

9. Bewegung im Zentralfeld

Motivation: Wir werden im nächsten Kapitel sehen, dass das 2-Körper-Problem mit abstandsabhängiger Wechselwirkung auf die Bewegung im Zentralfeld reduziert werden kann, also z.B. mit dem H-Atom und den Atomspektren insgesamt zusammenhängt.

9.1 KM (nichtrelativistisch), vgl. entsprechende Kapitel des Skripts Mechanik.

Wähle ebene Polarkoordinaten (r, φ) mit Ursprung im Kraftzentrum. Die Erhaltungssätze

$$\text{EES: } \frac{m}{2}(\dot{r}^2 + r^2\dot{\varphi}^2) + U(r) = E \tag{9.1}$$

$$\text{DIES: } m r^2 \dot{\varphi} = L$$

reduzieren die 3D Bewegung auf eine 1D Bewegung

$$\frac{m}{2}\dot{r}^2 + U_{\text{eff}}(r) = E \quad \text{im effektiven Potenzial} \quad U_{\text{eff}}^{\text{KM}}(r) = U(r) + \frac{L^2}{2mr^2} \quad . \tag{9.2}$$

↑
Zentralfeldbarriere

Daraus ergeben sich die Bahnkurven $r(t)$ und $\varphi(t)$ bzw. (unter Verwendung von $d\varphi = \frac{L}{mr^2} dt$)

$$r(\varphi): \quad \varphi(r) = \varphi_0 + \int_{r_0}^r dr' \frac{L}{r'^2 \sqrt{2m[E - U_{\text{eff}}(r')]} \tag{9.3}$$

Klassisch sind Bewegungen für beliebige $E_{\text{min}} < E$ möglich. Zwischen $E_{\text{min}} < E < 0$ sind die Bahnkurven Ellipsen, für $E = 0$ Kreise und für $E > 0$ Hyperbeln.

9.2 QM (nichtrelativistisch und ohne Berücksichtigung des Spins)

WF und Energieniveaus sind aus der stationären SG (Ortsdarstellung)

$$\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle, \quad \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\mathbf{r}) \stackrel{(8.17)}{=} -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + U(\mathbf{r}) + \frac{\hat{\underline{L}}^2}{2mr^2}. \quad (9.4)$$

mit der potenziellen Energie $U(\mathbf{r})$ zu bestimmen.

Die Operatoren $\hat{H}, \hat{\underline{L}}^2$ und \hat{L}_z haben gemeinsame EF \rightarrow VONS, denn

$$\left[\hat{H}, \hat{\underline{L}}^2 \right] = \frac{1}{2mr^2} \left[\hat{\underline{L}}^2, \hat{\underline{L}}^2 \right] = 0, \quad \left[\hat{H}, \hat{L}_z \right] = \frac{1}{2mr^2} \left[\hat{\underline{L}}^2, \hat{L}_z \right] = 0,$$

da $\hat{\underline{L}}^2$ und \hat{L}_z nicht auf Funktionen von $r, \frac{\partial}{\partial r}$ wirken. Zu lösen sind allgemein

$$\hat{H}|n \ell m s\rangle = E|n \ell m s\rangle, \quad \hat{\underline{L}}^2|n \ell m s\rangle = \hbar^2 \ell(\ell+1)|n \ell m s\rangle, \quad \hat{L}_z|n \ell m s\rangle = \hbar m|n \ell m s\rangle. \quad (9.5)$$

Wegen $m = -\ell, -\ell+1, \dots, \ell-1, \ell$ sind die Energieniveaus bei qm Bewegung in allen Zentralfeldern $2\ell+1$ -fach bzgl. der Magnetquantenzahl entartet.

- Reduktion auf 1D Bewegung in $U_{\text{eff}}^{\text{QM}}(r)$

In Ortsdarstellung ist

$$\hat{H}\psi_{n\ell m}(r, \vartheta, \varphi) = E\psi_{n\ell m}(r, \vartheta, \varphi) \quad (9.6)$$

zu lösen. Mit dem Ansatz

$$\psi_{n\ell m}(r, \vartheta, \varphi) = R_{n\ell}(r) Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi) \quad (9.7)$$

werden Radial- und Winkelanteil der WF separiert.

Mit (9.4) und (9.7) folgt nach Multiplikation mit $\frac{r^2}{R_{n\ell} Y_{\ell m}}$

$$-\underbrace{\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{R_{n\ell}(r)} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR_{n\ell}}{dr} \right)}_{\text{unabhängig von } \vartheta \text{ und } \varphi \rightarrow -\lambda = \text{const}} + r^2 U(r) - r^2 E + \underbrace{\frac{1}{2m} \frac{1}{Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi)} \hat{L}^2 Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi)}_{\text{unabhängig von } r \rightarrow \lambda = \text{const}} = 0.$$

Daraus ergeben sich Gleichungen für den Radialanteil

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR_{n\ell}}{dr} \right) + \left[U(r) + \frac{\lambda}{r^2} \right] R_{n\ell} = E R_{n\ell} \quad (\text{H1})$$

und den Winkelanteil der Wellenfunktion

$$\hat{L}^2 Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi) = 2m\lambda Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi).$$

Letztere ist das EWP für den Operator \hat{L}^2 (in Ortsdarstellung). Die Eigenwerte kennen wir bereits, d.h., $2m\lambda = \hbar^2 \ell(\ell+1)$, also ist

$$\lambda = \frac{\hbar^2}{2m} \ell(\ell+1). \quad (\text{H2})$$

Die Ortsdarstellung der Eigenfunktionen des Operators \hat{L}^2 haben wir bereits in Kap. (8.4) berechnet. Es sind die Kugelflächenfunktionen

$$Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi) = \underbrace{\sqrt{\frac{2\ell+1}{4\pi}} \sqrt{\frac{(\ell-|m|)!}{(\ell+|m|)!}}}_{\text{Normierung entsprechend (8.18)}} \underbrace{P_{\ell}^m(\cos \vartheta)}_{\vartheta\text{-Anteil}} \underbrace{\exp(im\varphi)}_{\varphi\text{-Anteil}}$$

mit $\ell = 0, 1, 2, \dots$ und $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \ell$, vgl. (8.21).

Zwischenfazit: Für alle zentralsymmetrischen Potentiale $U(r)$ stellen die Kugelflächenfunktionen $Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi)$ den Winkelanteil der WF.

Von der expliziten Form des Potentials hängt lediglich der Radialanteil $R_{n\ell}(r)$ ab.

Durch die Substitution $\chi(r) := r R(r)$ (wir unterdrücken für einen Moment die Indices n, ℓ) also

$$R(r) = \frac{1}{r} \chi(r), \quad \frac{dR}{dr} = -\frac{1}{r^2} + \frac{1}{r} \frac{d\chi}{dr}, \quad \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) = \frac{d}{dr} \left(-\chi + r \frac{d\chi}{dr} \right) = -\frac{d\chi}{dr} + \frac{d\chi}{dr} + r \frac{d^2\chi}{dr^2} = r \frac{d^2\chi}{dr^2}$$

lässt sich die "Radialgleichung" (H1) weiter vereinfachen. Unter Verwendung von (H2) ergibt sich

$$\underline{-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\chi_{n\ell}}{dr^2} + \left[U(r) + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2mr^2} \right] \chi_{n\ell}(r) = E \chi_{n\ell}(r), \quad \underline{\chi_{n\ell}(r) = r R_{n\ell}(r)}, \quad \underline{\chi(r=0) = 0}. \quad (9.8)}$$

Das ist die stationäre SG für eine eindimensionale Bewegung im effektiven Potenzial

$$\underline{U_{\text{eff}}^{\text{QM}}(r) = U(r) + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2mr^2}}. \quad (9.9)$$

Mit (9.8) ist die Reduktion der 3D Bewegung im Zentralfeld $U(r)$ auf eine 1D Bewegung in einem effektiven Potenzial in Analogie zur KM abgeschlossen.

Formal ist der einzige Unterschied zur KM, dass in der Fliehkraftbarriere des effektiven Potenzials der radialen SG das Quadrat des Drehimpulses \underline{L}^2 durch die Eigenwerte des Operators $\hat{\underline{L}}^2$ zu ersetzen ist.

Die zusätzliche Randbedingung $\chi(r=0) = 0$ verhindert, dass $R(r)$ (und damit die WF) an der Stelle Null divergiert.

Anschaulich ist die Funktion $\chi_{n\ell}(r)$ als Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte in einer Kugelschale zu interpretieren:

$$|\chi_{n\ell}(r)|^2 dr = |R_{n\ell}(r)|^2 r^2 dr \underbrace{\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\vartheta \sin \vartheta}_{=1 \rightarrow \text{Mittelung über alle Richtungen}} |Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi)|^2$$

ist die Wahrscheinlichkeit, das quantenmechanische Teilchen im Abstand $r \in (r, r+dr)$ vom Kraftzentrum anzutreffen.

Einschub: Darstellungsunabhängige Abspaltung der Radialbewegung und Reduktion auf 1D-Fall

KM: $\underline{p} = p_r \underline{e}_r + \underline{p}_\perp$ mit $p_r = \frac{\underline{p} \cdot \underline{r}}{r}$.

Unter Berücksichtigung von $L = |\underline{r} \times \underline{p}| = r p_\perp$ folgt sofort $\underline{p}^2 = p_r^2 + \frac{L^2}{r^2}$ (A)

QM: Wir können den Radialimpuls $p_r = \frac{\underline{p} \cdot \underline{r}}{r}$ nicht einfach auf der Basis des

Korrespondenzprinzips durch den Operator $\hat{p}_r = \frac{\hat{\underline{p}} \cdot \hat{\underline{r}}}{\hat{r}}$ ersetzen. Dieser Operator wäre nicht einmal hermitesch, da $\hat{\underline{p}}$ und $\hat{\underline{r}}$ nicht kommutieren. Stattdessen ist die symmetrisierte Form

$$\hat{p}_r = \frac{1}{2} \left(\frac{\hat{\underline{r}} \cdot \hat{\underline{p}}}{\hat{r}} + \frac{\hat{\underline{p}} \cdot \hat{\underline{r}}}{\hat{r}} \right) \quad (B)$$

zu verwenden. Denkbar wäre jede Kombination $\hat{p}_r = \lambda \frac{\hat{\underline{r}} \cdot \hat{\underline{p}}}{\hat{r}} + (1-\lambda) \frac{\hat{\underline{p}} \cdot \hat{\underline{r}}}{\hat{r}}$; die Forderung

$\hat{p}_r = \hat{p}_r^\dagger$ und die kanonische Vertauschungsrelation $[\hat{p}_r, \hat{r}] = i\hbar$ führen aber auf $\lambda = 1/2$.

Auf der Basis von (B) erhalten wir die zu (A) äquivalente Operator-Identität $\underline{p}^2 = \hat{p}_r^2 + \frac{\hat{L}^2}{r^2}$

und damit die SG

$$\left[\frac{\hat{p}_r^2}{2m} + U(\hat{r}) + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2m\hat{r}^2} \right] |n \ell m s\rangle = E_n |n \ell m s\rangle .$$

In Ortsdarstellung ergibt sich wieder (9.8), denn

$$\hat{p}_r |n \ell m s\rangle \rightarrow \frac{1}{2} \left[\frac{\underline{r}}{r} (-i\hbar \underline{\nabla}) + (-i\hbar \underline{\nabla}) \frac{\underline{r}}{r} \right] \psi(\underline{r}) = -\frac{i\hbar}{2} \left[\frac{\underline{r} \underline{\nabla}}{r} + \frac{3}{r} - \frac{1}{r} + \frac{\underline{r} \underline{\nabla}}{r} \right] \psi(\underline{r}) = i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \right) \psi(\underline{r})$$

wegen $\underline{r} \underline{\nabla} = (r \underline{e}_r) \left(\underline{e}_r \frac{\partial}{\partial r} + \underline{e}_\vartheta \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \underline{e}_\varphi \frac{1}{r \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) = r \underline{e}_r \underline{e}_r \frac{\partial}{\partial r} = r \frac{\partial}{\partial r}$.

10. Wasserstoff-Atom (H-Atom)

(zunächst ohne Spin)

Die theoretische Deutung der umfangreichen experimentellen Daten zu den Atomspektren war einer der ersten wichtigen Erfolge der QM.

Beim H-Atom wechselwirken ein Elektron ($m_e, -e$) und ein Proton (m_p, e) über das abstandsabhängige Coulomb-Potenzial miteinander (äußere Felder werden vernachlässigt). Der qm Zustand des Systems wird (in Ortsdarstellung) durch die WF

$$\tilde{\Psi}(\underline{r}_e, \underline{r}_p, t) = \Psi(\underline{r}_e, \underline{r}_p) e^{-\frac{i}{\hbar} E t} \quad \text{beschrieben, wobei} \quad \int |\Psi(\underline{r}_e, \underline{r}_p)|^2 d^3 r_e d^3 r_p \quad (10.1)$$

die Wahrscheinlichkeit angibt, das e^- und das p in infinitesimalen Volumenelementen um die Ort \underline{r}_e bzw. \underline{r}_p zu finden \rightarrow 2-Körperproblem.

Wie in der KM, werden wir das 2-Körperproblem auf eine eindimensionale Bewegung im Zentralfeld zurückführen. Danach nutzen wir die Ergebnisse aus Kap. 9 und bestimmen die Bindungszustände im Fall des anziehenden Coulomb-Potenzials, indem wir Glg. (9.8) für

$$U(r) = -\frac{\alpha}{r}, \quad \alpha := \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \quad (10.2)$$

lösen. Die erhaltenen Ergebnisse entsprechen der nichtrelativistischen Behandlung des H-Atoms ohne Spin.

Aus $H(\underline{p}_e, \underline{p}_p, \underline{r}_e, \underline{r}_p) = \underline{p}_e^2 / 2m_e + \underline{p}_p^2 / 2m_p + U(|\underline{r}_p - \underline{r}_e|)$ ergibt sich mit der Korrespondenzregel die zu lösend stationäre SG

$$\hat{H} \Psi(\underline{r}_e, \underline{r}_p) = \tilde{E} \Psi(\underline{r}_e, \underline{r}_p) \quad , \quad \text{mit} \quad \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_p} \nabla_p^2 + U(|\underline{r}_p - \underline{r}_e|) . \quad (10.3)$$

10.1 Schwerpunkts- und Relativbewegung

Wie in der KM führen wir Schwerpunkts- und Relativkoordinaten \underline{R} bzw. \underline{r} ein:

$$\underline{R} := \frac{m_e \underline{r}_e + m_p \underline{r}_p}{M}, \quad \underline{r} := \underline{r}_p - \underline{r}_e \quad (10.4)$$

Im Fall des H-Atoms ist $m_e / m_p \sim 1/2000 \sim 5 \cdot 10^{-4}$; also ist die \rightarrow Gesamtmasse M in guter Näherung gleich der Protonenmasse und die \rightarrow reduzierte Masse μ stimmt in gleicher Näherung mit der Elektronenmasse überein

$$M := m_e + m_p = m_p \left(1 + \frac{m_e}{m_p} \right) \approx m_p, \quad \mu := \frac{m_e m_p}{m_e + m_p} = \frac{m_e}{\frac{m_e}{m_p} + 1} \approx m_e.$$

Aus (10.4) folgt $\nabla_e = \frac{m_e}{M} \nabla_{\underline{R}} - \nabla_{\underline{r}}$, $\nabla_p = \frac{m_p}{M} \nabla_{\underline{R}} + \nabla_{\underline{r}}$ und wegen $[\nabla_{\underline{R}}, \nabla_{\underline{r}}] = 0$

$$\begin{aligned} & -\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{m_e}{M} \nabla_{\underline{R}} - \nabla_{\underline{r}} \right)^2 - \frac{\hbar^2}{2m_p} \left(\frac{m_p}{M} \nabla_{\underline{R}} + \nabla_{\underline{r}} \right)^2 = \\ & = \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\underline{R}}^2 - \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_p} \right) \nabla_{\underline{r}}^2 + \frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{m_e}{M} \nabla_{\underline{R}} \nabla_{\underline{r}} \right) - \frac{\hbar^2}{2m_p} \left(\frac{m_p}{M} \nabla_{\underline{r}} \nabla_{\underline{R}} \right) \end{aligned}$$

Also hat die SG (10.3) bei Verwendung von Schwerpunkts- und Relativkoordinaten die Form

$$\hat{H} \Psi(\underline{R}, \underline{r}) = \tilde{E} \Psi(\underline{R}, \underline{r}), \quad \text{mit} \quad \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\underline{R}}^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\underline{r}}^2 + U(\underline{r}).$$

Mit dem Separationsansatz $\Psi(\underline{R}, \underline{r}) = \psi_{\underline{R}}(\underline{R}) \psi(\underline{r})$ folgt

$$\underbrace{\frac{-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\underline{R}}^2 \psi_{\underline{R}}(\underline{R})}{\psi_{\underline{R}}(\underline{R})}}_{\text{unabh. von } \underline{r} \rightarrow \text{setze gleich } E_R} + \underbrace{\frac{\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\underline{r}}^2 + U(\underline{r}) \right] \psi(\underline{r})}{\psi(\underline{r})}}_{\text{unabhängig von } \underline{R} \rightarrow \text{setze gleich } E} = \tilde{E} \quad \text{wobei} \quad \tilde{E} =: E_R + E.$$

Der erste Term führt auf die Gleichung $-\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_{\underline{R}}^2 \psi_{\underline{R}}(\underline{R}) = E_{\underline{R}} \psi_{\underline{R}}(\underline{R})$, aus der wir finden

$$\psi_{\underline{R}}(\underline{R}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{i\frac{\underline{P}\cdot\underline{R}}{\hbar}}, \text{ wobei } E_{\underline{R}} = \frac{\underline{P}^2}{2M} = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2M} \text{ und } \underline{P} = M\dot{\underline{R}} \quad (10.5)$$

finden. $\psi_{\underline{R}}(\underline{R})$ ist EF des Operators des Gesamtimpulses $\hat{\underline{P}}$ (der Schwerpunkt bewegt sich geradlinig gleichförmig \leftrightarrow "freies Teilchen").

Aus dem zweiten Term ergibt sich die Schrödinger-Gleichung der Relativbewegung

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_{\underline{r}}^2 + U(\underline{r}) \right] \psi(\underline{r}) = E \psi(\underline{r}) \quad (10.6)$$

die in sphärischen Koordinaten die Form (9.8) annimmt, vgl. Kap. 9.2.

FAZIT: Wie in der KM entkoppelt die freie (da keine äußeren Felder) Translationsbewegung des Schwerpunkts von der potentialabhängigen Relativbewegung.

Die Wechselwirkung zwischen Proton und Elektron kann als Bewegung eines quantenmechanischen Teilchens mit der Masse μ im zentralsymmetrischen Potenzial (10.2) beschrieben werden.

Damit sind die Resultate aus Kapitel 9 für die Winkelanteile der WF übertragbar.

Ende 16-6.15
Beginn 17-6-15

10.2 Energiespektrum des H-Atoms

Wir wissen aus Kap. 9, dass bei Verwendung von der Symmetrie des Problems angepassten

sphärischen Koordinaten für die WF $\psi(\underline{r}) \rightarrow \psi_{n\ell m}(r, \vartheta, \varphi) = \frac{\chi_{n\ell}(r)}{r} Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi)$

gilt, wobei $\chi_{n\ell}(r)$ Lösung der Gleichung (vgl. (9.8))

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 \chi_{n\ell}}{dr^2} + \left[-\frac{\alpha}{r} + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2\mu r^2} \right] \chi_{n\ell}(r) = E \chi_{n\ell}(r), \quad \chi_{n\ell}(r=0) = 0 \quad (10.7)$$

ist. Die Gleichung beschreibt die eindimensionale Bewegung im effektiven Potenzial

$$U_{\text{eff}}^{\text{QM}}(r) = -\frac{\alpha}{r} + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2\mu r^2}, \quad \alpha > 0, \quad (10.8)$$

vgl. (9.9). Wir erwarten also diskrete Energieniveaus im Fall $E < 0$. Zur Lösung von Glg.

(10.7) führen wir eine neue unabhängige Variable ζ und den E-abhängigen Parameter β ein

$$\zeta := \left(-\frac{8\mu E}{\hbar^2} \right)^{\frac{1}{2}} r, \quad \beta := \frac{\alpha}{4E} \frac{\sqrt{-8\mu E}}{\hbar} = \sqrt{-\frac{8\mu}{16E}} \frac{\alpha}{\hbar} = \sqrt{-\frac{\mu}{2E}} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar}. \quad (10.9)$$

Das führt auf die Gleichung $\left(' \leftrightarrow \frac{d}{d\zeta} \right)$

$$\chi' = \left(F' - \frac{F}{2} \right) e^{-\frac{\zeta}{2}}, \quad \chi'' = F'' e^{-\frac{\zeta}{2}} - \frac{F'}{2} e^{-\frac{\zeta}{2}} - \frac{F'}{2} e^{-\frac{\zeta}{2}} + \frac{F}{4} e^{-\frac{\zeta}{2}} = \left(F'' - F' + \frac{F}{4} \right) e^{-\frac{\zeta}{2}}$$

hebt sich weg

$$\chi''(\zeta) - \frac{\ell(\ell+1)}{\zeta^2} \chi(\zeta) + \left(\frac{\beta}{\zeta} - \frac{1}{4} \right) \chi(\zeta) = 0, \quad (10.10)$$

die wir analog der Vorgehensweise im Fall des harmonischen Oszillators mit der Sommerfeld'schen Polynomethode lösen:

Asymptote für $\zeta \rightarrow \infty$: $\chi''(\zeta) - \frac{1}{4} \chi(\zeta) = 0 \rightarrow \chi(\zeta) \sim e^{-\frac{\zeta}{2}}$ (mögliche Lösung $e^{\frac{\zeta}{2}}$ nicht

normierbar)

Abspaltung der Asymptote: $\chi(\zeta) = F(\zeta) e^{-\frac{\zeta}{2}} \rightarrow F'' - F' - \ell(\ell+1) \frac{F}{\zeta^2} + \beta \frac{F}{\zeta} = 0$

Potenzreihenansatz: $F(\zeta) = \sum_{k=1}^{\infty} a_k \zeta^k$. (10.11)

$$F'(\zeta) = \sum_{k=1}^{\infty} k a_k \zeta^{k-1}, \quad F''(\zeta) = \sum_{k=1}^{\infty} k(k-1) a_k \zeta^{k-2} = \sum_{k=1}^{\infty} (k+1)k a_{k+1} \zeta^{k-1}, \quad \frac{F}{\zeta^2} = \sum_{k=1}^{\infty} a_k \zeta^{k-2} = \frac{a_1}{\zeta} + \sum_{k=1}^{\infty} a_{k+1} \zeta^{k-1}$$

und $\sum_{k=1}^{\infty} (k+1)k a_{k+1} \zeta^{k-1} - \sum_{k=1}^{\infty} k a_k \zeta^{k-1} - \ell(\ell+1) \frac{a_1}{\zeta} - \ell(\ell+1) \sum_{k=1}^{\infty} a_{k+1} \zeta^{k-1} + \beta \sum_{k=1}^{\infty} a_k \zeta^{k-1} = 0$ ergeben

$$-\ell(\ell+1) \frac{a_1}{\zeta} + \sum_{k=1}^{\infty} \zeta^{k-1} [(k+1)k a_{k+1} - k a_k - \ell(\ell+1) a_{k+1} + \beta a_k] = 0.$$

Damit ist der Ansatz (10.11) nur dann Lösung von (10.10), wenn die Koeffizienten a_k der Potenzreihe der Rekursionsformel

$$a_{k+1} = \frac{k - \beta}{k(k+1) - \ell(\ell+1)} a_k \quad \text{und} \quad a_1 = 0, \quad \text{falls} \quad \ell \neq 0 \quad (10.12)$$

genügen. Aus dieser Rekursionsformel folgern wir:

(i) Es muss $a_\ell = 0$ gelten, denn für $a_\ell \neq 0$ würden $a_{\ell+1}, a_{\ell+2}$ usw. divergieren und die WF wäre nicht normierbar. Also ist $\underline{a_{\ell-1} = a_{\ell-2} = \dots = a_0 = 0}$.

(ii) Für große k ist $a_{k+1} \cong \frac{1}{k} a_k$ also $a_k \cong \frac{1}{k!}$. Damit wüchse $F(\zeta)$ asymptotisch wie e^ζ ,

woraus sich $\chi(\zeta \rightarrow \infty) \sim e^{\frac{\zeta}{2}}$ ergäbe, erneut unter Verletzung der Normierbarkeit. Also muss die Potenzreihe bei einem bestimmten k abbrechen. Für diese natürliche Zahl $k = n$ muss

$$k = n = \beta > \ell \quad (10.13)$$

gelten. Für die WF bedeutet das

$$F(\zeta) \rightarrow F_{n\ell}(\zeta) = \sum_{k=\ell+1}^n a_k \zeta^k \quad \text{mit} \quad \beta = n > \ell \quad \text{und} \quad \text{Rekursionsformel (10.12)} \quad (10.14)$$

Außerdem stellt die Forderung $k = n$ unter Berücksichtigung der Definition von β (10.9) eine **Quantisierungsbedingung für die Energie des Elektrons** dar

$$E_{n(\ell)} = -\frac{\mu e^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2} \frac{1}{n^2}, \quad n = \ell + 1, \ell + 2, \dots \quad \text{und} \quad \ell = 0, 1, 2, \dots \quad (10.15)$$

→ diskretes Energiespektrum. Die Energieeigenwerte/Energieniveaus hängen nur von der → **Hauptquantenzahl n** ab. Zu vorgegebenem n sind die Bahndrehimpulsquantenzahlen → **Nebenquantenzahlen** $\ell = 0, 1, 2, \dots, n-1$ möglich.

Da jedem ℓ -Wert $2\ell + 1$ verschiedene Werte der → **Magnetquantenzahl m** entsprechen, ergibt sich eine n^2 -fache Entartung der Energieniveaus im H-Atom, denn (arithmetische Reihe)

$$\sum_{\ell=0}^{n-1} (2\ell + 1) = n \frac{1 + 2(n-1) + 1}{2} = n^2.$$

Unter Berücksichtigung der Spin-Entartung des Elektrons ($s = 1/2$) von $2s + 1 = 2$ ist jedes Energieniveau $g_n = 2n^2$ -fach entartet.

Das Energiespektrum (10.15) ist auch für andere zentralsymmetrische "Ein-Elektronen-probleme" gültig, wenn die Protonenladung e durch die Kernladung Ze ersetzt wird. Die Kernladungszahl ist $Z_H = 1$ für Wasserstoff, $Z_{He^+} = 2$ für das Heliumion, $Z_{Li^{2+}} = 3$ für das zweifach ionisierte Lithium-Atom usw.

Zuordnung der Quantenzahlen zu den Energiewerten

$n = 1$ $l = 0$ (für "s-Orbital" 1s) $m = 0$ E_1 → mit Spin 2-fach entartet,

$n = 2$ $\left. \begin{array}{l} l = 0 \text{ (2s)} \quad m = 0 \\ l = 1 \text{ (2p)} \quad m = -1, 0, 1 \end{array} \right\} E_2$ → mit Spin 8-fach entartet,

$n = 3$ $\left. \begin{array}{l} l = 0 \text{ (3s)} \quad m = 0 \\ l = 1 \text{ (3p)} \quad m = -1, \\ l = 2 \text{ (3d)} \quad m = -2, -1, 0, 1, 2 \end{array} \right\} E_3$ → mit Spin 18-fach,

usw.

- **Emissions- und Absorbptionspektrum des H-Atoms.**

Quantenmechanische Begründung des Ritz'schen Kombinationsprinzips

Die Wechselwirkung des e^- mit einem äußeren Feld, z.B. dem Feld einer elektromagnetischen Welle, kann Übergänge zwischen den diskreten Energieniveaus E_n auslösen (vgl. Kap. Zwei-Niveau-Systeme und zeitabhängige Störungstheorie). Bei Übergängen von E_m nach E_n sind folglich (abgesehen von der natürlichen Linienbreite) scharfe Spektrallinien zu erwarten.

Vor der QM wurden die Wellenlängen der Spektrallinien des H-Atoms durch die empirische Formel

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(-\frac{1}{m^2} + \frac{1}{n^2} \right) \rightarrow \text{Ritz'sches Kombinationsprinzip (1905)} \quad (10.16)$$

beschrieben. Die beobachteten Spektrallinien zu Übergängen aus oder zu einem bestimmten Energieniveau wurden zu Serien zusammengefasst:

n	m	Name	Wellenlänge (in nm)	
			des ersten Übergangs (α -Linie)	der Seriengrenze
1	$2 \rightarrow \infty$	Lyman	121	91,13
2	$3 \rightarrow \infty$	Balmer	656	364,51
3	$4 \rightarrow \infty$	Paschen	1 874	820,14
4	$5 \rightarrow \infty$	Bracket	4 051	1 458,03

Die ersten Messungen ergaben für R_H ein experimenteller Wert von etwa $1.1 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$.

Mit einer Standardabweichung von $5 \cdot 10^{-12}$ ist die Rydberg-Konstante heute die am [genauesten gemessene Naturkonstante](#) überhaupt. Der CODATA Wert 2010 ist

$R_H = 10\,973\,731,568\,539(55) \text{ m}^{-1}$.

Im Vergleich zwischen Experiment und quantenmechanischer "Vorhersage" folgt

$$\hbar\omega = E_n - E_m \quad \text{mit (10.15)} \quad \omega = \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{\mu e^4}{2\hbar^3} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) \quad \text{und mit } \omega = 2\pi/T = 2\pi c/\lambda \quad \text{für die}$$

Rydberg-Konstante von R_H der theoretische Wert

$$R_H = \frac{m_e e^4}{4\pi c (4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^3} = \frac{2\pi^2 m_e}{c h^3} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \stackrel{e, m_e}{\epsilon_0, h, c} = 10\,973\,731,8 \pm 1,2 \text{ m}^{-1} \quad (10.16)$$

Dieser Wert ergab sich bereits aus dem Bohr-Sommerfeld'schen Atommodell.

Unter Berücksichtigung der endlichen Masse des Atomkerns (Elektronenmasse m_e durch die reduzierte Masse ersetzen) ergibt sich die sogenannte Rydberg-Zahl

$$R := R_\mu = R_H \frac{\mu}{m_e} = R_H \frac{m_p}{m_p + m_e} = R_H \frac{1}{1 + \frac{m_e}{m_p}} \approx R_H \left(1 - \frac{m_e}{m_p} \right) \approx 0,998 R_H,$$

da. Der Effekt der Kernbewegung ist zwar gering, aber bei dieser Messgenauigkeit groß genug, um den Wert der Rydberg-Konstanten zu beeinflussen

Einschub: In der Vorlesung wurden die beiden Zahlenwerte

$$R_0 = \frac{\mu e^4}{4\pi c (4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^3} \stackrel{e, \epsilon_0}{m_e, m_p} = 1.069\,775\,7(95) 10^7 \text{ m}^{-1} \leftrightarrow R_0^{\text{Exp}} = 1.069\,775\,9(1) 10^7 \text{ m}^{-1}.$$

verglichen. Es handelt sich dabei um Rydberg-Zahlen, leider waren aber die 6 und die 9 vertauscht; richtig ist die Reihenfolge 1.069 ..., denn $1.0974 \times 0.998 \approx 1.0952$.

Für die Rydberg-Energie Ry folgt $Ry := hc R_H = 2\pi \hbar c R_H = 13,605\,6923(12) \text{ eV}$

das ist die Ionisierungsenergie des Wasserstoffatoms.

Fazit: Die QM sagt nicht nur die Abhängigkeit $1/n^2$, sondern auch den Vorfaktor in (10.16) korrekt voraus.

Die Abweichungen ergeben sich im wesentlichen aus relativistischen Effekten (z.B. die Spin-Bahn-Wechselwirkung), die die Feinstruktur der Spektrallinien bedingen (Größenordnung der Korrekturen α^2 , $E_n / m_e c^2 \sim 10^{-5}$ bis 10^{-4}), infolge der Wechselwirkung zwischen Elektronen- und Kernspin, welche die Hyperfeinstruktur des Spektrums verursacht, und durch die Wechselwirkung des Elektrons mit den Freiheitsgraden des quantisierten elektromagnetischen Feld (Lamb-Shift, Ordnung α^3). Diese Korrekturen werden im Kurs QMII des Master-Studiengangs aus der Dirac-Gleichung und im Rahmen der Quantenelektrodynamik (Lamb-Shift) berechnet.

$\alpha = \frac{e^2}{\hbar c}$ (Gauß) bzw. $\alpha = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{\hbar c}$ (SI) ist die Sommerfeld'sche Feinstrukturkonstante, ein

Maß für die Stärke der Wechselwirkung zwischen geladenen Teilchen (hier den Elektronen) und den Quanten des elektromagnetischen Feldes, den Photonen (vgl. Dirac-Theorie des Elektrons). α ist experimentell messbar, z.B. aus dem Lamb-Shift, der Messwert ist $1/\alpha \approx 137.038$.

10.3 Wellenfunktionen und Aufenthaltswahrscheinlichkeiten

$$\Psi_{nlm}(\mathbf{r}, \vartheta, \varphi) = \underbrace{\frac{\chi_{nl}(\mathbf{r})}{r}}_{\substack{\text{Radialanteil} \\ \text{U-abhängig}}} \underbrace{Y_{lm}(\vartheta, \varphi)}_{\substack{\text{Winkelanteil der WF} \\ \text{für alle Zentralpotenziale}}}$$

- **Radialanteil der WF** (im Fall des Coulomb-Potenzials)

$$R_{n\ell}(\mathbf{r}) = \frac{\chi_{n\ell}(\mathbf{r})}{r} = \frac{F_{n\ell}(\zeta)}{r} e^{-\frac{\zeta}{2}} \quad \text{mit} \quad F_{n\ell}(\zeta) = \sum_{k=\ell+1}^n a_k \zeta^k, \quad a_{k+1} = \frac{k-\beta}{k(k+1)-\ell(\ell+1)} a_k \quad \text{und}$$

$$a_1 = 0, \text{ falls } \ell \neq 0 \text{ sowie } \zeta := \left(-\frac{8\mu E}{\hbar^2} \right)^{\frac{1}{2}} r.$$

Man kann zeigen, dass die so definierten Polynome $F_{n\ell}$ mit den Laguerre-Polynomen

$F_{n\ell}(\zeta) = L_{n+1}^{2\ell+1}(\zeta)$ zusammenhängen, wobei

$$L_k(\zeta) := e^{\zeta} \frac{d^k}{d\zeta^k} (e^{-\zeta} \zeta^k) \quad \text{die Laguerre-Polynome der Ordnung } k \text{ und} \quad L_k^p(\zeta) = \frac{d^p L_k(\zeta)}{d\zeta^p}$$

die assoziierten Laguerre-Polynome der Ordnung p sind. In unseren Fall ist $k = n + 1$ und $p = 2\ell + 1$ zu setzen (\rightarrow prüfen). In Kugelkoordinaten wird entsprechend

$$\int d^3r |\Psi_{nlm}(\mathbf{r})|^2 = \int_0^\infty dr r^2 \underbrace{|R_{n\ell}(\mathbf{r})|^2}_{|\chi_{nr}(\mathbf{r})|^2} \underbrace{\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\vartheta \sin \vartheta |Y_{lm}(\vartheta, \varphi)|^2}_{=1 \rightarrow \text{Mittelung über alle Richtungen}} \quad \text{normiert.}$$

- **Wellenfunktion der fünf energetisch niedrigsten Zustände des H-Atoms ($Z = 1$)**

Grundzustand ($n = 1, 1s$)

$$\psi_{100}(r, \vartheta, \varphi) = \frac{Z^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{\pi a_B^3}} e^{-\frac{Zr}{a_B}}, \quad a_B := \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{\mu e^2} = 0.529177 \cdot 10^{-10} \text{ m} \rightarrow \text{Bohr'scher Radius.}$$

Der Bohr'sche Radius definiert die atomare Längeskala; in der "alten" Quantentheorie (1913) war das der Radius der "ersten strahlungslosen Bahn" des Elektrons. Die AWD ist rotationssymmetrisch ("s-Orbital"). man überzeugt sich leicht davon, dass das Maximum von $r^2 \exp(-2r/a_B)$ bei a_B liegt.

Erster angeregter Zustand ($n = 2, 2s$ und $2p$)

$$\psi_{200}(r, \vartheta, \varphi) = \frac{Z^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{8\pi a_B^3}} \left(1 - \frac{Zr}{2a_B}\right) e^{-\frac{Zr}{2a_B}} \rightarrow 2s - \text{Zustand}$$

$$\left. \begin{aligned} \psi_{210}(r, \vartheta, \varphi) &= \frac{Z^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{32\pi a_B^3}} \frac{Zr}{2a_B} e^{-\frac{Zr}{2a_B}} \cos \vartheta \\ \psi_{210}(r, \vartheta, \varphi) &= \mp \frac{Z^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{32\pi a_B^3}} \frac{Zr}{8a_B} e^{-\frac{Zr}{2a_B}} \sin \vartheta e^{\pm i\varphi} \end{aligned} \right\} \rightarrow 2p - \text{Zustand}$$

Man kann sich leicht davon überzeugen, dass

(i) die Asymptoten des radialen Anteils der Wellenfunktion für kleine und große Abstände

$$R_{n\ell}(r) \sim \begin{cases} r^{\ell} & \text{für kleine } r \rightarrow \text{Fliehkraftbarriere} \\ \exp\left(-\frac{r}{n a_B}\right) & \text{für große } r \rightarrow \text{Normierung} \end{cases}$$

sind. Mit steigender Hauptquantenzahl n verschiebt sich also die radiale AWD zu größeren Werten von r .

(ii) $R_{n\ell}$ aufgrund der Eigenschaften der assoziierten Laguerre-Polynome genau $N = n - \ell - 1$ Knoten, also positive Nullstellen, besitzt ($r = 0$ und $r = \infty$ nicht mitgerechnet).

(iii) Zustände zu $\ell = 0$ im Ursprung endlich sind während Zustände mit $\ell \geq 1$ im Ursprung verschwinden.

10.4 Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte "Elektronenwolke" im Wasserstoffatom. Orbitale

Die Nullstellen der radialen AWD $|\chi_{n\ell}(r)|^2 = 0$ bestimmen die Radien von Kugelflächen, auf denen die AWD des e^- gleich Null ist. Zwischen den $n - \ell - 1$ Knoten gibt es $n - \ell$ lokale Maxima, die in der Nähe der Bohr'schen Bahnen liegen.

Beispiele

- Für Nebenquantenzahlen $\ell = n - 1$, also für maximal mögliche $\ell = n - 1$ bei gegebenem n , erhalten wir

$$R_{n,n-1}(r) = \left(\frac{2Z}{\pi a_B} \right) \frac{1}{\sqrt{(2n)!}} \left(\frac{2Zr}{n a_B} \right)^{n-1} e^{-\frac{Zr}{2a_B}} = \begin{cases} r^{n-1}, & r \rightarrow 0 \\ \exp\left(-\frac{Zr}{n a_B}\right), & r \rightarrow \infty, \text{ d.h. } |\chi_{n\ell}(r)|^2 \sim r^{2n} e^{-\frac{2Zr}{n a_B}}. \end{cases}$$

WF und radiale AWD besitzen in diesen Zuständen keine Knoten. Das (einzige) Maximum der AWD liegt bei $r_{\max} = \frac{n^2 a_B}{Z} \sim n^2$. Für die relativen Schwankungen des Abstands des e^- vom Kern folgt

$$\frac{\sqrt{\langle r^2 \rangle_{n,n-1} - \langle r \rangle_{n,n-1}^2}}{\langle r \rangle_{n,n-1}} = \frac{1}{\sqrt{2n+1}} \xrightarrow{n \rightarrow \infty} 0 \text{ (prüfen!).}$$

Bohr'sches Korrespondenzprinzip, der "klassische Bahnbegriff wird für große n brauchbar".

- **Winkelanteil der AWD**

Nach Integration der vollen AWD $|\psi_{nlm}(\underline{r})|^2$ über alle r folgt

$$d\Omega \int_0^\infty dr r^2 |\psi_{nlm}(\underline{r})|^2 = d\Omega \int_0^\infty dr r^2 |R_{nl}(r) Y_{lm}(\vartheta, \varphi)|^2 = d\Omega \underbrace{|Y_{lm}(\vartheta, \varphi)|^2}_{\text{*****}} \underbrace{\int_0^\infty dr |\chi_{nl}(r)|^2}_1 := d\Omega w_{lm}(\vartheta) \text{*****}$$

, d.h. der Winkelanteil der AWD ist rotationssymmetrisch bezüglich der z-Achse.

Zur anschaulichen Darstellung der Winkelverteilungen werden sogenannte **Polardiagramme** verwendet. Dabei wird $w_{lm}(\vartheta) = |Y_{lm}(\vartheta, \varphi)|^2$ als Radiusvektor in ebenen Polarkoordinaten (w_{lm}, ϑ) aufgetragen. $w_{lm}(\vartheta)$ gibt also die AWD in Richtung von ϑ an. Durch explizite Ausrechnung der Kugelflächenfunktionen finden wir (Übungsblatt mit Grafiken)

- $\ell = 0, m = 0$: $w_{00}(\vartheta) = \frac{1}{4\pi} \rightarrow$ s – Zustände/Orbitale, kugelsymmetrisch

- $\ell = 1, m = 0, \pm 1$: $w_{10}(\vartheta) = \frac{3}{4\pi} \cos^2 \vartheta$, $w_{1,\pm 1}(\vartheta) = \frac{3}{8} \sin^2 \vartheta \rightarrow$ p – Zustände/Orbitale,

\rightarrow eine ausgezeichnete Richtung

- $\ell = 2, m = 0, \pm 1, \pm 2$: \rightarrow d – Zustände/Orbitale,

$$w_{20}(\vartheta) = \frac{5}{16\pi} (3 \cos^2 \vartheta - 1)^2, \quad w_{2,\pm 1}(\vartheta) = \frac{15}{8\pi} \sin^2 \vartheta \cos^2 \vartheta, \quad w_{2,\pm 2}(\vartheta) = \frac{15}{32\pi} \sin^4 \vartheta$$

Hier beginnt das große Gebiet der Atomspektren, das im Rahmen der Atomphysik ausführlich behandelt wird ...