

Randy Harris: Moderne Physik (Pearson)

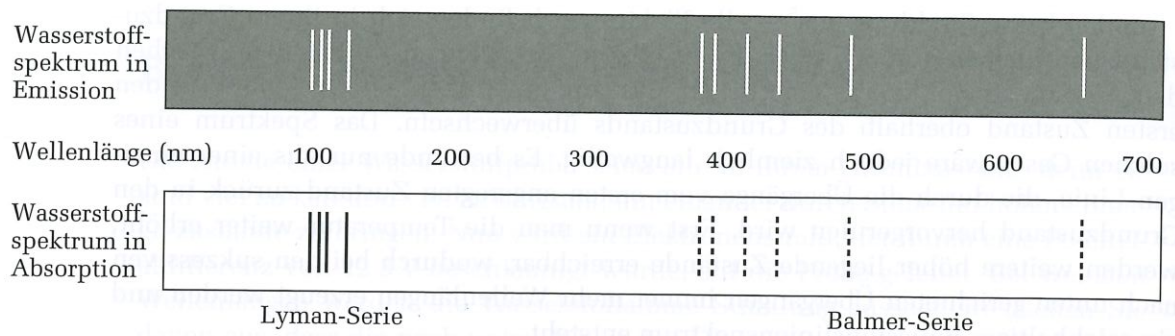


Abbildung 7.7: Das Emissionslinienspektrum des Wasserstoffs – die hellen Linien bei feststehenden Wellenlängen – und sein Absorptionsspektrum – Wellenlängen, die in einem Kontinuum fehlen

besitzt Absorptionslinien in ihrem Spektrum, weil das in ihrem Inneren erzeugte Licht die kühlere Atmosphäre durchquert. In ihr absorbieren Wasserstoff, Natrium, Magnesium, Eisen und andere gasförmige Elemente ihre charakteristischen Wellenlängen.

Betrachten wir nun, woher die quantisierten Energiezustände des Wasserstoffs stammen und welche anderen Quantisierungen dieses dreidimensionale Problem in petto hat.

7.4 Die Schrödinger-Gleichung einer Zentralkraft

Wie wir in Abschnitt 7.3 erfahren haben, beträgt die potenzielle Energie des Wasserstoffatoms

$$U(r) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} \quad (7.10)$$

Weil dies von r abhängt, also von $\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$, wäre das Lösen der Schrödinger-Gleichung in kartesischen Koordinaten ziemlich mühsam. Aufgrund der sphärischen Symmetrie des Problems sind sphärische Koordinaten natürlich die beste Wahl. Es lohnt sich, die Eigenschaften dieses Koordinatensystems kurz kennenzulernen.

In sphärischen Koordinaten wird, wie in ► Abbildung 7.8 dargestellt, der gesamte Raum durch die drei Koordinaten r , θ und φ beschrieben. Vom Ursprung bis zu einem beliebigen Ort im Raum erstreckt sich der Ortsvektor \mathbf{r} . Seine Länge ist die Koordinate r (die skalare Entfernung vom Ursprung, die keinesfalls mit dem Vektor \mathbf{r} verwechselt werden darf). Sie wird als **Radius** bezeichnet. Die Koordinate θ ist der Winkel zwischen dem Ortsvektor und der z -Achse und wird als **Polwinkel** bezeichnet (die z -Achse ist dann die „Polachse“). Die Koordinate φ ist der Winkel um die z -Achse, zwischen der x -Achse und der Projektion des Ortsvektors auf die xy -Ebene. Er wird als **Azimutwinkel** bezeichnet.⁶ Beschreiben sie den gesamten Raum? Bei festen Werten für Radius r und Polwinkel θ beschreibt eine Veränderung des Azimutwinkels φ um 2π einen Breitenkreis beim Winkel θ auf der sphärischen Oberfläche mit

⁶ Unglücklicherweise wird in manchen Büchern der Azimutwinkel in sphärischen Koordinaten mit demselben Symbol bezeichnet wie der zeitliche Anteil der Wellenfunktion (also $\phi(t)$). Die beiden dürfen natürlich nicht miteinander verwechselt werden.

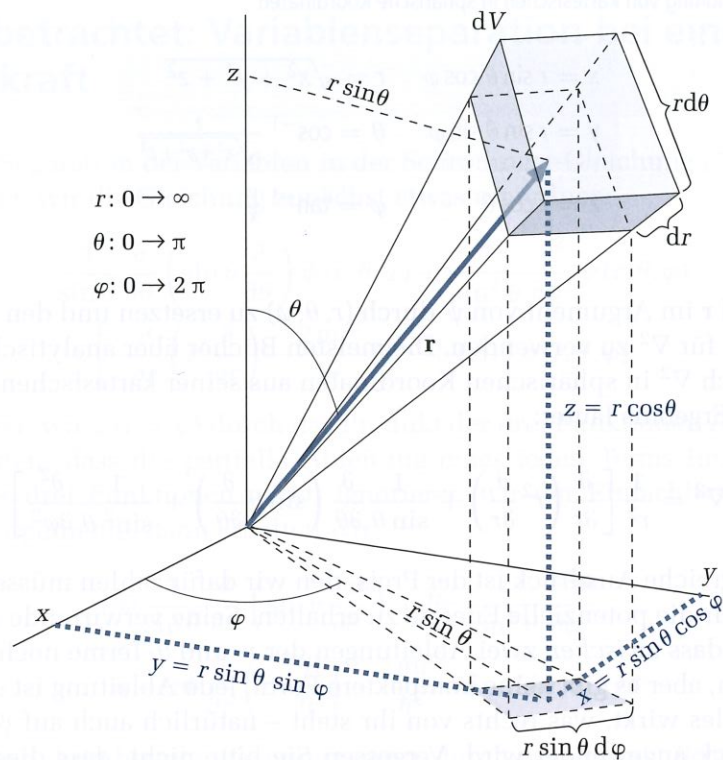


Abbildung 7.8: Sphärische Koordinaten

Radius r . Verändern wir den Polwinkel θ von 0 bis π (nicht 2π), werden alle Breiten zwischen dem Nordpol der Kugel und ihrem Südpol durchfahren. Verändern wir schließlich r von null bis unendlich, umfasst das alle konzentrischen Kugeln – und damit den gesamten Raum. Die Beziehungen zwischen (x, y, z) und (r, θ, φ) sind in Abbildung 7.8 farblich hervorgehoben und in Tabelle 7.2 zusammengefasst.

Zur Berechnung von Wahrscheinlichkeiten, beispielsweise im Normierungsintegral (7.2), benötigen wir einen Ausdruck für das infinitesimale Volumenelement dV in sphärischen Koordinaten. Dieses Element wird in Abbildung 7.8 farblich hervorgehoben. Eine seiner Seiten hat die Länge $r d\theta$ (aufgrund der Veränderung von θ ist das ein Bogen). Eine andere weist die Länge $r \sin \theta d\varphi$ auf (ein Bogen in der xy -Ebene in der Entfernung $r \sin \theta$, der durch Veränderung von φ entsteht). Die Dicke des Elements beträgt dr . Das Volumen ist das Produkt dieser Größen:

$$dV = r^2 \sin \theta \, dr \, d\theta \, d\varphi.$$

Beim Wasserstoffatom hängt die potenzielle Energie nur von r , der skalaren Entfernung vom Ursprung, ab und nicht von θ oder φ . Daher ist $U(\mathbf{r}) = U(r)$. Hängt allgemein die potenzielle Energie nur von r ab, wirkt die Kraft nur in radialer Richtung und wird als **Zentralkraft** bezeichnet. Im Rest des Buchs werden wir lediglich $U(r)$ anstelle der speziellen Form (7.10) für Wasserstoff verwenden. Unsere Ergebnisse sind daher für jede Zentralkraft gültig.

Die einzigen weiteren Änderungen, mit denen wir die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung (7.3) an eine Zentralkraft anpassen können, bestehen darin, das allge-

Tabelle 7.2: Umwandlung von kartesischen in sphärische Koordinaten

$$\begin{array}{ll} x = r \sin \theta \cos \varphi & r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \\ y = r \sin \theta \sin \varphi & \theta = \cos^{-1} \frac{z}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \\ z = r \cos \theta & \varphi = \tan^{-1} \frac{y}{x} \end{array}$$

meine Symbol r im Argument von ψ durch (r, θ, φ) zu ersetzen und den entsprechenden Ausdruck für ∇^2 zu verwenden. Die meisten Bücher über analytische Geometrie zeigen, wie sich ∇^2 in sphärischen Koordinaten aus seiner kartesischen Form herleiten lässt. Das Ergebnis lautet:

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right]$$

Dieser umfangreiche Ausdruck ist der Preis, den wir dafür zahlen müssen, einen einfachen Term für die potenzielle Energie zu erhalten. Seine verwirrende Besonderheit besteht darin, dass *zwischen* zwei Ableitungen der r - und θ -Terme noch weitere Faktoren auftreten, aber es gibt keine kompaktere Form. Jede Ableitung ist so formuliert, dass sie auf alles wirkt, was rechts von ihr steht – natürlich auch auf ψ , auf das der ganze Ausdruck angewendet wird. Vergessen Sie bitte nicht, dass dieser Ausdruck dasselbe macht wie die einfacheren partiellen zweiten Ableitungen in kartesischen Koordinaten. Fassen wir alle Terme zusammen, dann erhalten wir die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung einer Zentralkraft:

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \psi(r, \theta, \varphi) \\ + U(r) \psi(r, \theta, \varphi) = E \psi(r, \theta, \varphi). \end{aligned} \quad (7.15)$$

Um zu verstehen, was dieser Ausdruck besagt, zerlegen wir ihn in Einzelteile, die wir unabhängig voneinander untersuchen können. Wie beim dreidimensionalen unendlich tiefen Topf beginnen wir, indem wir die Wellenfunktion als Produkt dreier Funktionen voneinander unabhängiger Variablen formulieren:

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \Theta(\theta) \Phi(\varphi).$$

An dieser Stelle führen wir eine sehr hilfreiche Art der Notation ein: Die Variable wird klein geschrieben, während die entsprechende *Funktion* dieser Variable groß geschrieben wird. Setzen wir dieses Produkt in Gleichung (7.15) ein, erhalten wir für jede Variable eine unabhängige Differentialgleichung. Die mathematischen Schritte, die zu diesen Gleichungen führen, werden im Kasten „Näher betrachtet: Variablen-separation bei einer Zentralkraft“ skizziert. In den folgenden Abschnitten untersuchen wir, was uns diese Differentialgleichungen sagen.

Näher betrachtet: Variablenseparation bei einer Zentralkraft

Damit die Separation der Variablen in der Schrödinger-Gleichung (7.15) leichter fällt, müssen wir die Gleichung zunächst etwas umordnen:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \psi(r, \theta, \varphi) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \psi(r, \theta, \varphi) \\ &= \left[-\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{2mr^2}{\hbar^2} (E - U(r)) \right] \psi(r, \theta, \varphi) \end{aligned} \quad (7.16)$$

Nun ersetzen wir $\psi(r, \theta, \varphi)$ durch das Produkt der drei Funktionen $R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$ und beachten, dass die partielle Ableitung eines jeden Terms immer nur auf eine dieser drei Funktionen wirkt. Ignorieren wir der Einfachheit halber die Funktionsargumente, dann erhalten wir

$$\begin{aligned} & R\Phi \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right) + R\Theta \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varphi^2} \\ &= -\Theta\Phi \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) - \frac{2mr^2}{\hbar^2} (E - U(r)) R\Theta\Phi \end{aligned}$$

Der nächste Schritt besteht wie immer darin, durch das Produkt $R\Theta\Phi$ zu dividieren. Dadurch fallen zwei Funktionen in jedem Term mit einer Ableitung heraus, und zurück bleibt nur der Term, auf den die Ableitung wirkt. Daher ist

$$\frac{1}{\Theta} \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{1}{\Phi} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varphi^2} = -\frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) - \frac{2mr^2}{\hbar^2} (E - U(r)) \quad (7.17)$$

Alle von den Winkeln θ und φ abhängenden Terme stehen nun auf der linken und alle von r abhängigen auf der rechten Seite. Die übliche Argumentation ist auch hier möglich: Weil die Variablen voneinander unabhängige Werte annehmen können, müssen beide Seiten gleich einer Konstanten sein, für die wir das Symbol C wählen. Wir setzen nun die rechte Seite gleich C , schreiben R wieder mit seinem Argument und sortieren die Terme ein wenig um; dann erhalten wir die **Radialgleichung**:

$$-\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) R(r) - \frac{2mr^2}{\hbar^2} ER(r) + \frac{2mr^2}{\hbar^2} U(r)R(r) = CR(r). \quad (7.18)$$

Setzen wir die linke Seite von (7.17) gleich C , erhalten wir

$$\frac{1}{\Theta} \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{1}{\Phi} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varphi^2} = C. \quad (7.19)$$

Zur Separation von Θ und Φ multiplizieren wir beide Seiten von (7.19) mit $\sin^2 \theta$, verschieben dann den von φ abhängigen Term auf die rechte Seite und den Rest nach links; dann haben wir

$$\frac{1}{\Theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right) - C \sin^2 \theta = -\frac{1}{\Phi} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varphi^2}. \quad (7.20)$$

Beide Seiten müssen hier ebenfalls konstant sein, und wir wählen dafür das Symbol D . Setzen wir die linke Seite mit D gleich und ordnen wir die Terme um, kommen wir zur **Polargleichung**:

$$\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Theta(\theta)}{\partial \theta} \right) - C \sin^2 \theta \Theta(\theta) = D \Theta(\theta). \quad (7.21)$$

Setzen wir nun noch die rechte Seite von (7.20) gleich D , erhalten wir auch die **Azimutalgleichung**:

$$\frac{\partial^2 \Phi(\varphi)}{\partial \varphi^2} = -D \Phi(\varphi). \quad (7.22)$$

7.5 Winkelabhängigkeiten bei einer Zentralkraft

In diesem Abschnitt erhalten wir einige erstaunliche Schlussfolgerungen über die Winkelbewegung eines quantenmechanischen Teilchens, das sich um ein anderes bewegt. Wir dürfen dabei nicht vergessen, dass sie zwar für den Spezialfall des Wasserstoffatoms gelten, aber dennoch auch für alle Fälle Gültigkeit haben, in denen die Kraft rein radial wirkt. Wir betrachten nacheinander die winkelabhängigen Variablen.

7.5.1 Die Azimutalgleichung

Die Gleichung, welche die Azimutalbewegung beschreibt, lautet

$$\frac{\partial^2 \Phi(\varphi)}{\partial \varphi^2} = -D \Phi(\varphi) \quad (7.22)$$

Unter allen Differenzialgleichungen, die uns begegnen werden, kennen wir diese Differenzialgleichung bereits. (Die anderen sind uns vorerst noch fremd.) Die zweite Ableitung der Funktion ist proportional zur Funktion selbst. Soweit wir wissen, kann dies schlicht sinusförmige ($D > 0$) oder exponentielle ($D < 0$) Lösungen bedeuten. Die Letzteren sind aber aufgrund der besonderen Natur dieser räumlichen Koordinate ausgeschlossen. Wenn der Azimutwinkel um die z -Achse von einem beliebigen Wert aus um 2π zunimmt, *schließt sich* die Funktion $\Phi(\varphi)$ *in sich selbst*, und das muss stetig erfolgen. Aufgabe 35 zeigt, dass dies mit exponentiellen Lösungen nicht möglich ist. Aber diese Randbedingung schränkt, wie wir bald sehen werden, auch die sinusartigen Funktionen ein.

Es bleibt die Frage, ob die Lösung einem Sinus, einem Kosinus oder einer Mischung von beiden entspricht. Das hängt nämlich von der Anwendung ab. In der Chemie werden oft Sinus und Kosinus verwendet, da sie sich gut dazu eignen, die chemische Bindung zu beschreiben. Dort greift ein Atom in unterschiedlichen Richtungen nach dem nächsten. Die Funktion $\cos \varphi$ erreicht ihren größten Wert auf der x -Achse, wenn φ gleich null oder π ist, während $\sin \varphi$ auf der y -Achse den größten Wert erreicht (siehe Abbildung 7.8). In der Physik wählen wir üblicherweise eine Kombination zweier Lösungen, genauer gesagt eine komplexe Exponentialfunktion. (Sie dürfen nie vergessen, dass $e^{iz} = \cos z + i \sin z$ eine sinusförmige Funktion ist!) Wir diskutieren in Kürze die Gründe für diese Wahl, aber zunächst betrachten wir eine derartige Funktion. Beachten wir, dass – sofern $\Phi(\varphi)$ sinusförmig ist – D positiv sein muss.

Eine Lösung von Gleichung (7.22) lautet:

$$\Phi(\varphi) = e^{i\sqrt{D}\varphi} \quad (7.23)$$

In Aufgabe 36 wird gezeigt, dass \sqrt{D} , wenn diese Funktion sich stetig schließen soll, sobald sich φ um 2π ändert, eine *ganzzahlige* Größe sein muss. Die Stetigkeitsbedingung – die in der vorliegenden Situation eine Periodizitätsbedingung ist – liefert uns daher eine Quantenzahl, die mit der φ -Koordinate/Dimension verknüpft ist. Wir wählen m_ℓ als Symbol für diesen ganzzahligen Wert. Fügen wir noch einen Index hinzu, um eine erlaubte Funktion von einer anderen zu unterscheiden, erhalten wir

$$\Phi_{m_\ell}(\varphi) = e^{im_\ell\varphi} \quad m_\ell = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \quad (7.24)$$

Für jede auftretende Quantenzahl – und zwei weitere Dimensionen haben wir noch gar nicht berücksichtigt – gibt es eine quantisierte physikalische Größe. Die quantisierte Größe, die mit m_ℓ zusammenhängt, ist die z-Komponente des Elektronendrehimpulses L_z . Das wird Ihnen zunächst nicht einmal ansatzweise einleuchten.

Betrachten Sie jedoch ► Abbildung 7.9, die grob den Realteil von $e^{im_\ell\varphi}$ wiedergibt. Die gestrichelte Linie entspricht einer „ φ -Achse“. Für $m_\ell = 0$ ist $e^{i0\varphi}$ schlicht eins und befindet sich daher überall in derselben Entfernung „oberhalb“ der φ -Achse. Für $m_\ell = 1$ ist $e^{i1\varphi}$ gleich $\cos\varphi + i\sin\varphi$. Ihr Realteil durchquert einen ganzen Kreis und schwingt von positiv zu negativ und zurück, während φ sich zwischen 0 und 2π bewegt. Auf ähnliche Weise weist die Welle mit $m_\ell = 2$, $e^{i2\varphi} = \cos 2\varphi + i\sin 2\varphi$ zwei Schwingungen im Intervall 0 bis 2π auf. Im Allgemeinen umfasst der Kreisumfang eine ganzzahlige Anzahl von „Schwingungen“: $2\pi r = m_\ell \lambda$. Wenn wir unabhängig davon argumentieren, dass die „Welle um die φ -Achse“ wie üblich umgekehrt proportional mit einem Tangentialimpuls $m v_t$ verknüpft ist ($\lambda = h/p$), dann haben wir $\lambda = h/m v_t$, wobei m die Elektronenmasse darstellt. Kombinieren wir beides, erhalten wir $2\pi r = m_\ell h/m v_t$. Nach Umordnen der Terme wird daraus: $m_\ell \hbar = m v_t r$. Hierin ist $m v_t r$ schlicht der klassische Ausdruck des Drehimpulses ($\mathbf{r} \times \mathbf{p}$) für eine Kreisbahn. Die Bahnebene des Azimutwinkels ist die xy -Ebene und entsprechend ist die Richtung des Drehimpulsvektors die z -Richtung. Daher ist

$$L_z = m_\ell \hbar \quad m_\ell = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \quad (7.25)$$

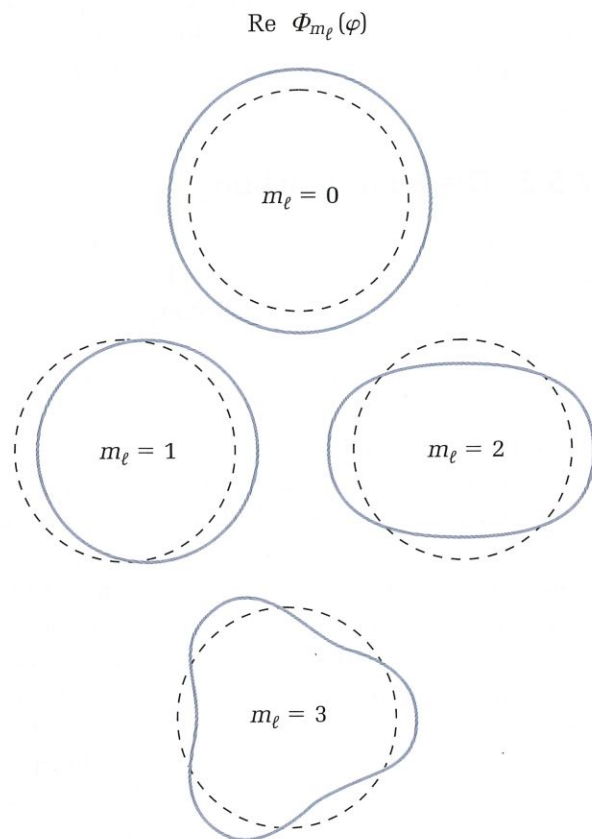


Abbildung 7.9: Stehende Wellen auf der „ φ -Achse“

Die obige Argumentation hat eine Reihe von Einschränkungen. Insbesondere scheint sie sowohl für Sinus- als auch für Kosinusfunktionen und sogar für komplexe Exponentialfunktionen zu gelten, aber nur letztere entsprechen einem wohldefinierten quantisierten L_z . Obwohl der Umstand, dass der *lineare* Impuls p für e^{ikx} wohldefiniert ist, nicht aber für $\sin kx$ oder $\cos kx$, diese Behauptung unterstützt, finden Sie die streng formulierte Rechtfertigung in Aufgabe 40. (Sie basiert auf dem Konzept aus Abschnitt 5.11, demzufolge allein die komplexe Exponentialfunktion eine Eigenfunktion des L_z -Operators ist.) Dass L_z für Sinus und Kosinus *nicht* wohldefiniert ist, ist der Hauptgrund, warum sich die Physik auf komplexe Exponentialfunktionen konzentriert. Ein anderer Grund besteht darin, dass, während Sinus und Kosinus entlang der x - und y -Achse „abstehen“, die komplexe Exponentialfunktion eine Wahrscheinlichkeitsdichte ($e^{-im_\ell\varphi} \cdot e^{+im_\ell\varphi}$) liefert, die von φ unabhängig ist. Wie wir das von einem *isolierten* Atom erwarten, ist sie in allen Richtungen dieselbe.

Wir diskutieren die Konsequenzen der Quantisierung von L_z , nachdem wir den Polarwinkel θ behandelt haben. Im Moment genügt es, wenn wir uns der Ähnlichkeiten zu unserem eindimensionalen Fall aus Kapitel 5 bewusst sind. Dort hatten wir eine Quantenzahl n , die den Wert der physikalischen Größe Energie festlegte. Für jedes n gab es eine zugehörige Funktion. Nun lautet unsere Quantenzahl m_ℓ und sie legt den Wert der physikalischen Größe L_z fest. Für jedes m_ℓ gibt es eine zugehörige Funktion $\Phi_{m_\ell}(\varphi)$.

7.5.2 Die Polargleichung

Gleichung (7.21), welche die Polarbewegung festlegt, hängt von D ab. Wir haben gerade erfahren, dass \sqrt{D} ganzzahlig sein muss mit dem Wert m_ℓ . Mit dieser Ersetzung erhalten wir die **Polargleichung**

$$\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Theta(\theta)}{\partial \theta} \right) - C \sin^2 \theta \Theta(\theta) = m_\ell^2 \Theta(\theta) \quad (7.26)$$

Diese Differenzialgleichung bedeutet eine viel größere Herausforderung als die anderen, die wir bereits kennengelernt haben. Wir befassen uns nicht mit der analytischen Lösung (die Sie in jedem besseren Lehrbuch über Quantenmechanik finden können). Aber die entscheidende Schlussfolgerung, die wir aus unseren eindimensionalen Untersuchungen bereits kennen sollten, lautet: Es gibt zwar für alle Werte von C und m_ℓ mathematische Lösungen der Form $\Theta(\theta)$, doch sie verletzen im Allgemeinen die physikalischen Anforderungen, da sie an den Grenzwerten $\theta = 0$, $\theta = \pi$ (oder an beiden) divergieren, außer für bestimmte Werte von C und m_ℓ .⁷ Es zeigt sich, dass $C = 0$ und $m_\ell = 0$ physikalisch akzeptable Lösungen liefern. Auch die Werte mit $C = -2$ und $m_\ell = -1, 0$ oder $+1$ führen auf richtige Werte, ebenso $C = -6$ und $m_\ell = -2, -1, 0, +1$ oder $+2$. Glücklicherweise gibt es einen allgemeinen Ausdruck zur Beschreibung der erlaubten Werte:

$$C = -\ell(\ell + 1) \quad \ell = 0, 1, 2, \dots \quad m_\ell = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \ell \quad (7.27)$$

Übersehen Sie bitte nicht den wesentlichen Punkt: Durch die physikalischen Randbedingungen haben wir eine Bedingung für stehende Wellen in unserer zweiten Dimension θ . Außerdem trat zu unserer ersten Quantenzahl m_ℓ eine zweite hinzu: ℓ . Die

⁷ In der Computerübung 91 finden Sie einen äußerst instruktiven numerischen Weg, um diese Behauptung zu bestätigen. Sie basiert auf der Näherungsmethode für Computer in Abschnitt 5.10.

Funktionen, die Gleichung (7.26) erfüllen, hängen von beiden Quantenzahlen ab und werden durch zwei Indizes voneinander unterschieden: $\Theta_{\ell, m_\ell}(\theta)$ sowie $\Phi_{m_\ell}(\varphi)$. Sie werden allgemein als *zugeordnete Legendre-Funktionen* bezeichnet. Einige von ihnen sind in Tabelle 7.3 auf S. 369 tabelliert. Weil wir oft das Produkt aus $\Theta_{\ell, m_\ell}(\theta)$ und $\Phi_{m_\ell}(\varphi)$ benötigen, werden sie üblicherweise gemeinsam tabelliert und sind unter der Bezeichnung **Kugelflächenfunktionen** bekannt. Wir diskutieren in Kürze, wie diese winkelabhängigen stehenden Wellen tatsächlich aussehen.

Wir wenden uns nun der neuen quantisierten physikalischen Eigenschaft zu. So wie die Quantenzahl m_ℓ die z-Komponente des Drehimpulses L_z festlegt, legt die Quantenzahl ℓ den Betrag des Drehimpulses $|L|$ fest. Unglücklicherweise gibt es keinen schönen und einfachen Weg, um diese Aussage analog zu Abbildung 7.9 zu bestätigen. Aufgabe 41 diskutiert einen einfacheren Zugang, aber der korrekte Weg basiert darauf, dass die beeindruckend aussehenden Ableitungen aus Gleichung (7.19) proportional zum quantenmechanischen Operator des *Quadrats* des Drehimpulses sind. (Dies wird in Anhang G gezeigt.) Aufgabe 42 zeigt anhand dieses Ergebnisses, dass Gleichung (7.19) in Form von

$$\hat{L}^2 \Theta \Phi = -C \hbar^2 \Theta \Phi$$

geschrieben werden kann. Aus Gleichung (7.27) erfahren wir, dass $C = -\ell(\ell + 1)$, daher ist

$$\hat{L}^2 \Theta \Phi = \ell(\ell + 1) \hbar^2 \Theta \Phi.$$

Unser Fazit lautet, dass L^2 nur die Werte $\ell(\ell + 1) \hbar^2$ annehmen kann. (Im Sprachgebrauch von Abschnitt 5.11 ist das Produkt $\Theta \Phi$ eine Eigenfunktion des Operators \hat{L}^2 und legt nahe, dass L^2 die wohldefinierten Werte $\ell(\ell + 1) \hbar^2$ annehmen kann.) Weil das Quadrat eines Vektors das Quadrat seines Betrags ist, bedeutet dies gleichzeitig, dass der Betrag L folgender Bedingung genügt:

$$|L| = \sqrt{\ell(\ell + 1)} \hbar \quad \ell = 0, 1, 2, \dots \quad (7.28)$$

Aufgrund ihrer Verknüpfung mit dem Bahndrehimpuls wird die Quantenzahl ℓ als **Nebenquantenzahl** (seltener als **Drehimpulsquantenzahl**) bezeichnet, während aus Gründen, die wir in Kapitel 8 diskutieren werden, m_ℓ als **Magnetquantenzahl** bezeichnet wird.

Schwierig wird der Fall $\ell = 0$. Wie kann ein Teilchen sich auf einer Umlaufbahn befinden, ohne Bahndrehimpuls zu besitzen? Üblicherweise besteht die Bewegung eines umlaufenden „Teilchens“ aus einer Kombination von Umlauf- und Radialbewegung. Beim Fall $\ell = 0$ gibt es keine mittlere Umlaufbewegung, aber es bleibt die Radialbewegung übrig. Wir können uns das Elektron grob so vorstellen, als ob es durch den Ursprung vor und zurück pendelt, ähnlich wie ein Ball durch einen Tunnel fallen würde, der durch den Erdmittelpunkt verläuft. Allerdings dürfen wir darüber die grundlegenden Prinzipien der Quantenmechanik nicht aus den Augen verlieren. Das Elektron ist kein Teilchen, das sich auf einer vorgegebenen Umlaufbahn bewegt, sondern vielmehr eine diffuse stehende Welle in drei Dimensionen.

Nach der Betrachtung der beiden Winkeldimensionen der Schrödinger-Gleichung haben wir zwei Quantenzahlen ℓ und m_ℓ , die mit zwei quantisierten physikalischen Größen $|L|$ und L_z verknüpft sind. Wie bereits erwähnt, gilt alles, was wir hier kennengelernt haben, für jede Zentralkraft, solange wir nicht die spezifische potenzielle Energie des Wasserstoffatoms verwenden. Untersuchen wir diese Aussagen zum quantisierten Drehimpuls etwas näher.

7.5.3 Die Quantisierung von L

Als erstes sollten wir eine Beziehung zwischen $|L|$ und L_z erwarten – und die haben wir auch. Gleichung (7.25) liefert uns die erlaubten Werte von L_z , nämlich beliebige ganzzahlige Werte, multipliziert mit \hbar ; die Beziehung beruht ausschließlich auf dem azimuthalen Teil der Schrödinger-Gleichung. Der polare Teil führte auf Gleichung (7.27), welche die Werte von m_ℓ , entsprechend denjenigen für ℓ , einschränkt. Daher wird Gleichung (7.25) durch die folgende **Quantisierungsbedingung** für L_z präzisiert:

$$L_z = m_\ell \hbar \quad m_\ell = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \ell. \quad (7.29)$$

Können wir diese Abhängigkeit irgendwie sinnvoll deuten? Da die Komponente eines Vektors niemals größer als sein Betrag sein kann, kann auch L_z niemals größer als $|L|$ sein. Gleichungen (7.28) und (7.29) stimmen überein, denn sie besagen, dass der Maximalwert von L_z den Wert $\ell\hbar$ hat, was definitiv kleiner ist als $\sqrt{\ell(\ell+1)}\hbar$.

Warum aber nicht „gleich“? Was ist an der z -Richtung so besonders? Die überraschende Antwort auf beide Fragen lautet, dass wir unmöglich gleichzeitig alle Drehimpulskomponenten kennen können. Die Quantisierung von $|L|$ und einer Komponente von \mathbf{L} erhalten wir ganz natürlich aus der Schrödinger-Gleichung einer Zentralkraft. Der rein willkürlichen Konvention folgend, bezeichnen wir sie als z -Komponente. Das ist aber auch schon alles, was wir erwarten dürfen, denn jede Kenntnis weiterer Komponenten würde bedeuten, dass wir gleichzeitig mehrere Orte und Impulse kennen würden, was dem Unbestimmtheitsprinzip widersprechen würde. Damit \mathbf{L} mit Sicherheit in Richtung einer bestimmten Achse weist, müsste die Wellenfunktion auf die Ebene beschränkt sein, die senkrecht zu dieser Achse steht. Bezeichnen wir dies als xy -Ebene, dann müssen sowohl z als auch p_z null sein, mit einer Unbestimmtheit von null. Das ist unmöglich! (Im Wesentlichen besagt dies, dass sich die Wellenfunktion bis zu einem gewissen Grad in allen Dimensionen erstreckt, die ihr möglich sind.) Werden jedoch nur der Betrag und eine Komponente festgehalten, kann \mathbf{L} in einer beliebigen von unendlich vielen Richtungen liegen, wenn auch nicht in allen Richtungen, was in ► Abbildung 7.10 skizziert wird. Dass die maximale z -Komponente *immer* kleiner als der Betrag von \mathbf{L} sein muss, garantiert in Übereinstimmung mit dem Unbestimmtheitsprinzip, dass \mathbf{L} niemals in die z -Richtung zeigen kann.

► Abbildung 7.11 zeigt die Möglichkeiten für $\ell = 1$ und $\ell = 2$. Pfeile stehen für Drehimpulsvektoren, die Kugelradien sind daher $\sqrt{\ell(\ell+1)}\hbar$. Im Fall von $\ell = 2$ haben beispielsweise alle Pfeile die Länge $\sqrt{6}\hbar$. Gemäß Gleichung (7.29) gibt es fünf erlaubte Werte für m_ℓ ($-2, -1, 0, +1, +2$) und fünf dazugehörige Werte

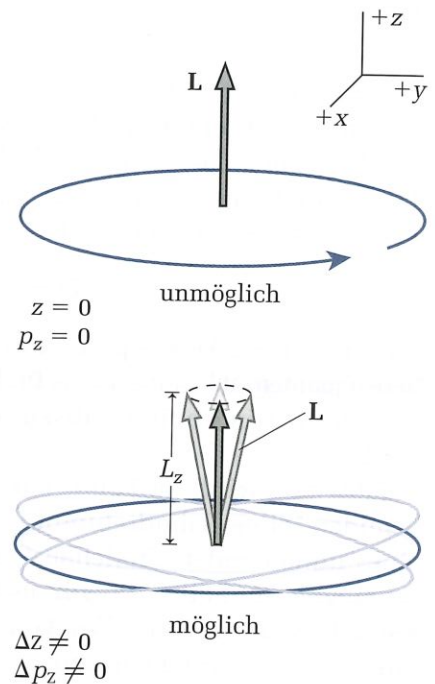


Abbildung 7.10: Bewegung in der Ebene verletzt das Unbestimmtheitsprinzip

von L_z . Mit nur einer festgehaltenen Komponente kann L in eine unendliche Zahl von Richtungen zeigen.

Es ist nicht nur *theoretisch* unmöglich, alle Komponenten des Drehimpulses gleichzeitig zu kennen, es ist auch *praktisch* unmöglich: Man kann kein Experiment entwickeln, das sie alle bestimmen könnte. Eine experimentelle Anordnung wie diejenige, die wir in Kapitel 8 diskutieren, zwingt dem Ganzen unvermeidlich eine Richtungsabhängigkeit entlang einer Achse auf. Diese Achse wird die „besondere“ Achse, und die Quantisierung erfolgt in ihrer Richtung. Sie weist natürlich die Besonderheiten der Achse auf, die wir beschlossen haben als z -Achse zu bezeichnen. Ohne irgendeine von außen aufgezwungene z -Achse hat es in der Tat wenig Sinn, von einer räumlichen Orientierung zu sprechen.

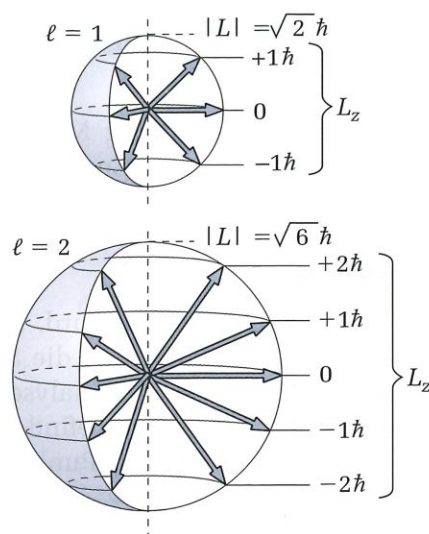


Abbildung 7.11: Drehimpulsquantisierung für $\ell = 1$ und $\ell = 2$

Beispiel 7.3 Drehimpulsvektor

Welches ist der kleinstmögliche Winkel, den der Drehimpulsvektor in den Fällen (a) $\ell = 3$ und (b) $\ell = 1$ mit der z -Achse einschließen kann?

Lösung

- (a) Für $\ell = 3$ beträgt der Drehimpuls $\sqrt{12}\hbar$, und es gibt sieben mögliche z -Komponenten. Der Drehimpuls steht beinahe parallel zur z -Achse, wenn die z -Komponente so groß wie möglich ist: $3\hbar$. Der Winkel zwischen einem Vektor und seiner z -Komponente ist der Polwinkel in sphärischen Koordinaten.

$$\cos \theta = \frac{L_z}{|L|} = \frac{3\hbar}{\sqrt{12}\hbar}$$

$$\Rightarrow \theta = \cos^{-1} \frac{3}{\sqrt{12}} = 30^\circ$$

- (b) Für $\ell = 1$ ist $|L| = \sqrt{2}\hbar$, und die größte z -Komponente ist $1\hbar$. Daher ist

$$\cos \theta = \frac{L_z}{|L|} = \frac{1\hbar}{\sqrt{2}\hbar}$$

$$\Rightarrow \theta = \cos^{-1} \frac{1}{\sqrt{2}} = 45^\circ$$

► Abbildung 7.12 zeigt für beide Fälle Betrag und z -Komponente.

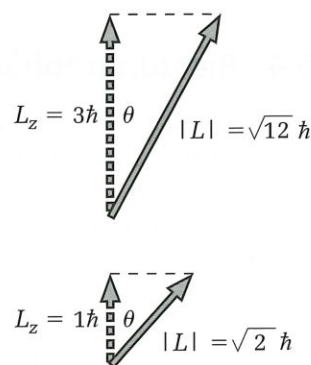


Abbildung 7.12: Die kleinstmöglichen Winkel zwischen L und der z -Achse für $\ell = 3$ und $\ell = 1$

Beispiel 7.4 Nebenquantenzahl

Ein Satellit mit 200 kg Masse umkreist die Erde mit einem Bahnradius von 42 300 km und einer Geschwindigkeit von $3,07 \text{ km/s}$. Welche Nebenquantenzahl könnte er besitzen?

Lösung

Das Beispiel scheint absurd. Die klassische Physik reicht für so große Objekte völlig aus. Allerdings *ist* die Schwerkraft eine Zentralkraft, daher können wir die Ergebnisse unsere Analyse anwenden und erwarten, große Quantenzahlen zu erhalten – denn wir befinden uns im klassischen Grenzfall.

Der Drehimpuls einer Punktmasse auf einer kreisförmigen Umlaufbahn beträgt mvr .

$$L = (200 \text{ kg}) (3,07 \cdot 10^3 \text{ m/s}) (4,23 \cdot 10^7 \text{ m}) = 2,60 \cdot 10^{13} \text{ kg} \cdot \text{m}^2/\text{s}$$

Daher ist

$$L = \sqrt{\ell(\ell+1)} \hbar \Rightarrow \frac{2,60 \cdot 10^{13} \text{ kg} \cdot \text{m}^2/\text{s}}{1,055 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}} = \sqrt{\ell(\ell+1)}$$

$$2,46 \cdot 10^{47} = \sqrt{\ell(\ell+1)} \cong \ell$$

Die Nebenquantenzahl ist definitiv eine sehr große Zahl und rechtfertigt, dass wir $\ell+1$ durch ℓ ersetzt haben. Der Satellit befindet sich daher, quantenmechanisch gesprochen, auf einem sehr hohen Drehimpulsniveau. Eine Änderung von ℓ wäre eine vernachlässigbare relative Änderung des Drehimpulses, dessen Werte daher kontinuierlich erscheinen. Gemäß Gleichung (7.29) kann L_z jeden Wert zwischen $-\hbar\ell$ bis $+\hbar\ell$ annehmen und würde daher ebenfalls kontinuierlich erscheinen. Weil tatsächlich $\ell \cong \sqrt{\ell(\ell+1)}$ ist, reicht diese Spanne von $-|L|$ bis $+|L|$, was der klassischen Erwartung entspricht.

7.5.4 Richtungsabhängige Wahrscheinlichkeiten

Weil wir bislang die radialen Aspekte noch nicht betrachtet haben, können wir auch noch nicht bestimmen, wo sich das Elektron des Wasserstoffs im Raum befindet. Wir können allerdings die winkelabhängigen Aufenthaltsorte eines Teilchens diskutieren, das einer Zentralkraft unterliegt. Wie immer resultiert die Wahrscheinlichkeit aus dem Quadrat der komplexen Wellenfunktion. Bekanntermaßen ist das komplexe Quadrat von $\Phi(\varphi)$ eins, was auf eine Wahrscheinlichkeit führt, die vom Azimutwinkel unabhängig ist. $\Theta(\theta)$ ist reell, daher beträgt die Wahrscheinlichkeitsdichte $\Theta_{\ell, m_\ell}^2(\theta)$. Sollte sie aber nicht von *beiden* Winkeln unabhängig sein? Das Problem ist sphärisch symmetrisch. Sollten wir das Teilchen daher nicht mit gleicher Wahrscheinlichkeit in einer beliebigen Richtung antreffen? Solange kein Experiment die Richtung von L_z festlegt, nimmt es mit gleicher Wahrscheinlichkeit irgendeinen seiner erlaubten Werte an. Addieren wir die Wahrscheinlichkeiten $\Theta_{\ell, m_\ell}^2(\theta)$ für alle m_ℓ von $-\ell$ bis $+\ell$, ist das Ergebnis tatsächlich unabhängig von θ (siehe Aufgabe 50).

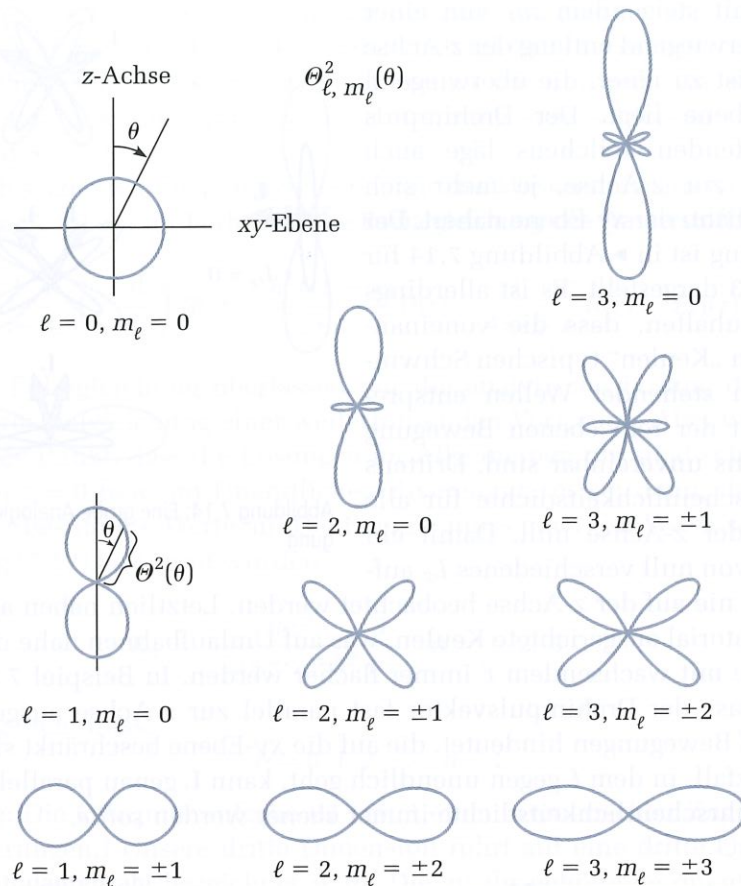


Abbildung 7.13: Winkelabhängige Wahrscheinlichkeitsdichten für eine Zentralkraft

Haben wir – salopp gesprochen – keine Ahnung von m_ℓ , ist die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen zu finden, sphärisch symmetrisch. Allerdings gibt es in den meisten interessanten Situationen – von chemischen Reaktionen bis zur Anwendung elektromagnetischer Felder – irgendeine Art äußeren Einflusses, der die verschiedenen Zustände voneinander unterscheidbar macht; daher müssen wir wissen, wie sie sich überhaupt unterscheiden können.

► Abbildung 7.13 zeigt Θ_{ℓ, m_ℓ}^2 gemäß Tabelle 7.3, aufgetragen über dem Polwinkel für alle Fälle bis $\ell = 3$. Es gibt einige bemerkenswerte Eigenschaften: Zunächst ist für den Fall $\ell = 0$ die Wahrscheinlichkeit in jeder Richtung gleich groß, im Gegensatz zu einem Teilchen ohne Drehimpuls, das genau auf einer Linie durch den Ursprung hin- und herschwingen würde. Zweitens verändert sich in allen Fällen mit $\ell \neq 0$ die Wahrscheinlich-

Tabelle 7.3: Winkelabhängige Lösungen: Die Kugelflächenfunktionen

ℓ, m_ℓ	$\Theta_{\ell, m_\ell}(\theta) \Phi_{m_\ell}(\varphi)$
0, 0	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}}$
1, 0	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$
1, ± 1	$\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\varphi}$
2, 0	$\sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1)$
2, ± 1	$\sqrt{\frac{15}{8\pi}} \cos \theta \sin \theta e^{\pm i\varphi}$
2, ± 2	$\sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\varphi}$
3, 0	$\sqrt{\frac{7}{16\pi}} (5 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta)$
3, ± 1	$\sqrt{\frac{21}{64\pi}} (5 \cos^2 \theta - 1) \sin \theta e^{\pm i\varphi}$
3, ± 2	$\sqrt{\frac{105}{32\pi}} \cos \theta \sin^2 \theta e^{\pm 2i\varphi}$
3, ± 3	$\sqrt{\frac{35}{64\pi}} \sin^3 \theta e^{\pm 3i\varphi}$

keitsdichte mit steigendem m_ℓ von einer Form, die überwiegend entlang der z -Achse ausgerichtet ist zu einer, die überwiegend in der xy -Ebene liegt. Der Drehimpuls eines umlaufenden Teilchens läge auch eher parallel zur z -Achse, je mehr sich seine Umlaufbahn der xy -Ebene nähert. Der Zusammenhang ist in ► Abbildung 7.14 für den Fall $\ell = 3$ dargestellt. Es ist allerdings wichtig festzuhalten, dass die voneinander getrennten „Keulen“ typischen Schwingungsbäuchen stehender Wellen entsprechen und mit der rein ebenen Bewegung eines Teilchens unvereinbar sind. Drittens ist die Wahrscheinlichkeitsdichte für alle $m_\ell \neq 0$ auf der z -Achse null. Damit ein Teilchen ein von null verschiedenes L_z aufweist, darf es nie auf der z -Achse beobachtet werden. Letztlich haben alle Fälle mit $m_\ell = \pm\ell$ äquatorial ausgerichtete Keulen, was auf Umlaufbahnen nahe der xy -Ebene hindeutet, die mit wachsendem ℓ immer flacher werden. In Beispiel 7.3 haben wir festgestellt, dass der Drehimpulsvektor fast parallel zur z -Achse ausgerichtet sein kann, was auf Bewegungen hindeutet, die auf die xy -Ebene beschränkt sind. Im klassischen Grenzfall, in dem ℓ gegen unendlich geht, kann \mathbf{L} genau parallel zu z liegen, sodass die Wahrscheinlichkeitsdichte immer ebener werden *sollte*.

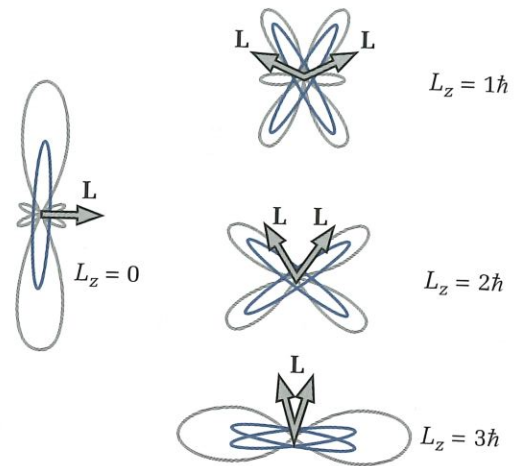


Abbildung 7.14: Eine grobe Analogie zur Bahnbewegung

7.6 Das Wasserstoffatom

Nachdem wir uns mit den Winkelanteilen der Wellenfunktion befasst haben, vervollständigen wir unsere Untersuchung der Schrödinger-Gleichung des Wasserstoffs mit dem Radialteil. Die Radialgleichung (7.18) hängt von der Konstanten C ab, von der wir mittlerweile wissen, dass sie gleich $-\ell(\ell + 1)$ ist. Setzen wir dies ein und ordnen wir die Terme um, erhalten wir die erhellende Form

$$\underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) R(r)}_{E_{\text{kin,rad}}} + \underbrace{\frac{\hbar^2 \ell(\ell + 1)}{2mr^2} R(r)}_{+ E_{\text{kin,rot}}} + \underbrace{U(r)R(r)}_{+ E_{\text{pot}}} = ER(r) \quad (7.30)$$

Aus der klassischen Mechanik wissen wir, dass die kinetische Energie der Rotation $E_{\text{kin,rot}}$ als $L^2/2I$ geschrieben werden kann und dass das Trägheitsmoment I eines punktförmigen Teilchens mr^2 ist. Gleichung (7.28) sagt uns, dass $\hbar^2 \ell(\ell + 1) = L^2$, daher entspricht der zweite Term von Gleichung (7.30) der kinetischen Energie der Rotation. Der dritte Term ist natürlich das Potenzial E_{pot} . Damit bleibt für den ersten Term nur noch die radiale kinetische Energie $E_{\text{kin,rad}}$ in Richtung auf den Kern und von ihm weg übrig. Das ist auch der Fall. Obwohl wir die langatmigen Details weglassen, können wir doch zeigen, dass der erste Term $\frac{1}{2} m \left(\frac{dr}{dt} \right)^2$ entspricht. Insgesamt ähnelt Gleichung (7.30) der Schrödinger-Gleichung in einer Dimension. Der führende Term mit der kinetischen Energie ist etwas komplizierter, und hinzugekommen ist natürlich noch der Term der Rotationsenergie. Letzterer ist allerdings lediglich eine skalare Funktion von r , und seine Auswirkungen auf die Wellenfunktion entsprechen

daher denen eines zusätzlichen Terms der potenziellen Energie. ($E_{\text{kin,rot}} + E_{\text{pot}}$ wird bisweilen als einziges „effektives Potenzial“ betrachtet.) Insbesondere divergiert der Term der Rotationsenergie bei $r = 0$ immer, wenn ℓ von null verschieden ist; dadurch sind alle Wellenfunktionen mit $\ell \neq 0$ am Ursprung ausgeschlossen (siehe ► Abbildung 7.15 auf S. 375).

Schließlich setzen wir die potenzielle Energie des Wasserstoffs aus Gleichung (7.10) in Gleichung (7.30) ein und erhalten die **Radialgleichung des Wasserstoffs**:

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) R(r) + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2mr^2} R(r) - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} R(r) = ER(r) \quad (7.31)$$

Wie bei der Polargleichung überlassen wir die analytische Lösung dieser komplizierten Differenzialgleichung einer weiterführenden Vorlesung. Aber wie dort ist der entscheidende Punkt, dass die Lösungen im Allgemeinen physikalisch inakzeptabel sind und bei $r = 0$ bzw. im Unendlichen divergieren, es sei denn, die Konstanten nehmen ganz bestimmte Werte an. Die Energie muss einer der Werte sein, die zuvor in Gleichung (7.12) bestimmt wurden:

$$E_n = -\frac{me^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2} \frac{1}{n^2} \quad n = 1, 2, 3, \dots,$$

wobei für ℓ gelten muss:

$$\ell = 0, 1, 2, \dots, n-1 \quad (7.32)$$

(Anmerkung: Die Computeraufgabe 92 bietet einen numerischen Zugang zu diesen Schlussfolgerungen.) Unsere dritte Dimension führt auf eine dritte Quantenzahl n , die als **Hauptquantenzahl** bezeichnet wird. Die zu ihr gehörende quantisierte Eigenschaft ist die Energie.

Aus Abschnitt 7.5 wissen wir, dass die Lösung des Polarteils der Schrödinger-Gleichung aufgrund des Azimutalanteils eine Einschränkung für die Quantenzahl bewirkt – m_ℓ kann nicht größer als ℓ werden. Wir haben das als sinnvoll erkannt, weil L_z nicht größer als L werden kann. Etwas Ähnliches ist hier eingetreten. Obwohl ℓ nach Gleichung (7.27) eigentlich jede nichtnegative ganze Zahl annehmen kann, besagt nun Gleichung (7.32), dass ℓ nicht größer als $n-1$ sein kann. Es gibt auch wieder einen physikalischen Grund dafür. Die Quantenzahl n bestimmt die *gesamte* Energie, und ℓ ist mit der Rotationsenergie verknüpft. Daher ist es nur vernünftig, wenn ℓ durch den Wert von n eingeschränkt wird (siehe Aufgabe 65). Berücksichtigen wir diese Einschränkung, dann müssen wir Gleichung (7.28) durch die folgende **Quantisierungsbedingung** für $|L|$ präzisieren:

$$|L| = \sqrt{\ell(\ell+1)} \hbar \quad \ell = 0, 1, 2, \dots, n-1. \quad (7.33)$$

Für jedes n und ℓ hat Gleichung (7.31) die Lösung $R_{n,\ell}(r)$, die als *zugeordnete Laguerre-Funktion* bezeichnet wird. In Tabelle 7.4 sind einige dieser Funktionen in Abhängigkeit vom **Bohr'schen Radius**

$$a_0 \equiv \frac{(4\pi\epsilon_0)\hbar^2}{me^2} = 0,0529 \text{ nm} \quad (7.34)$$

aufgelistet. Diese Kombination der Konstanten taucht in der Atomphysik immer wieder auf, daher ist ihre Definition äußerst nützlich. Darüber hinaus ist der Bohr'sche Radius, wie wir bald sehen werden, ein gutes Maß für atomare Ausdehnungen.

Unsere Untersuchung der Schrödinger-Gleichung des Wasserstoffs ist nun abgeschlossen. Wir haben drei Quantenzahlen und drei quantisierte Eigenschaften gefunden. In den Tabellen 7.3 und 7.4 befinden sich die entsprechenden Funktionen. Wenden wir uns nun zwei ebenso wichtigen Themen zu – Entartung und Normierung.

Tabelle 7.4: Radiale Lösungen von (7.31)

n, ℓ	$R_{n,\ell}(r)$
1, 0	$\frac{1}{(1a_0)^{3/2}} 2e^{-r/a_0}$
2, 0	$\frac{1}{(2a_0)^{3/2}} 2 \left(1 - \frac{r}{2a_0}\right) e^{-r/2a_0}$
2, 1	$\frac{1}{(2a_0)^{3/2}} \frac{r}{\sqrt{3}a_0} e^{-r/2a_0}$
3, 0	$\frac{1}{(3a_0)^{3/2}} \left(2 - \frac{4r}{3a_0} + \frac{4r^2}{27a_0^2}\right) e^{-r/3a_0}$
3, 1	$\frac{1}{(3a_0)^{3/2}} \frac{4\sqrt{2}r}{9a_0} \left(1 - \frac{r}{6a_0}\right) e^{-r/3a_0}$
3, 2	$\frac{1}{(3a_0)^{3/2}} \frac{2\sqrt{2}r^2}{27\sqrt{5}a_0^2} e^{-r/3a_0}$

7.6.1 Entartung

Das Wasserstoffatom ist kugelsymmetrisch, folglich ist der Grad der Entartung hoch. Aus Gleichung (7.12) wissen wir, dass die Energie eines Elektrons, das ein Proton umkreist, nur von n abhängt. Gleichung (7.33) besagt jedoch, dass für jedes n Zustände mit unterschiedlichem Drehimpuls $|L|$ existieren – also unterschiedlichem ℓ . Aus Gleichung (7.29) können wir außerdem ablesen, dass für jedes ℓ unterschiedliche L_z existieren – also unterschiedliche m_ℓ . Weil jedes Tupel (n, ℓ, m_ℓ) zu einer eindeutigen Wellenfunktion $R_{n,\ell} \Theta_{\ell,m_\ell} \Phi_{m_\ell}$ gehört, sind alle Energiezustände mit Ausnahme des Grundzustands entartet. Tatsächlich wächst die Zahl von Zuständen mit gleicher Energie, wie wir in Aufgabe 46 noch zeigen werden, mit n^2 an. Tabelle 7.5 macht deutlich, wie schnell die Zahl der Zustände mit n anwächst.

Eigentlich ist der Wasserstoff eine große Ausnahme. Aufgrund seiner sphärischen Symmetrie erwarten wir gar nicht, dass E von m_ℓ abhängt. Die räumliche Ausrichtung – eine *Komponente* des Drehimpulses – sollte keine Rolle spielen. Aber was ist mit ℓ ? Das finden wir in Gleichung (7.31). Sollten die erlaubten Energieniveaus nicht von ℓ abhängen? Die Tatsache, dass sie nicht von ℓ abhängen, wird als **zufällige Entartung** bezeichnet. Im Allgemeinen *hängen* die erlaubten Energien in Gleichung (7.30), dem Radialteil der Schrödinger-Gleichung *vor* dem Einfügen des wasserstoffspezifischen Potentials $U(r)$, von ℓ ab. Es liegt nur am Spezialfall der einfachen $1/r$ -Abhängigkeit der potenziellen Energie des Wasserstoffs, dass dies hier zufällig nicht der Fall ist. Jegliche Abweichung der potenziellen Energie von dieser ein-

Tabelle 7.5: Die Entartung wächst mit n

Quantenzahl	Zustände														
	1			2			3								
n	1			2			3								
ℓ	0	0	0	1			0	1			2				
m_ℓ	0	0	0	-1	0	+1	0	-1	0	+1	-2	-1	0	+1	+2
Anzahl der Zustände mit gleicher Energie	1			4			9								

fachen Form führt zu quantenmechanischen Energiezuständen, die von ℓ abhängen. Insbesondere bewirken mehrere das Atom umkreisende Elektronen eine Veränderung der potenziellen Energie, die zu einer Aufhebung der zufälligen Entartung führt. Die Entartung und die Abhängigkeit der Energie von ℓ sind für die Chemie von grundlegender Bedeutung und werden in Kapitel 8 weiter diskutiert.

7.6.2 Normierung

Die **Wahrscheinlichkeitsdichte** ist das komplexe Quadrat der Wellenfunktion. Der zeitliche Anteil der Wellenfunktion fällt auf die übliche Weise heraus. Wie wir in Abschnitt 7.5 gesehen haben, fällt zudem der azimutale Anteil heraus, während der Polarteil reell ist. Fügen wir nun den ebenfalls reellen Radialanteil hinzu, erhalten wir

$$|\Psi(r, \theta, \varphi, t)|^2 = R^2(r) \Theta^2(\theta) \quad (7.35)$$

Wie im eindimensionalen Fall muss die Gesamtwahrscheinlichkeit, das Elektron irgendwo im Raum anzutreffen, gleich eins sein. Benutzen wir das Volumenelement in sphärischen Koordinaten aus Abschnitt 7.4, dann wird die Normierungsbedingung (7.2)

$$\int_{r=0}^{r=\infty} \int_{\theta=0}^{\theta=\pi} \int_{\varphi=0}^{\varphi=2\pi} R^2(r) \Theta^2(\theta) r^2 \sin \theta \, dr \, d\theta \, d\varphi = 1$$

bzw.

$$\int_{r=0}^{r=\infty} R^2(r) r^2 \, dr \int_{\theta=0}^{\theta=\pi} \int_{\varphi=0}^{\varphi=2\pi} \Theta^2(\theta) \sin \theta \, d\theta \, d\varphi = 1.$$

Wir könnten zwar eine einzige Normierungskonstante für die gesamte Wellenfunktion angeben, es wird sich aber noch als vorteilhaft erweisen, die gesamte Konstante als Produkt zweier Konstanten zu schreiben. Die eine steht bei den Winkelanteilen, die andere beim Radialanteil. Wir wählen die Konstanten so, dass jedes Integral unabhängig vom anderen 1 ergibt.

$$\int_0^{\infty} R^2(r) r^2 \, dr = 1 \quad (7.36)$$

$$\int_0^{\pi} \Theta^2(\theta) 2\pi \sin \theta \, d\theta = 1 \quad (7.37)$$

Beachten Sie, dass wir die einfache Integration über φ bereits durchgeführt haben. Die Funktionen in den Tabellen 7.3 und 7.4 berücksichtigen bereits die Bedingungen (7.36) und (7.37).