
Physik IV

Atome, Moleküle, Wärmestatistik

Vorlesungsskript zur Vorlesung im SS 2003

Prof. Dr. Rudolf Gross

Walther-Meissner-Institut
Bayerische Akademie der Wissenschaften
und
Lehrstuhl für Technische Physik (E23)
Technische Universität München

Walther-Meissner-Strasse 8
D-85748 Garching
Rudolf.Gross@wmi.badw.de

Inhaltsverzeichnis

Vorwort	xiii
I Physik der Atome und Moleküle	1
1 Einführung in die Quantenphysik	3
1.1 Der Welle-Teilchen Dualismus	4
1.1.1 Dualismus des Lichtes	4
1.1.2 Dualismus der Materie	6
1.2 Materiewellen und Wellenfunktionen	10
1.2.1 Wellenpakete	11
1.2.2 Die Heisenbergsche Unschärferelation	13
1.2.3 Messprozess und Observable	17
1.2.4 Dispersion von Materiewellen	17
1.2.5 Gegenüberstellung Quantenphysik – klassische Physik	19
1.3 Grundlagen der Quantenmechanik	22
1.3.1 Schrödinger-Gleichung und Materiewellen	22
1.3.2 Operatoren	29
1.3.3 Erwartungswerte	33
1.3.4 Eigenwerte und Eigenfunktionen	34
1.3.5 Zulässige Operatoren	36
1.3.6 Vertiefungsthema: Quantenmechanische Bewegungsgleichung	37
1.3.7 Vertiefungsthema: Vertauschungsrelationen und Heisenbergsche Unschärferelation	38
1.3.8 Anwendungen	40
1.4 Ununterscheidbarkeit	41
1.5 Fermionen und Bosonen	45

1.5.1	Der Spin von Quantenteilchen	45
1.5.2	Quantenteilchen mit ganz- und halbzahligem Spin	46
1.6	Austauschsymmetrie und Pauli-Verbot	48
1.6.1	Die Austauschsymmetrie	48
1.6.2	Das Pauli-Verbot	50
1.7	Vertiefungsthema: Zur Axiomatik der Quantenmechanik	52
2	Aufbau der Atome	57
2.1	Historisches	58
2.2	Experimenteller Nachweis der Existenz von Atomen	59
2.3	Größe, Masse und elektrischer Aufbau von Atomen	63
2.3.1	Größe von Atomen	63
2.3.2	Der elektrische Aufbau von Atomen	64
2.3.3	Bestimmung der Atommasse	65
2.4	Die Struktur von Atomen	69
2.4.1	Geschichtliche Entwicklung	69
2.4.2	Grundlagen zu Streuexperimenten	71
3	Das Einelektronenatom	81
3.1	Experimentelle Grundlagen	82
3.1.1	Spektralanalyse	82
3.1.2	Anregung von Atomen	83
3.1.3	Das Spektrum des Wasserstoffs	84
3.2	Das Bohrsche Atommodell	88
3.3	Die Schrödinger-Gleichung für Einelektronenatome	94
3.3.1	Schwerpunkt- und Relativbewegung	94
3.3.2	Teilchen im kugelsymmetrischen Potenzial	96
3.3.3	Winkelabhängigkeit	98
3.3.4	Der Drehimpuls	106
3.3.5	Die Radialabhängigkeit	113
3.3.6	Quantenzahlen	119
3.3.7	Aufenthaltswahrscheinlichkeiten	122
3.4	Der Elektronenspin	125
3.4.1	Experimentelle Fakten	125
3.4.2	Vertiefungsthema: Theoretische Beschreibung des Spins	127

4	Das Wasserstoffatom	135
4.1	Experimentelle Befunde	136
4.2	Relativistische Korrektur der Energieniveaus	137
4.3	Die Spin-Bahn-Kopplung: Feinstruktur	139
4.3.1	Der Spin-Bahn-Kopplungsterm	139
4.3.2	Der Gesamtdrehimpuls	141
4.3.3	Energieniveaus des Wasserstoffatoms bei Spin-Bahn-Kopplung	143
4.3.4	Die Feinstruktur beim Wasserstoffatom	145
4.4	Die Lamb-Shift	148
4.5	Die Hyperfeinstruktur	154
4.6	Das Wasserstoffatom im Magnetfeld: Normaler Zeeman-Effekt	159
4.6.1	Klassisches Teilchen im Magnetfeld	159
4.6.2	Vertiefungsthema: Quantenmechanische Beschreibung	165
4.7	Anomaler Zeeman- und Paschen-Back-Effekt	168
4.7.1	Der anomale Zeeman-Effekt	168
4.7.2	Der Paschen-Back-Effekt	172
4.8	Der Stark-Effekt	175
4.9	Vollständiges Termschema des Wasserstoffatoms	176
4.10	Vertiefungsthemen	178
4.10.1	Das Modell des Elektrons	178
4.10.2	Vertiefungsthema: Das Korrespondenzprinzip	180
5	Wasserstoffähnliche Systeme	185
5.1	He^+ , Li^{++} und Be^{+++}	186
5.2	Die schweren Wasserstoffisotope	187
5.3	Rydbergatome	188
5.4	Exotische Atome	191
5.4.1	Myonische Atome	191
5.4.2	Anti-Wasserstoff	193
5.4.3	Positronium	194
5.5	Quarkonium	196
5.6	Exzitonen	196

6	Übergänge zwischen Energieniveaus	199
6.1	Übergangswahrscheinlichkeiten	200
6.1.1	Spontane und stimulierte Übergänge	200
6.2	Lebensdauer angeregter Zustände	205
6.3	Linienbreiten von Spektrallinien	208
6.3.1	Natürliche Linienbreite	209
6.3.2	Dopplerverbreiterung	211
6.3.3	Stoßverbreiterung	213
6.4	Übergangsmatrixelemente	217
6.4.1	Parität	219
6.4.2	Auswahlregeln	221
6.4.3	Auswahlregeln für die Bahndrehimpulsquantenzahl – Paritätsauswahlregeln . . .	222
6.4.4	Auswahlregeln für die magnetische Quantenzahl	223
6.4.5	Auswahlregeln für die Spinquantenzahl	227
6.4.6	Stärke des Dipolübergangs	228
6.4.7	Vertiefungsthema: Multipol-Übergänge höherer Ordnung	232
6.4.8	Vertiefungsthema: Zwei-Photonen-Übergänge	232
6.4.9	Vertiefungsthema: Spektrales Lochbrennen	234
7	Mehrelektronenatome	237
7.1	Das Heliumatom	238
7.1.1	Die Zentralfeldnäherung	239
7.1.2	Symmetrie der Wellenfunktion	243
7.2	Numerische Methoden und Näherungsverfahren	249
7.2.1	Das Modell unabhängiger Elektronen	249
7.2.2	Das Hartree-Verfahren	250
7.3	Der Gesamtdrehimpuls	252
7.3.1	Die L-S - oder Russel-Saunders-Kopplung	252
7.3.2	Die j-j -Kopplung	253
7.3.3	Termschema bei L-S-Kopplung	255
7.3.4	Beispiele für Drehimpulskopplungen und Termschemata	256
7.4	Der Grundzustand des Vielelektronenatoms – Hundzsche Regeln	258

7.5	Vertiefungsthema: Atomarer Magnetismus	261
7.6	Die Elektronenstruktur von Vielelektronenatomen	262
7.6.1	Schalen und Unterschalen	263
7.6.2	Aufbau der Atomhülle mit zunehmender Kernladungszahl	265
7.6.3	Das Periodensystem der Elemente	270
7.7	Spektren der Mehrelektronenatomen	273
7.7.1	Termschema des Heliumatoms	273
7.7.2	Alkalimetalle	275
7.7.3	Erdalkalimetalle	278
8	Angeregte Atomzustände	281
8.1	Einfachanregungen	283
8.1.1	Anregung und Rekombination durch Stoßprozesse	284
8.2	Komplexere Anregungsprozesse	286
8.2.1	Anregung mehrerer Elektronen – Autoionisation	286
8.2.2	Innerschalenanregungen	287
8.3	Röntgenstrahlung	289
8.3.1	Erzeugung von Röntgenstrahlung	290
8.3.2	Das Röntgenspektrum	292
8.3.3	Die Feinstruktur der Röntgenlinien	301
8.3.4	Vertiefungsthema: Streuung und Absorption von Röntgenstrahlung	303
8.3.5	Vertiefungsthema: Röntgenfluoreszenz	307
8.3.6	Vertiefungsthema: Monochromatisierung von Röntgenstrahlung	308
9	Moleküle	313
9.1	Das Einelektronen-Molekül — H_2^+ -Molekülion	316
9.1.1	Die Schrödinger-Gleichung des Einelektronenmoleküls	316
9.1.2	Die adiabatische Näherung	317
9.1.3	Lösung der elektronischen Wellengleichung	318
9.2	Das Vielelektronen-Molekül — H_2 -Molekül	328
9.2.1	Die Molekülorbitalnäherung	328
9.2.2	Die Heitler-London Näherung	330

9.2.3	Vergleich der Näherungen	332
9.2.4	Die Molekülbindung	334
9.3	Elektronische Zustände zweiatomiger Moleküle	336
9.4	Die Kernbewegung	340
9.4.1	Der starre Rotator	340
9.4.2	Molekülschwingungen	343
II	Wärme-statistik	349
10	Grundlagen der Wärmelehre	351
10.1	Systeme, Phasen und Gleichgewicht	352
10.1.1	Systeme	352
10.1.2	Phasen	352
10.1.3	Gleichgewicht	353
10.2	Zustandsgrößen	355
10.2.1	Definitionen	355
10.2.2	Die Temperatur	357
10.2.3	Der Druck	357
10.2.4	Teilchenzahl, Stoffmenge und Avogadrozahl	358
10.2.5	Die Entropie	359
10.3	Die thermodynamischen Potentiale	360
10.3.1	Prinzip der maximalen Entropie und minimalen Energie	360
10.3.2	Innere Energie als Potenzial	360
10.3.3	Entropie als thermodynamisches Potenzial	361
10.3.4	Die freie Energie oder das Helmholtz-Potenzial	361
10.3.5	Die Enthalpie	362
10.3.6	Die freie Enthalpie oder das Gibbsche Potenzial	363
10.3.7	Die Maxwell-Relationen	364
10.3.8	Thermodynamische Stabilität	365
10.4	Die kinetische Gastheorie	367
10.4.1	Druck und Temperatur	367
10.4.2	Die Maxwell-Boltzmann-Verteilung	368
10.4.3	Freiheitsgrade	369
10.4.4	Der Gleichverteilungssatz	370

10.5	Energieformen, Zustandsänderungen und Hauptsätze	371
10.5.1	Energieformen	371
10.5.2	Energieumwandlung	373
10.5.3	Die Wärmekapazität	374
10.5.4	Zustandsänderungen	375
11	Statistische Beschreibung	377
11.1	Grundbegriffe der Statistik	379
11.1.1	Wahrscheinlichkeiten	379
11.1.2	Mittelwert, Mittelwert der Abweichung, Schwankung	380
11.2	Phasenraum und Verteilungen	382
11.2.1	Mikro- und Makrozustände	382
11.2.2	Der Phasenraum	382
11.2.3	Verteilungen	383
11.3	Das Spin-1/2 System	386
11.3.1	Die Magnetisierung	387
11.3.2	Entartung der Zustände	388
11.3.3	Statistische Eigenschaften der Magnetisierung	390
11.3.4	Die Gauß-Verteilung für große N	392
11.3.5	Die Energie des Spin-1/2-Systems	393
11.4	Grundlegende Annahmen der Wärmephysik	394
11.4.1	Zeitmittel und Scharmittel	396
11.5	Systeme in thermischem Kontakt	399
11.6	Entropie, Temperatur und chemisches Potenzial	406
11.6.1	Entropie	406
11.6.2	Statistische Definition der Temperatur	408
11.6.3	Statistische Definition des chemischen Potenzials	408
11.6.4	Der 3. Hauptsatz	409
11.6.5	Der 2. Hauptsatz	409
11.6.6	Wärmefluss	410
11.6.7	Teilchenfluss	411
11.6.8	Zusammenhang zwischen statistischen und thermodynamischen Größen	412
11.7	Der Zeitpfeil	415
11.8	Magnetische Kühlung	416

12 Verteilungsfunktionen	423
12.1 Repräsentative Ensemble	424
12.1.1 Abgeschlossenes System	424
12.1.2 System in Kontakt mit einem Wärmereservoir	424
12.1.3 System in Kontakt mit einem Wärme- und Teilchenreservoir	425
12.2 Gibbs- und Boltzmann-Faktoren	426
12.2.1 Der Gibbs-Faktor	428
12.2.2 Der Boltzmann-Faktor	428
12.3 Zustandssummen und Mittelwerte	431
12.3.1 Große Zustandssumme	431
12.3.2 Mittelwerte	431
12.3.3 Zustandssumme	433
12.3.4 Verteilungsfunktionen und ihre Eigenschaften	436
12.4 Anwendungen der Verteilungsfunktionen	438
12.4.1 Das ideale einatomige Gas	438
12.4.2 Gültigkeit der klassischen Näherung	441
12.4.3 Der Gleichverteilungssatz	442
12.5 Die Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung	446
12.5.1 Verteilung des Geschwindigkeitsbetrages	448
12.5.2 Verteilung einer Geschwindigkeitskomponente	451
12.5.3 Die barometrische Höhenformel	453
12.5.4 Thermalisierung	454
13 Quantenstatistik	461
13.1 Identische Teilchen	462
13.1.1 Klassischer Fall: Maxwell-Boltzmann-Statistik	462
13.1.2 Quantenmechanischer Fall	462
13.2 Die quantenmechanischen Verteilungsfunktionen	465
13.2.1 Quantenstatistische Beschreibung	465
13.2.2 Photonen-Statistik	468
13.2.3 Die Fermi-Dirac-Statistik	469
13.2.4 Die Bose-Einstein-Statistik	472
13.2.5 Quantenstatistik im klassischen Grenzfall	473
13.3 Die Zustandsdichte	477

13.3.1	Das freie Elektronengas	480
13.3.2	Das Photonengas	484
13.4	Vertiefungsthema:	
	Die Bose-Einstein Kondensation	487
13.4.1	Historische Entwicklung	487
13.4.2	Temperatur der Bose-Einstein Kondensation	488
13.4.3	Realisierung eines Bose-Einstein Kondensats	494
13.4.4	Beobachtung der Bose-Einstein Kondensation	498
13.4.5	Atomlaser und Kohärenz	500
III	Anhang	505
A	Rutherfordsche Streuformel	507
B	Krummlinige Koordinaten	512
C	\hat{L}_i, \hat{L}^2 in Kugelkoordinaten	518
D	Vertauschungsrelationen \hat{L}_i, \hat{L}^2	520
E	Heliumatom	522
F	Literatur	525
G	SI-Einheiten	527
G.1	Geschichte des SI Systems	527
G.2	Die SI Basiseinheiten	529
G.3	Einige von den SI Einheiten abgeleitete Einheiten	530
G.4	Vorsätze	532
G.5	Abgeleitete Einheiten und Umrechnungsfaktoren	533
H	Physikalische Konstanten	537

Kapitel 3

Das Einelektronenatom

Wir wollen in diesem Kapitel mit den bisher gewonnenen Erkenntnissen die Physik von Einelektronenatomen als einfachste aller Atome diskutieren. Bei Einelektronenatomen bewegt sich ein einzelnes Elektron im kugelsymmetrischen Zentralfeld des Atomkerns. Der prominenteste Vertreter der Einelektronenatome ist natürlich das Wasserstoffatom. Neben den Ionen He^+ , Li^{2+} , etc. ist das Wasserstoffatom das einzige neutrale Atom, für das die Schrödinger-Gleichung exakt (d.h. analytisch) gelöst werden kann. Für alle anderen Atome oder Moleküle muss man numerische Verfahren oder Näherungsmodelle verwenden.

Die wesentlichen Informationen zur Struktur von freien Atomen, d.h. von Atomen die nicht miteinander wechselwirken, erhält man zu einem überwiegenden Teil aus deren Absorptions- bzw. Emissionsspektren. Analysiert man z.B. das Emissionsspektrum von Wasserstoff, so findet man ein ausgeprägtes *Linienpektrum*. Von einem Linienpektrum spricht man, wenn die Strahlungsintensität auf wenige, sehr schmale Frequenzbereiche mit wohldefinierter Frequenz verteilt ist. Diese *Spektrallinien* sind für jede Atomart charakteristisch. Bei der genauen Untersuchung des Spektrums ist nicht nur die Frequenz der einzelnen Linien von Interesse, sondern auch deren Aufspaltung und Intensität, sowie ihre Temperatur-, Druck-, und Magnetfeldabhängigkeit von Interesse. In diesem Kapitel wollen wir uns ein umfassendes Verständnis für die Spektren von Einelektronenatomen, insbesondere von Wasserstoff, erarbeiten und damit den Grundstein für das Verständnis elektronischer Niveaus in komplexeren Atomen legen. Bei der Diskussion der einfachen Einelektronenatome können wir fast alle wichtigen Begriffe der Atomphysik, wie die Quantenzahlen und ihre physikalische Bedeutung, die Feinstruktur, den Zeemann-Effekt und das Vektormodell der Drehimpulskopplung gut verdeutlichen.

Bevor wir zur theoretischen Beschreibung von Einelektronensystemen mit Hilfe der Schrödinger-Gleichung kommen, wollen wir zuerst die wesentlichen experimentellen Beobachtungen diskutieren.

3.1 Experimentelle Grundlagen

3.1.1 Spektralanalyse

Atome und Moleküle sind generell in der Lage, durch Emission bzw. Absorption elektromagnetischer Wellen Energie auszutauschen. Die zur Emission notwendige Energie kann dabei der inneren Energie eines Körpers entzogen werden. Dies ist z.B. bei einem Temperaturstrahler (glühendes Eisen) der Fall, der sich durch Emission elektromagnetischer Strahlung abkühlt. Werden Leuchterscheinungen durch eine unmittelbare vorangegangene Energieabsorption verursacht, so spricht man von *Lumineszenz*. Wie in Tabelle 3.1 zusammengestellt ist, wird dabei durch einen Vorsatz die Art der zugeführten Energie angegeben (z.B. Photolumineszenz: Anregung durch Licht).

Bezeichnung	Art der Anregung	Beispiel
Photolumineszenz	Bestrahlung mit elektromagnetischen Wellen	Leuchtstoffröhren
Kathodolumineszenz	Elektronenbeschuss	Bildröhre
Ionolumineszenz	Ionenbeschuss	Szintillationszähler
Elektrolumineszenz	elektrische Entladung	Funken-, Bogen, Glimmentladung
Chemolumineszenz	chemische Reaktion	Verbrennungsprozesse
Tribolumineszenz	mechanische Beanspruchung, Reibung	Zerkleinern von Zuckerkristallen
Biolumineszenz	biologischer Prozess	Glühwürmchen

Tabelle 3.1: Zur Klassifizierung der verschiedenen Arten von Lumineszenz.

Als *Spektrum* einer elektromagnetischen Strahlung bezeichnen wir die Abhängigkeit der Intensität von der Frequenz bzw. Wellenlänge. Die genaue Untersuchung von Spektren trägt bis heute entscheidend zum Verständnis der Physik von Atomen und Molekülen bei und findet breite Anwendung in der Analytik. Historisch geht die Spektralanalyse auf die Arbeiten von **Kirchhoff** und **Bunsen** Mitte des 19. Jahrhunderts zurück. Prinzipiell unterscheidet man zwei Methoden. Entweder man betrachtet das *Absorptions-* oder das *Emissionsspektrum*.¹ Bei der Emissionsspektroskopie muss das zu untersuchende Atom zum Leuchten angeregt werden, was z.B. durch die Einstrahlung von weißem Licht, durch Elektronenstöße oder andere Mechanismen erreicht werden kann. Strahlt das System Licht genau der Frequenz aus, die es absorbiert, so spricht man von *Resonanzfluoreszenz*. Die alternative Methode besteht in der Bestimmung des Absorptionsspektrums. Das Prinzip der Emissions- und Absorptionsspektroskopie ist in Abb. 3.1 schematisch dargestellt.

Hinsichtlich der in den Spektren vorkommenden Frequenzen bzw. Wellenlängen unterscheiden wir zwischen *Linienspektren* einerseits und *kontinuierlichen Spektren* und *Bandenspektren* andererseits. Bei den Linienspektren wird eine messbare Intensität nur für wenige diskrete Frequenzen gemessen. Wir werden später sehen, dass solche Spektren von freien Atomen ausgesandt werden. In kontinuierlichen und Bandenspektren wird eine endliche Intensität für einen ausgedehnten, kontinuierlichen Wellenbereich bzw. für breite Frequenzbänder beobachtet, wobei der Übergang fließend ist. Solche Spektren werden von erhitzten Festkörpern oder von heißen Gasen unter sehr hohen Drücken ausgesandt. Die Lichtemission kommt zwar immer primär von den Atomen. Falls diese aber dicht gepackt sind, so wechselwirken sie stark miteinander, so dass sie nicht mehr als frei angesehen werden können. Daraus resultiert eine starke Verbreiterung der Linien zu Banden und schließlich zu einem Kontinuum. Eine Quelle für ein kontinuierliches Spektrum ist z.B. der schwarze Strahler.

¹Beide Methoden sind von großer technologischer Bedeutung bei der Materialanalyse und kommen z.B. im Umweltschutz zum Einsatz.

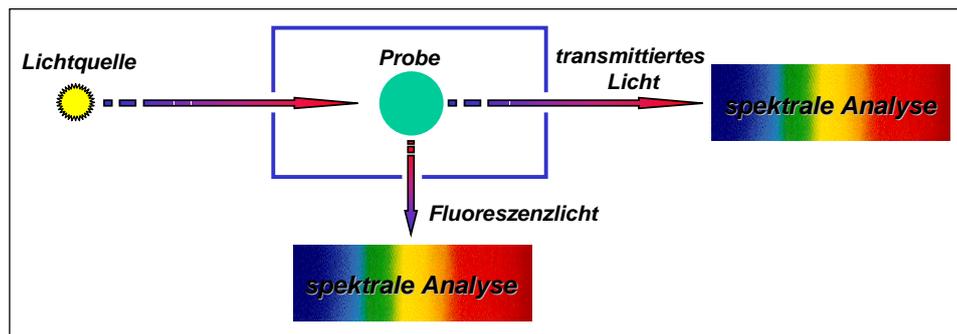


Abbildung 3.1: Prinzip der Absorptions- bzw. Fluoreszenzemissionsspektroskopie. Als Spektrograph kann z.B. ein Prisma oder Gitter benutzt werden. Die verschiedenen Möglichkeiten spektraler Zerlegung von Licht wurden in Physik III ausführlich diskutiert.

Bevor wir typische Messergebnisse vorstellen, wollen wir kurz die Einheiten auflisten, die in der Spektroskopie üblicherweise benutzt werden:

- Wellenlänge λ in Einheiten von m.
- Wellenzahl $\bar{\nu} = 1/\lambda = \nu/c$ in Einheiten von cm^{-1} (hierbei ist c die Lichtgeschwindigkeit).
- Frequenz ν in Einheiten von Hz.
- Energie $h\nu = \hbar\omega$ in Einheiten von eV.

Wegen der für Licht gültigen Dispersionsrelation

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\bar{\nu} \quad (3.1.1)$$

erhalten wir folgende Beziehung zwischen den einzelnen Größen

$$E = 1 \text{ meV} \equiv \nu = 0.24 \text{ THz} \equiv \bar{\nu} = 8.066 \text{ cm}^{-1} \equiv \lambda = 0.125 \text{ cm} . \quad (3.1.2)$$

Zwischen Energie und Frequenz auf der einen, und Wellenlänge bzw. Wellenzahl auf der anderen Seite besteht der wesentliche Unterschied, dass erstere nicht vom Medium abhängen, während das für die Wellenlänge sehr wohl der Fall ist. Bei sehr präzisen spektroskopischen Messungen gilt es dies zu berücksichtigen.

3.1.2 Anregung von Atomen

Es war bereits vor der Entwicklung der Quantenphysik bekannt, dass die Emissions- und Absorptionsspektren von freien Atomen Linienspektren sind. Da das physikalische Verständnis für ihre Erklärung fehlte, wurden sie phänomenologisch beschrieben. Nach unserer Einführung in die Quantenphysik wissen wir bereits, dass wir die Wechselwirkung eines Atoms mit einer elektromagnetischen Welle durch Absorption- und Emission eines Photons mit der Energie $E = \hbar\omega$ auffassen können. Aus den Streuexperimenten von **Rutherford** Anfang des 20. Jahrhunderts wurde ferner klar, dass Atome aus einem

positiv geladenen Kern bestehen, der von einer die Elektronen enthaltenden Hülle umgeben ist. Gegenüber der Ausdehnung der Hülle kann der Kern als in erster Näherung punktförmig betrachtet werden, er trägt aber fast die gesamte Masse des Atoms. Die Lichtaussendung von Atomen ist auf Vorgänge in der Hülle zurückzuführen. Das heißt, spektroskopische Untersuchungen an Atomen geben Auskunft über die Struktur der Elektronenhülle und die Eigenschaften der im Atom gebundenen Hüllenelektronen. Auf der Basis dieses Wissens können wir folgern, dass die Linienspektren von Atomen gleichbedeutend damit sind, dass die Hüllenelektronen nur diskrete Energiezustände einnehmen können. Bei Emissions- und Absorptionsprozessen finden Übergänge zwischen diskreten Energieniveaus E_i und E_k statt, wobei

$$|E_i - E_k| = \hbar\omega \quad (3.1.3)$$

gilt. Bei der Emission wird ein Photon emittiert und das Atom geht von einem energetische höheren Zustand E_k in eine niederenergetischeren E_i über. Bei der Absorption wird umgekehrt ein Photon absorbiert und das Atom geht von E_i in E_k über.

Es ist allgemein üblich, den energetisch niedrigsten Zustand eines Atoms als *Grundzustand* E_0 zu bezeichnen. Die bei der Anregung aufgenommene Energie nennen wir *Anregungsenergie*. Die Anregungsenergie kann auf verschiedene Arten zugeführt werden:

- *optische Anregung*: Anregung durch Licht im infraroten, sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich.
- *mechanische Anregung*: Anregung durch Stöße mit Elektronen.
- *thermische Anregung*: Anregung durch Stoßprozesse zwischen den Atomen aufgrund ihrer thermischen Bewegung.

Die mechanische Anregung wurde z.B. im Franck-Hertz-Experiment (1913) benutzt, das bereits im Rahmen von Physik III beschrieben wurde.² Dieses Experiment war sehr wichtig, da es zeigte, dass Atome nicht nur optisch angeregt werden können, sondern auch mechanisch durch Elektronenstöße. Franck und Hertz konnten ferner die diskreten Energieniveaus der untersuchten Atome (Quecksilber) bestätigen.

Die thermische Anregung von Atomen ist bei Raumtemperatur sehr ineffektiv, da die mittlere thermische Energie der Atome hier nur $\frac{3}{2}k_B T \simeq 38$ meV beträgt, während die typischen Anregungsenergien der Atome im eV-Bereich liegen. Bei sehr hohen Temperaturen, wie sie z.B. in den Atmosphären von Fixsternen wie unserer Sonne vorzufinden sind, können dagegen thermische Anregungsprozesse dominieren.

3.1.3 Das Spektrum des Wasserstoffs

Die Gesetzmäßigkeiten der Linienspektren der Atome waren bereits zu Beginn des 20. Jahrhunderts genau vermessen, ohne dass ein brauchbares physikalisches Modell zu ihrer Erklärung entwickelt war. Dem Wasserstoff als dem leichtesten und einfachsten aller Atome kam bei der Klärung der grundlegenden Prinzipien des Atomaufbaus eine Schlüsselrolle zu. Obwohl das Wasserstoffatom mit seinem einzelnen Elektron sicherlich das ein einfachste atomare System darstellt, ist seine spektroskopische Vermessung allerdings nicht trivial. Dies liegt daran, dass Wasserstoff in molekularer Form als H_2 vorliegt. Wie wir

²James Frank (1882 – 1964), Nobelpreis für Physik 1925.

Gustav Hertz (1887 – 1975), Nobelpreis für Physik 1925.

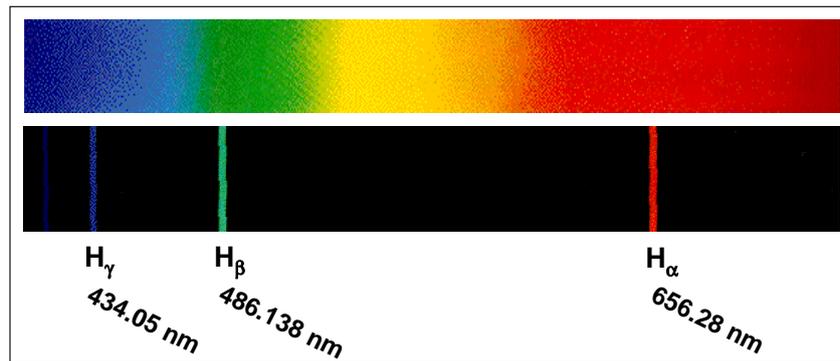


Abbildung 3.2: Linienspektrum des Wasserstoffatoms im sichtbaren Spektralbereich (unten). Oben ist zum Vergleich ein kontinuierliches Spektrum gezeigt, wie es z.B. in guter Näherung von der Sonne geliefert wird.

später sehen werden und wie auch intuitiv sofort einleuchtet, hat die chemische Bindung Einfluss auf die elektronischen Niveaus und damit auf die gemessenen Spektren. Die zur Spektroskopie des Atoms notwendige Dissoziation des H_2 -Moleküls kann z.B. durch Elektronenstoß bewirkt werden. Wegen der Schwierigkeit, atomaren Wasserstoff auf der Erde zu beobachten, spielte die astrophysikalische Erforschung eine große Rolle bei der Bestimmung der Linienspektren.³

Wie in Abb. 3.2 gezeigt ist, weist das Linienspektrum des Wasserstoffs im sichtbaren Bereich drei starke Linien auf, die mit H_α , H_β und H_γ bezeichnet werden. Die stärkste dieser Linien wurde von **Ångström** 1853 entdeckt. Diese wird als H_γ -Linie bezeichnet. Es gelang dem Schweizer Mathematiklehrer **Balmer**,⁴ eine Formel für die phänomenologische Beschreibung für die beobachteten Wellenlängen dieser Linien abzuleiten, lange bevor deren Erklärung mit Hilfe der modernen Quantenmechanik gelang:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad n = 3, 4, \dots \quad (3.1.4)$$

Hierbei ist R_H die *Rydberg-Konstante*⁵ des Wasserstoffatoms

$$\begin{aligned} R_H &= 1.096\,775\,810 \times 10^7 \text{ m}^{-1} \\ E_H = hcR_H &= 13.59 \text{ eV} . \end{aligned} \quad (3.1.5)$$

Die im sichtbaren Bereich beobachtbare Serie von Spektrallinien heißt deshalb *Balmer-Serie*.

Die Serienformel (3.1.4) gibt das Linienspektrum sehr exakt wieder. Abweichungen sind erst in der 6-ten Stelle zu beobachten. Das Spektrum der Balmer-Serie ist zu kurzen Wellenlängen hin begrenzt. Die Seriengrenze ergibt sich aus (3.1.4) zu $\bar{\nu}_{n \rightarrow \infty} = R_H/4$. Für Frequenzen $\bar{\nu} > \bar{\nu}_{n \rightarrow \infty}$ beobachten wir kein Linienspektrum mehr. Das Wasserstoffatom absorbiert vielmehr kontinuierlich Licht. Aus dem generell

³ Andererseits ist die Astrophysik ohne die Spektroskopie nicht denkbar. Über die Linienspektren lässt sich die Zusammensetzung der Materie im Weltall bestimmen. Desweiteren kann man auf deren Geschwindigkeitsverteilung und physikalische Umgebung schließen (Druck, Temperatur, Magnetfeld etc.).

⁴ **Johannes Jakob Balmer** (1825 – 1898).

⁵ **Johannes Robert Rydberg** (1854-1919), schwedischer Mathematiker und Physiker.

über Quantenzustände in Potenzialtöpfen Gelernten können wir ableiten, dass das Elektron in diesen Fällen nach der Absorption nicht mehr gebunden ist, d.h. das Atom als H^+ -Ion vorliegt.

Durch eine Erweiterung der Untersuchung des Wasserstoffspektrums in den ultravioletten und infraroten Spektralbereich konnte man zeigen, dass alle beobachteten Spektrallinien in ein *Termschema* geordnet werden können. Abb. 3.3 zeigt das aus dem Wasserstoffspektrum gewonnene Termschema. Das Termschema gibt Spektrallinien als Differenzen zwischen einer kleinen Zahl von Niveaus mit festgelegter Wellenzahl $\bar{\nu}$ bzw. festgelegter Energie $E = hc\bar{\nu}$ wieder. Die beobachteten Spektrallinien lassen sich in ihrer Gesamtheit durch die Formel

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad n > n' \quad (3.1.6)$$

mit ganzzahligem n' und n beschreiben. Man fasst Spektrallinien, die alle durch Übergänge zu einem bestimmten Endniveau n' entstehen, als Serien zusammen. Die Balmer-Serie ist dann der Spezialfall $n' = 2$ dieser so genannten Rydberg-Serien. Die weiteren Serien lauten:

- *Lyman-Serie*, $n' = 1$: Diese Serie liegt im Ultravioletten; die energiereichste Linie liegt bei $\lambda_\infty = 91.176$ nm. Die der Seriengrenze $n \rightarrow \infty$ entsprechende Ionisierungsenergie beträgt $E_H^{\text{ion}} = 13.59$ eV.
- *Balmer-Serie*, $n' = 2$: Diese Serie liegt im Sichtbaren; die energiereichste Linie liegt bei $\lambda_\infty = 364.70$ nm.
- *Paschen-Serie*, $n' = 3$: Diese Serie liegt im nahen Infrarotbereich; die energiereichste Linie liegt bei $\lambda_\infty = 820.59$ nm.
- *Brackett-Serie*, $n' = 4$: Diese Serie liegt im Infrarotbereich; die energiereichste Linie liegt bei $\lambda_\infty = 1458.8$ nm.
- *Pfund-Serie*, $n' = 5$: Diese Serie liegt im fernen Infrarotbereich; die energiereichste Linie liegt bei $\lambda_\infty = 2279.4$ nm.

Multiplizieren wir (3.1.6) mit hc , so erhalten wir

$$h\nu = \hbar\omega = \frac{E_H}{n'^2} - \frac{E_H}{n^2} \quad n > n' , \quad (3.1.7)$$

das heißt, wir können die Ausdrücke E_H/n^2 als Energiezustände des Wasserstoffatoms auffassen. Demnach besitzt das Wasserstoffatom die Energiezustände

$$E_n = -\frac{E_H}{n^2} \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (3.1.8)$$

Es gilt stets $E_n < 0$, bei der Bindung des Elektrons an den Wasserstoffkern wird Bindungsenergie frei. Die Energiezustände des Wasserstoffatoms sind außer durch die Konstante E_H nur durch die ganze Zahl n bestimmt. Wir nennen diese Zahl *Hauptquantenzahl*.

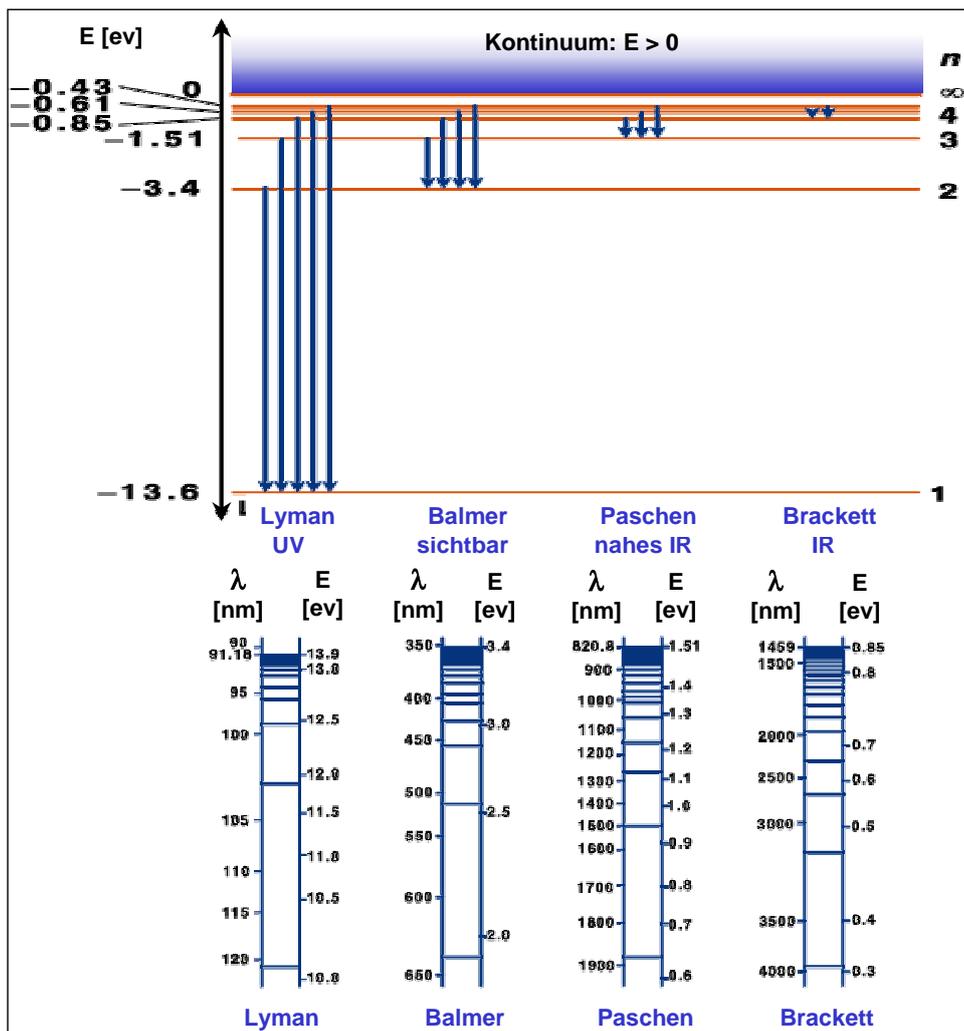


Abbildung 3.3: Termschema zum Emissionsspektrum des Wasserstoffs. An die Seriegrenze $n = \infty$ schließt sich das Seriegrenzkontinuum an.

Es wurde bereits erwähnt, dass die experimentell gemessenen Linien bis zur fünften Stelle mit den Serienformeln übereinstimmen. Mit Spektrographen höherer Auflösung stellt man allerdings fest, dass es sich nicht um einzelne Linien handelt. Die Spektren besitzen vielmehr eine *Feinstruktur*. So spaltet z.B. die H_{α} -Linie in ein Multiplett auf. Wir werden auf diese Abweichungen später im Rahmen einer genaueren Analyse noch zu sprechen kommen.

Eine weitere bemerkenswerte Tatsache ist die Abhängigkeit des Spektrums von der Masse des Kerns. Die H_{β} -Linie des Wasserstoffatoms unterscheidet sich z.B. von der des schweren Wasserstoffatoms, d.h. des Deuteriums ^2H um $\Delta\lambda \approx 0.1$ nm. Dies sind in etwa 0.5 Promille. Es war diese Abweichung, die zur Entdeckung des schweren Wasserstoffisotops geführt hat. Modernste H-Spektroskopie wird am Max-Planck-Institut für Quantenoptik zur Überprüfung der Quantenfeldtheorie (QED) durchgeführt. Mit hochgenauen Spektroskopiemethoden lassen sich heute sogar Aussagen über den Kernradius machen.

3.2 Das Bohrsche Atommodell

Die Erklärung des Wasserstoffspektrums war zu Beginn des 20. Jahrhunderts eine der großen Herausforderungen in der Physik. Hierzu war die Entwicklung eines befriedigenden Modells vom Aufbau der Atome notwendig. Neben dem Wasserstoffspektrum musste diese Modell auch die anderen experimentell gesicherten Erkenntnisse wie die *Stabilität der Atome*, das *Periodensystem der Elemente*, die *chemische Bindung* oder die *Ionisationsenergie von Atomen* erklären. Durch die Lenard-Rutherford'schen Streuversuche wurde klar, dass Atome aus einem positiv geladenen Kern und einer negativ geladenen Elektronenhülle bestehen. Rutherford schloss daraus, dass ein Atom als ein verkleinertes Planetensystem zu betrachten sei. Dieses Modell kann aber bereits zwei fundamentale Eigenschaften der Atome nicht erklären, ihre Stabilität und ihre diskreten Anregungsenergien. Aus der Elektrodynamik wissen wir nämlich, dass jedes beschleunigte geladene Teilchen – und darum handelt es sich bei einem auf einer Kreisbahn rotierenden Elektron – elektromagnetische Strahlung erzeugt⁶ und somit kontinuierlich Energie verliert, was zwangsläufig zur Reduktion von r führen muss. Das System ist somit instabil, d.h. das klassische Elektron wandert auf einer Spiralbahn in den Kern. Ferner sind alle elliptischen Bahnen möglich, in deren einem Brennpunkt der Kern liegt. Da diese Bahnen alle unterschiedliche Energien besitzen, würde man ein kontinuierliches Anregungsspektrum erwarten.

Der entscheidende Schritt bei der Beseitigung der Unzulänglichkeiten des Rutherford'schen Atommodells gelang 1913 **Niels Bohr**. Er entwickelte ein rein mechanisches Modell des Wasserstoffatoms, in dem das Elektron auf Keplerbahnen, speziell auf einer Kreisbahn, um den Atomkern kreist. Die Gleichgewichtsbedingung für eine solche Bahn ist leicht anzugeben: Die Coulomb-Anziehung zwischen positiv geladenem Kern und der negativen Elektronenladung muss durch die Zentrifugalkraft kompensiert werden. Man muss also fordern, dass

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2} = m_e \omega^2 r = \frac{m_e v^2}{r} . \quad (3.2.1)$$

Hierbei ist m_e die Masse und v die Bahngeschwindigkeit des Elektrons, r ist der Bahnradius. Diese Bedingung erlaubt beliebige Bahnradien. Die Gesamtenergie des Elektrons auf einer Bahn mit Radius r ist

$$E(r) = E_{\text{kin}}(r) + E_{\text{pot}}(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{e^2}{2r} - \frac{e^2}{r} \right) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{2r} . \quad (3.2.2)$$

Nun wissen wir aber, dass das betrachtete System aufgrund der Abstrahlung von elektromagnetischer Strahlung nicht instabil ist: das klassische Elektron wandert auf einer Spiralbahn in den Kern. Um diese Katastrophe zu verhindern, postulierte Bohr, dass das Elektron nur ganz bestimmte Bahnen einnehmen kann, die durch

$$2\pi r_n = n \lambda \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (3.2.3)$$

⁶Mit Hilfe dieses Effekts wird Synchrotronstrahlung erzeugt. Dabei werden Elektronen durch elektromagnetische Felder auf mehr oder weniger kreisförmige Umlaufbahnen gezwungen. Die abgestrahlte Energie muss ständig durch Beschleunigungsfelder (Microwave cavities) nachgeliefert werden.

Niels Hendrick Bohr (1885 - 1962) – Nobelpreis für Physik 1922:

Niels Hendrik Bohr wurde am 7. Oktober 1885 in Kopenhagen geboren. Er studierte ab 1903 an der Universität Kopenhagen, wo er 1909 diplomierte und 1911 promoviert wurde. Im Anschluss ging er an das Cavendish Laboratory in Cambridge, um bei Joseph Thomson Kernphysik zu studieren. Doch bereits im März 1912 begab er sich an die Universität Manchester, um mit Ernest Rutherford zusammenzuarbeiten. Hier erarbeitete er die theoretischen Grundlagen für das Bohr'sche-Atommodell. 1913 wurde er Dozent an der Universität Kopenhagen. In diesem Jahr erschien auch seine epochemachende Arbeit "Die Elektronenbahnen innerhalb des Atoms" mit der er die Aufmerksamkeit der wissenschaftlichen Welt erregte. Das damit geschaffene Atommodell war richtungweisend für die ganze weitere Entwicklung der Atomphysik. Von 1914 bis 1916 war er auf Einladung Rutherfords wieder in Manchester, danach ging er als Professor nach Kopenhagen zurück. 1918 stellt er das Bohr'sche Korrespondenzprinzip auf, welches besagt, dass die Quantenmechanik im Grenzfall klassisch-mechanischen Prinzipien entspricht. 1920 wird ihm das Institut für theoretische Physik in Kopenhagen eingerichtet, dem er zeitlebens als Direktor vorstand. 1921 entwickelt Bohr das "Aufbauprinzip" und liefert damit eine theoretische Erklärung der chemischen Elemente. Die äußeren Schalen der ring- bzw. schalenförmig angeordneten Elektronen bestimmen die chemischen Eigenschaften des Atoms. 1922 erhielt er für seine Forschungen über die Feinstruktur der Atome den Nobelpreis für Physik. Er beschäftigte sich mit der Messbarkeit der elektrodynamischen Feldgrößen, mit Fragen der Kernphysik und entwickelte unter anderem das so genannte Tröpfchenmodell des Kerns sowie eine Theorie zur Kernspaltung. 1943 musste Bohr, da er jüdische Vorfahren hatte, vor den Nazis nach Schweden fliehen. Von dort wurde er vom britischen Geheimdienst in die USA geholt, um unter dem Decknamen Nicholas Baker am "Manhattan-Projekt" in Los Alamos an der Entwicklung und Herstellung der Atombombe mitzuarbeiten. Nach Kriegsende kehrte er 1945 nach Kopenhagen zurück und nahm aktiv an der Gründung des Europäischen Zentrums für Kernforschung, CERN (Conseil Européen pour la Recherche Nucléaire), in Genf teil. Mitte Juni 1950 trat Bohr mit einem offenen Brief an die Vereinten Nationen an die Öffentlichkeit. Er forderte darin einen freien Austausch aller wissenschaftlichen Informationen zwischen den Völkern, damit die aus den wissenschaftlichen Erkenntnissen gleichzeitig auftauchenden tödlichen Gefahren für die Zivilisation überwunden würden. 1957 erhielt Bohr für seine Engagement für eine friedliche Atompolitik den "U.S. Atoms for Peace Award".

Niels Bohr starb am 18. November 1962 in Kopenhagen.



gegeben sein sollen. Hierbei ist

$$\lambda = \frac{2\pi}{k} = \frac{h}{p} = \frac{h}{m_e v} \quad (3.2.4)$$

die de Broglie Wellenlänge des Elektrons. Die von Bohr postulierte *Quantisierungsbedingung* besagt, dass nur solche Bahnen erlaubt sind, für die die Umlaufbahn ein Vielfaches der de Broglie Wellenlänge λ ist. Da λ ihrerseits von n abhängt, hat dieses Problem nur einen diskreten Satz selbstkonsistenter Lösungen. Dieser Sachverhalt ist grafisch in Abb. 3.4 veranschaulicht.

Wir können die Bedingung (3.2.3) auch in der Form

$$L_n = m_e v r_n = \frac{m_e v}{\hbar} \hbar r_n = \frac{h}{\lambda} r_n = \frac{h}{2\pi} n = n \hbar \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (3.2.5)$$

schreiben. Wir sehen dadurch, dass sich die Bohrsche Quantisierung auf den Bahndrehimpuls des Elektrons $L_n = m_e v r_n$ bezieht, der nur diskrete Werte annehmen darf (Bohr-Sommerfeldsche Quantisierung

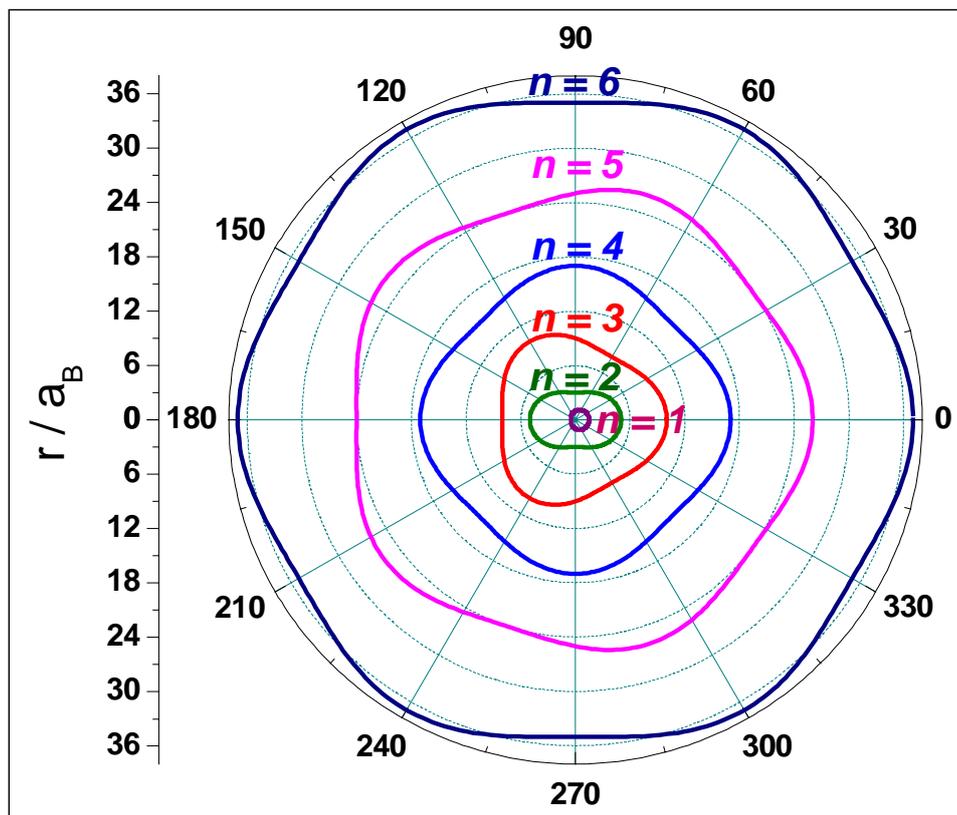


Abbildung 3.4: Zur Veranschaulichung der Quantisierungsbedingung von Bohr. Der Umfang der Orbits ist ein Vielfaches der de Broglie Wellenlängen, die natürlich ihrerseits von n abhängen. Da die Wellenlänge nicht wie die Umlaufbahn skaliert, hat dieses Problem nur einen diskreten Satz selbstkonsistenter Lösungen und zwar für $r = n^2 Z a_B$. Gezeigt ist der Fall $Z = 1$ (Wasserstoffatom) von $n = 1$ bis $n = 6$.

des Bahndrehimpulses).⁷

Setzt man die Quantisierungsbedingung in (3.2.1) ein, so folgt, dass nur die Bahnradien

$$r_n = a_B \cdot n^2 \quad (3.2.6)$$

erlaubt sind. Hierbei ist a_B der *Bohrsche Radius*. Er ist der Radius der kleinsten Bahn ($n = 1$):

$$a_B = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} = 5.291\,772\,083(19) \times 10^{-11} \text{ m} . \quad (\text{Bohrscher Radius}) \quad (3.2.7)$$

Aus der Quantisierungsbedingung für den Bahndrehimpuls (3.2.5) und den Bahnradien (3.2.6) ergeben sich die erlaubten Energiezustände des Wasserstoffatoms zu

⁷Die verallgemeinerte Form der Quantisierungsbedingung von Bohr und Sommerfeld lässt sich mit Hilfe der so genannten Phasenintegrale in der Form $\int p_i dq_i = n_i \hbar$ schreiben, wobei p_i und q_i zueinander konjugierte Größen sein sollen. In den diskutierten Fall ist p mit $|L|$ und q mit ϕ zu identifizieren.

$$E_n = -E_\infty \frac{1}{n^2}, \quad (\text{erlaubte Energiezustände}) \quad (3.2.8)$$

wobei

$$E_\infty = \frac{e^4 m_e}{(4\pi\epsilon_0)^2 2\hbar^2} = \frac{\hbar^2}{2m_e a_B^2} = 13.605\,691\,72(53) \text{ eV} \quad (3.2.9)$$

$$R_\infty = \frac{E_\infty}{hc} = \frac{e^4 m_e}{8\epsilon_0^2 h^3 c} = \frac{\hbar}{4\pi c m_e a_B^2} = 10\,973\,731.568\,549(83) \text{ 1/m} \quad (3.2.10)$$

die *universelle Rydberg-Energie* bzw. die *universelle Rydberg-Konstante* sind. Die Energie E_∞ ist die sich für $n = 1$ ergebende Bindungsenergie (vergleiche Abb. 3.3). Die Energiezustände haben als gebundene Zustände negative Energie. Ein Elektron mit $E > 0$ ist nicht mehr an den Kern gebunden, es ist ein freies Elektron, für das keine quantisierten Zustände mehr existieren. In diesem Fall kann die kinetische Energie beliebige Werte annehmen. In den Spektren erhält man deshalb oberhalb einer bestimmten Frequenz ein Kontinuumsspektrum.

Bei der Herleitung der Ausdrücke für E_∞ und R_∞ haben wir als Näherung angenommen, dass sich das Elektron um einen ortsfesten Kern bewegt. Diese Näherung ist nur dann gut, wenn die Kernmasse sehr viel größer ist als die Elektronenmasse. Da Protonen eine um etwa 1836-fach größere Masse als Elektronen haben, ist dies zwar der Fall. Aufgrund der sehr genauen spektroskopischen Methoden können aber diese feinen Effekte detektiert werden. In Wirklichkeit bewegt sich das Elektron nicht um einen ortsfesten Kern, sondern Kern und Elektron bewegen sich vielmehr um den ortsfesten gemeinsamen Schwerpunkt. Wir wissen aber bereits (vergleiche Abschnitt 2.4.2), dass wir das Zweikörperproblem auf ein Einkörperproblem zurückführen können, indem wir nicht den Massenschwerpunkt als ruhend annehmen, sondern die Masse m_K des Kerns und statt der Elektronenmasse m_e die reduzierte Masse $\mu = m_e m_K / (m_e + m_K)$ verwenden.

Mit der reduzierten Masse μ_X erhalten wir für einen bestimmten Kern X

$$E_X = E_\infty \frac{\mu_X}{m_e} \quad (3.2.11)$$

$$R_X = R_\infty \frac{\mu_X}{m_e} \quad (3.2.12)$$

Insbesondere folgt für Wasserstoff

$$E_H = E_\infty \frac{\mu_H}{m_e} = 13.598\,285\,86 \text{ eV} \quad (3.2.13)$$

$$R_H = R_\infty \frac{\mu_H}{m_e} = 10\,967\,758.54 \text{ 1/m} \quad (3.2.14)$$

$$r_1 = a_B \frac{m_e}{\mu_H} = 5.291\,770\,6 \times 10^{-11} \text{ m} \quad (3.2.15)$$

Hierbei ist r_1 der Radius der 1. Bohrschen Bahn des Wasserstoffatoms. Die durch $E_n = -E_H/n^2$ gegebenen Energiezustände des Wasserstoffatoms stimmten mit dem beobachteten Termschema sehr gut

überein. Daraus folgerte Bohr, dass der Zustand mit $n = 1$ der Grundzustand ist, in dem sich das Elektron strahlungslos um den Atomkern bewegen kann, was allerdings klassisch nicht erklärbar ist, da es sich bei der Kreisbewegung ja um eine beschleunigte Bewegung einer Ladung handelt. Wird dem Wasserstoffatom Energie zugeführt, so kann es in einen höheren Energiezustand angehoben werden. Dort ist es nicht stationär, es fällt auf eine niedrigere Bahn zurück, wobei es die Energiedifferenz $\Delta E = E_i - E_k$ zwischen Anfangs- und Endzustand gemäß der Bedingung $\Delta E = h\nu$ als Licht mit der Frequenz ν bzw. mit der Wellenzahl $\bar{\nu} = 1/\lambda = \nu/c$ abstrahlt:

$$h\nu_{ik} = \hbar\omega_{ik} = E_i - E_k = E_H \left(\frac{1}{n_k^2} - \frac{1}{n_i^2} \right). \quad (3.2.16)$$

Diese Gleichung beschreibt die Übergänge, die im in Abb. 3.3 gezeigten Termschema eingezeichnet sind. Somit konnte Bohr das beobachtete Wasserstoffspektrum erklären.

Sommerfeldsche Erweiterung

Das Bohrsche Atommodell gibt die im Experiment beobachteten Seriengesetze für den Wasserstoff einschließlich des Zahlenwerts für die Rydberg-Konstante richtig wieder. Es zeigt ferner, dass für unterschiedliche Kernmassen unterschiedliche effektive Massen verwendet werden müssen, was zu unterschiedlichen Rydberg-Konstanten R_X führt. Trotz dieser Erfolge des Bohrschen Atommodells stoßen wir bei seiner Anwendung schnell auf Grenzen. Es zeigte sich bald, dass die Spektren von schwereren Atomen nicht mit nur einer Quantenzahl n erklärt werden können. Mit höherer Auflösung betrachtet, besitzen z.B. die Linien der Balmer Serie eine Feinstruktur. Für H_α erhalten wir grob gesprochen zwei Peaks im Abstand von etwa 0.3 cm^{-1} .⁸ Sommerfeld (1868-1951) nahm diese Beobachtungen zum Anlass, das Bohrsche Modell zu erweitern. Dabei machte er wie Bohr Anleihen bei der Mechanik. Es ist eine bekannte Tatsache, dass neben Kreisbahnen auch Ellipsenbahnen zu stabilen Planetenorbits mit konstantem Drehimpuls \mathbf{L} führen. Diese Möglichkeit forderte Sommerfeld auch für die Elektronen im Atom. Um die Ellipsenbahnen von den Kreisbahnen zu unterscheiden, bedarf es einer weiteren Quantenzahl, die wir mit der Drehimpulsquantenzahl l identifizieren können, und welche die Exzentrizität der Ellipse beschreibt. Die große Halbachse wird in diesem mechanischen Bild von n bestimmt. Da die Energie von der Exzentrizität nicht abhängt, ist dadurch a priori noch kein Fortschritt bei der Erklärung der Aufspaltung erzielt. Als Grund für diese Aufspaltung identifizierte Sommerfeld 1916 die Vernachlässigung der relativistischen Massenänderung $m = m(v/c)$. Bei einer elliptischen Bewegung werden in gleichen Zeiträumen gleiche Flächen überstrichen. Dies führt zu einer Beschleunigung der Elektronen in Kernnähe, was sich in einer Veränderung der Masse und somit einem kleineren Bohrschen Radius und dadurch größerer Bindungsenergie äußert. Je kleiner die kleine Halbachse der Ellipse ist, umso größer müssen die relativistischen Korrekturen sein.⁹

⁸Da die Linie selbst bei $15\,237 \text{ cm}^{-1}$ zu finden ist, benötigt man eine relative Auflösung $\bar{\nu}/\Delta\bar{\nu}$ von etwa 50 000. Dies entspricht der Identifikation der menschlichen Gliedmaßen aus etwa 50 km Entfernung.

⁹Wir wollen die Berechnung von Sommerfeld, die nur historische Bedeutung hat, hier nicht wiederholen. Das Ergebnis, welches auch in der relativistischen Quantenmechanik (Dirac-Gleichung) seine Gültigkeit beibehält, lautet (siehe hierzu Abschnitt 4.2):

$$E_{n,l} = -E_H \frac{Z^2}{n^2} \left[1 - \frac{Z^2\alpha^2}{n} \left(\frac{3}{4n} - \frac{1}{l+1/2} \right) + O(\alpha^3) \right].$$

Dabei haben wir die *Sommerfeldsche Feinstrukturkonstante*

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c} = 7.297353 \times 10^{-3} \approx \frac{1}{137}$$

eingeführt, welche die klassische Elektronengeschwindigkeit v auf der ersten Bohrschen Bahn in Einheiten der Lichtgeschwindigkeit c angibt. Die *Sommerfeldsche Feinstrukturkonstante* α ist das Maß für die Stärke der elektromagnetischen Wechsel-

Es sei hier darauf hingewiesen, dass vom Standpunkt der modernen Quantenphysik die eben beschriebenen “mechanischen Modelle” bestenfalls eine stark vereinfachende Veranschaulichung sind. Sie sind schon deshalb nicht realistisch, da sich Elektronen als Quantenteilchen nicht streng lokalisieren lassen und der Bahnbegriff deshalb jeglichen Sinn verliert. Würde man ein Elektron auf einer Bahn mit der Genauigkeit $\Delta x \simeq 10^{-12}\text{m}$ lokalisieren, was etwa einem hundertstel des Atomdurchmessers entspricht, so würde dies zu einer Impulsunschärfe Δp und in Folge einer Energieunschärfe $(\Delta p)^2/2m_e$ von etwa 10^4eV führen, was um mehrere Größenordnungen über der typischen Anregungsenergie von 1eV liegt. Ferner ist die Quantisierungsbedingung von Bohr nicht richtig. Wir haben bereits gesehen (vergleiche Abschnitt 1.3.2), dass der Betrag des Drehimpulses kein ganzzahliges Vielfaches von \hbar ist. Ganzzahligkeit gilt nur für die z -Komponente des Bahndrehimpulses, aber eine Vorzugsrichtung existiert ja für das Zentralpotenzial des Kerns nicht. Um zu einer besseren Beschreibung zu gelangen, müssen wir das Problem mit Hilfe des Schrödinger-Heisenberg-Formalismus behandeln, d.h. wir müssen die Schrödinger-Gleichung für ein Teilchen im Zentralpotenzial lösen. Einige Grundzüge dazu haben wir bereits in Kapitel 1 diskutiert. Abschließend soll natürlich darauf hingewiesen werden, dass das Bohrsche Atommodell auf der Basis unseres heutigen Wissens nicht haltbar ist. Zur Zeit seiner Entwicklung (1913) stellten die Gedanken Bohrs allerdings eine konsequente Anwendung der Quantenhypothese Plancks und der Photohypothese Einsteins dar und gaben entscheidende Impulse für die Entwicklung der Atomphysik.

wirkung und daher in der Quantenelektrodynamik als Entwicklungskoeffizient von großer Bedeutung (die Tatsache, dass α so klein ist, erlaubt eine einfache Störungsrechnung). Nur die Tatsache, dass die Elektronen im Wasserstoffatom noch keine relativistischen Geschwindigkeiten aufweisen, ermöglicht überhaupt eine Beschreibung im Rahmen der nichtrelativistischen Quantenmechanik mit Hilfe der Schrödinger-Gleichung. Die relativistische Korrektur ist von der Größenordnung $\alpha^2 = 5 \times 10^{-5}$. Dies erklärt die hohe Auflösung, die zur Detektion dieser Effekte erforderlich ist. Da weiterhin der Faktor Z^4 eingeht, ist die Feinstruktur bei Atomen höherer Kernladungszahl Z wie z.B. He^+ leichter zu beobachten.

3.3 Die Schrödinger-Gleichung für Einelektronenatome

Die Schrödinger-Gleichung für das System bestehend aus Elektron mit Masse m_e und Ladung $-e$ und Atomkern mit Masse m_K und Ladung $+Ze$ lautet

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_K} \nabla_K^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] \Psi = E\Psi . \quad (3.3.1)$$

Hierbei repräsentiert der erste Term die kinetische Energie des Elektrons, der zweite die kinetische Energie des Kerns und der dritte die potentielle Energie der Coulomb-Wechselwirkung zwischen Elektron und Kern. Die Wellenfunktion $\Psi(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_K)$ hängt von den Koordinaten des Kerns \mathbf{r}_K und des Elektrons \mathbf{r}_e ab.

Das Lösungsverfahren für die Schrödinger-Gleichung ist aufwändig. Bei der Auffindung der quantenmechanischen Lösungen gehen wir in folgenden Schritten vor:

(i) Wir reduzieren das Zweikörperproblem wie in der klassischen Mechanik zunächst auf Schwerpunkts- und Relativbewegung.

(ii) Die Kugelsymmetrie erlaubt es dann, die Winkelabhängigkeit zu isolieren und einer allgemeinen Lösung zuzuführen. Dabei machen wir vom Konzept des Drehimpulses Gebrauch.

(iii) Wir diskutieren abschließend das Radialproblem.

Insgesamt erinnert dieses Programm stark an die Vorgehensweise bei der Bestimmung von Planetenbahnen, allerdings hier in quantenmechanischem Kleid.

3.3.1 Schwerpunkt- und Relativbewegung

Wie in der klassischen Mechanik lässt sich auch in der Quantenmechanik das Zweiteilchenproblem auf zwei Einteilchenprobleme abbilden.¹⁰ Dazu führen wir die reduzierte Masse

$$\mu = \frac{m_e m_K}{m_e + m_K} \quad (3.3.2)$$

sowie die Koordinaten des Schwerpunktes S (siehe Abb. 3.5)

$$\mathbf{R} = (X, Y, Z) = \frac{m_e \mathbf{r}_e + m_K \mathbf{r}_K}{M} \quad (3.3.3)$$

und den Abstand $\mathbf{r} = (x, y, z)$

$$\mathbf{r} = (x, y, z) = \mathbf{r}_e - \mathbf{r}_K \quad (3.3.4)$$

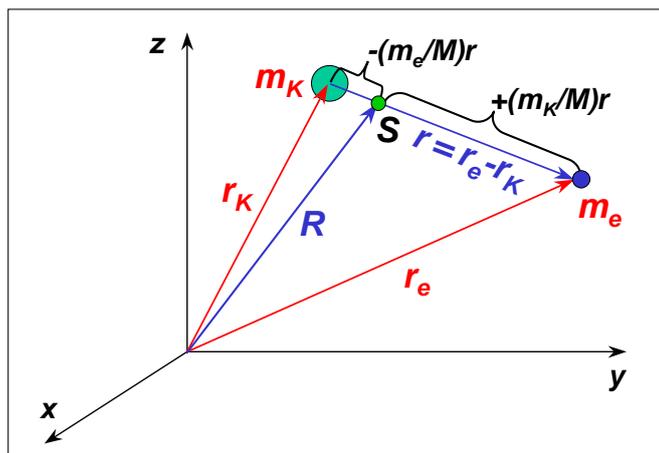


Abbildung 3.5: Darstellung der Ortsvektoren der Schrödinger-Gleichung für Eielektronensysteme.

ein, wobei $M = m_e + m_K$. Aufgrund der 1836-mal kleineren Masse des Elektrons, im Vergleich zum Proton als dem leichtesten Kern, stimmt μ sehr gut mit m_e überein.

Die stationäre Schrödinger-Gleichung (3.3.1) schreibt sich in den neuen Variablen¹¹

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_s^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_r^2 + V(\mathbf{r}) \right] \Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E \Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) . \tag{3.3.5}$$

Da das Potential nur von einer der beiden Variablen abhängt, faktorisiert die Lösungsfunktion, d.h. sie lässt sich in Form eines Produktes

$$\Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = S(\mathbf{R}) \cdot \Psi(\mathbf{r}) . \tag{3.3.6}$$

Durch $S(\mathbf{R})$ wird die Bewegung des Schwerpunkts beschrieben. In der folgenden Betrachtung nehmen wir an, dass sich das Atom in Ruhe befinden soll, so dass wir diesen Anteil nicht weiter berücksichtigen müssen. $\Psi(\mathbf{r})$ beschreibt die Relativbewegung zwischen Atomkern und Elektron. Hierbei ist zu beachten,

¹⁰Da es in der Quantenmechanik keine scharfen Bewegungsbahnen gibt, ist es durchaus angebracht, dieses an sich trivial erscheinende Problem noch einmal zu betrachten. Wie wir weiter unten am Beispiel des Drehimpulses zeigen werden, ist die einfache Übertragung klassischer Aussagen in die Quantenwelt mit großen Risiken verbunden.

¹¹Die Indizes r und s deuten an, dass die Ableitungen bezüglich der Relativ- ($\mathbf{r} = (x, y, z)$) und Schwerpunktskoordinaten ($\mathbf{R} = (X, Y, Z)$) zu bilden sind.

Um die Schrödinger-Gleichung (3.3.1) in den Koordinaten \mathbf{r} und \mathbf{R} zu schreiben, müssen wir beachten, dass wegen $\mathbf{r}_e = \mathbf{R} + \frac{m_K}{M} \mathbf{r}$ und $\mathbf{r}_K = \mathbf{R} - \frac{m_e}{M} \mathbf{r}$ (siehe Abb. 3.5)

$$\frac{\partial \Psi}{\partial x_e} = \frac{\partial \Psi}{\partial X} \frac{\partial X}{\partial x_e} + \frac{\partial \Psi}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial x_e} = \frac{m_e}{M} \frac{\partial \Psi}{\partial X} + \frac{\partial \Psi}{\partial x}$$

und damit

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x_e^2} = \frac{m_e^2}{M^2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial X^2} + \frac{2m_e}{M} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial X \partial x} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2}$$

gilt. Analoge Ausdrücke erhält man für $\frac{\partial^2 \Psi}{\partial y_e^2}$ und $\frac{\partial^2 \Psi}{\partial z_e^2}$ sowie für $\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x_K^2}$, $\frac{\partial^2 \Psi}{\partial y_K^2}$ und $\frac{\partial^2 \Psi}{\partial z_K^2}$.

dass sich der Kern und das Elektron beide bezüglich eines gemeinsamen Schwerpunktes bewegen. Dieser *Mitbewegungseffekt* wird durch die reduzierte Masse μ erfasst.

Setzt man den Lösungsansatz (3.3.6) in die Schrödinger-Gleichung ein, so erhält man die beiden separierten Gleichungen

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_s^2 S(\mathbf{R}) = E_s S(\mathbf{R}) \quad (3.3.7)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_r^2 + V(\mathbf{r})\right]\Psi(\mathbf{r}) = E_r\Psi(\mathbf{r}) . \quad (3.3.8)$$

Die Gesamtenergie E_g setzt sich damit additiv aus der inneren Energie E_r des Atoms und aus der kinetischen Energie der Schwerpunktsbewegung E_s zusammen:

$$E_g = E_r + E_s . \quad (3.3.9)$$

Für die Schwerpunktsbewegung erhalten wir eine Lösung der Form $S(\mathbf{R}) \propto \exp(i\mathbf{k}_s \cdot \mathbf{R})$, mit dem Wellenvektor

$$k_s = \frac{2\pi}{\lambda_s} = \frac{\sqrt{2ME_s}}{\hbar} . \quad (3.3.10)$$

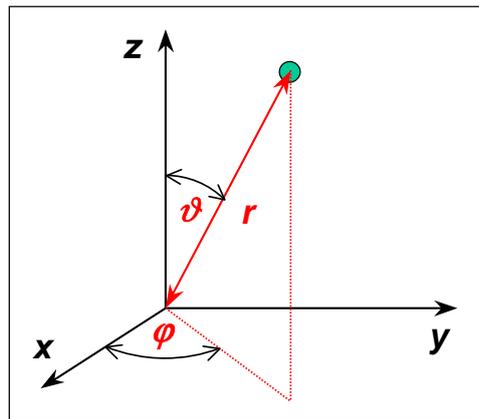
Obwohl wir die Schwerpunktsbewegung im Folgenden außer Acht lassen werden, ist sie für den Experimentator von großer Relevanz. Spektroskopie an sich bewegenden Atomen führt schon aufgrund der Dopplerverschiebung zu anderen Ergebnissen als Spektroskopie an kalten Atomen. Zusätzlich ist die Impulserhaltung zu berücksichtigen.

Für die Relativbewegung von Elektronen und Kern erhält man eine Differentialgleichung, die der Schrödinger-Gleichung eines Teilchens mit Masse μ in einem kugelsymmetrischen Potential $V(r)$ entspricht. Da $m_K \gg m_e$ ist, gilt in guter Näherung $\mu \simeq m_e$. Die Diskussion der Relativbewegung erfordert etwas mathematischen Aufwand. Wir werden die mathematische Lösung der Schrödinger-Gleichung für die Relativbewegung ausführlich in den nächsten Abschnitten diskutieren.

3.3.2 Teilchen im kugelsymmetrischen Potenzial

Für ein kugelsymmetrisches Potenzial lassen sich die Eigenfunktionen der Schrödinger-Gleichung einfacher finden, wenn man statt kartesischer Koordinaten (x, y, z) Kugelkoordinaten (r, ϑ, φ) verwendet (siehe Abb. 3.6). Es gilt

$$\begin{aligned} x &= r \sin \vartheta \cos \varphi & r &= \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \\ y &= r \sin \vartheta \sin \varphi & \vartheta &= \arccos \frac{z}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \\ z &= r \cos \vartheta & \varphi &= \arctan \frac{y}{x} . \end{aligned} \quad (3.3.11)$$

Abbildung 3.6: Zur Definition der Kugelkoordinaten (r, ϑ, φ) .

Für den ∇^2 -Operator erhält man in Kugelkoordinaten

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \quad (3.3.12)$$

und damit für die Schrödinger-Gleichung in Kugelkoordinaten

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \Psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial \Psi}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \varphi^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} [E - V(r)] \Psi = 0 \quad (3.3.13)$$

Für das Potenzial (wir wählen als Beispiel das Coulomb-Potenzial) kann geschrieben werden:

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}. \quad (3.3.14)$$

Die Schrödinger-Gleichung für die Relativbewegung lautet somit

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \Psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial \Psi}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \varphi^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left[E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] \Psi = 0. \quad (3.3.15)$$

Wir sehen, dass in dieser Gleichung nur Differentialquotienten nach r , ϑ oder φ auftreten. Es liegt deshalb nahe, für $\Psi(r, \vartheta, \varphi)$ einen Lösungsansatz

$$\Psi(r, \vartheta, \varphi) = R(r) \cdot \theta(\vartheta) \cdot \phi(\varphi). \quad (3.3.16)$$

zu verwenden. Wir weisen an dieser Stelle darauf hin, dass für ein kugelsymmetrisches Potenzial der winkelabhängige Anteil unabhängig von der speziellen r -Abhängigkeit des Potenzials ist. Wir werden deshalb erst ganz allgemein den winkelabhängigen Anteil betrachten und anschließend den Radialanteil für den speziellen Fall des Coulomb-Potenzials diskutieren.

3.3.3 Winkelabhängigkeit

Zur Lösung des winkelabhängigen Teils der Schrödinger-Gleichung setzen wir den Produktansatz $\Psi(r, \vartheta, \varphi) = R(r) \cdot \theta(\vartheta) \cdot \phi(\varphi)$ (vergleiche (3.3.16)) in die Schrödinger-Gleichung (3.3.15) ein. Nach Multiplikation beider Seiten mit $r^2 \sin^2 \vartheta / \Psi$ erhalten wir

$$\frac{\sin^2 \vartheta}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{\sin \vartheta}{\theta} \frac{d}{d\vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{d\theta}{d\vartheta} \right) + \frac{2\mu}{\hbar^2} [E - V(r)] r^2 \sin^2 \vartheta = -\frac{1}{\phi} \frac{d^2 \phi}{d\varphi^2}. \quad (3.3.17)$$

Wir sehen, dass die linke Seite dieser Gleichung nur von r und ϑ , die rechte Seite nur von φ abhängt. Da aber die Gleichung für beliebige Werte von r , ϑ und φ gelten soll, können wir die wichtige Schlussfolgerung ziehen, dass beide Seiten der Gleichung gleich einer Konstanten C_1 sein müssen.

Für die rechte Seite der Gleichung können wir dann schreiben:

$$\frac{d^2 \phi}{d\varphi^2} = -C_1 \phi \quad (3.3.18)$$

mit der Lösungsfunktion

$$\phi = A \cdot \exp(\pm i \sqrt{C_1} \varphi). \quad (3.3.19)$$

Da die Funktion ϕ im ganzen Raum eindeutig sein muss, folgt $\phi(\varphi) = \phi(\varphi + n2\pi)$. Daraus folgt wiederum

$$\exp(\pm i \sqrt{C_1} 2n\pi) = 1 \quad \text{oder} \quad \sqrt{C_1} = m \quad \text{mit} \quad m \in \mathbb{Z}. \quad (3.3.20)$$

Das heißt, m muss eine ganze Zahl sein. Mit der Normierung

$$\int_0^{2\pi} \phi^* \phi \, d\varphi = 1 \quad (3.3.21)$$

folgt $A = 1/\sqrt{2\pi}$ und wir erhalten die normierten Lösungsfunktionen

$$\phi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(im\varphi) . \quad (3.3.22)$$

Man kann leicht zeigen, dass diese Lösungsfunktionen orthogonal sind, d.h. es gilt

$$\int_0^{2\pi} \phi_m^* \phi_n d\varphi = \delta_{mn} . \quad (3.3.23)$$

Die Lösungsfunktionen bilden damit im Intervall $0 \leq \varphi \leq 2\pi$ ein orthonormiertes Funktionensystem.

Wir wollen als nächstes die Lösungsfunktionen $\theta(\vartheta)$ bestimmen. Dazu dividieren wir die linke Seite von Gleichung (3.3.17), die ja gleich $C_1 = m^2$ ist, durch $\sin^2 \vartheta$ und ordnen sie so um, dass rechts nur Terme stehen, die von ϑ abhängen, während links nur r -abhängige Terme verbleiben. Wir erhalten

$$\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2\mu}{\hbar^2} r^2 [E - V(r)] = -\frac{1}{\theta \sin \vartheta} \frac{d}{d\vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{d\theta}{d\vartheta} \right) + \frac{m^2}{\sin^2 \vartheta} = C_2 . \quad (3.3.24)$$

Wiederum hängt die linke Seite dieser Gleichung nur von r ab, die rechte dagegen nur von ϑ . Beide Seiten müssen deshalb gleich einer Konstanten C_2 sein. Für die Funktion $\theta(\vartheta)$ erhalten wir damit

$$\frac{1}{\theta \sin \vartheta} \frac{d}{d\vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{d\theta}{d\vartheta} \right) - \frac{m^2}{\sin^2 \vartheta} = -C_2 . \quad (3.3.25)$$

Für den Fall $m = 0$ geht (3.3.25) mit $x = \cos \vartheta$ in die *Legendresche Differentialgleichung*¹²

$$\frac{d}{dx} \left[(1-x^2) \frac{d\theta}{dx} \right] + C_2 \theta = 0 \quad (3.3.26)$$

über. Ihre Lösung setzen wir in Form einer Potenzreihe $\theta = a_0 + a_1 x + a_2 x^2 + \dots$ an. Damit θ auch für $x = \pm 1$ endlich bleibt, darf die Reihe nur endlich viele Glieder haben. Setzt man den Potenzreihenansatz in (3.3.26) ein, so erhält man durch Vergleich der Koeffizienten gleicher Potenzen x^k die Rekursionsformel

$$a_{k+2} = a_k \frac{k(k+1) - C_2}{(k+2)(k+1)} . \quad (3.3.27)$$

¹²Adrien-Marie Legendre (1752 – 1833).

Soll diese Reihe nach dem l -ten Glied abbrechen, d.h. ist $a_l x^l$ das letzte Glied der Reihe, so muss $a_l \neq 0$ aber $a_{l+2} = 0$ sein. Daraus folgt $0 = a_l \frac{l(l+1) - C_2}{(l+2)(l+1)}$ oder

$$C_2 = l(l+1) \quad \text{mit } l \in \mathbb{N} . \quad (3.3.28)$$

Die reellen Lösungsfunktionen

$$\theta_l(x) = \text{const} \cdot P_l(\cos \vartheta) \quad (3.3.29)$$

der Legendreschen Differentialgleichung heißen *Legendre-Polynome*. Wegen der Eindeutigkeit der Aufenthaltswahrscheinlichkeit $|\Psi(r, \vartheta, \varphi)|^2$ am gleichen Ort muss $\phi^2(\vartheta) = \phi^2(\vartheta + \pi)$ gelten. Damit folgt für die Funktionen ϕ die Bedingung $\phi(\vartheta) = \pm \phi(\vartheta + \pi)$. Jede durch die Potenzreihe $\theta = a_0 + a_1 x + a_2 x^2 + \dots$ dargestellte Funktion enthält deshalb entweder nur gerade oder nur ungerade Potenzen von $x = \cos \vartheta$.

Für $m \neq 0$ lässt sich Gleichung (3.3.26) durch die *zugeordneten Legendre-Funktionen* $P_l^m(\cos \vartheta)$ lösen, die aus den Legendre-Funktionen $P_l(\cos \vartheta)$ durch die Bestimmungsgleichung

$$P_l^m(\cos \vartheta) = \text{const} \cdot (1-x^2)^{|m|/2} \frac{d^{|m|}}{dx^{|m|}} (P_l(x)) \quad (3.3.30)$$

gewonnen werden können.¹³ Weil $P_l(x)$ eine Potenzreihe in x bis zur Potenz x^l ist, folgt aus (3.3.30), dass $|m| \leq l$ sein muss. Da die Zahlen m sowohl positive als auch negative ganze Zahlen sind, gilt

$$-l \leq m \leq +l . \quad (3.3.31)$$

Der konstante Vorfaktor in (3.3.30) wird wiederum durch die Normierungsbedingung

$$\int_0^\pi |P_l^m(\cos \vartheta)|^2 \sin \vartheta d\vartheta = 1 \quad (3.3.32)$$

festgelegt.

Die gesamte Winkelabhängigkeit ist durch die Produktfunktionen

¹³Eine ausführliche Darstellung findet man in mathematischen Formelsammlungen. Siehe z.B. *Handbook of Mathematical Functions*, M. Abramowitz und I. A. Stegun eds., Dover Publications, New York (1964).

l	m	$Y_l^m(\vartheta, \varphi)$
0	0	$\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$
1	± 1	$\mp \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \sin \vartheta e^{\pm i\varphi}$
	0	$\frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \cos \vartheta$
2	± 2	$\frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \sin^2 \vartheta e^{\pm 2i\varphi}$
	± 1	$\mp \frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \cos \vartheta \sin \vartheta e^{\pm i\varphi}$
	0	$\frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{\pi}} (2 \cos^2 \vartheta - \sin^2 \vartheta)$
3	± 3	$\mp \frac{1}{8} \sqrt{\frac{35}{\pi}} \sin^3 \vartheta e^{\pm 3i\varphi}$
	± 2	$\frac{1}{4} \sqrt{\frac{105}{2\pi}} \cos \vartheta \sin^2 \vartheta e^{\pm 2i\varphi}$
	± 1	$\mp \frac{1}{8} \sqrt{\frac{21}{\pi}} \sin \vartheta (5 \cos^2 \vartheta - 1) e^{\pm i\varphi}$
	0	$\frac{1}{4} \sqrt{\frac{7}{\pi}} (5 \cos^3 \vartheta - 3 \cos \vartheta)$

Tabelle 3.2: Kugelflächenfunktionen.

$$Y_l^m(\vartheta, \varphi) = P_l^m(\cos \vartheta) \cdot \phi_m(\varphi) \quad (3.3.33)$$

gegeben. Diese Funktionen heißen *Kugelflächenfunktionen* (siehe Tabelle 3.2). Für sie gilt entsprechend (3.3.21) und (3.3.32) die Normierungsbedingung

$$\int_{\vartheta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} |Y_l^m(\vartheta, \varphi)|^2 \sin \vartheta d\vartheta d\varphi = 1. \quad (3.3.34)$$

Die in Abb. 3.7 und 3.8 dargestellten Kugelflächenfunktionen haben folgende Bedeutung:

Das Absolutquadrat der Kugelflächenfunktionen $|Y_l^m(\vartheta, \varphi)|^2$ gibt die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Teilchens im kugelsymmetrischen Potenzial als Funktion der Winkel ϑ und φ an.

Kugelflächenfunktionen in kartesischen Koordinaten

Oft ist es zweckmäßig, die Kugelflächenfunktionen in kartesischen Koordinaten darzustellen, wenn man z.B. die Richtung von chemischen Bindungen verdeutlichen will. Wegen $\sin \vartheta e^{\pm i\varphi} = \frac{1}{r}(x \pm iy)$ folgt aus der Darstellung der Funktionen Y_l^m in Tabelle 3.2 für ihre Darstellung in kartesischen Koordinaten in Tabelle 3.3, z.B. für die p -Funktionen mit $l = 1$:

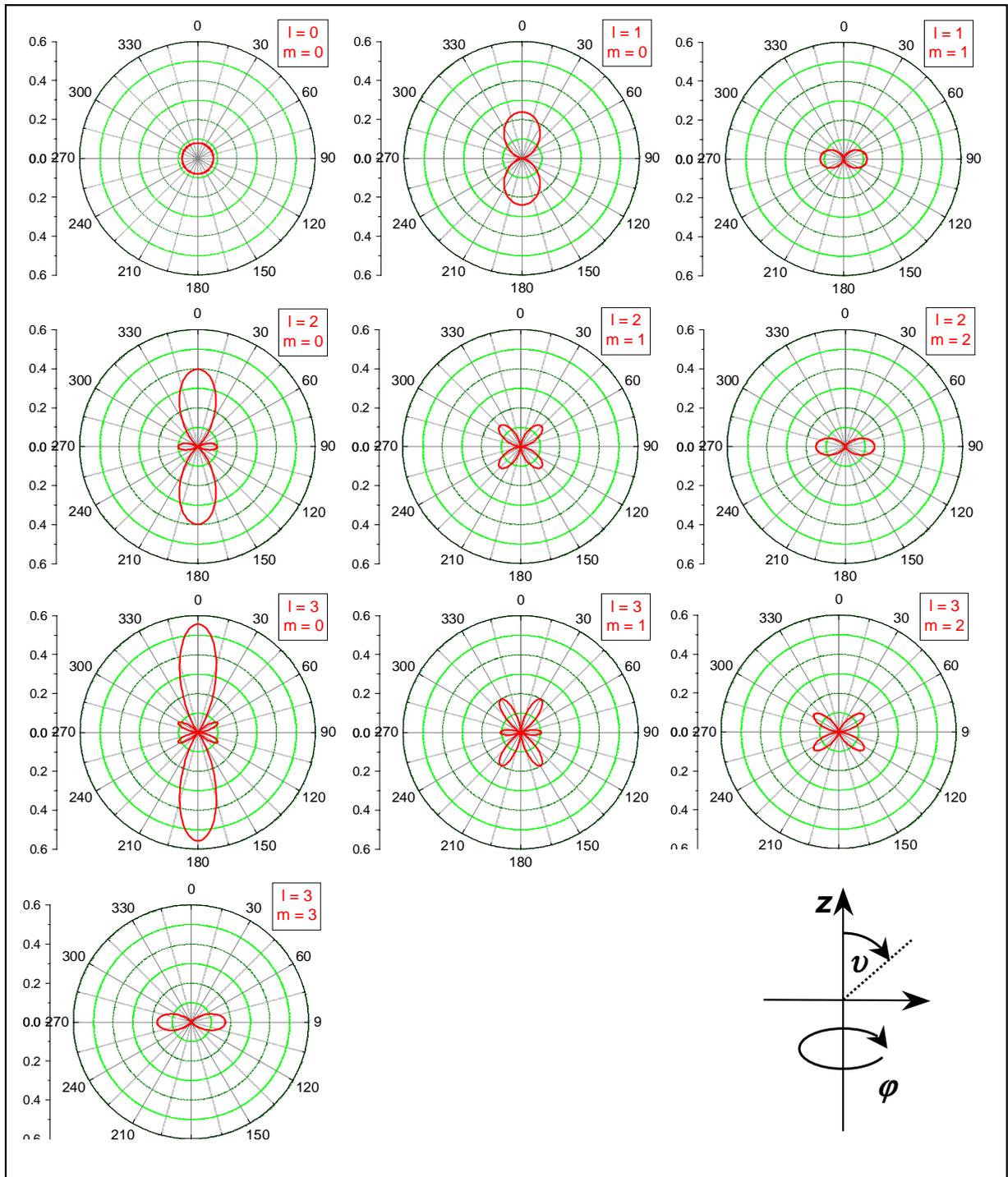


Abbildung 3.7: Polardarstellung des Absolutquadrats der normierten Kugelflächenfunktionen. Die Länge des Vektors vom Ursprung zu den Kurven gibt $|Y_l^m(\cos \vartheta)|^2$ für die verschiedenen Winkel ϑ an. Alle Diagramme sind rotationssymmetrisch um die z -Achse, die hier als vertikale Achse gewählt wurde.

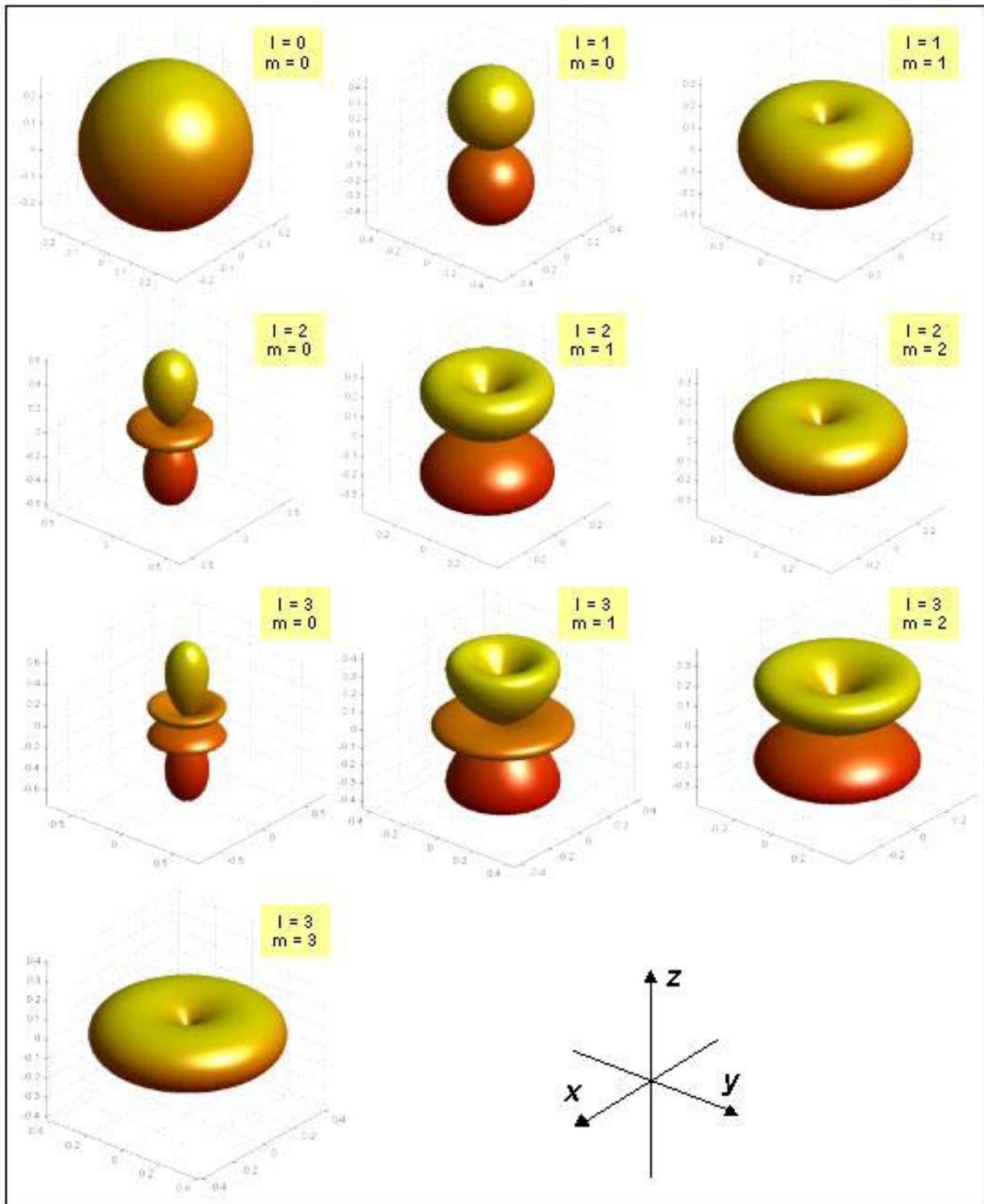


Abbildung 3.8: Dreidimensionale Darstellung der Quadrate der normierten Kugelflächenfunktionen $|Y_l^m|^2$ für $l = 0, 1, 2$ und 3 . Zeichnet man einen Vektor vom Zentrum der betreffenden Figur in eine bestimmte Richtung, so gibt die Länge eines Vektors vom Ursprung zum Schnittpunkt mit der Oberfläche der Figur den Wert von $|Y_l^m|^2$ an.

l	m	Bezeichnung	Entartungsgrad	$ m $	Winkelfunktion
0	0	s	1	0	$s = 1/\sqrt{4\pi}$
1	-1, 0, 1	p	3	0	$p_z = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \vartheta$
				1	$p_x = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \vartheta \cos \varphi$
					$p_y = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \vartheta \sin \varphi$
2	-2 bis +2	d	5	0	$d_{3z^2-r^2} = \sqrt{5/16\pi}(3 \cos^2 \vartheta - 1)$
				1	$d_{xz} = \sqrt{15/4\pi} \sin \vartheta \cos \vartheta \cos \varphi$
					$d_{yz} = \sqrt{15/4\pi} \sin \vartheta \cos \vartheta \sin \varphi$
				2	$d_{x^2-y^2} = \sqrt{15/4\pi} \sin^2 \vartheta \cos 2\varphi$ $d_{xy} = \sqrt{15/4\pi} \sin^2 \vartheta \sin 2\varphi$
3	-3 bis +3	f	7		
4	-4 bis +4	g	9		
5	-5 bis +5	h	11		

Tabelle 3.3: Funktionennamen und Entartungsgrad für Zustände mit verschiedener Drehimpulsquantenzahl l . Ebenso gezeigt ist die mathematische Form der Winkelfunktionen für die s -, p - und d -Zustände in kartesischen Koordinaten.

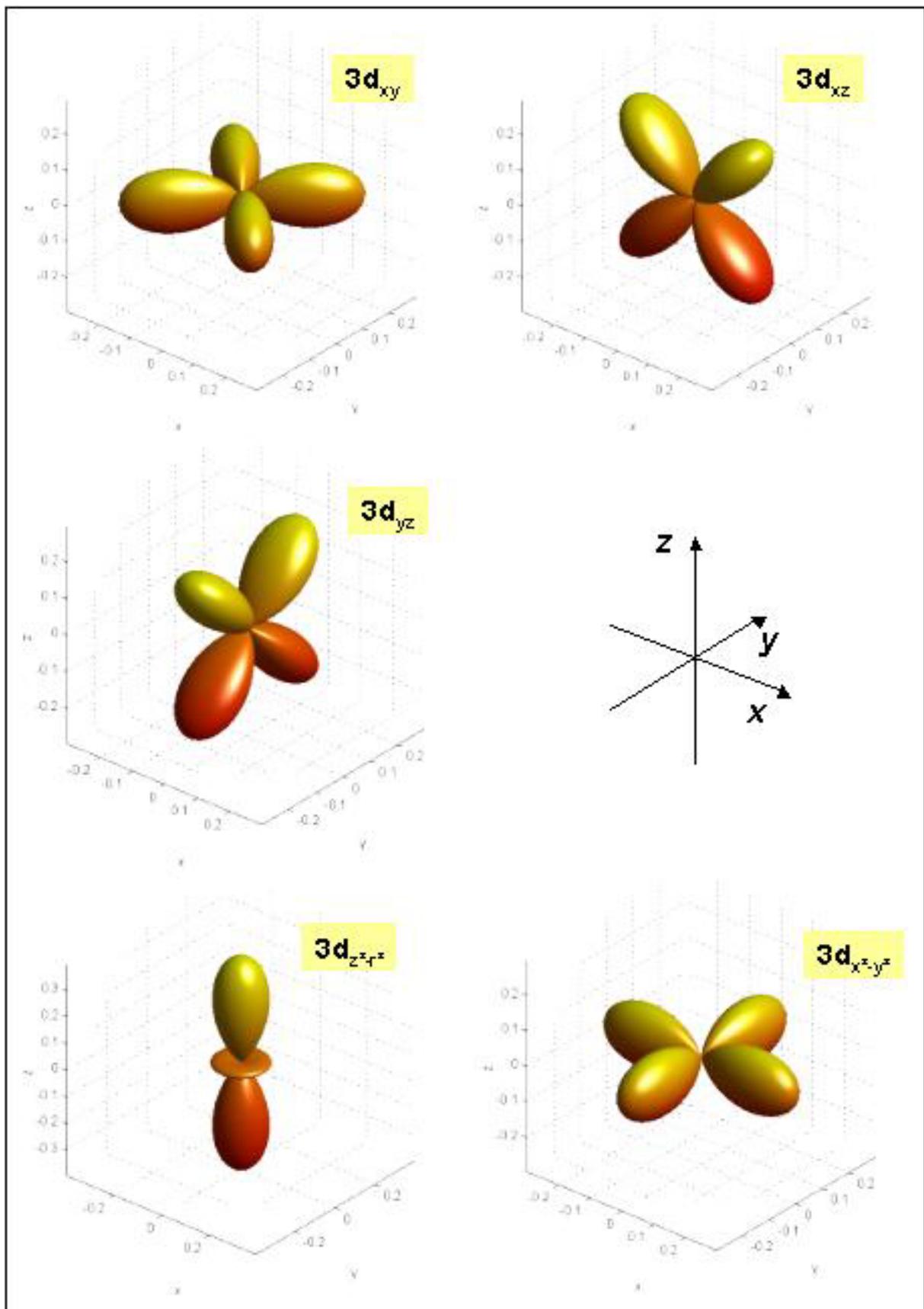
$$\begin{aligned}
 p_x &= \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_1^{-1} - Y_1^{+1}) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \vartheta \cos \varphi \\
 p_y &= \frac{i}{\sqrt{2}}(Y_1^{-1} + Y_1^{+1}) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \vartheta \sin \varphi \\
 p_z &= Y_1^0 = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \vartheta
 \end{aligned} \tag{3.3.35}$$

Als Beispiel sind in Abb. 3.9 die $3d$ -Zustände in einem kartesischen Koordinatensystem gezeigt.

Wir wollen zum Abschluss dieses Abschnitts einige allgemeinen Aussagen zusammenfassen, die sich bezüglich der Kugelflächenfunktionen, also den Eigenfunktionen des winkelabhängigen Anteils der Schrödinger-Gleichung, machen lassen:

- Die Wellenfunktionen geben die Wahrscheinlichkeitsamplitude für das Auffinden des Elektrons im Einelektronenatom (z.B. Wasserstoffatom) an. Die Kugelflächenfunktionen Y_l^m beinhalten dabei die Information über die Winkelabhängigkeit dieser Amplitude.
- Die Charakterisierung nach Drehimpulsen entspricht einer Multipolentwicklung, wie man sie aus der Elektrodynamik kennt.
- Wie im Falle des freien quantenmechanischen Teilchens ist die Wellenfunktion des Einelektronenatoms intrinsisch komplex. Die komplexe Phase wird durch den Winkel φ bestimmt. Dabei wäre es möglich durch Linearkombination von $Y_l^m(\vartheta, \varphi)$ und $Y_l^{-m}(\vartheta, \varphi)$ die komplexe Phase zu eliminieren. Dies würde aber bedeuten, dass die entsprechende Funktion zwar weiterhin Eigenfunktion von \hat{L}^2 aber nicht mehr von \hat{L}_z wäre.¹⁴

¹⁴Die Situation ist aus der Optik bekannt. Dort ist es möglich, links- und rechtspolarisiertes Licht zu linear polarisiertem Licht zu kombinieren.

Abbildung 3.9: Winkelfunktionen für die $3d$ -Zustände in kartesischen Koordinaten.

- Die Quadrate der Kugelflächenfunktionen $|Y_l^m|^2$ geben an, mit welcher Wahrscheinlichkeit das Elektron, welches sich in den Drehimpulszuständen (l, m) befindet, unter einer bestimmten Richtung (ϑ, φ) aufzufinden ist. Es gibt eine Reihe von graphischen Darstellungsmöglichkeiten. Eine davon ist in Abb. 3.9 gezeigt. φ tritt in der Aufenthaltswahrscheinlichkeit nicht mehr auf.
- Die Funktionen $Y_l^m(\vartheta, \varphi)$ sind zueinander orthogonal, d.h.

$$\int_{\vartheta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} Y_l^m(\vartheta, \varphi) Y_{l'}^{m'}(\vartheta, \varphi) \sin \vartheta d\vartheta d\varphi = \delta_{l,l'} \delta_{m,m'} . \quad (3.3.36)$$

- Die Wahrscheinlichkeitsamplitude über alle m -Werte aufsummiert ergibt eine Kugelverteilung. Besetzt man somit jedes Orbital mit einem Elektron, so ergibt sich eine kugelsymmetrische Ladungsverteilung, die besonders stabil ist. Natürlich müsste es sich dabei um hypothetische nicht untereinander wechselwirkende Elektronen handeln, damit die Eigenfunktionen des Einelektronenatoms weiterhin auch Eigenfunktionen dieses Mehrelektronenatoms darstellen. Wir kommen später auf diese Problematik zurück.

3.3.4 Der Drehimpuls

Bevor wir die Lösung des radialabhängigen Anteils der Schrödinger-Gleichung in Angriff nehmen, wollen wir noch einige Bemerkungen zum Drehimpuls machen. Den Drehimpulsoperator können wir in kartesischen Koordinaten als (vergleiche (1.3.34) - (1.3.34))

$$\hat{L}_x = -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \quad (3.3.37)$$

$$\hat{L}_y = -i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \quad (3.3.38)$$

$$\hat{L}_z = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \quad (3.3.39)$$

schreiben.

In Kugelkoordinaten (siehe Abb. 3.6) erhält man mit Hilfe der Transformationsgleichungen zwischen (x, y, z) und (r, ϑ, φ)

$$\frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial r}{\partial x} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \vartheta}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \frac{\partial \varphi}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad (3.3.40)$$

sowie die entsprechenden Ausdrücke für y und z . Damit erhält man für die Komponenten des Drehimpulses (siehe hierzu Anhang C)

$$\hat{L}_x = i\hbar \left(\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \cot \vartheta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \quad (3.3.41)$$

$$\hat{L}_y = i\hbar \left(-\cos \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \cot \vartheta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \quad (3.3.42)$$

$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} . \quad (3.3.43)$$

Damit ergibt sich für den Operator des Drehimpulsquadrats zu

$$\begin{aligned} \hat{L}^2 &= \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2 \\ &= -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] . \end{aligned} \quad (3.3.44)$$

Vergleichen wir (3.3.44) mit dem Ausdruck (3.3.12) für den Laplace-Operator in Kugelkoordinaten, so sehen wir, dass der Inhalt der eckigen Klammern gerade proportional zum Winkelanteil des Laplace-Operators $\Delta = \nabla^2$ ist. Der genaue Vergleich von (3.3.12) mit (3.3.44) zeigt, dass wir $\hat{p}^2 = -\hbar^2 \nabla^2$ wie folgt schreiben können:

$$\hat{p}^2 = \hat{p}_r^2 + \frac{\hat{L}^2}{r^2} , \quad (3.3.45)$$

wobei

$$\hat{p}_r^2 = -\frac{\hbar^2}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) . \quad (3.3.46)$$

Wir sehen, dass \hat{L}^2 proportional zum Winkelanteil des ∇^2 -Operators ist. Dies bedeutet, dass die Kugelflächenfunktionen Eigenfunktionen des Operators \hat{L}^2 sind, da sie ja auch Eigenfunktionen zum Winkelanteil des ∇^2 -Operators sind.

Für den Hamilton-Operator erhalten wir

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_r^2}{2\mu} + \frac{\hat{L}^2}{2\mu r^2} + \hat{V}(r) , \quad (3.3.47)$$

Vertauschungsrelationen

Wir können aus (3.3.47) eine wichtige Schlussfolgerung ziehen: Da \widehat{L}^2 keine Ableitungen nach r enthält, vertauscht dieser Operator mit allen Operatoren, die nur von r abhängen, also insbesondere mit \widehat{p}_r^2 und $\widehat{V}(r)$. Natürlich vertauscht jeder Operator auch mit sich selbst. Daraus können wir aber sofort ableiten, dass \widehat{L}^2 mit \widehat{H} vertauscht:

$$[\widehat{L}^2, \widehat{H}] = 0 . \quad (3.3.48)$$

Wir können die Eigenfunktionen von \widehat{H} also so wählen, dass sie auch Eigenfunktionen von \widehat{L}^2 sind (vergleiche Abschnitt 1.3.2). Der Betrag des Drehimpulses ist also eine Erhaltungsgröße, wie es aufgrund der Analogie zur klassischen Mechanik zu vermuten war.¹⁵

Wie sieht es aber mit den einzelnen Komponenten \widehat{L}_x , \widehat{L}_y und \widehat{L}_z aus. Wir können zeigen (siehe hierzu Anhang D), dass

$$[\widehat{L}_x, \widehat{L}_y] = i\hbar \widehat{L}_z \quad (3.3.49)$$

$$[\widehat{L}_y, \widehat{L}_z] = i\hbar \widehat{L}_x \quad (3.3.50)$$

$$[\widehat{L}_z, \widehat{L}_x] = i\hbar \widehat{L}_y . \quad (3.3.51)$$

Dies können wir in der kompakten Form

$$\widehat{L} \times \widehat{L} = i\hbar \widehat{L} \quad (3.3.52)$$

zusammenfassen. Allgemein werden wir jeden Operator, der der Vertauschungsrelation (3.3.52) genügt, als *Drehimpulsoperator* bezeichnen. Wie wir aufgrund der Nichtvertauschbarkeit der einzelnen Drehimpulskomponenten sehen, ist es unmöglich, alle Drehimpulskomponenten gleichzeitig zu bestimmen. Es gilt allerdings (siehe hierzu Anhang D)

$$[\widehat{L}_x, \widehat{L}^2] = 0 \quad [\widehat{L}_y, \widehat{L}^2] = 0 \quad [\widehat{L}_z, \widehat{L}^2] = 0 . \quad (3.3.53)$$

Neben dem Betrag des Drehimpulses, welcher sich aus dem Eigenwert von \widehat{L}^2 ergibt, steht es uns also frei, genau eine weitere Komponente zur Klassifizierung des Drehimpulses heranzuziehen. Wir wählen ohne Beschränkung der Allgemeinheit die z -Komponente. Der Drehimpuls \mathbf{L} ist also quantenmechanisch nicht wie in der klassischen Mechanik durch ein Tripel von Eigenwerten festgelegt (Drehimpulsvektor). Er unterscheidet sich darin wesentlich vom Impuls \mathbf{p} .

¹⁵Das Coulomb-Potenzial besitzt sphärische Symmetrie, hängt also nur von r ab. Klassisch führt diese Isotropie des Potenzi als zur Erhaltung des Drehimpulses. In einer quantenmechanischen Betrachtung folgt: Ist der Drehimpuls erhalten, d.h. finden wir bei seiner wiederholten, experimentellen Bestimmung immer wieder denselben Messwert vor, so muss sich das System in einem der Eigenzustände des Drehimpulsoperators befinden.

Eigenwerte von \widehat{L}^2 und \widehat{L}_z

Wir wenden uns jetzt dem Problem der Eigenwerte der Operatoren \widehat{L}^2 und \widehat{L}_z zu. Wir haben gesehen, dass \widehat{L}^2 und \widehat{L}_z mit dem Hamilton-Operator \widehat{H} vertauschbar sind. Demzufolge besitzen die drei Operatoren \widehat{L}^2 und \widehat{L}_z und \widehat{H} das gleiche System von Eigenfunktionen. Ferner wissen wir, dass \widehat{L}^2 bis auf den Faktor \hbar^2 dem Winkelanteil Schrödinger-Gleichung (3.3.15) entspricht. Die Eigenfunktionen des Winkelanteils des Hamilton-Operators haben wir aber bereits ermittelt, es sind die Kugelflächenfunktionen. Durch Anwenden der Operatoren \widehat{L}^2 und \widehat{L}_z auf die Eigenfunktionen des Hamilton-Operators \widehat{H} können wir deshalb die Eigenwerte L^2 und L_z bestimmen.

Wenden wir \widehat{L}^2 auf die Eigenfunktionen $\Psi(r, \vartheta, \varphi) = R(r)Y_l^m(\vartheta, \varphi)$ an, so erhalten wir¹⁶

$$\begin{aligned}\widehat{L}^2\Psi &= \widehat{L}^2 R(r) \cdot Y_l^m(\vartheta, \varphi) = R(r) \cdot \widehat{L}^2 Y_l^m(\vartheta, \varphi) = L^2 R(r)Y_l^m(\vartheta, \varphi) = L^2 \Psi \\ &= R(r) \cdot l(l+1)\hbar^2 \cdot Y_l^m(\vartheta, \varphi)\end{aligned}\quad (3.3.54)$$

$$= l(l+1)\hbar^2 \Psi . \quad (3.3.55)$$

Hierbei haben wir ausgenutzt, dass \widehat{L}^2 bis auf den Faktor \hbar^2 dem Winkelanteil Schrödinger-Gleichung (3.3.15) entspricht. Der Erwartungswert für das Quadrat des Drehimpulses \mathbf{L} ist deshalb

$$\langle L^2 \rangle = \int \Psi^* \widehat{L}^2 \Psi dV = l(l+1)\hbar^2 \int \Psi^* \Psi dV = l(l+1)\hbar^2 , \quad (3.3.56)$$

weil für die normierten Funktionen $\int \Psi^* \Psi dV = 1$ gilt. Die ganze Zahl $l \geq 0$ heißt *Drehimpulsquantenzahl*. Für den Betrag des Drehimpulses erhalten wir

$$\langle |L| \rangle = \sqrt{l(l+1)} \hbar \quad l = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (3.3.57)$$

Wir haben bereits gesehen, dass eine Besonderheit des Drehimpulses von Quantenteilchen die Tatsache ist, dass nach der Festlegung des Betrages des Drehimpulsvektors nur noch eine Komponente des Drehimpulses bestimmt werden kann. Es ist allgemeine Konvention, hierfür die z -Komponente zu benutzen. Mit $\Psi(r, \vartheta, \varphi) = R(r)\theta(\vartheta)\phi(\varphi)$ und $\phi(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(im\varphi)$ erhalten wir

$$\begin{aligned}\widehat{L}_z\Psi &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} [R(r)\theta(\vartheta)\phi(\varphi)] = R(r)\theta(\vartheta) \cdot L_z \phi(\varphi) = L_z \Psi \\ &= -i\hbar R(r)\theta(\vartheta) \frac{\partial}{\partial \varphi} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(im\varphi) \\ &= m\hbar \Psi .\end{aligned}\quad (3.3.58)$$

Die Eigenwerte von L_z sind daher

¹⁶Der noch unbekannte Radialanteil $R(r)$ braucht uns hier nicht zu stören, da \widehat{L}^2 nur auf den Winkelanteil wirkt.

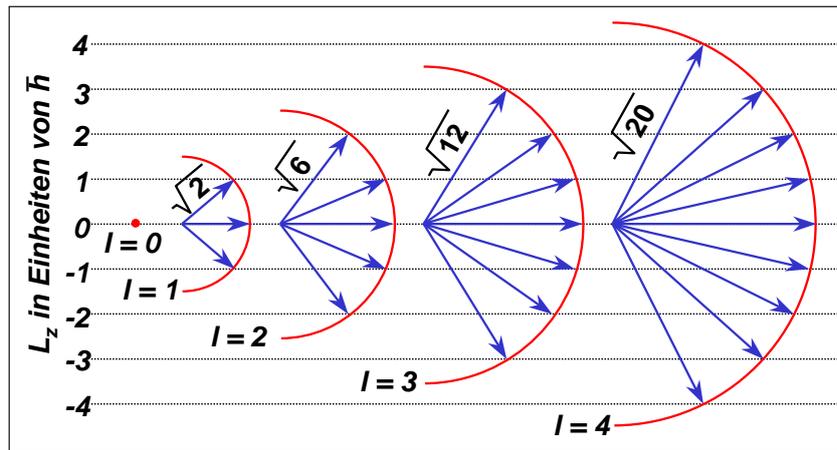


Abbildung 3.10: Mögliche Richtungen eines Drehimpulses mit definierter Komponente L_z und definiertem Betrag $|L|$ für verschiedene Bahndrehimpulsquantenzahlen l .

$$\langle L_z \rangle = m \hbar \quad -l \leq m \leq +l, \quad (3.3.59)$$

wobei $m = -l, -(l-1), \dots, +(l-1), l$ die *Orientierungsquantenzahl* ist, da sie den Winkel ϑ zwischen \mathbf{L} und der z -Achse festlegt. Die z -Achse bezeichnet man dann als *Quantisierungsachse*. Abb. 3.10 zeigt die zulässigen Einstellungen von \mathbf{L} für verschiedene Drehimpulsquantenzahlen.

Wendet man die Operatoren L_x oder L_y an, so erhält man eine nicht zu Y_l^m proportionale Funktion. Somit sind L_x und L_y nicht gleichzeitig mit $|L|$ und L_z scharf messbar, wie oben bereits anhand der Vertauschungsrelationen erläutert wurde. Man kann jedoch Eigenfunktionen zu $L_x^2 + L_y^2 = L^2 - L_z^2$ bilden. Ihre Eigenwerte sind dann $(m_x^2 + m_y^2)\hbar^2 = [l(l+1) - m^2]\hbar^2$. Wir sehen also, dass \hat{L}^2 und \hat{L}_z dieselben Eigenfunktionen besitzen. Ihre Eigenwerte lassen sich deshalb gleichzeitig scharf bestimmen. \hat{L}_x und \hat{L}_y haben

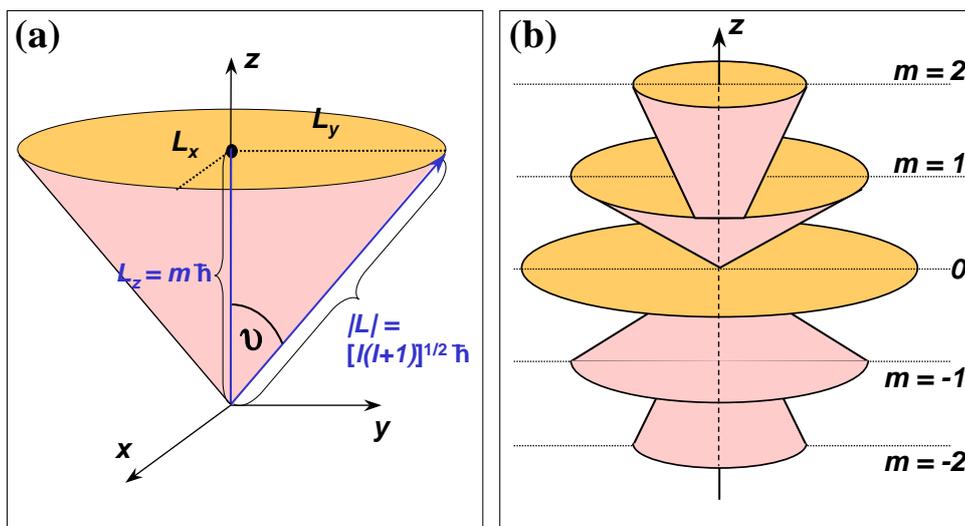


Abbildung 3.11: (a) Räumliche Einstellung eines Drehimpulses. (b) Einstellmöglichkeiten des Drehimpulses \mathbf{L} mit der Quantenzahl $l = 2$. L_x und L_y sind unbestimmbar, nachdem $|L|$ und L_z festgelegt wurden und liegen auf Kegelmänteln.

dagegen keine gemeinsamen Eigenfunktionen mit \widehat{L}^2 und \widehat{L}_z . Man kann deshalb nur ihre Quadratsumme gleichzeitig mit L^2 und L_z bestimmen. Die Tatsache, dass L_x und L_y unbestimmbar sind, nachdem $|L|$ und L_z festgelegt wurden, bedeutet anschaulich, dass \mathbf{L} auf einem Kegelmantel mit Öffnungswinkel 2ϑ um die z -Achse liegt, aber nicht genauer festgelegt werden kann (siehe Abb. 3.11 diskutiert). Die zulässigen Werte von m produzieren einen Satz konzentrischer Kegel um die positive und negative z -Achse. Während also in der klassischen Mechanik der Drehimpuls eines Teilchen, das sich in einem kugelsymmetrischen Potenzial bewegt, nach Betrag und Richtung zeitlich konstant ist, sagt die quantenmechanische Beschreibung, dass zwar der Betrag des Drehimpulses zeitlich konstant ist, dass aber von seinen drei Komponenten nur eine einen zeitlich konstanten Messwert besitzt.

Aus historischen Gründen bezeichnet man die Eigenfunktionen mit der Drehimpulsquantenzahl $l = 0$ als s -Funktionen, diejenigen mit $l = 1$ als p -Funktionen, diejenigen mit $l = 2$ als d -Funktionen usw. (siehe Tabelle 3.3). Die Orientierungsquantenzahl läuft von $-l$ bis $+l$, es gibt also zu jedem l genau $(2l + 1)$ Funktionen, die alle Zustände gleicher Energie beschreiben, d.h. die Zustände mit Drehimpulsquantenzahl l sind $(2l + 1)$ -fach entartet.

Zusammenfassend können wir zum Drehimpuls von Quantenobjekten folgendes festhalten:

- Die Drehimpulskomponenten L_x , L_y und L_z von Quantenobjekten sind untereinander nicht verträgliche Observablen. Damit ist der Drehimpuls \mathbf{L} nicht scharf messbar.
- Jede der Drehimpulskomponenten und der Betrag des Drehimpulses sind miteinander verträgliche Observablen und damit prinzipiell gleichzeitig mit beliebiger Genauigkeit messbar. Es gilt

$$[\widehat{L}_i, \widehat{L}^2] = 0 \quad i = 1, 2, 3.$$

- In kugelsymmetrischen Potenzialen sind jede Drehimpulskomponente und die Gesamtenergie des Quantenobjekts miteinander verträgliche Observable und damit gleichzeitig mit beliebiger Genauigkeit messbar. Es gilt:

$$[\widehat{H}, \widehat{L}_i] = 0 \quad \text{und} \quad [\widehat{H}, \widehat{L}^2] = 0.$$

- Der Betrag $|\mathbf{L}|$ des Bahndrehimpulses eines Hüllenelektrons und seine z -Komponente sind gequantelt:

$$|\mathbf{L}| = \sqrt{l(l+1)} \hbar \quad l = 0, 1, 2, 3, \dots$$

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

Drehimpuls und magnetisches Moment

Besitzt ein Quantenteilchen zusätzlich zum Drehimpuls \mathbf{L} eine Ladung q , so wird ein *magnetisches Dipolmoment* (siehe hierzu auch Abschnitt 4.6.1)¹⁷

¹⁷Nach den Gesetzen der klassischen Elektrodynamik ruft ein Kreisstrom I das magnetische Moment

$$\boldsymbol{\mu} = I r^2 \pi \widehat{\omega}$$

oder, mit $I = q/t$ und $\omega = 2\pi/T = 2\pi\nu$, das magnetische Moment

$$\boldsymbol{\mu} = \frac{q}{T} I r^2 \pi \widehat{\omega} = \frac{q\omega r^2}{2} \widehat{\omega}$$

$$\boldsymbol{\mu}_l = \frac{q}{2m} \mathbf{L} \quad (3.3.60)$$

erzeugt, wobei m die Teilchenmasse ist. Für ein Elektron mit $q = -e$ und $m = m_e$ erhalten wir

$$\boldsymbol{\mu}_l = -\frac{e}{2m_e} \mathbf{L} \quad (3.3.61)$$

Bei Übergang von der klassischen zur Quantenphysik bleiben die klassischen Gesetze in Operator-schreibweise erhalten. Dem magnetischen Bahnmoment $\boldsymbol{\mu}$ eines Elektrons ist demzufolge der Operator

$$\hat{\boldsymbol{\mu}}_l = -\frac{e}{2m_e} \hat{\mathbf{L}} \quad (3.3.62)$$

zuzuordnen. Für die Eigenwerte von $\hat{\boldsymbol{\mu}}_l^2$ und $\hat{\mu}_{l,z}$ erhalten wir

$$\mu_l^2 \Psi = \left(\frac{-e}{2m_e}\right)^2 \hat{\mathbf{L}}^2 \Psi = \left(\frac{-e}{2m_e}\right)^2 l(l+1)\hbar^2 \Psi = g_l^2 \cdot \mu_B^2 \cdot l(l+1) \Psi \quad (3.3.63)$$

$$\mu_{l,z} \Psi = \left(\frac{-e}{2m_e}\right) L_z \Psi = \left(\frac{-e}{2m_e}\right) m\hbar \Psi = g_l \cdot \mu_B \cdot m \Psi, \quad (3.3.64)$$

wobei $\mu_B = e\hbar/2m_e$ das *Bohrsche Magneton* und $g_l = 1$ der g -Faktor oder *Landé-Faktor* des Bahndrehimpulses ist.¹⁸ Wir sehen, dass $|\mu_{l,z}|$ ein ganzzahliges Vielfaches des Bohrschen Magnetons ist. Der Wert von $|\mu_{l,z}|$ wird von m bestimmt, womit auch die häufig für m verwendete Benennung als *magnetische Quantenzahl* klar wird.

Da $\boldsymbol{\mu}_l$ streng mit \mathbf{L} verkoppelt ist, können für Quantenteilchen keine Aussagen über die x - und y -Komponente des magnetischen Moment $\boldsymbol{\mu}_l$ gemacht werden. Wir können uns hier ein wiederum anschauliches Bild für die Unbestimmtheit der x - und y -Komponente machen. Nehmen wir an, dass durch die z -Achse durch ein Magnetfeld $\mathbf{B} = (0, 0, B_z)$ festgelegt sei. Klassisch gesehen präzediert dann das Moment $\boldsymbol{\mu}_l$ um die z -Achse mit der Winkelgeschwindigkeit

hervor. Der Drehimpuls $\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$ des Teilchens ergibt sich mit $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$, $\mathbf{v} = \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}$ und $\mathbf{r} = r\hat{\mathbf{r}} \perp \mathbf{v}$ und unter Benutzung der Beziehung $\mathbf{a} \times (\mathbf{b} \times \mathbf{c}) = (\mathbf{a} \cdot \mathbf{c})\mathbf{b} - (\mathbf{a} \cdot \mathbf{b})\mathbf{c}$ zu

$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \times m\mathbf{v} = mr^2\hat{\mathbf{r}} \times (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}) = m\mathbf{r}^2\boldsymbol{\omega}\hat{\boldsymbol{\omega}},$$

woraus mit $\boldsymbol{\mu} = \frac{q\omega r^2}{2}\hat{\boldsymbol{\omega}}$ der Zusammenhang

$$\boldsymbol{\mu}_l = \frac{q}{2m} \mathbf{L}$$

folgt.

¹⁸Da der Landé-Faktor des Bahndrehimpulses eins ist, könnte man ihn eigentlich weglassen. Wir benutzen trotzdem in den Gleichungen g_l , um die Analogie zum Spin aufzuzeigen, wo $g_s \simeq 2$ ist.

$$\omega_L = \frac{gl\mu_B B_z}{\hbar} \quad (3.3.65)$$

um die z -Achse, wodurch die x - und y -Komponente des Moments nicht stationär sind. Die Frequenz ω_L ist die *Larmor-Frequenz*. Wichtig ist, dass ω_L in Richtung von B_z zeigt und unabhängig von der Orientierung von \mathbf{L} , da m nicht in (3.3.65) enthalten ist.

Das eben verwendete klassische Bild ist zwar nützlich für die Anschauung, allerdings nicht ganz richtig, weshalb Vorsicht bei seiner Verwendung geboten ist. Die Unbestimmtheit liegt primär bei \mathbf{L} und gilt auch im Grenzfall $B \rightarrow 0$ und ebenso für $q = 0$ vor. Es handelt sich um einen Quanteneffekt ohne klassisches Analogon.

Eine ähnliche Betrachtung wie für den Bahndrehimpuls \mathbf{L} kann auch für den Spin \mathbf{S} eines Teilchens gemacht werden. Da wir bisher aber den Spin noch nicht eingeführt haben, werden wir diese Diskussion in Abschnitt 3.4 nachholen.

3.3.5 Die Radialabhängigkeit

Wir haben in den letzten Abschnitten gesehen, dass die Kugelflächenfunktionen der abseparierte Azimutal- und Polaranteil der Lösungsfunktionen der Schrödinger-Gleichung sind, die für beliebige kugelsymmetrische Potentiale die Winkelanteile Y_l^m der Wellenfunktion $\Psi(r, \vartheta, \varphi) = R(r) \cdot Y_l^m(\vartheta, \varphi)$ angeben. Der Radialanteil $R(r)$ hängt von der speziellen r -Abhängigkeit des kugelsymmetrischen Potentials ab. Wir werden diesen jetzt für das Coulomb-Potenzial ableiten und die Energieeigenwerte bestimmen.

Mit dem Ansatz $\Psi(r, \vartheta, \varphi) = R(r) \cdot Y_l^m(\vartheta, \varphi)$ lässt sich der Radialanteil nach dem bewährten Schema abseparieren. Durch Einsetzen des Ansatzes in die Schrödinger-Gleichung (3.3.15) erhalten wir

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] R(r) = E R(r) . \quad (3.3.66)$$

Diese Gleichung schreiben wir um in die Form

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} + \left(\frac{2\mu}{\hbar^2} \left[E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) R = 0 , \quad (3.3.67)$$

wobei wir die partiellen Ableitungen durch totale Ableitungen ersetzt haben, da die radiale Funktion R nur noch von r abhängt. Die ganze Zahl l gibt den Drehimpuls des Teilchens in Bezug auf den Nullpunkt $r = 0$ des Relativkoordinatensystems an, der im Atomkern liegt.

Um die Gleichung zu lösen, betrachten wir zuerst den asymptotischen Grenzfall sehr großer Abstände, d.h. $r \rightarrow \infty$. Um überhaupt normierbar zu sein, muss die Radialfunktion stärker als $1/r$ abfallen.¹⁹ Wir machen deshalb den Ansatz

¹⁹Normierbar heißt, dass das Integral $\int |R(r)|^2 r^2 dr$ existiert. Da der Phasenraum mit r^2 ansteigt, muss $R(r)$ stärker als $1/r$ abfallen.

$$R(r) = \frac{f(r)}{r} . \quad (3.3.68)$$

Einsetzen in (3.3.67) ergibt

$$\frac{d^2 f}{dr^2} + \left(\frac{2\mu}{\hbar^2} \left[E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) f = 0 . \quad (3.3.69)$$

Für $r \rightarrow \infty$ dürfen wir alle Terme in der runden Klammer, die negative Potenzen von r enthalten, gegenüber dem konstanten Glied vernachlässigen und erhalten somit

$$\frac{d^2 f}{dr^2} + \left(\frac{2\mu}{\hbar^2} E \right) f = 0 . \quad (3.3.70)$$

Die Lösungen dieser Gleichung schreiben sich als

$$f(r \rightarrow \infty) = A_+ \exp(ikr) + A_- \exp(-ikr) . \quad (3.3.71)$$

mit

$$k = \sqrt{\frac{2\mu E}{\hbar^2}} . \quad (3.3.72)$$

Falls $E > 0$, ist k eine reelle Zahl, und wir erhalten für $R(r) = f(r)/r$ wie in der Optik auslaufende und einlaufende harmonische Kugelwellen. Die auslaufenden Wellen entsprechen Elektronen, die am Kern gestreut werden (siehe Abb. 3.12).

Wir interessieren uns hier allerdings nur für gebundene Zustände, d.h. für Zustände mit $E < 0$. In diesem Fall ist k komplex und wir haben es im asymptotischen Bereich mit exponentiell abfallenden bzw. ansteigenden Wellenfunktionen zu tun:

$$f(r \rightarrow \infty) = B_+ \exp(+\kappa r) + B_- \exp(-\kappa r) . \quad (3.3.73)$$

mit

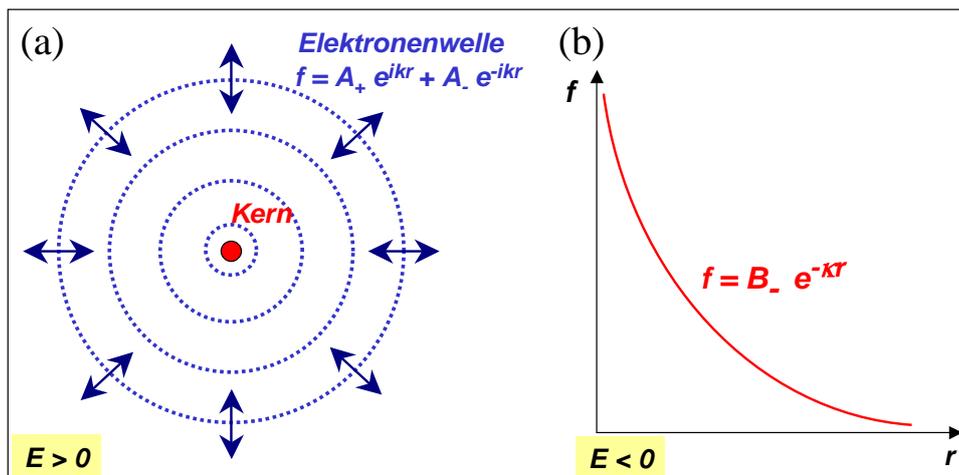


Abbildung 3.12: (a) Ein- und auslaufende Kugelwellen eines Elektrons im kugelsymmetrischen Potenzial mit positiver Gesamtenergie $E > 0$. (b) Exponentiell abklingende Amplitude der Wellenfunktion des Elektrons bei $E < 0$.

$$\kappa = \sqrt{-\frac{2\mu E}{\hbar^2}} = ik \quad \text{für } E < 0. \quad (3.3.74)$$

Dabei muss wegen der Forderung nach Normierbarkeit $B_+ = 0$ sein. Die gesuchten Lösungen sind also von der Form

$$R(r) = c(r) \exp(-\kappa r), \quad (3.3.75)$$

wobei der Exponentialterm das Verhalten für große r dominiert.

Durch Einsetzen in Gleichung (3.3.67) führt uns dieser Ansatz auf die Differentialgleichung

$$\frac{d^2c}{dr^2} + 2 \left(\frac{1}{r} - \kappa \right) \frac{dc}{dr} + \left[\frac{2a - 2\kappa}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] c = 0, \quad (3.3.76)$$

wobei die Abkürzung

$$a = \frac{\mu Z e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar^2} \quad (3.3.77)$$

verwendet wurde.²⁰

²⁰Für $Z = 1$ entspricht wegen $\mu \simeq m_e$ die Größe $1/a$ dem Bohrschen Radius a_B .

Gleichung (3.3.76) kann mit einem Potenzreihenansatz der Form

$$c(r) = \sum_j b_j \cdot r^j \quad (3.3.78)$$

gelöst werden. Setzt man diesen Ansatz in (3.3.76) ein, so erhält man durch Koeffizientenvergleich die Rekursionsformel

$$b_j = 2b_{j-1} \frac{\kappa \cdot j - a}{j(j+1) - l(l+1)} . \quad (3.3.79)$$

Soll $R(r)$ für alle Werte von r , das heißt auch für $r \rightarrow \infty$, endlich sein, so darf die Potenzreihe (3.3.78) nur endlich viele Glieder haben, weil dann $R(r) = c(r) \exp(-\kappa r)$ für $r \rightarrow \infty$ gegen Null strebt und damit $R(r)$ normierbar bleibt.²¹

Für die ganze Zahl n sei b_{n-1} der letzte von Null verschiedene Koeffizient in (3.3.78). Wir erhalten damit die Bedingung

$$j < n . \quad (3.3.80)$$

Dann folgt aus (3.3.79) für $b_n = 0$ die Beziehung

$$a = n \cdot \kappa . \quad (3.3.81)$$

Wegen $\kappa = \sqrt{-\frac{2\mu E}{\hbar^2}} = a/n$ ergibt dies für die möglichen Energiewerte:

$$\begin{aligned} E_n &= -\frac{a^2 \hbar^2}{2\mu n^2} = -\frac{\mu Z^2 e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 2\hbar^2 n^2} \\ &= -E_H \frac{Z^2}{n^2} \end{aligned} \quad (3.3.82)$$

mit der Rydberg-Energie des Wasserstoffatoms

$$E_H = hcR_H = \frac{\mu e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 2\hbar^2} . \quad (3.3.83)$$

²¹Es gilt $\lim_{x \rightarrow \infty} x^n e^{-x} \rightarrow 0$ für endliches n .

n	l	Bezeichnung	Schale	$R_{n,l}(r)$
1	0	1s	K	$2N e^{-x}$
2	0	2s	L	$2N e^{-x} (1-x)$
	1	2p		$\frac{2}{\sqrt{3}} N e^{-x} x$
3	0	3s	M	$2N e^{-x} (1-2x+\frac{2x^2}{3})$
	1	3p		$\frac{2}{3} \sqrt{2} N e^{-x} x(2-x)$
	2	3d		$\frac{4}{3\sqrt{10}} N e^{-x} x^2$
4	0	4s	N	$2N e^{-x} (1-3x+2x^2-\frac{x^3}{3})$
	1	4p		$2\sqrt{\frac{5}{3}} N e^{-x} x(1-x+\frac{x^2}{5})$
	2	4d		$2\sqrt{\frac{1}{5}} N e^{-x} x^2(1-\frac{x}{3})$
	3	4f		$\frac{2}{3\sqrt{35}} N e^{-x} x^3$

Tabelle 3.4: Die normierten radialen Eigenfunktionen $R_{n,l}(r)$ (Laguerre-Polynome) für ein Elektron im Coulomb-Potenzial. Abkürzungen: $N = (Z/na_B)^{3/2}$, $x = Zr/na_B$, $a_B = 4\pi\epsilon_0\hbar^2/\mu e^2$.

Verwendet man statt der reduzierten Masse μ die Elektronenmasse m_e , so lautet der Ausdruck für die Rydberg-Energie (vergleiche hierzu (3.2.9))

$$E_\infty = hcR_\infty = \frac{m_e e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 2\hbar^2} = \frac{\hbar^2}{2m_e a_B^2}, \quad (3.3.84)$$

wobei wir den Bohrschen Radius $a_B = 4\pi\epsilon_0\hbar^2/m_e e^2$ verwendet haben.

Aufgrund der Mitbewegung des Kerns weichen E_H und E_∞ in der vierten Stelle voneinander ab. Abgesehen von dieser kleinen Abweichung erhalten wir also das folgende wichtige Ergebnis:

Die quantenmechanische Berechnung des Einelektronensystems mit Hilfe der stationären Schrödinger-Gleichung ergibt die gleichen Energiewerte wie das Bohrsche Atommodell.

Wir werden später allerdings sehen, dass bei sehr guter spektraler Auflösung die Energiezustände des Wasserstoffs (als Prototyp des Einelektronensystems) eine Unterstruktur (*Feinstruktur*) besitzen.

Aus der oberen Grenze $j < n$ für den Summationsindex j in (3.3.78) folgt auch eine Begrenzung für die Bahndrehimpulsquantenzahl l , die aufgrund unserer bisherigen Diskussion beliebige ganzzahlige Werte $l = 0, 1, 2, \dots$ annehmen könnte. Für die erlaubten Werte $j < n$ würde jedoch der Nenner in (3.3.79) für $j = l$ Null werden und damit der Koeffizient $b_j = \infty$. Daraus folgt, dass in (3.3.79) alle Glieder b_j mit $j < l$ Null sein müssen, damit die Funktion $c(r)$ endlich bleibt.

Der Koeffizient $b_{j=l}$ kann gemäß (3.3.79) endlich bleiben, weil $b_{j-1} = 0$. Wir erhalten somit insgesamt die Bedingung

$$n-1 \geq j \geq l. \quad (3.3.85)$$

Demzufolge ist

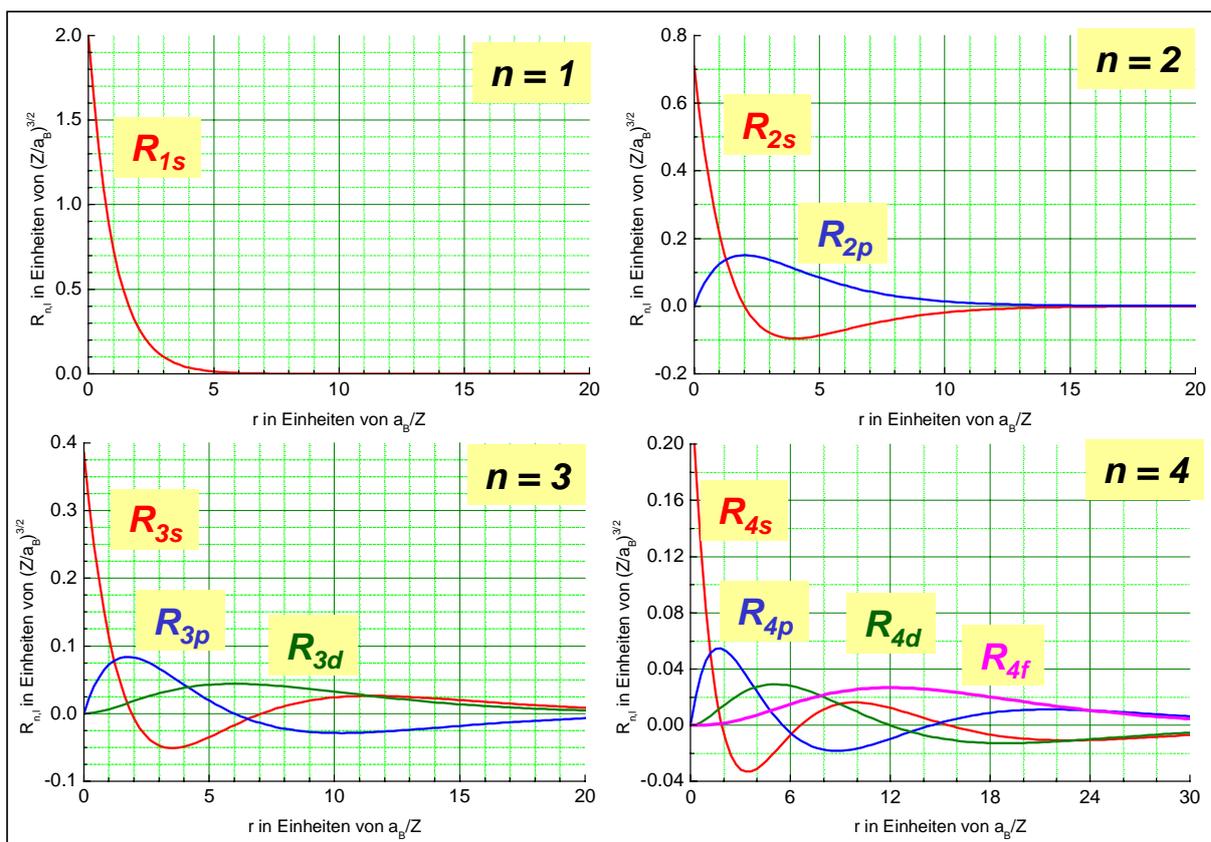


Abbildung 3.13: Darstellung der Radialfunktionen $R_{n,l}(r)$ für die Hauptquantenzahlen $n = 1, 2, 3$.

$$R(r) = \sum_{j=l}^{n-1} b_j r^j \exp(-\kappa r) \quad (3.3.86)$$

und für die Bahndrehimpulsquantenzahl gilt

$$l \leq n-1 \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (3.3.87)$$

Mit Hilfe der Rekursionsformel (3.3.79) lassen sich die Funktionen $c(r)$ und damit auch die Radialfunktionen $R(r) = c(r) \exp(-\kappa r)$ sukzessive berechnen. In Tabelle 3.4 sind die Radialfunktionen für die tiefsten Werte von n und l zusammengestellt. Eine graphische Darstellung der Radialwellenfunktionen ist in Abb. 3.13 gegeben.

Die Funktionen $R_{n,l}(r)$ hängen wegen $j < n$ und der Rekursionsformel (3.3.79) von den ganzen Zahlen n und l ab. Die Zahl n wird *Hauptquantenzahl* und die Zahl l *Bahndrehimpulsquantenzahl* genannt. Aus (3.3.87) folgt, dass für $n = 1$ nur $l = 0$ zulässig ist. Das Einelektronensystem besitzt also im Grundzustand keinen Bahndrehimpuls. Dies ist klassisch nicht verständlich. Es ist üblich, den Wert der Bahndrehimpulsquantenzahl $l = 1, 2, 3, 4, 5, \dots$ mit Buchstabensymbolen s, p, d, f, g, \dots zu charakterisieren (siehe Tabelle 3.4).

Da die Elektronenenergie im Einelektronensystem, zumindest in der hier gemachten Näherung, dass allein die Coulomb-Wechselwirkung mit dem Kern existiert, nur von der Hauptquantenzahl n abhängt,

n	l	m	Wellenfunktionen $\Psi_{n,l,m}(r, \vartheta, \varphi)$
1	0	0	$\frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_B}\right)^{3/2} e^{-Zr/a_B}$
2	0	0	$\frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_B}\right)^{3/2} \left(2 - \frac{Zr}{a_B}\right) e^{-Zr/2a_B}$
2	1	0	$\frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_B}\right)^{3/2} \frac{Zr}{a_B} e^{-Zr/2a_B} \cos \vartheta$
2	1	± 1	$\frac{1}{8\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_B}\right)^{3/2} \frac{Zr}{a_B} e^{-Zr/2a_B} \sin \vartheta e^{\pm i\varphi}$
3	0	0	$\frac{1}{81\sqrt{3\pi}} \left(\frac{Z}{a_B}\right)^{3/2} \left(27 - 18\frac{Zr}{a_B} + 2\frac{Z^2 r^2}{a_B^2}\right) e^{-Zr/3a_B}$
3	1	0	$\frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_B}\right)^{3/2} \left(6 - \frac{Zr}{a_B}\right) \frac{Zr}{a_B} e^{-Zr/3a_B} \cos \vartheta$
3	1	± 1	$\frac{1}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_B}\right)^{3/2} \left(6 - \frac{Zr}{a_B}\right) \frac{Zr}{a_B} e^{-Zr/3a_B} \sin \vartheta e^{\pm i\varphi}$
3	2	0	$\frac{1}{81\sqrt{6\pi}} \left(\frac{Z}{a_B}\right)^{3/2} \frac{Z^2 r^2}{a_B^2} e^{-Zr/3a_B} (3 \cos^2 \vartheta - 1)$
3	2	± 1	$\frac{1}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_B}\right)^{3/2} \frac{Z^2 r^2}{a_B^2} e^{-Zr/3a_B} \sin \vartheta \cos \vartheta e^{\pm i\varphi}$
3	2	± 2	$\frac{1}{162\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_B}\right)^{3/2} \frac{Z^2 r^2}{a_B^2} e^{-Zr/3a_B} \sin^2 \vartheta e^{\pm i2\varphi}$

Tabelle 3.5: Die normierten Eigenfunktionen eines Elektrons im Coulombpotenzial $V(r) = -Ze^2/4\pi\epsilon_0 r$, a_B ist der Bohrsche Radius.

besetzen alle Elektronenzustände mit identischem n dasselbe Energieniveau. Man fasst diese Elektronenzustände zu einer *Schale*²² zusammen und spricht dann (in alphabetischer Reihenfolge) von der K , L , M , ... Schale entsprechend der Hauptquantenzahl $n = 1, 2, 3, \dots$ (siehe Tabelle 3.4).

3.3.6 Quantenzahlen

Die in den vorangegangenen Abschnitten abgeleiteten Wellenfunktionen

$$\Psi(r, \vartheta, \varphi) = R_{n,l}(r) \cdot Y_{l,m}(\vartheta, \varphi) \quad (3.3.88)$$

werden auch *Orbitale* genannt. Sie sind in Tabelle 3.5 zusammengestellt. Man sieht, dass alle s -Zustände mit $l = 0$ eine kugelsymmetrische Wellenfunktion und deshalb eine kugelsymmetrische Wahrscheinlichkeitsverteilung haben.

Die Wellenfunktionen werden durch die drei Zahlen n, l, m eindeutig bestimmt. Diese Zahlen werden als *Quantenzahlen* bezeichnet, da sie die quantenmechanische Zustandsfunktion eindeutig festlegen. Wir haben also folgende drei Quantenzahlen zur Charakterisierung der Wellenfunktionen:

- *Hauptquantenzahl* n ,
- *Bahndrehimpulsquantenzahl* l und
- *Orientierungsquantenzahl* oder *magnetische Quantenzahl* m .

²²Sind alle möglichen Zustände für eine Hauptquantenzahl besetzt, so ergibt die Summation der Aufenthaltswahrscheinlichkeiten eine Kugelverteilung, weshalb man von einer Elektronenschale sprechen kann.

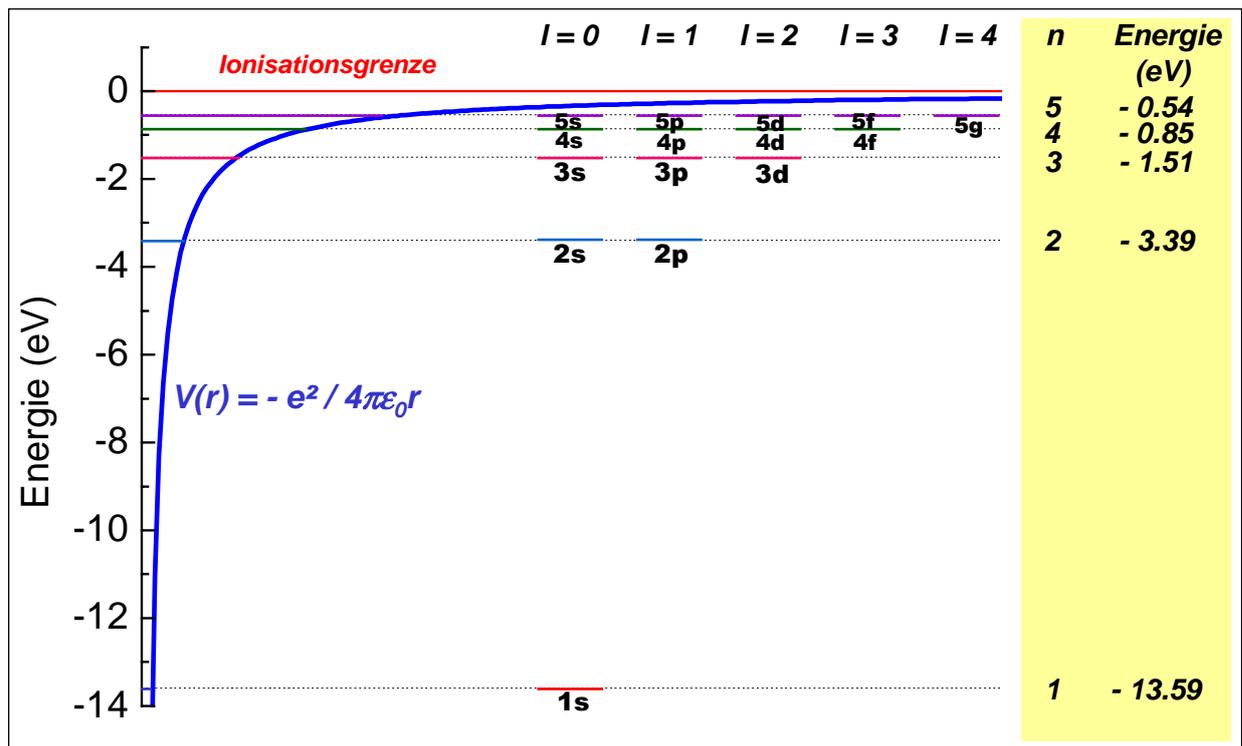


Abbildung 3.14: Termschema des Wasserstoffatoms mit den Energieeigenwerten entsprechend (3.3.82).

Da $|\Psi(r, \vartheta, \varphi)|^2$ die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons angibt, ist also auch die räumliche Verteilung der Elektronenaufenthaltswahrscheinlichkeit eindeutig durch die drei Quantenzahlen bestimmt.

In Abb. 3.15 ist $|\Psi(r, \vartheta, \varphi)|^2$ für einige Quantenzahlen gezeigt. Zur Bezeichnung der Quantenzustands des Elektrons verwendet man statt der Zahlen häufig auch Buchstaben, wobei

$$\begin{aligned}
 l = 0, 1, 2, 3, 4, \dots & \Leftrightarrow s, p, d, f, g, \dots \\
 |m| = 0, 1, 2, 3, 4, \dots & \Leftrightarrow \sigma, \pi, \delta, \varphi, \gamma, \dots
 \end{aligned}$$

Entsprechend dieser Konvention bezeichnet man z.B. einen Zustand mit $n = 2$, $l = 1$ und $m = 0$ als $2p\sigma$ -Zustand.

Da nach (3.3.82) die Energie eines Elektronenzustands nur von der Hauptquantenzahl n abhängt, nicht aber von den Quantenzahlen l und m , gibt es zu jeder Quantenzahl n wegen $-l \leq m \leq +l$ genau $(2l + 1)$ energetisch entartete Zustände. Die Gesamtzahl der möglichen Zustände für eine gegebene Hauptquantenzahl n ist gegeben durch

$$h = \sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = n^2 . \quad (3.3.89)$$

Es gibt also zu jedem Energiewert E_n genau $h = n^2$ Eigenzustände, die zueinander orthogonal sind. Die Energie E_n ist also n^2 -fach entartet. Wir werden später noch sehen, dass sich diese Entartung bei

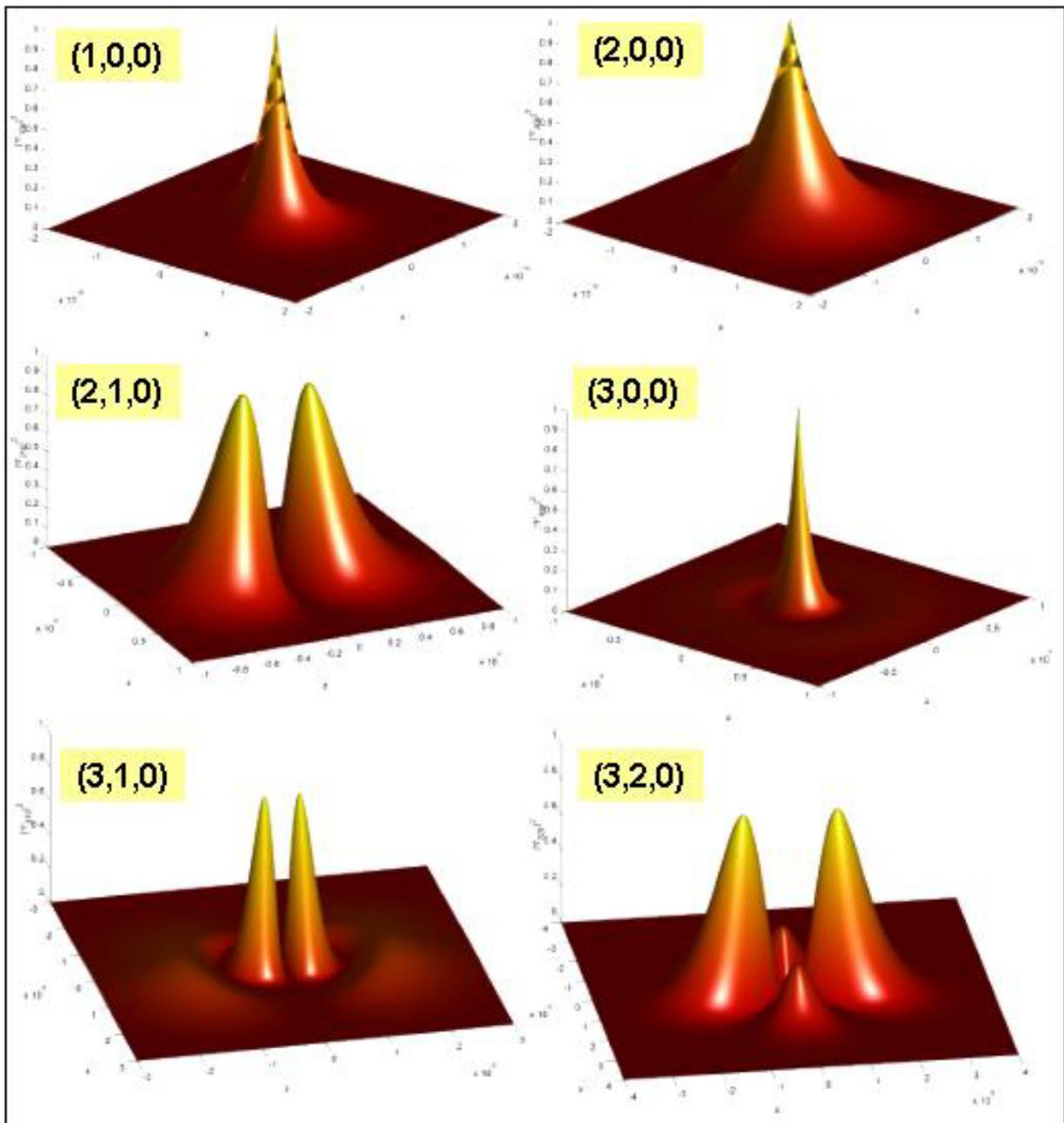


Abbildung 3.15: Schnitt durch die räumliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons in einem Ein-elektronenatom für verschiedene Quantenzahlen n, l, m .

Berücksichtigung des Elektronenspins auf das Doppelte erhöht. Äußere Störungen (z.B. Magnetfeld) führen zu einer mehr oder minder starken Aufhebung dieser Entartung. Dies wird das Thema der folgenden Kapitel sein.

In Abb. 3.14 ist das Termschema des Wasserstoffs entsprechend der Energieeigenwerte (3.3.82) und den Quantenzahlen n und l dargestellt. Wegen der Bedingung $l < n$ kann der energetisch tiefste Zustand des Elektrons mit $n = 1$ nur einen ($l = 0, m = 0$)-Zustand haben, während die Zustände mit höherem n verschiedene Drehimpulszustände haben können.

Die in Abb. 3.15 gezeigten Absolutquadrate der Wellenfunktionen und die in Tabelle 3.5 zusammengestellten Funktionen zeigen, dass die Radialfunktion $(n - l - 1)$ Nullstellen aufweist, was sich in $(n - l - 1)$

Knoten von $R_{n,l}(r)$ niederschlägt. Wie beim eindimensionalen Kastenpotential (siehe Physik III) finden wir also auch hier einen Zusammenhang zwischen der Hauptquantenzahl n und der Topologie der Wellenfunktion. In den Radialfunktionen $R_{n,l}(r)$ tritt ferner die normierte Variable r/a_B auf. Der Bohrsche Radius a_B stellt also eine intrinsische Längenskala des Systems dar.

3.3.7 Aufenthaltswahrscheinlichkeiten

Wir haben bereits gesehen, dass die Wahrscheinlichkeit, das Elektron am Ort \mathbf{r} aufzufinden, durch das Betragsquadrat der Wellenfunktion $|\Psi_{n,l,m}|^2$ gegeben ist. Die Wahrscheinlichkeit, das Elektron des Einelektronenatoms im Volumenelement $dV = dx dy dz$ an der Stelle (x, y, z) zu finden ist

$$dP(x, y, z) = |\Psi_{n,l,m}|^2 dV = |R_{n,l}|^2 \cdot |Y_{l,m}|^2 dV . \quad (3.3.90)$$

Wir erkennen aus Tabelle 3.5, dass für den $1s$ -Zustand, das heißt den Grundzustand des Einelektronenatoms, eine kugelsymmetrische Aufenthaltswahrscheinlichkeit vorliegt, die am Kernort ($r = 0$) ein Maximum hat. Im Gegensatz zum Bohrschen Atommodell ist also keine bestimmte Bahnebene ausgezeichnet. Ferner besitzt dieser Zustand wegen $l = 0$ keinen Drehimpuls. Dies steht klar im Gegensatz zum Bohrschen Atommodell, bei dem das Elektron im Grundzustand einen endlichen Drehimpuls $|\mathbf{L}| = \hbar$ hatte und ferner auf einer Kreisbahn mit Radius $r = a_B$ um den Kern lief.

Im Abschnitt 3.3.3 hatten wir uns schon mit dem Winkelanteil der Wellenfunktion auseinandergesetzt. Die entsprechenden Kugelflächenfunktionen $Y_{l,m}(\vartheta, \varphi)$ waren so normiert, dass die Integration über den vollen Raumwinkel eins ergab. Sie können daher bei der Betrachtung der radialen Abhängigkeit der Aufenthaltswahrscheinlichkeiten ignoriert werden. Wollen wir wissen, wie groß die Wahrscheinlichkeit dafür ist, das Elektron in einem bestimmten Abstand zwischen r und $r + dr$ vom Kern aufzufinden, so müssen wir die Größe

$$W(r) dr = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} |\Psi_{n,l,m}(r, \vartheta, \varphi)|^2 r^2 dr \sin \vartheta d\vartheta d\varphi = r^2 R_{n,l}^2(r) dr \quad (3.3.91)$$

Die Wahrscheinlichkeit $W(r) = r^2 R_{n,l}^2(r)$ nennen wir *radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeit*. Sie unterscheidet sich, wie in Abb. 3.16 zu sehen ist, wesentlich von der Wellenfunktion $R_{n,l}(r)$.²³ So ist für den $1s$ -Zustand die Wellenfunktion $R_{n,l}(r)$ am Ursprung zwar endlich und fällt von dort mit zunehmendem r exponentiell ab, die radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeit $r^2 R_{n,l}(r)$ steigt hingegen von Null auf einen maximalen Wert bei r_{\max} an, um dann von dort für $r \rightarrow \infty$ auf Null abzufallen.

Es lässt sich einfach zeigen, dass für den $1s$ -Zustand die radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeit ein Maximum bei $r_{\max} = a_B/Z$ hat. Für das Wasserstoffatom ($Z = 1$) erhält man also die maximale radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei dem Bohrschen Radius a_B . Allerdings besteht wegen $|\mathbf{L}| = 0$ ein wesentlicher Unterschied zum Bohrschen Modell: Wenn man ein klassisches Modell der Bewegung des Elektrons im $1s$ -Zustand verwenden will, müsste man statt der Kreisbahn im Bohrschen Modell eine

²³Der Grund dafür ist die Veränderung des Phasenraums mit r . Unter Phasenraum verstehen wir das Volumen der zwischen r und $r + dr$ liegenden Kugelschale. Das Volumen geht für $r \rightarrow 0$ gegen Null.

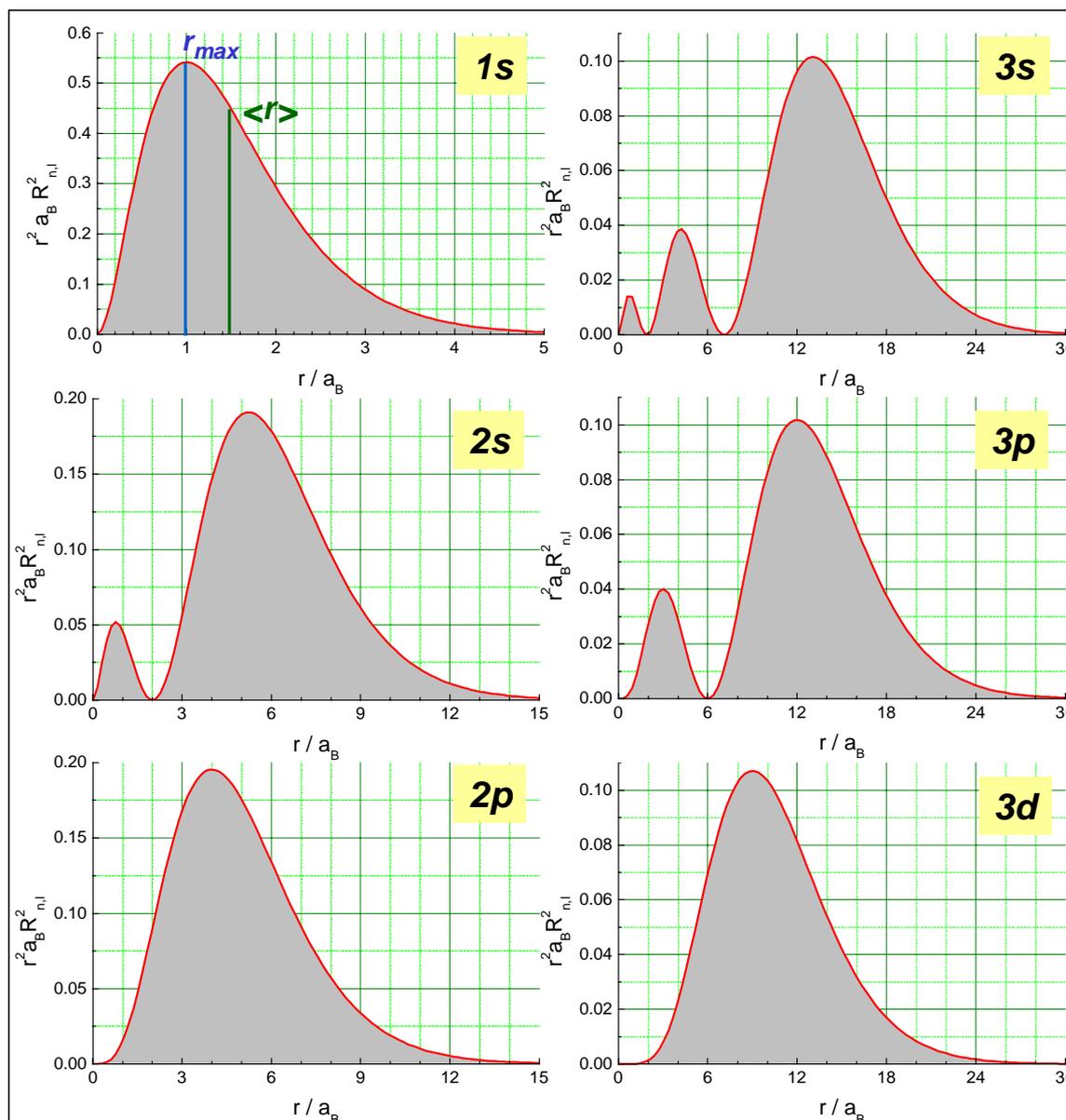


Abbildung 3.16: Radialer Verlauf der radialen Aufenthaltswahrscheinlichkeiten des Elektrons für einige Zustände des Wasserstoffatoms (man beachte die unterschiedlichen Skalen).

lineare Schwingung durch den Kern annehmen. Die Richtung dieser Schwingung ist allerdings aufgrund der Kugelsymmetrie nicht festgelegt, sondern statistisch gleichmäßig verteilt.

Der Erwartungswert $\langle r \rangle = \int_0^\infty r R_{n,l}^2(r) r^2 dr$ für den mittleren Abstand des Elektrons vom Kern ist die quantenmechanische Größe, die dem Bohrschen Radius entspricht. Er ergibt sich für den Grundzustand des Wasserstoffatoms mit der 1s-Wellenfunktion aus Tabelle 3.5 zu

$$\langle r \rangle = \int_{r=0}^{\infty} \frac{r}{\pi a_B^3} 4\pi r^2 e^{-2r/a_B} dr = \frac{3}{2} a_B . \tag{3.3.92}$$

Der quantenmechanische Erwartungswert stimmt also nicht ganz mit dem Bohrschen Radius überein.

In Abb. 3.16 sind die Funktionen $r^2 a_B |R_{n,l}(r)|^2$ gegen r/a_B für einige Zustände aufgetragen. Die Funktionen sind so normiert, dass die Fläche unter den Kurven jeweils 1 ergibt. Wir sehen, dass sich die Elektronen für einen bestimmten Zustand n, l jeweils vorzugsweise in einem bestimmten radialen Bereich aufhalten. Das Bild der Bohrschen Bahnen ist deshalb sicherlich nicht ganz falsch, aber die typische Ortsunschärfe von Quantenteilchen macht sich ebenfalls deutlich bemerkbar.

Es ist interessant, die Wahrscheinlichkeiten $W_{n,l}(r \leq a_B)$, das Elektron innerhalb des Bohrschen Radius zu finden, für verschiedene Zustände zu berechnen. Für den $1s$ -Zustand erhält man $W_{1,0}(r \leq a_B) = 0.32$, für den $2s$ -Zustand $W_{2,0}(r \leq a_B) = 0.034$ und für den $2p$ -Zustand nur $W_{2,1}(r \leq a_B) = 0.0037$.

3.4 Der Elektronenspin

Die Schrödinger-Gleichung beschreibt, wie schon mehrfach erwähnt wurde, nicht das Spinverhalten des Elektrons. Deshalb müssen wir die Eigenfunktionen $\Psi_{n,l,m}$, die wir durch Lösen der Schrödinger-Gleichung erhalten haben, "künstlich" um eine Spinkomponente erweitern, um zu einer vollen Beschreibung der Elektronenzustände zu gelangen.

3.4.1 Experimentelle Fakten

Otto Stern²⁴ und **Walter Gerlach**²⁵ führten 1921 das nach ihnen benannte *Stern-Gerlach-Experiment* durch (vergleiche Physik III). Dieses Experiment zeigte klar, dass Elektronen außer ihrer Ladung $-e$ und ihrer Ruhemasse m_0 noch eine weitere Eigenschaft besitzen müssen, die wir Elektronenspin nennen. **Samuel A. Goudsmit** (1902-1978) und **George E. Uhlenbeck** (1900-??) stellten 1925 die Hypothese auf, dass freie Elektronen einen Eigendrehimpuls besitzen, den sie *Elektronenspin* \mathbf{S} nannten. Im Stern-Gerlach Experiment wurden nur zwei mögliche Einstellungen der z -Komponente des Spins gefunden. Wir können den Spin freier Elektronen also mit der Spinquantenzahl $s = 1/2$ beschreiben. Etwas lax sagt man meist, dass Elektronen den Spin $1/2$ besitzen.

Es ist nun naheliegend, für den Betrag $|\mathbf{S}|$ des Spins und seine Komponente S_z analoge Beziehungen wie für \mathbf{L} und L_z anzunehmen (vergleiche (3.3.57) und (3.3.59)):

$$|\mathbf{S}| = \sqrt{s(s+1)} \hbar = \sqrt{3/4} \hbar \quad (3.4.1)$$

$$S_z = m_s \hbar = \pm \frac{\hbar}{2} . \quad (3.4.2)$$

Die Zahlen s und m_s sind dabei als neue Quantenzahlen aufzufassen. Die Spineigenschaft des Elektrons bleibt bei dessen Bindung an den Atomkern erhalten.

In Abschnitt 3.3.4 haben wir das zum Bahndrehimpuls \mathbf{L} gehörende magnetische Bahnmoment $\boldsymbol{\mu}_l$ aus einem klassischen Analogon abgeleitet. Alle Versuche, durch ein ähnliches Vorgehen eine entsprechende Beziehung zwischen \mathbf{S} und $\boldsymbol{\mu}_s$ zu erhalten, schlagen allerdings fehl. Der Spin ist nämlich eine drehimpulsartige, rein mikroskopische Größe, die kein klassisches Analogon besitzt.

In Analogie zu der Beziehung zwischen \mathbf{L} und $\boldsymbol{\mu}_l$ ordnen wir dem Spin des Elektrons ein magnetisches Moment, das *Spinmoment* $\boldsymbol{\mu}_s$ zu (vergleiche Physik III)

$$\boldsymbol{\mu}_s = g_s \mu_B \frac{\mathbf{S}}{\hbar} . \quad (3.4.3)$$

wobei

$$\mu_B = 9.274\,008\,99(37) \times 10^{-24} \text{ J/T} . \quad (3.4.4)$$

²⁴Otto Stern (1888-1969), Nobelpries für Physik 1943.

²⁵Walter Gerlach (1889-1979).

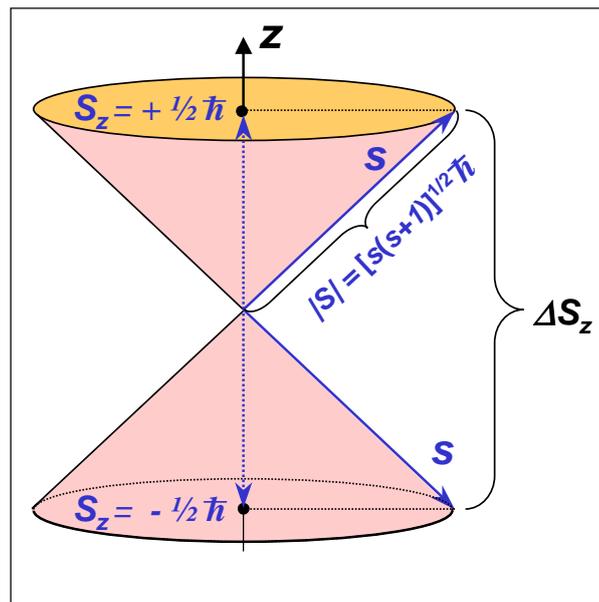


Abbildung 3.17: Zur Quantisierung des Elektronenspins. Der Spin kann alle Richtungen auf einem Kegelmantel einnehmen, so dass der Wert in z -Richtung quantisiert ist.

das *Bohrsche Magneton* und die Proportionalitätskonstante g_s der *gyromagnetische Faktor des Elektrons* oder der *Spin-g-Faktor* ist. Aus dem Experiment folgt $g_s = 2$. Wegen der Wechselwirkung zwischen dem Strahlungsfeld und dem Elektron bedarf dieser Wert noch einer geringfügigen Korrektur, so dass der genaue Wert zu²⁶

$$g_s = 2 \left(1 + \frac{\alpha}{\pi} \right) = 2.0022908 \quad (3.4.5)$$

erhalten wird, wobei α die Sommerfeldsche Feinstrukturkonstante ist.

Der Spin-g-Faktor gibt das Verhältnis des magnetischen Moments in Einheiten von μ_B zum Drehimpuls in Einheiten von \hbar an und wird deshalb auch als *gyromagnetisches Verhältnis* bezeichnet. Das Verhältnis von magnetischem Moment zu mechanischem Drehimpuls ist beim Elektronenspin doppelt so hoch wie beim Bahndrehimpuls (vergleiche hierzu (3.3.63) und (4.6.13)). Klassisch gesehen müsste auch $g_s = 1$ sein, wenn wir \mathbf{S} als Eigendrehimpuls interpretieren würden. Die Tatsache, dass $g_s \simeq 2$ zeigt deutlich, dass der Spin eine Quanteneigenschaft ist. Man spricht in diesem Zusammenhang auch von einer Spin-Anomalie. Wir können zusammenfassend festhalten, dass die z -Komponente des Spins und des damit verbundenen magnetischen Moments nur zwei diskrete Werte einnehmen kann (siehe Abb. 3.17). Die wichtigsten Experimente zum Nachweis des Elektronenspins und des damit verbundenen magnetischen Moments (z.B. das Stern-Gerlach Experiment oder der Einstein-de-Haas Effekt) wurden bereits in Physik III diskutiert.

²⁶Der Wert $g_s = 2$ kann aus der Dirac-Gleichung (1928) abgeleitet werden, welche den Spin organisch enthält (siehe Seite 130). Die über den Faktor 2 hinausgehende Korrektur des gyromagnetischen Verhältnisses kommt durch die Wechselwirkung mit dem Strahlungsfeld zustande. Eine Erklärung dafür liefert die von **Feynman**, **Schwinger**, und **Tomonaga** entwickelte Quantenelektrodynamik (QED) (siehe z.B. R. P. Feynman, *Quantenelektrodynamik*, Oldenbourg Verlag (1997)). Die QED beschreibt die Quantisierung des Elektrons zusammen mit dem von ihm erzeugten Strahlungsfeld. Dabei treten Nullpunktsschwankungen des elektromagnetischen Feldes auf, die statistisch an das Elektron koppeln und dadurch eine Änderung seiner potentiellen Energie verursachen. Siehe hierzu auch Abschnitt 4.4.

Um die vollständigen Eigenfunktionen zu erhalten, müssen wir die Funktionen $\Psi_{n,l,m}$, die wir durch Lösen der Schrödinger-Gleichung erhalten haben, “künstlich” um die Spinkomponente erweitern. Dazu benötigen wir im Prinzip zwei weitere Quantenzahlen. Da für das Elektron aber immer $s = 1/2$ gilt, genügt es, die *Spinorientierungsquantenzahl* $m_s = \pm 1/2$ zu verwenden. Wir werden also im Folgenden zwischen *Bahndrehimpulsorientierungs- m* und *Spinorientierungsquantenzahl m_s* unterscheiden. Wir können insgesamt festhalten:

Für die vollständige Charakterisierung der Eigenfunktionen von Eielektronenatomen benötigen wir insgesamt 4 Quantenzahlen:

$$n, l, m, m_s \tag{3.4.6}$$

Der Spin des Elektrons hat auf die Coulomb-Wechselwirkung zwischen Kern und Elektron keinen Einfluss. Solange wir also die Coulomb-Wechselwirkung als die einzige relevante Wechselwirkung im Eielektronenatom betrachten, wird der Zustand nach wie vor durch die Funktionen $\Psi_{n,l,m}$ beschrieben und alle bisher gemachten Aussagen bleiben richtig. Dies gilt insbesondere für die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten. Aufgrund des Spinfreiheitsgrades müssen wir jetzt aber berücksichtigen, dass jeder Zustand $\Psi_{n,l,m}$ zweimal vorkommt, nämlich mit $m_s = -1/2$ und $m_s = +1/2$. Es liegt also zweifach *Spinartung* vor. Wir müssen also die Aussage (3.3.89) zur Gesamtzahl der möglichen Zustände für eine Hauptquantenzahl n modifizieren:

Zu jeder Hauptquantenzahl n existieren genau $2n^2$ mögliche Elektronenzustände.

3.4.2 Vertiefungsthema: Theoretische Beschreibung des Spins

Wie oben bereits erwähnt wurde, postulierten **Samuel Abraham Goudsmit** und **George Eugen Uhlenbeck** 1925, dass Elektronen einen Eigendrehimpuls, den so genannten Spin, besitzen. Der Spin sollte die Folge einer Eigenrotation des Elektrons sein. Eine derartige Rotation setzt voraus, dass wir es mit einem räumlich strukturierten Teilchen zu tun haben.²⁷ Im Unterschied zum Proton, für das in Streuexperimenten eine echte Substruktur nachgewiesen werden kann (Quarks), ist dies für das Elektron (zumindest bis heute) nicht der Fall. Das heißt, wir müssen von einem punktförmigen Teilchen ausgehen. Theoretiker wie **Wolfgang Pauli**²⁸ fanden diese Vorstellung nicht akzeptabel. Große Probleme bereitete ihnen vor allem der g_s -Faktor von etwa 2. Das Problem wurde gelöst, als **Werner Heisenberg**²⁹ seine Matrizenmechanik entwickelte. Da diese Darstellung der Quantenmechanik im Gegensatz zur Schrödingerschen Wellenmechanik auf ein explizites Koordinatensystem verzichten kann, ist es legitim von einem *abstrakten Raum der Spinzustände* zu sprechen. Dieser Raum ist eine zwingende Folge der relativistischen Dirac-Gleichung. Von der anschaulichen Eigenrotation des Elektrons müssen wir Abstand nehmen.³⁰

Der Spin, genauso wie die Existenz der Antiteilchen, folgt in natürlicher Weise aus der Dirac-Gleichung, welche die relativistische Verallgemeinerung der Schrödinger-Gleichung darstellt. Die Dirac-Gleichung besitzt keine skalaren Lösungen $\Psi(\mathbf{r}, t)$. Ihr Lösungsraum ist vielmehr vier-dimensional, d.h. jeder Zustand besitzt zwei Spin- sowie eine Materie- und eine Antimateriekomponente. Wir wollen hier nicht im

²⁷Es macht keinen Sinn, von der Rotation eines Massenpunkts zu sprechen. Eigenrotationen treten in der klassischen Mechanik erst beim starren Körper auf.

²⁸**Wolfgang Pauli** (1900 – 1958), Nobelpreis für Physik 1945.

²⁹**Werner Heisenberg** (1901 – 1976), Nobelpreis für Physik 1932.

³⁰Wir wollen hier auf die Analogie zum Photon hinzuweisen. Dieses besitzt, wie wir in Physik III gelernt haben, einen Drehimpuls von $\pm\hbar$ und damit einen Spin von $s = 1$. Im Falle des Photons kann man sich den Spinfreiheitsgrad dadurch erklären, dass das entsprechenden Quantenfeld **A** dreidimensional ist. In anderen Worten, um das elektromagnetische Feld zu charakterisieren, benötigen wir im Prinzip drei unabhängige Felder. Von den 3 möglichen Spineinstellungen $0, \pm\hbar$ sind aber nur zwei realisiert, weil das Photon die Ruhemasse Null besitzt. Im Falle des Elektrons benötigen wir, wie weiter unten noch explizit ausgeführt werden wird, zwei unabhängige Felder, die den zwei Spinkomponenten entsprechen.

Detail auf die relativistische Quantenmechanik eingehen, da sie für die folgenden Ausführungen keine notwendige Voraussetzung darstellt. Es ist aber beruhigend zu wissen, dass der Spinfreiheitsgrad, der in der nichtrelativistischen Theorie quasi vom Himmel fällt, eine tiefere Ursache besitzt.

Spin-Operatoren, Spinoren, Spin-Matrizen

Der Spin kann nicht aus einem klassischen Analog abgeleitet werden. Deshalb können wir den Spin-Operator nicht durch Anwendung der Vorschrift (1.3.31) gewinnen. Da es keine dem Spin entsprechende klassische Größe gibt, kann auch keine Gleichung angegeben werden, die den Spin mit den klassischen Ortskoordinaten verknüpft. Die Zustandsfunktion für den Spin muss deshalb außer von den drei Ortskoordinaten (x, y, z) noch von einer *Spin-Koordinate* σ abhängig sein, um sowohl die Aufenthaltswahrscheinlichkeit in den verschiedenen Raumpunkten als auch die Wahrscheinlichkeiten für die möglichen Spinorientierungen festlegen zu können:

$$\Psi = \Psi(x, y, z, \sigma, t) . \quad (3.4.7)$$

Das Experiment zeigt, dass \hat{S}_z die Eigenwerte $\pm\hbar/2$ und demzufolge die Spin-Koordinate nur zwei mögliche Werte besitzt. Diese legen wir als $\sigma = +1$ für $+\hbar/2$ und $\sigma = -1$ für $-\hbar/2$ fest. Wir werden außerdem die Abkürzungen

$$\begin{aligned} \Psi(x, y, z, \sigma = +1, t) &= \Psi_{\uparrow}(x, y, z, t) \\ \Psi(x, y, z, \sigma = -1, t) &= \Psi_{\downarrow}(x, y, z, t) \end{aligned} \quad (3.4.8)$$

verwenden. Wir sehen, dass Ψ_{\uparrow} und Ψ_{\downarrow} nur noch Funktionen von Ort und Zeit sind. Wir können sie zu einer einspaltigen Matrix zusammenfassen:

$$\Phi = \begin{pmatrix} \Psi_{\uparrow} \\ \Psi_{\downarrow} \end{pmatrix} \quad (3.4.9)$$

Φ bezeichnet man als *Spinor*, Ψ_{\uparrow} und Ψ_{\downarrow} als seine Komponenten.

Es erweist sich ferner als zweckmäßig, den Spinor Φ durch Einführung der speziellen Spinoren

$$|\uparrow\rangle = \tau_{\uparrow} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad |\downarrow\rangle = \tau_{\downarrow} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (3.4.10)$$

in die Form

$$\begin{aligned}\Phi(\mathbf{r}, \sigma, t) &= \begin{pmatrix} \Psi_{\uparrow} \\ 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ \Psi_{\downarrow} \end{pmatrix} = \Psi_{\uparrow} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + \Psi_{\downarrow} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \\ &= \Psi_{\uparrow}(\mathbf{r}, t) \tau_{\uparrow}(\sigma) + \Psi_{\downarrow}(\mathbf{r}, t) \tau_{\downarrow}(\sigma)\end{aligned}\quad (3.4.11)$$

überzuführen. Der gesamte Zustandsraum des Elektrons ist also der direkte Produktraum aus Spin- und Ortsfunktion (vergleiche hierzu auch Abschnitt 1.6).

Wir wollen uns jetzt die Bedingungen überlegen, denen der Spin-Operator $\widehat{\mathbf{S}}$ genügen muss. Wir wissen, dass die Eigenwertgleichung $\widehat{S}_z \Phi = S_z \Phi$ die beiden Eigenwerte $\pm \hbar/2$ besitzt. Beachten wir ferner, dass wir Ψ_{\uparrow} den Eigenwert $+\hbar/2$ und Ψ_{\downarrow} den Eigenwert $-\hbar/2$ zugeordnet haben, so gilt

$$\widehat{S}_z \Phi = S_z \begin{pmatrix} \Psi_{\uparrow} \\ \Psi_{\downarrow} \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \Psi_{\uparrow} \\ -\Psi_{\downarrow} \end{pmatrix}. \quad (3.4.12)$$

Die Anwendung von \widehat{S}_z auf den Spinor Φ bedeutet also die Multiplikation seiner ersten Zeile mit $\hbar/2$ und seiner zweiten Zeile mit $-\hbar/2$.

Zu einer vollständigen Beschreibung des physikalischen Spins in dem durch Ψ_{\uparrow} und Ψ_{\downarrow} aufgespannten Raum benötigen wir den Spin-Operator in dieser Darstellung. Bei dessen Aufindung hilft uns die Tatsache, dass die Vertauschungsrelationen für Drehimpulsoperatoren (vergleiche (3.3.52)

$$\widehat{\mathbf{S}} \times \widehat{\mathbf{S}} = i\hbar \widehat{\mathbf{S}} \quad (3.4.13)$$

erfüllt sein müssen. Eine mögliche Lösung des Problems lautet

$$\widehat{S}_z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad \widehat{S}_x = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \widehat{S}_y = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad (3.4.14)$$

wie leicht explizit durch Matrizenmultiplikation verifiziert werden kann. Obige Matrizen werden als *Pauli-Matrizen* des Spins bezeichnet. Wegen

$$\widehat{S}^2 = \widehat{S}_x^2 + \widehat{S}_y^2 + \widehat{S}_z^2 = \frac{3}{4} \hbar^2 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (3.4.15)$$

sind sowohl Ψ_{\uparrow} als auch Ψ_{\downarrow} Eigenfunktionen von \widehat{S}^2 mit dem Eigenwert $\frac{3}{4}\hbar^2$. Sie sind jedoch keine Eigenfunktionen von \widehat{S}_x und \widehat{S}_y , was unmittelbar in dem nicht diagonalen Charakter der entsprechenden Pauli-Matrizen zum Ausdruck kommt.

Die Dirac-Gleichung

Wir wollen in diesem Unterabschnitt kurz den Zusammenhang zur Dirac-Gleichung herstellen. Die Schrödinger-Gleichung behandelt, wie bereits erwähnt wurde, Ort und Zeit unterschiedlich. Dies liegt daran, dass ihr die nichtrelativistische Energie-Impulsbeziehung

$$E = \frac{p^2}{2m} \quad (3.4.16)$$

zu Grunde liegt. Eine relativistische Wellengleichung muss auf einem Lorenz-invarianten Ausdruck aufbauen, wie er durch die Ruhemasse

$$E^2 - p^2 c^2 = m_0^2 c^4 \quad (3.4.17)$$

gegeben ist. Die entsprechende Wellengleichung ist die *Klein-Gordon-Gleichung*, die sich mit $\hat{E} = i\frac{\partial}{\partial t}$ und $\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla$ als

$$-\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial t^2} \Psi = (-\hbar^2 c^2 \nabla^2 + m^2 c^4) \Psi \quad (3.4.18)$$

schreiben lässt. Aus (3.4.17) ergibt sich

$$E = \pm \sqrt{p^2 c^2 + m_0^2 c^4} . \quad (3.4.19)$$

Die negativen Energiewerte wurden zuerst von Dirac als Indiz für die Existenz von Antiteilchen gedeutet. In obiger Form werden die Orts- (\mathbf{p}) und Zeitkomponenten (E/c) des Vierervektors ($E/c, \mathbf{p}$) weiterhin nicht gleichberechtigt behandelt.

Paul A. M. Dirac (1902-1984) untersuchte die Möglichkeit, den Ausdruck in (3.4.19) zu linearisieren:³¹

$$E = \pm \sqrt{p^2 c^2 + m_0^2 c^4} = c(\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p}) + \beta m_0 c^2 . \quad (3.4.20)$$

Die entsprechende Wellengleichung lautet

³¹Zitat von Dirac: "A great deal of my work is just playing with equations and seeing what they give. I don't suppose that applies so much to other physicists; I think its a peculiarity of myself that I like to play about with equations, just looking for beautiful mathematical relations which maybe don't have any physical meaning at all. Sometimes they do."

Paul Adrien Maurice Dirac (1902-1984), Nobelpreis für Physik 1933:

Paul Adrien Maurice Dirac wurde am 8. August 1902 in Bristol, England, geboren. Er besuchte die Merchant Venturer's Secondary School in Bristol, und studierte anschließend an der Bristol University. Dort erhielt er 1921 seinen Bachelor of Science in Electrical Engineering. Er studierte danach für 2 Jahre Mathematik an der Bristol University, von wo er als Forschungsstudent für Mathematik an das St.John's College, Cambridge, wechselte. Er erhielt dort seinen Dokortitel im Jahr 1926. Im darauffolgenden Jahr wurde er Fellow des St.John's College und im Jahr 1932, Lucasian Professor für Mathematik in Cambridge.

Dirac's Forschungsarbeiten beschäftigten sich mit mathematischen und theoretischen Aspekten der Quantenmechanik. Er begann sich mit der neuen Quantenmechanik zu beschäftigen, nachdem diese 1928 durch Heisenberg eingeführt wurde. Er veröffentlichte eine Serie von Arbeiten hauptsächlich in den Proceedings of the Royal Society, die zu der von ihm entwickelten relativistischen Theorie des Elektrons (1928) und der Theorie von Löchern (1930) führten. Letztere erforderte die Existenz eines positiv geladenen Teilchens mit gleicher Masse und Ladung wie das bekannte (negativ geladene) Elektron. Dieses "Positron" wurde erst später (1932) von C. D. Anderson entdeckt.

Die Bedeutung von Dirac's Arbeit liegt in seiner berühmten Wellengleichung, die die spezielle Relativität in die Schrödinger-Gleichung einbrachte. Dirac's Veröffentlichungen schließen die Bücher "Quantum Theory of the Electron" (1928) und "The Principles of Quantum Mechanics" (1930) ein. Er wurde 1930 zum Fellow of the Royal Society ernannt und mit der Society's Royal Medal und der Copley Medal ausgezeichnet.

Dirac reiste viel und studierte an verschiedenen ausländischen Universitäten u.a. in Kopenhagen, Göttingen, Leyden, Wisconsin, Michigan, und Princeton. Im Jahr 1929, nachdem er 5 Monate in den USA verbracht hatte, machte er eine Weltreise, wobei er zusammen mit Heisenberg Japan besuchte und dann über Sibirien zurückkehrte.

Dirac starb am 20. Oktober 1984 in Tallahassee, Florida.



$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = \left(\frac{\hbar}{i} \sum_k \alpha_k \frac{\partial}{\partial x_k} + \beta mc^2 \right) \Psi . \quad (3.4.21)$$

Indem wir (3.4.20) quadrieren, erhalten wir

$$\begin{aligned} p^2 c^2 + m_0^2 c^4 &= c^2 \sum_{i=1}^3 \alpha_i^2 p_i^2 + c^2 \sum_{i \neq j}^3 (\alpha_i p_i)(\alpha_j p_j) \\ &\quad + m_0 c^2 \sum_i^3 (\beta (\alpha_i p_i) + (\alpha_i p_i) \beta) + m_0^2 c^4 \beta^2 . \end{aligned} \quad (3.4.22)$$

Diese Identität kann nur dann für allgemeine Impulse \mathbf{p} erfüllt sein, falls

$$\alpha_i \alpha_j + \alpha_j \alpha_i = 0 \quad i \neq j, \quad i, j = 1, 2, 3 \quad (3.4.23)$$

$$\beta \alpha_i + \alpha_i \beta = 0 \quad i = 1, 2, 3 \quad (3.4.24)$$

$$\alpha_1^2 = \alpha_2^2 = \alpha_3^2 = \beta^2 = 1 . \quad (3.4.25)$$

Man sieht aufgrund der so genannten Antivertauschungsrelationen (3.4.23) sofort, dass es sich bei den α_i, β nicht um einfache Zahlen handeln kann. Der kleinstmögliche Matrizenraum, in dem es eine Lösung des Problems gibt, hat 4 Dimensionen (den Dimensionen der Raum-Zeit entsprechend). Eine mögliche Darstellung der Operatoren sind die so genannten *Dirac-Matrizen*:

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} & \alpha_2 &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & i & 0 \\ 0 & -i & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ \alpha_3 &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \end{pmatrix} & \beta &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (3.4.26)$$

In den Dirac-Matrizen findet man die Pauli-Matrizen wieder. Damit erhalten wir insgesamt für das freie Dirac-Teilchen den Hamilton Operator

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^3 \alpha_i \hat{p}_i + \beta m_0 c^2 = -i\hbar c \sum_{i=1}^3 \alpha_i \frac{\partial}{\partial x_i} + \beta m_0 c^2, \quad (3.4.27)$$

was uns auf die nun in allen Variablen lineare und somit Lorenz-invariante Dirac-Gleichung

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \left[-i\hbar c \sum_{i=1}^3 \alpha_i \frac{\partial}{\partial x_i} + \beta m_0 c^2 \right] \Psi(\mathbf{r}, t), \quad (3.4.28)$$

führt. Da es sich bei den α_i um (4×4) -Matrizen handelt, bezeichnet die Wellenfunktion

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \begin{pmatrix} \Psi_1(\mathbf{r}, t) \\ \Psi_2(\mathbf{r}, t) \\ \Psi_3(\mathbf{r}, t) \\ \Psi_4(\mathbf{r}, t) \end{pmatrix} \quad (3.4.29)$$

ein 4-dimensionales Vektorfeld. Die Gleichung besitzt vier unabhängige Lösungen: Zwei zum Eigenwert $E > 0$ und zwei weitere für $E < 0$. Die vier Dimensionen entsprechen also den jeweils 2 Spinfreiheitsgraden für Teilchen und Antiteilchen.

Zusammenfassung

- Die dreidimensionale Schrödinger-Gleichung lässt sich für ein kugelsymmetrisches Potenzial in drei eindimensionale Gleichungen zerlegen. Die Wellenfunktion $\Psi_{n,l,m}(r, \vartheta, \varphi)$ kann als Produkt $\Psi_{n,l,m} = R_{n,l}(r)Y_l^m(\vartheta, \varphi)$ dreier Funktionen einer Variablen geschrieben werden.
- Der winkelabhängige Anteil der Wellenfunktion ist für alle kugelsymmetrischen Potentiale gleich und wird durch die Kugelflächenfunktionen $Y_l^m(\vartheta, \varphi)$ beschrieben. Der Radialanteil $R(r)$ hängt von der radialen Variation der potentiellen Energie ab.
- Die Randbedingungen für die Wellenfunktionen (Normierbarkeit, Eindeutigkeit) führen zu Quantenbedingungen für gebundene Zustände ($E < 0$), die durch drei Quantenzahlen n, l, m ausgedrückt werden können.
- Der Schrödinger-Formalismus muss erweitert werden, um den Spin des Elektrons zu berücksichtigen. Die Gesamtwellenfunktion kann als Produkt aus Orts- und Spinfunktion geschrieben werden: $\Phi(\mathbf{r}, m_s) = \Psi_{n,l,m}(\mathbf{r}) \cdot \sigma_{s,m_s}$. Durch den Spin erhält man zwei zusätzliche Quantenzahlen s und m_s , wobei für Einelektronenatome immer $s = 1/2$ gilt und deshalb s auch weggelassen werden kann.
- Berücksichtigt man zusätzlich den Elektronenspin, so wird jede Wellenfunktion eines Einelektronenatoms eindeutig durch
 - die *Hauptquantenzahl* $n = 1, 2, 3, \dots$,
 - die *Bahndrehimpulsquantenzahl* $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$,
 - die *Orientierungsquantenzahl* oder *magnetische Quantenzahl* $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$ und
 - die *Spin-Orientierungsquantenzahl* $m_s = \pm 1/2$

bestimmt. Die *Spinquantenzahl* ist für Einelektronenatome immer $s = 1/2$ und muss deshalb nicht zur Charakterisierung des Zustandes herangezogen werden.

- Die Gesamtzahl der möglichen Zustände für eine gegebene Hauptquantenzahl n ist

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

- Die Energieeigenwerte E_n ergeben sich aus der Schrödinger-Gleichung mit den entsprechenden Wellenfunktionen $\Psi_{n,l,m}$. Sie hängen von dem genauen radialen Verlauf der potentiellen Energie ab. Für das Coulomb-Potenzial erhält man

$$E_n = -\frac{\mu e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 2\hbar^2} \frac{Z^2}{n^2} .$$

- Für $E < 0$ (gebundene Zustände) ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit $|\Psi_{n,l,m}|^2$ des Elektrons auf ein endliches Raumgebiet beschränkt und die Energiewerte sind gequantelt. Die Energiewerte E_n hängen nur von der Hauptquantenzahl n ab.
- Für $E > 0$ (freie Zustände) kann sich das Elektron im ganzen Raum aufhalten und die erlaubten Energiewerte sind kontinuierlich.

Der Drehimpuls

- In kugelsymmetrischen Potenzialen ist der Operator des Drehimpulsquadrats \widehat{L}^2 proportional zum Winkelanteil des Hamilton-Operators. Die Kugelflächenfunktionen $Y_l^m(\vartheta, \varphi)$ sind deshalb Eigenfunktionen von \widehat{L}^2 .
- Jede Drehimpulskomponente und die Gesamtenergie des Quantenobjekts sind miteinander verträgliche Observable und damit gleichzeitig mit beliebiger Genauigkeit messbar. Es gilt:

$$[\widehat{H}, \widehat{L}_i] = 0 \quad \text{und} \quad [\widehat{H}, \widehat{L}^2] = 0 .$$

- Die Drehimpulskomponenten L_x , L_y und L_z von Quantenobjekten sind untereinander nicht verträgliche Observablen. Damit ist der Drehimpuls \mathbf{L} nicht scharf messbar. Es gilt

$$[\widehat{L}_x, \widehat{L}_y] = i\hbar\widehat{L}_z \quad [\widehat{L}_y, \widehat{L}_z] = i\hbar\widehat{L}_x \quad [\widehat{L}_z, \widehat{L}_x] = i\hbar\widehat{L}_y .$$

Jede der Drehimpulskomponenten und der Betrag des Drehimpulses sind miteinander verträgliche Observablen und damit prinzipiell gleichzeitig mit beliebiger Genauigkeit messbar. Es gilt

$$[\widehat{L}_i, \widehat{L}^2] = 0 \quad i = 1, 2, 3 .$$

- Die Erwartungswerte des Betrags und der z -Komponente des Drehimpulsoperators sind

$$\begin{aligned} \langle |\mathbf{L}| \rangle &= \sqrt{l(l+1)} \hbar & l &= 0, 1, 2, 3, \dots \\ \langle L_z \rangle &= m\hbar & -l &\leq m \leq +l . \end{aligned}$$