

Kapitel 12

Atome

12.1 Was sind Atome?

Schon die Philosophen im klassischen Griechenland stellten sich die Frage, was passiert, wenn man in Gedanken in immer kleinere Dimensionen der Materie vorstößt. Sind alle Stoffe im Kleinen genauso aufgebaut wie im Großen oder stößt man irgendwann auf fundamentale Bausteine der Materie? Über Jahrtausende hinweg beschäftigte diese Frage die Gelehrten. Den kleinsten Materiebausteinen wurde auch ein Name gegeben (wenn man auch sonst keine nähere Vorstellung von ihnen hatten): Man nannte sie **Atome** (= Unteilbare).

Erst im Verlauf des 19. Jahrhunderts kam man den Atomen näher: Die Gesetze der chemischen Bindung konnten verstanden werden, wenn man annahm, dass jedes chemische Element aus gleichartigen Atomen besteht. Unterschiedliche Atomsorten können sich zu chemischen Verbindungen zusammenlagern. Weil jedes Atom eine charakteristische Masse besitzt, konnte man mit diesem Modell die Gewichtsverhältnisse verschiedener chemischer Verbindungen vorhersagen.

Ein weiterer Hinweis auf die Existenz von Atomen kam aus der kinetischen Gastheorie, wo man die Gasgesetze aus einem Modell herleiten konnte, in dem Atome durch elastische Stöße miteinander wechselwirken. Die moderne Physik hat die Hypothese vom atomaren Aufbau der Materie auf vielfältige Weise bestätigt. Heutzutage kann man sogar einzelne Atome in „Fallen“ einsperren und das von ihnen ausgesendete Licht beobachten.

Die moderne Physik hat auch gezeigt, dass die Atome keine elementaren Bausteine sind. Sie besitzen eine Struktur. Sie bestehen aus einem sehr kleinen, positiv geladenen Atomkern, an den durch elektrische Anziehung Elektronen gebunden sind. Der Atomkern kann gerade so viele Elektronen binden wie er positive Kernbausteine (Protonen) besitzt. Dadurch wird die Atomsorte (Wasserstoff, Sauerstoff, Eisen. . .) festgelegt, denn die Zahl der Elektronen bestimmt, wie sich das Atom chemisch verhält.

12.2 Linienspektren

Wenn leuchtende Gase Licht aussenden, emittieren sie nicht alle Farben in gleicher Weise. Die Gasatome emittieren nur ganz bestimmte Lichtwellenlängen. Man sieht dies, wenn man das von einem Leuchtgas ausgesandte Licht spektral zerlegt und es mit dem Spektrum von „gewöhnlichem“ Licht vergleicht.

Experiment 10.1: Untersuchen Sie mit einem Taschenspektroskop zuerst das auf einer weißen Wand reflektierte Tageslicht. Sie sehen eine kontinuierliche Verteilung aller Spektralfarben. Beobachten Sie anschließend das Licht verschiedener Leuchtstoffröhren und einer Quecksilberdampfampe. Hier werden sie einzelne Linien bestimmter Farben finden. Man nennt ein solches Spektrum ein **diskretes** oder **Linienpektrum**.

Mit dem folgenden Versuchsaufbau lässt sich das Linienpektrum von Wasserstoff genauer vermessen:

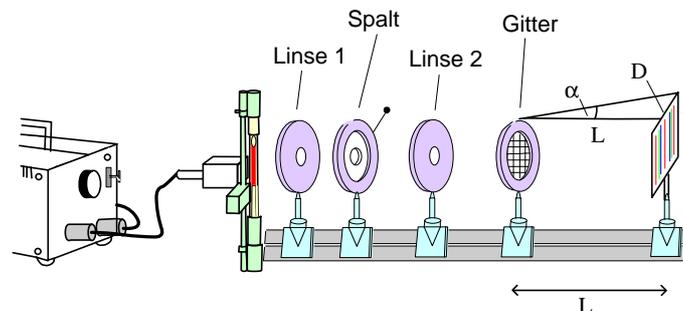


Abbildung 12.1: Aufbau zur Vermessung des Wasserstoffspektrums

Experiment 10.2: Eine Balmer-Lampe sendet das Licht von atomarem Wasserstoff aus. Die Lichtquelle wird nach Abbildung (12.1) mit Linse 1 scharf auf einen Spalt abgebildet. Dann wird durch Verschieben der Linse 2 ein scharfes Spaltbild auf dem Schirm erzeugt. Zwischen Linse 2 und dem Schirm wird ein Rowland-Gitter mit der Gitterkonstanten g eingefügt. Die Spektrallinien des Wasserstoffs werden auf dem Schirm sichtbar (Abbildung 12.2).



Abbildung 12.2: Linienspektrum des Wasserstoffs

Die Wellenlängen, die zu den einzelnen Spektrallinien gehören, lassen sich aus den Gesetzen für die Beugung am Gitter berechnen. Es gilt $\lambda = g \cdot \frac{D}{L}$, wobei D der Abstand zwischen dem Maximum nullter und erster Ordnung und L der Abstand zwischen Gitter und Schirm ist. Mit $f = \frac{c}{\lambda}$ kann man die Wellenlängen der Wasserstofflinien in Frequenzen umrechnen.

Nicht alle Spektrallinien liegen im sichtbaren Bereich. Mit speziellen Detektoren lassen sich auch im ultravioletten und infraroten Bereich Linien nachweisen. Man stellt fest, dass man viele Spektrallinien in Gruppen zusammenfassen kann, die man **Serien** nennt. Die Linien einer Serie rücken zum kurzwelligen Ende des Spektrums immer dichter zusammen (in Abbildung 12.2 auf der rechten Seite).

Die Linienspektren wurden bereits in der Mitte des 19. Jahrhunderts entdeckt. Ihre Bedeutung blieb den damaligen Physikern völlig dunkel. Man konnte sie an einer großen Anzahl von Substanzen vermessen und katalogisieren. Erklären konnte man sie aber nicht. Immerhin gelang es Johann Jakob Balmer 1885, eine mathematische Gesetzmäßigkeit in der empirisch gefundenen Lage der Linien von atomarem Wasserstoff zu finden. Durch geschicktes Kombinieren der Frequenzen fand er eine Formel, die nicht nur die bis dahin bekannten Linien beschrieb, sondern auch neue vorhersagte:

Die Spektrallinien von atomarem Wasserstoff werden durch die folgende Formel (Balmer-Formel) beschrieben:

$$f = f_{\text{Ry}} \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right). \quad (12.1)$$

Dabei ist $f_{\text{Ry}} = 3,2898 \cdot 10^{15}$ Hz eine Konstante, die sogenannte Rydberg-Frequenz. Die Zahl m klassifiziert die verschiedenen Serien des Wasserstoffs:

$m = 1$: Lyman-Serie im Ultravioletten,

$m = 2$: die in Abbildung (12.2) abgebildete Balmer-Serie, teilweise im Sichtbaren,

$m = 3$: Paschen-Serie im Infraroten,

$m = 4$: Brackett-Serie im Infraroten.

n ist eine natürliche Zahl, (mit $n \geq m + 1$), die die Linien innerhalb einer Serie kennzeichnet.

Die Erklärung des physikalischen Inhalts dieser Formel und der Bedeutung der Linienspektren überhaupt ist eine der großen Aufgaben der Atomphysik. Mit der Physik des 19. Jahrhunderts konnte sie nicht bewältigt werden. Das Bemühen, die Linienspektren der Atome zu verstehen, stellte einen entscheidenden Antrieb bei der Entwicklung der Quantenmechanik dar.

12.3 Das Bohrsche Atommodell

Lesen Sie sich das folgende Zitat durch, das einem elektronischen Nachschlagewerk entnommen wurde:



Stellvertretend für viele populärwissenschaftliche Texte steht es für eine weit verbreitete Modellvorstellung von Atomen: Kleine Teilchen, die Elektronen kreisen auf bestimmten Bahnen um den Atomkern. Diese Vorstellung hat so sehr Eingang in das allgemeine Denken gefunden, dass man sie in unzähligen Darstellungen wiederfindet. Sie ist fast schon zu einem allgemeinen Symbol für das Atom geworden.

Der Ursprung dieser Vorstellung lässt sich genau angeben: Niels Bohr stellte 1913 ein Atommodell auf, das einen wichtigen Zwischenschritt auf dem Weg zum heutigen Verständnis der Atome darstellte. In seinem Modell laufen die als punktförmig geladene Teilchen angenommenen Elektronen auf Kreisbahnen um den Kern.

Die den Kern umkreisenden Elektronen erinnern an die Planeten, die um die Sonne laufen. Statt der Gravitationskraft übernimmt die Coulomb-Kraft die Rolle der Zentripetalkraft. Doch abgesehen von dieser relativ konventionellen Vorstellung enthält das Bohrsche Atommodell auch schon revolutionäre Züge, die mit der klassischen Mechanik auf keinen Fall vereinbar erscheinen.

Bohr wollte mit seinem Modell die Linienspektren der von den Atomen emittierten Strahlung erklären. Dazu machte er folgende Annahme (die auch heute noch Gültigkeit besitzt):

Der Drehimpuls $L = m \cdot v \cdot r$ ist ein Vielfaches von \hbar . Damit ist auch die Energie in Atomen *quantisiert*. Die Elektronen im Atom können nur in Zuständen mit ganz bestimmten Werten ihrer Energie existieren (den sogenannten *stationären Zuständen*).

Einer der stationären Zustände in Bohrs Modell hat die niedrigste Energie. Er wird der **Grundzustand** genannt. Im Fall des Wasserstoffs beträgt die Energie des Grundzustands $-13,6 \text{ eV}$ (bezogen auf den Nullpunkt der Energieskala: dem ionisiert vorliegenden Atom, also den nicht gebundenen einzelnen Elektronen und Protonen).

Um das Auftreten diskreter Linien im Spektrum erklären zu können, musste Bohr noch eine zweite Annahme machen: Die Elektronen senden keine Strahlung aus, solange sie sich in einem der stationären Zustände befinden. Licht wird erst bei einem *Übergang* zwischen zwei verschiedenen stationären Zuständen emittiert oder absorbiert. Einen solchen Übergang nannte er **Quantensprung**, um auszudrücken, dass es sich um einen diskontinuierlichen Prozess handelte. Man kann diese zweite Annahme folgendermaßen formulieren:

Ein Atom strahlt nur dann ein Photon ab, wenn ein Elektron von einem stationären Zustand mit der Energie E_n in einen anderen Zustand mit einer niedrigeren Energie E_m übergeht. Für die Frequenz des abgestrahlten Photons gilt:

$$h \cdot f = E_n - E_m. \quad (12.2)$$

Die Linienspektren kommen also in Bohrs Modell dadurch zustande, dass das Atom nur ganz bestimmte Energiewerte annehmen kann. Das Licht, das bei den Übergängen zwischen den verschiedenen stationären Zuständen emittiert wird, spiegelt die quantisierte Struktur der Energieniveaus im Atom wider. Mit den Resultaten, die er über die Lage der Energieniveaus beim Wasserstoff machte, konnte Bohr die Balmer-Formel reproduzieren. Dies war die große Leistung des Bohrschen Modells: Erstmals konnte man ein Linienspektrum mit einem physikalischen Modell quantitativ beschreiben (wir werden das Wasserstoff-Spektrum in Kapitel 13 aus einem echt quantenmechanischen Modell herleiten).

Die Bohrschen Modellannahmen waren vom Standpunkt der klassischen Mechanik aus völlig unakzeptabel. Was sollte z. B. ein Elektron mit einer bestimmten Energie daran hindern, ein klein wenig davon abzugeben oder etwas mehr davon aufzunehmen? Auch im Sonnensystem laufen die Planeten zwar auf ganz bestimmten Bahnen. Aber kein Prinzip der Mechanik würde ihnen verbieten, auf einer Bahn mit einer geringfügig anderen Energie zu laufen, wenn sie z. B. bei einer Kollision Energie verlören.

Bohr selbst war sich über diese Schwierigkeit durchaus im Klaren. Er schrieb, dass er „keinen Versuch einer mechanischen Begründung“ für die Quantisierung der Energie gibt, weil dies „aussichtslos erscheint“. Im Modell Bohrs bleibt die Quantisierung des Drehimpulses und der Energie ein Postulat, das nur durch den Erfolg des Modells gerechtfertigt ist.

Bohrs Modell konnte von den zeitgenössischen Physikern nur wegen seiner Erklärungsleistung im Fall des Wasserstoffspektrums akzeptiert werden. Allen Physikern war jedoch klar, dass Bohrs Modell nur ein Übergangsstadium zu einer voll ausgereiften Quantentheorie darstellen konnte. Zu unverbunden standen klassische und quantenhafte Züge nebeneinander.

Hinzu kam, dass der Erklärungserfolg, der für das Wasserstoffatom geglückt war, sich für nahezu keine andere Atomsorte wiederholen ließ. Das Spektrum der anderen Atome blieb nach wie vor unerklärt. Die Physiker machten sich also auf die Suche nach einer vollständigeren Beschreibung der Quantenphänomene. Das Ergebnis der Suche ist uns bereits bekannt: die Beschreibung von Quantenobjekten durch Wellenfunktion, die Schrödingergleichung und die Bornsche Wahrscheinlichkeitsinterpretation.

12.4 Abschied vom Bohrschen Atommodell

Während der mühevollen Suche nach der korrekten Quantentheorie mussten einige Züge des Bohrschen Atommodells aufgegeben werden, während andere (wie die Quantisierung der Energie) beibehalten werden konnten. Der vielleicht radikalste Umbruch im Bild über den Aufbau der Atome stellte die Erkenntnis dar, dass man den Elektronen in Atomen im Allgemeinen die Eigenschaft „Ort“ nicht zuschreiben kann. Beim Doppelspaltversuch konnten wir zeigen, dass man dem Elektron nicht eine bestimmte Bahn von der Quelle zum Schirm zuschreiben kann – man kann noch nicht einmal sagen, dass es durch einen bestimmten Spalt geht. Ähnlich muss man die Vorstellung von Bahnen im Atom aufgeben. Ein Elektron im Atom besitzt die Eigenschaft „Ort“ nicht.

Die Aussage, dass sich die Elektronen im Atom *nicht* auf wohldefinierten Bahnen bewegen widerspricht unseren an der Alltagsphysik entwickelten Vorstellungen stark. Sie soll deshalb mit der in Abschnitt 7.5 diskutierten **Heisenbergschen Unbestimmtheitsrelation** quantitativ untermauert werden.

Nach der Unbestimmtheitsrelation ist es nicht möglich, Quantenobjekte in einen Zustand zu bringen, in dem das Produkt aus Δx (der Streuung der Ortsmesswerte) und Δp (der Streuung der Impulsmesswerte) kleiner ist als $h/4\pi$. Betrachten wir ein Ensemble von Wasserstoffatomen. Nehmen wir an (wie sich gleich zeigen wird: fälschlich), dass das Elektron in jedem der Atome auf irgendeine Weise so präpariert worden ist, dass es entlang einer Bahn läuft. Dann muss der Ort relativ genau präpariert sein, sagen wir bis auf ein Zehntel des Atomdurchmessers. Die Impulsstreuung, die dann nicht unterschritten werden kann, ist:

$$\Delta p \geq \frac{h}{4\pi \Delta x}. \quad (12.3)$$

In Abschnitt 7.3 wurde Δp als Standardabweichung der statistischen Verteilung von Impulsmesswerten definiert:

$$(\Delta p)^2 = \langle p^2 \rangle - \langle p \rangle^2. \quad (12.4)$$

Es muss $\langle p \rangle = 0$ gelten, denn sonst würde eine mittlere Bewegung der Elektronen relativ zu den (ruhenden) Atomkernen feststellbar sein. Es gilt also $\langle p^2 \rangle = (\Delta p)^2$ und somit

$$\langle E_{\text{kin}} \rangle = \frac{\langle p^2 \rangle}{2m} = \frac{(\Delta p)^2}{2m}. \quad (12.5)$$

Setzen wir nun die Ungleichung (12.3) für die Impulsstreuung ein, erhalten wir als Mindestwert der mittleren kinetischen Energie der Elektronen:

$$\langle E_{\text{kin}} \rangle \geq \frac{h^2}{32\pi^2 m (\Delta x)^2}. \quad (12.6)$$

Für das Wasserstoffatom liegt der experimentell bestimmte Atomdurchmesser bei etwa 10^{-10} m. Wenn wir also in unserer Abschätzung $\Delta x = 10^{-11}$ m einsetzen, erhalten wir:

$$\langle E_{\text{kin}} \rangle \geq \frac{(6,6 \cdot 10^{-34})^2 (\text{Js})^2}{32\pi^2 \cdot 9,1 \cdot 10^{-31} \text{kg} \cdot 10^{-22} \text{m}^2} = 95 \text{ eV}. \quad (12.7)$$

Unter den angenommenen Präparationsbedingungen (Ortsmesswerte streuen weniger als ein Zehntel des Atomdurchmessers) läge die mittlere kinetische Energie der Elektronen also höher als 95 eV. Das übersteigt die zur Ionisierung nötige Energie von 13,6 eV (Grundzustandsenergie, s. o.) aber um ein Vielfaches. Das Atom würde sofort ionisiert und damit zerstört. Präparierte man die Elektronen im Atom also so, dass man von einem einigermaßen gut definierten Ort reden kann, hätte der so hergestellte Zustand eine so hohe mittlere Energie, dass die Elektronen gar nicht mehr an den Atomkern gebunden wären. Die Vorstellung von definierten Bahnen im Atom muss also aufgegeben werden.

12.5 Quantisierung der Energie im Franck-Hertz-Versuch

Eines der charakteristischsten Merkmale von Atomen ist die **Quantisierung der Energie**. Wie bereits erwähnt, ist die Tatsache, dass Elektronen in einem Atom nicht jeden beliebigen Wert der Energie haben können mit der klassischen Mechanik nicht zu erklären. Und doch zeigt ein klassisches Experiment der Atomphysik: Man kann Atomen durch Elektronenstoß verschiedene Energiebeträge „anbieten“. Sie können diese aber nur aufnehmen, wenn der angebotene Energiebetrag genau „passt“.

Experiment 10.3 (Franck-Hertz-Versuch): Eine evakuierte Dreielektrodenröhre (Abbildung 12.3) enthält einen Tropfen Quecksilber.

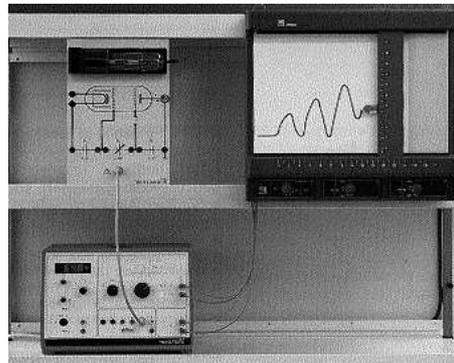


Abbildung 12.3: Franck-Hertz-Versuch

Zur Erzeugung eines bestimmten Quecksilberdampfdrucks (etwa 0,02 bar) wird die Röhre in einem elektrischen Ofen erhitzt. Die von der Glühkathode ausgehenden Elektronen werden zwischen der Kathode und dem Gitter durch eine Spannung U_B beschleunigt (Abbildung 12.4 (a)). Die kinetische Energie, die sie unmittelbar vor dem Gitter erreichen, ist

$$\frac{1}{2}mv^2 = e \cdot U_B. \quad (12.8)$$

Diese Energie befähigt die Elektronen, gegen eine zwischen Gitter und Anode anliegende Bremsspannung U_G (etwa 1,5 V) anzulaufen. Die Elektronen, die an der Anode ankommen, werden mit Hilfe eines Messverstärkers als Anodenstrom I_A nachgewiesen. Die Stromstärke wird mit einem x - y -Schreiber gegen die Beschleunigungsspannung U_B aufgetragen. Man erhält die in Abbildung (12.4 (b)) aufgetragene Kurve. Die Maxima der Kurve liegen um jeweils $\Delta U_B = 4,9$ V voneinander entfernt.

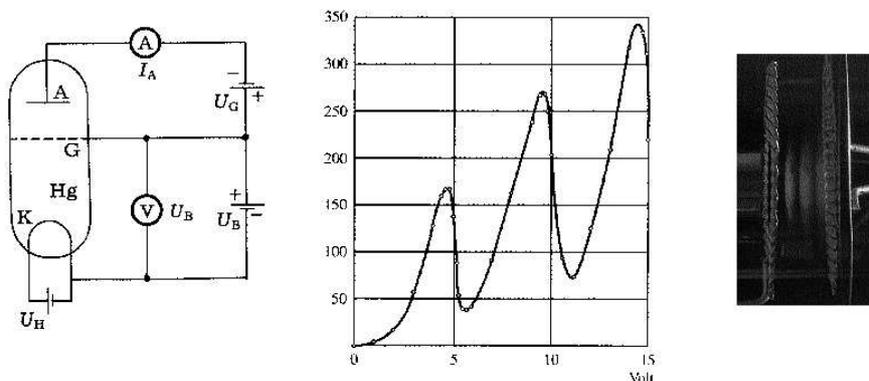


Abbildung 12.4: (a) Verschaltung der Franck-Hertz-Röhre, (b) Versuchsergebnis, (c) Leuchtschichten bei einer Neon-Röhre

Steigert man die Beschleunigungsspannung, so wächst nach (12.8) die kinetische Energie der Elektronen. Es wäre daher zu erwarten, dass bei wachsender Beschleunigungsspannung der Anodenstrom immer weiter ansteigt. Zunächst passiert das auch. Die Quecksilbergas-Atome werden zwar von Elektronen „bombardiert“, können aber keine Energie von ihnen aufnehmen. Ist die Beschleunigungsspannung jedoch so groß, dass die Elektronen kurz vor dem Gitter eine kinetische Energie von 4,9 eV erreichen, passiert etwas anderes: Nun sind die Atome bei einem Zusammenstoß mit einem Elektron in der Lage, Energie von diesem aufzunehmen. Die Atome werden *angeregt*. Die Elektronen, die ihre Energie bei dem Stoß abgegeben haben, haben nun nicht mehr genügend Energie, um die Gegenspannung zwischen Gitter und Anode durchlaufen zu können. Der Anodenstrom sinkt auf ein Minimum ab (Abbildung 12.4 (b)).

Steigert man die Beschleunigungsspannung weiter, steigt der Anodenstrom zunächst wieder an, um bei $\Delta U_B = 9,8$ V auf ein zweites Minimum abzusinken. Die Elektronen haben nun schon nach der Hälfte des Weges ein Quecksilberatom angeregt. Nach der Kollision werden sie erneut beschleunigt und können kurz vor dem Gitter ein *zweites* Quecksilberatom anregen. Abbildung (12.4 (c)) gibt ein visuelles Bild der aufeinanderfolgenden Beschleunigungs- und Anregungsprozesse: Nach jeder Anregung strahlen die Atome die Anregungsenergie in Form von Licht wieder ab, so dass man Leuchtschichten in Bereichen der Röhre sieht, wo die Atome angeregt werden. In den Bereichen dazwischen werden die Atome nicht angeregt.

Das Entscheidende bei diesem Versuch ist, dass die Quecksilberatome bei einer Kollision mit einem Elektron nur einen *ganz bestimmten* Energiebetrag aufnehmen können. Durch Variation der Beschleunigungsspannung kann man die Elektronen dem Atom verschiedene Energiebeträge „anbieten“ lassen. Aber nur, wenn die Energie des Elektrons genau 4,9 eV beträgt, kann das Atom sie auch aufnehmen. Das ist ein starkes Indiz für die von Bohr postulierte Quantisierung der Energie im Atom.

12.6 Dreidimensionaler Potentialtopf und Orbitale

In Bohrs Atommodell musste die Quantisierung der Energie in Atomen postuliert werden. Man kann daher nicht sagen, dass seine Theorie die Energiequantisierung erklärt. Sie wird als unerklärtes Faktum in das Modell hineingesteckt und führt zu den bekannten Konflikten mit der klassischen Mechanik.

In unserer kurzen Einführung in die theoretische Beschreibung von Quantenobjekten, die im letzten Kapitel gegeben wurde, ergaben sich jedoch quantisierte Energien auf ganz natürliche Weise: Bei der Lösung der Schrödinger-Gleichung für den unendlich hohen Potentialtopf erhielten wir ohne weitere Annahmen das Ergebnis, dass Elektronen in einem Potentialtopf nur ganz bestimmte Werte der Energie annehmen können (Gleichung (10.13)). In der Quantenmechanik muss die Energiequantisierung also nicht postuliert werden; sie ergibt sich aus der Theorie.

Bei genauerem Hinsehen lassen sich auch Analogien zwischen einem Elektron in einem Potentialtopf und einem Elektron in einem Wasserstoffatom entdecken. Beide Elektronen sind „eingesperrt“, d. h. sie sind durch Kräfte an einen bestimmten Raumbereich gebunden.

Die beiden Systeme weisen demnach strukturelle Ähnlichkeiten auf. In einer ersten Näherung können wir den unendlich hohen Potentialtopf daher als „Modell-Atom“ betrachten und an ihm diskutieren, wie sich eingesperrte Elektronen verhalten (eine genauere Behandlung des Wasserstoff-Atoms wird im folgenden Abschnitt gegeben). In Kapitel 10 des Lehrtextes wurde der Potentialtopf nur in einer Dimension behandelt. Um Atome im dreidimensionalen Raum zu modellieren, betrachten wir einen dreidimensionalen Potentialwürfel, bei dem das Potential im Inneren eines Würfels der Kantenlänge a den Wert V_0 hat, während es ausserhalb unendlich groß wird (Abbildung 12.5).¹

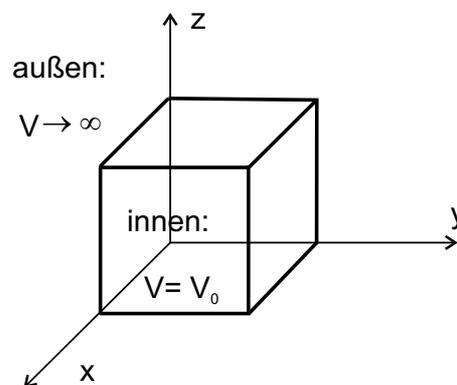


Abbildung 12.5: Dreidimensionaler Potentialwürfel

¹In diesem Abschnitt werden Funktionen mehrerer Variablen benutzt. Stehen diese mathematischen Kenntnisse nicht zur Verfügung, kann man zum nächsten Abschnitt (Wasserstoffatom) übergehen.

Um die Wellenfunktionen und Energieeigenwerte für dieses Modell zu bestimmen, benötigen wir die Schrödinger-Gleichung in drei Raumdimensionen. Wir erinnern uns, dass die eindimensionale Schrödinger-Gleichung

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right] \psi(x) = E_{\text{ges}} \cdot \psi(x) \quad (12.9)$$

lautet (vgl. (8.28)). Statt die Argumente, die zu dieser Gleichung führten, für drei Raumdimensionen zu wiederholen, versuchen wir, mit einer einfachen Überlegung die richtige Gleichung zu erraten. Elektronen in drei Raumdimensionen werden durch eine Wellenfunktion $\psi(x, y, z)$ beschrieben, die von den drei Koordinaten x , y und z abhängt. Alle drei Koordinaten sollten gleichberechtigt in die Schrödinger-Gleichung eingehen, denn physikalisch ist keine von ihnen vor den anderen ausgezeichnet. Die einfachste Möglichkeit, die Gleichung (12.9) in dieser Weise zu verallgemeinern, ist

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V(x, y, z) \right] \psi(x, y, z) = E_{\text{ges}} \cdot \psi(x, y, z). \quad (12.10)$$

In der Tat ist dies auch nach Aussage der Quantenmechanik die richtige Gleichung.

Bei der Lösung der Gleichung können wir von unseren Erfahrungen im eindimensionalen Fall profitieren. Wir wissen bereits, dass die Funktionen

$$\sin\left(\frac{n_x \pi}{a} x\right) \quad (n_x = 1, 2, 3, \dots) \quad (12.11)$$

die Randbedingungen für $x = 0$ und $x = a$ erfüllen. Ähnlich erfüllen die Funktionen

$$\begin{aligned} \sin\left(\frac{n_y \pi}{a} y\right) & \quad (n_y = 1, 2, 3, \dots) \\ \sin\left(\frac{n_z \pi}{a} z\right) & \quad (n_z = 1, 2, 3, \dots) \end{aligned}$$

die Randbedingungen bei $y = 0$ und $y = a$ bzw. $z = 0$ und $z = a$.

Das Produkt aller drei Funktionen erfüllt also alle Randbedingungen, die durch die unendlich hohen Wände am Rand des Potentialwürfels gestellt werden. Die Frage ist: Erfüllt es auch die Schrödinger-Gleichung (12.10)? Um dies zu überprüfen, setzen wir den Ansatz

$$\psi_{n_x n_y n_z}(x, y, z) = A \sin\left(\frac{n_x \pi}{a} x\right) \cdot \sin\left(\frac{n_y \pi}{a} y\right) \cdot \sin\left(\frac{n_z \pi}{a} z\right) \quad (12.12)$$

in die Schrödinger-Gleichung (12.10) ein. Nach Ausführen der Ableitungen erhalten wir:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(-\frac{n_x^2 \pi^2}{a^2} - \frac{n_y^2 \pi^2}{a^2} - \frac{n_z^2 \pi^2}{a^2} \right) + V_0 \right] \psi_{n_x n_y n_z}(x, y, z) = E_{\text{ges}} \cdot \psi_{n_x n_y n_z}(x, y, z). \quad (12.13)$$

Damit die Gleichung erfüllt ist, muss gelten:

$$E_{\text{ges}} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) + V_0 \quad (n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, \dots). \quad (12.14)$$

Damit haben wir die Wellenfunktion und die möglichen Energien für den dreidimensionalen Potentialtopf bestimmt. Diskutieren wir nun die Bedeutung der Ergebnisse.

Der hervorstechendste Unterschied zum eindimensionalen Fall ist, dass die Wellenfunktionen und die Energieeigenwerte von drei **Quantenzahlen** n_x , n_y , n_z gekennzeichnet werden statt von einer einzigen. Die drei Quantenzahlen können unabhängig voneinander alle Werte der natürlichen Zahlen annehmen. Es gibt dadurch eine große Anzahl von möglichen Kombinationen. Wie beim eindimensionalen Potentialtopf ist die Energie quantisiert.

In Abbildung (12.6) sind die möglichen Energiewerte, die den verschiedenen Quantenzahlen n_x , n_y , n_z entsprechen, aufgetragen. Man nennt ein solches Diagramm ein Termschema. Man sieht, dass ein einfaches Modell wie der dreidimensionale Potentialtopf schon ein relativ komplexes Schema von Energieniveaus liefert. Jedem Übergang zwischen zwei Energieniveaus entspricht gemäß der Gleichung $hf = E_n - E_m$ eine Linie im Linienspektrum. Einige mögliche Übergänge sind in Abbildung (12.6) eingetragen.

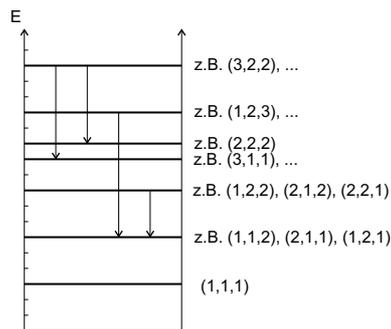


Abbildung 12.6: Termschema des dreidimensionalen Potentialtopfs

Der stationäre Zustand mit der niedrigsten Energie (also der Grundzustand) ist durch die Quantenzahlkombination $n_x = n_y = n_z = 1$ gegeben. Die Wahrscheinlichkeitsdichte $|\psi_{111}(x, y, z)|^2$ ist in Abbildung (12.7 (a)) dargestellt. Sie hat im Zentrum des Potentialtopfs einen Bauch, der einer maximalen Aufenthaltswahrscheinlichkeit entspricht.

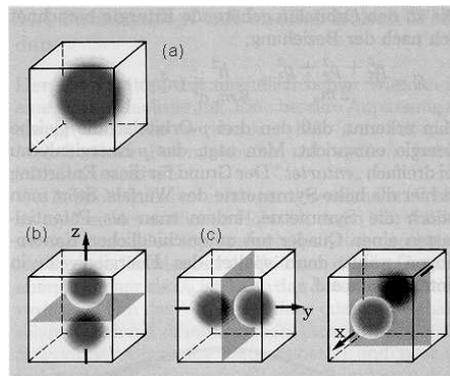


Abbildung 12.7: Wahrscheinlichkeitsdichten beim dreidimensionalen Potentialtopf

Für die Quantenzahlkombinationen

$$\begin{aligned}n_x = 2, & \quad n_y = n_z = 1 \\n_y = 2, & \quad n_x = n_z = 1 \\n_z = 2, & \quad n_x = n_y = 1\end{aligned}$$

ergeben sich die in Abbildung (12.7 (b) – (d)) dargestellten Wahrscheinlichkeitsdichten. Alle drei Zustände besitzen die gleiche Energie. Auffällig sind die Ebenen mit $|\psi|^2 = 0$, für die die Wahrscheinlichkeit, ein Elektron zu finden, Null wird. Man bezeichnet sie als Knotenflächen.

Die Abbildungen geben einen Eindruck von den Wahrscheinlichkeitsverteilungen, die sich für verschiedene Werte der Quantenzahlen einstellen. Sie entsprechen den aus der Chemie bekannten **Orbitalen**. Damit meint man die Raumbereiche, in denen die Wahrscheinlichkeit, ein Elektron zu finden, besonders hoch ist (z. B. die Regionen, in denen man das Elektron mit neunzigprozentiger Wahrscheinlichkeit findet).