

# **Physik IV (Atomphysik)**

## **Vorlesung SS 2003**

Prof. Ch. Berger

### **Zusammenfassung**

Das Skript gibt eine gedrängte Zusammenfassung meiner Vorlesung an der RWTH Aachen im SS 2003. Verglichen mit vielen, auch neueren Lehrbüchern wird versucht, alte Zöpfe abzuschneiden. Sie werden also keine Diskussion des Bohrschen Atom-Modells finden, die Behandlung des Zeeman-Effekts ist auf das nötigste zusammengedrängt, der Stark-Effekt fehlt, etc.etc. Bitte weisen Sie eventuell Ihre Prüfer im Vordiplom darauf hin.

### 3.2.4 Die Schrödingergleichung

Wir untersuchen nun die Wellengleichung für die Materiewellen eines nichtrelativistischen Elektrons (oder anderen Teilchens), die von Erwin Schrödinger (Nobelpreis 1933) gefunden wurde. Zunächst werden freie Teilchen betrachtet. Die Welle sei mit  $\Psi$  bezeichnet. Die Wellenlänge ist durch die de Broglie Beziehungen (126) oder (127) festgelegt, die Frequenz wird aber jetzt mit der nichtrelativistischen kinetischen Energie verknüpft

$$W = W_{\text{kin}} = \frac{p^2}{2m} = \hbar\omega \quad . \quad (151)$$

Wie üblich sind als Beschreibung einer auf der  $x$ -Achse nach rechts laufenden Welle die vier Alternativen

$$\psi_0 \cos(kx - \omega t) \quad \psi_0 \sin(kx - \omega t) \quad \psi_0 e^{i(kx - \omega t)} \quad \psi_0 e^{-i(kx - \omega t)} \quad (152)$$

mit

$$\frac{k^2 \hbar^2}{2m} = \hbar\omega \quad (153)$$

denkbar. Die gesuchte Differentialgleichung wird daher *eine* Differentiation nach der Zeit und zwei nach dem Ort enthalten

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = \alpha \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} \quad . \quad (154)$$

Damit scheiden die reellen Lösungen aus (!! ) und man kann eine, aber nicht beide komplexen Lösungen auswählen. Wir wählen

$$\Psi = \psi_0 e^{i(kx - \omega t)} \quad . \quad (155)$$

Damit wird  $\alpha = i\hbar/(2m)$  und die Schrödinger-Gleichung lautet für ein freies Teilchen in einer Dimension

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} \quad . \quad (156)$$

Einsetzen der Lösung (155) gibt unter Verwendung von (127) und (151)

$$W\Psi = \frac{p^2}{2m}\Psi \quad . \quad (157)$$

Die Schrödinger-Gleichung kann also als Energiesatz in Operatorform

$$W_{\text{op}}\Psi = \frac{p_{\text{op}}^2}{2m}\Psi \quad (158)$$

aufgefaßt werden, wobei offenbar

$$W_{\text{op}} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \quad (159)$$

und

$$p_{x,\text{op}}^2 = -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \quad (160)$$

anzusetzen ist.

Eine Erweiterung auf drei Dimensionen ist nun ohne weiteres möglich. Die Einheitsvektoren in  $x, y, z$ -Richtung werden mit  $\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$  bezeichnet. Ausgehend von

$$\nabla = \left( \frac{\partial}{\partial x} \mathbf{i} + \frac{\partial}{\partial y} \mathbf{j} + \frac{\partial}{\partial z} \mathbf{k} \right) \quad (161)$$

gilt mit

$$\mathbf{p}_{\text{op}}^2 = -\hbar^2 \Delta = -\hbar^2 \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \quad (162)$$

für die Schrödinger-Gleichung in drei Dimensionen

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi \quad (163)$$

Für Teilchen in einem äußeren Feld mit der potentiellen Energie  $W_{\text{pot}}(\mathbf{r}, t)$  wird auch wieder der Energiesatz

$$W = \frac{p^2}{2m} + W_{\text{pot}} \quad (164)$$

in die Operatorform

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi + W_{\text{pot}} \Psi \quad (165)$$

verwandelt. Die Kurzform der Schrödinger-Gleichung lautet nun

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = H_{\text{op}} \Psi \quad (166)$$

worin der Hamilton-Operator  $H_{\text{op}}$  durch

$$H_{\text{op}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + W_{\text{pot}} \quad (167)$$

definiert ist. Wir werden fast nur Probleme behandeln, in denen das Potential nicht von der Zeit abhängt,  $W_{\text{pot}} = V(x, y, z)$ . Mit dem Ansatz

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r}) e^{-iWt/\hbar} \quad (168)$$

wird die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(x, y, z) + V \psi(x, y, z) = W \psi(x, y, z) \quad (169)$$

abgeleitet, worin  $W$  jetzt eine Konstante ist (Erhaltungssatz der Energie).

Mathematisch ist die Schrödinger-Gleichung gerade keine Wellengleichung, sondern vom Typ der Differentialgleichungen für die Wärmeleitung. In Übereinstimmung mit den in Abschnitt 3.2.3 entwickelten Prinzipien sind die Lösungen komplexe Funktionen. In der klassischen Physik benutzt man komplexes Rechnen nur als mathematischen Trick. In der Quantenmechanik haben die komplexen  $\Psi$ -Funktionen eine wichtige physikalische Bedeutung. Sie repräsentieren die Wahrscheinlichkeitsamplitude, das Teilchen am Ort  $\mathbf{r}$  zu finden. Genauer: die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen im Volumenelement  $dV$  zu finden, ist durch

$$dP = |\Psi|^2 dV = \Psi^* \Psi dV \quad (170)$$

bestimmt. Daraus folgt die Normierungsbedingung

$$\int_V \Psi^* \Psi dV = 1 . \quad (171)$$

Als erstes Beispiel betrachten wir die ebene Welle

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(kx - \omega t)} . \quad (172)$$

Die Wahrscheinlichkeit ein Teilchen irgendwo auf der  $x$ -Achse zu finden, ist in Übereinstimmung mit der Unschärferelation für jeden Ort gleich groß. Jetzt wird auch klar, daß in der Wahl des Zusammenhangs von Frequenz und Energie eine Freiheit besteht. Mit der ursprünglichen Wahl nach de Broglie  $W = W_{\text{kin}} + W_0 = hf$  werden die Lösungen der Schrödinger-Gleichung mit einem Phasenfaktor  $\exp(iW_0 t/\hbar)$  multipliziert, der bei der Betragsbildung herausfällt.

Neben der in Abschnitt 3.2.3 entwickelten Rolle als Wahrscheinlichkeitsamplitude dienen die  $\Psi$ -Funktionen auch zum Berechnen der Erwartungswerte von Observablen. Nach der Wahrscheinlichkeitstheorie gilt für den Mittelwert der Ortskoordinate

$$\langle \mathbf{r} \rangle = \int_V \mathbf{r} dP = \int_V \mathbf{r} \Psi^* \Psi dV , \quad (173)$$

was man auch als

$$\langle \mathbf{r} \rangle = \int_V \Psi^* \mathbf{r} \Psi dV \quad (174)$$

schreiben kann. Es ist jedoch genau diese Form, für die man zeigen kann, daß sie zur Berechnung des Mittelwerts aller Observablen gilt,

$$\langle M \rangle = \int_V \Psi^* M_{\text{op}} \Psi dV . \quad (175)$$

Der Unterschied wird wichtig, falls  $M$  eine Ableitung enthält, also z.B.

$$\langle \mathbf{p} \rangle = \int_V \Psi^* (-i\hbar \nabla) \Psi dV . \quad (176)$$

Die statistische Interpretation der Quantenmechanik wurde auch von vielen bedeutenden Physikern (Einstein, Schrödinger) nicht ohne Widerspruch hingenommen. In der sog. Kausalitätsdebatte wird aber häufig übertrieben. Die  $\Psi$  Funktion verhält sich als Lösung einer Differentialgleichung genauso kausal wie alle entsprechenden Größen der klassischen Physik. Es ist aber offenbar ein Naturgesetz, daß die Werte von Ort und Impuls nur im Grenzfall der klassischen Physik einer Differentialgleichung folgen.

### 3.2.5 Eigenwerte und Eigenfunktionen

Lösungen der Schrödingergleichung  $\Psi = \psi \exp(-iWt/\hbar)$  zu zeitunabhängigen Potentialen nennen wir Eigenfunktionen, da die zeitabhängige Gleichung

$$H_{\text{op}} \Psi = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} (\psi e^{-iWt/\hbar}) = W \Psi \quad (177)$$

eine Eigenwertsgleichung ist. Dies gilt natürlich auch für die zeitunabhängige Gleichung

$$H_{\text{op}}\psi = W\psi \quad (178)$$

Der Erwartungswert der Energie ist gleich dem Eigenwert

$$\langle W \rangle = \int_V \Psi^* H_{\text{op}} \Psi dV = W \quad (179)$$

wie es auch sein muß. Die  $\Psi$ -Funktionen werden den erlaubten Zuständen des Systems zugeordnet. Diese Zustände sind Eigenzustände der Energie. Gleichzeitig können die  $\Psi$ -Funktionen aber auch noch Eigenfunktionen anderer Operatoren sein. Als einfachstes Beispiel betrachten wir wieder die ebene Welle (172) eines Teilchens mit dem Impuls  $p_x = \hbar k$  als Lösung der freien Schrödinger-Gleichung. Sie ist natürlich eine Eigenwertslösung zum Hamiltonoperator mit dem Eigenwert  $W = p^2/(2m)$ . Gleichzeitig ist sie aber auch eine Eigenfunktion zum Impulsoperator

$$p_{x,\text{op}} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \quad (180)$$

mit

$$p_{x,\text{op}}\Psi = \hbar k\Psi \quad (181)$$

Der Impulsoperator hat den Erwartungswert

$$\langle p_{x,\text{op}} \rangle = p_x = \hbar k \quad (182)$$

mit der (quadratischen) Streuung  $\sigma_p^2 = \langle p_{x,\text{op}} - \hbar k \rangle^2 = 0$  da

$$\int_V \Psi (p_{x,\text{op}} - \hbar k)^2 \Psi^* dV = 0 \quad (183)$$

ergibt. Eigenfunktionen haben also „scharfe“ Erwartungswerte. Andererseits folgt aus der gleichen Rechnung für den Ortsoperator  $\langle x \rangle = 0$  mit unendlicher Streuung, wie es wieder nach der Unschärferelation sein muß.

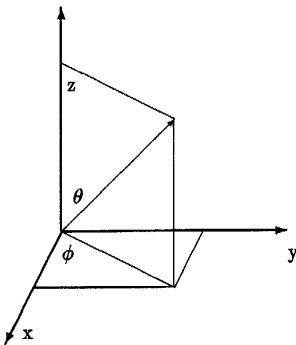


Abbildung 39: Polarkoordinaten und kartesische Koordinaten. Beachten Sie, daß im Text die Symbole  $\Theta$  und  $\phi$  zur Bezeichnung der Winkel verwendet werden.

Eine besonders wichtige Klasse von Eigenzuständen sind die Eigenzustände des Drehimpulsoperators. Der Bahndrehimpuls ist in der klassischen Mechanik durch das Vektorprodukt

$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} \quad (184)$$

definiert. In der Quantenmechanik wird diese Definition in die Operatorform

$$\mathbf{L}_{\text{op}} = \mathbf{r}_{\text{op}} \times \mathbf{p}_{\text{op}} \quad (185)$$

mit den Komponenten<sup>4</sup>

$$\begin{aligned} L_x &= -i\hbar \left( y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \\ L_y &= -i\hbar \left( z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \\ L_z &= -i\hbar \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \end{aligned} \quad (186)$$

übersetzt. Beim Übergang von einem kartesischen zu einem Polarkoordinatensystem (Abb. 39) gelten die Transformationen

$$\begin{aligned} x &= r \sin \Theta \cos \phi \\ y &= r \sin \Theta \sin \phi \\ z &= r \cos \Theta \end{aligned} \quad (187)$$

und daher erhalten wir

$$\begin{aligned} L_x &= i\hbar \left( \sin \phi \frac{\partial}{\partial \Theta} + \cot \Theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \\ L_y &= i\hbar \left( -\cos \phi \frac{\partial}{\partial \Theta} + \cot \Theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \\ L_z &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} . \end{aligned} \quad (188)$$

Zum Nachrechnen benutzt man Relationen der Art

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial \phi} &= \frac{\partial F}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial \phi} + \frac{\partial F}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial \phi} + \frac{\partial F}{\partial z} \frac{\partial z}{\partial \phi} \\ &= \frac{\partial F}{\partial x} (-r \sin \Theta \sin \phi) + \frac{\partial F}{\partial y} (r \sin \Theta \cos \phi) \\ &= x \frac{\partial F}{\partial y} - y \frac{\partial F}{\partial x} \end{aligned} \quad (189)$$

und hat damit schon den Beweis für  $L_z$  geführt. Zu den drei Operatoren des Drehimpulses lassen sich keine gemeinsamen Eigenfunktionen finden! Es gibt aber Funktionen, die gemeinsame Eigenfunktionen zur quadratischen Form  $L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2$ , oder

$$L^2 = -\hbar^2 \left( \frac{1}{\sin \Theta} \frac{\partial}{\partial \Theta} \left( \sin \Theta \frac{\partial}{\partial \Theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \Theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) \quad (190)$$

---

<sup>4</sup>das op Subskript wird der Einfachheit halber weggelassen.

$l$	$m$	$Y_{l,m}$
0	0	$\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$
1	0	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \Theta$
1	1	$-\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \Theta e^{i\phi}$
2	0	$\sqrt{\frac{5}{4\pi}} \left( \frac{3}{2} \cos^2 \Theta - \frac{1}{2} \right)$
2	1	$-\sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \Theta \cos \Theta e^{i\phi}$
2	2	$\sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \Theta e^{i2\phi}$

Tabelle 2: Tabelle der Kugelflächenfunktionen.

und zu  $L_z$  sind. Das heißt, in der Quantenmechanik können nur das Quadrat des Betrags des Drehimpulses und eine seiner Komponenten gleichzeitig scharfe Werte annehmen. Die zugehörigen Eigenfunktionen sind die Kugelflächenfunktionen  $Y_{l,m}(\Theta, \phi)$ . Sie sind definiert als

$$Y_{l,m}(\Theta, \phi) = (-1)^m \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} P_{l,m}(\cos \Theta) e^{im\phi}, \quad (191)$$

worin die  $P_{l,m}$  die orthonormierten assoziierten Legendre Funktionen sind. Diese sind wiederum (mit  $z = \cos \Theta$ ) definiert als

$$P_{l,m} = (1-z^2)^{|m|/2} \frac{d^{|m|}}{dz^{|m|}} P_l(z) \quad (192)$$

mit den diskreten Werten  $l = 0, 1, 2, \dots$ , wobei zu jedem  $l$  die  $2l+1$  Werte  $m = -l, -l+1, \dots, l$  von  $m$  erlaubt sind. Die  $P_l(z)$  sind die Legendre Polynome, die für  $l = 0, 1, 2, 3$  die Gestalt  $1, z, (3z^2/2 - 1/2), (5z^3/2 - 3z/2)$  annehmen.

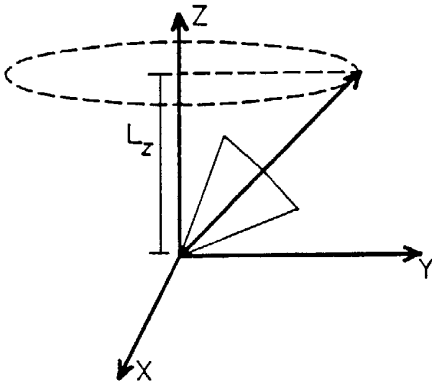


Abbildung 40: Kreiselmotell des Drehimpulses in der Quantenmechanik.

Die Eigenwertgleichungen lauten

$$L^2 Y_{l,m} = l(l+1) \hbar^2 Y_{l,m} \quad (193)$$

und

$$L_z Y_{l,m} = m\hbar Y_{l,m} . \quad (194)$$

In der Quantenmechanik kann also der Betrag des Bahndrehimpulses nur diskrete Werte

$$L = \sqrt{l(l+1)}\hbar \quad l = 0, 1, 2, \dots \quad (195)$$

haben! Bei gegebenem  $L$  gibt es für  $L_z$  die Einstellmöglichkeiten

$$L_z = m\hbar \quad m = -l, -l+1, \dots, l , \quad (196)$$

während die Komponenten  $L_x$  und  $L_y$  unbestimmt bleiben. Dies ist wiederum eine Folge der Unschärferelationen, da auch  $L_z$  und  $\phi$  kanonisch konjugierte Variablen sind. Eine maximale Streuung von  $\phi$  bedeutet, daß  $L_x$  und  $L_y$  unbestimmbar sind. Diese Zusammenhänge kann man sich am Modell des rotierenden Kreisels (Abb. 40) klar machen.

Die Tabelle 2 enthält die Kugelflächenfunktionen bis  $l = 2$ . Sie kann mit Hilfe der auf der *website* der Vorlesung zu findenden MAPLE-Routine leicht nachgerechnet werden. Ebenso erlaubt dieses Programm, die Normierung dieser Funktionen zu verifizieren. Die Normierungsbedingung ist als Spezialfall ( $l' = l, m' = m$ ) in den Orthogonalitätsrelationen

$$\int Y_{l',m'}^* Y_{l,m} d\Omega = \delta_{l'l} \delta_{m'm} \quad (197)$$

enthalten. Außerdem genügen die Kugelflächenfunktionen den wichtigen Symmetriebeziehungen

$$Y_{l,-m} = (-1)^m Y_{l,m}^* . \quad (198)$$



## 4 Atombau und Spektrallinien I, das $H$ -Atom

### 4.1 Linienspektren der Atome

Mit Hilfe von Spektralapparaten kann das Spektrum leuchtender Körper analysiert werden. Zur Verwendung kommen Prismen und Gitter. Mit Gitterspektrographen kann eine sehr hohe Auflösung erzielt werden. Sie sind außerdem zur Analyse im ultravioletten und infraroten Bereich geeignet. Bei einem Gitter mit  $N$  beleuchteten Strichen und einer Beobachtung des Spektrums in der Ordnung  $m$  gilt (Physik III)

$$\frac{\delta\lambda}{\lambda} = \frac{1}{Nm} . \quad (199)$$

Die Akzeptanz, d.h. der gleichzeitig beobachtbare Wellenlängenbereich ist durch

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda}{m} \quad (200)$$

bestimmt, also ist die Wahl einer möglichst hohen Ordnung nicht unbedingt zu empfehlen. Für sehr hohe Auflösungen bei kleiner Akzeptanz werden Interferometer (Fabry-Perot) benutzt.

Feste Körper zeigen ein kontinuierliches Spektrum, leuchtende Gase dagegen ein für jedes Element verschiedenes Linienspektrum. In der Spektralanalyse macht man sich diese charakteristische Eigenschaft der Elemente zu Nutze. Da in Gasen der Abstand der einzelnen Atome sehr groß ist, muß das Auftreten von Linien aus dem Aufbau der einzelnen Atome erklärt werden. Die natürliche Erklärung für das Auftreten von Linien haben wir schon bei der Behandlung der Röntgenstrahlung eingeführt. Jedes Atom kann sich nur in ganz bestimmten angeregten Zuständen mit den Energien  $W_m, W_n$  befinden. Beim Übergang von einem höheren zu einem niedrigeren Niveau ( $m > n$ ) wird Licht mit der Frequenz

$$f = \frac{W_m - W_n}{h} \quad (201)$$

erzeugt, da bei Vernachlässigung des Rückstoßimpulses das ausgestrahlte Photon die Energie  $W_\gamma = hf = \hbar\omega$  hat. Der Energiesatz gilt natürlich auch in Absorption, experimentell wird dies auf zwei Arten demonstriert bzw. nutzbar gemacht.

a) Resonanzfluoreszenz. Das Licht einer Quelle durchquert ein kühles Gas desselben Elements. Die emittierten Photonen können absorbiert und re-emittiert werden. Das durchgehende Licht wird also geschwächt und das fluoreszierende Gas strahlt in alle Richtungen.

b) Absorptionsspektren. Licht aus einer Quelle mit kontinuierlichem Spektrum durchstrahlt gasförmige Materie. Dann werden die zu dem Material gehörigen Linien aus dem Dampf absorbiert. Da die Wahrscheinlichkeit der Emission in eine ganz bestimmte Richtung relativ gering ist, beobachtet man beim Aufblick auf die Quelle ein kontinuierliches Spektrum, dem ganz bestimmte Linien fehlen. Die Beobachtung der Absorptionsspektren diente zur Aufklärung der chemischen Beschaffenheit der Sternatmosphären (Fraunhofer-Spektren).

Im Franck-Hertz- Versuch wird demonstriert, daß die diskreten Energiezustände eines Atoms auch durch Elektronenstoß angeregt werden können, d.h. daß die Zustände unabhängig

von der Absorption bzw. Emission von Photonen existieren. In einer Elektronenröhre (Abb. 41) wird die Abhängigkeit des Stromes von der Anodenspannung  $U_A$  gemessen. Die Röhre ist mit Quecksilberdampf geringen Druckes (100 Pa) gefüllt. Die Kennlinie zeigt nun charakteristische Maxima, deren Abstand hier 4.9 V beträgt. Die Interpretation ist klar. Elektronen können bei ihrem Weg durch das Gas ihre Energie teilweise (Teilchen 1) oder ganz (Teilchen 2) auf Gasatome übertragen. Elektronen mit kinetischen Energien, die kleiner sind als die für Quecksilber charakteristische Anregungsenergie  $W_1 = 4.9 \text{ eV}$  werden elastisch gestreut, ändern also nur ihre Richtung und können im elektrischen Feld weiter Energie aufnehmen (Teilchen 1). Beim Erreichen und Überschreiten der Resonanzenergie  $W_1$  geben sie ihre Energie an das Quecksilberatom ab. Der Strom sinkt ab, da die Elektronen geringer Energie nicht die Anode erreichen können, sondern von dem Gitter (mit dem Potential 0.5 V) abgesaugt werden (Teilchen 2). Bei genügender Spannung der Anode wiederholt sich dieser Vorgang mehrmals. Mit verbesserten Methoden gelang es, auch mehr als eine Anregungsstufe nachzuweisen.

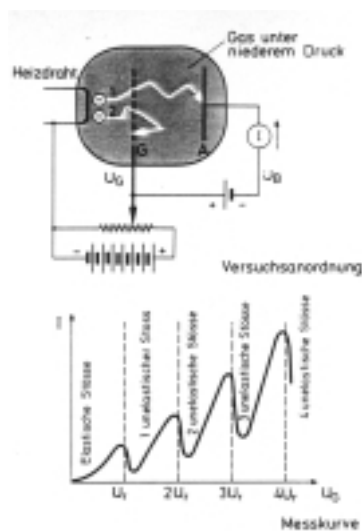


Abbildung 41: Versuch von Franck und Hertz zum Nachweis der diskreten Anregungsstufen im Elektronenstoß.

**Das Spektrum des Wasserstoffs.** Das Spektrum des Wasserstoffs ist besonders interessant, weil Wasserstoff das einfachste Atom ist. Balmer erkannte 1885, daß es im Spektrum Linien gibt, deren Wellenlänge der empirisch gefundenen Formel

$$\lambda = B \frac{m^2}{m^2 - 4} \quad (202)$$

folgen, worin  $B$  eine Konstante ist ( $B = 364.56 \text{ nm}$ ) und  $m$  die Werte 3, 4... durchläuft. Die Erklärung ist die folgende: Im Wasserstoff gibt es Anregungszustände

$$W_n = \frac{-R_y}{n^2} \quad (203)$$

also werden Photonen der Frequenz

$$f = \frac{W_m - W_n}{h} \quad (204)$$

mit  $n = 2$  und  $m = 3, 4, \dots$  für die Balmer Serie ausgestrahlt. Auch die Serien zu  $n = 1$  (Lyman),  $n = 3$  (Paschen) und  $n = 4$  (Bracket) wurden experimentell verifiziert. Die Festlegung eines negativen Vorzeichens in (203) entspricht der Konvention, Bindungszustände mit negativen Energien zu charakterisieren. Gleichzeitig wird die Balmersche Konstante  $B$  direkt auf (145) zurückgeführt.

Es liegt nahe, die Anregungszustände eines Atoms mit den Zuständen der Elektronenhülle, beim Wasserstoff also mit den möglichen Zuständen des Elektrons zu verknüpfen. Auch bei den anderen Elementen erwarten wir, daß die Spektren durch die am schwächsten gebundenen äußeren Elektronen bzw. das äußerste Elektron (Leuchtelektron) dominiert werden.

In der klassischen Physik werden die Schwingungen ausgedehnter Körper durch die Überlagerung von Wellen interpretiert. Für diese Schwingungen sind nur ganz bestimmte Frequenzen erlaubt, die bei dreidimensionalen Problemen durch 3 Quantenzahlen charakterisiert werden. Wenn man diese Ideen auf die Materiewelle des Leuchtelektrons überträgt, wird wegen des Zusammenhangs von Frequenz und Energie dieser Wellen sofort klar, daß die energetisch erlaubten Zustände eines Atoms durch 3 Quantenzahlen – wir nennen sie  $n, l, m$  – beschrieben werden. Jede weitergehende anschauliche Diskussion von stehenden Materiewellen (z.B. Wellen auf Kreisbahn) führt aber zu falschen Folgerungen und sollte nicht benutzt werden. Das liegt auch daran, daß die Schrödingergleichung keine Wellengleichung ist.

## 4.2 Das Elektron im Coulombfeld

Wir suchen nun nach Lösungen der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung (169) für ein Teilchen in einem Kraftfeld mit einer potentiellen Energie  $V(r)$ .

Der Laplace-Operator hat in Polarkoordinaten die Form

$$\Delta = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \Theta} \frac{\partial}{\partial \Theta} \left( \sin \Theta \frac{\partial}{\partial \Theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \Theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \quad (205)$$

und deshalb gilt

$$\Delta = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\mathbf{L}_{\text{op}}^2}{\hbar^2 r^2} . \quad (206)$$

Daher machen wir den Produktansatz<sup>5</sup>  $\psi(r, \Theta, \phi) = R(r)Y_{l,m}(\Theta, \phi)$ , der zur Differentialgleichung

$$\left[ \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + V + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2} \right] R = WR \quad (207)$$

führt. Den Term  $\frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2}$  nennt man Zentrifugalbarriere. Er taucht irgendwie überraschend auf, ist aber nötig, da die Energie  $W$  auf der rechten Seite auch Anteile enthält, die mit der Kinematik der Kreisbewegung verknüpft sind. Klassisch gilt

$$W_{\text{Bahn}} = \frac{1}{2} m \omega^2 r^2 = \frac{L^2}{2mr^2} . \quad (208)$$

<sup>5</sup>In diesem Abschnitt bezeichnet  $m$  die Elektronenmasse, die Quantenzahl der Komponente  $L_z$  des Drehimpulses und eine laufende Hauptquantenzahl. Dies sollte nicht zu Missverständnissen führen, da der Kontext jeweils völlig unterschiedlich ist.

Daher fällt der Zentrifugalterm weg, wenn man auf der rechten Seite die Energie in  $W = W_{\text{Bahn}} + W(r)$  zerlegt. Mit dem Ansatz

$$R(r) = \frac{u(r)}{r} \quad (209)$$

ist nur noch die relativ einfach aussehende Differentialgleichung

$$\frac{d^2 u}{dr^2} + \left( \frac{2W_0}{\hbar^2 c^2} (W - V) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) u = 0 \quad (210)$$

zu lösen. Diese Gleichung hat aber nur für das Coulombpotential

$$V = \frac{-\alpha \hbar c Z}{r} \quad (211)$$

und das Oszillatorpotential  $V = kr^2/2$  analytische Lösungen<sup>6</sup>. Für alle anderen Potentiale muß sie numerisch integriert werden, was aber heute kein Problem mehr darstellt. Die analytischen Lösungen für das Coulomb-Potential sehen ziemlich kompliziert aus. Wie immer, ist es sinnvoll mit einer dimensionslosen Variablen anstelle von  $r$  zu arbeiten. Die geeignete Skala in einem Atom ist der verallgemeinerte Bohrsche Radius  $a_Z = a_B/Z$  in einem Coulombfeld der Kernladung  $Z$ . Mit der Definition

$$\rho = \frac{r}{a_Z} \quad (212)$$

lauten die Lösungen für  $R(r)$  mit

$$N = \left( \frac{1}{a_Z} \right)^{3/2} \quad (213)$$

nun

$$R_{n,l} = N \left( \frac{2^{2l+2} (n-l-1)!}{n^{4+2l} (n+l)!} \right)^{1/2} e^{-\rho/n} \rho^l L_{n-l-1}^{2l+1}(2\rho/n) . \quad (214)$$

Hierin werden mit  $L_q^p(\rho)$  die sog. assoziierten Laguerre-Polynome bezeichnet, die tabelliert sind oder z.B. in MAPLE mit dem Befehl `expand(LaguerreL(q, p, \rho))` aufgerufen werden können. Das alles sieht viel komplizierter aus, als es ist. Zunächst einmal halten wir fest, daß die  $R_{n,l}$  durch die Hauptquantenzahl

$$n = 1, 2, 3, \dots \quad (215)$$

und für jedes  $n$  durch die Drehimpulsquantenzahl

$$l = 0, 1, \dots, n-1 \quad (216)$$

charakterisiert werden. Die zu einer Lösung

$$\psi_{n,l,m} = R_{n,l} Y_{l,m} \quad (217)$$

gehörigen Energie-Eigenwerte des Hamilton-Operators lauten

$$W_n = -\frac{Z^2 R_y}{n^2} . \quad (218)$$

---

<sup>6</sup>Angegeben wird hier die potentielle Energie.

Damit ist (203) bewiesen. Die Eigenwerte  $h$ 'angen nur von der Hauptquantenzahl  $n$  ab. Zu jedem  $n$  gibt also es wegen der möglichen Werte von  $l$  und  $m$

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2 \quad (219)$$

Eigenzustände mit gleichem Wert von  $W_n$ . Diese sog. „Entartung“ ist für  $m$  unmittelbar klar. Bei reinen Zentralkräften ist keine Richtung ausgezeichnet, daher kann  $W$  nicht von der Quantenzahl  $m$  abhängen. Die Entartung in  $l$  ist jedoch ein zufällige Eigenschaft des Coulombpotentials. Sie gilt nur für  $V \sim 1/r$ , aber nicht für andere Zentralpotentiale.

Um zu verifizieren, daß (218) der richtige Eigenwert ist, formen wir (210) zur Differentialgleichung

$$\rho \frac{d^2 R}{d\rho^2} + 2 \frac{dR}{d\rho} + R \left( 2 - \frac{\rho}{n^2} - \frac{l(l+1)}{\rho} \right) \quad (220)$$

für  $R(\rho)$  um. Mit MAPLE läßt sich wieder einfach verifizieren, daß die Funktionen der Tabelle 3 diese Gleichung erfüllen.

Wir diskutieren nun die Lösungen  $\psi_{n,l,m}$  noch etwas genauer. Mit den in (214) angegebenen Vorfaktoren sind die  $R_{n,l}$  entsprechend

$$\int |R_{n,l}|^2 r^2 dr = 1 \quad (221)$$

normiert und damit wird die richtige Normierung

$$\int \psi^* \psi dV = \int |R_{n,l}|^2 r^2 dr \int |Y_{l,m}|^2 d\Omega = 1 \quad (222)$$

sichergestellt. Die Definitionsgleichung (214) der radialen Funktionen sieht kompliziert aus. Die Funktionen selbst werden aber für die niedrigsten Werte von  $n$  und  $l$  recht einfach. Sie sind in Tabelle 3 zusammengestellt. In Abb.42 sind zwei in Abhängigkeit von  $\rho$  graphisch dargestellt. Alle Funktionen mit  $l \neq 0$  verschwinden bei  $r = 0$ .

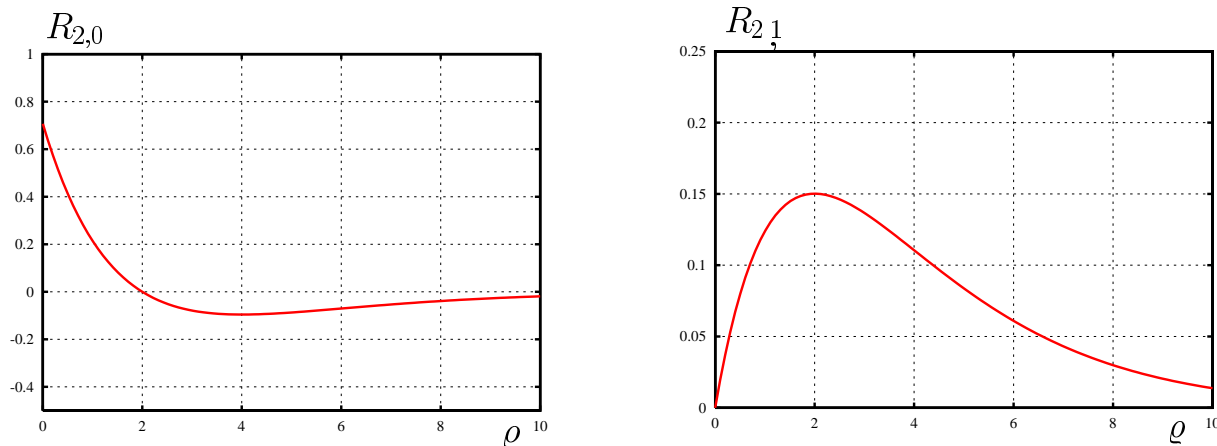


Abbildung 42: Die normierten Radialfunktionen  $R_{2,0}$  und  $R_{2,1}$  als Funktion von  $\rho$ .

$n$	$l$	$R_{n,l}(\rho)/N$
1	0	$2e^{-\rho}$
2	0	$(1/\sqrt{2})(1 - \rho/2)e^{-\rho/2}$
2	1	$(1/\sqrt{24})\rho e^{-\rho/2}$
3	0	$(2/\sqrt{27})(1 - \frac{2}{3}\rho + \frac{2}{27}\rho^2)e^{-\rho/3}$
3	1	$(4\sqrt{2}/(27\sqrt{3}))\rho(1 - \rho/6)e^{-\rho/3}$
3	2	$(\sqrt{8}/\sqrt{5 \cdot 27^3})\rho^2 e^{-\rho/3}$
4	0	$(1/4)(1 - \frac{3}{4}\rho + \frac{1}{2}\rho^2 - \frac{1}{192}\rho^3)e^{-\rho/4}$

Tabelle 3: Tabelle der radialen Funktion im Coulombpotential.

Die Wahrscheinlichkeit ein Elektron zwischen  $r$  und  $r + dr$  anzutreffen ist mit  $dP = \psi^* \psi dV$  nach Integration über die Winkel durch

$$dP = r^2 |R_{n,l}|^2 dr \quad (223)$$

gegeben. Mit der Variablen  $\rho$  wird daraus

$$\frac{dP}{d\rho} = \frac{1}{N^2} \rho^2 |R_{n,l}|^2 \quad (224)$$

Besonders wichtig ist natürlich die Eigenfunktion des Grundzustandes des Wasserstoffatoms. Die differentielle Wahrscheinlichkeitsverteilung lautet

$$\frac{dP}{d\rho} = 4\rho^2 e^{-2\rho} \quad (225)$$

Sie ist in Abb. 43 dargestellt. Sie verschwindet am Kernort ( $\rho = 0$ ) und hat ein Maximum bei  $\rho = 1$ , wie man durch Differenzieren sofort sieht. Das Elektron im Wasserstoffatom ist also am häufigsten beim Bohrschen Radius  $a_B$  zu finden. Für  $l \neq 0$  hängen die Dichteverteilungen auch von  $\Theta$  und  $\phi$  ab. Es ist interessant, diese Verteilungen numerisch zu studieren. Dies geht besonders anschaulich, wenn man dreidimensionale Grafiken mit einer Punktdichte proportional zu  $|\psi|^2$  erzeugt. In Abb. 44 ist dies für  $\psi_{2,1,0}$  durchgeführt. Auf der Webseite der Vorlesung findet sich eine MAPLE-Routine, mit der man diese Grafiken erzeugen kann. Interessant ist dabei auch das mathematische Verfahren, die sog. Monte-Carlo-Methode.

Die gemessenen Frequenzen (204) der Spektrallinien werden sehr genau durch die Theorie beschrieben, wenn man noch berücksichtigt, daß es sich wegen der endlichen Masse des Protons eigentlich nicht um ein Potentialproblem handelt. Auch in der Schrödinger-Theorie besteht die Korrektur auf die Mitbewegung des Kerns im Ersetzen der Elektronenmasse  $m$  durch die reduzierte Masse

$$m_{\text{red}} = \frac{mM_K}{m + M_K} \quad (226)$$

Für Wasserstoff wird die Korrektur am größten und beträgt dort offenbar  $\approx (1 - 1/1836)$ . Erst wenn man das Spektrum mit einer Genauigkeit von  $> 10^{-5}$  untersucht, treten Abweichungen von der hier besprochenen Theorie auf, die wir im Abschnitt 4.4 behandeln werden.

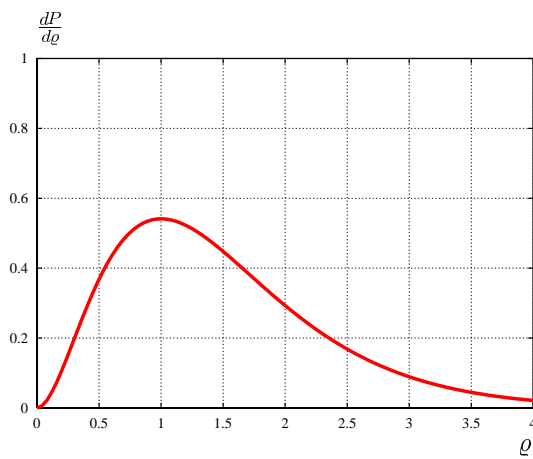


Abbildung 43: Die Wahrscheinlichkeitsverteilung des Elektrons im Grundzustand des  $H$ -Atoms, bzw. eines  $Z$ -fach geladenen Ions mit einem Elektron.  $\rho = r/a_Z$ .

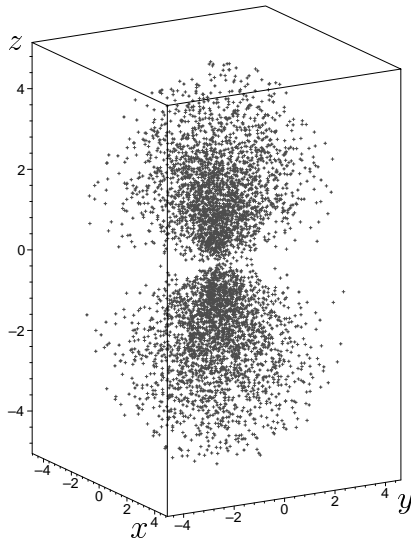


Abbildung 44: Die Wahrscheinlichkeitsdichte  $|\psi|^2$  des Elektrons im Zustand  $\psi_{2,1,0}$  des  $H$ -Atoms. Die Skala der Achsen ist in Einheiten des Bohrschen Radius angegeben.

Die theoretische Behandlung der Strahlungsprozesse (Wahrscheinlichkeit, Form der Spektrallinien) geht über die Schrödinger-Theorie hinaus, da diese nur Einteilchen-Zustände diskutiert. Dieses Problem wird eigentlich erst in der Quantenelektrodynamik gelöst. Trotzdem kann es auch in der nichtrelativistischen Quantenmechanik näherungsweise behandelt werden. Wir werden darauf in Kap. 6 zurückkommen.