

fache von \hbar besitzen darf. Die Energien, die das Elektron auf den so definierten Bahnen besitzt, spiegeln genau die Niveaus des Termschemas des Wasserstoffs wider¹⁾ (Man vergleiche Bild 5.23 aus Physik I mit dem Termschema, Bild 1.3) Bohr postulierte, daß sich das Elektron auf den so ausgezeichneten Bahnen ohne Abstrahlung elektromagnetischer Energie aufhalten kann. Man bezeichnet diese Zustände als stationär. Das bedeutet jedoch nicht, daß sich das Elektron unter allen Umständen beliebig lange in jedem dieser Zustände aufhalten kann. In der Regel wird das Elektron versuchen, in den tiefsten aller Energiezustände zu gelangen. Wechselt das Elektron nun von einer höhergelegenen Bahn in eine tiefer liegende, so wird die *Energiedifferenz* durch eine elektromagnetische Welle ausgestrahlt.

In PHYSIK III wird gezeigt, daß die Anwendung der *Wellengleichung* von Schrödinger in vielen Fällen zum Auftreten diskreter Energiewerte, den *Eigenzuständen* des Systems, führt. Ein Beispiel ist das Teilchen im eindimensionalen Potentialtopf. Es wird generell gefordert, daß Systeme von atomarer Größe durch die Schrödingergleichung richtig beschrieben werden (jedenfalls solange es sich um nicht-relativistische Teilchen handelt), obwohl es dafür *a priori* keine Begründung gibt.

Es soll nun die Schrödingergleichung für das Wasserstoffatom aufgestellt und gelöst werden. Dabei wird sich zeigen, daß die wichtigsten Aussagen des Bohrschen Modells wiedergewonnen werden können. Damit sind die Forderungen von Bohr auf eine allgemeine Grundlage gestellt. Diese wellenmechanische Beschreibung des Eielektronenatoms kann nach entsprechender Verallgemeinerung auch die Struktur der Viel-elektronenatome erklären.

1.2 Schrödingergleichung eines Elektrons im Coulombfeld eines Atomkerns

Streng genommen handelt es sich bereits beim Wasserstoffatom um ein Zweikörperproblem, da der Kern und das Elektron beide betrachtet werden müssen. Zur Vereinfachung nimmt man jedoch an, daß wegen $m_e \ll m_k$ (m_e = Elektronenmasse, m_k = Kernmasse, im Fall des Wasserstoffs gleich der Protonenmasse $m_p \approx 2000 m_e$) der Schwerpunkt des Atoms im Kern, der ein Massenpunkt sein soll, liegt. Das bedeutet, der Kern bleibt in Ruhe, nur das Elektron führt eine Bewegung aus. Damit ist das System auf ein *Einteilchenproblem* reduziert. Als Wechselwirkung zwischen der positiven Punktladung Kern und der negativen Punktladung Elektron soll nur die *Coulombanziehung* bestehen. Die potentielle Energie des Elektrons hängt allein von seinem Abstand r zum Kern ab:

$$(1.1) \quad U(r) = - \frac{Z \cdot e^2}{(4 \pi \epsilon_0) \cdot r}$$

Für das Wasserstoffatom ist natürlich $Z = 1$. Da hier nur die stationären Zustände interessieren, setzt man die zeitunabhängige Schrödingergleichung für das Elektron an (siehe PHYSIK III):

¹⁾ unter Benutzung von $E = \hbar \omega$ bzw. $E = h \cdot \bar{\nu}$; siehe rechte Skala von Bild 1.4

$$(1.2) \quad -\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} \right) + U(r) \cdot \Psi - E \cdot \Psi = 0$$

zeitunabhängige Schrödingergleichung des Wasserstoffatoms

Diese Differentialgleichung gilt es zu lösen. Das Lösungsverfahren ist aufwendig und langwierig. Es liegt hier mehr daran, die physikalische Bedeutung der Lösungsfunktion zu diskutieren. Das detaillierte Lösungsverfahren für die Gleichung (1.2) ist jedoch als Anhang (Kap. 1.10) angegeben.

Da $U(r)$ nur von r abhängt, ist es sinnvoll, (1.2) in Polarkoordinaten umzuschreiben (siehe hierzu Bild 1.5).

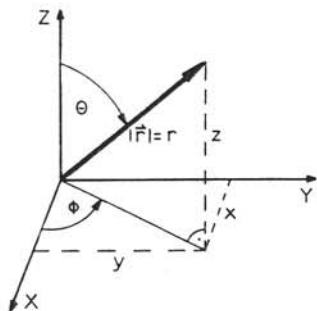


Bild 1.5: Übergang von kartesischen Koordinaten x, y, z zu Kugelkoordinaten r, θ, ϕ .

$$(1.3) \quad \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \cdot \frac{\partial \Psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \left[\frac{1}{\sin \Theta} \cdot \frac{\partial}{\partial \Theta} \left(\sin \Theta \cdot \frac{\partial \Psi}{\partial \Theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \Theta} \cdot \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \Phi^2} \right] + \frac{2m_e}{\hbar^2} \left(\frac{Z \cdot e^2}{4\pi \epsilon_0 \cdot r} + E \right) \cdot \Psi = 0$$

In den einzelnen Gliedern kommen nur Differentialquotienten entweder nach r oder nach Θ und Φ vor. Dies erlaubt einen Separationssatz für die Lösungsfunktion¹⁾.

$$(1.4) \quad \Psi(r, \Theta, \Phi) = R(r) \cdot Y(\Theta, \Phi).$$

Eingesetzt in (1.3) wird daraus nach Umformung:

¹⁾ siehe z.B.: A. Duschek, Vorlesungen über höhere Mathematik, Band III, § 13 (bes. Abschn. 4), Springer Verlag, Wien (1960).

$$(1.5) \quad \frac{1}{R} \cdot \frac{d}{dr} \left(r^2 \cdot \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2 m_e \cdot r^2}{\hbar^2} \left(E + \frac{Z \cdot e^2}{4 \pi \epsilon_0 \cdot r} \right) =$$

$$-\frac{1}{Y} \cdot \left[\frac{1}{\sin \Theta} \cdot \frac{\partial}{\partial \Theta} \left(\sin \Theta \cdot \frac{\partial Y}{\partial \Theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \Theta} \cdot \frac{\partial^2 Y}{\partial \Phi^2} \right]$$

Die Differentialgleichung (1.5) enthält auf der linken Seite nur Glieder in r , auf der rechten Seite nur Glieder in Θ und Φ . Nun muß aber, wenn (1.4) die Lösung ist, (1.5) für beliebige Werte von r , Θ und Φ erfüllt sein. Dies ist jedoch nur möglich, wenn jede Seite für sich konstant ist. Wäre dies nicht der Fall, so würde eine Änderung der Radialkomponente wohl die linke Seite ändern, nicht aber die rechte, womit das Gleichheitszeichen verletzt wäre. Man kann also eine beliebige Konstante C einführen und bekommt:

$$(1.6) \quad \frac{1}{\sin \Theta} \cdot \frac{\partial}{\partial \Theta} \left(\sin \Theta \cdot \frac{\partial Y}{\partial \Theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \Theta} \cdot \frac{\partial^2 Y}{\partial \Phi^2} + C \cdot Y = 0$$

und

$$(1.7) \quad \frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{dR}{dr} + R \cdot \left[\frac{2 m_e}{\hbar^2} \left(E + \frac{Z \cdot e^2}{4 \pi \epsilon_0 \cdot r} \right) - \frac{C}{r^2} \right] = 0.$$

Dies sind zwei Differentialgleichungen, die eine für den *winkelabhängigen Anteil*, die andere für den *Radialanteil* der Wellenfunktion, die getrennt gelöst werden können.

1.3 Der winkelabhängige Anteil der Wasserstoffwellenfunktion

Die Lösungsfunktion für (1.6) lautet (siehe Kapitel 1.10)

$$(1.8) \quad Y_{l,m}(\Theta, \Phi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \cdot \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} \cdot P_l^m(\cos \Theta) \cdot e^{im\Phi}$$

Dabei sind l und m Quantenzahlen. Auf ihre physikalische Bedeutung wird später noch genauer eingegangen. Es gilt:

$$(1.9) \quad l = 0, 1, 2, \dots \text{ positiv ganzzahlig und}$$

$$(1.10) \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l.$$

$P_l^m(\cos \Theta)$ sind die *zugeordneten Legendreschen Funktionen*. Man findet sie in

mathematischen Formelsammlungen ¹⁾. Die $Y_{l,m}$ werden als **normierte Kugelflächenfunktionen** bezeichnet. Ihre Werte sind für die wichtigsten Fälle in Tabelle 1.1 angegeben.

Da in der Differentialgleichung des winkelabhängigen Anteils (1.6) die Energie E nicht vorkommt, kann hier darüber keine Aussage gemacht werden. Offenbar ist die Winkelabhängigkeit der Wellenfunktion unabhängig von der Energie des Elektrons.

Tabelle 1.1: Die normierten Kugelflächenfunktionen für $l = 0, 1, 2, 3$.

0	1	2	3	l/m
—	—	—	$\sqrt{\frac{35}{64\pi}} \cdot \sin^3 \Theta \cdot e^{-i \cdot 3\Phi}$	-3
—	—	$\sqrt{\frac{15}{32\pi}} \cdot \sin^2 \Theta \cdot e^{-i \cdot 2\Phi}$	$\sqrt{\frac{105}{32\pi}} \cdot \sin^2 \Theta \cdot \cos \Theta \cdot e^{-i \cdot 2\Phi}$	-2
—	$\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \cdot \sin \Theta \cdot e^{-i \cdot \Phi}$	$\sqrt{\frac{15}{8\pi}} \cdot \cos \Theta \cdot \sin \Theta \cdot e^{-i \cdot \Phi}$	$\sqrt{\frac{21}{64\pi}} \cdot \sin \Theta \cdot (5 \cdot \cos^2 \Theta - 1) \cdot e^{-i \cdot \Phi}$	-1
$\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cdot \cos \Theta$	$\sqrt{\frac{5}{16\pi}} \cdot (3 \cos^2 \Theta - 1)$	$\sqrt{\frac{7}{16\pi}} \cdot (5 \cdot \cos^3 \Theta - 3 \cdot \cos \Theta)$	0
—	$\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \cdot \sin \Theta \cdot e^{i \cdot \Phi}$	$\sqrt{\frac{15}{8\pi}} \cdot \cos \Theta \cdot \sin \Theta \cdot e^{i \cdot \Phi}$	$\sqrt{\frac{21}{64\pi}} \cdot \sin \Theta \cdot (5 \cdot \cos^2 \Theta - 1) \cdot e^{i \cdot \Phi}$	+1
—	—	$\sqrt{\frac{15}{32\pi}} \cdot \sin^2 \Theta \cdot e^{i \cdot 2\Phi}$	$\sqrt{\frac{105}{32\pi}} \cdot \sin^2 \Theta \cdot \cos \Theta \cdot e^{i \cdot 2\Phi}$	+2
—	—	—	$\sqrt{\frac{35}{64\pi}} \cdot \sin^3 \Theta \cdot e^{i \cdot 3\Phi}$	+3

1.4 Der Radialteil der Wasserstoffwellenfunktion

Aus der Lösung (1.8) der Differentialgleichung (1.6) findet man zunächst, daß für die Konstante C gelten muß:

$$(1.11) \quad C = l(l+1).$$

Dies wird in (1.7) eingesetzt. Ferner sollen zunächst **nur gebundene Zustände** betrachtet werden. Man fordert deshalb:

$$(1.12) \quad E < 0.$$

¹⁾ siehe z.B.: Handbook of Mathematical Functions, Hrsg. von M. Abramowitz und I.A. Stegun, Dover Publications, New York (1964); Kapitel 8 und Tabelle 8.1.

Es zeigt sich, daß Lösungen für (1.7) nur dann existieren, wenn

$$(1.13) \quad E_n = - \frac{e^4 \cdot m_e \cdot Z^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 \cdot 2 \cdot \hbar^2 \cdot n^2} = - E_R \cdot \frac{Z^2}{n^2}$$

Energiewerte des Elektrons im Wasserstoffatom

wobei E_R die Ionisierungsenergie des Wasserstoffatoms (Rydbergenergie $E_R = 13,6 \text{ eV}$) ist (siehe PHYSIK I, Kapitel 5.4). Gl. (1.13) gibt die Termfolge von Bild 1.3 wieder.

In (1.13) erscheint somit n als eine weitere Quantenzahl. Für sie gilt (siehe Kapitel 1.10):

$$(1.14) \quad n \geq l + 1.$$

$$\Rightarrow l = n-1, n-2, \dots, 0$$

Wegen (1.9) ist n also ebenfalls ganzzahlig und es ist stets $n > 0$. Durch (1.13) werden die Energiezustände des Bohrschen Wasserstoffmodells verifiziert wie sie in Bild 1.3 wiedergegeben sind.

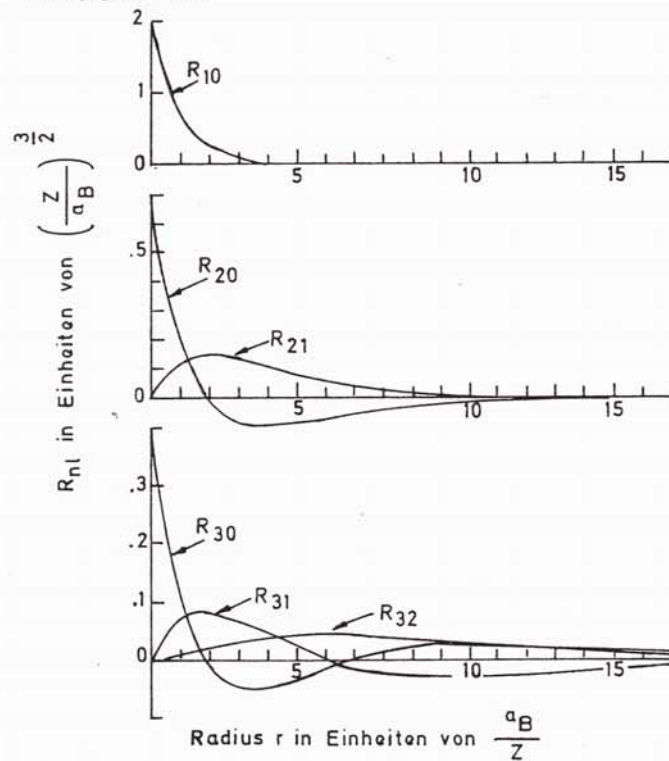


Bild 1.6: Darstellung der Radialwellenfunktionen $R_{n,l}(r)$ für $n = 1, 2$ und 3 und $l = 0, 1, 2$.

Für die radiale Lösungsfunktion erhält man (siehe Kapitel 1.10):

$$(1.15) \quad R_{n,l} = r^l \cdot \sum_{\nu=0}^{n-(l+1)} c_{\nu} \cdot r^{\nu} \cdot e^{-\frac{Z \cdot r}{a_B \cdot n}},$$

wobei a_B der Bohrsche Radius ist:

$$(1.16) \quad a_B = \frac{h \cdot 4 \pi \epsilon_0}{m_e \cdot e^2} = 5,29 \cdot 10^{-11} \text{ m.} \quad \text{Bohrscher Radius}$$

Die Radialfunktion hängt nicht von der Quantenzahl m ab. Die Koeffizienten c_k müssen aus der Normierungsbedingung bestimmt werden (siehe Kapitel 1.10). In Tabelle 1.2 sind die Radialfunktionen für einige Werte von n und l angegeben und in Bild 1.6 graphisch dargestellt.

Tabelle 1.2: Die Radialfunktionen $R_{n,l}$ des Wasserstoffatoms für $n = 3$.

n	l	$R_{n,l}$
1	0	$2 \cdot \left(\frac{Z}{a_B}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{-\frac{Z \cdot r}{a_B}}$
2	0	$2 \cdot \left(\frac{Z}{2a_B}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot \left(1 - \frac{Z \cdot r}{2a_B}\right) \cdot e^{-\frac{Z \cdot r}{2a_B}}$
2	1	$\frac{2}{\sqrt{3}} \cdot \left(\frac{Z}{2a_B}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot \frac{Z \cdot r}{2a_B} \cdot e^{-\frac{Z \cdot r}{2a_B}}$
3	0	$2 \cdot \left(\frac{Z}{3a_B}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot \left[1 - \frac{2 \cdot Z \cdot r}{3a_B} + \frac{2}{27} \cdot \left(\frac{Z \cdot r}{a_B}\right)^2\right] \cdot e^{-\frac{Z \cdot r}{3a_B}}$
3	1	$\frac{4}{3} \cdot \sqrt{2} \cdot \left(\frac{Z}{3a_B}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot \frac{Z \cdot r}{3a_B} \cdot \left(1 - \frac{Z \cdot r}{6a_B}\right) \cdot e^{-\frac{Z \cdot r}{3a_B}}$
3	2	$\frac{2\sqrt{2}}{3\sqrt{5}} \cdot \left(\frac{Z}{3a_B}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot \left(\frac{Z \cdot r}{3a_B}\right)^2 \cdot e^{-\frac{Z \cdot r}{3a_B}}$

1.5 Physikalische Bedeutung der Hauptquantenzahl

Die Wellenfunktion des Elektrons im Wasserstoffatom stellt sich nach (1.4) durch Kombination von (1.8) und (1.15) dar als:

$$(1.17) \quad \Psi_{n,l,m}(r, \Theta, \Phi) = R_{n,l}(r) \cdot Y_{l,m}(\Theta, \Phi).$$

Wellenfunktion des gebundenen Elektrons im Wasserstoffatom

Der Zustand des Elektrons im Wasserstoffatom ist demnach durch drei Quantenzahlen festgelegt. Alle drei Quantenzahlen sind ganze Zahlen, sie sind aber nicht voneinander unabhängig (siehe Gleichungen (1.9), (1.10) und (1.14)). Es gilt:

$$(1.18) \quad \left. \begin{array}{l} n = 1, 2, 3, \dots; \\ l = 0, 1, 2, \dots, n-1; \\ m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l \end{array} \right\} \text{L1}$$

Aus (1.13) ist ersichtlich, daß die Energie des Zustandes $\Psi_{n,l,m}$ allein von der Quantenzahl n , nicht aber von l und m abhängt. Tabelle 1.3 zeigt die möglichen Quantenzahlen l und m für niedrige Werte der Hauptquantenzahl n .

Tabelle 1.3: Die möglichen Werte der Quantenzahlen n, l, m des Wasserstoffatoms in den drei niedrigsten Energiezuständen.

für $n = 1$:	$l = 0$	$m = 0$	$E_1 = -E_R$
$n = 2$:	$l = 0$	$m = 0$	$E_2 = -E_R/4$
	$l = 1$	$m = -1$	
		$m = +1$	
$n = 3$:	$l = 0$	$m = 0$	$E_3 = -E_R/9$
	$l = 1$	$m = -1$	
		$m = 0$	
		$m = +1$	
	$l = 2$	$m = -2$	
		$m = -1$	
$m = +1$			
		$m = +2$	

Die Zahl der möglichen Zustände $\Psi_{n,l,m}$ beträgt für eine vorgegebene Zahl n

$$(1.19) \quad \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2.$$

Entartung
ohne Spinn!

Wie gesagt, alle Zustände zu einem bestimmten n besitzen beim Wasserstoffatom dieselbe Energie E_n . Aus der Kenntnis der Energien E_n läßt sich sofort die Energie $h\omega$ der vom Wasserstoffatom ausgesandten Photonen angeben. Es gilt:

(1.20)

$$h\omega = E_{n_e} - E_{n_a} = E_R \cdot Z^2 \left[\frac{1}{n_e^2} - \frac{1}{n_a^2} \right]$$

hier Spin-Bahn-Kopplung und Lamb Shift

wobei n_e und n_a die Hauptquantenzahlen des End- bzw. Anfangszustandes sind. Den Fall, daß Zustände mit verschiedenen Quantenzahlen dieselbe Energie besitzen, bezeichnet man als Entartung. Im vorliegenden Fall sind die quantenmechanischen Zustände $\Psi_{n,l,m}$ bezüglich l und m entartet (n^2 -fach). Man bezeichnet n als die **Hauptquantenzahl**.

Streng genommen gilt diese Entartung nur dann, wenn als einzige Kraft die Coulombanziehung zwischen Kern und Elektron existiert. Später wird gezeigt, daß durch zusätzliche Wechselwirkungen die Entartung der Zustände in l und m zumindest teilweise aufgehoben werden kann (Feinstruktur).

1.6 Quantisierung des Bahndrehimpulses

In dem Atommodell von Bohr waren den einzelnen Energiezuständen E_n ebene Kreisbahnen zugeordnet, deren Drehimpuls ein ganzzahliges Vielfaches von h sein mußte. In der klassischen Mechanik wird der Bahndrehimpuls durch den Vektor (siehe PHYSIK I, Gleichung (5.3))

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} \quad L^2 = \hbar^2 l(l+1)$$

dargestellt, wobei \vec{p} der lineare Impuls ist und \vec{r} der Ortsvektor. Zur Charakterisierung eines Vektors muß man sowohl seinen Betrag wie seine Richtung kennen. Dazu benötigt man drei Bestimmungsgrößen. Als solche kann man entweder die Komponenten L_x , L_y , L_z wählen, oder den Betrag $|\vec{L}| = \sqrt{L^2}$ und zwei Komponenten (z.B. L_x und L_z). Die letztere Möglichkeit sei hier benutzt.

Wird eine Vektorgröße quantisiert, so muß man sowohl ihren Betrag wie auch ihre Richtung quantisieren. Für einen Drehimpulsvektor gilt in der Quantenmechanik ganz allgemein, daß sein Betrag nur die Werte

(1.21)

$$|\vec{L}| = \hbar \cdot \sqrt{l(l+1)}$$

Quantisierung des Betrages des Drehimpulses

annehmen kann¹⁾. Die Quantenzahl l aus Gleichung (1.8) wird daher so interpretiert, daß sie den Betrag des Bahndrehimpulses des Elektrons im Zustand $\Psi_{n,l,m}$ festlegt. Im niedrigsten Energiezustand des Wasserstoffatoms ist $n = 1$ und nach (1.18) kann l nur den Wert $l = 0$ annehmen. Somit ist dort $|\vec{L}| = 0$. Das Elektron besitzt also im tiefsten Energiezustand keinen Bahndrehimpuls; ein Ergebnis, das im Bohrschen Modell nicht enthalten war. Für den nächsthöheren Energiezustand $n = 2$ kann das Elektron entweder den Bahndrehimpuls $|\vec{L}_0| = 0$ oder $|\vec{L}_1| = \sqrt{2} \hbar$ besitzen. Dies ist wiederum eine Abweichung vom Bohrmodell, denn der Bahndrehimpuls ist kein ganzzahliges Vielfaches von \hbar . Für $n = 3$ findet man $|\vec{L}_0| = 0$, $|\vec{L}_1| = \sqrt{2} \hbar$, $|\vec{L}_2| = \sqrt{6} \hbar$.

Außer für E_1 gibt es also zu jedem Energieeigenwert E_n Elektronenzustände mit verschiedenen Bahndrehimpulsen.

Bis jetzt wurde nur der Betrag des Drehimpulsvektors quantisiert, es bleibt also noch seine Richtung festzulegen. Die Quantenmechanik der Drehimpulse liefert hier ein sehr einschneidendes Resultat:

Wenn der Betrag des Drehimpulses bereits festliegt, kann nur noch die Größe einer Komponente des Drehimpulses festgelegt werden.

Man wählt dafür die Komponente des Drehimpulses entlang der z-Achse, also L_z . Obiger Satz besagt somit, daß man gleichzeitig eine Aussage nur über $|\vec{L}|$ und L_z machen kann, nicht aber noch zusätzliche über L_x und L_y . Für die Komponente L_z gilt, daß sie stets ein ganzzahliges Vielfaches von \hbar sein muß.

(1.22)

$$L_z = m \hbar \quad m = 0, \pm 1, \dots, \pm l$$

Richtungsquantisierung des Drehimpulses

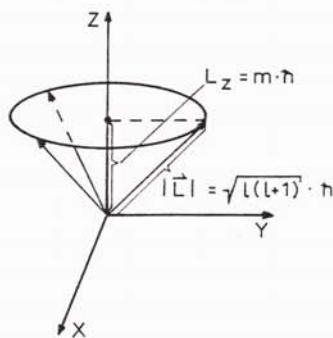


Bild 1.7: Quantisierung des Drehimpulsvektors bezüglich des Betrages und der Richtung.

¹⁾ Der Beweis hierfür kann erst in der Vorlesung über Quantentheorie gebracht werden. Er findet sich z.B. in K. Gottfried, Quantum Mechanics, Vol. I, W.A. Benjamin, Inc., New York (1966).

Das bedeutet, man kann die Richtung von \vec{L} nicht eindeutig festlegen. Die möglichen Lagen des Drehimpulsvektors \vec{L} liegen bei vorgegebenem l und m (wobei m nicht ganz frei wählbar ist) auf dem Mantel eines Kegels, wie dies Bild 1.7 zeigt.

Man erkennt nun, daß die dritte Quantenzahl des Wasserstoffatoms (m) die Orientierung des Drehimpulses des Elektrons festlegt. Man erkennt weiterhin, daß m im freien Atom keine Rolle spielen kann, denn das elektrostatische Feld, das als einzige Wechselwirkung zugelassen wurde, ist kugelsymmetrisch – also isotrop –, und damit ist eine Raumachse (z -Achse) noch nicht bestimmt. Offenbar ist m erst von Bedeutung, wenn eine zusätzliche nichtisotrope Wechselwirkung eingeschaltet wird. Als solche kommt ein externes Magnetfeld in Frage. Aus diesen Gründen bezeichnet man m als Orientierungs- oder magnetische Quantenzahl.

Es hat sich eingebürgert, den Wert der Bahndrehimpulsquantenzahl l durch Buchstaben-Symbole anzugeben, wie sie in Tabelle 1.4 aufgeführt sind.

Ein Elektron mit der Wellenfunktion $\Psi_{3,2}$ bezeichnet man als 3d-Elektron, eines mit $\Psi_{1,0}$ als 1s-Elektron. Aufgrund der Verknüpfung zwischen n und l findet man also im freien Wasserstoffatom die in Tabelle 1.5 aufgeführten Elektronenzustände.

Da die Energie der Elektronen im Wasserstoff (zumindest in erster Näherung) nur von der Hauptquantenzahl abhängt, besetzen alle Elektronenzustände mit identischem

Tabelle 1.4: Die Symbole der Bahndrehimpulsquantenzahl.

Wert von l	Symbol
0	s
1	p
2	d
3	f
4	g
5	h
.	usw. alphabetisch

Tabelle 1.5: Die Elektronenzustände des Wasserstoffatoms (ohne Spin).

Schale	Elektronenzustände	Energie
K	1s	$E_1 = -E_R$
L	2s, 2p	$E_2 = -E_R / 4$
M	3s, 3p, 3d	$E_3 = -E_R / 9$
N	4s, 4p, 4d, 4f	$E_4 = -E_R / 16$
O	5s, 5p, 5d, 5f, 5g	$E_5 = -E_R / 25$
P	6s, 6p, 6d, 6f, 6g, 6h	$E_6 = -E_R / 36$

n dasselbe Energieniveau. Man faßt diese Elektronen zu einer „Schale“ zusammen und spricht dann (in alphabetischer Reihenfolge) von der K, L, M, \dots Schale, was den Hauptquantenzahlen $n = 1, 2, 3, \dots$ entspricht. Diese Schalenbezeichnung ist auch in Tabelle 1.5 benutzt. Später wird auch noch der Elektronenspin zu berücksichtigen sein. Dies führt zu einer Erweiterung der Elektronenzustände, wie sie in Tabelle 2.2 aufgeführt werden.

1.7 Aufenthaltswahrscheinlichkeiten des Elektrons in den verschiedenen Quantenzuständen

Die Wahrscheinlichkeit, das Elektron (das durch $\Psi_{n,l,m}$ beschrieben wird) im Volumenelement $d\tau = dx \cdot dy \cdot dz$ an der Stelle x, y, z zu finden, ist:

$$(1.23) \quad d^3 P(x, y, z) = W(x, y, z) \cdot d\tau = |\Psi_{n,l,m}|^2 \cdot d\tau$$

Aufenthaltswahrscheinlichkeit

Wahrscheinlichkeit

wobei $W(x, y, z)$ die *Wahrscheinlichkeitsdichte* ist. Übertragen auf Polarkoordinaten ergibt sich:

$$(1.24) \quad d^3 P(r, \Theta, \Phi) = |\Psi_{n,l,m}(r, \Theta, \Phi)|^2 \cdot r^2 \cdot dr \cdot \sin \Theta \cdot d\Theta \cdot d\Phi = r^2 \cdot R_{n,l}^2 \cdot dr \cdot |Y_{l,m}|^2 \cdot \sin \Theta \cdot d\Theta \cdot d\Phi$$

Dabei wurde der Separationsansatz (1.4) verwendet.

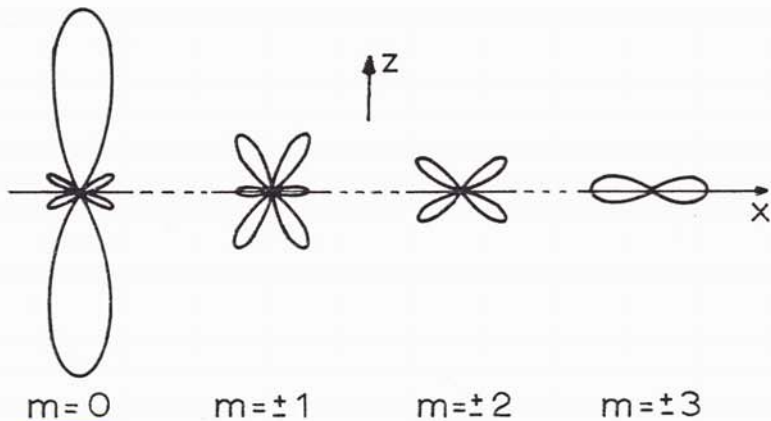


Bild 1.8: Quadrat der normierten Kugelflächenfunktionen $|Y_{l,m}|^2$ für $l=3, m=0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$ als Funktion des Winkels θ . Aus dieser Darstellung kann der Wert von $|Y(\theta)|^2$ wie folgt entnommen werden: Man zeichne vom Zentrum der betreffenden Figur einen Strahl in Richtung θ und erhält einen Schnittpunkt mit der Figur. Die Länge der Strecke zwischen Zentrum und Schnittpunkt ist gleich $|Y(\theta)|^2$.

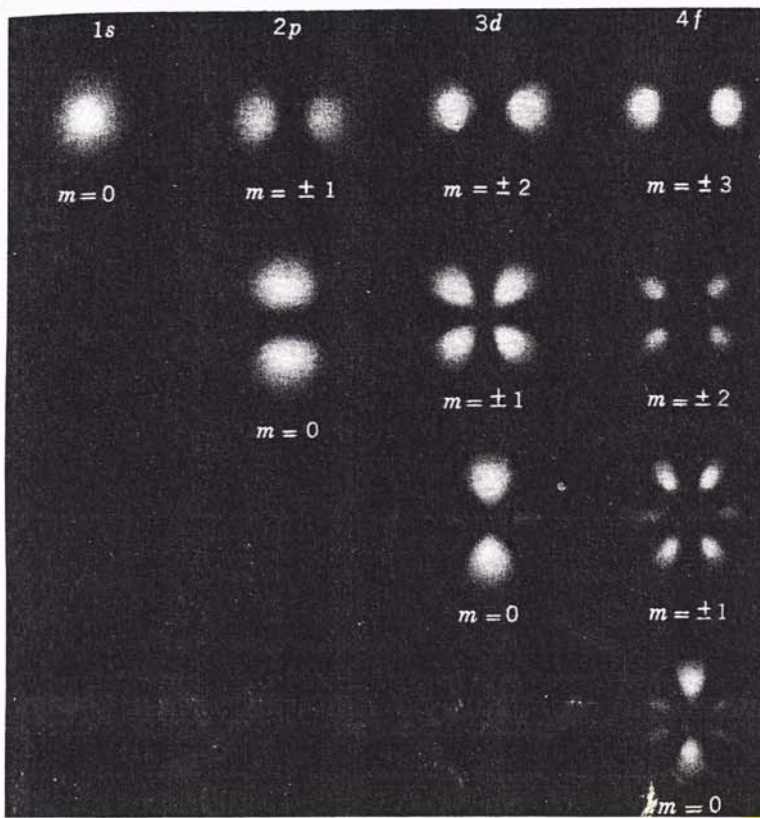


Bild 1.9: Wahrscheinlichkeitsdichten $|\Psi_{n,l,m}|^2$ für Wasserstoffelektronen in verschiedenen Eigenzuständen. Bildquelle: R.B. Leighton: „Principles of Modern Physics“, Mc Graw Hill, New York, 1959

Bild 1.8 zeigt den Verlauf des Quadrates des winkelabhängigen Anteils $|Y_{l,m}|^2$ für einige Werte von l und m . Multipliziert man diese Funktionen mit dem Quadrat der zugehörigen Radialwellenfunktion $R_{n,l}^2$, so erhält man die Wahrscheinlichkeitsdichte: $|\Psi_{n,l,m}(r, \Theta, \Phi)|^2$. Sie ist für verschiedene Quantenzustände des Elektrons in Bild 1.9 dargestellt. Betrachtet man die Darstellung des 1s-Zustandes, so erkennt man keine Ähnlichkeit mit einer Bohrschen Kreisbahn.

Es muß betont werden, daß in Bild 1.9 die Wahrscheinlichkeitsdichte aufgetragen ist, nicht jedoch die Aufenthaltswahrscheinlichkeit, bezogen auf ein Volumenelement $d\tau$ im Raum, wie sie Gleichungen (1.23) und (1.24) beschreiben. Will man einen echten Vergleich mit dem Bohrschen Modell durchführen, so muß man nach der Wahrscheinlichkeit fragen, das Elektron im Zustand $\Psi_{n,l,m}$ im Abstand zwischen r und $r+dr$ vom Kern zu finden. Dazu berechnet man die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons in dem Volumen der Kugelschale zwischen r und $r+dr$.

(1.25)

$$dP(r) = P(r + dr) - P(r) =$$

$$= \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} |\Psi_{n,l,m}|^2 \cdot r^2 \cdot dr \cdot \sin \Theta \cdot d\Theta \cdot d\Phi =$$

$$= r^2 \cdot R_{n,l}^2(r) \cdot dr.$$

Die differentielle radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeit

(1.26)

$$\frac{dP(r)}{dr} = r^2 \cdot R_{n,l}^2(r)$$

ist in Bild 1.10 aufgetragen.

Man sollte sich genau den Unterschied zwischen Bild 1.9 und Bild 1.10 klarmachen, d.h. den Unterschied zwischen der Wahrscheinlichkeitsdichte und der differentiellen radialen Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen. Diese beiden Größen werden erfahrungsgemäß gerne verwechselt. Der Unterschied ist besonders augenfällig für s -Zustände an der Stelle $r = 0$.

Für ein $1s$ -Elektron liegt die maximale Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei $r \approx a_B$. Das $2s$ - und $2p$ -Elektron befindet sich vornehmlich in der Nähe von $r \approx 4a_B$. Das Maximum der Aufenthaltswahrscheinlichkeit ist nicht mehr so scharf ausgeprägt. Dieser Effekt ist noch deutlicher bei den $3s$ -, $3p$ - und $3d$ -Funktionen. Dort ist eine Zuordnung zum Radius $9a_B$, wie sie das einfache Modell von Bohr fordert, kaum mehr möglich. Diese Verschmierung des Elektronenortes ist im Sinne der Unschärferelation von Heisenberg und somit typisch für Quantensysteme. Die Elektronenzustände dürfen nicht mehr als simple Kreisbahnen aufgefaßt werden. Es ist dabei auch zu beachten, daß die s -Elektronen keinen Drehimpuls besitzen!

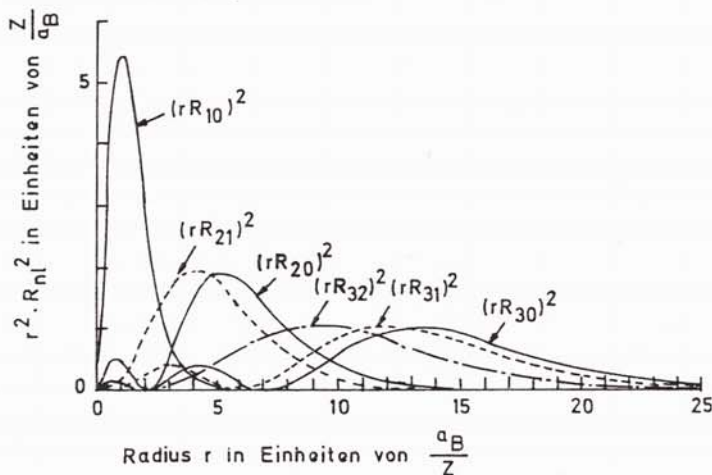


Bild 1.10: Darstellung der differentiellen Wahrscheinlichkeiten $r^2 (R_{n,l})$ für die Wellenfunktion aus Bild 1.6.

Die dem Radius der Elektronenbahnen im Modell von Bohr entsprechende Größe der Wellenmechanik ist der Erwartungswert:

$$\langle r \rangle_{n,l} = \int_{\text{Vol.}} r \cdot |\Psi_{n,l,m}|^2 d\tau.$$

In der Theorie der Elektronenwechselwirkungen spielen oft auch andere Potenzen des Elektronenradius eine Rolle, insbesondere der Erwartungswert $\langle r^{-3} \rangle_{n,l}$, der analog zu obiger Gleichung zu bilden ist.

Die Wellenfunktionen der s -Elektronen zeigen keine Θ - und Φ -Abhängigkeit (siehe Bild 1.9). Die Winkelabhängigkeit der Elektronen, mit von Null verschiedenem Drehimpuls (p, d, f, \dots Elektron), kann aus Bild 1.9 entnommen werden. Man sollte sich jedoch ins Gedächtnis rufen, daß man die verschiedenen m -Zustände erst unterscheiden kann, wenn man eine z -Achse definiert hat, was im freien Atom nicht möglich ist. Falls keine z -Achse festgelegt ist, muß man über alle möglichen m -Zustände aufsummieren und kann sich an Hand von Gleichung (1.8) bzw. Bild 1.8 leicht überzeugen, daß in diesem Fall die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen von Φ unabhängig ist.

Der Kern wurde bisher als ein Massenpunkt behandelt. Man weiß aber, daß der Kern in Wirklichkeit eine endliche Ausdehnung besitzt. Faßt man den Kern als Kugel mit dem Radius a_K auf, so zeigen Streuexperimente, daß für leichte Kerne $a_K \approx 10^{-15}$ m ist. Hingegen ist $a_B \approx 10^{-10}$ m, also ist $a_K \ll a_B$. Die Wellenfunktion $\Psi_{n,l,m}$, die für den Punktkern abgeleitet wurde, sollte somit eine gute Näherung sein.

Kann das Elektron in das Kernvolumen eindringen? Dazu ist zu berechnen

$$(1.27) \quad P_{\text{Kern}} = \int_0^{a_K} r^2 R_{n,l}^2(r) \cdot dr.$$

Die Winkelabhängigkeit interessiert in diesem Zusammenhang nicht. Wegen $a_K \ll a_B$ kann man $R(r)$ innerhalb des Kernes durch $R(0)$ ersetzen und erhält:

$$(1.28) \quad P_{\text{Kern}} \approx R_{n,l}^2(0) \cdot \int_0^{a_K} r^2 \cdot dr = \frac{1}{3} a_K^3 \cdot R_{n,l}^2(0).$$

Mit (1.15) gilt für $l=0$ und $r \rightarrow 0$:

$$(1.29) \quad R_{n,0}(0) = \neq 0.$$

Somit ist für alle s -Zustände durch Einsetzen von (1.29) in (1.28):

$$(1.30) \quad P_{\text{Kern}} = \text{const} \cdot R_{n,l}^2(0) \neq 0.$$

Zum Beispiel: Aus

$$(1.31) \quad R_{2,0}(r) = \left(\frac{Z}{2a_B}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot 2 \cdot \left(1 - \frac{Z \cdot r}{2a_B}\right) \cdot e^{-\frac{Z \cdot r}{2a_B}}$$

folgt:

$$(1.32) \quad R_{2,0}(0) = 2 \cdot \left(\frac{Z}{2a_B} \right)^{\frac{3}{2}}$$

Dagegen ersieht man aus (1.15) daß für $l \neq 0$ stets:

$$(1.33) \quad R_{n,l}(0) = 0.$$

Für alle nicht s -Zustände (p, d, f, g, \dots) findet man demnach:

$$(1.34) \quad P_{\text{Kern}} = 0.$$

Zum Beispiel ist:

$$(1.35) \quad R_{2,1}(r) = \left(\frac{Z}{2a_B} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \frac{1}{\sqrt{3}} \cdot \frac{Z \cdot r}{a_B} \cdot e^{-\frac{Z \cdot r}{2a_B}}$$

Womit folgt:

$$(1.36) \quad R_{2,1}(0) = 0.$$

Ein Elektron im s -Zustand dringt also in den Kern ein. Das heißt, es existiert eine endliche (von Null verschiedene) Wahrscheinlichkeit, das s -Elektron innerhalb des Kerns zu finden. Dies hat vor allem in der Kernphysik Folgen (z.B. Kernzerfall durch Elektroneneinfang).

1.8 Nichtgebundene Zustände

Für den Fall $E > 0$ existiert eine Lösung der Differentialgleichung (1.7) für beliebige Werte von E . Das bedeutet, das ungebundene Elektron kann beliebige Energiewerte annehmen. An das diskrete Energiespektrum ($E < 0$) schließt sich also das Seriergrenzkontinuum ($E \geq 0$) an, wie es schon in Bild 1.3 angedeutet wurde. Durch Absorption einer beliebigen Energie $E_a > |E_n|$ kann ein Elektron aus dem Zustand $\Psi_{n,l,m}$ in einen Zustand des Kontinuums gebracht werden. Diesen Vorgang bezeichnet man als Ionisation. Für das Wasserstoffatom im Grundzustand ($n = 1$) muß hierzu mindestens die Rydbergenergie E_R aufgebracht werden.

1.9 Wasserstoffähnliche Spektren

Die Wellenfunktionen (1.17) und das Wasserstofftermschema (Bild 1.3) gelten sinngemäß für alle Einelektronen-Atome, da diese dem Wasserstoffatom in ihrem Aufbau analog sind. Als solche kommen in Frage:

a) Die schweren Wasserstoffisotope

Der Wasserstoffkern kann neben einem Proton noch ein oder zwei Neutronen enthalten. Man spricht von Deuterium (schwerer Wasserstoff) oder Tritium (überschwerer Wasserstoff). Das Coulombpotential, in dem sich das Atomelektron bewegt, wird in diesem Fall nicht geändert, lediglich die Kernmasse ist größer geworden. Die Wellenfunktionen waren (in Kapitel 1.1) für die Näherung abgeleitet worden, daß die Kernmasse unendlich groß gegen die Elektronenmasse ist. In dieser Näherung sind die Termschemen des Wasserstoffs, des Deuteriums und des Tritiums identisch. Für eine genauere Rechnung muß berücksichtigt werden, daß sich Kern und Elektron um den gemeinsamen Schwerpunkt bewegen. Dies ist in Kapitel 1.10, Gleichung (1.41) berücksichtigt und führt zum sogenannten Masseneffekt der Isotopieverschiebung, der in Kapitel 5 ausführlich behandelt wird.

b) Ionen mit einem Elektron

Das einfach positiv geladene Heliumion und das zweifach positiv geladene Lithiumion (und so fort) stellen ebenfalls wasserstoffähnliche Systeme dar. In diesem Fall ändert sich das Coulombpotential. Die Wellenfunktionen waren aber in den vorangegangenen Kapiteln stets für ein beliebiges Z gegeben, so daß der Formalismus auf diese Fälle sofort übertragen werden kann. Für genauere Rechnungen ist ebenfalls eine kleine Korrektur infolge der geänderten Kernmasse nötig.

c) Exotische Atome

Ein wasserstoffähnliches Atom kann auch durch die Kopplung eines Elektrons (e^-) und eines Positrons (e^+) gebildet werden. Man spricht von *Positronium*, das grundsätzlich instabil ist, aber doch Lebensdauern $\tau \leq 10^{-7}$ s besitzt. Optische Übergänge in Positronium sind schwer zu beobachten. Die tief liegenden Terme können aber durch Mikrowelleneinstrahlung (siehe Kapitel 5.6) beobachtet werden. Im Positronium haben „Kern“ (e^+) und Elektron (e^-) die gleiche Masse und die Korrektur (Gleichung (1.41)) für die Kernbewegung spielt eine entscheidende Rolle für die Berechnung der Elektronenzustände.

In analoger Weise kann ein positives Müon (μ^+) mit einem Elektron (e^-) einen Atomverband bilden. Dieses Atom wird Müonium genannt und besitzt ein wasserstoffähnliches Spektrum. Da $m_\mu \approx 207 m_e$, ist die Korrektur (1.41) merklich, aber nicht dominant. Müonium ist ebenfalls nicht stabil.

d) Müonische Atome

Bremst man einen Strahl von negativen Müonen (μ^-), wie er in einem modernen Hochenergiezyklotron erzeugt wird, durch inelastische Stöße (etwa mit Kohlenstoff) auf thermische Energien ab und läßt ihn dann in Materie einlaufen, so werden die Müonen von den (positiv geladenen) Atomkernen auf Bohrsche Bahnen eingefangen. Es bildet sich ein müonisches Atom, dessen Energiezustände (bezüglich des μ^-) wasserstoffähnlich sind, da infolge der geringen Strahlstärke und der kurzen Lebensdauer stets nur ein Müon an einen Kern gebunden sein wird. Der Einfang geschieht in einem hochangeregten Zustand mit großem Drehmoment. Das Müon springt aber schnell