

5 Das Wasserstoffatom

5.1 Grundgleichungen

5.1.1 Problemstellung

Wie bereits bei der Einführung dargelegt, war die Existenz und Stabilität von Atomen eine der wesentlichsten Diskrepanzen zwischen der klassischen physikalischen Theorie und den experimentellen Beobachtungen. Die Quantenmechanik hat dieses Problem gelöst. Die Berechnung von atomaren und molekularen Zuständen bleibt eine ihrer wichtigsten Anwendungen, bei denen die klassischen Theorien nicht nur ungenau sind, sondern keinerlei brauchbare Resultate liefern.

Das Wasserstoffatom ist das einfachste mögliche Atom: Es besteht aus einem einfach geladenen Kern und einem einzelnen Elektron. Zur Rekapitulation sei noch einmal erwähnt, weshalb die klassische Physik dieses System nicht befriedigend beschreiben konnte:

- Klassisch entspricht dieses Problem dem Kepler-Problem: Elektron und Kern würden in ellipsenförmigen Bahnen um den gemeinsamen Schwerpunkt kreisen und dabei aufgrund ihrer Beschleunigung elektromagnetische Wellen aussenden. Der dadurch entstehende Verlust an Energie würde dazu führen, dass das Elektron in kurzer Zeit in den Kern stürzen würde.
- Die dabei abgegebene Strahlung sollte ein kontinuierliches Spektrum aufweisen. Experimentell findet man, dass Atome erst nach Anregung Licht emittieren. Diese besteht aber aus einzelnen diskreten Linien.

Diese Probleme wurden von Bohr in seinem Atommodell "gelöst". Dieses ist in guter Übereinstimmung mit den erwähnten experimentell bekannten Fakten. Allerdings ist es ein reines ad-hoc Modell und deshalb intellektuell höchst unbefriedigend. Ziel dieses Kapitels ist es, ein Modell des Wasserstoff-

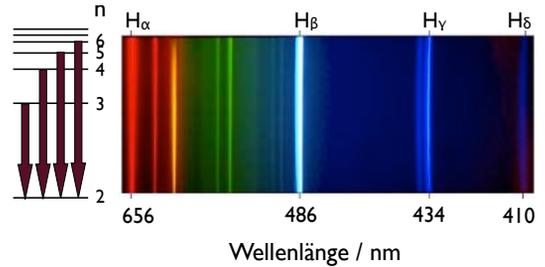


Abbildung 5.1: Die Balmer-Reihe im Spektrum des Wasserstoffatoms

atoms aufzuzeigen, welches als Voraussetzung lediglich die üblichen Postulate der Quantenmechanik verwendet, also im Wesentlichen die Schrödingergleichung.

Wir werden die Beschreibung hier nichtrelativistisch halten. Dies ist für das Wasserstoffatom eine relativ gute Näherung, da die Geschwindigkeit der Teilchen deutlich unterhalb der Lichtgeschwindigkeit liegt. Relativistische Korrekturen können berechnet werden und sind auch notwendig, um die Theorie in Übereinstimmung mit Präzisionsmessungen zu bringen.

5.1.2 Grundlagen des Modells

Wir möchten nun die Schrödingergleichung für dieses System aufstellen und nach Möglichkeit lösen. Dafür müssen wir zunächst den Hamiltonoperator aufstellen, also die Energie des Systems ausrechnen. Klassisch sehen wir sofort drei wesentliche Beiträge zur Energie:

- Die kinetische Energie des Elektrons
- Die kinetische Energie des Kerns
- Die Coulomb-Anziehung zwischen Elektron und Kern.

Aus der klassischen Physik würden wir erwarten, dass sich Elektron und Kern in Ellipsen um den

gemeinsamen Schwerpunkt bewegen. Auch in der Quantenmechanik muss der Schwerpunkt des Systems unabhängig sein von der Bewegung der beiden Teilchen. Allerdings erwarten wir nicht mehr wohldefinierte Bahnen, sondern eine Wellenfunktion

$$\Psi^{(2)}(\vec{x}_p, s_p, \vec{x}_e, s_e; t),$$

welche das Zweiteilchensystem beschreibt. Dabei steht \vec{x}_p für die Position des Protons s_p für den Spin des Protons, \vec{x}_e für die Position des Elektrons und s_e für den Spin des Elektrons.

Auch hier verwenden wir ein Schwerpunktsystem, d.h. dass der Gesamtimpuls des Systems verschwindet,

$$\vec{p}_p + \vec{p}_e = 0.$$

5.1.3 Näherungen

Man kann das System aber noch wesentlich vereinfachen, wenn wir den Einfluss den Hamiltonoperator genauer diskutieren. Zunächst taucht offenbar der Spin in dieser Näherung nicht auf, so dass wir ihn hier vernachlässigen können. Sein Einfluss ist allerdings nicht wirklich Null, sondern er ist verantwortlich für die sogenannte Feinstruktur der Absorptionslinien.

Eine weitere Vereinfachung erhält man, wenn man die stark unterschiedlichen Massen der beiden Teilchen berücksichtigt. Die Impulse der beiden Teilchen müssen identisch sein, wenn wir sie im Schwerpunktsystem beschreiben. Die kinetische Energie

$$\mathcal{E}_{kin} = \frac{p^2}{2m}$$

ist somit um den Faktor

$$\frac{\mathcal{E}_{kin;p}}{\mathcal{E}_{kin;e}} = \frac{m_e}{m_p} \approx \frac{1}{1836}$$

kleiner für das Proton als für das Elektron. In einer ersten Näherung können wir deshalb annehmen, dass das Proton am Ursprung des Koordinatensystems in Ruhe sei. Der Fehler, den wir damit machen, kann direkt experimentell bestimmt werden, indem man

die entsprechenden Energien für verschiedene Wasserstoffisotope bestimmt, z.B. für ^1H und ^2H (Deuterium). Die Rydbergenergien unterscheiden sich um $895 \text{ GHz} = 6 \cdot 10^{-22} \text{ J} = 3.7 \text{ meV}$, d.h. um etwa $\mathcal{E}_{Ry}/3000$. Der wesentliche Beitrag dazu ist die endliche Kernmasse. Eine noch präzisere Beschreibung muss weitere Unterschiede wie die endliche Ausdehnung des Kerns mit einbeziehen. Der Fehler ist für das Wasserstoffatom deutlich am größten, aber auch bei schwereren Atomen noch deutlich messbar. Er wird heute z.T. für die Auftrennung von Isotopen mit Hilfe von Lasern verwendet.

Wir beschränken uns hier also auf die Näherung, dass die Masse des Kerns sehr groß sei. Damit können wir eine vereinfachte Beschreibung verwenden, bei der wir annehmen, dass der Kern in Ruhe sei und wir somit nur das Elektron beschreiben müssen. Wir sind damit wieder bei einer Ein-Teilchen Wellenfunktion

$$\Psi^{(1)}(\vec{r}, t), \quad \text{resp. } \Psi^{(1)}(\vec{r})$$

für die stationäre Schrödingergleichung, wobei \vec{r} die Position des Elektrons bezeichnet.

5.1.4 Kugelkoordinaten

Da es sich um ein kugelsymmetrisches Problem handelt, ist es sinnvoll, symmetrieangepasste Koordinaten zu verwenden, z.B. Kugelkoordinaten r, θ, φ . Die gesuchte Eigenfunktion ist damit

$$\Psi(r, \theta, \varphi).$$

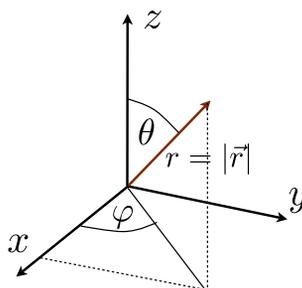


Abbildung 5.2: Kugelkoordinaten

Die Coulomb-Energie beträgt in Kugelkoordinaten

$$U(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}.$$

Die kinetische Energie

$$\mathcal{E}_{kin} = \frac{\vec{p}^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \vec{r}^2} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta$$

ist gegeben durch den Laplace Operator

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}.$$

Dieser lautet in Kugelkoordinaten

$$\begin{aligned} \Delta \Psi &= \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \Psi}{\partial r} \right) \\ &+ \frac{1}{r^2} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \right) \right. \\ &\left. + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \Psi \right] \end{aligned}$$

Dieser Operator kann in einen radialen und einen axialen Teil aufgeteilt werden. Der Impulsoperator erhält dann die Form

$$\begin{aligned} \vec{p}^2 \Psi &= -\hbar^2 \Delta \Psi \\ &= -\hbar^2 \left\{ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \Psi}{\partial r} \right) \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{r^2} \left[\frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \Psi \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \right) \right] \right\} \\ &= p_r^2 \Psi + \frac{1}{r^2} \vec{L}^2 \Psi. \end{aligned}$$

5.1.5 Schrödingergleichung

Der Hamiltonoperator enthält die Terme

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m} \left(p_r^2 + \frac{1}{r^2} \vec{L}^2 \right) + U(r).$$

Die Schrödingergleichung kann damit geschrieben werden als

$$\begin{aligned} \mathcal{H} \Psi &= \mathcal{E} \Psi \\ &= \left(\frac{\hbar^2 \Delta}{2m} + U(r) \right) \Psi \\ &= \left(\frac{p_r^2}{2m} + \frac{\vec{L}^2}{2mr^2} + U(r) \right) \Psi. \quad (5.1) \end{aligned}$$

Der erste Term ist

$$p_r^2 = -\hbar^2 \left\{ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) \right\}.$$

Die Wurzel daraus ist der radiale Impulsoperator

$$p_r = -i\hbar \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r = -i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \right).$$

Wir vergleichen die zweimalige Anwendung von p_r

$$\begin{aligned} p_r^2 \Psi &= \left(-i\hbar \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \right) \left(-i\hbar \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \right) \Psi \\ &= -\frac{\hbar^2}{r} \left\{ \frac{\partial}{\partial r} \left(\Psi + r \frac{\partial \Psi}{\partial r} \right) \right\} \\ &= -\frac{\hbar^2}{r} \left\{ 2 \frac{\partial \Psi}{\partial r} + r \frac{\partial^2 \Psi}{\partial r^2} \right\} \end{aligned}$$

mit p_r^2 :

$$\begin{aligned} p_r^2 \Psi &= -\hbar^2 \left\{ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \Psi}{\partial r} \right) \right\} \\ &= -\hbar^2 \left\{ \frac{2}{r} \frac{\partial \Psi}{\partial r} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial r^2} \right\}. \end{aligned}$$

Der zweite Term von Gl. (5.1) entspricht dem Drehimpulsoperator

$$\vec{L}^2 = -\hbar^2 \left\{ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right\}.$$

Somit ist

$$\vec{p}^2 = p_r^2 + \frac{1}{r^2} \vec{L}^2.$$

Das hier gestellte Problem werden wir in der Folge exakt, d.h. ohne weitere Näherungen lösen, d.h. wir bestimmen die Eigenvektoren und Eigenwerte dieser Gleichung.

5.2 Bahndrehimpuls

5.2.1 Definitionen

Klassisch ist der Bahndrehimpuls definiert als

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} p_x \\ p_y \\ p_z \end{pmatrix}$$

oder, in Elementen

$$L_i = \sum_{jk} \varepsilon_{ijk} r_j p_k \quad i, j, k = 1, 2, 3.$$

Hier ist

$$\varepsilon_{ijk} = \frac{1}{2}(j-i)(k-j)(k-i)$$

das Levi-Civita Symbol

$$\varepsilon_{ijk} = \begin{cases} +1 & (ijk) = (123), (312), (231) \\ -1 & (ijk) = (132), (321), (213) \\ 0 & \text{sonst, d.h. wenn 2 Indizes gleich.} \end{cases}$$

In der Quantenmechanik bleibt diese Beziehung erhalten, sofern die Variablen \vec{r} und \vec{p} durch die entsprechenden Operatoren ersetzt werden. In der Ortsdarstellung ist somit der Drehimpuls

$$\vec{L} = \vec{r} \times (-i\hbar\vec{\nabla}) = -i\hbar\vec{r} \times \vec{\nabla}.$$

Als Beispiel berechnen wir explizit die z -Komponente des Bahndrehimpulses:

$$L_z = xp_y - yp_x.$$

Die Drehimpulsoperatoren sind hermitesch,

$$L_i^\dagger = L_i,$$

und ihre Eigenschaften sind durch x und p vollständig bestimmt.

Wir berechnen die Vertauschungsrelationen:

$$\begin{aligned} [L_x, L_y] &= [yp_z - zp_y, zp_x - xp_z] \\ &= [yp_z, zp_x] - [yp_z, xp_z] \\ &\quad - [zp_y, zp_x] + [zp_y, xp_z] \\ &= i\hbar(xp_y - yp_x) = i\hbar L_z. \end{aligned}$$

Die übrigen Kommutatoren erhält man durch zyklische Vertauschung der Variablen:

$$[L_y, L_z] = i\hbar L_x \quad [L_z, L_x] = i\hbar L_y.$$

Zusammengefasst:

$$[L_i, L_j] = i\hbar \varepsilon_{ijk} L_k.$$

Da sie nicht miteinander vertauschen, kann in einer bestimmten Darstellung maximal einer der Operatoren diagonal sein. Diese Kommutationsrelation kann auch als Definitionsgleichung für den Drehimpuls verwendet werden, welche auch dann gültig bleibt, wenn Ort und Impuls nicht für die Definition zur Verfügung stehen. Das wichtigste Beispiel ist der Spin.

5.2.2 Rotationen und Erhaltungsgrößen

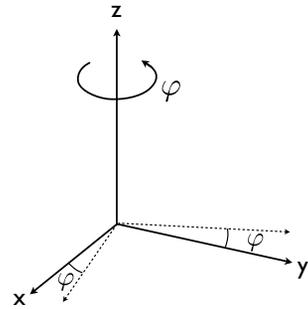


Abbildung 5.3: Rotation um die z -Achse.

Diese Operatoren stellen auch die Erzeugenden einer Lie-Algebra dar, welche beliebige Rotationen beschreibt: L_k erzeugt eine Rotation um die k -Achse. Für eine Rotation um den Winkel φ um die z -Achse werden die Koordinaten wie folgt transformiert:

$$\begin{aligned} x &\rightarrow x \cos \varphi + y \sin \varphi \\ y &\rightarrow y \cos \varphi - x \sin \varphi \\ z &\rightarrow z. \end{aligned}$$

Für eine infinitesimale Rotation wird deshalb die Zustandsfunktion folgendermaßen transformiert:

$$R_z(\varphi)\Psi(x, y, z) = \Psi(x + \varphi y, y - \varphi x, z).$$

Wir entwickeln in einer Taylor-Reihe:

$$\begin{aligned} &= \Psi(x, y, z) + \varphi y \frac{\partial \Psi}{\partial x} - \varphi x \frac{\partial \Psi}{\partial y} \\ &= [1 + \varphi (y \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial y})] \Psi(x, y, z) \\ &= [1 + \varphi \frac{i}{\hbar} (yp_x - xp_y)] \Psi(x, y, z) \\ &= [1 + \frac{\varphi}{i\hbar} L_z] \Psi(x, y, z). \end{aligned}$$

Somit erzeugt

$$R_z(\varphi) = \frac{\varphi}{i\hbar} L_z$$

eine infinitesimale Rotation um die z -Achse. Für die anderen Achsen können analoge Beziehungen aufgestellt werden.

Ist der Hamiltonoperator invariant bezüglich Drehungen um R , d.h. falls

$$\begin{aligned} R\{\mathcal{H}(x)\Psi(x)\} &= \mathcal{H}(x_R)\Psi(x_R) = \mathcal{H}(x)\Psi(x_R) \\ &= \mathcal{H}(x)R\Psi(x) \end{aligned}$$

dann gilt

$$[\mathcal{H}, R] = 0.$$

Dies bedeutet, dass R nicht zeitabhängig ist, dass es also eine Erhaltungsgröße darstellt. In diesem Fall ist also die Drehimpulskomponente um die Achse R eine Erhaltungsgröße. Dies ist analog zur Erhaltung des linearen Impulses, wenn der Hamiltonoperator translationsinvariant ist.

Obwohl die einzelnen Komponenten nicht miteinander kommutieren, kommutieren sie mit

$$\vec{L}^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2.$$

Dies kann man rechnerisch beweisen, durch Einsetzen und Verwenden der Vertauschungsrelationen, oder durch physikalische Überlegung: \vec{L}^2 ist das Quadrat der Länge des Vektors, und eine Länge ist invariant unter Rotationen. Es gilt somit:

$$[\vec{L}^2, L_k] = 0, \quad \forall k.$$

Es ist somit möglich, eine Basis zu finden, in der sowohl \vec{L}^2 wie auch eine der Komponenten diagonal sind. Dies bedeutet auch, dass eine der Komponenten gleichzeitig mit dem Betrag scharf gemessen werden kann. In vielen Fällen kann die Lösung eines physikalischen Problems dadurch vereinfacht werden, dass man dafür die gemeinsamen Eigenfunktionen von \vec{L}^2 und einer Komponente davon sucht. Meist wählt man für diese ausgezeichnete Achse die z -Achse, d.h. man verwendet L_z . Wir suchen dann Funktionen mit der Eigenschaft

$$\begin{aligned} \vec{L}^2|\ell, \ell_z\rangle &= \alpha\hbar^2|\ell, \ell_z\rangle \\ L_z|\ell, \ell_z\rangle &= \ell_z\hbar|\ell, \ell_z\rangle. \end{aligned}$$

Hier stellen $\alpha\hbar^2$ und $\ell_z\hbar$ die Eigenwerte der entsprechenden Operatoren dar und $|\ell, \ell_z\rangle$ die zugehörigen Eigenfunktionen. Für ℓ_z schreibt man häufiger m . Die Bestimmung von α ist hier der schwierigere Teil, da \vec{L}^2 das Quadrat eines Operators ist. Der Drehimpuls hat die Dimension einer Wirkung; deshalb werden die Eigenwerte in Einheiten von \hbar geschrieben.

5.2.3 Eigenfunktionen in Kugelkoordinaten

Am einfachsten findet man die Eigenfunktionen in Kugelkoordinaten. Es sind die Kugelflächenfunktionen $Y_{\ell,m}(\theta, \varphi)$. Wir schreiben dafür \vec{L}^2 und L_z in Kugelkoordinaten

$$\begin{aligned} x &= r \sin \theta \cos \varphi \\ y &= r \sin \theta \sin \varphi \\ z &= r \cos \theta. \end{aligned}$$

Damit wird

$$\begin{aligned} L_z &= xp_y - yp_x = -i\hbar(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}) = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi} \\ \vec{L}^2 &= L_x^2 + L_y^2 + L_z^2 = \\ &= -\hbar^2 \left\{ \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \right\}. \end{aligned}$$

In der Physik III hatten wir im Kapitel 3.10 Wellen um Kugelresonator diskutiert und dabei die Differenzialgleichung

$$(k^2 + \Delta)\Psi = 0$$

diskutiert und mit Hilfe der Kugelflächenfunktionen $Y_{\ell,m}(\theta, \varphi)$ gelöst: Diese sind Eigenfunktionen dieser Differenzialoperatoren:

$$\begin{aligned} \vec{L}^2 Y_{\ell,m}(\theta, \varphi) &= \ell(\ell+1)\hbar^2 Y_{\ell,m}(\theta, \varphi) \\ L_z Y_{\ell,m}(\theta, \varphi) &= m\hbar Y_{\ell,m}(\theta, \varphi). \end{aligned}$$

Der Eigenwert α von \vec{L}^2 ist somit $\alpha = \ell(\ell+1)$ und der Eigenwert von L_z ist

$$m = \ell_z = -\ell, \dots, \ell.$$

5.3 Eigenzustände

5.3.1 Ansatz

Ausgangspunkt ist die Schrödingergleichung (5.1)

$$\begin{aligned}\mathcal{H}\Psi &= \left[\frac{1}{2m} \hat{p}_r^2 + \frac{1}{2mr^2} \vec{L}^2 + U(r) \right] \Psi(r, \theta, \varphi) \\ &= \mathcal{E}\Psi(r, \theta, \varphi).\end{aligned}$$

Wir lösen sie durch einen Separationsansatz:

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r)Y_{\ell,m}(\theta, \varphi).$$

$$Y_{00}(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \quad Y_{10}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta \quad Y_{11}(\theta, \varphi) = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\varphi}.$$

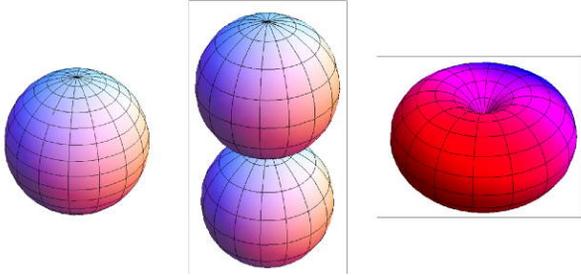


Abbildung 5.4: Kugelflächenfunktionen

Die Kugelflächenfunktionen

$$Y_{\ell m}(\theta, \varphi) = N P_{\ell}^{|m|}(\cos \theta) e^{im\varphi}$$

beschreiben hier den winkelabhängigen Teil. Sie sind die sphärischen Harmonischen oder Kugelfunktionen, welche aus der Theorie des Drehimpulses oder vom Kugelresonator bekannt sind. $R(r)$ beschreibt den abstandsabhängigen Anteil.

Wir setzen diesen Ansatz in die Schrödingergleichung ein und erhalten

$$\begin{aligned}\mathcal{H}\Psi &= \left[\frac{1}{2m} \left(\hat{p}_r^2 + \frac{1}{r^2} \vec{L}^2 \right) + U(r) \right] \\ &\quad \cdot R(r)Y(\theta, \varphi) \\ &= \mathcal{E}R(r)Y(\theta, \varphi) \\ &= \frac{1}{2m} Y(\theta, \varphi) \hat{p}_r^2 R(r) \\ &\quad + \frac{1}{2mr^2} R(r) \vec{L}^2 Y(\theta, \varphi) \\ &\quad + U(r) R(r) Y(\theta, \varphi).\end{aligned}$$

Wir dividieren durch $Y(\theta, \varphi)$ und erhalten

$$\left(\frac{\hat{p}_r^2}{2m} + \frac{\vec{L}^2 Y(\theta, \varphi)}{2mr^2 Y(\theta, \varphi)} + U(r) - \mathcal{E} \right) R(r) = 0.$$

Der Term \vec{L}^2 beschreibt den Drehimpuls. Seine Eigenwerte sind

$$\vec{L}^2 Y(\theta, \varphi) = \hbar^2 \ell(\ell+1) Y(\theta, \varphi). \quad (5.2)$$

Da im Hamiltonoperator nur die Quantenzahl ℓ , also der Gesamtdrehimpuls, auftaucht, nicht aber die z -Komponente m , finden wir, dass Zustände mit gleichem ℓ die gleiche Energie haben, also entartet sind. Dies ist eine direkte Folge der Kugelsymmetrie des Problems: alle Richtungen sind gleichwertig.

5.3.2 Radiale Gleichung

Damit können wir den Ausdruck umschreiben als

$$\left(\frac{\hat{p}_r^2}{2m} + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2mr^2} + U(r) - \mathcal{E} \right) R(r) = 0.$$

Wir setzen jetzt die explizite Form des radialen Impulsoperators ein,

$$\hat{p}_r^2 = -\hbar^2 \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right),$$

und multiplizieren mit $-2m/\hbar^2$:

$$\begin{aligned}&\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) R(r) \\ &- \left[\frac{\ell(\ell+1)}{r^2} - \frac{2m}{\hbar^2} (\mathcal{E} - U(r)) \right] R(r) = 0.\end{aligned}$$

Wir haben somit lediglich eine Gleichung für die radiale Abhängigkeit zu lösen. Wenn wir die explizite Form des Coulomb-Potenzials einsetzen, lautet sie

$$\begin{aligned}&\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) \\ &- \left[\frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \left(\mathcal{E} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \right] R(r) = 0.\end{aligned}$$

Eine alternative Form erhalten wir, wenn wir die Identität

$$\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) = r \frac{\partial^2}{\partial r^2} (rR)$$

benutzen, welche leicht durch Ableiten verifiziert werden kann:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) &= 2rR' + r^2 R'' \\ r \frac{\partial^2}{\partial r^2} (rR) &= r \frac{\partial}{\partial r} (R + rR') \\ &= r(R' + R' + rR''). \end{aligned}$$

Damit erhalten wir

$$\begin{aligned} &\frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (rR(r)) \\ + \left[-\frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \left(\mathcal{E} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \right] R(r) &= 0. \end{aligned}$$

Wir haben offenbar das Problem des Wasserstoffatoms auf ein eindimensionales Problem zurückgeführt. Allerdings ist die Abhängigkeit von der einzigen verbleibenden Koordinate r etwas komplizierter als bei den bisher diskutierten eindimensionalen Problemen. Dies hängt einerseits mit der Form des Coulomb-Potenzials zusammen, andererseits mit dem Unterschied zwischen radialem Impuls und dem wirklichen eindimensionalen Impuls.

5.3.3 Dimensionslose Form

Als nächstes führen wir dimensionslose Größen ein: Der Radius wird auf den Bohr'schen Radius normiert:

$$r = a_0 \rho$$

mit

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{me^2} = 5.3 \cdot 10^{-11} \text{ m} = 0.53. \quad (5.3)$$

Die Ableitung nach r wird damit zu

$$\frac{\partial}{\partial r} = \frac{1}{a_0} \frac{\partial}{\partial \rho}.$$

Außerdem schreiben wir

$$\rho R(r) = f(\rho).$$

Damit wird die Ableitung

$$\frac{\partial}{\partial r} (rR(r)) = \frac{1}{a_0} \frac{\partial}{\partial \rho} (rR(r)) = \frac{\partial}{\partial \rho} (\rho R(r)) = \frac{\partial f}{\partial \rho}$$

und

$$\frac{\partial^2}{\partial r^2} (rR(r)) = \frac{1}{a_0^2} \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} f(\rho).$$

Wir setzen diese Ausdrücke ein:

$$\begin{aligned} &\frac{1}{\rho a_0^2} \frac{\partial^2 f(\rho)}{\partial \rho^2} \\ + \left[-\frac{\ell(\ell+1)}{a_0^2 \rho^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \left(\mathcal{E} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0 \rho} \right) \right] \frac{f(\rho)}{\rho} &= 0. \end{aligned}$$

Multiplizieren mit ρa_0^2 ergibt:

$$\begin{aligned} &f''(\rho) \\ + \left[\frac{2ma_0^2}{\hbar^2} \left(\mathcal{E} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0 \rho} \right) - \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} \right] f(\rho) &= 0. \end{aligned}$$

Nun normieren wir die Energie auf die Rydbergenergie:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_{\text{Ry}} \epsilon$$

mit

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{\text{Ry}} &= \frac{me^4}{2(4\pi\epsilon_0 \hbar)^2} = \frac{\hbar^2}{2ma_0^2} \\ &= 2.2 \cdot 10^{-18} \text{ J} = 13.6 \text{ eV} \end{aligned}$$

und erhalten

$$f''(\rho) + \left[\epsilon + \frac{2}{\rho} - \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} \right] f(\rho) = 0. \quad (5.4)$$

Das effektive Potenzial ist gegenüber dem Coulombpotenzial ($\propto -1/\rho$) um einen Drehimpulsabhängigen Term ($\propto 1/\rho^2$) korrigiert. Dieser wird als Drehimpuls-Barriere bezeichnet. Bei geringen Abständen $\rho \rightarrow 0$ dominiert dieser und führt dazu, dass die Aufenthaltswahrscheinlichkeit von Elektronen mit endlichem Drehimpuls im Kern verschwindet. Ein klassisches Teilchen würde in diesem Potenzial zwischen den beiden Umkehrpunkten pendeln. Berücksichtigt man zusätzlich die Winkelbewegung, so ergibt sich eine ellipsenförmige Bahn, wie beim Kepler-Problem.

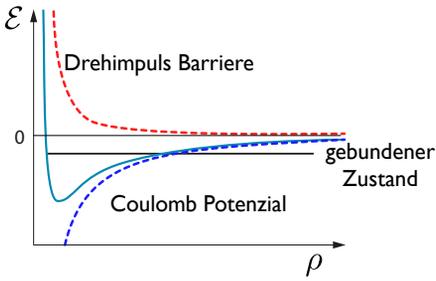


Abbildung 5.5: Modifiziertes Potenzial

5.4 Kugelsymmetrische Zustände

5.4.1 Qualitative Diskussion

Wir betrachten zunächst den Fall dass der Drehimpuls verschwindet ($\ell = 0$ und damit auch $m = 0$). Dann wird die Winkelfunktion zu

$$Y_{00} = 1$$

und Gleichung (5.4) reduziert sich zu

$$f''(\rho) + \left[\varepsilon + \frac{2}{\rho}\right]f(\rho) = 0. \quad (5.5)$$

Diese Gleichung ist immer noch exakt für den Hamiltonoperator, den wir benutzen, also für das Ein-Teilchen Problem. Die Lösungen, die wir auf diese Weise erhalten sind jedoch nur ein Teil der Lösungen, nämlich diejenigen mit verschwindendem Drehimpuls.

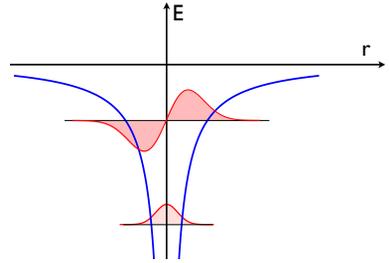
Bevor wir diese Gleichung allgemein lösen, möchten wir eine qualitative Idee haben, wie die resultierenden Funktionen $f(\rho)$ aussehen werden. Wir unterscheiden zwei Fälle:

a) $\varepsilon > 0$

d.h. die Energie ist höher als die Energie eines freien Teilchens. In diesem Fall werden die Lösungsfunktionen näherungsweise durch ebene Wellen aufgespannt. Das Elektron ist somit delokalisiert und nicht an das Proton gebunden. Da hier die beiden geladenen Teilchen, Elektron und Proton, getrennt sind, spricht man auch von ionisierten Zuständen oder von Streuzuständen.

b) $\varepsilon < 0$

Ist die Energie niedriger als die Energie eines freien Teilchens, so erhalten wir gebundene Zustände. Innerhalb des Coulomb Topfs erwarten wir oszillierende Funktionen, wobei die Anzahl der Knoten mit zunehmender Energie zunehmen sollte; außerhalb des Coulomb Topfs sollte die Lösungsfunktion exponentiell abfallen.

Abbildung 5.6: Gebundene Zustände im $1/r$ -Potential.

Die Reichweite der Funktion ist gegeben durch die Wurzel aus der Energie $\sqrt{-\varepsilon}$. Zustände in der Nähe der Ionisationsgrenze haben somit eine größere Ausdehnung als stark gebundene Zustände. Diese Art von Funktionen sind immer normierbar und auf die Umgebung des Kerns lokalisiert.

5.4.2 Grenzfall $\rho \gg 1$

Bevor wir diese Gleichung allgemein lösen, möchten wir eine qualitative Idee haben, wie die resultierenden Funktionen $f(\rho)$ aussehen werden. Dies können wir relativ leicht erreichen für den Grenzfall $\rho \gg 1$, d.h. für den Bereich wo das Elektron weit vom Kern entfernt ist. Für genügend großes ρ können wir $2/\rho$ gegen ε vernachlässigen und erhalten

$$f''(\rho) + \varepsilon f(\rho) = 0.$$

Die mathematischen Lösungen sind offenbar Exponentialfunktionen, die wir schreiben als

$$f(\rho) = a e^{\pm \beta \rho}.$$

Einsetzen ergibt

$$\beta^2 = -\varepsilon,$$

in völliger Analogie zum Verhalten, das wir aus ein-dimensionalen Systemen kennen: Der Wellenvektor ist proportional zur Wurzel aus der Energie.

Wir unterscheiden nun zwei Fälle:

a) $\varepsilon > 0$

d.h. die Energie ist höher als die Energie eines freien Teilchens. In diesem Fall wird β imaginär und die Lösungsfunktionen werden durch ebene Wellen aufgespannt.

b) $\varepsilon < 0$

d.h. die Energie ist niedriger als die Energie eines freien Teilchens. In diesem Fall wird β reell und die Lösungsfunktionen sind Exponentialfunktionen. Aus Gründen der Normierbarkeit müssen wir wie üblich das positive Vorzeichen ausschließen, da die entsprechenden Funktionen nicht normierbar sind. Diese Art von Funktionen sind immer auf die Umgebung des Kerns lokalisiert. Wir diskutieren im Folgenden nur noch gebundene Zustände.

5.4.3 Produktansatz für den gesamten Bereich

Wir suchen jetzt die Lösung für den gesamten Bereich $0 \leq \rho < \infty$. Um die Lösungsfunktionen zu finden, machen wir einen Ansatz, der automatisch das bereits bekannte Verhalten für große Radien berücksichtigt:

$$f(\rho) = e^{-\beta\rho} g(\rho)$$

mit

$$\beta^2 = -\varepsilon.$$

Wir erwarten, dass die Funktion $g(\rho)$ für große Radien langsamer wächst als die Exponentialfunktion, so dass die Gesamtfunktion quadratintegrierbar, d.h. normierbar bleibt.

Die Ableitung $f'(\rho)$ ist dann

$$\begin{aligned} f'(\rho) &= \frac{\partial}{\partial \rho} \left[e^{-\beta\rho} g(\rho) \right] \\ &= -\beta e^{-\beta\rho} g(\rho) + e^{-\beta\rho} g'(\rho) \end{aligned}$$

und die zweite Ableitung

$$\begin{aligned} f''(\rho) &= \frac{\partial}{\partial \rho} \left[-\beta e^{-\beta\rho} g(\rho) + e^{-\beta\rho} g'(\rho) \right] \\ &= \beta^2 e^{-\beta\rho} g(\rho) - 2\beta e^{-\beta\rho} g'(\rho) \\ &\quad + e^{-\beta\rho} g''(\rho) \\ &= e^{-\beta\rho} \left[-\varepsilon g(\rho) - 2\beta g'(\rho) + g''(\rho) \right]. \end{aligned}$$

Damit wird die Schrödingergleichung (5.5) zu

$$\begin{aligned} \left[-\varepsilon g(\rho) - 2\beta g'(\rho) + g''(\rho) \right] \\ + \left[\varepsilon + \frac{2}{\rho} \right] g(\rho) &= 0 \\ g(\rho) \frac{2}{\rho} - 2\beta g'(\rho) + g''(\rho) &= 0. \end{aligned}$$

Diese Form der Schrödingergleichung ist nun lösbar.

5.4.4 Grundzustand

Eine Lösung ist

$$g(\rho) = \rho.$$

Einsetzen ergibt

$$2 - 2\beta = 0,$$

d.h. für diesen Fall muss $\beta = 1$ sein. Der Radialteil der Lösungsfunktion wird dann

$$R_1(\rho) = \frac{f(\rho)}{\rho} = e^{-\rho}.$$

Da wir hier den Fall verschwindenden Drehimpulses ($\ell = 0$) betrachten, verschwindet die Winkelabhängigkeit, d.h. die Winkelfunktion ist konstant

$$Y_{00}(\theta, \varphi) = 1.$$

Somit ist $R_1(r)$ bis auf die Normierungskonstante auch die gesamte Lösungsfunktion

$$\Psi_1(\vec{r}) = R_1(r) = e^{-\rho}.$$

Mit

$$\varepsilon = -\beta^2 = -1$$

haben wir den Grundzustand des Wasserstoffatoms gefunden. Seine Energie ist

$$\mathcal{E}_1 = -\mathcal{E}_{Ry}.$$

Die Energie des Grundzustandes ist offenbar im quantenmechanischen Fall genau gleich groß wie im Bohr'schen Modell, von dem wir bereits wissen, dass es mit den experimentell gefundenen Werten übereinstimmt.

5.4.5 Angeregte Zustände

Eine weitere Lösung erhält man für $\beta = 1/2$. Dann wird die Schrödingergleichung

$$g(\rho)\frac{2}{\rho} - g'(\rho) + g''(\rho) = 0. \quad (5.6)$$

Wir erwarten, dass die Funktion $g(\rho)$ für große Radien langsamer wächst als die Exponentialfunktion. Ein sinnvoller Ansatz ist dann eine Potenzreihe. Wir versuchen es zunächst mit zwei Termen:

$$g(\rho) = a\rho + b\rho^2.$$

Die Ableitungen sind

$$\begin{aligned} g'(\rho) &= a + 2b\rho \\ g''(\rho) &= 2b. \end{aligned}$$

Einsetzen ergibt

$$\begin{aligned} 2a + 2b\rho - a - 2b\rho + 2b &= 0 \\ b &= -\frac{a}{2}. \end{aligned}$$

Damit wird die Lösung von (5.6)

$$g_2(\rho) = 2\rho - \rho^2$$

und für den Radialteil der Schrödingergleichung erhalten wir

$$R_2(r) = e^{-\rho/2}(2\rho - \rho^2)/\rho = e^{-\rho/2}(2 - \rho).$$

Die entsprechende Energie

$$\varepsilon = -\beta^2 = -\frac{1}{4}$$

entspricht wiederum der Energie des ersten angeregten Zustandes im Bohr-Modell.

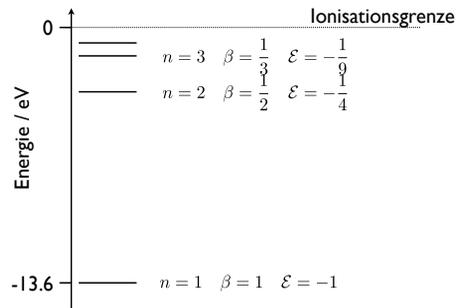


Abbildung 5.7: Energien des H-Atoms.

Es existiert eine unendliche Reihe von Lösungen für

$$\beta_n = \frac{1}{n} \quad n = 1, 2, \dots,$$

wobei die zugehörigen Energien $\varepsilon_n = 1/n^2$ betragen. Dies ist offensichtlich in guter Übereinstimmung mit dem Bohr'schen Atommodell und damit mit den Experimenten.

Die Lösungen, die wir hier gefunden haben sind stationäre Zustände des Modells des Wasserstoffatoms, das wir hier diskutieren (d.h. insbesondere unendliche Kernmasse, nichtrelativistische Bewegung, keine magnetischen Effekte). Wir haben allerdings den Drehimpuls willkürlich zu Null gesetzt, d.h. wir finden hier keine Zustände mit endlichem Drehimpuls. Wir versuchen deshalb auch nicht, hier einen allgemeinen Ausdruck für die Zustandsfunktionen zu finden, sondern gehen direkt zur Gleichung mit dem Drehimpulsterm über.

5.5 Zustände mit Drehimpuls

Wir erlauben jetzt beliebigen Drehimpuls, $\ell \geq 0$.

5.5.1 Radialanteil

Wir berücksichtigen jetzt auch den Drehimpulsterm in der Schrödingergleichung

$$f''(\rho) + \left[\varepsilon + \frac{2}{\rho} - \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} \right] f(\rho) = 0.$$

Auch in diesem Fall bleiben die vorher gemachten Aussagen über das asymptotische Verhalten für große Radien gültig: die Schrödingergleichung reduziert sich wiederum auf

$$f''(\rho) + \varepsilon f(\rho) = 0.$$

Wir behalten deshalb den Ansatz

$$f(\rho) = e^{-\beta\rho} g(\rho)$$

mit

$$\beta^2 = -\varepsilon$$

bei Einsetzen ergibt

$$g(\rho) \left(\frac{2}{\rho} - \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} \right) - 2\beta g'(\rho) + g''(\rho) = 0.$$

Offensichtlich sind die bisher gefundenen Lösungen auch Lösungen dieser Gleichung für den Eigenwert $\ell = 0$.

5.5.2 Potenzreihenansatz

Als Randbedingung für die Funktion $g(\rho)$ haben wir die Voraussetzung, dass sie für große Radien ρ langsamer als die Exponentialfunktion ansteigt. Damit sind im Wesentlichen Polynome möglich. Wir setzen $g(\rho)$ deshalb als Potenzreihe an

$$g(\rho) = \sum_{k=1}^{\infty} b_k \rho^k.$$

Der Term mit $k = 0$ muss verschwinden. Die Ableitungen sind

$$g'(\rho) = \sum_{k=1}^{\infty} k b_k \rho^{k-1}$$

$$g''(\rho) = \sum_{k=1}^{\infty} k(k-1) b_k \rho^{k-2}.$$

Einsetzen ergibt

$$\sum_{k=1}^{\infty} b_k [2\rho^{k-1} - \ell(\ell+1)\rho^{k-2} - 2\beta k \rho^{k-1} + k(k-1)\rho^{k-2}] = 0.$$

Diese Gleichung muss für alle ρ erfüllt sein. Somit muss der Koeffizient jeder Potenz von ρ separat verschwinden. Wir können diese Bedingung in der Form

$$b_k 2(1 - \beta k) + b_{k+1} (k(k+1) - \ell(\ell+1)) = 0$$

$$k = 1, 2, \dots$$

schreiben. Wir erhalten somit eine Rekursionsbeziehung

$$b_{k+1} = b_k \frac{2(\beta k - 1)}{k(k+1) - \ell(\ell+1)}. \quad (5.7)$$

5.5.3 Asymptotisches Verhalten für $k \rightarrow \infty$

Wir bestimmen das Verhältnis von zwei aufeinanderfolgenden Koeffizienten für große k :

$$\frac{b_k}{b_{k-1}} = \frac{2\beta}{k} \quad \text{für } k \rightarrow \infty.$$

In diesem Limes wird somit

$$b_k \approx \frac{(2\beta)^k}{k!}.$$

Der Potenzreihenansatz

$$g(\rho) = \sum_{k=1}^{\infty} b_k \rho^k$$

verhält sich damit im Limes $k \rightarrow \infty$ wie

$$g_{\infty}(\rho) \approx \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(2\beta\rho)^k}{k!}.$$

Dies entspricht offenbar einer Exponentialfunktion

$$g_{\infty}(\rho) \approx e^{2\beta\rho}.$$

Damit würde aber der Radialanteil der Zustandsfunktion

$$R_{\infty}(r) = \frac{f_{\infty}(\rho)}{\rho} = e^{-\beta\rho} \frac{g_{\infty}(\rho)}{\rho} = \frac{e^{\beta\rho}}{\rho}$$

exponentiell ansteigen, was nicht mit der Normierungsbedingung vereinbar ist. Wir schließen daraus, dass die Potenzreihe nicht beliebig weit laufen darf, sondern dass für eine bestimmte Potenz k der Koeffizient verschwindet, $b_k = 0$. Gemäß der Rekursionsbedingung verschwinden dann auch alle höheren Koeffizienten. Mit anderen Worten: die Potenzreihe bricht ab.

5.5.4 Lösungen für $\ell = 0$

Die Bedingung dafür, dass die Reihe abbricht, erhalten wir aus der Rekursionsformel (5.7). Wir betrachten zunächst wieder den Fall, dass der Drehimpuls verschwindet:

$$b_{k+1} = b_k \frac{2(\beta k - 1)}{k(k+1)}.$$

Für $k > 0$ verschwindet dieses Verhältnis wenn der Zähler verschwindet, d.h. wenn

$$k = \frac{1}{\beta} = n$$

für eine positive ganze Zahl $n = 1, 2, \dots$. Die Normierungsbedingung führt somit über die Abbruchbedingung direkt zur Einführung einer Quantenzahl n . Wenn wir diese Bedingung für β einsetzen in den Ausdruck für die Energie

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_{Ry} \varepsilon = -\mathcal{E}_{Ry} \beta^2,$$

erhalten wir somit die Energien

$$\mathcal{E}_n = -\frac{\mathcal{E}_{Ry}}{n^2}; \quad n = 1, 2, 3, \dots,$$

in Übereinstimmung mit dem Bohr-Modell und wie in Abb. 5.7 dargestellt.

Für $n = 1$ bricht also die Reihe schon bei $k = n = 1$ ab, d.h.

$$g(\rho) \propto \rho$$

und

$$\Psi_1 = \frac{g}{\rho} e^{-\rho} \propto e^{-\rho},$$

wie bereits in Abschnitt 5.4.4 diskutiert.

Für $n = 2$ und $\ell = 0$ wählen wir $b_1 = 1$ und erhalten aus der Rekursionsbeziehung $b_2 = -1/2$, während alle höheren Terme verschwinden. Für $\ell = 0$ und $n = 1, 2, 3$ sind die Lösungen somit

β	$g(\rho)$	$R(a_0\rho) = e^{-\beta\rho} g(\rho)/\rho$
1	ρ	$e^{-\rho}$
1/2	$\rho - \frac{\rho^2}{2}$	$e^{-\rho/2}(1 - \frac{\rho}{2})$
1/3	$\rho - 2\frac{\rho^2}{3} + 2\frac{\rho^3}{27}$	$e^{-\rho/3}(1 - 2\frac{\rho}{3} + 2\frac{\rho^2}{27})$

Die weiteren Lösungen erhält man aus der Rekursionsformel mit $\beta = 1/n$.

5.5.5 Rekursion für Drehimpuls $\ell > 0$

Wenn wir den Drehimpuls ebenfalls berücksichtigen, so wird die Rekursionsformel

$$b_{k+1} = b_k \frac{2(\beta k - 1)}{k(k+1) - \ell(\ell+1)}.$$

Die Abbruchbedingung bleibt weiterhin $k_{max} = n = 1/\beta$ mit n ganz: die Koeffizienten verschwinden für $k > n$.

Wir können auch eine inverse Rekursionsformel definieren:

$$b_k = b_{k+1} \frac{k(k+1) - \ell(\ell+1)}{2(\beta k - 1)}.$$

Daraus folgt, dass b_k auch verschwindet für $k_{min} = \ell$. Die Funktion $g(\rho)$ enthält somit noch die Potenzen

$$g(\rho) = \sum_{k=\ell+1}^n b_k \rho^k,$$

wobei $0 \leq \ell < n$ sein muss. Somit werden die (nicht normierten) Radialanteile für $n = 1 - 3$

n	ℓ	$g(\rho)$
1	0	ρ
2	0	$\rho - \frac{\rho^2}{2}$
2	1	ρ^2
3	0	$\rho - 2\frac{\rho^2}{3} + 2\frac{\rho^3}{27}$
3	1	$6\rho^2 - \rho^3$
3	2	ρ^3

5.6 Allgemeine Lösung

5.6.1 Übersicht

Für die allgemeine Lösung der Wasserstoff-Wellenfunktion müssen wir jetzt noch die radiale Abhängigkeit mit den Kugelfunktionen koppeln. Wir erhalten eine Reihe von Wellenfunktionen, die wir mit drei Quantenzahlen n, ℓ, m klassifizieren können.

$$\Psi(\vec{r}) = \Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r)Y_{\ell m}(\theta, \varphi).$$

Die Hauptquantenzahl n läuft über alle positiven ganzen Zahlen,

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

Zu jeder Hauptquantenzahl existieren n Drehimpulszustände, wobei die Drehimpuls-Quantenzahl ℓ von 0 bis $n - 1$ läuft,

$$\ell = 0, 1, \dots, n - 1.$$

Diese Zustände werden historisch mit den Buchstaben s, p, d, f, g, h .. bezeichnet.

Zu jedem Drehimpulszustand ℓ gehören natürlich $2\ell + 1$ Zustände mit unterschiedlicher Orientierung des Drehimpulses, also mit $m = -\ell \dots \ell$.

Diese Zustände stellen also die Lösung des Einteilchen-Hamiltonoperators für ein Zentralpotenzial dar. Sie wurden hier für das Wasserstoffatom hergeleitet, können aber leicht auf andere Ladungen verallgemeinert werden. Sie werden auch als Wasserstofforbitale bezeichnet.

5.6.2 Laguerre-Polynome

Der Radialanteil beträgt

$$R_{nl}(\rho) = N_{nl} e^{-\rho/n} \left(\frac{2\rho}{n}\right)^\ell L_{n+\ell}^{2\ell+1} \left(\frac{2\rho}{n}\right)$$

und der Normierungsfaktor

$$N_{nl} = \frac{2}{n^2} \sqrt{\frac{(n-\ell-1)!}{((n+\ell)!)^3}}.$$

Die Funktion

$$L_k^s(x) = (-1)^s \frac{d^s}{dx^s} L_k(x)$$

ist ein zugeordnetes Laguerre-Polynom und

$$L_k(x) = e^x \frac{d^k}{dx^k} (x^k e^{-x})$$

heißt Laguerre-Polynom. Die ersten Laguerre-Polynome lauten

n	$L_k(x)$
0	1
1	$1 - x$
2	$\frac{1}{2}(2 - 4x + x^2)$
3	$\frac{1}{6}(6 - 18x + 9x^2 - x^3)$

5.6.3 Radialanteil

Für $n = 1, 2, 3$ lauten die normierten Radialfunktionen

n	ℓ	$R_{nl}(\rho)$
1	0	$2e^{-\rho}$
2	0	$\frac{1}{2\sqrt{2}}e^{-\rho/2}(2 - \rho)$
2	1	$\frac{1}{2\sqrt{6}}e^{-\rho/2}\rho$
3	0	$\frac{2}{81\sqrt{3}}e^{-\rho/3}(27 - 18\rho + 2\rho^2)$
3	1	$\frac{2}{81}\sqrt{\frac{2}{3}}e^{-\rho/3}(6 - \rho)\rho$
3	2	$\frac{2}{81}\sqrt{\frac{2}{15}}e^{-\rho/3}\rho^2$

Abb. 5.8 stellt den Radialteil der Amplitude der Wellenfunktion dar. Zu den wichtigsten Punkten gehört:

- Die höheren Zustände fallen deutlich langsamer ab; man beachte die unterschiedlichen Skalen.
- Nur die s-Wellenfunktionen besitzen eine endliche Amplitude am Ursprung, also am Ort des Kerns. Dies ist eine direkte Konsequenz des Verhaltens der Gesamtwellenfunktion unter Rotationen: alle anderen Funktionen besitzen einen nicht verschwindenden Eigenwert, so dass ihr Wert am Ursprung bei einer Rotation mit dem Eigenwert der Rotation multipliziert wird. Der Wert der Zustandsfunktion am Ursprung muss unabhängig von Rotationen sein.

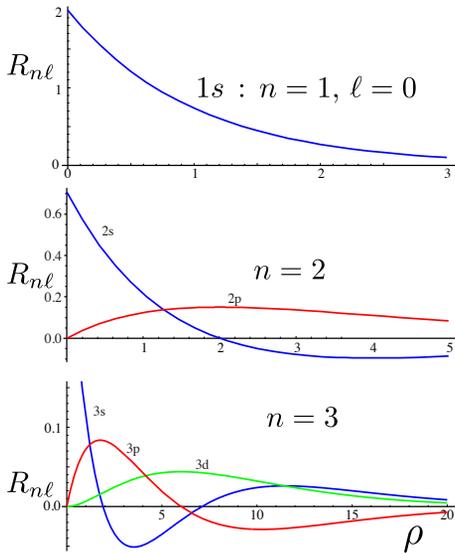


Abbildung 5.8: Radialteil der Zustände.

Da die Zustände mit endlichem Drehimpuls wie $e^{im\varphi}$ vom Rotationswinkel φ abhängen, müssen sie deshalb für $r = 0$ verschwinden.

- Die Potenzen von ρ laufen von l bis $n - 1$. Somit ..
- verschwinden Zustände mit $\ell > 0$ am Ursprung (siehe oben).
- verhalten sich Zustände in der Nähe des Ursprungs wie ρ^ℓ .
- besitzen n, ℓ Zustände im Radialteil $n - \ell - 1$ Knoten. Da die Winkelfunktionen jeweils ℓ Knotenflächen aufweisen, besitzen die Gesamtwellenfunktionen $n - 1$ Knotenflächen.

5.6.4 Aufenthaltswahrscheinlichkeiten

Abb. 5.9 zeigt das Quadrat der gleichen Funktionen, also die Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Diese Darstellung kann als ein Schnitt durch die Zustandsfunktion verstanden werden, oder als Antwort auf die Frage: "Wie groß ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Ort (ρ, θ, φ) ". Diese Frage muss unterschieden werden von der Frage "Wie groß ist die Wahrscheinlichkeit, das Elektron im Abstand ρ vom Kern zu finden".

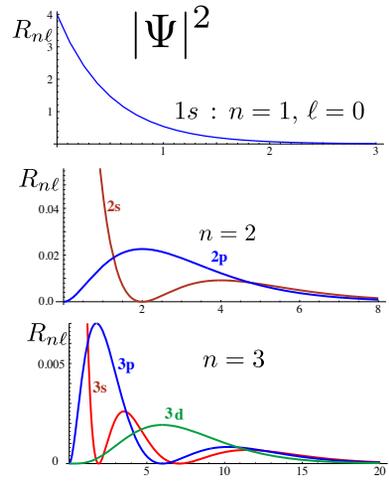


Abbildung 5.9: Quadrat des Radialanteils.

Um die Wahrscheinlichkeit, das Elektron in einem gewissen Abstand vom Kern anzutreffen, zu finden, müssen wir über die entsprechende Kugelschale integrieren, d.h. die Aufenthaltswahrscheinlichkeit mit ρ^2 multiplizieren. Beim Grundzustand wird damit die Aufenthaltswahrscheinlichkeit als Funktion des Abstandes zu $p\rho \propto \rho^2 e^{-2\rho}$ und der wahrscheinlichste Kernabstand für ein s-Elektron nicht mehr null, sondern er liegt gerade beim (halbklassischen) Bohr'schen Radius, $\rho = 1$.

Höhere s-Zustände haben mehrere lokale Maxima. Das erste Maximum liegt nahe beim Kern, aber ihr Hauptmaximum liegt jeweils weiter entfernt als die Maxima höherer Drehimpulszustände.

5.6.5 Winkelfunktionen

Die Winkelfunktionen $Y_{\ell m}(\theta, \varphi)$ stellen die Eigenfunktionen des Drehimpulses dar (siehe Gl. (5.2) und Kugelresonator im Wintersemester. Wir erhielten diese als Lösungen von zwei Differenzialgleichungen für die beiden Winkelvariablen θ und φ . Der Teil für φ lautete

$$\frac{1}{Q} \frac{d^2 Q}{d\varphi^2} = -m^2,$$

mit $-m^2$ als Separationskonstante. Die Lösung ist

$$Q(\varphi) = e^{\pm im\varphi}.$$

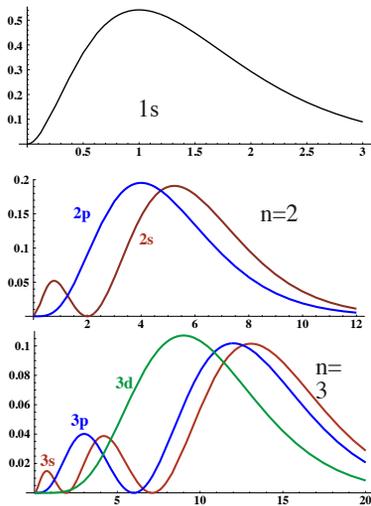


Abbildung 5.10: Aufenthaltswahrscheinlichkeit als Funktion des Abstandes.

Da Q eindeutig sein muss, d.h. invariant unter einer Rotation um 2π , $Q(\varphi + 2\pi) = Q(\varphi)$, muss m eine ganze Zahl sein.

Der verbleibende Teil, der nur von θ abhängt, kann mit Hilfe der Substitution $x = \cos \theta$ in die Legendre'sche Differentialgleichung

$$\frac{d}{dx} \left[(1-x^2) \frac{dP}{dx} \right] + \left[l(l+1) - \frac{m^2}{1-x^2} \right] P = 0 \quad (5.8)$$

umgeformt werden.

Für $m = 0$ reduziert sich die Differentialgleichung für $P(x)$ auf

$$\frac{d}{dx} \left[(1-x^2) \frac{dP}{dx} \right] + l(l+1)P = 0.$$

Sie wird gelöst durch die Legendre-Polynome

$$P_l(x) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{dx^l} (x^2 - 1)^l.$$

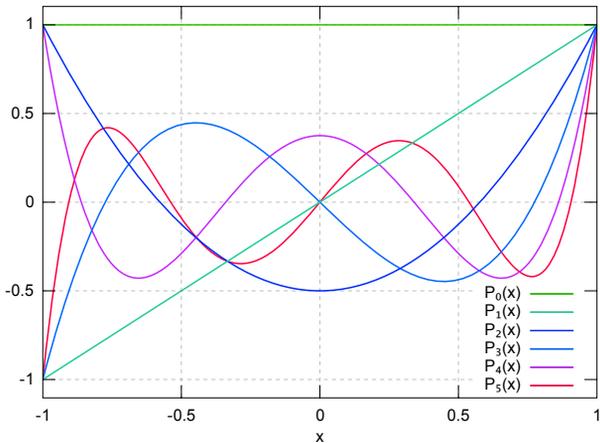


Abbildung 5.11: Die ersten 6 Legendre-Polynome $P_l(x)$.

Damit sind die ersten 6 Funktionen

$$\begin{aligned} P_0(x) &= 1 \\ P_1(x) &= x \\ P_2(x) &= \frac{1}{2}(3x^2 - 1) \\ P_3(x) &= \frac{1}{2}(5x^3 - 3x) \\ P_4(x) &= \frac{1}{8}(35x^4 - 30x^2 + 3) \\ P_5(x) &= \frac{1}{8}(63x^5 - 70x^3 + 15x). \end{aligned}$$

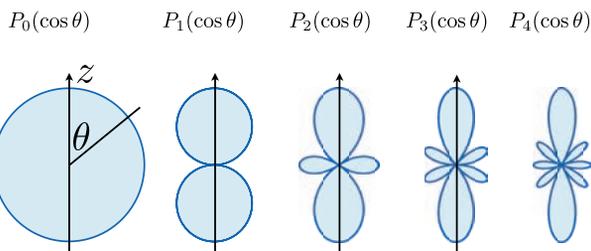


Abbildung 5.12: Winkelanteile $P_l(\cos \theta)$ für die axial symmetrischen Funktionen mit $m = 0$.

Abb. 5.12 zeigt die entsprechenden Winkelfunktionen für $m = 0, l = 0..4$.

5.6.6 Zugeordnete Legendre-Polynome

Für beliebige m wird die Legendre-Gleichung (5.8) durch die sogenannten zugeordneten Legendre-Polynome P_l^m gelöst, welche von m und l abhängen:

$$\begin{aligned} P_l^m(x) &= (-1)^m (1-x^2)^{\frac{m}{2}} \frac{d^m}{dx^m} P_l(x) \\ &= \frac{(-1)^m}{2^l l!} (1-x^2)^{\frac{m}{2}} \frac{d^{l+m}}{dx^{l+m}} (x^2-1)^l. \end{aligned}$$

Da die Differenzialgleichung (5.8) nur von m^2 abhängt, sind $P_l^{-m}(x)$ und $P_l^m(x)$ zueinander proportional

$$P_l^{-m}(x) = (-1)^m \frac{(l-m)!}{(l+m)!} P_l^m(x). \quad (5.9)$$

Damit sind die ersten 6 Funktionen

$$\begin{aligned} P_0^0(\cos \theta) &= P_0(\cos \theta) = 1 \\ P_1^0(\cos \theta) &= P_1(\cos \theta) = \cos \theta \\ P_1^1(\cos \theta) &= -\sin \theta \\ P_2^0(\cos \theta) &= \frac{1}{2}(3 \cos^2 \theta - 1) \\ P_2^1(\cos \theta) &= -3 \cos \theta \sin \theta \\ P_2^2(\cos \theta) &= 3 \sin^2 \theta. \end{aligned}$$

5.6.7 Kugelflächenfunktionen

Wenn wir jetzt den azimutalen Anteil $Q(\varphi)$ ebenfalls berücksichtigen, erhalten wir die mit $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ bezeichneten Kugelflächenfunktionen

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} P_l^m(\cos \theta) e^{im\varphi}.$$

Aus (5.9) folgt sofort

$$Y_{l,-m}(\theta, \varphi) = (-1)^m Y_{lm}^*(\theta, \varphi).$$

Die ersten Kugelflächenfunktionen lauten:

$$\begin{aligned} Y_{00}(\theta, \varphi) &= \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \\ Y_{10}(\theta, \varphi) &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta \\ Y_{1-1}(\theta, \varphi) &= \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{-i\varphi} \\ Y_{11}(\theta, \varphi) &= -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{i\varphi}. \end{aligned}$$

$$Y_{00}(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \quad Y_{10}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta \quad Y_{11}(\theta, \varphi) = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\varphi}.$$

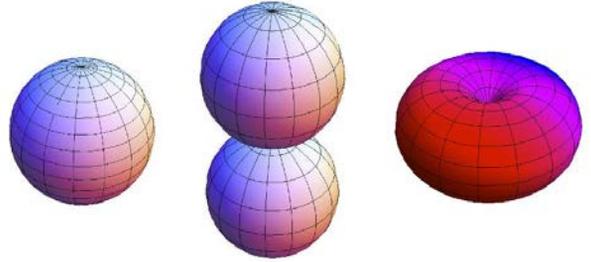


Abbildung 5.13: Kugelflächenfunktionen Y_{lm} für $l = 0, 1$.

Aus den drei Funktionen mit $l = 1$ können wir den Vektor im dreidimensionalen Raum schreiben,

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = r \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_{11} + Y_{1-1}) \\ \frac{1}{i\sqrt{2}}(Y_{11} - Y_{1-1}) \\ Y_{10} \end{pmatrix}$$

erhalten. Die Tatsache, dass alle m zu festem l einen irreduziblen Unterraum der $SO(3)$ aufspannen, manifestiert sich hier sehr deutlich: die Kugelflächenfunktionen für $l = 1$ transformieren sich wie ein Vektor. Auch ist klar, dass ein Vektor unter einer Rotation in einen Vektor überführt wird.

Die Kugelflächenfunktionen bilden ein vollständiges, orthonormales Funktionensystem. Das Skalarprodukt

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin \theta d\theta Y_{l'm'}^*(\theta, \varphi) Y_{lm}(\theta, \varphi) = \delta_{l,l'} \delta_{m,m'}$$

zeigt die Orthonormierung, und die Vollständigkeitsrelation lautet

$$\sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l Y_{lm}^*(\theta', \varphi') Y_{lm}(\theta, \varphi) = \delta(\varphi - \varphi') \delta(\cos \theta - \cos \theta').$$

Nützlich sind noch die folgenden Eigenschaften der Kugelflächenfunktionen:

- Für jedes $l = 0, 1, 2, \dots$ gibt es genau $2l + 1$ Werte für m : $-l \leq m \leq l$.
- Die Kugelflächenfunktionen bilden irreduzible Darstellungen der Drehgruppe $SO(3)$. Die Zahl l charakterisiert die irreduzible Darstellung, die die Dimensionalität $2l + 1$ besitzt.
- Die Drehungen der $SO(3)$ bilden eine Lie-Gruppe. Die irreduziblen Darstellungen sind (i) abzählbar und (ii) endlich dimensional.
- Die Kugelflächenfunktion spielen nicht nur hier eine entscheidene Rolle. Sie werden z.B. in der Multipolentwicklung der E-Dynamik oder für das Verständnis des Schalenaufbaus in der Atomphysik benötigt.

Man kann natürlich diese Funktionen nicht nur in Kugelkoordinaten darstellen, sondern ebenso in kartesischen Koordinaten.

Hier ist der Winkelanteil, als die sphärischen Harmonischen, in kartesischen Koordinaten dargestellt. Die niedrigsten Zustände sind dann also proportional zu

ℓ	m	
1	0	z
1	± 1	$x \pm iy$
2	0	$3z^2 - r^2$
2	± 1	$z(x \pm iy)$
2	± 2	$(x \pm iy)^2$
ℓ	$\pm m$	$[z^{\ell-m}, z^{\ell-m-2}, \dots, r^2, r^4, \dots] \cdot (x \pm iy)^m$

5.6.8 Reellwertige Darstellung

Die bisher verwendete Form der Orbitale sind Eigenfunktionen des Hamiltonoperators, des Drehimpulses, und der z -Komponente des Drehimpulses. Die

Zustände sind aber mehrfach entartet. Dies bedeutet, dass es ebenfalls möglich ist, andere Linearkombinationen zu wählen, welche ebenfalls Eigenfunktionen des Hamiltonoperators sind. Interessant sind vor allem Zustände, welche gleichzeitig Eigenfunktionen des Drehimpulsoperators sind und reellwertig. Diese sind dann nicht mehr Eigenfunktionen der z -Komponente des Drehimpulsoperators.

Die Zustände mit $m = 0$ sind axialsymmetrisch und bereits reellwertig. Für die anderen kombiniert man jeweils zwei Zustände mit dem gleichen ℓ und entgegengesetztem m . So erhält man aus den beiden Zuständen $\ell = 1, m = \pm 1$ die ja proportional zu $x \pm iy$ sind, als symmetrische und antisymmetrische Linearkombination Funktionen, welche proportional zu x , resp. y sind. Diese Zustände werden als p_x, p_y bezeichnet:

$$p_x = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \sqrt{\frac{1}{2}} (-Y_{11} + Y_{1-1}) r$$

$$p_y = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \sqrt{\frac{1}{2}} i(Y_{11} + Y_{1-1}) r.$$

Sie können durch Rotationen um 90 Grad ineinander übergeführt werden. Zusammen mit p_z bilden sie eine vollständige Basis für die $\ell = 1$ Zustände.

Analog erhält man für $\ell = 2, m = \pm 1$ zwei mögliche Linearkombinationen, welche proportional sind zu xz , resp. yz . Sie werden als d_{xz} , resp. d_{yz} bezeichnet. Sie können durch Rotationen um 90 Grad ineinander übergeführt werden. Aus den $\ell = 2, m = \pm 2$ Zuständen erhält man $d_{x^2-y^2}$, resp. d_{xy} Zustände, welche jeweils um 45 Grad zueinander rotiert sind.

Die vollständigen Funktionen sind ja Gebilde im dreidimensionalen Raum und damit nicht so einfach darzustellen. Es gibt verschiedene Varianten, wie diese Funktionen dargestellt werden. So kann man z.B. den Winkelanteil als Betrag in die entsprechende Richtung auftragen.

In Abb. 5.14 ist jeweils eine Iso-Oberfläche gezeichnet, also eine Oberfläche bei der die Funktion einen konstanten Wert annimmt. Die beiden Farben entsprechen entgegengesetztem Vorzeichen. Man sieht daraus z.B. leicht, dass p-Zustände eine negative Parität besitzen, während d-Zustände eine positive Parität haben. Allgemein ist die Parität eines Zustandes

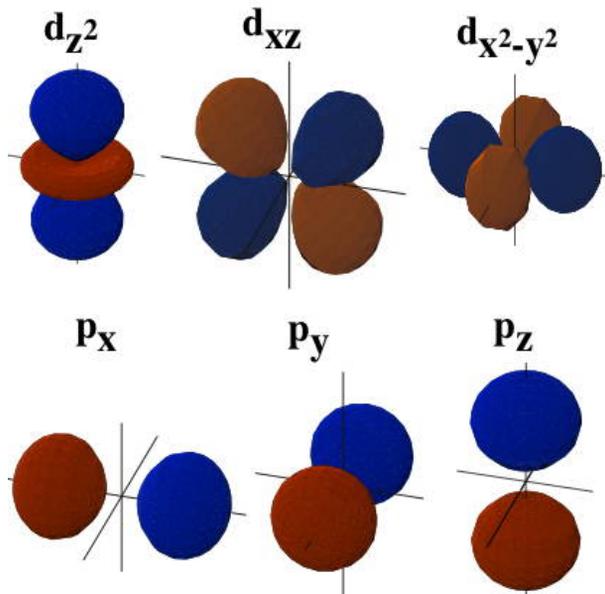


Abbildung 5.14: Wasserstofforbitale.

$(-1)^\ell$. Weiter sieht man, dass Zustände mit $m = 0$ symmetrisch sind bezüglich Rotationen um die z -Achse, während höhere m -Zustände mit $2\pi/m$ periodisch sind.

5.6.9 Übergänge

Aus den berechneten Energien

$$\mathcal{E}_n = -\mathcal{E}_{Ry} \frac{1}{n^2}$$

können wir die Energien, Frequenzen und Wellenlängen der Übergänge im Wasserstoffatom berechnen.

Die Energie der emittierten Photonen entspricht jeweils der Differenz zwischen der Energie von 2 stationären Zuständen,

$$\hbar\omega_{nm} = \Delta\mathcal{E}_{nm} = \mathcal{E}_{Ry} \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right).$$

Die Einheit ist die Rydberg Energie

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{Ry} &= \frac{me^4}{2(4\pi\epsilon_0\hbar)^2} = \frac{\hbar^2}{2ma_0^2} = \frac{\alpha^2}{2\lambda_C} \\ &= 2.2 \cdot 10^{-18} \text{J} = 13.6 \text{eV}. \end{aligned}$$

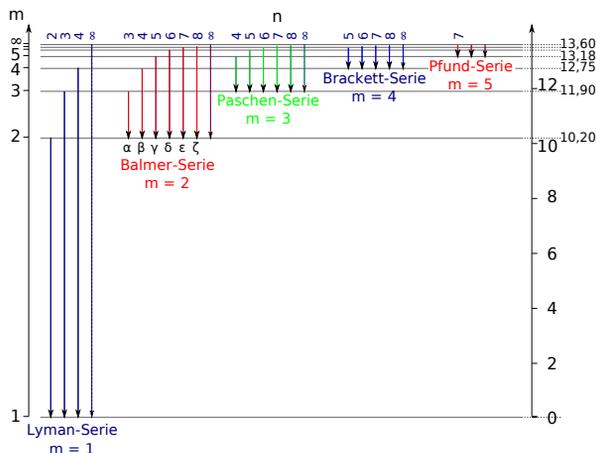


Abbildung 5.15: Übergänge im Wasserstoffatom.

Hier stellt a_0 den Bohr-Radius (5.3) und

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c} = \frac{e^2 c \mu_0}{2h} \approx \frac{1}{137} \quad (5.10)$$

die Feinstrukturkonstante dar. Diese spielt in vielen Gebieten eine wichtige Rolle und stellt u.a. das Verhältnis

$$\alpha = \frac{v_1}{c}$$

der Geschwindigkeit eines Elektrons auf dem klassischen Bohr-Radius zur Lichtgeschwindigkeit dar.

5.6.10 Spektrale Reihen

Übergänge, die im Grundzustand enden, haben deshalb eine Photonenenergie im Bereich von

$$\mathcal{E}_{Ry} \frac{3}{4} \text{ bis } \mathcal{E}_{Ry} \approx 10.2 - 13.6 \text{eV}.$$

Die entsprechenden Wellenlängen sind

$$\begin{aligned} \lambda_{nm} &= \frac{c}{\nu} = \frac{hc}{|\Delta\mathcal{E}|} \\ &\approx \frac{6.6 \cdot 10^{-34} \text{J} \cdot 3 \cdot 10^8 \text{m/s}}{2.2 \cdot 10^{-18} \text{J}} \text{m} \left| \frac{n^2 m^2}{m^2 - n^2} \right| \\ &\approx 91 \text{nm} \left| \frac{n^2 m^2}{m^2 - n^2} \right|. \end{aligned} \quad (5.11)$$

Man ordnet die resultierenden Spektrallinien nach "Reihen" oder "Serien", bei denen jeweils der Endzustand der gleich ist. Ist der Endzustand der Grundzustand ($m = 1$), so spricht man von der Lyman - Reihe. Die Wellenlängen dafür liegen im Ultravioletten zwischen 121 und 91 nm. Man bezeichnet die langwelligste Linie als "Lyman- α ", die nächste als β etc.

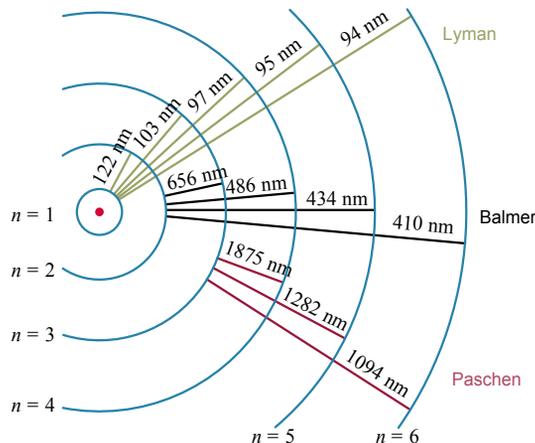


Abbildung 5.18: Übersicht über die spektralen Serien.

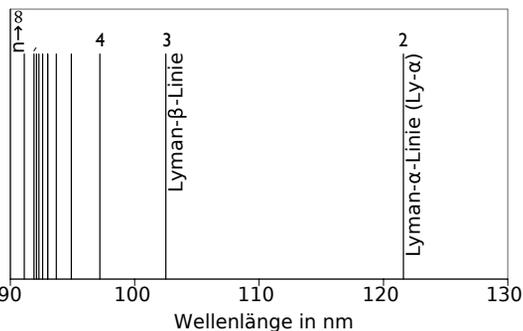


Abbildung 5.16: Positionen der Linien in der Lyman Reihe.

Abbildung 5.16 stellt die Abfolge der Spektrallinien in der Lyman Reihe dar, welche sich beim Grenzwert von 91 nm häufen.

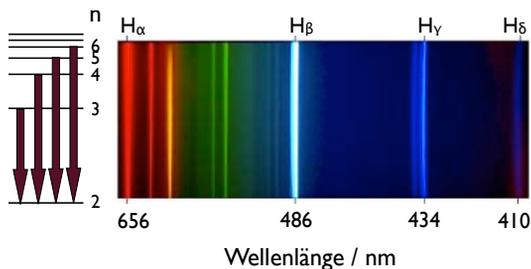


Abbildung 5.17: Übergänge der Balmer Serie.

Die Übergänge in den $n = 2$ Zustand ($m = 2$ in Gl. (5.11)) ergeben die bereits bekannte Balmer Reihe.

Tabelle 5.1 und Abb. 5.18 geben eine Übersicht über die wichtigsten Wellenlängen.

Diese Übersicht entspricht der Struktur, welche im Bohr'schen Modell und im bisher behandelten quantenmechanischen Modell des Wasserstoffs berücksichtigt wurden. Misst man die Positionen genauer, so findet man Abweichungen, welche mit Hilfe genauerer Modelle beschrieben werden können. Die

m	n	Name	λ_{nm}/nm
1	2	Lyman- α	121.5
	3	Lyman- β	102.5
	4	Lyman- γ	97.2
	∞	Lyman Grenze	91.1
2	3	H- α	656
	4	H- β	486
	5	H- γ	434
	∞	Balmer Grenze	365
3	4... ∞	Paschen	820-1875
	4... ∞	Brackett	1460-4050

Tabelle 5.1: Wellenlängen im Wasserstoffatom

wichtigsten davon werden wir in den folgenden Kapiteln diskutieren.

5.7 Magnetische Wechswelwirkungen

5.7.1 Phänomenologie

Als erstes betrachten wir den Einfluss von angelegten magnetischen Feldern auf die Spektrallinien. Dieser Effekt wurde im 19. Jahrhundert unter anderem von Pieter Zeeman untersucht und trägt deshalb seinen Namen.

Wie in Abb. 5.20 gezeigt, beobachtet man je nach

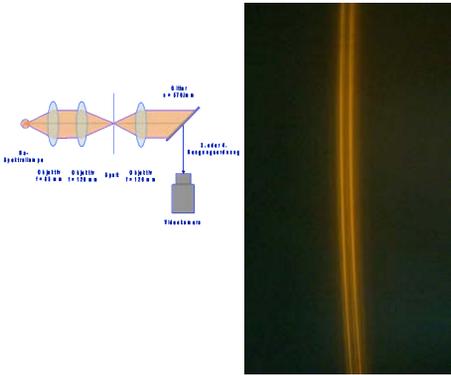


Abbildung 5.19: Experiment zur Messung der Na D-Linien. Rechts sind die beiden Linien dargestellt.



Abbildung 5.20: Aufspaltung von Spektrallinien im Magnetfeld.

Spektrallinien unterschiedliche Effekte.

**Exp. 95a Zeeman Effekt in der Natriumflamme /
Exp. 96 Zeeman Effekt**

In vielen Fällen findet man einen Bereich, in dem die Aufspaltung zwischen den Linien proportional zur Stärke des Magnetfeldes zunimmt. Wir diskutieren zunächst diesen Fallm den normalen Zeeman Effekt, welcher auf die Wechselwirkung des Bahndrehimpulses mit dem Magnetfeld zurückgeführt werden kann. Der "anomale Zeeman Effekt" berücksichtigt auch den Spin, welcher zu weiteren Abweichungen führt.

Der Zeeman-Effekt kann auch in astronomischen Messungen beobachtet werden. So kann man die Aufspaltung spektraler Linien im Spektrum

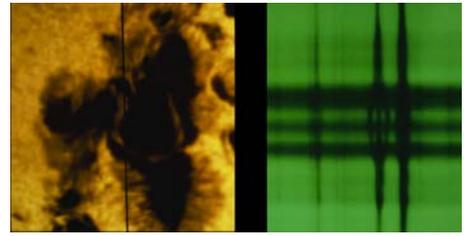


Abbildung 5.21: Aufspaltung von Spektrallinien auf der Sonne in Regionen mit starken Magnetfeldern.

der Sonne dazu verwenden, um dort Magnetfelder zu messen. Ein Beispiel ist in Abb. 5.21 (<http://astro.wsu.edu/worthey/astro/html/lec-sun.html>) dargestellt.

5.7.2 Magnetischer Dipol im Magnetfeld

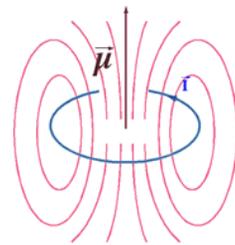


Abbildung 5.22: Kreisstrom als Dipol.

Als einfachstes Modell kann man sich Elektronen mit Drehimpuls als elektrische Kreisströme vorstellen. Dem Kreisstrom entspricht ein magnetischer Dipol, mit der Einheit

$$[\vec{\mu}] = \text{Am}^2 .$$

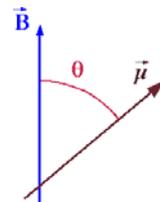


Abbildung 5.23: Orientierung eines magnetischen Dipols im Magnetfeld.

Wird ein solcher Dipol in ein äußeres Magnetfeld gebracht, so hängt seine Energie von der Orientierung

bezüglich dem Magnetfeld ab:

$$\mathcal{E} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -|\vec{\mu}| \cdot |\vec{B}| \cos \theta,$$

d.h. sie ist minimal wenn der Dipol parallel zum Feld und maximal wenn er antiparallel zum Feld orientiert ist. Dazwischen variiert sie mit dem cos des Winkels zwischen Dipol und Feldrichtung.

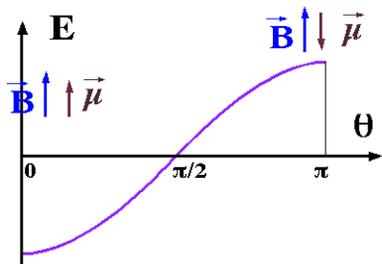


Abbildung 5.24: Potentielle Energie des Dipols im Feld.

Quantenmechanisch beschreiben wir den Kreisstrom durch einen Drehimpuls \vec{L} . Das magnetische Moment $\vec{\mu}$ ist proportional dazu,

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{L}.$$

Die Proportionalitätskonstante zwischen dem magnetischen Moment $\vec{\mu}$ und dem Drehimpuls \vec{L} wird als gyromagnetisches Verhältnis bezeichnet.

5.7.3 Modellrechnung: Kreisstrom

Die Proportionalität zwischen einem Drehimpuls und einem magnetischen Moment eines geladenen Teilchens kann man relativ leicht für einen Bahndrehimpuls zeigen, indem man das oben verwendete klassische Bild eines Kreisstroms verwendet.

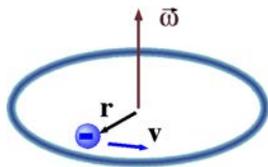


Abbildung 5.25: Elektron als Kreisstrom.

Wir betrachten z.B. ein Elektron, welches auf einer Kreisbahn mit Radius r mit der Kreisfrequenz ω rotiert. Sein Impuls ist somit

$$\vec{p} = m_e \vec{v} = m_e \vec{\omega} \times \vec{r}.$$

Der Drehimpuls ist somit

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} = m_e \vec{r} \times (\vec{\omega} \times \vec{r}),$$

und der Betrag

$$|\vec{L}| = m_e \omega r^2.$$

Der Drehimpuls \vec{L} ist somit proportional zur Masse, zur Winkelgeschwindigkeit und zur Fläche des Kreises. Er liegt parallel zur Rotationsachse $\vec{\omega}$.

Gleichzeitig bildet das rotierende Elektron einen Kreisstrom

$$I = -e v = -e \frac{\omega}{2\pi}.$$

Aus der Elektrodynamik ist bekannt, dass ein Kreisstrom ein magnetisches Moment erzeugt, das gleich dem Produkt aus dem Strom und der Fläche des Kreises ist:

$$\vec{\mu} = IA\vec{n} = I\pi r^2 \vec{n} = -\frac{1}{2} \vec{n} e \omega r^2.$$

Das magnetische Moment steht senkrecht auf der Kreisfläche, so dass beide Vektoren parallel sind, resp., beim Elektron entgegengesetzt, $\vec{\mu} \uparrow \downarrow \vec{L}$.

Wir können somit das Verhältnis von magnetischem Moment und Drehimpuls bilden, welches als gyromagnetisches Verhältnis bezeichnet wird:

$$\begin{aligned} \gamma &= \frac{\vec{\mu}}{\vec{L}} = -\frac{e \omega r^2}{2m_e \omega r^2} = -\frac{e}{2m_e} \\ &= -\frac{1.6 \cdot 10^{-19} \text{ As}}{2 \cdot 9.1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}} = -8.8 \cdot 10^{10} \frac{\text{As}}{\text{kg}}. \end{aligned} \quad (5.12)$$

Dieses gyromagnetische Verhältnis ist somit (bis auf einen Faktor 1/2) gerade das Verhältnis von Ladung zu Masse.

Da wir hier für ein Elementarteilchen eine rein klassische Rechnung durchgeführt haben, ist nicht automatisch klar, dass dies auch ein sinnvolles Resultat ergibt. Experimentell findet man aber eine erstaunlich gute Übereinstimmung.

Da der Bahndrehimpuls eines Elektrons quantisiert ist, können wir das magnetische Moment pro Drehimpulsquant \hbar für das Elektron bestimmen. Wir lösen Gleichung 5.12 nach μ auf und setzen für $L \rightarrow \hbar$ und erhalten

$$\begin{aligned} \mu_B &= -\hbar\gamma = \frac{e\hbar}{2m_e} \approx 8.8 \cdot 10^{10} \cdot 10^{-34} \frac{\text{AsJs}}{\text{kg}} \\ &= 9.274078 \cdot 10^{-24} \text{Am}^2 \\ &= 9.274078 \cdot 10^{-24} \frac{\text{J}}{\text{T}}. \end{aligned} \quad (5.13)$$

Dieser Wert wird als Bohr'sches Magneton bezeichnet. Wenn wir als Einheit Am^2 schreiben, implizieren wir damit, dass wir das magnetische Moment des Elektrons auf einer Kreisbahn mit Drehimpuls $\ell = 1$ (d.h. in einem p-Orbital) bestimmt haben.

Wir können die Einheit auch anders schreiben, indem wir

$$1\text{J} = 1\text{VAs} \quad \rightarrow \quad 1\text{A} = 1 \frac{\text{J}}{\text{Vs}}$$

verwenden. Die alternative Einheit J/T zeigt an, dass das Teilchen in einem Feld von einem Tesla gerade die magnetische Energie $9.27 \cdot 10^{-24}$ J besitzt.

5.7.4 Hamiltonoperator

Klassisch beträgt die Energie einer bewegten Ladung $q = -e$ in einem Magnetfeld

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m} (\vec{p} - e\vec{A})^2 + U(\vec{r}).$$

Hier ist $U = e\phi(\vec{r})$ die potenzielle Energie und \vec{A} das Vektorpotenzial. Für ein konstantes Magnetfeld \vec{B} hat dieses die Form

$$\vec{A} = \frac{1}{2} \vec{B} \times \vec{r}. \quad (5.14)$$

Quantenmechanisch verwenden wir die gleiche Beziehung, müssen aber die Vertauschungsrelationen beachten. Damit wird

$$\begin{aligned} (\vec{p} - e\vec{A})^2 &= \vec{p}^2 - e(\vec{A} \cdot \vec{p} + \vec{p} \cdot \vec{A}) \\ &\quad + e^2 \vec{A}^2. \end{aligned} \quad (5.15)$$

Wir verwenden die Form (5.14) des Vektorpotenzials und erhalten für

$$\begin{aligned} (\vec{A} \cdot \vec{p} + \vec{p} \cdot \vec{A}) &= \frac{1}{2} \left((\vec{B} \times \vec{r}) \cdot \vec{p} + \vec{p} \cdot (\vec{B} \times \vec{r}) \right) \\ &= \vec{B} \cdot (\vec{r} \times \vec{p}) = \vec{B} \cdot \vec{L} \end{aligned}$$

und

$$\begin{aligned} \vec{A}^2 &= \frac{1}{4} [\vec{B}^2 \vec{r}^2 - (\vec{B} \cdot \vec{r})^2] = \frac{1}{4} \vec{B}^2 \left[\vec{r}^2 - \frac{(\vec{B} \cdot \vec{r})^2}{\vec{B}^2} \right] \\ &\equiv \frac{1}{4} \vec{B}^2 r_{\perp}^2. \end{aligned}$$

Hier haben wir r_{\perp} definiert als die Komponente von \vec{r} senkrecht zu \vec{B} . Für ein atomares System ist $|r_{\perp}| \approx a_0 \approx 10^{-10}$ m. Damit wird das Verhältnis des dritten zum zweiten Term in Gl. (5.15) von der Größenordnung

$$\frac{\frac{e^2}{4} B^2 a_0^2}{eB\hbar} = \frac{Bea_0^2}{4\hbar}.$$

Die Größe

$$B_0 = \frac{4\hbar}{ea_0^2} \approx \frac{4 \cdot 10^{-34}}{1.6 \cdot 10^{-19} \cdot 0.25 \cdot 10^{-20}} \frac{\text{Js}}{\text{Cm}^2} \approx 10^6 \text{T}$$

hat die Dimension eines Magnetfeldes, welches sehr viel größer ist, als alle im Labor verwendeten Magnetfelder: Das Erdmagnetfeld hat eine Stärke von $B_E \approx 5 \cdot 10^{-5}$ T, statische Felder im Labor bei konventionellen Magneten < 2 T, bei supraleitenden Magneten 20 T und mit gepulsten Spulen bis zu 100 T. Wir können damit den dritten Term, der quadratisch in B ist, vernachlässigen und erhalten

$$(\vec{p} - e\vec{A})^2 \approx \vec{p}^2 - e\vec{B} \cdot \vec{L}.$$

5.7.5 Aufspaltung

Meist wählt man die z -Achse des Koordinatensystems parallel zum Magnetfeld, d.h.

$$\vec{B} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ B \end{pmatrix}.$$

In diesem Koordinatensystem wird der Hamiltonoperator

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 - \frac{e}{2m}BL_z.$$

Hier enthält \mathcal{H}_0 die feldfreien Terme, der zusätzliche Term liefert die Aufspaltung auf Grund der Wechselwirkung mit dem Magnetfeld. Wir führen die Abkürzung

$$\vec{\mu} = \frac{e}{2m}\vec{L}$$

ein für das magnetische Moment eines kreisenden Elektrons ein. Der Vorfaktor

$$\gamma_e = \frac{e}{2m}$$

ist das gyromagnetische Verhältnis, das Verhältnis zwischen dem Drehimpuls und dem magnetischen Moment. Die Larmorfrequenz

$$\omega_L = \frac{eB}{2m_e}$$

ist die Frequenz, mit der das Elektron um das Magnetfeld kreist, wenn es den Drehimpuls \hbar besitzt.

Mit dieser Berücksichtigung des Zeeman-Effektes wird die Energie des Wasserstoffatoms

$$\mathcal{H}|nlm\rangle = \mathcal{E}_{nlm}|nlm\rangle.$$

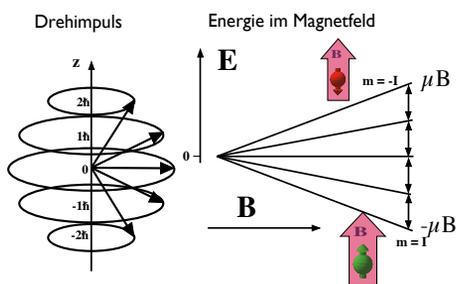


Abbildung 5.26: Aufspaltung der Zustände im Magnetfeld.

Hier ist n die Hauptquantenzahl, ℓ die Drehimpuls-Quantenzahl und m die magnetische Quantenzahl. Die Energie besteht aus den Teilen

$$\mathcal{E}_{nlm} = -\frac{\mathcal{E}_{Ry}}{n^2} - \frac{e}{2m_e}B\hbar m = -\frac{\mathcal{E}_{Ry}}{n^2} - \mu_B B m.$$

Die magnetische Energie ist hier immer eine kleine Störung der Gesamtenergie. Für eine Magnetfeldstärke von 1 T wird die magnetische Energie $\approx 10^{-4}$ eV, also $\ll \mathcal{E}_{Ry} = 13.6$ eV.

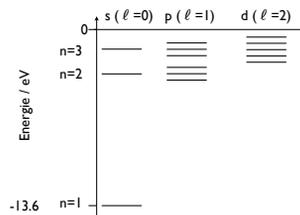


Abbildung 5.27: Aufspaltung der Zustände im Magnetfeld.

Im Magnetfeld spalten deshalb die Zustände auf. Der Grundzustand besitzt allerdings keinen Bahndrehimpuls und spaltet deshalb nicht auf. Bei den $n = 2$ Zuständen gibt es $\ell = 0$ (s-) Zustände, welche auch nicht aufspalten, sowie $\ell = 1$ (p-) Zustände, welche im Magnetfeld entsprechend $m = -1, 0, 1$ in drei Zustände aufspalten. Im $n = 3$ Zustand kommen zusätzlich die $\ell = 2$ Zustände dazu, welche in 5 magnetische Unterzustände aufspalten usw. Hier ist nur der Bahndrehimpuls berücksichtigt (der normale Zeeman Effekt).

5.8 Der Elektronenspin

Das Elektron (wie auch andere Elementarteilchen) besitzt nicht nur einen Bahndrehimpuls, sondern auch einen Eigendrehimpuls, den man als Spin bezeichnet.

5.8.1 Experimentelle Grundlagen

Experimentell stellt man fest, dass die Aufspaltung der Spektrallinien in Wasserstoff oder Wasserstoff-ähnlichen Atomen, wie z.B. den Alkaliatomen, nicht dem entspricht, was man auf Grund des normalen Zeemaneffektes erwarten würde. So findet man z.B., dass auch der Grundzustand des Wasserstoffatoms, welcher keinen Bahndrehimpuls aufweist, in einem Magnetfeld aufspaltet - in 2 Unterzustände, welche um $\Delta\mathcal{E} \approx 2\mu_B B$ aufgespalten sind. Goudsmit

und Uhlenbeck interpretierten das 1925 so, dass offenbar das Elektron noch einen weiteren Drehimpuls aufweist, dessen z -Komponente 2 Werte annehmen kann. Dies wurde von Gerlach und Stern 1922 in einem berühmten Experiment gezeigt (W. Gerlach und O. Stern, "Der experimentelle Nachweis der Richtungsquantelung im Magnetfeld", Zeitschrift für Physik 9, 349–352 (1922)).

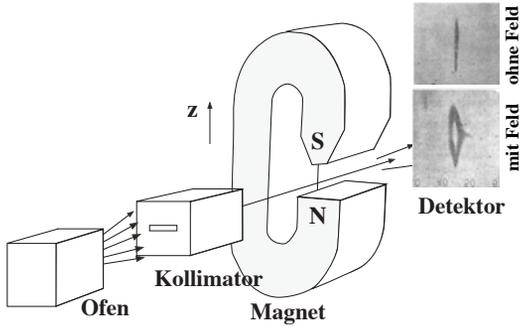


Abbildung 5.28: Das Stern-Gerlach Experiment: Atome mit Spin fliegen durch ein Magnetfeld.

Sie lenkten einen Strahl von Silber-Atomen durch ein Magnetfeld. Silber (Ordnungszahl $Z = 47$) hat die Elektronenkonfiguration $[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^1$: Der Krypton-Rumpf und die 4d Schale sind vollständig gefüllt und besitzen deshalb keinen Drehimpuls. Das eine 5s Elektron besitzt keinen Bahndrehimpuls, aber einen Spin von $s = \hbar/2$ und damit zwei mögliche Zustände, mit $m_s = \pm 1/2$.

Um den Betrag der Abspaltung zu erklären, benötigt man einen Hamiltonoperator mit folgenden Termen:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 - \frac{e}{2m} g_S 2S_z.$$

Im Stern-Gerlach Experiment wirkt auf die Atome eine Kraft parallel zum Magnetfeld. Klassisch berechnen wir sie aus der potenziellen Energie

$$U = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -\mu B_0 \cos \theta.$$

Hier stellt θ den Winkel zwischen dem Magnetfeld und dem magnetischen Dipol $\vec{\mu}$ dar. Ist das Magnetfeld inhomogen, so wirkt auf das Atom eine Kraft, das durch den Gradienten der potenziellen Energie gegeben ist,

$$\vec{F} = -\vec{\nabla}U.$$

Beim Stern-Gerlach Experiment verwendet man deshalb ein inhomogenes Magnetfeld, das parallel zur z -Achse ausgerichtet ist, und dessen Stärke entlang der z -Achse zunimmt. Damit wird die Kraft

$$F = -\frac{\partial U}{\partial z} = -\mu_z \frac{\partial B}{\partial z} \cos \theta.$$

Diese Kraft führt zu einer Ablenkung der Atome aus ihrer bisherigen Bewegungsrichtung, welche proportional zur z -Komponente des magnetischen Momentes ist. Bei einem klassischen magnetischen Moment würde man erwarten, dass ein Ensemble von Atomen mit zufälliger Orientierung des magnetischen Dipolmomentes deshalb beim Flug durch das inhomogene Magnetfeld in vielen unterschiedlichen Richtungen abgelenkt wird.

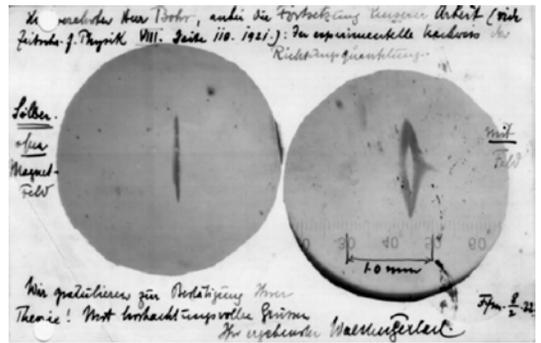


Abbildung 5.29: Die Original-Messresultate von Stern und Gerlach von einer Postkarte and Niels Bohr (Niels Bohr Archiv).

Experimentell findet man aber nur zwei Richtungen, welche den beiden Orientierungen $m_z = \pm \frac{1}{2}$ entsprechen.

5.8.2 Magnetisches Moment

Wie beim Bahndrehimpuls erwarten wir auch beim Spin-Drehimpuls eine Proportionalität zwischen Drehimpuls und magnetischem Moment, allerdings mit einer anderen Proportionalitätskonstanten. Für die Berechnung des magnetischen Moments eines Spins benötigt man eine relativistische Theorie. Diese wurde zuerst von Dirac für das Elektron hergeleitet. Sie ergibt in erster Näherung, dass der Spin

des Elektrons im Vakuum bei gleichem Drehimpuls ein doppelt so starkes magnetisches Moment besitzt wie ein gleich großer Bahndrehimpuls. Man schreibt deshalb

$$\vec{\mu}_S = -\mu_B g \vec{S} / \hbar \quad \text{mit } g \approx 2.$$

Dieser sogenannte g -Faktor ist zunächst auf relativistische Effekte zurückzuführen. In der Dirac'schen Theorie beträgt er exakt $g = 2$. Berücksichtigt man verschiedene Korrekturen zur Dirac'schen Theorie, findet man für ein freies Elektron den Wert

$$g = 2.002319304386(20).$$

Die Abweichung vom Wert $g = 2$ wird als “ $g - 2$ Problem” bezeichnet und hat sowohl die Theoretiker wie auch die Experimentatoren zu Höchstleistungen angespornt. Die meisten Korrekturen stammen aus der Quanten-Elektrodynamik, aber auch die Quanten-Chromodynamik liefert signifikante Beiträge.

5.8.3 Larmorpräzession

Bringt man einen Elektronenspin in ein Magnetfeld, so erzeugt die Wechselwirkung zwischen dem magnetischen Moment und dem Magnetfeld ein Drehmoment

$$\vec{T} = \vec{\mu} \times \vec{B} \propto \sin \theta = \frac{d\vec{S}}{dt}.$$

Zur Erinnerung: Ein Drehmoment \vec{T} bewirkt eine Drehung um den Vektor \vec{T} im Uhrzeigersinn! Das Drehmoment verschwindet, wenn der Dipol parallel (oder antiparallel) zum äußeren Feld steht, d.h. im Gleichgewicht. Gleichzeitig stellt das Drehmoment die zeitliche Ableitung des Drehimpulses dar.

Da das Drehmoment senkrecht auf dem Drehimpuls $\vec{S} \parallel \vec{\mu}$ steht, dreht sich der Spin nicht in Richtung auf das Magnetfeld, sondern führt eine Präzessionsbewegung senkrecht um das Magnetfeld durch, analog zu einem Gyroskop, dessen Achse gegenüber dem Gravitationsfeld geneigt ist. Diese Bewegung eines Elektronenspins wird als Larmor-Präzession bezeichnet. Die Präzessionsfrequenz, welche als Larmorfrequenz bezeichnet wird, entspricht der energetischen Aufspaltung der beiden Spinzustände,

$$\hbar \omega_L = \mu_B g B_0.$$

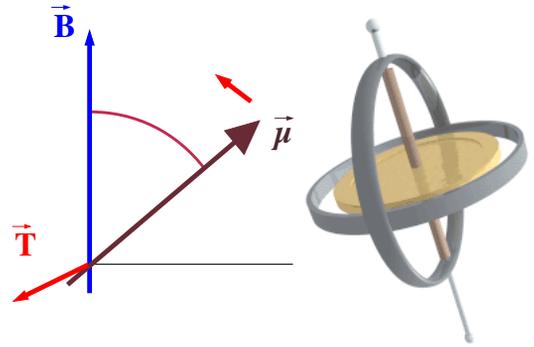


Abbildung 5.30: Spin im Magnetfeld: das erzeugte Drehmoment \vec{T} führt zu einer Präzessionsbewegung des Drehimpulses, analog zu einem Gyroskop.

Exp.: Modelle der Elektronen-Spinresonanz

5.9 Feinstruktur

Während die bisher berechneten Zustandsenergien exakt mit den Ergebnissen des Bohr-Modells übereinstimmen und damit auch recht gut mit den experimentellen Fakten, ergeben sich bei genauerem Hinsehen verschiedene Korrekturen, welche unter dem Begriff “Feinstruktur” zusammengefasst werden. Wir diskutieren hier die wichtigsten.

5.9.1 Spin-Bahn Kopplung

Spin und Bahndrehimpuls sind beide an ein magnetisches Moment gekoppelt. Auch diese beiden magnetischen Momente unterliegen einer Wechselwirkung.

Eine Möglichkeit, die Spin-Bahn Wechselwirkung herzuleiten, besteht darin, das Magnetfeld zu berechnen, welches auf ein Elektron wirkt. Im Ruhesystem des Kerns erzeugt dieser lediglich ein elektrische Feld \vec{E} . Wir können den Hamiltonoperator schreiben als

$$\mathcal{H} = \kappa \vec{L} \cdot \vec{S},$$

wobei κ die in den Übungen berechnete Kopplungskonstante ist.

Wir berechnen als Beispiel die Aufspaltung zwischen dem $^2p_{1/2}$ und dem $^2p_{3/2}$ Zustand: beide wer-

den aus den $\ell = 1$ und $s = 1/2$ Zuständen gebildet. Wir bestimmen die Eigenwerte von $\vec{L} \cdot \vec{S}$ als

$$\begin{aligned} \langle \vec{L} \cdot \vec{S} \rangle &= \frac{1}{2} (\langle \vec{J}^2 \rangle - \langle \vec{L}^2 \rangle - \langle \vec{S}^2 \rangle) \\ &= \frac{\hbar^2}{2} (j(j+1) - \ell(\ell+1) - s(s+1)). \end{aligned}$$

Damit erhalten wir für $j = 1/2$

$$j(j+1) - \ell(\ell+1) - s(s+1) = \frac{3}{4} - 2 - \frac{3}{4} = -2$$

und für $j = 3/2$

$$j(j+1) - \ell(\ell+1) - s(s+1) = \frac{15}{4} - 2 - \frac{3}{4} = +1.$$

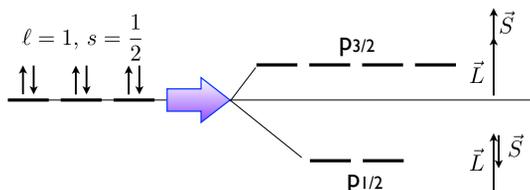


Abbildung 5.31: LS-Aufspaltung der 2p Zustände des Wasserstoffatoms.

Der ursprünglich $3 \cdot 2 = 6$ -fach entartete Zustand spaltet damit auf ein den 2-fach entarteten $j = 1/2$ und den 4-fach entarteten Zustand mit $j = 3/2$.

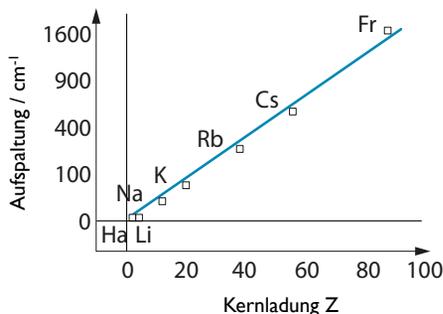


Abbildung 5.32: Zunahme der Aufspaltung der Feinstruktur-Doublets mit der Ordnungszahl Z.

Die Stärke der Spin-Bahn-Kopplung nimmt etwa mit dem Quadrat der Ordnungszahl Z zu.

5.9.2 Anomaler Zeeman Effekt

Beim Gesamtdrehimpuls, welcher z.B. Bahndrehimpuls und Spin enthält, wird das Verhältnis des atomaren magnetischen Moments zum (Gesamt-) Drehimpuls durch den ebenfalls mit $g\mu_B$ (oder $g_J\mu_B$) bezeichneten Landé-Faktor ausgedrückt.

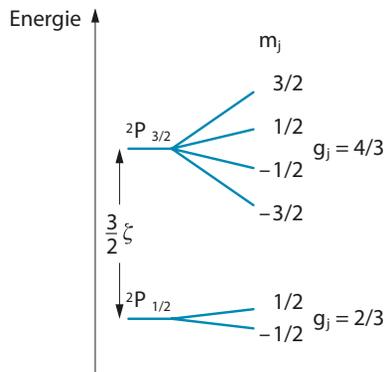


Abbildung 5.33: Unterschiedliche g-Faktoren für Zustände mit unterschiedlichem Gesamtdrehimpuls.

Da bei unterschiedlichen J -Zuständen die Anteile von Bahndrehimpuls und Spin in unterschiedlicher Weise addieren (oder subtrahieren), unterscheiden sich die gyromagnetischen Verhältnisse. Man kann die entsprechenden Konstanten mit Hilfe der Clebsch-Gordon Koeffizienten bestimmen.

Exp.: Zeeman Effekt in der Na Flamme

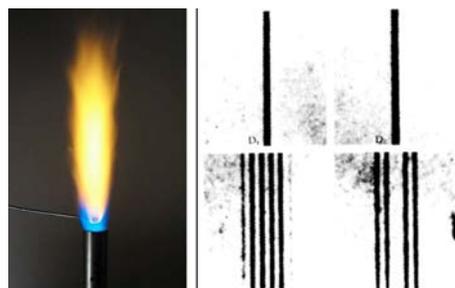


Abbildung 5.34: Zeeman Effekt in der Na Flamme.

Man kann den Effekt z.B. auch beobachten, wenn man Na-Atome in einer Flamme verdampft. Die gasförmigen Atome können dann Licht von einer Na-

Lampe absorbieren. Die Na-Flamme erscheint deshalb als Schatten. Legt man ein Magnetfeld an, so werden die Linien aufgespalten und die Absorption des schmalbandigen Lichtes wird reduziert, der Schatten verschwindet.

5.9.3 Der Paschen-Back Effekt

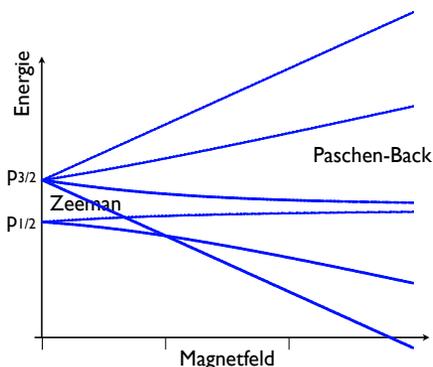


Abbildung 5.35: Unterschiedliches Verhalten für starke und schwache Magnetfelder.

Berücksichtigen wir die Spin-Bahn und die Zeeman-Wechselwirkung, so lautet der Hamiltonoperator

$$\mathcal{H} = -\frac{\mu_B}{\hbar} B_0 (L_z + 2S_z) + A \vec{L} \cdot \vec{S}.$$

Die beiden Terme vertauschen nicht miteinander, und es ist deshalb schwierig, eine allgemeine Lösung anzugeben. Meistens betrachtet man deshalb Grenzfälle, z.B. den Bereich, in dem die Zeeman-Wechselwirkung eine schwache Störung der Spin-Bahnwechselwirkung ist, oder den Fall starker Felder, wo die Wechselwirkung mit dem Magnetfeld dominiert.

Im Bereich starker Felder ist die Wechselwirkung mit dem Magnetfeld deutlich stärker als die Spin-Bahn Wechselwirkung. Wie im Rahmen der Störungsrechnung gezeigt wird, kann in diesem Bereich der Hamiltonoperator in guter Näherung geschrieben werden als

$$\mathcal{H} \approx -\frac{\mu_B}{\hbar} (L_z + 2S_z) + AL_z S_z.$$

Hier koppeln Spin und Bahn-Moment unabhängig an das Magnetfeld, und nur derjenige Teil der Spin-Bahn Wechselwirkung bleibt übrig, der mit der

Zeeman-Wechselwirkung vertauscht. Dies wird als Paschen-Back Effekt bezeichnet und der entsprechende Parameter-Bereich als Paschen-Back Bereich.

Im Zeeman-Bereich hingegen ist das Magnetfeld nur eine schwache Störung der Spin-Bahn Wechselwirkung. Hier können wir den Gesamtdrehimpuls als sinnvollste Messgröße betrachten, und nur derjenige Teil des Kopplungsoperators mit dem Magnetfeld bleibt übrig, welcher mit der Spin-Bahn Wechselwirkung vertauscht.

5.9.4 Kernspin

Neben dem Elektron besitzen auch Kerne ein magnetisches Moment. In Analogie zum Bohr'schen Magneton

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$$

definiert man ein Kernmagneton

$$\begin{aligned} \mu_N &= \frac{e\hbar}{2m_p} = \frac{1.6 \cdot 10^{-19} \cdot 1.05 \cdot 10^{-34} \text{ J}}{2 \cdot 1.67 \cdot 10^{-27}} \frac{\text{J}}{\text{T}} \\ &= 5.03 \cdot 10^{-27} \frac{\text{J}}{\text{T}}, \end{aligned}$$

in dem die Protonenmasse die Elektronenmasse ersetzt hat. Da die Masse des Protons mehr als 1000 mal grösser ist als die des Elektrons, ist das gyromagnetische Verhältnis, welches im Wesentlichen durch das Verhältnis von Ladung und Masse gegeben ist, entsprechend kleiner.

Verschiedene Kerne besitzen unterschiedliche magnetische Momente, welche man allgemein als Vielfache des Kern-Magnetons angibt, wobei die Beträge sich um weniger als eine Größenordnung unterscheiden. Das Vorzeichen kann auch negativ sein, und es gibt keine einfache Theorie, welche die Werte vorhersagt. Das liegt daran, dass der Kernspin ein Resultat der komplizierten internen Struktur des Kerns ist, welcher aus Protonen, Neutronen und Wechselwirkungsteilchen besteht, welche alle sowohl Spin wie auch Bahndrehimpuls besitzen.

	Spindrehimpuls L_z	Magnetisches Dipolmoment
Elektron	$\frac{1}{2}\hbar$	$-1,001\,14\ \mu_B$
Proton	$\frac{1}{2}\hbar$	$+2,79\ \mu_K$
Neutron	$\frac{1}{2}\hbar$	$-1,91\ \mu_K$
Deuteron	$1\hbar$	$+0,86\ \mu_K$
α -Teilchen	0	0
${}^7_3\text{Li}$ -Kern	$\frac{3}{2}\hbar$	$+3,26\ \mu_K$
Ag	$\frac{1}{2}\hbar$	$1\ \mu_B$
Dy^{3+}	$\frac{15}{2}\hbar$	$9,9\ \mu_B$
O_2	$1\hbar$	$1\ \mu_B$

Abbildung 5.36: Magnetische Momente verschiedener Teilchen.

5.9.5 Hyperfein Kopplung

Der Kernspin koppelt an den Bahndrehimpuls des Elektrons. Dies führt zu einer weiteren Aufspaltung. Da der Kernspin ein schwächeres magnetisches Moment besitzt als der Elektronenspin, ist diese Kopplung auch schwächer und die Aufspaltung deshalb kleiner als die Spin-Bahn Wechselwirkung des Elektrons. Da jene Feinstruktur genannt wird, bezeichnet man die Spin-Kern Wechselwirkung auch als Hyperfeinkopplung.

Der Hamiltonoperator, welcher die Hyperfeinwechselwirkung beschreibt, hat die gleiche Form wie bei der Spin-Bahnkopplung:

$$\mathcal{H}_{hf} = A\vec{J} \cdot \vec{I}.$$

Hier steht \vec{J} für den elektronischen Gesamtdrehimpuls und \vec{I} für den Kernspin. A ist die Hyperfeinkopplungskonstante. Da der Spin des Wasserstoffkerns (des Protons) $s = \hbar/2$ beträgt, sind die möglichen Gesamtdrehimpulse

$$F = J \pm \frac{1}{2}.$$

Der Grundzustand des Wasserstoffatoms spaltet somit in zwei Zustände auf, mit den Gesamtdrehimpulsen

$$F = 0 \quad \text{und} \quad F = 1.$$

Der erste wird als Singulett bezeichnet, da er nur einen Unterzustand ($m_F = 0$) besitzt, der zweite als

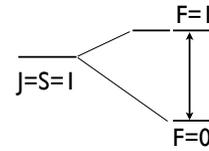


Abbildung 5.37: Hyperfein-Aufspaltung des Wasserstoff-Grundzustandes.

Triplet, da er im Magnetfeld in die drei Zustände mit $m_F = \{-1, 0, 1\}$ aufspaltet. Die Energiedifferenz zwischen diesen beiden Zuständen beträgt

$$\nu_{HF} = \frac{\mathcal{E}_t - \mathcal{E}_s}{h} = 1420.405751786 \text{ MHz.}$$

Der Effekt wurde zuerst von Fermi berechnet. Er erhielt den Wert

$$\nu_{HF,th} = \frac{8}{3} \alpha^2 \mathcal{E}_{Ry} g_p \frac{m_e}{m_p} \approx 1421 \text{ MHz.}$$

Hier stellt g_p das gyromagnetische Verhältnis des Protons dar.

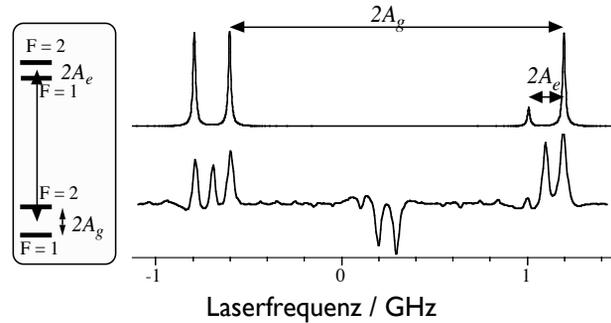


Abbildung 5.38: Hyperfein-Aufspaltung in 2 elektronischen Zuständen von ${}^{23}\text{Na}$.

Die Stärke der Hyperfein-Aufspaltung hängt sowohl vom elektronischen Zustand wie auch vom Kern ab. Als Beispiel zeigt Abb. 5.38 die Hyperfein-Aufspaltungen des $3s_{1/2}$ und des $3p_{1/2}$ Zustandes von ${}^{23}\text{Na}$. Der Kern hat einen Spin von $I = 3/2$, so dass die beiden $J = 1/2$ Zustände jeweils in ein $F=1$ und ein $F=2$ Multipllett aufspalten. Die Größe der Aufspaltung ist allgemein für s-Zustände größer, da die endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons am Kern den größten Beitrag zur Hyperfein-Wechselwirkung liefert.

Die experimentellen Spektren wurden hier optisch gemessen. Da sowohl der untere, wie auch der obere Zustand in jeweils zwei Zustände aufspalten, erhält man insgesamt vier Übergangsfrequenzen, welche durch die Hyperfein-Kopplungen aufgespalten sind. Die größere stammt vom Grundzustand, die kleinere vom angeregten ($p_{1/2}$) Zustand. Die hier verwendete dopplerrfreie Messtechnik führt dazu, dass zwischen zwei Übergängen jeweils eine weitere Linie erscheint.

5.9.6 Relativistische Korrekturen

Die bisherige Behandlung hat die Bewegung des Elektrons als nichtrelativistisch behandelt. Wenn wir relativistische Korrekturen berücksichtigen, erwarten wir Korrekturen in der Größenordnung des Verhältnisses v_e/c zwischen der Geschwindigkeit des Elektrons relativ zur Lichtgeschwindigkeit. Um eine Idee zu erhalten, wie wichtig diese sein könnten, schätzen wir zunächst mit Hilfe einer klassischen Rechnung die Geschwindigkeit des Elektrons ab. Bei einem Drehimpuls \hbar und einem Abstand a_0 beträgt die Geschwindigkeit

$$v_1 = \frac{\hbar}{ma_0}.$$

Einsetzen des Bohr'schen Radius (5.3) $a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2}$ ergibt

$$v_1 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar}.$$

Bezogen auf die Lichtgeschwindigkeit ist das

$$\alpha = \frac{v_1}{c} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c} \approx \frac{1}{137}.$$

Beim Wasserstoffatom ist der Effekt somit nicht sehr groß, bei schwereren Atomen kann er aber einen viel größeren Beitrag liefern.

Zur Berechnung der Korrekturen schreiben wir die kinetische Energie des Elektrons als

$$\mathcal{E}_k = \sqrt{m_e^2 c^4 + \vec{p}^2 c^2} - m_e c^2.$$

Die Terme niedrigster Ordnung sind

$$\mathcal{E}_k = \frac{\vec{p}^2}{2m_e} - \frac{1}{2m_e c^2} \left(\frac{\vec{p}^2}{2m_e} \right)^2 + \dots$$

Das Verhältnis des quadratischen Terms gegenüber dem linearen Term ist somit

$$\frac{\vec{p}^2}{2m_e^2 c^2} \approx \frac{v_e^2}{c^2} \ll 1$$

für den Wasserstoff, und damit relativ klein. Wie bereits erwähnt stellt die Feinstrukturkonstante α (siehe Gl. (5.10) unter anderem das Verhältnis zwischen Bahngeschwindigkeit des Elektrons im Grundzustand des Wasserstoffatoms und der Lichtgeschwindigkeit dar. Die Korrektur niedrigster Ordnung kann deshalb geschrieben werden als

$$\mathcal{E}_{nlj} = \mathcal{E}_{nl} \left[1 + \frac{\alpha^2}{n} \left(\frac{1}{j+1/2} - \frac{3}{4n} \right) \right].$$

Hier ist j der Gesamt-Drehimpuls des Elektrons, bestehend aus Bahn- und Spin-Drehimpuls. Der Korrekturterm ist immer positiv, d.h. die relativistischen Korrekturen erhöhen die Bindungsenergie. Der Betrag nimmt mit zunehmendem Drehimpuls j ab. Der Ausdruck in den runden Klammern beträgt für die niedrigsten Zustände

n	ℓ	j	()	$\frac{\Delta\mathcal{E}}{\alpha^2 \mathcal{E}_{Ry}}$
1	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$
2	0,1	$\frac{1}{2}$	$\frac{5}{8}$	$\frac{5}{64}$
2	1	$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{64}$

Die Korrekturterme nehmen mit zunehmender Quantenzahl m wie auch mit zunehmendem Drehimpuls j ab.

Ein weiterer relativistischer Term ist der Darwin Term. Dieser hat die Form

$$\mathcal{H}_D = \frac{\hbar^2}{8m^2 c^2} 4\pi \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \delta(\vec{r}),$$

d.h. er wirkt nur am Ort des Kerns. Er beeinflusst deshalb nur die s-Elektronen, welche als einzige eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Ort des Kerns haben. Er ist positiv, verschiebt also die Energie der s-Zustände nach oben.

5.9.7 Lamb-Verschiebung

Eine weitere Korrektur ist die Lamb-Verschiebung, welche auf die Wechselwirkung der Atome mit dem Vakuum des elektromagnetischen Feldes zurückzuführen ist. Sie hängt ab vom Bahndrehimpuls und hebt deshalb die Entartung zwischen Zuständen mit gleichem j und unterschiedlichem ℓ auf, also z.B. zwischen dem $s_{1/2}$ und dem $p_{1/2}$ Zustand.

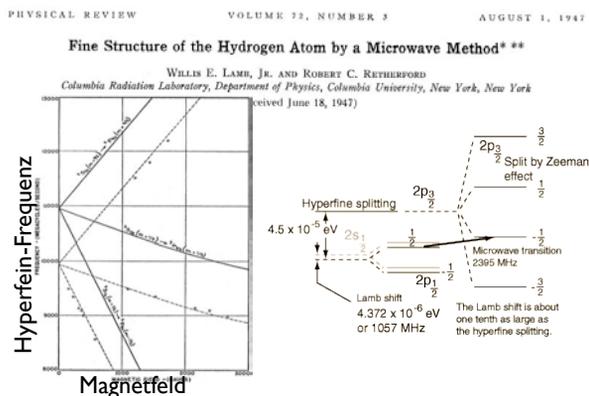


Abbildung 5.39: Messung der Lamb-Verschiebung.

Die Lamb-Verschiebung kann selber nicht gemessen werden, da Atome nicht ohne die Kopplung an das elektromagnetische Vakuum beobachtet werden können. Man kann aber Unterschiede in der Verschiebung zwischen unterschiedlichen Zuständen messen. Dies wurde erstmals 1947 von Lamb und Retherford gezeigt, welche die Aufspaltung zwischen dem $s_{1/2}$ und dem $p_{1/2}$ Zustand messen. Sie beträgt für diese beiden Zustände 1057.9 MHz. Erklärt wurde der Effekt im gleichen Jahr von Hans Bethe.