im Fall des Gesamtelektronendrehimpulses nach Gl. II,95a $g_J \mu_B/\hbar$.

Im homogenen Magnetfeld wirkt ein Drehmoment auf ein magnetisches Moment. Wenn das magnetische Moment $\vec{\mu}$ mit dem Drehimpuls L verbunden ist, kann keine Ausrichtung erfolgen. Vielmehr behält der Drehimpulsvektor nach der klassischen Mechanik den Winkel ϑ bei, den er zufällig beim Einschalten des Magnetfelds oder beim Hineinflug in das Magnetfeld mit der magnetischen Flußdichte oder Induktion B bildet, und umfährt B auf einem Präzessionskegel mit einer Kreisfrequenz ω . Es gilt

$$\frac{dL}{dt} = \vec{\omega} \times L = \vec{\mu} \times B \quad (II,45a)$$

Setzen wir $-eL/2m_e$ für $\vec{\mu}$ ein, so erhalten wir

$$\nu_L = \frac{\omega}{2\pi} = \frac{eB}{4\pi m_e} \quad (II,45b)$$

die Larmor-Frequenz (s. Abschn. 7.2). Da ϑ alle Werte zwischen 0 und π haben kann, können auch die Komponenten des Bahndrehimpulses und des magnetischen Moments in der Magnetfeldrichtung alle Werte zwischen $+|L|$ und $-|L|$ bzw. $-|\vec{\mu}|$ und $+|\vec{\mu}|$ annehmen. In der Quantenmechanik kann aber die Komponente des Bahndrehimpulses und des magnetischen Moments in der Richtung von B , in die die z-Achse gelegt wird, nur gleich $m_l \hbar$ bzw. $-\mu_B m_l$ sein.

Die Richtigkeit und Vollständigkeit der neuen Theorie müssen mit Hilfe experimenteller Ergebnisse geprüft werden. Diese liegen z. B. in Form der beobachteten Spektren der Atome im Magnetfeld vor. Mit ihnen wollen wir uns aber erst in Abschn. 7 befassen. Zunächst soll ein Versuch erörtert werden, der zu einem anschaulichen Resultat führt und eine klare Entscheidung bringt.

¹ $1 \text{ T} = 1 \text{ V} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2} = 1 \cdot 10^4 \text{ G}$ (T Tesla, G Gauß)

3.2 Der Stern–Gerlach-Versuch, der Elektronenspin, das zugehörige magnetische Moment und der Gesamtdrehimpuls des Elektrons

W. Gerlach und O. Stern haben 1924 die in Abb. II,15a schematisch dargestellte Versuchsanordnung verwendet. In einem Ofen wird Silber verdampft. Aus den Atomen, die aus dem Ofenspalt kommen, wird ein Strahl mit einer kleinen Querschnittsfläche ausgeblendet. Die Atome fliegen in der y -Richtung durch ein inhomogenes Magnetfeld, bei dem überall $B_y = 0$ und deshalb auch $\frac{\partial B_y}{\partial z} = 0$ ist. Die starke Inhomogenität

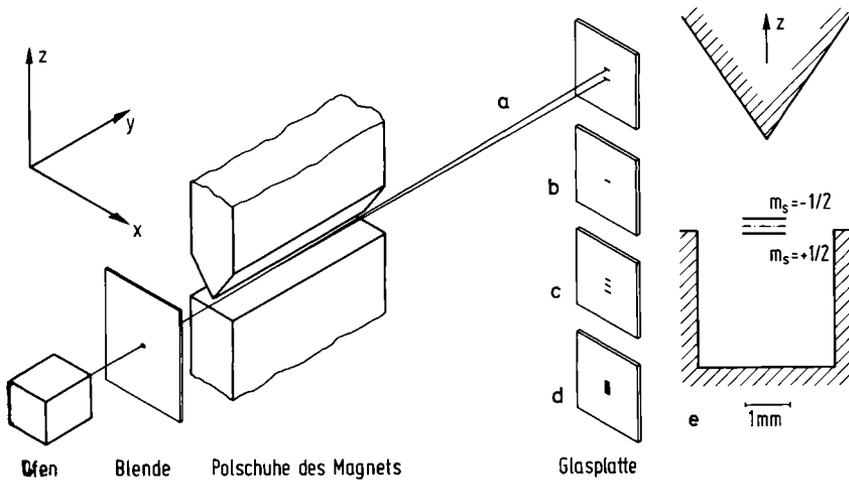


Abb. II,15. Schema der Versuchsanordnung von Gerlach und Stern

wird dadurch erzeugt, daß in den einen Polschuh eine Rinne mit rechteckigem Querschnitt eingefräst ist und dieser die Kante des prismenförmigen anderen Polschuhs gegenübersteht. Abb. II,15e vermittelt eine Vorstellung von den Größenverhältnissen. Da die Atome im Gebiet um die Symmetrieebene der Polschuhe das Magnetfeld

durchfliegen, ist auf ihrem Wege $B_x \approx 0$ und $\frac{\partial B_x}{\partial z} \approx 0$. Wegen $B_x \approx 0$ und $B_y = 0$ erfolgt die Orientierung der magnetischen Momente der Atome gegenüber der z -Richtung; wegen der Präzessionsbewegung ist dann $\bar{\mu}_x = \bar{\mu}_y = 0$.

Befinden sich Teilchen mit einem magnetischen Moment in einem inhomogenen Magnetfeld, so wirkt auf sie die Kraft

$$F = \left(\mu_x \frac{\partial}{\partial x} + \mu_y \frac{\partial}{\partial y} + \mu_z \frac{\partial}{\partial z} \right) B. \quad (\text{II,46a})$$

Weil $\bar{\mu}_x = \bar{\mu}_y = 0$, $\frac{\partial B_x}{\partial z} \approx 0$ und $\frac{\partial B_y}{\partial z} = 0$ ist, vereinfacht sich Gl. II,46a:

$$F_z = \mu_z \frac{\partial B_z}{\partial z}. \quad (\text{II,46b})$$

Diese Gleichung können wir folgendermaßen unmittelbar ableiten. In einem inhomogenen Feld können die B -Linien nicht genau parallel zur z -Achse verlaufen. Zur Vereinfachung nehmen wir an, daß sie sich in einem Punkt auf der z -Achse treffen; die z -Achse soll durch den Mittelpunkt der Kreisstromfläche A gehen und senkrecht auf ihr stehen (s. Abb. II,16). Der magnetische Fluß ϕ geht bei z durch die Fläche $A + dA = \pi(r + dr)^2$ und bei $z + dz$ durch die Fläche $A = \pi r^2$. Bei z ist die z -Komponente der magnetischen Flußdichte B_z und bei $z + dz$ gleich

$B_z + \frac{\partial B_z}{\partial z} dz$. Wir erhalten demnach

$$\pi r^2 B_z + 2 \pi r dr B_z = \pi r^2 B_z + \pi r^2 \frac{\partial B_z}{\partial z} dz.$$

Hieraus folgt

$$\frac{dr}{dz} = \frac{r}{2 B_z} \frac{\partial B_z}{\partial z}.$$

Für die Komponente B_r gilt

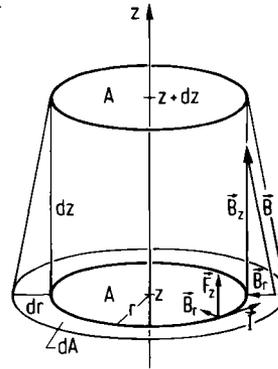
$$B_r = \frac{dr}{dz} B_z = \frac{r}{2} \frac{\partial B_z}{\partial z}.$$

Die Kraft in der z -Richtung ist dann

$$F_z = I \cdot 2 \pi r \cdot \frac{r}{2} \frac{\partial B_z}{\partial z} = \mu_z \frac{\partial B_z}{\partial z},$$

weil $I \pi r^2 = IA = \mu_z$ ist.

Abb. II,16. Ein Kreisstrom im inhomogenen Magnetfeld



Ohne Magnetfeld markiert sich auf der Glasplatte, die als Auffänger dient, ein schmaler Strich (Abb. II,15b). Bei eingeschaltetem Magnetfeld sollte sich im Idealfall nach der klassischen Theorie durch die Ablenkung der Atome ein rechteckiger Niederschlag bilden (Abb. II,15d). Die Geschwindigkeitsverteilung der Atome muß sich stets verbreiternd auswirken und die Konturen etwas unscharf werden lassen. Da nach der neueren Atomtheorie der Bahndrehimpuls des Außenelektrons des Silberatoms wie der des Elektrons des Wasserstoffatoms im Grundzustand gleich 0 sein soll, dürfte das Magnetfeld keinen Einfluß auf den Atomstrahl besitzen (Abb. II,15b). Nach der Sommerfeldschen Theorie ist der niedrigste Wert der Nebenquantenzahl k gleich 1. Die entsprechende magnetische Quantenzahl m_k kann dann gleich -1 , 0 und $+1$ sein. Das bedeutet, daß eine Aufspaltung in drei Strahlen stattfinden sollte (Abb. II,15c). Tatsächlich haben Gerlach und Stern einen Niederschlag auf der Glasplatte erhalten, wie ihn die schematische Abb. II,15a zeigt. Diese Aufspaltung in zwei Strahlen deutet darauf hin, daß die bisher behandelte Wellenmechanik noch unvollkommen ist.

Die Erklärung des experimentellen Ergebnisses ist mit Hilfe der Hypothese von G. E. Uhlenbeck und S. Goudsmit möglich. Danach besitzt das Elektron einen Eigendrehimpuls s , der Spin genannt wird. Die zugehörige Quantenzahl s hat nur den einen Wert $1/2$. Der Betrag des Spins ist

$$|s| = \sqrt{s(s+1)} \hbar = 0,866 \hbar. \quad (\text{II,47a})$$

Wenn ein Magnetfeld vorhanden ist und in der z -Richtung liegt, sind zwei Einstellungen des Spins möglich. Dann muß sich die beobachtete Aufspaltung des Silberatomstrahls in

zwei Strahlen ergeben. Die magnetische Spinquantenzahl m_s kann die Werte $+ 1/2$ und $- 1/2$ annehmen. Für die z-Komponente des Spins gilt also

$$s_z = m_s \hbar = \pm \frac{1}{2} \hbar. \quad (\text{II,47b})$$

Mit dem Eigendrehimpuls des Elektrons ist auch ein magnetisches Moment

$$\vec{\mu}_s = -g_s \frac{e}{2 m_e} s = -g_s \frac{\mu_B}{\hbar} s = -g_s \mu_B \sqrt{s(s+1)} \frac{s}{|s|} \quad (\text{II,48a})$$

verbunden, das die z-Komponente

$$\mu_{s_z} = -g_s m_s \mu_B \quad (\text{II,48b})$$

hat. Der sogenannte Landésche g -Faktor (gyromagnetischer Faktor) für das Elektron ist $g_s \approx 2$. Bei der Auswertung ihrer Versuche haben Gerlach und Stern für g_s ein Ergebnis erhalten, innerhalb dessen Fehlergrenzen der Wert 2 lag.

Es scheint anomal zu sein, daß das zum Spin gehörende magnetische Moment doppelt so groß ist, wie es nach dem klassischen magnetomechanischen Parallelismus sein müßte. Die Anomalie sollte aber darin gesehen werden, daß die Quantenzahl s gleich $1/2$ ist. Fassen wir nämlich das Elektron als einen starren Rotator auf, so muß die Drehimpulsquantenzahl ganzzahlig sein (s. Abschn. 2.3). Also besitzt die Vorstellung vom Elektron als einer rotierenden Kugel zwar eine gewisse Anschaulichkeit, ist aber unzutreffend.

Die Wechselwirkung des Elektrons mit seinem (virtuellen) Strahlungsfeld (s. Abschn. 7.6) bedingt ein zusätzliches magnetisches Moment ungefähr von der relativen Größe $\alpha/2\pi$, wobei α die Sommerfeldsche Feinstrukturkonstante ist. Durch die Entwicklung der Methoden der Hochfrequenzspektroskopie und die Verbesserung der theoretischen Ansätze wurde es möglich, den g -Faktor für das Elektron mit einer relativen Genauigkeit von $1,5 \cdot 10^{-8}$ zu bestimmen:

$$g_s = 2,00231923.$$

Der Bahndrehimpuls l und der Spin s müssen addiert werden und ergeben zusammen den Gesamtdrehimpuls j des Elektrons. Der Betrag ist

$$|j| = \sqrt{j(j+1)} \hbar \quad (\text{II,49a})$$

und die z-Komponente

$$j_z = m_j \hbar. \quad (\text{II,49b})$$

Dabei ist j die Gesamtdrehimpulsquantenzahl mit den Werten $l \pm s = l \pm 1/2$ und m_j die zu j gehörende Orientierungs- oder magnetische Quantenzahl mit den Werten $j, j-1, \dots, -(j-1), -j$. Auf die Addition der Drehimpulse in der Quantenmechanik werden wir in Abschn. 6.1 ausführlicher eingehen.

3.3 Die relativistische und spinabhängige Korrektur der Energiewerte

Zur vollständigen Beschreibung des Zustands eines Atoms mit einem Elektron sind vier Quantenzahlen erforderlich: n, l, m_l, m_s oder n, l, j, m_j . Die Lösung der Schrödinger-Gleichung hat ergeben, daß die Energie nur von der Hauptquantenzahl n abhängen soll. Da die Berücksichtigung der Massenveränderlichkeit beim Ellipsenmodell zur Aufhebung der Bahnentartung und damit zu einer Feinstrukturaufspaltung der Energieniveaus geführt hat, liegt es nahe, auch in der Wellenmechanik die Relativitätstheorie anzuwenden.

Aus der Gl. II,12 folgt, wenn wir mit m_{ev} die Masse des Elektrons bezeichnen, das sich mit der Geschwindigkeit v bewegt, und mit m_e wie bisher seine Ruhemasse:

$$m_{ev}^2 c^4 = m_{ev}^2 \frac{v^2}{c^2} c^4 + m_e^2 c^4 = p^2 c^2 + m_e^2 c^4 .$$

Die kinetische Energie E_k^{rel} ist gleich der Differenz der Gesamtenergie $E_{ges}^{rel} = m_{ev} c^2$ und der Energie $E_0^{rel} = m_e c^2$, die der Ruhemasse äquivalent ist. Dann ergibt sich die Hamilton-Funktion

$$H = E_k^{rel} + E_p = \sqrt{m_e^2 c^4 + p^2 c^2} - m_e c^2 + E_p .$$

Da $p^2 c^2 \ll m_e^2 c^4$ ist, verwenden wir die ersten drei Glieder der Reihenentwicklung von $m_e c^2 \cdot [1 + p^2 c^2 / (m_e^2 c^4)]^{1/2}$ und erhalten

$$H = \frac{p^2}{2 m_e} - \frac{p^4}{8 m_e^3 c^2} + E_p .$$

Die Eigenwerte des entsprechenden Hamilton-Operators ohne den Summanden $-p^4 / (8 m_e^3 c^2)$ kennen wir. Mit Recht dürfen wir annehmen, daß dieses Störglied nur eine kleine Korrektur der Energiewerte zur Folge hat. Wir können noch folgende Umformungen vornehmen:

$$\begin{aligned} \frac{p^4}{8 m_e^3 c^2} &= \frac{1}{2 m_e c^2} \left(\frac{p^2}{2 m_e} \right)^2 = \frac{1}{2 m_e c^2} E_k^2 = \frac{(E_{ges} - E_p)^2}{2 m_e c^2} \\ &= \frac{E_{ges}^2 - 2 E_{ges} E_p + E_p^2}{2 m_e c^2} . \end{aligned}$$

Für E_{ges} setzen wir E_n , einen Eigenwert des Hamilton-Operators ohne Störglied, ein und bilden die Mittelwerte von E_p und E_p^2 . Die relativistische Korrektur des Energiewerts E_n ist dann

$$E_{rel} = - \frac{1}{2 m_e c^2} (E_n^2 - 2 E_n \overline{E_p} + \overline{E_p^2}) .$$

Für $\overline{E_p}$ und $\overline{E_p^2}$ stehen uns die Gln. II,41a u. b zur Verfügung, die unter Verwendung der Eigenfunktionen des ungestörten Problems erhalten worden sind. Bei der Berech-

nung der Korrekturglieder in diesem Abschnitt dürfen wir $m_e = m_r$ setzen. Wenn wir noch die Gl. II,8 u. 13 benutzen, bekommen wir nach dem ersten Schritt der Störungsrechnung die zusätzliche Energie, deren Ursache die Geschwindigkeitsabhängigkeit der Elektronenmasse ist,

$$E_{\text{rel}} = -\frac{E_n^2}{2 m_e c^2} \left[1 - 4 + \frac{4n}{l + \frac{1}{2}} \right] = E_n \frac{Z^2 \alpha^2}{n^2} \left[-\frac{n}{l + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4} \right]. \quad (\text{II},50)$$

Diese Gleichung unterscheidet sich dadurch von Gl. II,14b, die Sommerfeld abgeleitet hat, daß in ihr $l + 1/2$ an Stelle von k auftritt. Weil die beobachtete Feinstruktur-aufspaltung aber durch die Gl. II,14b nahezu richtig wiedergegeben wird, wenn ganze positive Zahlen für k eingesetzt werden, reicht offensichtlich die bisher angewandte relativistische Korrektur nicht aus.

Wir müssen noch die Energie der Spin-Bahn-Wechselwirkung berechnen. Für den Beobachter auf dem Elektron bewegt sich der Kern mit der Ladung Ze auf einer Kreisbahn mit dem Radius r um das Elektron. Dadurch erzeugt der Kern am Ort des Elektrons ein Feld mit der magnetischen Flußdichte

$$B = \frac{\mu_0 I}{2r}.$$

Zum kreisenden Kern gehört der Strom

$$I = \frac{Z e v}{2 \pi r}.$$

Die Umlaufgeschwindigkeit ist wie die des Elektrons

$$v = \frac{|l|}{m_e r}.$$

Wenn das Elektron den Kern rechtsherum umkreist, läuft auch der Kern rechtsherum um das Elektron, und der Strom I fließt in der gleichen Richtung. B hat dann ebenso wie I die Richtung, in der sich eine Rechtsschraube vorschiebt. Da $\epsilon_0 \mu_0 = 1/c^2$ ist, bekommen wir schließlich

$$B = \frac{Z e}{4 \pi \epsilon_0 c^2 m_e r^3} l. \quad (\text{II},51)$$

Die potentielle Energie eines magnetischen Moments $\vec{\mu}$ ist

$$E_m = -\vec{\mu} \cdot B; \quad (\text{II},52)$$

die additive Konstante ist so gewählt, daß E_m als Zusatzenergie im Magnetfeld für $\vec{\mu} \perp B$ gleich 0 ist. Dann ist auch das arithmetische Mittel der einzelnen E_m -Werte gleich 0, und weiter befinden sich die Resultate der klassischen und quantenmechanischen

Rechnung zum normalen Zeeman-Effekt im Einklang (s. Abschn. 7.2). Setzen wir die Gln. II,51 u. 48a mit $g_s = 2$ in die Gl. II,52 ein und mitteln wir $1/r^3$ (Gl. II,40d), so erhalten wir

$$E_m = \frac{Z e^2}{4 \pi \epsilon_0 m_e c^2} \frac{1}{r_1^3 n^3 (l+1) (l + \frac{1}{2}) l} s \cdot l. \quad (\text{II,53})$$

Die strenge relativistische Behandlung des Problems ergibt, daß E_m noch mit einem Faktor $1/2$ multipliziert werden muß. Hierauf hat L. H. Thomas (s. Lit.) als erster hingewiesen.

Formen wir Gl. II,53 mit Hilfe der Gln. II,8 u. 13 um und führen wir die Multiplikation mit dem Faktor $1/2$ aus, so lautet die Gleichung für die Spin-Bahn-Wechselwirkungsenergie

$$E_{so} = - \frac{Z^2 \alpha^2 E_n}{n(l+1) (l + \frac{1}{2}) l} \frac{s \cdot l}{\hbar^2} = \frac{Z^2 \alpha^2 |E_1|}{n^3 (l+1) (l + \frac{1}{2}) l} \frac{s \cdot l}{\hbar^2}. \quad (\text{II,54a, b})$$

Um $s \cdot l$ zu erhalten, gehen wir von der Gleichung

$$j = s + l \quad (\text{II,55a})$$

aus. Dann folgt:

$$j^2 = (s + l)^2 = s^2 + 2 s \cdot l + l^2, \\ s \cdot l = \frac{1}{2} (j^2 - s^2 - l^2) = \frac{\hbar^2}{2} [j(j+1) - s(s+1) - l(l+1)]. \quad (\text{II,55b})$$

Für $j = l + 1/2$ ist $s \cdot l = l \hbar^2 / 2$ und für $j = l - 1/2$ $s \cdot l = -(l+1) \hbar^2 / 2$. Wenn wir diese Werte in die Gl. II,54 einsetzen, lautet das Endergebnis:

$$E_{so} = - \frac{Z^2 \alpha^2 E_n}{n(l+1) (2l+1)} = + \frac{Z^2 \alpha^2 |E_1|}{n^3 (l+1) (2l+1)} \quad \text{für } j = l + \frac{1}{2}^1, \quad (\text{II,56a})$$

$$E_{so} = + \frac{Z^2 \alpha^2 E_n}{n l (2l+1)} = - \frac{Z^2 \alpha^2 |E_1|}{n^3 l (2l+1)} \quad \text{für } j = l - \frac{1}{2}, l \neq 0. \quad (\text{II,56b})$$

Die relativistische Zusatzenergie (Gl. II,50) und die Spin-Bahn-Wechselwirkungsenergie (Gl. II,56) müssen addiert werden; wir bekommen schließlich

$$\Delta E_{n,j} = E_n \frac{Z^2 \alpha^2}{n^2} \left[\frac{n}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4} \right]. \quad (\text{II,57a})$$

¹ Daß nach dieser Gleichung E_{so} für $l = 0$ ungleich 0 ist, entspricht nicht den Vorstellungen, von denen wir bei der Ableitung der Gleichung ausgegangen sind, ergibt sich aber, weil der Faktor l im Nenner, den wir bei der Mittelung von r^{-3} erhalten haben, und der Faktor l im Zähler, den die Berechnung von $s \cdot l$ geliefert hat, durch Kürzen wegfallen.

Hier ist eine vollkommene Übereinstimmung mit der Sommerfeldschen Gleichung (Gl. II,14b) vorhanden, wenn $k = j + 1/2$ gesetzt wird.

Die relativistische Verallgemeinerung der Schrödinger-Gleichung ist die Klein-Gordon-Gleichung. Würden wir diese skalare Wellengleichung auf das Elektron anwenden, das sich im Coulomb-Feld des Atomkerns bewegt, so würden wir schließlich die unzutreffende Gl. II,50 erhalten. Eine einkomponentige Wellenfunktion ist nur zur Beschreibung spinloser Teilchen geeignet. Die relativistisch invariante Gleichung für Teilchen mit der Spinquantenzahl $s = 1/2$ und einer Ruhemasse $m_0 \neq 0$ hat P. A. M. Dirac aufgestellt. Die Wellenfunktion dieser Teilchen hat vier Komponenten, von denen jeweils zwei zu den zwei verschiedenen Spinorientierungen gehören; sie wird in der Regel als Spaltenmatrix geschrieben und wegen ihrer besonderen Transformationseigenschaften als Spinor bezeichnet.

Aufgrund der Dirac-Gleichung ergibt sich für den Landéschen g -Faktor für das Elektron der Wert 2 und für die Feinstrukturaufspaltung die bereits von Sommerfeld abgeleitete Gleichung

$$E_{n,k} = \left\{ \left[1 + \left(\frac{\alpha Z}{n - k + \sqrt{k^2 - \alpha^2 Z^2}} \right)^2 \right]^{-1/2} - 1 \right\} m_e c^2 . \quad (\text{II,57b})$$

Hier ist jedoch $k = j + 1/2$. Gl. II,57a enthält nur ein Glied der Entwicklung von $E_{n,k}$ nach Potenzen von α^2 .

Die Niveaus mit $l = j - 1/2$ und $l = j + 1/2$ fallen nach Gl. II,57a zusammen. Nach der Quantenelektrodynamik ist noch eine Korrektur notwendig. Die sehr kleine Energiedifferenz zwischen den Niveaus mit $l = 0, j = 1/2$ und $l = 1, j = 1/2$, die auch beim H-Atom wie bei Mehrelektronenatomen mit LS-Kopplung mit ${}^2S_{1/2}$ und ${}^2P_{1/2}$ bezeichnet werden (s. Abschn. 6.1), ist experimentell nachweisbar. Hierauf werden wir in Abschn. 7.6 eingehen.

4. Die Emission und Absorption der Strahlung

4.1 Die Übergangswahrscheinlichkeit und die Oszillatorenstärke

Ist ein Elektron durch eine Kraft $F \sim -r$ gebunden, wie das bei dem in Abschn. 1.1 erwähnten Thomsonschen Atommodell der Fall ist, so kann es eine harmonische Schwingung mit einer bestimmten Frequenz ν_0 ausführen. Dabei sendet es elektromagnetische Strahlung aus. Deshalb nimmt die Energie dieses klassischen Oszillators mit der Zeit ab, und zwar nach folgender Gleichung:

$$E = E_0 e^{-\gamma t} . \quad (\text{II,58a})$$

Dabei ist E_0 die anfängliche Energie und

$$\gamma = \frac{2 \pi e^2 \nu_0^2}{3 \epsilon_0 m_e c^3} \quad (\text{II,58b})$$

die Konstante der Strahlungsdämpfung. Dann hängt der Strahlungsfluß von N Oszillatoren folgendermaßen von der Zeit ab:

$$\Phi = -N \frac{dE}{dt} = \gamma N E_0 e^{-\gamma t}. \quad (\text{II,59})$$

Dem Abklingen entspricht in der Quantentheorie die spontane Emission. Beim Übergang des Atoms auf ein tieferes Energieniveau wird ein bestimmter Teil der Anregungsenergie auf einmal abgegeben, handelt es sich um das Grundniveau, die gesamte Anregungsenergie. Trotzdem nimmt der Strahlungsfluß nach Beendigung der Anregung mit einer Exponentialfunktion ab, wenn eine größere Zahl von Atomen angeregt worden ist. Das läßt sich dadurch erklären, daß die Atome in einem angeregten Zustand ähnlich wie die radioaktiven Kerne eine mittlere Lebensdauer besitzen. Wenn vom Niveau a nur ein Übergang auf ein tieferes Niveau möglich ist, das mit b bezeichnet werden soll, so ist der reziproke Wert der mittleren Lebensdauer τ_a gleich der Übergangswahrscheinlichkeit A_{ba} . Der Vereinbarung in Abschn. 1.1 entsprechend wollen wir mit dem ersten Index den Endzustand und mit dem zweiten den Anfangszustand kennzeichnen. Nach einer Zeit t befinden sich von N_{a0} ursprünglich angeregten Atomen noch

$$N_a = N_{a0} e^{-A_{ba} t} \quad (\text{II,60})$$

auf dem Niveau a. Das emittierte Photon hat die Energie $h \nu_{ba}$. Für die Abnahme des Strahlungsflusses Φ_{ba} gilt folgende Gleichung:

$$\Phi_{ba} = -h \nu_{ba} \frac{dN_a}{dt} = A_{ba} h \nu_{ba} N_{a0} e^{-A_{ba} t}. \quad (\text{II,61})$$

Die Zahl der Atome auf dem Niveau mit der Energie E_a sei N_a und die der Atome auf dem Niveau b mit der Energie E_b N_b . g_a und g_b seien die statistischen Gewichte der beiden Niveaus. Das statistische Gewicht ist gleich dem Entartungsgrad des betreffenden Niveaus und damit gleich der Zahl der zugehörigen Zustände oder der Subniveaus, in die sich das Niveau im Magnetfeld aufspaltet. Wenn die Aufspaltung klein ist, genauer gesagt, wenn $\Delta E \ll k T$ ist, sind alle Subniveaus gleichmäßig besetzt. Bezeichnen wir die Subniveaus des oberen Niveaus mit α_i und die des unteren mit β_j , so ergibt sich unter Verwendung von Gl. II,60

$$-\frac{dN_a}{dt} = A_{ba} N_a = \frac{N_a}{g_a} \sum_j \sum_i A_{\beta_j \alpha_i}. \quad (\text{II,62})$$

Zwischen welchen Subniveaus überhaupt Übergänge möglich sind, geben die Auswahlregeln an, auf die wir später noch eingehen werden.

Führen vom angeregten Niveau a Übergänge zu mehreren tieferen Niveaus b_1, b_2, \dots, b_n , so ist die mittlere Lebensdauer für das Niveau a

$$\tau_a = \frac{1}{\sum_{i=1}^n A_{b_i a}} \quad (II,63)$$

Ein Oszillator kann einer elektromagnetischen Welle Energie entziehen oder an sie abgeben; das hängt von der Phasenbeziehung zwischen der elektrischen Feldstärke der Welle und der Schwingung ab. Im ersten Fall tritt eine Absorption und im zweiten eine induzierte Emission auf. Beide sind der Energiedichte des Strahlungsfeldes proportional. Die Schwingungen des Oszillators, dem Energie zugeführt worden ist, klingen nach dem Abbrechen dieses Vorgangs ab. Das entspricht, wie wir schon erörtert haben, der spontanen Emission, für die die Übergangswahrscheinlichkeit A_{ba} kennzeichnend ist. Für die induzierte Emission und die Absorption führen wir die Koeffizienten B_{ba} und B_{ab} ein. Um die Zusammenhänge zwischen den Größen A_{ba} , B_{ba} und B_{ab} zu erhalten, die für die Atome eines bestimmten Elements charakteristisch sind und nicht von äußeren Bedingungen abhängen, folgen wir der Ableitung der Planckschen Strahlungsformel durch A. Einstein. [Lit].

Die Atome sollen sich in einem Hohlraum mit der Temperatur T befinden. Dann ist nach der Boltzmannschen Formel im thermodynamischen Gleichgewicht

$$\frac{N_a}{N_b} = \frac{g_a}{g_b} e^{-E_a/kT} \quad (II,64)$$

Es muß detailliertes Gleichgewicht herrschen, d. h., die Zahl der Prozesse, die einen Zustand aufbauen, muß gleich der Zahl der Prozesse sein, die ihn wieder abbauen. Im vorliegenden Fall bedeutet dies, daß die Zahl der Absorptionsprozesse gleich der Zahl der Emissionsprozesse ist (Abb. II,17):

$$N_b B_{ab} u_{\nu_{ba}} = N_a (A_{ba} + B_{ba} u_{\nu_{ba}})$$

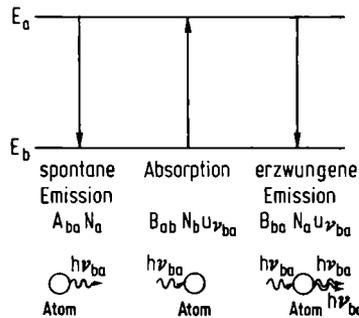


Abb. II,17. Übergänge zwischen den Niveaus a und b . Der Ausdruck „erzwungene Emission“ wird zunehmend ersetzt durch den Ausdruck „induzierte Emission“

Die spektrale Energiedichte u_ν ist allgemein die Energiedichte innerhalb des Frequenzintervalls von ν bis $\nu + \Delta \nu$, dividiert durch $\Delta \nu$. Ihre Maßeinheit ist $\text{J m}^{-3} \text{s}$. Mit $u_{\nu_{ba}}$ bezeichnen wir die spektrale Energiedichte bei der Frequenz ν_{ba} . Die Übergangswahrscheinlichkeit A_{ba} hat die Maßeinheit s^{-1} ; die Maßeinheit der Größen B_{ab} und B_{ba} ist $\text{m}^3 \text{J}^{-1} \text{s}^{-2}$. In der Gleichung ist $\nu_{ba} = (E_a - E_b)/h$. Bei Benutzung der Gl. II,64 erhalten wir

$$u_{\nu_{ba}} = \frac{A_{ba}}{\frac{g_b}{g_a} B_{ab} e^{h\nu_{ba}/kT} - B_{ba}} \quad (\text{II},65\text{a})$$

Für $h \nu_{ba}/k T \ll 1$ muß die quantentheoretische Strahlungsformel in die der klassischen Physik, die Rayleigh–Jeanssche Strahlungsgleichung, übergehen. Demnach muß

$$u_{\nu_{ba}} = \frac{A_{ba}}{\frac{g_b}{g_a} B_{ab} + \frac{g_b}{g_a} B_{ab} \frac{h \nu_{ba}}{k T} - B_{ba}} = \frac{8 \pi \nu_{ba}^2}{c^3} k T \quad (\text{II},65\text{b})$$

sein. Das ist nur möglich, wenn

$$g_a B_{ba} = g_b B_{ab} \quad (\text{II},66\text{a})$$

und

$$A_{ba} = \frac{8 \pi h \nu_{ba}^3}{c^3} \frac{g_b}{g_a} B_{ab} = \frac{8 \pi h \nu_{ba}^3}{c^3} B_{ba} \quad (\text{II},66\text{b})$$

ist. Damit sind die Beziehungen zwischen den drei Größen A_{ba} , B_{ba} und B_{ab} bekannt. Wenn wir die Gln. II,66a u. b in Gl. II,65a einsetzen, ergibt sich die Plancksche Strahlungsformel

$$u_{\nu_{ba}} = \frac{8 \pi h \nu_{ba}^3}{c^3} \frac{1}{e^{h\nu_{ba}/kT} - 1} \quad (\text{II},65\text{c})$$

Um die Zusammenhänge zwischen der Größe B_{ab} , der frequenzabhängigen Absorptionskonstante a_ν , die die Dimension L^{-1} hat, und der Oszillatorenstärke f_{ab} zu finden, deren Bedeutung später erklärt wird, müssen wir von der klassischen Dispersionstheorie ausgehen. Bei genügend niedrigen Drücken gilt

$$a_\nu = \frac{e^2 N}{8 \pi \epsilon_0 m_e c} \frac{\Delta \nu_N}{(\nu - \nu_0)^2 + \left(\frac{\Delta \nu_N}{2}\right)^2} \quad (\text{II},67\text{a})$$

N ist die Zahl der Oszillatoren der Frequenz ν_0 pro Volumeneinheit. Die Absorptionslinie hat die durch Gl. II,67a gegebene und in Abb. II,18 dargestellte Form. Die Absorptionskonstante ist bei $|\nu - \nu_0| = \Delta \nu_N/2$ auf die Hälfte ihres Werts in der Linienmitte abgefallen. Die ganze Halbwertsbreite $\Delta \nu_N$, die Strahlungsdämpfungs- oder natürliche Linienbreite, hängt nach folgender Gleichung mit der Strahlungsdämpf-

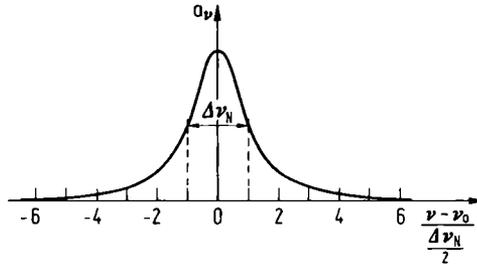


Abb. II,18. Frequenzabhängigkeit der Absorptionskonstante

funktionskonstante γ (Gl. II,58b) und der mittleren Abklingdauer τ eines Oszillators zusammen:

$$\Delta \nu_N = \frac{\gamma}{2\pi} = \frac{1}{2\pi\tau} \quad (\text{II,67b})$$

Die natürliche Linienbreite in Wellenlängeneinheiten ist

$$\Delta \lambda_N = \left| -\frac{c}{\nu_0^2} \Delta \nu_N \right| = \frac{e^2}{3\epsilon_0 m_e c^2} = 1,1804 \cdot 10^{-4} \text{ \AA} .$$

Weiter ist

$$\int_0^\infty a_\nu d\nu = \frac{e^2 N}{4\epsilon_0 m_e c} \quad (\text{II,68})$$

Die spektrale Strahlungsflußdichte D_ν eines Parallelstrahls mit der Querschnittsfläche A ist der durch A und $\Delta \nu$ dividierte Strahlungsfluß im Frequenzbereich von ν bis $\nu + \Delta \nu$ (Maßeinheit: $\text{W m}^{-2} \text{ Hz}^{-1} = \text{J m}^{-2}$). In einer Schicht der Dicke x wird der Strahlungsfluß innerhalb des Frequenzbereichs $\Delta \nu$ bei ν

$$D_\nu [1 - e^{-a_\nu x}] A \Delta \nu = D_\nu [1 - (1 - a_\nu x)] A \Delta \nu = D_\nu a_\nu \Delta \nu A x$$

absorbiert; dabei wird vorausgesetzt, daß $a_\nu x \ll 1$ ist. Das kann immer dadurch erreicht werden, daß x genügend klein gemacht wird. Weil die Lichtenergie in dem Parallelstrahl mit der Geschwindigkeit c strömt, ist $D_\nu = c u_\nu$. Die Absorption findet im wesentlichen nur innerhalb eines kleinen Frequenzbereichs um die Linienmitte $\nu_0 = \nu_{ba}$ statt; in ihm sei die Energiedichte konstant. Dann ist der gesamte im Volumen

$A \cdot x$ absorbierte Strahlungsfluß nach der klassischen Theorie $A x c u_{\nu_{ba}} \int_0^\infty a_\nu d\nu$ und

nach der Quantentheorie $A x h \nu_{ba} B_{ab} N_b u_{\nu_{ba}}$. Hieraus folgt bei Benutzung der Gl. II,68

$$N = \frac{4\epsilon_0 m_e h \nu_{ba}}{e^2} B_{ab} N_b = f_{ab} N_b .$$

f_{ab} ist die sogenannte Oszillatorenstärke, die die Absorptionswirksamkeit eines Atoms im Vergleich mit dem klassischen Oszillator angibt. Schließlich erhalten wir unter Verwendung der Gln. II,66b u. 58b

$$f_{ab} = \frac{\epsilon_0 m_e c^3}{2 \pi e^2 \nu_{ba}^2} \frac{g_a}{g_b} A_{ba} = \frac{1}{3 \gamma} \frac{g_a}{g_b} A_{ba} . \quad (\text{II,69})$$

Das nächste Ziel muß die Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeit sein. Vorher wollen wir aber auf die Verbreiterung der Spektrallinien eingehen.

4.2 Linienverbreiterung

Nach der klassischen Theorie sendet der abklingende Oszillator nicht Strahlung mit seiner Schwingungsfrequenz ν_0 aus, sondern ein Kontinuum, das sich jedoch im wesentlichen nur über einen sehr kleinen Frequenzbereich beiderseits von ν_0 erstreckt. Die Fourier-Analyse des emittierten Wellenzuges, dessen Amplitude proportional $e^{-\gamma t/2}$ abnimmt, ergibt die gleiche Frequenzabhängigkeit des spektralen Strahlungsflusses Φ_ν , des durch $\Delta \nu$ dividierten Strahlungsflusses im Intervall von ν bis $\nu + \Delta \nu$, wie die der Absorptionskonstante, die aus Gl. II,67a hervorgeht. Es handelt sich um die Strahlungsdämpfungs- oder natürliche Linienverbreiterung. Die ν -Abhängigkeit wird als Dispersionsfunktion bezeichnet.

Nach der neueren Strahlungstheorie gibt es keine scharfen Energieniveaus, sondern sehr schmale Energiekontinua zu beiden Seiten der bestimmten Energiewerte. Die Wahrscheinlichkeit, daß die Energie zwischen E und $E + dE$ liegt, fällt mit dem absoluten Betrag der Differenz zwischen dem bestimmten Energiewert und E steil ab, und zwar mit einer Dispersionsfunktion. Die Verbreiterung der Energieniveaus können wir folgendermaßen erklären: Zwischen der Energie und der Zeit besteht die Unschärferelation $\Delta E \cdot \Delta t \gtrsim \hbar$. Da ein Atom in einem angeregten Zustand eine gewisse mittlere Lebensdauer τ besitzt und diese nur zur Messung der Energie zur Verfügung steht, kann die Energie mit keiner geringeren Unsicherheit als $\Delta E \approx \hbar/\tau$ bestimmt werden. Das Energieniveau ist unscharf. — Die Breite einer Spektrallinie hängt von den Halbwertsbreiten beider Energieniveaus ab, zwischen denen der Übergang stattfindet.

Wenn nach den Auswahlregeln, die wir noch kennenlernen werden, von einem angeregten Niveau nur der Übergang auf das Grundniveau möglich ist, wird die zu dem Übergang gehörende Spektrallinie als Resonanzlinie bezeichnet. Dem Grundniveau können wir eine unendlich lange Lebensdauer zuschreiben und es dementsprechend als scharf ansehen. Dann hängt die Verbreiterung der Resonanzlinie nur vom Resonanzniveau ab, und die Gln. II,67a u. b besitzen für sie Gültigkeit, wenn wir die Strahlungsdämpfungskonstante γ durch die Übergangswahrscheinlichkeit A_{ba} und N durch $f_{ab} N_b$ ersetzen. Dabei ist N_b gleich der Zahl der Atome pro Volumeneinheit, weil ja gewöhnlich nahezu alle Atome unangeregt sind. Wenn das obere Niveau die Energieunschärfe $\Delta E \approx \hbar/\tau_a$ hat, erhalten wir nach der Division durch \hbar $\Delta \nu_N \approx 1/2 \pi \tau_a$. Diese Gleichung entspricht genau der Gl. II,67b.

Da sich die Atome während der Emission und Absorption bewegen, tritt ein Doppler-Effekt auf. Dieser hat ebenfalls eine Verbreiterung der Spektrallinien zur Folge. Die relative Intensitätsverteilung bei alleiniger Doppler-Verbreiterung ist eine Gauß-Funktion der Form

$$\frac{d\Phi}{\Phi_{\text{gesamt}}} = \frac{2\sqrt{\ln 2}}{\sqrt{\pi}} e^{-[2\sqrt{\ln 2}(\nu - \nu_0)/\Delta\nu_D]^2} \frac{d\nu}{\Delta\nu_D} \quad (\text{II,70a})$$

Der spektrale Strahlungsfluß hat nur noch die Hälfte des Werts in der Linienmitte, wenn $|\nu - \nu_0| = \Delta\nu_D/2$ ist. Dabei ist

$$\Delta\nu_D = \frac{2\nu_0}{c} \sqrt{\frac{2(\ln 2)RT}{M}} \quad (\text{II,70b})$$

die Doppler-Breite; $R = 8,314 \cdot 10^3 \text{ J K}^{-1} \text{ kmol}^{-1}$ ist die universelle Gaskonstante und M die Masse pro kmol. Gewöhnlich ist für den Linienkern die Doppler-Verbreiterung und für die Linienflügel die natürliche Linienverbreiterung maßgeblich, wie aus dem Beispiel in Abb. II,19 ersichtlich ist.

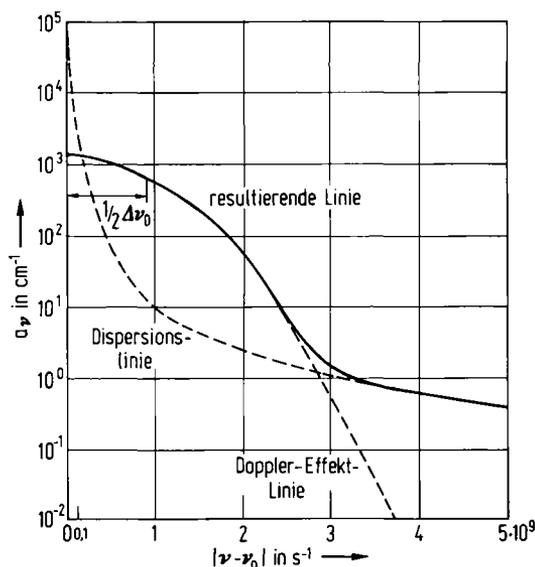


Abb. II,19. Natürliche und Doppler-Verbreiterung (NaD_2 -Linie ohne Berücksichtigung der Hyperfeinstruktur, $T = 560 \text{ K}$)

Außerdem gibt es noch eine Stoßverbreiterung der Spektrallinien. Wie wir in Abschn. 11.6 sehen werden, kann bei Stößen zwischen angeregten und unangeregten Atomen eine Löschung der Fluoreszenzstrahlung auftreten. In klassischer Betrachtungsweise hat ein solcher Stoß ein Abbrechen des Emissionsvorgangs und damit des ausgesandten Wellenzuges zur Folge. Es reicht aber schon aus, daß durch einen Stoß

eine genügend große Phasenverschiebung hervorgerufen wird. Diese Phasenstörungsstöße sind wesentlich häufiger als die löschenden Stöße. Ist die mittlere Zeit zwischen zwei derartigen Stößen T_S , so ist die Halbwertsbreite für die Stoßdämpfung

$$\Delta \nu_S = \frac{\gamma_S}{2\pi} = \frac{1}{\pi T_S} . \quad (\text{II,71})$$

Die Linienform bei der Stoßverbreiterung entspricht wie bei der natürlichen Linienverbreiterung einer Dispersionsfunktion. Deshalb ist die gesamte Linienbreite ohne Berücksichtigung des Doppler-Effekts $\Delta \nu_N + \Delta \nu_S$. Bei höheren Drücken stehen die Atome immer unter dem Einfluß ihrer Nachbarn. Deshalb muß dann eine statistische Theorie der Druckverbreiterung angewandt werden.

4.3 Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeit $A_{\beta\alpha}$

Nach der klassischen Elektrodynamik ist die elektrische Feldstärke $\vec{\mathcal{E}}$ der Strahlung, die von einer Strahlungsquelle mit dem oszillierenden elektrischen Dipolmoment $\mathbf{p} \cos 2\pi\nu t$ in der Richtung $\mathbf{r}_0 = \mathbf{r}/r$ emittiert wird, in hinreichend großem Abstand r von der Quelle

$$\vec{\mathcal{E}} = \frac{\pi \nu^2}{\epsilon_0 c^2 r} (\mathbf{p} - \mathbf{r}_0 \mathbf{r}_0 \cdot \mathbf{p}) \cos 2\pi(\nu t - \frac{r\nu}{c}) \quad (\text{II,72a})$$

und die magnetische Flußdichte

$$\mathbf{B} = -\frac{\mu_0 \pi \nu^2}{c r} \mathbf{p} \times \mathbf{r}_0 \cos 2\pi(\nu t - \frac{r\nu}{c}) . \quad (\text{II,72b})$$

Da $\epsilon_0 \mu_0 = c^{-2}$ ist, gilt für den Poyntingschen Vektor¹:

$$\mathbf{S} = \epsilon_0 c^2 \vec{\mathcal{E}} \times \mathbf{B} = \frac{\pi^2 \nu^4}{\epsilon_0 c^3 r^2} \mathbf{r}_0 [\mathbf{p}^2 - (\mathbf{r}_0 \cdot \mathbf{p})^2] \cos^2 2\pi(\nu t - \frac{r\nu}{c}) . \quad (\text{II,72c})$$

Bildet die Ausstrahlungsrichtung \mathbf{r}_0 mit dem Dipolmoment \mathbf{p} den Winkel ϑ , so ist der zeitliche Mittelwert des Betrages des Poyntingschen Vektors

$$\bar{S} = \frac{\pi^2 \nu^4}{\epsilon_0 c^3 r^2} \sin^2 \vartheta \mathbf{p}^2 \overline{\cos^2 2\pi\nu t} . \quad (\text{II,72d})$$

Das ist die Strahlungsflußdichte oder die Leistung der Strahlung, die durch eine Fläche senkrecht zur Ausbreitungsrichtung geht, dividiert durch den Flächeninhalt. In Abb. II,20 ist die Strahlungscharakteristik des Oszillators dargestellt. Um die gesamte

¹ $\mathbf{a} \times \mathbf{b} \times \mathbf{c} = \mathbf{b} \mathbf{a} \cdot \mathbf{c} - \mathbf{c} \mathbf{a} \cdot \mathbf{b} = \mathbf{a} \cdot \mathbf{c} \mathbf{b} - \mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \mathbf{c}$

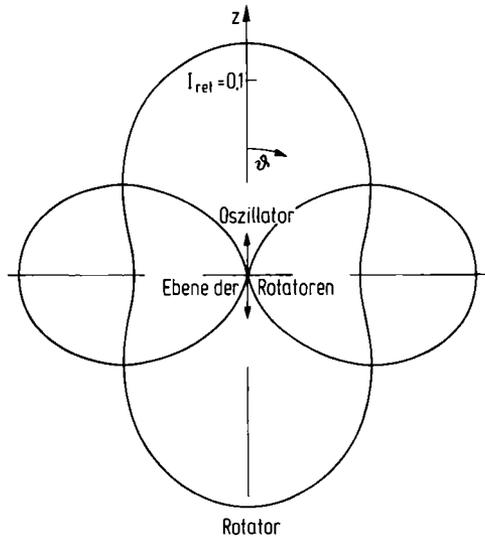


Abb. II,20. Strahlungsdiagramme

rel. Strahlstärke $I_{\text{rel}} = \frac{d\Phi}{d\Omega} / \Phi_{\text{gesamt}}$

$$(\text{Oszillator: } I_{\text{rel}} = \frac{3}{8\pi} \sin^2 \vartheta, \quad \text{Rotator: } I_{\text{rel}} = \frac{3}{16\pi} (1 + \cos^2 \vartheta))$$

Strahlungsleistung des Oszillators zu erhalten, müssen wir den Strahlungsfluß durch die Oberfläche der Kugel mit dem Radius r um die Strahlungsquelle berechnen:

$$\begin{aligned} \Phi &= \frac{\pi^2 \nu^4}{\epsilon_0 c^3 r^2} \overline{p^2 \cos^2 2\pi\nu t} r^2 \int_{\varphi=0}^{2\pi} \int_{\vartheta=0}^{\pi} \sin^2 \vartheta \sin \vartheta \, d\vartheta \, d\varphi \\ &= \frac{8\pi^3 \nu^4}{3\epsilon_0 c^3} \overline{p^2 \cos^2 2\pi\nu t} = \frac{4\pi^3 \nu^4}{3\epsilon_0 c^3} \overline{p^2} \quad 1 \end{aligned} \quad (\text{II,72e})$$

Um das Dipolmoment zu erhalten, das in der Quantenmechanik zum Übergang zwischen zwei Zuständen gehört, gehen wir von der zeitabhängigen Schrödingergleichung für das Atom mit einem Elektron aus. Sie ergibt sich, wenn wir in Gl. II,16f den Hamilton-Operator

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2}$$

¹ Die Energie E des Elektrons, das Schwingungen $R = r \cos 2\pi\nu t$ ausführt, ist für $t = (1 \pm 2n)/4\nu$ mit $n = 0, 1, 2, \dots$ nur kinetische Energie $E_k = m_e \dot{R}^2/2$. Also ist $E = 4\pi^2 \nu^2 m_e r^2/2$. Beziehen wir Gl. II,59 auf 1 Oszillator mit dem Dipolmoment $p = -er \cos 2\pi\nu t$, so ergibt sich

$$\Phi = \frac{4\pi^3 \nu^4 e^2}{3\epsilon_0 c^3} r^2 = \gamma E = \gamma \cdot 2\pi^2 \nu^2 m_e r^2.$$

Die Auflösung nach γ liefert Gl. II,58b.