

III. EINFÜHRUNG IN DIE QUANTENMECHANIK

Literatur

- * N. Straumann, *Quantenmechanik*, Springer-Verlag, Berlin - Heidelberg - New York, 2002.
- * G. Baym, *Lectures on Quantum Mechanics*, Benjamin, New York, 1969.
- * P. A. M. Dirac, *The Principles of Quantum Mechanics*, 4th ed., Clarendon Press, Oxford, 1958.
- C. Cohen - Tannoudji, B. Diu, F. Lalöe, *Quantenmechanik*, Teile 1 & 2, Walter de Gruyter, Berlin - New York, 1999.
- A. Bohm, *Quantum Mechanics*, 2nd ed., Springer-Verlag, Berlin - Heidelberg - New York, 1986.

H. Bethe, R. Jackiw, *Intermediate Quantum Mechanics*, 3rd ed., Benjamin, New York, 1986.

F. Scheck, *Theoretische Physik 2*, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg - New York, 2000.

S. J. Gustafson, I. M. Sigal, *Mathematical Concepts of Quantum Mechanics*, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg - New York, 2003.

* W. Heisenberg, *Physikalische Prinzipien der Quantentheorie*, Leipzig 1930.

A. Gennaro, M. Fortunato and G. Parisi, *Quantum Mechanics*, Cambridge University Press, Cambridge, New York, ..., 2009.

F. Schwabl, *Quantenmechanik*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1992.

* Feynman, Leighton, Sands, The Feynman Lectures
on Physics III.

F. Hund, Geschichte der Quantenmechanik, Hochschul
taschenbücher.

* R. Jost, Quantenmechanik I, II, VMP 1969

T. Kato, Perturbation theory for linear operators,
* Springer 1966.

L. D. Landau und E. M. Lifshitz, Quantum
Mechanics, Pergamon Press 1977.

A. Messiah, Quantum Mechanics I, II,
North-Holland 1965

W. Pauli, "Vorlesungen über Wellenmechanik",

Boringhieri, 1962; "Die allgemeinen Prinzipien
* der Wellenmechanik", Springer-Verlag 1990.

D. Park, Introduction to the Quantum Theory,
Mc Graw-Hill 1964.

M. Reed and B. Simon, Methods of Modern Mathematical Physics, vol. I - IV.

J. J. Sakurai, Modern Quantum Mechanics, Benjamin 1985

W. Thirring, Lehrbuch der mathematischen Physik, vol III & IV.

* B. L. van der Waerden, Group Theory and Quantum Mechanics, Springer 1974

J. von Neumann, Mathematische Grundlagen der Quantenmechanik,

* H. Weyl, The theory of groups and quantum mechanics, Dover 1931

** W. Hunziker, Quantenmechanik I und II, Autographie 1995/96

Ungefährer Inhalt

1. Krise der klassischen Physik – Geburt der Quantentheorie
2. Mathematische Grundlagen der Quantenmechanik
3. Einfache quantenmechanische Systeme
4. Quantenmechanik des Drehimpulses, Teilchen mit Spin
5. Mehrerelektronensysteme, Pauli Prinzip
6. Die formale Struktur der Quantenmechanik, Interpretation der Quantenmechanik

"Anyone who is not shocked by quantum theory has not understood it." (N. Bohr)

"If someone tells you they understand quantum mechanics then all you've learned is that you've met a liar." (R.P. Feynman)

"I cannot define the real problem; therefore I suspect there's no real problem; but I'm not sure there's no real problem."

(R.P. Feynman)

"C'est cette contradiction qui apparaît dans l'idée de quanta ou d'atomes d'énergie... qui a ôté à la science, à partir de 1900, la signification qu'elle avait eue au cours de quatre siècles sans qu'on ait pu lui en donner aucune autre." (Simone Weil)

"Hier¹ liegt der Schlüssel der Situation, der Schlüssel nicht nur zur Strahlungstheorie, sondern auch zur molekularen Constitution der Materie...."

(A. Sommerfeld, vor 1925!)

¹ in der Quantentheorie

1. Krise der klassischen Physik - Geburt der Quantentheorie (Geschichte 1900-1926)

1.1. Die Plancksche Strahlungsformel

Die Geburt der Quantentheorie fällt auf das Ende des Jahres 1900: Max Planck entdeckt auf der Basis experimenteller Daten zur Hohlraumstrahlung von Otto Lummer und Ernst Pringsheim und von Heinrich Rubens und Ferdinand Kurlbaum (alle im Jahr 1900) die korrekte Formel für die spektrale Energiedichte der Hohlraumstrahlung; nämlich

$$u(\omega, T) = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} \frac{\frac{1}{2} \hbar \omega}{e^{\frac{\hbar \omega}{kT}} - 1}, \quad (1.1)$$

oder auch

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

$$\left(\omega = 2\pi\nu, \quad \frac{\partial}{\partial\omega} = \frac{1}{2\pi} \frac{\partial}{\partial\nu}, \quad \frac{h}{2\pi} = \frac{h}{2\pi} \right)$$

Das Gesetz (1.1), das experimentell glänzend bestätigt ist, interpoliert zwischen zwei Grenzgesetzen:

$$(i) \quad \underline{h\omega \ll kT}$$

$$u(\omega, T) \simeq \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} kT, \quad \text{Rayleigh(-Jeans)} \\ 1900$$

und

$$(ii) \quad \underline{h\omega \gg kT}$$

$$u(\omega, T) \simeq \frac{h\omega^3}{\pi^2 c^3} e^{-h\omega/kT}, \quad \text{Wien} \\ 1895$$

Das Wiensche Gesetz gab die Messungen von

Paschen, Rubens und Wien im Violettbereich

gut wieder. Experimentell waren Messungen im Infrarotbereich, wo Rayleigh-Jeans gilt, schwieriger. Planck fand (1.1) durch Interpolation zwischen (i) und (ii); (die Arbeit von Rayleigh war ihm wahrscheinlich nicht bekannt).

In der Planckschen Strahlungsformel (1.1) kommen eine damals schon bekannte und zwei damals neue Naturkonstanten, nämlich

- c : die Lichtgeschwindigkeit,
- k : die Boltzmannsche Konstante,
- h : das Plancksche Wirkungsquantum

vor, und Planck bestimmte durch Vergleich von (1.1) mit den experimentellen Daten erstmals k und h !

Aus (1.1) ergibt sich durch Integration über ω das schon vorher aus Thermodynamik und klassischer Elektrodynamik hergeleitete Stefan-Boltzmannsche Gesetz für die Energiedichte der "schwarzen Strahlung":

$$u(T) = \sigma T^4, \tag{1.2}$$

mit

$$\sigma = \frac{\pi^2 k^4}{15 \left(\frac{h}{c}\right)^3} \tag{1.3}$$

Außerdem ist (1.1) mit dem Wienschen Verschiebungsgesetz

$$u(\omega, T) = \omega^3 f\left(\frac{\omega}{T}\right), \tag{1.4}$$

wo f eine universelle Funktion ist, vereinbar. Aus (1.4) folgt für die Frequenz ω_* , in der u (für feste Temperatur T) maximal wird,

$$\omega_* = b T. \tag{1.5}$$

Die Plancksche Formel sagt für b den Wert 11

$$b = x_* \frac{k}{h}, \quad (1.6)$$

wo $x_* = 2.8214 \dots$ das Maximum der Funktion $x^3 (e^x - 1)^{-1}$ ist; (die Form von (1.6) folgt allein aus (1.4), aber der Wert von x_* hängt von f ab).

Aus den gemessenen Werten von σ und b fand Planck

$$\left. \begin{aligned} k &= 1.34 \quad (1.3807) \times 10^{-23} \text{ J/K} \\ \frac{k}{h} &= 1.04 \quad (1.05459) \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{sec} \end{aligned} \right\} (1.7)$$

und damit für die Loschmidtsche (Avogadro-
sche) Zahl

$$N = \frac{R}{k} = 6.17 \quad (6.022) \times 10^{23} / \text{Mol.}$$

(In Klammern stehen die heutigen Werte).

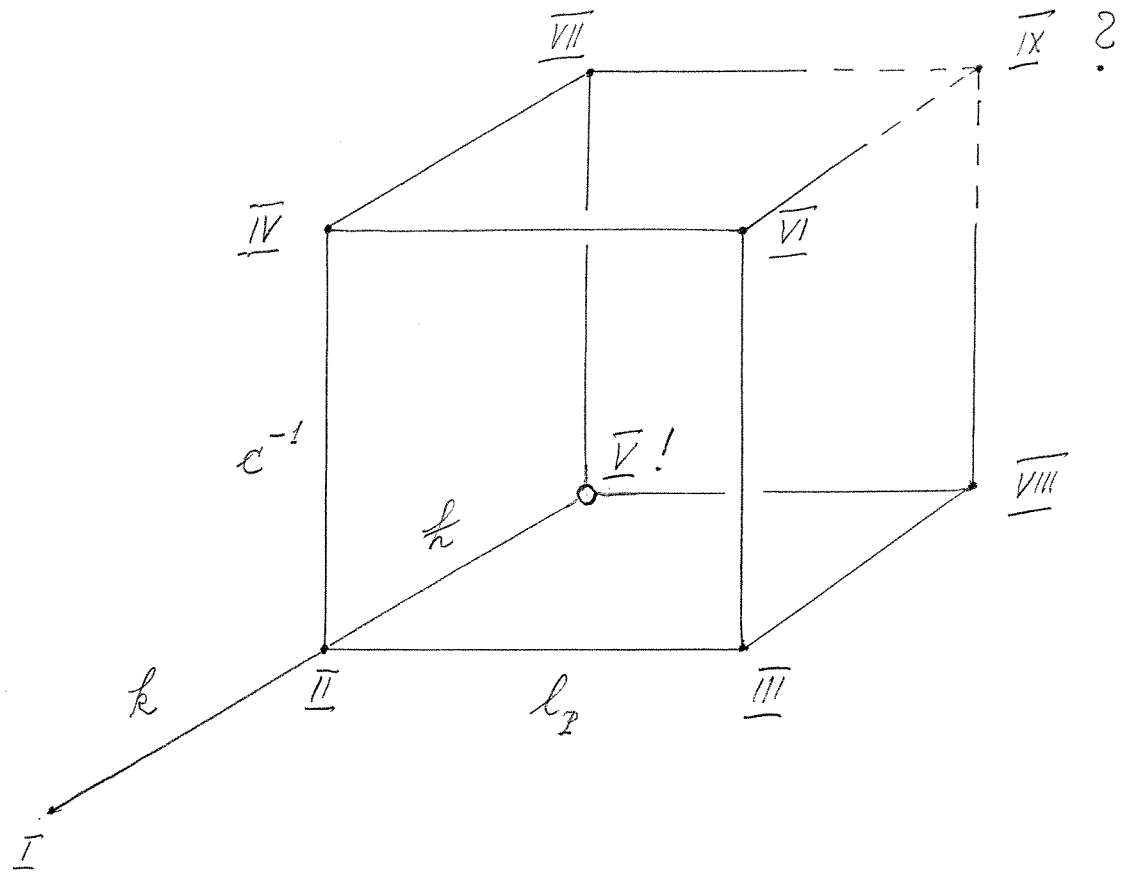
Aus der Faradayschen Konstanten, F , für Elektrolyten und N konnte Planck ausserdem die

Elementarladung e (Ladung eines Elektrons = $-e$,
 und aus der Newtonschen Gravitationskonstanten
 G_N und h und c die Plancklänge l_P be-
 stimmen: $e = F/N$, $l_P^2 = G_N h / c^3$.

Jede der vier Konstanten c , k , h und l_P
 steht für eine Revolution im physikalischen
 Weltbild, die im ersten Viertel des 20. Jahr-
 hunderts stattgefunden hat. An allen vieren war
Albert Einstein massgeblich beteiligt. Drei davon
 begannen in seinen berühmten vier Arbeiten aus
 dem Jahre 1905.

- c : spezielle Relativitätstheorie
- k, e : Triumph des Atomismus (über Kontinuums-
theorien der Materie)
- h : Quantentheorie
- l_P : Gravitationstheorie, Raum-Zeit Dynamik

Planck hat die revolutionären Veränderungen mit seinem Strahlungsgesetz (1.1) wider Willen eingeleitet und vorausgeahnt.



- I Kontinuumsmechanik, Thermodynamik
- II Hamiltonsche Mechanik, statistische Mechanik (Atomismus)
- III Himmelsmechanik, Newtonsches Gravitationsgesetz
- IV klassische, relativistische Feldtheorie, insb. Elektrodynamik

V nichtrelativistische Quantenmechanik

VI ART

VII relativistische Quantenfeldtheorie

VIII "nichtrelativistische Quantengravitation",
nicht kommutative Riemannsche Geometrie

IX "String- / M-Theorie"

Die dimensionsbehafteten Naturkonstanten

k , c^{-1} , \hbar und l_p haben die Bedeutung von

"Deformationsparametern" (in einem ziemlich prä-

zisen, mathematischen Sinn). In sog. natürlichen

Einheiten haben sie alle den Wert 1. Aber es

geschieht oft, dass in natürlichen Prozessen "1"

vernachlässigbar klein gegenüber typischen

Zahlenwerten ist, die in solchen Prozessen vorkommen;

etwa $k \ll R$, nämlich $k/R \sim 10^{-23}$. Das ist der

tieferer Grund dafür, dass Physik als Wissenschaft überhaupt möglich ist.

In dieser Vorlesung geht es uns um Vertex V des "Planckschen (Hyper-) Würfels", die nichtrelativistische Quantenmechanik. Dass

diese aus der Untersuchung eines Systems der relativistischen Quantentheorie (oder QFT), nämlich der Hohlraumstrahlung, herausgewachsen ist, ist eine eigentümliche historische Tatsache.

1.2. Bemerkungen zur theoretischen Interpretation der Planckschen Strahlungsformel

(1) Elektrodynamische Grundlagen

Betrachten elektromagnetisches Feld in einem Würfel der Kantenlänge L mit ideal leitenden

Wänden. Die Maxwell'schen Gleichungen implizieren dann, dass das e.m. Feld äquivalent zu einem System unendlich vieler, ungekoppelter harmonischer Oszillatoren ist, nämlich den zeitlich periodischen, stehenden e.m. Schwingungen im Hohlraum.* Diese lassen sich durch Wellenvektoren \vec{k} und Polarisationsvektoren $\vec{\varepsilon}(\vec{k}, \lambda)$, $\lambda = 1, 2$, indizieren. Für jeden Wellenvektor \vec{k} bilden $\{\vec{\varepsilon}(\vec{k}, 1), \vec{\varepsilon}(\vec{k}, 2), \frac{\vec{k}}{|\vec{k}|}\}$ eine Orthonormalbasis von \mathbb{R}^3 . Die Kreisfrequenz einer stehenden Schwingung mit Wellenvektor \vec{k} (mit Vakuum im Inneren des Hohlraums) ist

$$\omega = c|\vec{k}|. \quad (1.8)$$

Aus den Randbedingungen (ideal leitende Wände) folgt, dass jeder mögliche Wellenvektor, \vec{k} , einer

* sog. Normalschwingungen

stehenden e.m. Schwingung im Hohlraum zur Meng

$$K := \left\{ \frac{\pi}{L} (n_1, n_2, n_3) \mid n_i = 0, 1, 2, \dots, n_1 n_2 + n_2 n_3 + n_3 n_1 > 0 \right\} \quad (1.9)$$

gehört. Die Bewegungsgleichung der Amplitude,

einer stehenden Schwingung mit Wellenvektor \vec{k}

und Polarisation $\vec{E}(\vec{k}, \lambda) \perp \vec{k}$ ist

$$\ddot{q}(\vec{k}, \lambda; t) + \omega^2(\vec{k}) q(\vec{k}, \lambda; t) = 0, \quad (1.10)$$

mit $\omega(\vec{k})$ wie in (1.8).

Es bedeute $N(\omega)$ die Anzahl der Feldoszillatoren (zeitlich periodischen stehenden Schwingungen

des e.m. Feldes) zu Wellenvektoren \vec{k} mit

$|\vec{k}| \leq \frac{\omega}{c}$. Dann findet man aus (1.9), dass

$$N(\omega) \simeq 2 \cdot \frac{1}{8} \cdot \frac{4\pi}{3} \left(\frac{\omega}{c} \right)^3 \cdot \left(\frac{\pi}{L} \right)^{-3}$$

\nearrow 2 Osz. pro $\vec{k} \in K$	\uparrow K ist ein Oktant	\uparrow Volumen der Kugel vom Radius $\frac{\omega}{c}$	\nwarrow Volumen pro $\vec{k} \in K$.
---------------------------------------------	-----------------------------------	---------------------------------------------------------------------	------------------------------------------------

Daraus ergibt sich, dass

$$N(\omega) \approx \frac{1}{3\pi^2} \cdot \frac{\omega^3}{c^3} \cdot L^3. \quad (1.11)$$

Die Anzahl der Feldoszillatoren im Spektralintervall $[\omega, \omega + \Delta\omega]$ ist daher $= n(\omega) \Delta\omega$, wo

$$n(\omega) \approx \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} \cdot V, \quad (1.12)$$

wo $V (= L^3)$ das Volumen des Hohlraums ist,

unter der Bedingung, dass $\frac{\omega}{c} \gg \frac{\Delta\omega}{c} \gg \frac{\pi}{L}$.

Aus der Tatsache, dass die Spur des Energie-Impuls Tensors des e.m. Feldes verschwindet, findet man die Zustandsgleichung für "natürliche Strahlung" (Planck)

$$p(\omega) = \frac{1}{3} u(\omega), \quad (1.13)$$

wo $p(\omega) \Delta\omega$ den Druck der Hohlraumstrahlung im Spektralintervall $[\omega, \omega + \Delta\omega]$ bezeichnet.

(2) Thermodynamische Grundlagen

Aus dem 1. und 2. Hauptsatz der Thermodynamik

folgt man, dass die mittlere Energie eines Feldoszillators mit Wellenvektor \vec{k} und Polarisation $\vec{\epsilon}(\vec{k}, \lambda)$ für Hohlraumstrahlung der Temperatur T nur von T und $\omega = c|\vec{k}|$, nicht aber von der Richtung von \vec{k} und der Polarisation abhängen kann. Wir

- bezeichnen sie mit $E(\omega, T)$. Mit (1.13) folgt dann rein thermodynamisch, dass

$$E(\omega, T) = \omega P\left(\frac{\omega}{T}\right), \quad (1.14)$$

(Wienches Verschiebungsgesetz). Dabei ist P eine universelle (von den Einzelheiten des Hohlraums,

- wie der Beschaffenheit seiner Wände, unabhängige) Funktion des (dimensionsbehafteten)

Quotienten $\frac{\omega}{T}$. Behandelt man die Feldoszillatoren nach den Regeln der klassischen statistischen Mechanik, so findet man

$$E(\omega, T) = kT \quad (1.15)$$

was auf das Rayleigh-Jeans'sche Gesetz (1.1) (i) führt. Das Wiensche Grenzgesetz (1.1) (ii) führt auf

$$E(\omega, T) = \hbar\omega e^{-\hbar\omega/kT} \quad (1.16)$$

Beide Ausdrücke, (1.15) und (1.16), genügen dem Wienschen Verschiebungsgesetz (1.14).

Aus der korrekten Planckschen Formel (1.1) folgt

$$E(\omega, T) = \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} \quad (1.17)$$

was zwischen (1.15) ($\hbar\omega \ll kT$) und (1.16) ($\hbar\omega \gg kT$) interpoliert und ebenfalls (1.14) genügt.

Wäre das Grenzgesetz von Rayleigh-Jeans für beliebige ω gültig, so folgte daraus, dass die Energiedichte der Hohlraumstrahlung

$$U = V \cdot \int_0^{\infty} u(\omega, T) d\omega \quad (1.18)$$

divergent wäre.

(3) Einsteins Deutung der Planckschen Formel²¹

In seiner berühmten Arbeit aus dem Jahre 1905 geht Einstein vom Wienschen Grenzzgesetz aus, weil er richtig erkennt, dass dieses die Abweichung von der klassischen Physik kundtut.

Sei $S(U, V, N)$ die Entropie eines idealen Gases der inneren Energie U im Volumen V , das aus N Teilchen besteht. Der 1. und der 2. Hauptsatz der Thermodynamik geben

$$dS = \frac{1}{T} (dU + p dV - \mu dN) \quad (1.19)$$

d.h.

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U, N} = \frac{p}{T} = \frac{Nk}{V},$$

Zustandsgl. des idealen Gases

also

$$S(U, V, N) = S(U, V_0, N) + k \log \left(\frac{V}{V_0} \right)^N. \quad (1.20)$$

Dabei ist $\left(\frac{V}{V_0} \right)^N$ die Wahrscheinlichkeit, N in V_0 gleichverteilte, unabhängige Teilchen alle im Teilvolumen V anzutreffen.

Nun folgt aus (1.19) allgemein, dass

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} = \frac{1}{T}$$

Benützen wir diese Formel zur Berechnung der Entropie, s , eines einzigen Feldoszillators der Kreisfrequenz ω , so lautet sie

$$\frac{\partial s}{\partial E} = \frac{1}{T}, \quad \text{wobei}$$

$E = E(\omega, T)$ die innere (mittlere) Energie des Oszillators bezeichnet:

↳ Wien!
Aus (1.16) folgt nun, dass

$$\frac{\partial s}{\partial E} = \frac{1}{T} \stackrel{(1.16)}{=} - \frac{k}{k\omega} \ln\left(\frac{E}{k\omega}\right).$$

Durch Integration nach E ergibt sich

$$s(E) = -k \frac{E}{k\omega} \left[\ln\left(\frac{E}{k\omega}\right) - 1 \right] + s_0. \quad (1.21)$$

Die Integrationskonstante s_0 dürfen wir $= 0$ setzen (3. Hauptsatz).

Für die Entropie aller Feldoszillatoren

im Frequenzintervall $[\omega, \omega + \Delta\omega]$ findet man

$$\Delta S(U, V; \omega) = s(E) n(\omega) \Delta\omega,$$

mit

$$U = E n(\omega) \Delta\omega,$$

und $n(\omega)$ wie in (1.12). Mit (1.21) und (1.12)

folgt daher

$$\Delta S(U, V; \omega) = -k \frac{U}{\hbar\omega} \left[\ln \left(\frac{U}{\frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} V \Delta\omega} \right) - 1 \right];$$

also

$$\begin{aligned} \Delta S(U, V; \omega) &= \Delta S(U, V_0; \omega) + k \frac{U}{\hbar\omega} \ln \left(\frac{V}{V_0} \right) \\ &= \Delta S(U, V_0; \omega) + k \ln \left(\frac{V}{V_0} \right)^{\frac{U}{\hbar\omega}} \quad (1.22) \end{aligned}$$

Vergleich von (1.22) mit (1.20) führt Einstein zu folgender Deutung: "Monochromatische Strahlung geringer Dichte (innerhalb des Gültigkeitsbereichs der Wienschen Strahlungsformel) verhält sich in wärmetheoretischer Beziehung so, wie wenn

sie aus voneinander unabhängigen Energiequanten der Grösse $h\nu$ bestünde."

Einstein interpretiert also $\frac{U}{h\nu}$ als die Zahl der Photonen mit Energie $h\nu$. Die Idee des Lichtquants oder Photons wendet er darauf zur Erklärung der Stokes'schen Regel der Photolumineszenz (Frequenz des erzeugten Lichts \leq Frequenz des einfallenden Lichts) und auf die Theorie des Photoeffektes (zuerst entdeckt von Heinrich Hertz) an:

$$E_{\max}(e^-) = h\nu - P, \quad (1.23)$$

wo P die Austrittsarbeit der Elektronen (e^-) aus einem Metall bedeutet. Erst die Versuche von Millikan, publiziert 1916, erlaubten es, die Gleichung (1.23) zu bestätigen.

Für die Lichtquantenhypothese und die Erklärung

des Photoeffekts erhielt Einstein 1921 den Nobelpreis.

(4) Einstein 1906/07

Die Plancksche Strahlungsformel (1.1) beruht auf der Formel (1.17) für die mittlere Energie, $E(\omega, T)$, eines Feldoszillators

$$E(\omega, T) = \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}$$

Einstein bemerkt nun, dass diese Formel aus der Quantenbedingung

$$E_n = \hbar\omega n, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (1.24)$$

für die möglichen Energiewerte eines Feldoszillators der Frequenz ω folgt, wenn man zur Berechnung der mittleren Energie die Boltzmannverteilung

$$p_n = \frac{1}{Z_\beta} e^{-\beta E_n}, \quad \beta = \frac{1}{kT} \quad (1.25)$$

benützt. Hier ist p_n die Wahrscheinlichkeit des

Oszillatorzustandes mit Energie E_n bei Temperatur T . Aus der Bedingung, dass

$$\sum_{n=0}^{\infty} p_n = 1,$$

folgt

$$Z_{\beta} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n} \quad (1.26)$$

Für die mittlere Energie $E(\omega, T)$ findet man

dann

$$E(\omega, T) = \sum_n E_n p_n = - \frac{\partial \ln Z_{\beta}}{\partial \beta}. \quad (1.27)$$

Für E_n wie in (1.24) ist (1.26) eine geometrische Reihe, und (1.27) impliziert (1.17)!
↖ Planck!

Eine (1.24) ähnliche Bedingung hat zuerst

Planck für materielle harmonische Oszillatoren benützt.

Nun schlägt Einstein vor, dass (1.24) ganz allgemein für harmonische Oszillatoren der Kreisfrequenz ω gelten müsse, und wendet diese Quantenbedingung auf die harmonischen Schwin-

gungen eines aus N Atomen bestehenden Kristalls an. Er behandelt die N Atome als voneinander unabhängige, drei dimensionale harmonische Oszillatoren gleicher Kreisfrequenz ω und findet für die innere Energie

$$U(T) = 3N E(\omega, T) = 3N \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}$$

und daraus für die spezifische Wärme

$$C_v(T) = \frac{dU(T)}{dT} = 3Nk \left(\frac{\beta\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \right)^2 \quad (1.28)$$

$$\approx \begin{cases} 3Nk, & \text{für } \beta\hbar\omega \ll 1, \\ 3Nk (\beta\hbar\omega)^2 e^{-\beta\hbar\omega}, & \beta\hbar\omega \gg 1. \end{cases}$$

Das klassische Grenzgesetz ($\beta\hbar\omega \ll 1$) ist das Gesetz von Dulong-Petit. Man findet aber aus (1.28) Abweichungen von Dulong-Petit für kleine Temperaturen ($\beta\hbar\omega \gg 1$); insbesondere

$$C_v(T) \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0, \tag{1.29}$$

in Übereinstimmung mit Nernsts 3. Hauptsatz der Thermodynamik.

Einsteins naive Theorie der spezifischen Wärme von Kristallen wurde 1912 von Peter Debye verbessert. Sie stellt die erste Anwendung der Quantentheorie auf ein materielles System dar.

Zusammenfassung. Licht hat zugleich Wellen- und Teilchencharakter. Der Wellencharakter wird in allen Phänomenen der klassischen Elektrodynamik glänzend bestätigt. Der Teilchencharakter der Lichtquanten (Photonen) kommt dagegen im Wien-Planckschen Strahlungsgesetz ($h\nu \gg kT$), im Photoeffekt und in der Compton Streuung klar zum Ausdruck. Die wichtigsten Formeln, die die

Einsteinsche Lichtquantenhypothese wiedergeben, sind:

Energie und Impuls einer elektromagnetischen Welle mit Wellenvektor \vec{k} kommen in Paketen (Photonen) der Grösse

$$E = h\nu = \hbar\omega, \quad \vec{p} = \hbar\vec{k}, \quad (1.30)$$

mit $\omega = c|\vec{k}|$.

Innerhalb einer klassischen, deterministischen Theorie kann man den Wellencharakter des Lichts (Interferenz, Superpositionsprinzip, ...) mit den korpuskularen Eigenschaften des Lichts nicht vereinbaren. Gesucht ist eine neue Theorie, die diese beiden komplementären Aspekte der elektromagnetischen Strahlung vereinigt!

1.2. Versagen der klassischen Mechanik und Elektrodynamik in der Physik der Atome.

Experimenteller Nachweis der Existenz des Elektrons.

J. J. Thomson, 1897. *)

Durch Streuung von α -Strahlen an Atomen ist E

Rutherford *) auf folgendes Modell des Atoms gestossen

Atom besteht aus Atomkern der Ladung Ze

($Z = 1$ (H), 2 (He), 3 (Li), $4, \dots$) und Durchmesser

ca. $10^{-13} \div 10^{-12}$ cm. Um diesen kreisen Z als

punkt förmig gedachte Elektronen mit Ladung $-e$.

auf Bahnen der Grösse $\sim 10^{-8}$ cm = 1 \AA ; ($1 \text{ \AA} = 10^{-8}$ cm

$1 \mu = 10^{-4}$ cm \sim "Grenze zum Makroskopischen"). Die

Bindung der Elektronen an den Kern ist Folge der

Coulomb - Anziehung zwischen Kern und Elektron.

Auf dieses Modell schloss Rutherford durch exp.

*) Ausserdem: Stoney, Larmor, Zeeman, Lorentz; Kaufmann; Hertz, ...

Bestimmung des differentiellen Wirkungsquerschnittes für Streuung von α -Teilchen (He-Kerne, an Goldatomen). Er fand, dass das klassische Resultat

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Ze^2}{16\pi E} \right)^2 \frac{1}{\left(\sin \frac{\theta}{2} \right)^4} \quad (*)$$

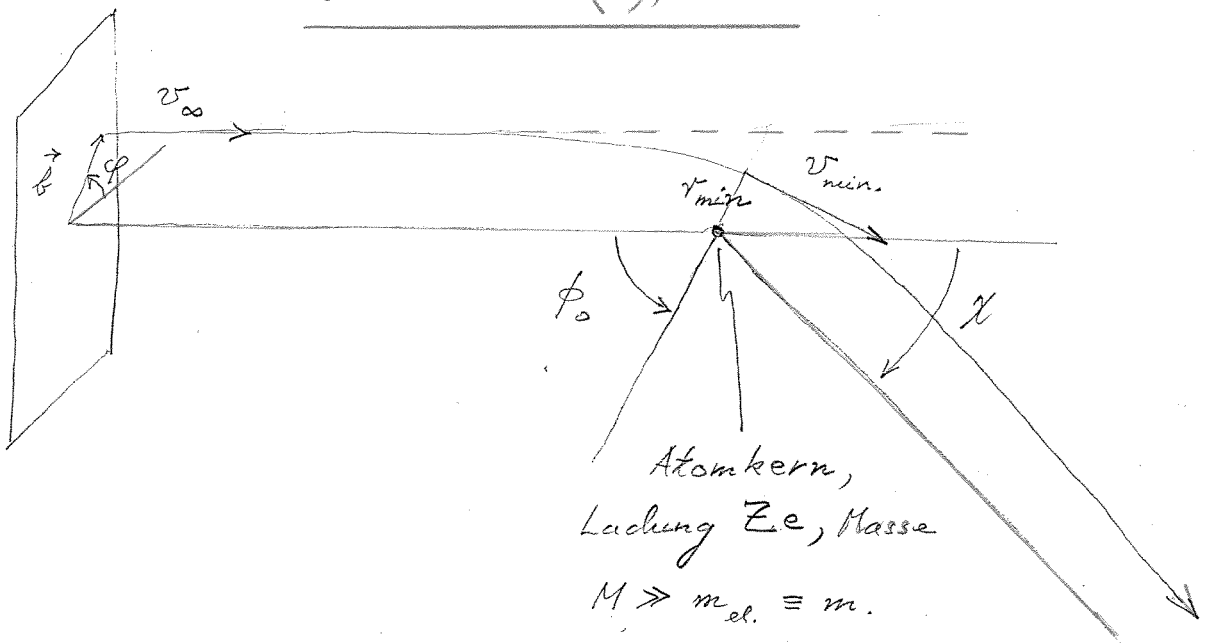
(E : Energie der einfallenden α -Teilchen, θ : Streuwinkel), experimentell ausserordentlich gut bestätigt ist. Dies muss als "Zufall" angesehen werden, der darauf beruht, dass (*) auch quantenmechanisch exakt ist.

Probleme mit dem Rutherford'schen Modell des

Atoms:

(1) Atom besteht hauptsächlich aus leerem Raum. Wieso sind dann Atome so "hart"?

(2) Die Elektronen in der Atomhülle sind geladene Teilchen, die sich in beschleunigter Bewegung befinden. Nach der Maxwell'schen



Differentieller Wirkungsquerschnitt (berechnet nach der
Newton'schen Mechanik \rightarrow Rutherford):

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{b db d\varphi}{\sin\chi d\chi d\varphi} = \frac{b}{\sin\chi} \left| \frac{d\chi}{db} \right|^{-1}$$

$$\frac{\pi}{2} - \frac{\chi}{2} = \phi_0 = \int_{r_{min.}}^{\infty} \frac{l/r^2}{\sqrt{2m(E - U(r)) - l^2/r^2}} dr$$

$$= \int_{r_{min.}}^{\infty} \frac{b/r^2}{\sqrt{1 - b^2/r^2 - (2U(r)/m v_{\infty}^2)}} dr \quad \Rightarrow \chi = \chi(b)$$

Benützt $m v_{\infty} \cdot b = l, \quad \frac{m v_{\infty}^2}{2} = E; \quad \text{weiter}$

$$m v_{min} r_{min} = l, \quad m \frac{v_{min}^2}{2} + U(r_{min.}) = E.$$

$$U(r) = - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Ze^2}{16\pi\epsilon_0 E} \right)^2 \frac{1}{\sin^4\left(\frac{\chi}{2}\right)}}$$

Diese Formel ist auch quantenmechanisch richtig!

Exp.: Streuung von Elektronen an Goldfolien: \checkmark

Theorie müssten sie dauernd e. m. Wellen abstrahlen. Dadurch verlieren sie Energie aus Strahlungsfeld und müssten nach kurzer Zeit in den Kern stürzen.

Was sagt uns die klassische (Hertz'sche) Strahlungsformel dazu? Ein Elektron auf einer Kreisbahn um den Kern mit Kreisfrequenz ω strahlt e. m. Strahlung der Frequenz

$$\omega_l = l\omega, \quad l = 1, 2, 3, \dots$$

ab; (Jackson, p. 391-397). Die Strahlungsformel

ist aus der klassischen ED wohl bekannt und sagt, dass die abgestrahlte Leistung proportional zu $a^2 \omega^4$, $a =$ Radius der Bahn, ist.

Im Atom folgt daraus, dass diese Leistung proportional zu $\omega^{8/3}$ ist. Klassisch ist jeder Wert von ω erlaubt (und würde im Laufe der kurzen Lebensdauer eines Atoms einmal

angenommen). Dies ist im Widerspruch zu spektroskopischen Untersuchungen (Strahlung angeregter Na oder H-Atome), die schon im 19. Jahrhundert durchgeführt wurden! Diese Untersuchungen ergaben,

dass Atome nur Strahlung bestimmter diskreter

Frequenzen abgeben können. Aus den vier sichtbaren Linien ($n_f = 2, n = 3, 4, 5, 6$) des Wasserstoffatoms hat J. Balmer (Ann. Physik 25, 80 (1885)) die Formel

$$\omega_{n_f} = Z^2 R \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad n_f < n, \quad (1.31)$$

($n_f, n-1 = 1, 2, 3, \dots$) für die Kreisfrequenz des emittierten Lichts hergeleitet. Dabei ist Z die Atomzahl der Atomsorte, und R ist eine Konstante der Dimension sec^{-1} , die Rydberg Frequenz. Allgemeiner ergab sich aus spektroskopischen Untersuchungen an strahlenden Atomen das folgende Bild:

* Diese Formel stellt die "Keplerschen Gesetze" der Atomphysik dar.

Rydberg - Ritz 'sches Kombinationsprinzip (1905).

Wir betrachten eine bestimmte Atomsorte, z. B. Na-Atome. Ein System solcher Atome soll nun bestrahlt werden. Die Frage ist, welche Frequenzen beim Streulicht, d. h. in der von den angeregten Atomen ausgesandten Strahlung, überhaupt vorkommen können. Diese Frage kann experimentell durch spektroskopische Untersuchungen beantwortet werden. Rydberg und Ritz fanden, dass es für jede Atomsorte eine Folge von Energiewerten $\{E_n\}_{n=1}^{\infty}$ gibt so, dass alle Frequenzen ω der ausgesandten Strahlung von der Form

$$\omega = \frac{1}{h} (E_n - E_m), \quad (1.32)$$

$1 \leq m < n = 2, 3, \dots$, sind. Dabei sind gewisse Paare von Indices m und n verboten (Auswahlregeln!) Wenn ω_{nm} und ω_{mk} gemäss (1.32) erlaubt sind, dann ist auch $\omega_{nk} = \omega_{nm} + \omega_{mk}$ eine

beobachtete Frequenz; (Gruppoid-Struktur, nicht Gitterstr.).

Die Folge von Energiewerten $\{E_n\}_{n=1}^{\infty}$ nennt man ein Term schema. Es hat sich herausgestellt, dass die Spektraltermine E_n von "äusseren" Feldern abhängen.

Dreht man z. B. ein konstantes äusseres Magnetfeld an, so spalten gewisse Terme in Multipletts von Termen auf (Zeeman-Effekt). "Ähnliches" geschieht nach Einschalten eines elektrischen Feldes; (Stark Effekt).

Innerhalb der klassischen Mechanik und Elektrodynamik gibt es keine Erklärung für die Termschemata und Auswahlregeln der Atome.

Bohr'sche Theorie des Wasserstoffatoms (1913)

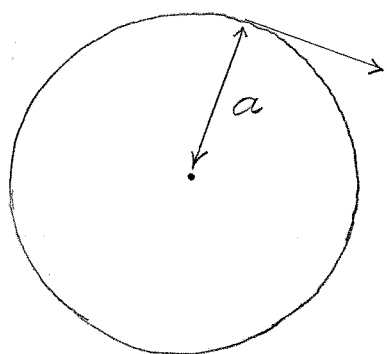
Das (1.31) ^{← Balmer} zugrunde liegende Term schema des Wasserstoffatoms von Balmer wurde von Niels Bohr 1913 mit Hilfe einer Ausdehnung der Planck-Einstein'schen

Quantisierungsbedingung auf Atome erklärt.

Bohrsche Postulate

(1) Drehimpuls eines Elektrons im Atom $= n\hbar$, $n=1,2,3,\dots$

Wendet man (1) auf Kreisbahnen an, so folgt sofort, dass die Energieniveaus des H-Atoms diskret sind:



$$v = a\omega$$

$$(1) \Rightarrow m\omega a^2 = n\hbar, \quad n=1,2,3,\dots$$

Zentrifugalkraft = Coulombkraft \Rightarrow

$$m\omega^2 a = \frac{Ze^2}{a^2}$$

Aus den beiden Gleichungen folgt:

$$a_n = \frac{\hbar^2 n^2}{Ze^2 m} = n^2 a_1, \quad \omega_n = \frac{Z^2 e^4 m}{\hbar^3 n^3} \quad (1.33)$$

$$\Rightarrow E_n = \frac{m}{2} (\omega_n a_n)^2 - \frac{Ze^2}{a_n}$$

$$= - \frac{m}{2} \frac{Z^2 e^4}{\hbar^2} \cdot \frac{1}{n^2}$$

$$\equiv - Z^2 \text{Ryd} \frac{1}{n^2}, \quad n=1,2,3,\dots, \quad (1.34)$$

mit $\text{Ryd} = 13.6 \text{ eV}$, $(\hbar = 6.5820 \times 10^{-16} \text{ eVsec})$.

(2) Springt ein Elektron im Atom vom n ten auf das n_f te Energieniveau, so wird dabei Licht (ein Photon) der Kreisfrequenz ω ausgestrahlt

$$\hbar\omega = E_n - E_{n_f} \quad (1.35)$$

(1) & (2) \Rightarrow Balmerische Formel (1.31)!

Allgemein: Bohrs diskrete Energieniveaux sollten die Rydberg-Ritzschen Termschemata reproduzieren. Leider versagt aber die Bohrsche "Theorie" für Mehr-elektronen-Atome.

"Erklärung" des ersten Bohrschen Postulats aus der Wellennatur der Materie: L. de Broglie (1923)

Bohrsches Korrespondenzprinzip (1923):

Für grosse "Hauptquantenzahlen", n , stimmen
Quantentheorie und klassische Theorie überein.

Anwendung auf Ausstrahlung von Atomen: Elek-

tron auf Kreisbahn mit Kreisfrequenz ω strahlt Licht der Kreisfrequenzen $l\omega$ aus, d.h. im Spektrum kommen ω und alle höheren Harmonischen vor. Für die n^{te} Bohrsche Kreisbahn gilt

$$\omega = \omega_n = \frac{2Z^2}{\hbar n^3} \text{ Ryd}, \quad (1.36)$$

siehe (1.33), (1.34). Aus der Balmer'schen Formel (1.31) folgt, dass

$$\begin{aligned} \omega &= \frac{Z^2}{\hbar} \text{ Ryd} \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n^2} \right) \\ &\approx \frac{Z^2}{\hbar} \text{ Ryd} \frac{1}{n^2} \left[1 + 2 \frac{n-n_f}{n} + \dots - 1 \right] \\ &= \frac{2Z^2}{\hbar n^3} \text{ Ryd} \Delta n + \dots \\ &\approx \Delta n \omega_n, \quad \Delta n = n - n_f = 1, 2, 3, \dots, \end{aligned}$$

für n gross, d.h. $\frac{\Delta n}{n} \ll 1$. Dies ist in Übereinstimmung mit dem Bohrschen Korrespondenzprinzip!

39

Erfolge der Bohrschen Theorie: Richtiger Wert für

R und Ryd, richtige Grössenordnung für a_0 ;

Erklärung von Ryd (He^+): $\text{Ryd}(\text{H}) = 4.00(16)$;

Auffindung neuer Linien in Sternspektren; Bestimmung

der Kernladungszahl Z der Elemente

(Mosley, ab 1913) \Rightarrow Aufdeckung von Lücken im

periodischen System der Elemente.

Sommerfelds Verallgemeinerung der Bohrschen "Theorie"

(1913 - 1917)

$$\swarrow E_n = h\nu_n$$

Die Quantenbedingung (1.24) (Einstein) und das erste

Bohrsche Postulat sind Spezialfälle der Bedingung

$$\oint p dq = n \cdot h, \quad n = (0, 1, 2, \dots) \quad (1.37)$$

für die Quantisierung der Bahnen eines
Hamiltonschen System von nur einem Freiheitsgrad.

Sommerfeld dehnt die Bedingung auf allgemeine

integrable Hamiltonsche Systeme von f Freiheits-

graden mit Phasenraum $\Gamma = \mathbb{R}^{2f}$ aus. Nach einem fundamentalen Satz von (Liouville, Jacobi) Arnold und Tost verlaufen Trajektorien solcher Systeme auf f -dimensionalen Tori. Jeden solchen Torus kann man durch f Winkel

$$\underline{\varphi} = (\varphi_1, \dots, \varphi_f) \quad (1.38)$$

parametrisieren, die untereinander in Involution sind, d.h.

$$\{\varphi_i, \varphi_j\} = 0, \quad \forall i, j. \quad (1.39)$$

Außerdem kann man f Funktionen

$$\underline{W} = (W_1, \dots, W_f) \quad (1.40)$$

auf \mathbb{R}^{2f} konstruieren, die untereinander ebenfalls in Involution sind, so, dass jeder invariante Torus eine Niveaufläche von \underline{W} ist, und dass

$$\{W_i, \varphi_j\} = \delta_{ij}. \quad (1.41)$$

Man nennt $\underline{\varphi}$ Winkelvariablen und \underline{W}

Wirkungsvariablen. Die Hamilton Funktion, H , eines integrablen Systems ist eine Funktion, $H(\underline{W})$, der Wirkungsvariablen allein.

Sommerfeld fordert nun (für separable Hamiltonsche Systeme), dass, in Verallgemeinerung von (1.37),

$$W_k = n_k h, \quad n_k \in \mathbb{Z}, \quad (1.42)$$

(resp. $n_k \in \mathbb{Z}_+$, falls $W_k \geq 0$), $k=1, \dots, f$.

Durch die f Quantenbedingungen (1.42) werden die "erlaubten Bahnen" und deren Energien, $E(\underline{n}) = H(\underline{W} = \underline{n} h)$, $\underline{n} = (n_1, \dots, n_f)$, bestimmt.

Sommerfeld hat diesen Ansatz auf das Keplerproblem angewandt ($f=3$) und damit nicht nur die Bohrschen Energieniveaux reproduziert, sondern auch deren Entartung (n^2 "erlaubte Bahnen" der Energie $E_n = -Z^2 \text{Ryd} \frac{1}{n^2}$, korrekt voraus gesagt. Leider hat Sommerfelds

Ansatz schon im Falle des He-Atoms versagt.
 Doch hat er für eine heuristische Deutung der
 Atomspektren mit Hilfe von "Quantenzahlen" zur
 Indizierung von Termen eine wichtige Rolle ge-
 spielt.

Wir werden Sommerfelds Behandlung des H-
 Atoms in den Übungen nachvollziehen.

Einstein (1917)

Neue Herleitung der Planckschen Formel;
 Emission und Absorption von Licht durch Atome
 und Moleküle; spontane Emission (A- und
 B-Koeffizienten, und Beziehung zwischen diesen);
 $\vec{p} = \frac{h}{\lambda} \vec{k}$ für Photonen \Rightarrow Photonen sind "Teilchen":
 \rightarrow QM II.

Louis de Broglie (1923)

Wellennatur der Materie: \rightarrow Kap. 2.

(Bose und) Einstein (1924)

Bose gibt noch eine weitere Herleitung der Planckschen Formel ("Photonen haben Bose-Statistik", Angeregt von den Arbeiten von Bose und de Broglie entwickelt Einstein die Theorie des idealen Bose-Gases (von Atomen oder Molekülen), inkl. die Bose-Einstein Kondensation.

Bohr, Kramers, Slater; Smekal; Kramers, Heisenberg, Pauli, ... (1923/24)

Streuung von Licht an Atomen (Rayleigh Streuung); nicht-kohärente Streustrahlung; Elektronen und Hohlraumstrahlung; ... (Vertiefung von Ideen von Bohr, Einstein und Sommerfeld; z. T. falsch, aber wichtige Vorbereitung für Heisenberg).