

Der dynamische Eigenschaftsbegriff in der Quantenmechanik: Anwendung beim Wasserstoff-Atom¹

Rainer Müller, Roland Berger und Hartmut Wiesner

1 Einleitung

Der dynamische Eigenschaftsbegriff ist einer der Züge, der die Quantenmechanik am deutlichsten von der klassischen Physik unterscheidet. In einem vorangegangenen Beitrag [1] wurde bereits ausführlich dargestellt, daß es für Quantenobjekte die Regel ist, daß sie klassisch wohldefinierte Eigenschaften (wie Ort, Impuls, Energie) *nicht* besitzen. In [1] wurde das am Beispiel des Doppelspalts erläutert, wo man den Elektronen, die das Interferenzmuster bilden, in der Spaltebene die Eigenschaft „Ort“ nicht zuordnen kann.

In einem weiteren Aufsatz [2] wurde der Eigenschaftsbegriff der Quantenphysik am Beispiel des Potentialtopfs erläutert. Hier zeigte sich, daß die meisten in der Schule verbreiteten „Ableitungen“ der Potentialtopf-Zustände quantenmechanisch nicht haltbar sind und zu unerwünschten klassischen Vorstellungen führen. Nach der heuristischen Veranschaulichung sind es nur bestimmte (de-Broglie-) Wellenlängen, die in den Potentialtopf „hineinpassen“. Wegen der de-Broglie-Beziehung $p = h/\lambda$ ist es dann sehr suggestiv zu argumentieren, daß nur bestimmte Impulswerte im Potentialtopf gemessen werden. So suggestiv diese Vorstellung ist: Die quantitative Analyse in [2] zeigt, daß sie nicht mit den quantenmechanischen Ergebnissen vereinbar ist. Man findet nämlich ein kontinuierliches Spektrum von Impulswerten. Elektronen in einem Potentialtopf-Zustand besitzen daher nicht die Eigenschaft „Impuls“.

In diesem Beitrag soll nun eines der wichtigsten Anwendungsbeispiele der Quantenmechanik untersucht werden: das Wasserstoffatom. Es ist eines der in der Schule behandelten Standardbeispiele und wird häufig als Prototyp eines quantenmechanischen Systems angesehen. Meistens beschränkt sich die Behandlung des H-Atoms in der Schule auf die heuristische Ermittlung der Eigenwerte der Gesamtenergie sowie die Diskussion der Aufenthaltswahrscheinlichkeiten des Elektrons in den verschiedenen stationären Zuständen. Doch auch in diesem einfachen und vermeintlich wohlverstandenen System findet man noch manche quantenmechanische Subtilität.

Um dies zu zeigen, betrachten wir den Grundzustand des Wasserstoffatoms und diskutieren die Verteilungen von Impuls, kinetischer Energie und potentieller Energie. Dabei zeigt sich, daß man Elektronen in diesem Zustand, der ja eine feste Gesamtenergie besitzt, keineswegs die Eigenschaften „kinetische Energie“ oder „potentielle Energie“ einzeln zuschreiben kann (auch nicht zu einem bestimmten Zeitpunkt). Läßt man sich von klassischen Vorstellungen leiten und tut dies dennoch, verwickelt man sich schnell in begriffliche Widersprüche (z. B. wird sich unten zeigen, daß man dann negative kinetische Energien zulassen müßte). Das Ziel des vorliegenden Aufsatzes ist es, auf diese Gefahren hinzuweisen, damit die geschilderten Probleme im Unterricht vermieden werden können.

¹Physik in der Schule **36**, 130 (1998)

2 Heuristische Vorüberlegung

Der Grundzustand des Wasserstoffatom ist als Lösung der Schrödingergleichung ein Eigenzustand der Gesamtenergie. Das bedeutet, daß bei jeder Messung der Gesamtenergie des Elektrons der gleiche Wert von -13.6 eV gefunden wird. Die Meßwerte streuen nicht; das System besitzt die Eigenschaft „Gesamtenergie“.

Nichts dergleichen gilt dagegen, wenn man die potentielle oder die kinetische Energie des Elektrons einzeln betrachtet. Wie die unten wiedergegebene Rechnung zeigt, besitzen beide ein kontinuierliches Spektrum von Werten, das sich von 0 bis ∞ (bei der kinetischen Energie) bzw. von $-\infty$ bis 0 (potentielle Energie) erstreckt. Das Elektron besitzt weder die Eigenschaft „kinetische Energie“ noch die Eigenschaft „potentielle Energie“. Insbesondere läßt sich die Gesamtenergie nicht in kinetische und potentielle Energie aufteilen. Es stellt sich die Frage: Wie kann man sich diesen Sachverhalt, der z. B. den halbklassischen Vorstellungen des Bohrschen Atommodells widerspricht, plausibel machen?

Formal ist dafür verantwortlich, daß die Aufspaltung der Gesamtenergie in kinetische und potentielle Energie

$$\hat{H} = \hat{E}_{\text{kin}} + \hat{V} \quad (1)$$

keine Gleichung zwischen Zahlen ist, sondern nur für die entsprechenden Operatoren gilt. In [1] und [2] wurde schon deutlich gemacht, daß zwei Größen nur dann gleichzeitig Eigenschaft von Quantenobjekten sein können, wenn die zugehörigen Operatoren vertauschen. Für die Operatoren von potentieller und kinetischer Energie gilt das aber nicht, da sie Funktionen des Orts- (\hat{V}) bzw. Impulsoperators (\hat{E}_{kin}) sind, die nicht miteinander vertauschen. Ebenso wenig vertauscht einer dieser beiden Operatoren mit \hat{H} , dem Operator der Gesamtenergie. Es ist daher nicht möglich, daß ein Quantensystem gleichzeitig zwei oder mehr der Eigenschaften „kinetische Energie“, „potentielle Energie“ und „Gesamtenergie“ besitzt.

Aus (1) folgt zwar, daß für die Mittelwerte eine Gleichung der Form gilt:

$$\langle \hat{H} \rangle = \langle \hat{E}_{\text{kin}} \rangle + \langle \hat{V} \rangle. \quad (2)$$

Was diese Gleichung bedeutet, muß man sich jedoch erst klarmachen: Man mißt an drei verschiedenen Ensembles von Wasserstoffatomen im Grundzustand jeweils eine der Größen Gesamtenergie, kinetische Energie, potentiellen Energie. Aus den so erhaltenen drei statistischen Verteilungen bildet man die Mittelwerte. Erst für sie gilt die Gleichung (2).

Was sich dagegen auf der Ebene der Einzelmessungen ergibt, ist verblüffend: Die Messungen der kinetischen bzw. der potentiellen Energie ergeben ein ganzes Spektrum von Meßwerten, die um den Mittelwert streuen (s. unten), wohingegen die Messung der Gesamtenergie immer nur einen einzigen Meßwert (nämlich -13.6 eV) liefert (wenn man von Meßungenauigkeiten absieht). Die Verteilung der Meßwerte der Gesamtenergie besteht also nur aus einer einzigen Linie; die Mittelwertbildung ist überflüssig.

Daß kinetische und potentielle Energie nicht gleichzeitig Eigenschaften eines Quantenobjekts sein können, kann man schon heuristisch einsehen: Würde man die Gesamtenergie unzulässigerweise in kinetische und potentielle Energie aufspalten, so könnte man aus der Gleichung $E_{\text{ges}} = p^2/(2m) + V(r)$ den Impuls zu jedem Ort r ermitteln: $p = \sqrt{2m(E - V(r))}$. Dies aber stünde im Widerspruch zur Heisenbergschen Unbestimmtheitsrelation.

3 Impuls und kinetische Energie im Grundzustand des H-Atoms

Um das Spektrum der kinetischen Energie quantitativ zu berechnen, gehen wir, wie in [2] beim Potentialtopf, den Weg über das Impulsspektrum. Zur Bestimmung der Wahrscheinlichkeit, einen bestimmten Impulswert \vec{p} zu messen, müssen wir das Skalarprodukt

$$b(\vec{p}) = \langle \phi_{\vec{p}} | \psi \rangle \equiv \int d^3x \phi_{\vec{p}}^*(\vec{x}) \psi(\vec{x}) \quad (3)$$

berechnen (vgl. z. B. [1, 2]). Dabei ist ψ die Wellenfunktion des betrachteten Quantensystems und $\phi_{\vec{p}}$ die Eigenfunktionen des Impulses, die durch die ebenen Wellen

$$\phi_{\vec{p}}(\vec{x}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{-\frac{i}{\hbar}\vec{p}\vec{x}} \quad (4)$$

gegeben sind. Die gesuchte Wahrscheinlichkeit, ein Elektron im Impulsbereich d^3p um \vec{p} herum zu finden, beträgt $|b(\vec{p})|^2 d^3p$.

Wir beschränken uns auf den Grundzustand des H-Atoms, mit der Wellenfunktion

$$\psi_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} e^{-r/a}. \quad (5)$$

Dabei ist a der Bohrsche Radius: $a = 4\pi\hbar^2\epsilon_0/(me^2)$. Gesucht ist das Betragsquadrat der Größe (3). Durch Einsetzen erhält man

$$b(\vec{p}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \sqrt{\frac{2}{\pi a^3}} \int d^3x e^{-\frac{i}{\hbar}\vec{p}\vec{x}} e^{-r/a}. \quad (6)$$

Mathematisch stellt dies eine Fouriertransformation der Wellenfunktion dar. Das Integral kann gelöst werden (s. z. B. [4], S. 124), und für die Wahrscheinlichkeit, einen Impuls im Intervall d^3p um \vec{p} zu finden, ergibt sich:

$$w(\vec{p})d^3p = |a(\vec{p})|^2 = \frac{1}{\pi^2} \left(\frac{2}{\hbar a}\right)^3 \frac{a^{-2} d^3p}{\left(a^{-2} + \left(\frac{|\vec{p}|}{\hbar}\right)^2\right)^4}. \quad (7)$$

Interessanter ist es jedoch die Verteilung der Impulsbeträge $p = |\vec{p}|$ zu ermitteln. Dazu muß man (7) über die Winkelvariablen θ und φ integrieren. Man erhält:

$$w(p)dp = \frac{4}{\pi} \left(\frac{2}{\hbar a}\right)^3 a^{-2} \frac{p^2 d|\vec{p}|}{\left(a^{-2} + \left(\frac{p}{\hbar}\right)^2\right)^4}. \quad (8)$$

Das Ergebnis ist in Abb. 1 gezeigt, wo der Impuls in Einheiten von \hbar/a aufgetragen ist.

Man kann diese quantenmechanische Impulsverteilung mit derjenigen vergleichen, die man aus dem Bohrschen Atommodell erhält. Dort läuft das Elektron auf einer Kreisbahn um, wobei sich die Richtung des Impulsvektors zwar ständig ändert, aber sein Betrag konstant bleibt. Im Bohrschen Atommodell findet man deshalb nur einen einzigen Wert des Impulsbetrags. Wie die Rechnung in Kasten 1 zeigt, befindet diese sich bei dem Wert $p = \hbar/a$. Die in Abb. 1 gezeigte quantenmechanische Verteilung nimmt ihr Maximum dagegen bei einem anderen Wert an, nämlich bei $p = \hbar/(\sqrt{3}a)$, wie man durch Differenzieren von Gleichung (8) bestätigen kann.

Zur Ermittlung des Spektrums der kinetischen Energie machen wir uns zunutze, daß der Operatoren \hat{E}_{kin} eine Funktion von \hat{p} ist: $f(\hat{p}) \equiv \hat{p}^2/(2m)$, weshalb die beiden Operatoren

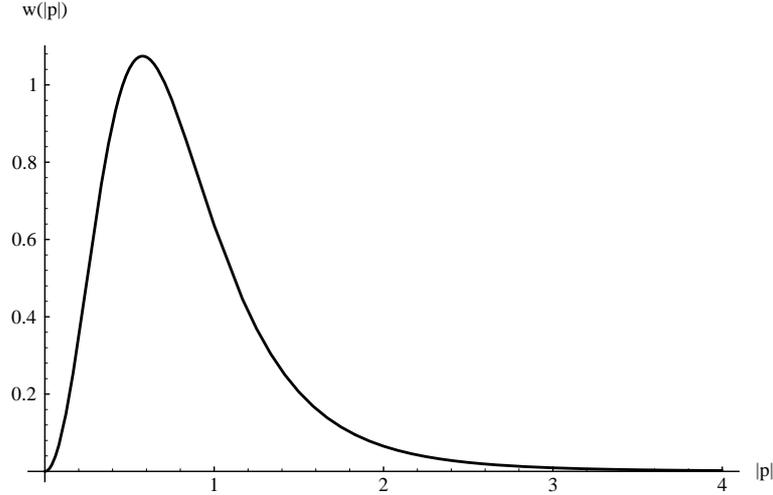


Abbildung 1: Verteilung der Impulsbeträge im Grundzustand des Wasserstoffatoms. Der Impuls ist in Einheiten von \hbar/a gegen die Wahrscheinlichkeitsdichte aufgetragen.

vertauschbar sind. In einem solchen Fall bleiben alle Beziehungen aus der klassischen Physik zwischen den beiden Größen bestehen. Insbesondere kann man die in der klassischen Statistik gültige Transformationsformel zwischen den beiden Wahrscheinlichkeitsverteilungen $w(p)$ und $w(E_{\text{kin}})$ benutzen.

$$w(E_{\text{kin}}) = w\left(p = f^{-1}(E_{\text{kin}})\right) \left| \frac{dp}{dE_{\text{kin}}} \right|, \quad (9)$$

wobei f^{-1} die Umkehrfunktion von f ist. Wertet man entsprechend die Impulsverteilung (8) an der Stelle $p = \sqrt{2mE_{\text{kin}}}$ aus und setzt $dp/dE_{\text{kin}} = \sqrt{m/(2E_{\text{kin}})}$ ein, so ergibt sich das Spektrum der kinetischen Energie zu:

$$w(E_{\text{kin}})dE_{\text{kin}} = \frac{64E_{\text{kin}}^{\frac{1}{2}}m^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{2}\hbar^3\pi} \frac{a^{-5}dE_{\text{kin}}}{\left(a^{-2} + 2mE_{\text{kin}}/\hbar^2\right)^4}. \quad (10)$$

Der Verlauf der Wahrscheinlichkeitsverteilung ist in Abb. 2 gezeigt (die kinetische Energie ist in Einheiten von $\hbar^2/(ma^2)$ aufgetragen). An ihr kann man die Behauptung bestätigen, daß dem Elektron im Grundzustand des Wasserstoffatoms die Eigenschaft „kinetische Energie“ nicht zugeschrieben werden kann. Für eine Messung der kinetischen Energie an einem Ensemble von Wasserstoffatomen gibt die Kurve 2 die Statistik der Meßwerte wieder (für eine hinreichend große Zahl von Messungen). Wie schon beim Impulsspektrum stimmt das Maximum der Verteilung nicht mit dem Bohrschen Wert $\frac{1}{2}\hbar^2/(ma^2)$ überein.

Man kann das Spektrum der kinetischen Energie auch ohne Umweg über das Impulsspektrum direkt aus dem quantenmechanischen Formalismus ermitteln. Dazu berechnet man analog zu Gleichung (3) das Skalarprodukt aus Grundzustandswellenfunktion und Eigenfunktion der kinetischen Energie und bildet anschließend das Betragsquadrat des so gewonnenen Ausdrucks. Verglichen mit der Berechnung über das Impulsspektrum ist diese Methode erheblich komplizierter, weil die Eigenfunktionen der kinetischen Energie keine einfache Gestalt besitzen: Sie sind proportional zu $j_l(kr)Y_{lm}(\theta, \varphi)$, wobei j_l sphärische Besselfunktionen und Y_{lm} Kugelflächenfunktionen sind. Trotzdem kann man die Berechnung durchführen und erhält das gleiche Ergebnis wie (10). Für die Details der Rechnung verweisen wir auf [3].

Kasten 1: Impulsbetrag im Bohrschen Atommodell

Um den (zeitlich konstanten) Impulsbetrag des Elektrons im Grundzustand des Bohrschen Atommodells zu bestimmen, verfährt man wie in der klassischen Mechanik. Die Coulomb-Kraft muß die Rolle der Zentripetalkraft übernehmen:

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}.$$

Die Gesamtenergie wird somit

$$E_{\text{ges}} \equiv \frac{1}{2}mv^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} = -\frac{1}{2}mv^2.$$

Sie ist also gleich dem Negativen der kinetischen Energie (was man auch aus dem Virialsatz hätte ermitteln können). Es gilt also

$$p = \sqrt{-2mE_{\text{ges}}}.$$

Setzt man in diese (vollständig aus der klassischen Mechanik gewonnene) Gleichung den Wert der Grundzustandsenergie des Wasserstoffatoms ein:

$$E_{\text{ges}} = -\frac{me^4}{8(2\pi)^2\hbar^2\epsilon_0^2}$$

und benutzt die Definition des Bohrschen Radius' $a = 4\pi\hbar^2\epsilon_0/(me^2)$, ergibt sich

$$p = \frac{\hbar}{a}.$$

4 Verteilung der potentiellen Energie

Wenden wir uns nun der potentiellen Energie E_{pot} zu. Das Elektron im Wasserstoff-Atom wird vom elektrostatischen Coulomb-Potential an den Atomkern gebunden. Der Operator der potentiellen Energie ist:

$$\hat{E}_{\text{pot}} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{\hat{r}}. \quad (11)$$

Er ist eine Funktion des Ortsbetrag-Operators \hat{r} . Wir müssen deshalb unsere Strategie zur Berechnung des Spektrums ändern. Der Operator der potentiellen Energie ist nicht mit dem Impulsoperator vertauschbar. Wir können sein Spektrum daher nicht mehr aus dem Impulsspektrum ableiten. Stattdessen ist es zweckmäßig, vom Ortsoperator bzw. der Wahrscheinlichkeitsverteilung der Orte im Grundzustand des Wasserstoffatoms auszugehen. Letztere ist bekanntlich durch das Betragsquadrat der Wellenfunktion gegeben:

$$w(\vec{x})d^3x = |\psi_{100}(\vec{x})|^2 d^3x. \quad (12)$$

Die Wellenfunktion (5) hängt nur von $r = |\vec{x}|$ ab, und so können wir leicht die Wahrscheinlichkeit berechnen, das Elektron in einem bestimmten Kernabstand r zu finden, indem wir (12) in Kugelkoordinaten über die Winkel θ und φ integrieren:

$$w(r)dr = 4a^3 r^2 e^{-2r/a}. \quad (13)$$

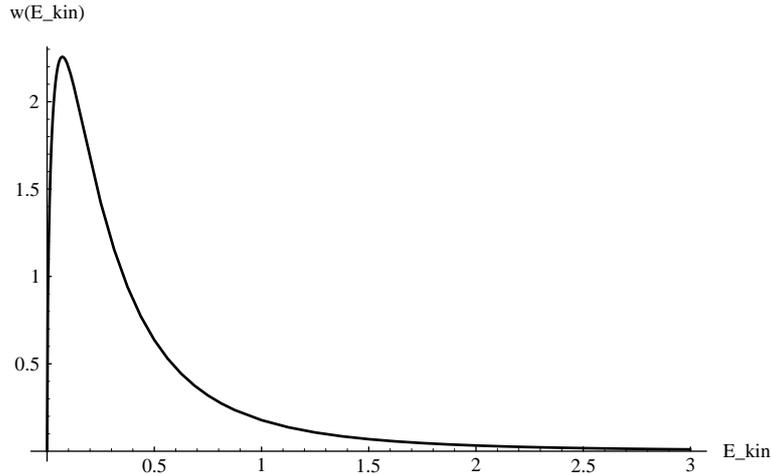


Abbildung 2: Verteilung der kinetischen Energie im Grundzustand des Wasserstoffatoms (in Einheiten von $\hbar^2/(ma^2)$).

(Diese Formel und ihre Verallgemeinerung auf die angeregten Zustände liegt den bekannten Orbitaldarstellungen in der Atomphysik zugrunde).

Die Verteilung der potentiellen Energie läßt sich nun aus der Ortsverteilung mit Hilfe der Transformationsformel (9)) für die Größen r und E_{pot} bestimmen. Die Rechnung ist einfach und es ergibt sich:

$$w(E_{\text{pot}})dE_{\text{pot}} = 4 \left(\frac{\hbar^2}{ma^2} \right)^3 E_{\text{pot}}^{-4} \exp \left(\frac{2\hbar^2}{ma^2} E_{\text{pot}}^{-1} \right) dE_{\text{pot}}. \quad (14)$$

Da r keine negativen Werte annimmt, erstreckt sich das Spektrum der potentiellen Energie von $-\infty$ bis 0. Die Wahrscheinlichkeitsverteilung ist in Abb. 3 dargestellt. Das Maximum der Wahrscheinlichkeit findet man bei

$$E_{\text{pot}} = -\frac{1}{2} \cdot \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a},$$

während das Bohrsche Atommodell als einzigen erlaubten Wert genau das Doppelte ergibt (nämlich die Coulomb-Energie am Bohrschen Radius a).

Natürlich kann man die Wahrscheinlichkeitsverteilung auch direkt über die Eigenfunktionen des Coulomb-Operators ausrechnen. Wir verweisen dazu auf die ausführliche Diskussion auf unserer WWW-Seite [3].

Die vorangegangenen Überlegungen haben gezeigt, daß ein Elektron im Grundzustand des Wasserstoffatoms die Eigenschaften „kinetische Energie“ und „potentielle Energie“ nicht besitzt, während man ihm die Eigenschaft „Gesamtenergie“ zuschreiben kann. Daß dies nicht nur leere Redewendungen sind, zeigt das folgende Beispiel, das wir abschließend diskutieren wollen. Wir betrachten eine Reihe von Messungen der potentiellen Energie. Ist das Ensemble, an dem wir die Messungen durchführen, groß genug, wird sich als Ergebnis näherungsweise die in Abb. 3 gezeigte statistische Verteilung für E_{pot} ergeben. Man kann aber an der Verteilung ablesen, daß das Spektrum der gefundenen Werte auch Meßwerte einschließt, bei denen die potentielle Energie *größer* als die Gesamtenergie

$$E_{\text{ges}} = -\frac{1}{2} \frac{\hbar^2}{ma^2}$$

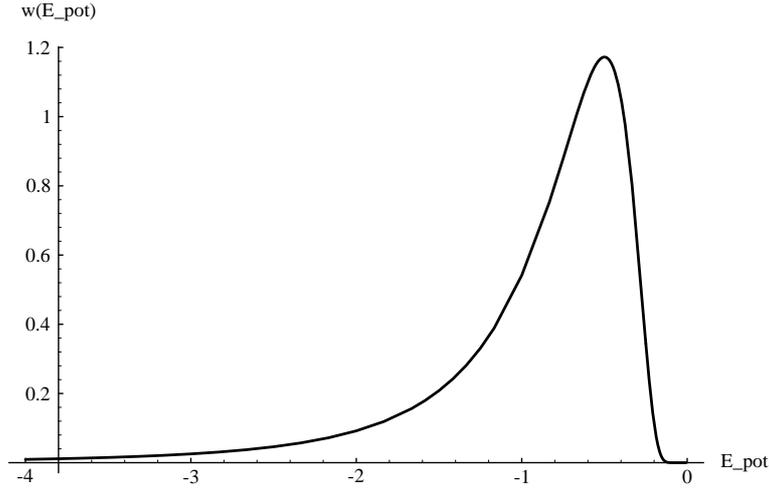


Abbildung 3: Verteilung der potentiellen Energie im Grundzustand des Wasserstoffatoms (in Einheiten von $\hbar^2/(ma^2)$).

ist. In der Grafik sind das alle Energien, die rechts von $-\frac{1}{2}$, also auf der rechten Seite des Maximums liegen. Alternativ könnte man auch Ortsmessungen durchführen, und die relative Zahl der Meßwerte bestimmen, die außerhalb des „klassisch erlaubten Bereichs“, liegen (s. Abb. 4).

In der klassischen Physik ist es nicht möglich, daß ein Elektron eine potentielle Energie besitzt, die größer als seine Gesamtenergie ist. Denn dies würde eine *negative* kinetische Energie bedeuten, was einer imaginären Geschwindigkeit entspräche. Wie Abb. 3 zeigt, sind Meßwerte mit $E_{\text{pot}} > E_{\text{ges}}$ in der Quantenmechanik nichts Ungewöhnliches. Trotzdem kommen negative kinetische Energien nicht vor (Abb. 2). Dies scheint auf den ersten Blick unvereinbar.

Hier zeigt sich, wie wichtig der oben diskutierte Eigenschaftsbegriff in der Quantenmechanik ist. Die Tatsache, daß einem Quantenobjekt nicht gleichzeitig alle seine dynamischen Eigenschaften zugeschrieben werden können, erlaubt es uns zu verstehen, daß man die Gesamtenergie nicht einfach in eine kinetische und eine potentielle Energie aufspalten kann. Das heißt, daß der naive Schluß auf negative kinetische Energien bei Meßwerten $E_{\text{pot}} > E_{\text{ges}}$ quantenmechanisch nicht gerechtfertigt ist: Das Elektron besitzt einfach nicht die Eigenschaft „kinetische Energie“.

Um eine Vorstellung über die relative Anzahl dieser „nichtklassischen“ Meßwerte zu gewinnen, integrieren wir die Wahrscheinlichkeitsverteilung (14) über alle Werte $E_{\text{pot}} > E_{\text{ges}}$.

$$\begin{aligned}
 P_{>} &= \int_{E_{\text{ges}}}^0 w(E_{\text{pot}}) dE_{\text{pot}} \\
 &= 4 \left(\frac{\hbar^2}{ma^2} \right)^3 \int_{E_{\text{ges}}}^0 dE_{\text{pot}} E_{\text{pot}}^{-4} \exp\left(\frac{2\hbar^2}{ma^2} E_{\text{pot}}^{-1} \right) \\
 &= -\frac{1}{2} \left[e^x (x^2 - 2x + 2) \right]_{x=2\hbar^2/(ma^2 E_{\text{ges}})}^{\infty} \\
 &= 23,8\%
 \end{aligned} \tag{15}$$

Hierbei wurde die Substitution $x = 2\hbar^2/(ma^2 E_{\text{pot}})$ benutzt. Man sieht, daß der Bruchteil der Elektronen „nichtklassischen Bereich“ fast ein Viertel beträgt. Das gleiche Ergebnis erhält man, wenn man die Ortsverteilung (13) über alle Orte mit $r > 2a$ integriert, für die die klassisch berechnete potentielle Energie die Gesamtenergie übersteigt.

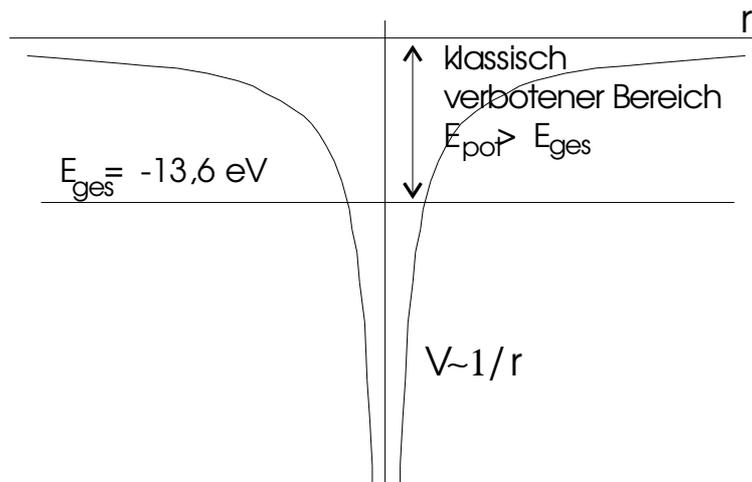


Abbildung 4: Im Wasserstoffatom findet man in einem beträchtlichen Anteil der Fälle das Elektron im „klassisch verbotenen Bereich“ $E_{\text{pot}} > E_{\text{ges}}$.

Literatur

- [1] R. Müller, R. Berger, H. Wiesner, *Didaktische Aspekte des quantenmechanischen Zustandsbegriffs*, Physik in der Schule **36**, 54 (1998).
- [2] R. Berger, R. Müller, H. Wiesner, *Der Potentialtopf als Illustration des quantenmechanischen Eigenschaftsbegriffs*, Physik in der Schule **36**, 84 (1998).
- [3] Homepage des Lehrstuhls für Didaktik für Physik an der Universität Muenchen: <http://www.physik.uni-muenchen.de/sektion/didaktik>
- [4] L. D. Landau, E. M. Lifschitz, *Lehrbuch der Theoretischen Physik Bd. III: Quantenmechanik*, Akademie-Verlag, Berlin 1988.

Adressen der Autoren

Lehrstuhl für Didaktik der Physik,
Sektion Physik der Universität München, Schellingstr. 4, 80799 München.