Daniel, Physik IV





Prof. Dr. H. Daniel Physik-Department, E 18 Fakultät für Physik Technische Universität München James-Franck-Straße 85748 Garching

Das Buch enthält 203 Abbildungen und 31 Tabellen

Die Deutsche Bibliothek – CIP-Einheitsaufnahme

Daniel, Herbert: Physik / H. Daniel. Berlin ; New York : de Gruyter 4. Atome – Festkörper – Kerne – Teilchen. – 1998 ISBN 3-11-014631-2 brosch. ISBN 3-11-016221-0 Gb.

© Copyright 1998 by Walter de Gruyter GmbH & Co., D-10785 Berlin.

Der Verlag hat für die Wiedergabe aller in diesem Buch enthaltenen Informationen (Programme, Verfahren, Mengen, Dosierungen, Applikationen etc.) mit Autoren und Herausgebern große Mühe darauf verwandt, diese Angaben genau entsprechend dem Wissensstand bei Fertigstellung des Werkes abzudrucken. Trotz sorgfältiger Manuskriptherstellung und Korrektur des Satzes können Fehler nicht ganz ausgeschlossen werden. Autoren bzw. Herausgeber und Verlag übernehmen infolgedessen keine Verantwortung und keine daraus folgende oder sonstige Haftung, die auf irgendeine Art aus der Benutzung der in dem Werk enthaltenen Informationen oder Teilen davon entsteht.

Satz, Druck und buchbinderische Verarbeitung: Druckhaus Thomas Müntzer GmbH, Bad Langensalza – Reproduktion der Abbildungen: druckpunkt, Berlin – Umschlagentwurf: Hansbernd Lindemann, Berlin Printed in Germany

Dieses Werk einschließlich aller seiner Teile ist urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung außerhalb der engen Grenzen des Urheberrechtsgesetzes ist ohne Zustimmung des Verlages unzulässig und strafbar. Das gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen und die Einspeicherung und Verarbeitung in elektronischen Systemen.

Vorwort

Mit der Fertigstellung dieses vierten Bandes der "Physik" hat eine 16jährige Tätigkeit ihren einstweiligen Abschluß gefunden. Diese relativ lange Bearbeitungszeit eines Werkes, dessen Kern und Gerüst in meinen Vorlesungsmanuskripten ja schon vorhanden gewesen war, erklärt sich, glaube ich, nicht durch besondere Trägheit meinerseits, sondern hat eine Reihe anderer Ursachen: Einerseits mußte (und sollte auch von meiner Seite aus) der normale Forschungs-, Vorlesungs- und Verwaltungsbetrieb weiterlaufen – bei einer Lehr- und Schreibtätigkeit ohne gleichzeitige Forschung "verkümmert die Seele" –, andererseits mußten die Manuskripte der einzelnen Bände vor Ablieferung an den Verlag auf neuesten Stand gebracht werden, und schließlich habe ich auf Wunsch einer inzwischen installierten neuen Verlagsleitung das ursprünglich auf zwei Bände angelegte Werk auf vier Bände umgearbeitet. Nachdem ich die damit verbundene Belastung "verdaut" habe, bin ich jetzt mit der neuen Einteilung – für jedes Semester des Grundstudiums ein Band, wobei der hier vorliegende letzte über das Grundstudium hinausgeht – sehr zufrieden.

Über die Vorstellungen, die ich als Autor vom Werk hatte und habe, ist im ersten Band schon alles gesagt. Wiederholen möchte ich hier die Intention, Fachwissen eingebettet in ein gewisses "kulturelles" Umfeld zu vermitteln, "Kultur" hier im Sinne der sogenannten Kulturwissenschaften gemeint; wiederholen möchte ich aber auch den Anspruch, Naturwissenschaften und Technik als Teil unserer gesamten Kultur, und einen sehr wesentlichen dazu, anerkannt zu sehen.

Bei der Abfassung der Physik I bis Physik IV habe ich bevorzugt die gesetzlichen Einheiten, wie sie im "Gesetz über Einheiten im Meßwesen" festgelegt sind, und insbesondere die Einheiten des Internationalen Einheitensystems (SI-Einheiten) verwendet; auch bin ich größtenteils den Empfehlungen der IUPAP (International Union of Pure and Applied Physics) in Bezeichnung und Ausdruck, soweit die deutsche Sprache betroffen ist ihres deutschen Zweigs, gefolgt. Ganz habe ich mich dazu nicht durchringen können. Ich habe z. B. nicht eingesehen, warum aufgrund von Subkommissionsempfehlungen die allgemeine Gaskonstante plötzlich universelle Gaskonstante genannt und das deutsche Wort Wismut nun in Bismut umgemünzt werden soll, nur weil es im Englischen (häufig) "universal gas constant" und (immer) "bismuth" heißt ("bismuth" übrigens vom veralterten deutschen Wort "bismut"). Wenn wir Physiker uns des Deutschen bedienen, sollte es genaues und verständliches *Deutsch* sein; das kann uns, sofern wir die englische Sprache bevorzugen, nicht davon abhalten, Anglisten in der Meisterung des gesprochenen und geschriebenen wissenschaftlichen Englisch zu übertreffen.

Die Gewichtung der einzelnen Gebiete, die in diesem Band behandelt werden, bedarf vielleicht einer gewissen Erläuterung. Schon aus der Anzahl der Seiten, die dem Gebiet "Festkörperphysik" eingeräumt worden sind, ist ersichtlich, daß dieses Gebiet hier unterrepräsentiert ist. Ich bitte, das nicht als Abwertung aufzufassen. Ich meine vielmehr, daß die Festkörperphysik das für die Anwendung bei weitem wichtigste Gebiet ist und damit auch dasjenige Gebiet, in dem die meisten Hochschulabgänger, sofern sie in der Physik bleiben, ihr Tätigkeitsfeld finden werden. Deshalb ist eine gründliche Ausbildung in der Festkörperphysik so wichtig, und deshalb sollte, vor allem im Hauptstudium, viel Festkörperphysik gelehrt, gelernt und getrieben werden. Dagegen glaube ich nicht, daß für diesen Kreis der zukünftigen Industriephysiker die Kernphysik und ebenso die Teilchenphysik große Bedeutung haben wird. Deshalb mag das hier im vierten Band Gebrachte für bescheidenere Ansprüche hinreichen.

Auch für diesen vierten Band schulde ich einer Reihe von Damen und Herren großen Dank. Das gilt, wie früher, für meine Frau Dipl.-Ing. Gisela Daniel, Prof. Dr. F. Heckelt, Herrn P. Stoeckel, Frau Jutta Winzer, Dr. E. Hechtl und Herrn J. Kressierer, aber ebenso für Ing. H. Hagn und Frau Karin Frank. Verlagsseitig danke ich Dr. R. Weber, mit dem die Grundkonzeption abgesprochen wurde, Frau Ingrid Ullrich und Dipl.-Phys. Dorle Streubel. Nicht vergessen möchte ich meine Münchener Studenten, die ihren Teil dazu beitrugen, daß es auch für mich anregende Vorlesungen waren.

Zum Schluß eine technische Bemerkung: Römische Ziffern vor der Nummer von Gleichungen, Abschnitten usw. weisen auf den Band hin, in dem das Betreffende steht; Angaben ohne römische Ziffern beziehen sich auf den vorliegenden Band.

Garching, im Juli 1998

H. Daniel

Inhaltsübersicht der Bände I-IV

Band I

- 1 Einführung
- 1.1 Physikalische Naturbeschreibung
- 1.2 Die Welt, in der wir leben
- 1.3 Wechselwirkungen, Symmetrieprinzipien und Erhaltungssätze
- 2 Kinematik
- 2.1 Bahn und Bahnbeschreibung
- 2.2 Geschwindigkeit
- 2.3 Beschleunigung
- 3 Kraft, Arbeit und Potential
- 3.1 Die Newtonschen Axiome
- 3.2 Träge und schwere Masse
- 3.3 Energie
- 4 Impuls und Drehimpuls
- 4.1 Impuls
- 4.2 Drehmoment, Drehimpuls und Rotationsenergie bei einem Massenpunkt
- 4.3 Drehmoment, Drehimpuls und Rotationsenergie bei einem System
- 4.4 Eindeutigkeit von Messung und Vorhersage
- 5 Bewegte Bezugssysteme
- 5.1 Unbeschleunigte Systeme
- 5.2 Beschleunigte Systeme
- 6 Mechanik nichtstarrer Materie
- 6.1 Elastische und nichtelastische Verformungen fester Materie
- 6.2 Reibung
- 6.3 Ruhende Flüssigkeiten und Gase
- 6.4 Intermolekulare Kräfte in Flüssigkeiten
- 6.5 Bewegte Flüssigkeiten und Gase
- 6.6 Viskose Flüssigkeiten
- 7 Mechanische Schwingungen und Wellen
- 7.1 Mechanische Schwingungen
- 7.2 Grundlagen der Wellenlehre
- 7.3 Stehende Wellen und Eigenschwingungen

VIII Inhaltsübersicht

- 7.4 Wellenarten und Wellenausbreitung
- 7.5 Interferenz und Huyghenssches Prinzip
- 7.6 Spezielles über Schall und Ultraschall und über Schallwellen in der Geophysik
- 8 Wärmelehre
- 8.1 Temperatur, Wärme und ideales Gas
- 8.2 Thermische Zustandsänderungen idealer Gase
- 8.3 Barometrische Höhenformel
- 8.4 Mehrphasige Systeme und reale Gase
- 8.5 Die drei Hauptsätze

Band II

- 1 Elektrostatik
- 1.1 Elektrische Ladung
- 1.2 Coulombsches Gesetz und elektrisches Feld
- 1.3 Gaußscher Satz
- 1.4 Kapazität
- 1.5 Leiter im elektrischen Feld
- 1.6 Energie des elektrischen Feldes
- 1.7 Isolatoren im elektrischen Feld
- 2 Elektrischer Strom und Magnetismus
- 2.1 Strom als Ladungstransport
- 2.2 Elektrochemie
- 2.3 Austrittsarbeit und resultierende Spannung
- 2.4 Grundtatsachen des Magnetismus
- 2.5 Magnetische Kräfte und Felder bei stromführenden Leitern
- 2.6 Induktion
- 2.7 Materie im Magnetfeld
- 2.8 Ferrimagnetismus und Antiferromagnetismus
- 2.9 Magnetfeld mit Materie
- 2.10 Supraleitung
- 2.11 Analyse von Netzwerken
- 2.12 Wechselstrom und elektrische Schwingungen
- 2.13 Verstärkung von Wechselspannungen und Wechselströmen
- 3 Maxwellsche Gleichungen und elektromagnetische Wellen
- 3.1 Maxwellsche Gleichungen
- 3.2 Elektromagnetische Wellen
- 3.3 Telegraphengleichung
- 3.4 Dämpfung elektromagnetischer Wellen in Leitern
- 3.5 Poynting-Vektor und Energie- und Impulsfluß
- 3.6 Hertzscher Dipol und Bremsstrahlung
- 3.7 Streuung elektromagnetischer Strahlung an Atomen
- 3.8 Ableitung einfacher wichtiger Gesetze aus den Maxwellschen Gleichungen

- 4 Relativistische Physik
- 4.1 Nichtrelativistische Erwartungen und Michelson-Versuch
- 4.2 Unmittelbare Folgerungen aus dem Michelson-Versuch
- 4.3 Eigenzeit, Masse und Energie
- 4.4 Die Relativitätstheorien und ihre experimentelle Überprüfung
- 4.5 Lorentz-Transformationen des elektromagnetischen Feldes und Lorentz-Kraft
- 4.6 Relativistische Mechanik in elektromagnetischen Feldern
- 4.7 Beschleuniger und Speicherringe
- 4.8 Relativistische Effekte bei elektromagnetischen Wellen

Band III

- 1 Geometrische Optik
- 1.1 Wellennatur des Lichts und geometrische Optik
- 1.2 Einige Grundtatsachen der Lichtausbreitung
- 1.3 Fermatsches Prinzip
- 1.4 Brechende und spiegelnde Kugelflächen
- 1.5 Abbildungsfehler und Abbildungsbegrenzung
- 1.6 Zonenlinsen, Zylinderlinsen und Zylinderspiegel
- 1.7 Abbildende optische Instrumente
- 1.8 Visuelle optische Instrumente
- 2 Wellenoptik
- 2.1 Intensität und Kohärenz
- 2.2 Interferometer
- 2.3 Beugung von Licht
- 2.4 Beugung von Röntgenstrahlen
- 2.5 Auflösung
- 2.6 Holographie
- 2.7 Polarisation und Doppelbrechung
- 2.8 Erzeugung und Nachweis polarisierten Lichts
- 2.9 Brechzahl und Dispersion
- 2.10 Photometrie und Kolorimetrie
- 3 Thermodynamik
- 3.1 Gas in statistischer Beschreibung
- 3.2 Mehrstoffsysteme
- 3.3 Direkte Konsequenzen der drei Hauptsätze
- 3.4 Maschinen und Apparaturen zur Umwandlung von Arbeit und Wärme
- 3.5 Entropie und Wahrscheinlichkeit
- 3.6 Transportphänomene
- 4 Einführung in die Quantenphysik
- 4.1 Quantencharakter elektromagnetischer Strahlung
- 4.2 Wellencharakter von Materie
- 4.3 Grundzüge der Quantenmechanik

Band IV

- 1 Atome
- 1.1 Einfache gebundene Zustände
- 1.2 Bahndrehimpuls, Spin und magnetisches Moment
- 1.3 Mehrteilchensysteme
- 1.4 Wechselwirkung zwischen Atomen und elektromagnetischen Feldern
- 2 Zusammengesetzte Moleküle und chemische Bindung
- 2.1 Zweiatomige Moleküle
- 2.2 Mehratomige Moleküle
- 3 Festkörperphysik
- 3.1 Aufbau des Festkörpers
- 3.2 Gitterschwingungen
- 3.3 Bandstruktur
- 3.4 Modellmäßige Betrachtung der Supraleitung
- 4 Kernphysik
- 4.1 Aufbau der Atomkerne
- 4.2 Radioaktivität
- 4.3 Streuung von Teilchen- und Quantenstrahlung an Atomkernen
- 4.4 Kernkräfte und Kernmodelle
- 4.5 Kernreaktionen
- 4.6 Durchgang ionisierender Strahlung durch Materie
- 5 Teilchenphysik
- 5.1 Teilchenzerfall infolge schwacher Wechselwirkung
- 5.2 Starke Wechselwirkung: Innere Parität des π-Mesons, Hyperkerne und Teilchenresonanzen
- 5.3 Quarks und Quarkstruktur von Teilchen
- 6 Altersbestimmungen und Kosmologie
- 6.1 Altersbestimmungen
- 6.2 Kosmologie

Inhalt

1 Atome

1.1	Einfache gebundene Zustände	3
1.1.1	Einfache Potentiale	3
1.1.2	Atome (Übersicht)	6
1.1.3	Schrödinger-Gleichung in Kugelkoordinaten	11
1.1.4	Reduzierte Masse	16
1.1.5	Energieterme des Wasserstoffatoms	18
1.1.6	Lösung der Radialgleichung	21
1.1.7	Verhalten am Kernort	24
1.2	Bahndrehimpuls, Spin und magnetisches Moment	26
1.2.1	Bahndrehimpuls und magnetisches Moment aus dem Bahndrehimpuls	26
1.2.2	Larmor-Präzession	29
1.2.3	Stern-Gerlach-Versuch und Spin	31
1.2.4	Spin und Spin-Bahn-Kopplung	32
1.2.5	Gesamtdrehimpuls eines Teilchens	34
1.2.6	Meßbarkeit von Impuls und Drehimpuls	36
1.2.7	Gesamtmoment eines Teilchens.	37
1.2.8	Feinstruktur eines Einelektronenatoms	39
1.2.9	Hyperfeinstruktur eines Einelektronenspektrums	41
1.2.10	Quantenelektrodynamische Effekte	44
1.2.11	Wasserstoffähnliche Atome und exotische Atome	47
1.3	Mehrteilchensysteme	48
1.3.1	Unterscheidbarkeit von Teilchen	48
1.3.2	Spin und Symmetrie	50
1.3.3	Spin und Statistik	51
1.3.4	Elektronenschalen	52
1.3.5	Empirisches über die chemischen Elemente	54
1.3.6	Drehimpulskopplung in Mehrelektronenatomen	59
1.3.7	Freielektronengas	64
1.3.8	Das Thomas-Fermi-Atom	66
1.4	Wechselwirkung zwischen Atomen und elektromagnetischen Feldern	70
1.4.1	Atome im Strahlungsfeld	70
1.4.2	Spontane Emission	73
1.4.3	Multipolstrahlung und Auswahlregeln	74
1.4.4	Röntgen-Strahlung	79
1.4.5	Atomare Röntgen-Übergänge	84

XII	Inhalt	
1.4.6 1.4.7	Auger-Übergänge Zusammenfassung der Wechselwirkung zwischen Atomen und	91 02
1.4.8 1.4.9 1.4.10	Quantenstrantung Stark-Effekt Zeeman-Effekt Laser	93 96 97 103
2	Zusammengesetzte Moleküle und chemische Bindung	
2.1 2.1.1 2.1.2 2.1.3 2.1.4 2.1.5	Zweiatomige Moleküle Die Bindung des Wasserstoffmoleküls Die Bindung des Kochsalzmoleküls Die Termschemata zweiatomiger Moleküle Harmonischer Oszillator Wechselwirkung zwischen zweiatomigen Molekülen und	111 111 117 117 120
2.1.5	elektromagnetischen Feldern.	124
2.2 2.2.1 2.2.2 2.2.3 2.2.4 2.2.5 2.2.6	Mehratomige Moleküle. Allgemeines. Molekülorbitale. Das Wassermolekül. Andere mehratomige Moleküle Inversionsschwingungen. Maser.	126 126 127 127 128 130 133
3	Festkörperphysik	
3.1 3.1.1 3.1.2 3.1.3 3.1.4	Aufbau des Festkörpers Übersicht über Kristalle Formale Beschreibung von Kristallen Beugung und Gitterstruktur Bindung des Festkörpers	137 137 141 145 149
3.2 3.2.1 3.2.2 3.2.3 3.2.4 3.2.5	Gitterschwingungen Einfache Gitterschwingungen Gitterschwingungsmoden Quantisierung der Gitterschwingungen Phononenspektren Molare Wärmekapazität des Gitters	150 150 150 155 156 158
3.3 3.3.1 3.3.2 3.3.3 3.3.4 3.3.5	BandstrukturFast freie ElektronenWellengleichung im periodischen PotentialVerhalten im ZonengrenzgebietEffektive MasseTrägerkonzentration und Fermi-Niveau	161 161 162 163 166 167

3.3.6	Dotierung	171
3.3.7	Die pn-Grenzschicht	175
3.3.8	Qualitative Behandlung von Dioden und Transistoren	178
3.3.9	Quantitative Behandlung von Dioden	181
3.4	Modellmäßige Betrachtung der Supraleitung	185
3.4.1	Supraleitung und Ordnung	185
3.4.2	Londonsche Eindringtiefe	186
3.4.3	Cooper-Paare	187

4 Kernphysik

4.1	Aufbau der Atomkerne	191
4.1.1	Eigenschaften von Kernen im Grundzustand	191
4.1.2	Elementare Eigenschaften angeregter Kerne	201
4.2	Radioaktivität	202
4.2.1	Allgemeines über Radioaktivität	202
4.2.2	Gesetze des radioaktiven Zerfalls	208
4.2.3	α-Zerfall	214
4.2.4	Vereinfachte Theorie des β-Zerfalls	215
4.2.5	Die Kopplungskonstanten des β -Zerfalls	222
4.2.6	Paritätsverletzung beim β-Zerfall	228
4.2.7	Verbotener β-Zerfall.	234
4.2.8	Doppelter β -Zerfall	236
4.2.9	Elektromagnetische Übergänge	238
4.2.10	Winkelverteilungen und Winkelkorrelationen unter Beteiligungen	
	elektromagnetischer Übergänge	247
4.3	Streuung von Teilchen- und Quantenstrahlung an Atomkernen	252
4.3.1	Rutherford-Streuung als kernphysikalischer Prozeß	252
4.3.2	Quantenmechanische Behandlung der Rutherford-Streuung und	
	Bornsche Näherung	254
4.3.3	Übersicht über die elastische Streuung an Kernen	258
4.3.4	Unelastische Streuung an Kernen	262
	6	
4.4	Kernkräfte und Kernmodelle	263
4.4.1	Kernkräfte	263
4.4.2	Das Deuteron	267
4.4.3	Nukleon- und Isospinkonzept	267
4.4.4	Das Einteilchen-Schalenmodell	270
4.4.5	Schalenmodell und Kerndeformation	273
		-
4.5	Kernreaktionen	274
4.5.1	Übersicht über die Kernreaktionen	274

XIV	Inhalt	
4.5.2	Schwellenverhalten von Kernreaktionen	277
4.5.3	Kernspaltung	279
4.5.4	Kernfusion.	284
4.6	Durchgang ionisierender Strahlung durch Materie	289
4.6.1	Ionisierende Strahlung	289
4.6.2	Schnelle geladene Teilchen in Materie	290
4.6.3	Langsame geladene Teilchen in Materie	294
4.6.4	Integrale Ausdrücke für Abbremsung und Streuung geladener Teilchen	
	in Materie	294
4.6.5	Biologische Strahlenwirkung und Strahlenschutz	297

5 Teilchenphysik

5.1 5.1.1 5.1.2 5.1.3 5.1.4 5.1.5 5.1.6	Teilchenzerfall infolge schwacher Wechselwirkung. β -Zerfall des Myons und Myoneneinfang β -Zerfall des freien π -Mesons Die K-Mesonen und ihre Zerfallsarten. CP-Verletzung beim K ⁰ -Zerfall Neutrinoexperimente. Die intermediären Bosonen	305 305 307 309 311 313 318
5.2	Starke Wechselwirkung: Innere Parität des π -Mesons, Hyperkerne und Teilchenresonanzen	320
5.2.1	Innere Parität des π -Mesons	320
5.2.2	Hyperkerne	321
5.2.3	Resonanzen	323
5.3	Quarks und Quarkstruktur von Teilchen	324
5.3.1	Partonen	324
5.5.2	Quarks	525
6	Altersbestimmungen und Kosmologie	
6.1 6.1.1 6.1.2 6.1.3 6.1.4	Altersbestimmungen Allgemeines über Altersbestimmungen Die ¹⁴ C-Methode Die K-Ar-Methode Weitere Methoden zur Altersbestimmung	329 329 329 331 332

6.2	Kosmologie	333
6.2.1	Entstehung der leichten Elemente	333
6.2.2	Entstehung der schweren Elemente	336

Anhang

A 1 zu Kapitel 1	. 339
A 2 zu Kapitel 2	. 342
Quellennachweis für Abbildungen	. 345
Häufig benutzte Symbole	. 349
Häufig gebrauchte Formeln	. 351
Konstanten der Atom-, Kern- und Teilchenphysik und der Festkörperphysik	. 355
Wichtige Symbole und Einheiten	. 357
Verzeichnis der Tabellen	. 359
Register	. 361



Uranatom, Modell.

1 Atome

1.1 Einfache gebundene Zustände

1.1.1 Einfache Potentiale

Nachdem wir uns in Kap. III, 4 das Gerüst für eine Quantenmechanik geschaffen haben, mit der wir bei bescheidenen Ansprüchen die uns umgebende "Natur" auch mikroskopisch zu beschreiben in der Lage sein sollten, wollen wir uns im weiteren Verlauf dieses Buches vornehmlich mit dem Aufbau der Materie beschäftigen. Es erscheint logisch, dabei vom "Elementaren" zum "Zusammengesetzten" voranzuschreiten, also von den Elementarteilchen bis zum Universum. Dieser Logik wollen wir nicht folgen, da uns nur unnötige Verständnisschwierigkeiten entstünden. Wir werden vielmehr mit dem begrifflich Einfachsten beginnen, den Atomen, und dann zu ihrer Kombination, den Molekülen, übergehen. Wenn wir hier von "Atomen" sprechen, so meinen wir im wesentlichen deren *Elektronenhülle (Atomphysik);* die Physik der *Kerne* besprechen wir als *Kernphysik* in Kap. 4. Atomphysik und Kernphysik kann man nicht scharf trennen, auch wenn wir von der Trivialität absehen, daß es ohne Kern keine Elektronenhülle gäbe. Viele Probleme kann man sowohl in der Atom- als auch in der Kernphysik behandeln.

Bei Atomen haben wir es mit gebundenen Elektronen zu tun. Im folgenden wollen wir uns die hauptsächlichen existierenden Potentialtypen anschauen.

Potentialtopf

Ein gebundener Zustand erlaubt streng genommen keine dauernde zeitliche Änderung. Wir wissen allerdings, daß gebundene Teilchen *oszillieren*. Oszillierende Teilchen in gebundenen Zuständen sind uns im *Potentialtopf* begegnet; wir haben das Problem eindimensional in Abschn. III, 4.3.5 behandelt. Man spricht auch von einem *Rechteckpotential* oder *Kastenpotential*. Ein solches Kastenpotential, eindimensional wie auch dreidimensional, ist sehr einfach zu handhaben. Im dreidimensionalen Fall tritt der Radius r an die Stelle von x. Das Potential ist also kugelsymmetrisch. Das dreidimensionale Kastenpotential ist vor allem für Atomkerne wichtig. In der Halbleiterphysik ist auch das zweidimensionale Kastenpotential von Bedeutung.

Bekanntlich gewinnt man die Kraft aus dem Potential durch Gradientenbildung. Im Kastenpotential mit seinen vertikalen (keineswegs notwendig unendlich hohen) Wänden ist die Kraft außer an der Wand null; an der Wand ist sie unendlich (Abb. 1.1).

Harmonischer Oszillator

Wir haben den harmonischen Oszillator schon in den Abschnitten I, 3.3.2 und I, 7.1.1 klassisch behandelt. Er ist durch eine Kraft ausgezeichnet, die proportional





zur Auslenkung aus dem Zentrum ist, das klassisch gleichzeitig die Ruhelage darstellt. Das *Potential* als Integral der Kraft ist also proportional dem *Quadrat* der *Auslenkung* (Abb. 1.2). Vor allem sind der eindimensionale harmonische Oszillator und der dreidimensionale harmonische Oszillator wichtig.

Weil im Zentrum die Kraft verschwindet, ist das Potential des harmonischen Oszillators insbesondere für diejenigen Fälle von Bedeutung, in denen sich das betrachtete Teilchen um eine (klassische) Ruhelage herum bewegen kann. Das sind z. B. Nukleonen in leichten Kernen, Atome im Gitter und Teile von Molekülen im Verhältnis zum übrigen Molekül (z. B. jedes N-Atom in einem N₂-Molekül).



Abb. 1.2 Eindimensionaler harmonischer Oszillator (links) und dreidimensionaler harmonischer Oszillator (rechts). Oben: potentielle Energie U als Funktion von Ortskoordinate x bzw. Radius r. Unten: Kraft F als Funktion von x bzw. r.

Coulomb-Potential

Das Coulomb-Potential, genauer gesagt das Coulomb-Potential einer Punktladung, ist in der Atomphysik nur dreidimensional sinnvoll. Im Gegensatz zum Potential des harmonischen Oszillators gestattet es keine klassische Ruhelage im Zentrum. Die potentielle Energie zwischen zwei Punktladungen verschiedenen Vorzeichens geht ja mit 1/r, wobei r der Abstand ist, für $r \rightarrow 0$ also gegen minus unendlich. Stammt das Potential von Atomkernen, die natürlich ausgedehnt sind, ist es auch bei r = 0endlich, und die Kraft verschwindet. Das hat aber, wie wir später in Abschn. 1.2.9 sehen werden, keinen wesentlichen Einfluß auf die gebundenen Zustände.

Abb. 1.3 zeigt Coulomb-Potential und -Kraft.

Das Coulomb-Potential ist natürlich wichtig zur Berechnung von Elektronenzuständen im Atom. Bei den Kräften, die zwischen den Protonen eines Kerns auftreten, ist es aber auch nicht zu vernachlässigen.

Mathematisch gleich mit dem Coulomb-Potential zwischen zwei Ladungen verschiedenen Vorzeichens ist das *Gravitationspotential* zwischen zwei Massen zu behandeln. Wir werden, soweit wir in diesem Buch Quantenmechanik betreiben, das Gravitationspotential aber immer vernachlässigen; dazu sind wir durch seine Schwäche berechtigt (vgl. Abschn. I, 1.3.1).

Das Gravitationspotential unterscheidet sich in einer wichtigen Eigenschaft vom Coulomb-Potential, die in Erscheinung tritt, wenn man mehr als zwei Teilchen betrachtet: Infolge der Gravitation ziehen sich alle vorhandenen Teilchen unabhängig von ihrer Anzahl an, während das beim Coulomb-Potential nur für zwei Teilchen zutreffen kann; bei mehr Teilchen gibt es mindestens zwei gleicher Ladung. Diese Eigenheit macht es unmöglich, Experimente über die Gravitationswechselwirkung von mehr als zwei Körpern elektrisch zu simulieren. Man kann also die Bewegung z. B. in Sternhaufen nur durch Computersimulationen "experimentell" untersuchen.



Abb. 1.3 Coulomb-Wechselwirkung, anziehend. Oben: Potentielle Energie U als Funktion des Radius r. Unten: Kraft F als Funktion von r.



Abb. 1.4 Van-der-Waals- und Lennard-Jones-Wechselwirkung (ausgezogen bzw. gestrichelt). Links: potentielle Energie U als Funktion des Radius r. Rechts: Kraft F als Funktion von r.

Van-der-Waals-Potential

6

Van-der-Waalssche Kraft und van-der-Waalssches Potential haben wir schon in Abschn. II, 1.7.8 kennengelernt. Das Potential ist anziehend und fällt mit der sechsten Potenz des Abstands ab. Es kommt durch elektrische Dipolwechselwirkung zustande, wobei ein (durch Fluktuationen zufällig) vorhandener elektrischer Dipol in einem andern Molekül einen Dipol induziert. Abb. 1.4 zeigt Potential und Kraft.

Das Van-der-Waals-Potential gibt das tatsächliche Potential zwischen zwei Molekülen nur für größere Abstände richtig wieder. Man kann es zur Beschreibung der Wechselwirkung zwischen Gasmolekülen verwenden.

Lennard-Jones-Potential

Auch das Lennard-Jones-Potential haben wir schon in Abschn. II, 1.7.8 kennengelernt. Es unterscheidet sich von dem Van-der-Waals-Potential durch einen stark mit dem Abstand abfallenden abstoßenden Term. Dieser Term gibt die in der Realität beobachtete Abstoßung zwischen Molekülen bei kleinem Abstand qualitativ richtig wieder. Potential und Kraft sind in Abb. 1.4 dargestellt.

Das Lennard-Jones-Potential hat sich in der Molekül- und Festkörperphysik bewährt. Durch seinen abstoßenden Term verhindert es den Kollaps, also das Zusammenfallen der (gerechneten!) Materie bei gleichzeitigem unbegrenzten Anstieg der Dichte.

1.1.2 Atome (Übersicht)

In Abschn. I, 4.2.3 haben wir unter Vorwegnahme von Resultaten der älteren Quantenmechanik mit dem Bohrschen Atommodell die Bewegung eines Elektrons um ein Proton ausgerechnet. In diesem Abschnitt wollen wir zunächst Formeln zusammenstellen, die ganz ähnlich abzuleiten sind. Wir werden die Formeln in einer Schreibweise wiedergeben, die – jedenfalls nach Ansicht des Verfassers – sowohl die physikalische Wurzel besonders gut erkennen läßt als auch besonders anwendungsfreundlich ist. Wir gehen etwas genauer als in der "Übung" Abschn. I, 4.2.3 vor und be**Tab. 1.1** Energie E_n , Radius r_n und Geschwindigkeit v_n eines Teilchens der Masse m und der reduzierten Masse μ (Näheres s. Abschn. 1.1.4) in Zuständen der Hauptquantenzahl n; α Feinstrukturkonstante ($\alpha = 0,00729735 \approx 1/137$), Z Ordnungszahl, m_K Kernmasse, c Lichtgeschwindigkeit

$E_n = -\frac{\mu}{2} \left(\frac{\alpha cZ}{n}\right)^2 = -\frac{\mu}{2} v_n^2$	$\mu = \frac{m}{1 + \frac{m}{m_{\rm K}}}$
$r_n = \frac{\hbar n^2}{\alpha c \mu Z}$	$v_n = \alpha c \frac{Z}{n}$

rücksichtigen insbesondere mit der **reduzierten Masse** die *endliche Masse* des *Kerns* (vgl. auch Abschn. 1.1.4). Die entsprechenden Formeln sind in Tab. 1.1 zusammengefaßt. Die Formeln sind nichtrelativistisch und gelten deshalb zumal bei höherer Ordnungszahl nur angenähert; Voraussetzung für die Gültigkeit ist natürlich, daß nur ein einziges Teilchen um den Kern vorhanden ist.

Atome oder, genauer gesagt, Ionen, bestehend aus einem mehrfach geladenen Kern mit der Ordnungszahl (Kernladungszahl) Z > 1 und einem einzigen umlaufenden Elektron, nennt man wasserstoffartig oder wasserstoffähnlich.

Im Festkörper betrachtet man gebundene Zustände, die man durch das Bohrsche Atommodell beschreiben kann, wenn man gewisse Modifikationen anbringt. Die Hauptmodifikation trägt der Tatsache Rechnung, daß sich "Kern" und leichtes Teilchen, letzteres hier immer ein Elektron, nicht im Vakuum befinden. Das elektrische Feld des "Kerns" ist deswegen durch Gl. (II, 1.9) nicht mit $\varepsilon = \varepsilon_0$ gegeben, sondern mit $\varepsilon_r > 1$; s. Gl. (II, 1.59). In den Formeln Tab. 1.1 ist statt Z die effektive Kernladungszahl Z_{eff} = 1 einzusetzen, weil der Kern mit Z – 1 relativ kernnahen Elektronen umgeben ist, die Z – 1 Kernladungseinheiten abschirmen. Die Masse des leichten Teilchens ist nicht notwendig die Elektronenmasse, sondern die **effektive Masse** m_{eff} . Die beiden wichtigsten Gleichungen aus Tab. 1.1 werden dann wie folgt modifiziert (wegen der Ungenauigkeit in der Dielektrizitätszahl ε_r und der effektiver Masse m_{eff} berücksichtigen wir nicht den geringen Unterschied zwischen effektiver und reduzierter effektiver Masse; $a_0 = \text{Bohr-Radius}$):

$$E_n = -\frac{m_{\rm eff}}{2} \left(\frac{\alpha c}{\varepsilon_{\rm r} n}\right)^2$$

und

$$r_n = \tilde{a}_0 n^2$$

mit

$$ilde{a}_0 = a_0 arepsilon_{
m r} \; rac{m}{m_{
m eff}} \; .$$

Kann auch ein leichtes Teilchen die Rolle des "Atomkerns" spielen? Das ist in der Tat möglich: Ein Positron und ein Negatron bilden zusammen ein **Positronium**-Atom. Die reduzierte Masse ist genau die halbe Elektronenmasse.

Schließlich gibt es Atome, deren "leichte Teilchen" überhaupt nichts mit Elektronen zu tun haben. Es können z. B. negative Myonen, π -Mesonen und K-Mesonen



Abb. 1.5 Einige Bohrsche Bahnen exotischer Atome mit dem ¹⁶O-Kern. K: K⁻-Meson; π : π^{-} -Meson; μ : negatives Myon. Mitangegeben die Hauptquantenzahl. K-Bahnen gestrichelt, weil fast alle im Atom eingefangenen K-Mesonen schon in höheren Bahnen durch Wechselwirkung mit dem Kern absorbiert werden. ¹⁶O-Kern maßstabsgerecht für gleiche Ladungsdichte überall im Kern. Die erste Elektronenbahn, in der obigen Terminologie 1e, um den Faktor 200 weiter draußen als 1 μ .

sowie Antiprotonen mit einem positiven Kern zusammen ein Atom bilden; Näheres über diese Teilchen findet man in Abschn. I, 1.2.2. Im Prinzip kann man auch Atome ganz aus Antiteilchen herstellen. So hat man etwa aus einem Antiproton zusammen mit einem Positron ein "Antiwasserstoffatom" gebildet. Materie, die so aufgebaut ist, nennt man *Antimaterie*. Atome, die nicht aus einem "normalen" Kern und einem Elektron oder mehreren Elektronen bestehen, heißen **exotische Atome.** Am genauesten wurden myonische Atome studiert. Formeln für exotische Atome, von denen wegen der Seltenheit des exotischen Teilchens nur wasserstoffartige Atome wichtig sind, gehen aus denen "normaler" Atome durch Einsetzen der entsprechenden Ladungen und Massen hervor. Tab. 1.1 ist direkt anwendbar. Abb. 1.5 zeigt einige Größenverhältnisse.

Wir wenden uns nun wieder den "normalen" Atomen zu, die aus Kern und Elektronenhülle bestehen. Wenn man vom Element Wasserstoff absieht, tragen alle freien Atome, die ja nach Definition neutral sind, eine Elektronenhülle, die aus mehr als einem Elektron besteht. Wir sprechen von Mehrelektronenatomen. Im Helium-Atom mit der Ordnungszahl Z = 2, dem leichtesten Mehrelektronenatom, trägt der Kern die Ladung Q = 2e, und die Elektronenhülle besteht aus zwei Elektronen. Man könnte vielleicht meinen, daß das "erste" Elektron sich in einem wasserstoffartigen Zustand für Z = 2 befindet und eine Ladung Q = +e des Kerns abschirmt, so daß für das "zweite" Elektron ein effektiver Kern der Ladung von nur noch O = +eübrig bleibt und wir, bis auf die andere Kernmasse, einen Wasserstoffzustand vorfinden. Das ist aber überhaupt nicht so. Die Elektronen sind vielmehr bei ³He praktisch und bei ⁴He vollkommen "gleichberechtigt", es gibt kein erstes und zweites Elektron. Jedes einzelne Elektron "sieht" in grober Näherung einen Kern der Ladung $Q_{\rm eff} = +1.7e$. Merkwürdigerweise hört diese "Gleichberechtigung" schon beim nächsten Element, dem Lithium (Li) mit der Ordnungszahl Z = 3, wieder auf. Beim Li werden die ersten beiden Elektronen - dieser Ausdruck ist hier berechtigt, weil die ersten beiden Elektronen, die man zu einem nackten Li-Kern packt, sich so verhalten - in einem "heliumartigen" Ion eingebaut, während das dritte Elektron wesentlich schwächer gebunden bleibt. Wir sprechen vom Aufbau einer neuen Elektronenschale. Natürlich ist dieser Schalenaufbau der Elektronenhülle aus der Schulphysik bekannt. Dennoch sollte man ihn merkwürdig finden. In der Tat hat die Schalenstruktur lange Zeit als Rätsel gegolten. Wem sie nicht merkwürdig vorkommt, der baue (in Gedanken, in praxi können wir das noch nicht) ein Li-Atom mit drei π -Mesonen als Hülle auf. Er wird dann keine Schalenstruktur vorfinden: Alle drei π -Mesonen sind vollkommen gleichberechtigt. Wir kommen auf diese Probleme in Abschn. 1.3.3 zurück.

Der Aufbau der Elektronenhülle in Schalen hat drei Folgerungen: 1. Zwischen den Schalen gibt es *feste Energiedifferenzen*, 2. die Atome haben jeweils eine bestimmte *Größe* (Atomradius) und 3., am wichtigsten für den Aufbau der Materie, die Elemente zeigen *periodisch* wiederkehrend *ähnliche Eigenschaften*. Diese Periodizität der chemischen Eigenschaften spiegelt sich im **Periodensystem** der Elemente wider, wie schon (1869) unabhängig voneinander (in alphabetischer Reihenfolge) der russische Chemiker D. Mendelejeff (1834–1907) und der deutsche Chemiker L. Meyer (1830–1895) erkannt haben.

Die Atomradien erweisen sich in bemerkenswerter Weise als kaum abhängig von der chemischen Form und der speziellen Verbindung, in denen sich die Atome befinden. Ähnliches gilt für die **Ionenradien**. Bei der Bestimmung der Radien, auch scheinbare Atom- oder Ionenradien genannt, geht man in etwa folgendermaßen vor. Man denkt sich jedes Atom bzw. Ion als harte Kugel. Diese Kugeln ordnet man für "alle" Verbindungen gemäß den bekannten Kristallstrukturen an. Man hat nun für jedes Element in jedem Ionisierungszustand (neutrales Atom, einfach geladenes Ion, usf.) jeweils einen einzigen Wert zu finden, der für alle Verbindungen paßt, so daß sich die Kugeln möglichst berühren, aber nicht durchdringen. Das geht erstaunlich gut. Abb. 1.6 zeigt die *Goldschmidtschen Atom*- und *Ionenradien*, nach dem Mineralogen V. M. Goldschmidt (1888–1947), der diese Konstanz (1926) herausstellte.

Die Periodizität der chemischen Eigenschaften schlägt sich im Periodensystem folgendermaßen nieder: Innerhalb der Spalten (Senkrechten) herrschen ähnliche chemische Eigenschaften (z. B. Wertigkeit), innerhalb der Zeilen (Waagerechten) ändert sich der chemische Charakter nur in kleinen Stufen. Das Periodensystem der Elemente ist in Abschn. 1.3.5 zu finden.

Aus dem Schalenmodell der Elektronenhülle läßt sich weiter schließen: Elektronen einer bestimmten Schale werden auf die Elektronen von weiter innen liegenden Schalen keinen wesentlichen Einfluß ausüben; man vergleiche dazu, was wir in Abschn. II, 1.5.4 über den Faradayschen Käfig und in Abschn. I, 3.3.3 über Potential und Kraft innerhalb einer homogen mit Masse belegten Kugelschale gesagt haben. Für die innersten Elektronen auf der ersten Schale werden wir demzufolge bei mittelschweren und schweren Elementen die Z - 2 äußeren Elek-



Abb. 1.6 Goldschmidtsche Atom- und Ionenradien.

tronen vernachlässigen können; vernachlässigen wir in noch gröberer Näherung wegen $Z \gg 1$ auch noch das "zweite" Elektron in der innersten Schale, so hat man für das "erste" Elektron ein wasserstoffartiges Atom vor sich. Die Energie auf der innersten Schale, wie sie sich durch Röntgen-Übergänge manifestiert, wird in dieser Näherung proportional Z^2 sein. Näherungsweise kann man die Anwesenheit des "andern" Elektrons in der innersten Schale durch eine *Abschirmzahl* σ berücksichtigen: Man ersetzt Z durch eine effektive Kernladungszahl $Z_{\text{eff}} = Z - \sigma$. Dann kann man die Frequenz ν , die der Energie $E = h\nu$ des fraglichen Elektronenniveaus entspricht, durch

$$\sqrt{\nu} = \sqrt{rac{m}{2h}} \ lpha c (Z - \sigma)$$

ausdrücken (wir haben hier den kleinen Unterschied zwischen Elektronenmasse und reduzierter Masse vernachlässigt). Man erhält in dieser Näherung also eine Gerade. Das ist der wesentliche Inhalt des *Moseleyschen Gesetzes*, aufgestellt (1914) von dem englischen Physiker H. Moseley (1887–1915). Ein brauchbarer und handlicher Näherungswert für alle Elemente ist $\sigma = 0,3$. Das Moseleysche Gesetz ist historisch wichtig: Es zeigte die Bedeutung der Ordnungszahl Z für das Periodensystem; früher hatte man die relative Atommasse als maßgebliche Größe benutzt.

Aufgrund des Schalenaufbaus der Elektronenhülle wird die periodische Veränderung des chemischen Charakters der Elemente klar: In gewisser Näherung schirmen die inneren vollen Schalen nur die Kernladung nach außen ab. Ihre Elektronen kommen mit den Elektronen umgebender Atome nicht "in Berührung". Nur die Elektronen der äußersten Schale treten in Wechselwirkung mit der Umgebung, speziell also mit den Elektronen der äußersten Schale umgebender Atome. Nur die äußerste Schale bestimmt die gesamte Chemie.

Bisher haben wir in Gedanken Atome "aufgebaut". Wir können sie natürlich auch "abbauen". Dazu nehmen wir einem (ja neutralen) Atom ein Elektron weg. Es entsteht ein (positiv einwertiges) Ion und ein isoliertes Elektron. Die benötigte (Mindest-) Arbeit, mit dem Elektron im Unendlichen, ist die *Ionisierungsarbeit* oder **Ionisierungsenergie**. Auch sie ist periodisch in Z. Analoges gilt für mehratomige Moleküle.

Die obigen Eigenschaften der Atome und andere, die wir in dieser Übersicht noch nicht erwähnt haben, müssen wir quantenmechanisch verstehen. Das wird die Aufgabe der nächsten Abschnitte sein. Bevor wir uns dem zuwenden, wollen wir uns aber noch einige Experimente ansehen, die die oben angeführten Tatsachen demonstrieren. Wir messen gemäß Abb. 1.7 die Absorption von Röntgen-Strahlung größerer Quantenenergie in Absorbern verschiedener Ordnungszahl Z. Alle Absorber haben



Abb. 1.7 Absorption von Röntgen-Strahlung im Experiment (schematisch). S Röntgenquelle, A Absorber, D Detektor. Detektor nahe am Absorber, dadurch Mitregistrierung gestreuter Strahlung. Bei großem Abstand A–D würde man die gestreute Strahlung nicht registrieren; man mäße statt der Absorption die Extinktion (vgl. Abschn. II, 3.7.1).

11

die gleiche Flächendichte (gemessen etwa in g/cm^2). Wir bemerken: Die durchgelassene Intensität nimmt mit wachsender Ordnungszahl Z des Absorbers ab, die Absorption also entsprechend zu. Wir deuten diese Zunahme der Absorption mit Z durch den von Z abhängigen Photoeffekt: Je fester das Elektron am Kern gebunden ist, desto besser "klappt" die zum Photoeffekt nötige Impulsübertragung (vgl. Abschnitte III, 4.1.2 und III, 4.1.3).

1.1.3 Schrödinger-Gleichung in Kugelkoordinaten

Wir wollen unser nächstes Ziel, das Wasserstoffatom quantenmechanisch zu berechnen, in Etappen angehen. Den Kern stellen wir uns punktförmig vor und "unendlich" schwer. Wir betrachten also zunächst die Zustände eines Elektrons oder allgemeiner eines geladenen Teilchens der Masse m_0 in einem ortsfesten Coulomb-Potential. Später werden wir als Koordinatenursprung den Schwerpunkt des Systems Elektron-Kern ansetzen und als Masse die reduzierte Masse (Abschn. 1.1.4). Auf jeden Fall ist das Problem vom Ansatz her *kugelsymmetrisch*, und deshalb sind die adäquaten Koordinaten die *Kugelkoordinaten*. Abb. 1.8 zeigt die Geometrie. Der Zusammenhang der Kugelkoordinaten r, θ , Φ mit den kartesischen Koordinaten x, y, z ist

$$x = r \sin \theta \cos \Phi,$$

$$y = r \sin \theta \sin \Phi,$$

$$z = r \cos \theta.$$

Wir interessieren uns zunächst für die Zustände des Wasserstoffatoms, brauchen also nur die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung. Mit zeitlich konstantem Poten-



Abb. 1.8 Koordinaten. Kugelkoordinaten r, θ , Φ und kartesische Koordinaten x, y, z für den Punkt P.

tial U gilt die Energie-Eigenwertgleichung (III, 4.51). Schreiben wir den Laplace-Operator Δ in Kugelkoordinaten, s. Anhang I, A 2.1, haben wir mit $U = U(\mathbf{r})$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \Phi^2} \right] u + Uu = Eu.$$
(1.1)

Wir nehmen als Lösung das Produkt einer nur radiusabhängigen Funktion R = R(r) mit einer nur winkelabhängigen Funktion $Y = Y(\theta, \Phi)$:

$$u = u(r, \theta, \Phi) = R(r) Y(\theta, \Phi) = RY.$$
(1.2)

Die links und rechts stehenden Ausdrücke sind als Kürzel für die daneben stehenden gemeint. Wir setzen Gl. (1.2) in Gl. (1.1) ein, dividieren durch $-\hbar^2 RY/2m$ und multiplizieren mit r^2 :

$$\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) \cdot \frac{1}{R} + \frac{2m_0}{\hbar^2} r^2 (E - U) = -\left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \Phi^2} \right] \cdot \frac{1}{Y} .$$

Indem wir das zunächst allgemein ortsabhängig gedachte Potential U(r) für Kugelsymmetrie U(r) = U(r) setzen, erkennen wir, daß die linke Seite nur von r abhängt und die rechte nur von θ und Φ . Die rechte Seite können wir somit als $\lambda = \lambda(\theta, \Phi)$ schreiben, die linke Seite als $\mu = \mu(r)$. Analog zur in Abschn. III, 4.3.4 angewandten Schlußweise deduzieren wir $\lambda = \text{const}$ und die Aufteilbarkeit in Radial- und Winkelgleichung. Nach Multiplikation mit R/r^2 resultiert als *Radialgleichung*

$$\frac{1}{r^2} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r} \left(r^2 \frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}r} \right) + \left[\frac{2m_0}{\hbar^2} \left(E - U \right) - \frac{\lambda}{r^2} \right] R = 0$$
(1.3)

und als Winkelgleichung

$$\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial Y}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial\Phi^2} + \lambda Y = 0.$$
(1.4)

Wir schreiben Y als

$$Y = Y(\theta, \Phi) = \vartheta(\theta) \cdot \varphi(\Phi) = \vartheta \cdot \varphi$$

setzen das in Gl. (1.4) ein, separieren wieder und erhalten

$$\frac{\mathrm{d}^2\varphi}{\mathrm{d}\Phi^2} + \nu\varphi = 0 \qquad (\nu = \mathrm{const}) \tag{1.5}$$

und

$$\frac{1}{\sin\theta} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\theta} \left(\sin\theta \frac{\mathrm{d}\vartheta}{\mathrm{d}\theta} \right) + \left(\lambda - \frac{\nu}{\sin^2\theta} \right) \vartheta = 0.$$
(1.6)

Die Lösung von Gl. (1.5) ist

$$\varphi = A e^{i\sqrt{\nu} \phi} + B e^{-i\sqrt{\nu} \phi} \qquad (\nu \neq 0)$$
(1.7)

bzw.

$$\varphi = A + B\Phi \qquad (\nu = 0) \,. \tag{1.8}$$

Die Lösung $\varphi = \varphi(\Phi)$ soll gemäß ihrer physikalischen Bedeutung eindeutig und gemäß der geometrischen Bedeutung von Φ periodisch mit der Periode 2π sein. Deshalb muß $\sqrt{\nu}$ ganzzahlig, also ν durch

$$v = m^2$$
 (*m* ganzzahlig) (1.9)

darstellbar sein. Wegen der Kugelsymmetrie des Potentials gibt es keinen Grund für eine Abhängigkeit der Elektronendichte vom Azimut Φ . Wir folgern also $|\varphi| = \text{const.}$ Dem tragen wir dadurch Rechnung, daß wir in Gln. (1.7) und (1.8) B = 0 setzen. Gleichzeitig können wir alle Lösungen in

$$\varphi_m = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\Phi} \tag{1.10}$$

zusammenfassen; der Faktor vor dem Exponentialterm dient der Normierung gemäß Gl. (III, 4.43). Wir wenden uns nun der ϑ -Gleichung (1.6) zu und führen zunächst die Substitution $w = \cos \theta$ ein:

$$\vartheta(\theta) = P(\cos \theta) = P(w) = P$$
.

Damit wird aus Gl. (1.6) für dasselbe m aus Gln. (1.9) und (1.10) [weil es sich um dasselbe ν aus Gln. (1.5) und (1.6) handelt]

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}w}\left(\sin\theta\,\frac{\mathrm{d}\vartheta}{\mathrm{d}w}\cdot\sin\theta\right) + \left(\lambda - \frac{m^2}{\sin^2\theta}\right)\,\vartheta = 0$$

oder

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}w}\left[\left(1-w^2\right)\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}w}\right] + \left(\lambda - \frac{m^2}{1-w^2}\right)P = 0.$$
(1.11)

Diese Gleichung hat, weil von zweiter Ordnung, zwei unabhängige Lösungen. Aus der Mathematik entnehmen wir: Außer für spezielle λ -Werte werden beide Lösungen bei $w = \pm 1$ unendlich, sind also, weil $w = \pm 1$ keine physikalisch ausgezeichneten Werte sind, unbrauchbar. Bei

$$\lambda = l(l+1) \tag{1.12}$$

mit *l* als nichtnegativer ganzer Zahl existiert eine bei $w = \pm 1$ endliche Lösung (andere werden auch unendlich). Die einzig sinnvolle Lösung hat die Form

$$P = (1 - w^2)^{\frac{|m|}{2}} \cdot \text{Pol}\left[\text{Ordnung}\left(l - |m|\right)\right]$$

wobei der rechte Faktor ein Polynom der Ordnung (l - |m|) bedeutet. Die entsprechenden Lösungen sind

$$P = P_l(w) \qquad (m = 0)$$

mit der Bezeichnung Kugelfunktionen erster Art und

$$P = P_l^m = P_l^m(w) = (1 - w^2)^{\frac{m}{2}} \frac{\mathrm{d}^{|m|}}{\mathrm{d}w^{|m|}} P_l(w) \qquad (m \neq 0; \ |m| \le l) \qquad (1.13)$$

mit der Bezeichnung *beigeordnete Kugelfunktionen* oder **Kugelfunktionen zweiter Art;** man spricht auch von **Legendre-Polynomen** erster Art bzw. beigeordneten Legendre-Polynomen (Legendre-Polynomen zweiter Art), nach dem französischen Mathematiker A. Legendre (1752–1833), der sie (1783) einführte. Die gesamte Lösung der Winkelgleichung (1.4) stellt sich als

$$Y_{lm} = Y_{lm}(\theta, \Phi) = N_{lm} P_l^m(\cos \theta) \varphi_m(\Phi)$$
(1.14)

mit $P_l^0 = P_l$ und dem Normierungsfaktor N_{lm} heraus. Ausführlicher schreibt sich Gl. (1.14)

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

mit der Wurzel als Normierungsfaktor. Die Y_{lm} haben ebenfalls einen Namen: normierte Laplacesche Kugelfunktionen oder Kugelflächenfunktionen. Die ersten vier Kugelflächenfunktionen sind in Tab. 1.2 zusammengestellt.

Wir überzeugen uns noch, daß die $Y_{lm}(\theta, \Phi)$ eine **definierte Parität** haben, die dann auch die der $u(r, \theta, \Phi)$ in Gl. (1.2) ist, und geben diese Parität an. Paritätsoperation heißt Ersetzen des Ortsvektors r durch -r, in unseren Kugelkoordinaten also von θ durch $\pi - \theta$ sowie von Φ durch $\Phi + \pi$; r bleibt natürlich ungeändert und deswegen auch R(r). Zum Erkennen der Parität der P_l und P_l^m müssen wir etwas tiefer in die Mathematik einsteigen. Wir entnehmen dieser schönen Wissenschaft: Die P_l besitzen mit $w = \cos \theta$ eine **erzeugende Funktion**

$$T(w, s) = \frac{1}{\sqrt{1 - 2sw + s^2}} = \sum_{l=0}^{\infty} P_l(w) s^l \qquad (|s| < 1),$$

aus der die $P_l(w)$ durch *l*-malige Differentiation und anschließendem Grenzübergang $s \to 0$ gewonnen werden können (vgl. auch Abschn. 1.1.6, wo ein analoger Prozeß ausführlicher behandelt wird). Man erhält die Relationen (für $l \ge 1$)

$$(1-w^2)\frac{\mathrm{d}P_l}{\mathrm{d}w} = -lwP_l + lP_{l-1}$$

und

$$(l+1) P_{l+1} = (2l+1) w P_l - l P_{l-1}$$

Während die erste zur Konstruktion einer Lösung von Gl. (1.11) mitbenutzt werden kann, folgern wir aus der zweiten: Wenn P_{l-1} und P_l definierte und verschiedene Paritäten haben, hat P_{l+1} die Parität von P_{l-1} (beim Ersetzen von θ durch $\pi - \theta$, also von w durch -w). Für P_0 und P_1 überzeugen wir uns direkt, daß die Paritäts-

Tab. 1.2 Die ersten vier Kugelflächenfunktionen

$$Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

$$Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$$

$$Y_{11} = \frac{3}{\sqrt{8\pi}} \sin \theta e^{i\Phi}$$

$$Y_{1-1} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{-i\Phi}$$

relation stimmt; also stimmt sie immer. P_0 hat gerade Parität, P_1 ungerade. Zusammenfassend konstatieren wir: P_l hat die Parität

$$P(P_l) = (-1)^l \,.$$

Die P_1^m haben nach Gl. (1.13) die Parität

$$P(P_l^m) = (-1)^{|m|} P(P_l) = (-1)^{|m|} (-1)^l,$$

die φ_m nach Gl. (1.10) (beim Übergang $\Phi \to \Phi + \pi$) die Parität

$$P(\varphi_m) = (-1)^{|m|}.$$

Insgesamt haben also die Y_{lm} [und damit die $u = u(r, \theta, \Phi)$] die Parität

$$P(Y_{lm}) = P(u) = (-1)^{l} (-1)^{2|m|} = (-1)^{l}.$$
(1.15)

Gehören zu einer festen Energie Eigenfunktionen verschiedener Parität, so kann man sie zu einer Gesamtwellenfunktion Ψ kombinieren (*Mischen* von Zuständen). Ein solches Ψ hat *keine definierte Parität* mehr; es gibt auch kein Argument, warum so ein Ψ eine bestimmte Parität haben sollte.

Zur Lösung der Radialgleichung (1.3) setzen wir zunächst

$$R=R(r)=rac{\chi(r)}{r}=rac{\chi}{r}$$

Damit gehen wir in Gl. (1.3) und erhalten nach etwas Rechnen

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0}\frac{\mathrm{d}^2\chi}{\mathrm{d}r^2} + \left(U + \frac{\hbar^2\lambda}{2m_0r^2}\right)\chi = E\chi\,,\tag{1.16}$$

wobei λ durch Gl. (1.12) gegeben ist. Gl. (1.16) ist von der Form einer Differentialgleichung für einen eindimensionalen Potentialtopf, wobei aber als *effektives Potential*

$$U_{\rm eff} = U + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_0 r^2}$$
(1.17)

erscheint. Den zweiten Term auf der rechten Seite dieser Gleichung wollen wir uns näher anschauen. Dazu greifen wir auf die klassische Physik zurück. Benutzen wir Gl. (I, 4.32) speziell für eine Kreisbahn mit der Winkelgeschwindigkeit ω und schreiben den Drehimpuls *L* gemäß Gl. (I, 4.28) für diesen Fall zu $L = rm_0 v = rm_0 \omega r$, so erschließen wir als *Zentripetalkraft* für die Aufrechterhaltung der Kreisbahn

$$F_{\omega}=m_0\omega^2 r=\frac{L^2}{m_0r^3}.$$

Sie ist durch Gradientenbildung von einem Potential U_{ω} ableitbar:

$$U_{\omega} = \frac{L^2}{2m_0r^2} \, .$$

Dieser Term heißt **Zentrifugalbarriere.** Offenbar ist U_{ω} niemals negativ. Will ein Teilchen mit dem Drehimpuls L nach außen, also nach $r \to \infty$ entweichen, so muß seine kinetische Energie E nicht nur U, sondern $U + U_{\omega}$ übertreffen, alles zunächst klassisch betrachtet. Wie können wir das physikalisch verstehen? Das Teilchen muß

ja bei einem bestimmten Radius r nicht nur U(r) überwunden haben, sondern auch noch genug kinetische Energie haben, um den Drehimpuls L aufzuweisen; also braucht es eine um U_{ω} höhere Gesamtenergie.

Wir kehren nun zur Quantenmechanik zurück und stellen zunächst fest, daß der Zähler des Bruches rechts in Gl. (1.17) die Dimension von L^2 hat (sowohl L als auch \hbar sind ja eine Wirkung!). Im Rahmen unseres allgemeinen Konzepts, in der Quantenmechanik nur da von der klassischen Physik abzuweichen, wo es nötig ist, werden wir daher diesen Zähler als Quadrat eines Drehimpulses auffassen. Wir schreiben also für den Betrag des **quantenmechanischen Drehimpulses**

$$L = \hbar \sqrt{l(l+1)} \,. \tag{1.18}$$

Entsprechend werden wir den ganzen rechten Summanden auf der rechten Seite von Gl. (1.17) als *quantenmechanische Zentrifugalbarriere* interpretieren. *l* nennen wir **Bahndrehimpulsquantenzahl.**

1.1.4 Reduzierte Masse

Im vorigen Abschnitt haben wir das Verhalten eines Teilchens der Masse (= Ruhemasse) m_0 in einem kugelsymmetrischen Potential U kennengelernt, dem sich "automatisch" die Zentrifugalbarriere U_{ω} zugesellte. In einem wirklichen Atom haben wir nun nicht von vornherein ein ortsfest vorgegebenes Potential U, sondern zwei Teilchen, "leichtes Teilchen" und Kern, die sich mit der Coulomb-Kraft (und evtl. noch weiteren Kräften, z. B. Kernkräften) anziehen. Besteht unser "Atom" etwas ungewöhnlich z. B. aus einem Negatron-Positron-Paar oder ist das "leichte Teilchen" selber relativ schwer, z. B. ein Antiproton, so wäre es ganz unstatthaft, das Potential, das vom Kern (oder, allgemeiner, dem positiv geladenen Teilchen) erzeugt wird, als ortsfest zu betrachten. Dasselbe gilt für genaue Rechnungen im Fall von "normalen" Atomen. Wir schreiben daher die Schrödinger-Gleichung für zwei Teilchen der Massen m_1 und m_2

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m_1} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2} \right) - \frac{\hbar^2}{2m_2} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_2^2} \right) + U(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, t) \right] \Psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, t),$$
(1.19)

wobei sich der Index 1 auf m_1 und der Index 2 auf m_2 bezieht. Das gilt zunächst allgemein, auch wenn wir die Gleichung in kartesischen Koordinaten geschrieben haben. Nun wollen wir U dahingehend spezialisieren, daß es nur von den *Relativ*koordinaten

$$x = x_1 - x_2, \qquad y = y_1 - y_2, \qquad z = z_1 - z_2$$
 (1.20)

abhängen soll:

$$U = U(x, y, z) \, .$$

U ist also unabhängig von der Zeit t. Wir führen, ganz ähnlich wie wir es bei den gekoppelten Pendeln in Abschn. I, 7.1.4 getan haben, ein zweites Tripel kartesischer Koordinaten X, Y, Z ein, die mit

$$M=m_1+m_2$$

durch

$$MX = m_1 x_1 + m_2 x_2, \qquad MY = m_1 y_1 + m_2 y_2, \qquad MZ = m_1 z_1 + m_2 z_2 \quad (1.21)$$

definiert sein sollen [eine Verwechslung dieses Y mit dem $Y = Y(\theta, \Phi)$ aus dem vorigen Abschnitt ist wohl nicht zu befürchten]. Aus Gln. (1.20) und (1.21) rechnen wir z. B. x_1 aus:

$$x_1 = \frac{m_2}{M} x + X.$$

Mit $x_1 = x_1(x, X), x_2 = x_2(x, X)$ gilt
 $\frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x_1} \cdot \frac{dx_1}{dx} + \frac{\partial}{\partial x_2} \cdot \frac{dx_2}{dx}$

und entsprechend für $\partial/\partial X$. Aus dem so entstehenden System erhalten wir $\partial/\partial x_1$ und $\partial/\partial x_2$ und Entsprechendes für die andern Koordinaten. In den Koordinaten x, y, z, X, Y, Z schreibt sich Gl. (1.19) dann

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, y, z, X, Y, Z, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2M} \left(\frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z^2} \right) - \frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + U(x, y, z) \right] \Psi(x, y, z, X, Y, Z, t)$$
(1.22)

mit

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} = \frac{m_1}{1 + \frac{m_1}{m_2}}$$

als *reduzierter Masse*. Die Lösung von Gl. (1.22) setzen wir als Produkt an, versuchen also eine *Separation* in zwei ortsabhängige Funktionen und eine zeitabhängige Funktion,

$$\Psi(x, y, z, X, Y, Z, t) = u(x, y, z) \tilde{u}(X, Y, Z) e^{-\frac{i(E-E)t}{\hbar}}$$

wobei \tilde{E} als Eigenwert von $\tilde{u}(X, Y, Z)$ definiert sei. Mit diesem Ansatz gehen wir in Gl. (1.22) ein und erhalten

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta+U\right)u=Eu$$
 $\left(\Delta=\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)$

und

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\Delta\tilde{u} = \tilde{E}\tilde{u} \qquad \left(\Delta = \frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z^2}\right). \tag{1.23}$$

Außerdem ist die zeitabhängige Eigenwertgleichung analog Gl. (III, 4.53) erfüllt. Gl. (1.23) ist die eines freien Teilchens der Masse *M*. Sie stellt die *Schwerpunktsbe*-

wegung dar und ist für unser Problem des nächsten Abschnitts, die Zustände des Wasserstoffatoms auszurechnen, natürlich total uninteressant. Wir werden den Schwerpunkt im Laborsystem ruhen lassen, also $\tilde{E} = 0$ voraussetzen.

Zur weiteren Behandlung unseres Wasserstoffatoms knüpfen wir an den vorigen Abschnitt an, gehen also wieder zu Polarkoordinaten über und legen den Ursprungspunkt des Polarkoordinatensystems in den Ursprungspunkt x = y = z = 0 des Systems der Relativkoordinaten.

1.1.5 Energieterme des Wasserstoffatoms

Wir gehen von der Radialgleichung (1.3) aus, ersetzen m_0 durch die reduzierte Masse μ , nehmen für U das mit -e multiplizierte Coulomb-Potential Gl. (II, 1.16) und setzen für λ gemäß Gl. (1.12) l(l+1). Es entsteht

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2\mu e^2 Z}{\hbar^2 4\pi \varepsilon_0} \frac{1}{r} R - \frac{l(l+1)}{r^2} R + \frac{2\mu}{\hbar^2} ER = 0.$$
(1.24)

Wir behandeln einen gebundenen Zustand, d. h. E < 0. Nun führen wir als neue Variable

$$\varrho = \alpha r \tag{1.25}$$

ein, die natürlich ebensowenig etwas mit Ladungsdichte oder Dichte zu tun hat wie dieses α , über das wir gleich verfügen werden, mit der auch α genannten Feinstrukturkonstanten. Nachdem wir durch α^2 dividiert haben, schreiben wir Gl. (1.24) folgendermaßen:

$$\frac{1}{\varrho^2} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\varrho} \left(\varrho^2 \frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}\varrho} \right) + \left[\frac{\lambda'}{\varrho} - \frac{1}{4} - \frac{l(l+1)}{\varrho^2} \right] R = 0; \qquad (1.26)$$

durch Vergleich mit Gl. (1.24) unter Beachtung von Gl. (1.25) zieht das

$$\alpha^2 = -\frac{8\mu}{\hbar^2} E = \frac{8\mu}{\hbar^2} |E|$$

und

$$\lambda' = \frac{2\mu}{\alpha\hbar^2} \frac{e^2 Z}{4\pi\epsilon_0} = \frac{e^2 Z}{4\pi\epsilon_0\hbar} \sqrt{-\frac{\mu}{2E}}$$
(1.27)

nach sich.

Wir fragen zunächst nach dem *asymptotischen* Verhalten der Lösung im Unendlichen $(\rho \rightarrow \infty)$. Wir wissen, daß bei klassischer Behandlung das Elektron gebunden ist, d. h. auf einer festen, ganz im Endlichen liegenden Bahn umläuft (in unserer vereinfachten Behandlung von Abschn. I, 4.2.3 eine Kreisbahn). Wir werden also von unserer Lösung für Gl. (1.26) erwarten, daß sie im Unendlichen verschwindet. Wir setzen die Lösung als Produkt einer (endlichen oder unendlichen) *Potenzreihe* und einer *Exponentialfunktion* an:

$$R = R(\varrho) = F(\varrho) e^{-\frac{\varrho}{2}} = F e^{-\frac{\varrho}{2}}.$$
 (1.28)

Indem wir die Ableitung irgendeiner Funktion f nach ρ durch f' abkürzen, resultiert aus Gln. (1.26) und (1.28)

$$F'' + \left(\frac{2}{\varrho} - 1\right)F' + \left[\frac{\lambda' - 1}{\varrho} - \frac{l(l+1)}{\varrho^2}\right]F = 0.$$
 (1.29)

F habe mindestens die Ordnung S:

$$F = \varrho^{S}(a_{0} + a_{1}\varrho + \ldots) = \varrho^{S}L(\varrho) = \varrho^{S}L \qquad (a_{0} \neq 0).$$
(1.30)

L sei hierdurch definiert (eine Verwechslung mit dem Drehimpuls ist wohl nicht zu befürchten). Wir setzen Gl. (1.30) in Gl. (1.29) ein, führen die Differentiationen von *F* und *F'* unter Beachtung von $F'' = dF'/d\varrho$ aus, dividieren durch ϱ^{S} und multiplizieren mit ϱ^{2} :

$$\varrho^2 L'' + \varrho[2(S+1) - \varrho] L' + [\varrho(\lambda' - S - 1) + S(S+1) - l(l+1)] L = 0.$$

Wählt man $\rho = 0$, so erkennt man, daß

$$S(S+1) - l(l+1) = 0 \tag{1.31}$$

gelten muß. Die Lösungen dieser Gleichung sind

$$1. S = l (1.32)$$

und

2.
$$S = -(l+1)$$
. (1.33)

Weitere Lösungen gibt es nicht, da Gl. (1.31) quadratisch ist. Wir hatten weiter oben l als nichtnegative ganze Zahl erkannt. Die zweite Lösung für S, Gl. (1.33), ist also stets negativ. Damit würde eine Lösung der Form Gl. (1.30) bei $\rho = 0$ unendlich werden. Das widerspräche unserer Stetigkeitsforderung. Also bleibt nur die erste Lösung, Gl. (1.32). Das ergibt folgende Differentialgleichung für $L(\rho)$:

$$\varrho L'' + [2(l+1) - \varrho] L' + (\lambda' - l - 1) L = 0.$$
(1.34)

Der Vorteil gegenüber Gl. (1.29) und erst recht Gl. (1.26) ist ersichtlich: Wir haben keinen Term, der das Produkt von einer Ableitung der abhängigen Variablen (Lösungsfunktion) mit dem Quadrat der unabhängigen enthält [wie Gl. (1.29) nach Multiplikation mit ϱ^2], und wir können eine Reihe als Lösung nehmen, also eine Funktion, die im Unendlichen über alle Grenzen wächst. Wir setzen die durch Gl. (1.30) definierte Reihe L in Gl. (1.34) ein, ordnen nach Potenzen von ϱ und führen einen Koeffizientenvergleich durch, d. h. setzen die Koeffizienten vor jedem Term von ϱ^{ν} , $\nu = 0, 1, \ldots, n$, null (da ja ϱ eine willkürliche Variable ist). Das führt zu der folgenden Rekursionsformel:

$$a_{\nu} = \frac{\nu + l - \lambda'}{\nu[\nu - 1 + 2(l+1)]} a_{\nu - 1}.$$
(1.35)

Bilden wir den Grenzwert $a_{\nu}/a_{\nu-1}$ für $\nu \to \infty$, so sehen wir, daß er gegen $1/\nu$ strebt. Entwickeln wir e^{ϱ} in eine Reihe, so ist für diese Koeffizienten genau dasselbe Verhalten zu konstatieren. e^{ϱ} geht aber für $\varrho \to \infty$ selbst gegen unendlich, also tut das auch $L = L(\varrho)$. Ebenso divergiert $R = R(\varrho)$ für $\varrho \to \infty$. Das verletzt unsere Randbedingung im Unendlichen. Wir müssen also ein solches L finden, das bei

irgendeinem festen Wert n' abbricht:

$$L(\varrho) = a_0 + a_1 \varrho + \ldots + a_{n'} \varrho^{n'}$$
 $(a_{n'} \neq 0)$.

Dann verschwindet voraussetzungsgemäß $a_{n'+1}$. Andererseits gilt Gl. (1.35). Das zieht das Verschwinden des Zählers oder

$$n \equiv \lambda' = n' + 1 + l$$
 (n', l nichtnegativ ganz) (1.36)

nach sich, wobei *n* hierdurch definiert sei und offensichtlich eine natürliche Zahl ist. Wir benutzen nun Gl. (1.27) unter Nichtbeachtung der in der Mitte angegebenen Zwischenrechnung, um die Energie auszurechnen, wobei wir noch λ' durch *n* ersetzen. Wir bezeichnen die zu *n* gehörige Energie mit E_n und schreiben

$$E_n = -rac{\mu e^4}{2\hbar^2} rac{1}{\left(4\pi arepsilon_0
ight)^2} rac{Z^2}{n^2} ,$$

wofür wir mit

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\hbar c}$$

als Feinstrukturkonstanten auch

$$E_n = -\frac{\mu}{2} \left(\frac{\alpha cZ}{n}\right)^2 \tag{1.37}$$

schreiben können. n und l sind uns schon als Hauptquantenzahl und Bahndrehimpulsquantenzahl bekannt. Nach Gl. (1.36) nehmen sie die Werte

$$n = 1, 2, \ldots$$
 und $l = 0, 1, \ldots, n-1$

an. Die Folge der *n* ist nicht nach oben begrenzt, vielmehr sind alle natürlichen Zahlen erlaubt. Für n = 1, zu dem der tiefste *Energieeigenwert* $E_n = E_1$ gehört, gibt es nur einen *l*-Wert, nämlich 0. Für n = 2 gibt es bereits zwei *l*-Werte, 0 und 1. *l* tritt in der Formel für die Energie E_n nicht auf:

• Die Energieeigenwerte des Wasserstoffs und der wasserstoffartigen Ionen hängen nicht von der Bahndrehimpulsquantenzahl l ab.

Ist dann die Charakterisierung durch l bedeutungslos? Wir haben hier l als Bahndrehimpulsquantenzahl und $\sqrt{l(l+1)}\hbar$ als Bahndrehimpuls, genauer als Betrag des Bahndrehimpulses, erkannt. Die Zustände verschiedener l-Werte unterscheiden sich also durch verschiedene Bahndrehimpulse. Gehören zu einer Quantenzahl, in unserem Fall die Hauptquantenzahl n, verschiedene Zustände, die alle den gleichen Energieeigenwert haben, in unserem Falle E_n , so sagt man, die durch die gemeinsame Quantenzahl charakterisierte Gruppe von Zuständen sei **entartet.** Hier tritt die Entartung bezüglich l auf. Wir können also, da wir ja mit einem reinen Coulomb-Feld gerechnet haben, die Verhältnisse auch so charakterisieren:

Die Zustände im Coulomb-Feld sind bezüglich des Bahndrehimpulses entartet.

Die Hauptquantenzahl n kann alle Werte annehmen, die eine natürliche Zahl sind. Physikalisch heißt das: Es kann ein Elektron mit der Energie E_n gebunden werden. Man sagt, jedem Energieeigenwert E_n entspricht ein **Niveau.** Befindet sich das Elek-





tron des Wasserstoffatoms (oder wasserstoffartigen Ions) in diesem Zustand, also "auf diesem Niveau", so ist das *Niveau besetzt*. Im Wasserstoffatom sind dann alle andern Niveaus unbesetzt. Im freien Atom, wie wir es in der vorherigen Rechnung vorausgesetzt haben, gibt es, da *n* irgendeine natürliche Zahl sein kann, *unendlich viele* Niveaus. Abb. 1.9 zeigt das Coulomb-Potential mit einigen Niveaus. Wir halten noch ausdrücklich fest: Die quantenmechanische Rechnung ergibt genau die gleichen Niveaus wie die halbklassische von Abschn. I, 4.2.3 und Abschn. 1.1.2, bei der die Quantisierung des Drehimpulses künstlich eingeführt worden war. Der Betrag des Drehimpulses ist jedoch in beiden Rechnungen verschieden.

1.1.6 Lösung der Radialgleichung

Unsere Aufgabe, das Wasserstoffproblem zu behandeln, ist mit dem Auffinden der Energieeigenwerte keineswegs gelöst. Wir sind an den Wellenfunktionen selbst interessiert. Dazu müssen wir die Differentialgleichung für L, Gl. (1.34), lösen. Die zunächst zu behandelnden *Laguerreschen Polynome*, nach dem französischen Mathematiker E. Laguerre (1834–1886), erfüllen diese Aufgabe zwar auch nicht, werden aber dafür gebraucht.

In diesem Abschnitt müssen wir hauptsächlich Mathematik betreiben. Wir tun das umso lieber, da die Aussagen über die Laguerreschen Polynome und ihre Abkömmlinge typisch für viele Arten ähnlicher Polynome sind.

Mathematisches Intermezzo: Laguerresche Polynome

Wir definieren die Laguerreschen Polynome $L_q = L_q(\varrho)$ durch eine erzeugende Funktion $U = U(\varrho, s)$ (eine Verwechslung mit dem Potential U wäre abwegig):

$$U(\varrho, s) = \frac{e^{-\frac{\varrho}{1-s}}}{1-s} = \sum_{0}^{\infty} \frac{L_{q}(\varrho)}{q!} s^{q} \qquad (0 \le s < 1).$$
(1.38)

Um L_q zu erhalten, differenziert man die Gleichung q mal partiell nach s und setzt dann s = 0. Dann bleibt rechts offenbar L_q stehen und in der Mitte der Doppelgleichung eine Funktion von ϱ allein.

Wir wollen nun zeigen, daß L_q ein Polynom ist. Dazu entwickeln wir die Exponentialfunktion, also den Zähler von U, in eine Potenzreihe. Diese Entwicklung soll für alle Werte der unabhängigen Variablen *s* gelten. Deshalb können wir einen Koeffizientenvergleich durchführen. Man erhält

$$\frac{1}{q_0!} (\varrho s)^{q_0} = \sum_{s^{q_0}} \frac{L_q}{q!} s^q (1-s)^{q+1}$$
$$= \sum_{s^{q_0}} \frac{L_q}{q!} s^q [1-(q+1) s + \ldots + (-s)^{q+1}] = s^{q_0} \sum_{0}^{q_0} \frac{L_q}{q!} a_q,$$

wobei über q dergestalt zu summieren ist, daß nur Terme von s der Potenz q_0 verbleiben und die a_q durch die obige Gleichung definiert seien. Hieraus folgt unmittelbar, daß L_q ein Polynom ist, und zwar eines der Ordnung q.

Um gewisse weitere Eigenschaften von L_q zu gewinnen, differenzieren wir die erzeugende Funktion partiell nach ϱ , nämlich einmal durch Differenzieren der Exponentialfunktion in Gl. (1.38) und zum andern durch Differenzieren der Reihe:

$$\frac{\partial U}{\partial \varrho} = -\frac{e^{-\frac{\varrho^2}{1-s}}\frac{s}{1-s}}{1-s} = -\frac{s}{1-s} U = -\frac{s}{1-s} \sum \frac{L_q}{q!} s^q,$$
$$\frac{\partial U}{\partial \varrho} = \sum \frac{L'_q}{q!} s^q.$$

Multiplizieren wir beide Gleichungen mit (1 - s) und führen wieder einen Koeffizientenvergleich der Koeffizienten von s^{q+1} durch, so erhalten wir

$$L'_{q+1} = (q+1) L'_q - (q+1) L_q.$$
(1.39)

Analog differenzieren wir erzeugende Funktion und Reihe partiell nach s. Wenn wir die Ableitungen mit $(1 - s)^2$ multiplizieren, wieder Koeffizienten vergleichen und mit q! multiplizieren, ergibt sich

$$L_{q+1} = (2q+1-\varrho) L_q - q^2 L_{q-1}.$$
(1.40)

In Gl. (1.39) ersetzen wir nun q + 1 durch q, q also durch q - 1, und multiplizieren die so erhaltene Gleichung mit q:

$$qL'_q = q^2 L'_{q-1} - q^2 L_{q-1} . aga{1.41}$$

Differentiation von Gl. (1.40) ergibt

$$L'_{q+1} = (2q+1-\varrho) L'_{q} - L_{q} - q^{2}L'_{q-1}.$$
(1.42)

Wir setzen Gln. (1.40) und (1.42) in Gl. (1.41) ein; danach benutzen wir Gl. (1.39). Wir differenzieren das Resultat und setzen für L'_{q+1} den Ausdruck aus Gl. (1.39) ein. Das Ergebnis ist nach diversen Kürzungen

$$\varrho L_a'' + (1 - \varrho) L_a' + q L_q = 0.$$
(1.43)

Diese Gleichung ähnelt stark der von uns zu lösenden Gl. (1.34), ist aber nicht mit ihr identisch. Um Gl. (1.34) zu lösen, gehen wir zu den *beigeordneten Laguerreschen Polynomen* $L_q^p = L_q^p(\varrho)$ über, die wir folgendermaßen definieren:

$$L_q^p(\varrho) = \frac{\mathrm{d}^p}{\mathrm{d}\varrho^p} \, L_q(\varrho) \,. \tag{1.44}$$

Sie genügen der Differentialgleichung

$$\varrho L_{a}^{p''} + (p+1-\varrho) L_{a}^{p'} + (q-p) L_{a}^{p} = 0, \qquad (1.45)$$

wie demnächst bewiesen werden wird. Setzen wir p = 2l + 1 und q = n + l, so ist Gl. (1.45) in der Tat identisch mit der Differentialgleichung (1.34) für L.

Wir beweisen die eben gemachte Behauptung durch vollständige Induktion. Sei also

$$\varrho L_q^{(p-1)''} + (p-\varrho) L_q^{(p-1)'} + (q-p+1) L_q^{p-1} = 0.$$

Wir differenzieren nach ϱ , berücksichtigen, daß nach Definition der beigeordneten Laguerreschen Polynome $L_q^{p'} = L_q^{(p-1)''}$, etc. gilt, und erhalten Gl. (1.45). Damit haben wir von p-1auf p geschlossen. Den Induktionsanfang gewinnen wir für p = 0 aus den Laguerreschen Polynomen L_q , die Gl. (1.43), und damit Gl. (1.45) für p = 0, befriedigen. Auch zu den beigeordneten Laguerreschen Polynomen gehört eine erzeugende Funktion $U_p = U_p(\varrho, s)$. Aus der Definition der L_q^p , Gl. (1.44), und der L_q , Gl. (1.38), geht sofort hervor, daß diese erzeugende Funktion

$$U_{\rho}(\varrho, s) = \left(\frac{-s}{1-s}\right)^{p} U(\varrho, s) = \sum_{q=p}^{q=\infty} \frac{L_{q}^{p}(\varrho)}{q!} s^{q}$$

ist.

Wir können uns die L_q^p auf drei verschiedenen Wegen beschaffen:

- 1. mit Hilfe von Gl. (1.44) und Bestimmung der L_q aus der Rekursionsformel (1.40),
- 2. direkt mit Hilfe der erzeugenden Funktion gemäß

$$L_q^p(\varrho) = \frac{\partial^q}{\partial s^q} \left. U_p(\varrho, s) \right|_{s=0}$$

oder indirekt mit Gl. (1.44) und Errechnung von L_q mit der Rekursionsformel gemäß Gl. (1.70); schließlich

3. nach folgender (hier nicht abgeleiteter) Formel:

$$L_{n+l}^{2l+1} = \sum_{k=0}^{n-l-1} (-1)^{k+1} \frac{\left[(n+l)!\right]^2 \varrho^k}{(n-l-1-k)! (2l+1+k)! k!}.$$

Die Normierung läßt sich z.B. mit Hilfe der erzeugenden Funktion gewinnen. Man kann sie auch, da wir ja die winkelabhängigen Funktionen $Y_{lm}(\theta, \Phi)$ schon normiert haben, aus der allgemeinen Normierungsbedingung (III, 4.43) erhalten. Wir wollen das hier nicht verfolgen, sondern das Ergebnis in die schlußendliche Formel für die Radialfunktion $R = R_{nl} = R_{nl}(r)$ einbauen.

Mit dem Radius r als unabhängiger Variablen hat $R = R_{nl}(r)$ folgende Gestalt:

$$R_{nl}(r) = -\sqrt{\left(\frac{2Z}{na_{\rm B}}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}} e^{-\frac{\varrho}{2}} \varrho^l L_{n+l}^{2l+1}(\varrho); \qquad (1.46)$$

hierbei ist

$$a_{\rm B} = 4\pi\varepsilon_0 \, rac{\hbar^2}{\mu e^2}$$

der Bohr-Radius und für *o* gilt

$$\varrho = \frac{2\mu}{\hbar^2} \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} e^2 \frac{Z}{n} r = \frac{2Z}{a_{\rm B}n} r.$$

Wir haben hier a_B für den Bohrschen Radius geschrieben, den wir in den Abschnitten 1.1.2 und I, 4.2.3 mit a_0 bezeichnet haben; wir wollen damit Verwechslungen mit dem Koeffizienten a_0 der Reihenentwicklung Gl. (1.30) vermeiden. Manchmal bezeichnet man übrigens auch den Ausdruck

$$\tilde{a}_{\rm B} = \frac{a_{\rm B}n^2}{Z}$$

als Bohr-Radius eines Elektrons in einem Wasserstoffatom oder wasserstoffartigen Ion der Kernladungszahl Z und der Hauptquantenzahl n.

1.1.7 Verhalten am Kernort

Im vorigen Abschnitt haben wir die beigeordneten Laguerreschen Polynome, die den "Polynomanteil" unserer Energieeigenfunktionen bilden, auf die Laguerreschen Polynome zurückgeführt. a_0 von L_q haben wir als ungleich null vorausgesetzt. Dann ist, wie man sich leicht überzeugt,

$$L_{n+l}^{2l+1}(0) = a_0$$

Also geht gemäß Gl. (1.46) $R_{nl}(r)$ wie r^l gegen null bei $r \to 0$. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit, durch das Absolutquadrat der Wellenfunktion gegeben, geht also wie r^{2l} gegen null bei $r \to 0$. Dieser Sachverhalt ist in Abb. 1.10 für die "ersten" Eigenfunktionen dargestellt.

Man erinnere sich in diesem Zusammenhang daran, daß $|\Psi|^2$ die Wahrscheinlichkeitsdichte der räumlichen Verteilung ist; $|\Psi|^2 d\tau$ ist die Wahrscheinlichkeit, das betrachtete Teilchen im Volumenelement $d\tau$ zu finden. In kartesischen Koordinaten ist $d\tau = dx dy dz$ und in Kugelkoordinaten

$$d\tau = dr r d\theta r \sin \theta d\Phi = r^2 \sin \theta dr d\theta d\Phi$$
(1.47)

(vgl. dazu Abb. 1.8). $d\tau$ in Gl. (1.47) ist offensichtlich ebenso wie das im Text in kartesischen Koordinaten angegebene $d\tau$ eine "dreifach infinitesimale" Größe. In vielen Fällen ist es jedoch zweckmäßig, mit dem "einfach infinitesimalen" Volumenelement

$$d\tau^{(1)} = 4\pi r^2 \, dr \tag{1.48}$$

zu arbeiten, vor allem, wenn die betrachtete Größe innerhalb der durch die letzte Gleichung definierten *Kugelschale* der Dicke dr konstant bleibt. Die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen innerhalb des Volumenelementes d τ zu finden, ist $w d\tau = |\Psi|^2 d\tau$. Die Wahrscheinlichkeit, es innerhalb der Kugelschale des Radius r und der Dicke dr zu finden, ist analog durch $w^{(1)} dr = w 4\pi r^2 dr$ definiert. Wir haben also die nur von *einer* Variablen, dem Radius, abhängige Wahrscheinlichkeitsdichte $w^{(1)}$

$$w^{(1)} = 4\pi r^2 w \,. \tag{1.49}$$

Diese so definierte Wahrscheinlichkeitsdichte ist in Abb. 1.11 für einige Beispiele dargestellt. Wegen des Faktors r^2 in Gl. (1.49) ist $w^{(1)}$ immer null bei r = 0 für alle physikalisch sinnvollen Wellenfunktionen Ψ . w und $w^{(1)}$ sind auf verschiedene Fragestellungen zugeschnitten: Für die Wechselwirkung zwischen Hülle und Kern ist,