

# Kapitel 4

## Atomarer Wasserstoff

*Schwächen des Bohrschen Modells:* kann weder die Existenz der stationären Zustände noch die Quantelung des Drehimpulses *erklären*. Keine Aussage über die Intensität der Spektrallinien. Keine Erklärungshilfe für komplexe Atome. Die Quantenmechanik behob diese Mängel. Das Elektron wird durch eine Wellenfunktion  $\Psi$  beschrieben. Das Quadrat ihres Betrages,  $|\Psi|^2$  gibt die Wahrscheinlichkeits-Dichte an und  $|\Psi|^2 dV$  die Wahrscheinlichkeit das Elektron im Volumen  $dV$  zu finden. Die Quantelung ergibt sich aus den Randbedingungen für die Wellenfunktion. In einer ersten Näherung werden die Effekte der Spins von Elektron und Kern vernachlässigt, ebenso relativistische Effekte und Vakuumfluktuationen.

### 4.1 Quantenmechanische Betrachtung

Die Coulomb-Anziehung zwischen dem Kern mit Ladung  $+Ze$  und dem Elektron mit Ladung  $-e$  führt zur potentiellen Energie

$$V(r) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r}. \quad (4.1)$$

Sie hängt nur von *Relativabstand* zwischen Elektron und Kern ab (Relativkoordinate  $\mathbf{r} = \mathbf{r}_e - \mathbf{r}_k$ ). Deshalb ist eine Reduktion des Zweikörper-Problems auf ein Einkörper-Problem möglich. Wir interessieren uns für die *Relativbewegung* des Elektrons gegenüber dem Kern. Im Einkörperproblem beschreibt man ein fiktives Teilchen das sich mit der reduzierten Masse  $\mu$  um ein unendlich schweres Zentrum im Ursprung  $\mathcal{O}$  bewegt

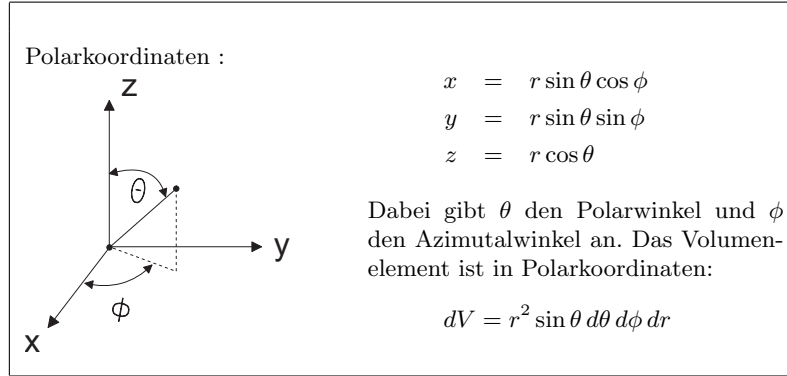
$$\mu = \frac{m_e m_k}{m_e + m_k} \approx m_e \left(1 - \frac{m_e}{m_k}\right). \quad (4.2)$$

Der Korrekturterm in der Klammer von Gl.(4.2) ist für atomaren Wasserstoff von der Größe  $1/1837$  ( $\approx 0.05\%$ ). Der Massenschwerpunkt fällt *praktisch* mit dem des Protons zusammen, das fiktive Teilchen mit der reduzierten Masse  $\mu$  kann in guter Näherung mit dem Elektron identifiziert werden. Da die potentielle Energie nur vom Relativabstand zwischen Elektron und Proton abhängt, sind Polarkoordinaten die beste Wahl zur Lösung.

**Skizze zur Lösung:** Die Coulomb-Kraft ist eine Zentralkraft (die Kraft ist immer in Richtung der Verbindungsachse zwischen Proton und Elektron gerichtet). Der Drehimpuls ist eine Erhaltungsgröße, die Bahn des Teilchens verläuft in einer Ebene

durch  $\mathcal{O}$ , die senkrecht auf dem Drehimpulsvektor,  $\mathbf{L}$ , steht:

$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} = \text{const} \quad \text{und} \quad \frac{d\mathbf{L}}{dt} = 0. \quad (4.3)$$



Aufteilung der Bewegung in eine Radialbewegung, beschrieben durch den zu  $\mathbf{r}$  kanonischen Radialimpuls

$$\mathbf{p}_r = \mu \frac{dr}{dt} \hat{\mathbf{e}}_r, \quad (4.4)$$

und eine Rotationsbewegung, beschrieben durch den Tangentialimpuls  $\mathbf{p}_\perp$

$$|\mathbf{L}| = |\mathbf{r} \times \mathbf{p}| = r |\mathbf{p}_\perp| = \text{const} \quad (4.5)$$

ergibt für den klassischen Ausdruck der kinetischen Energie

$$E_{\text{kin}} = \frac{\mathbf{p}_r^2}{2\mu} + \frac{\mathbf{p}_\perp^2}{2\mu} = \frac{\mathbf{p}_r^2}{2\mu} + \frac{\mathbf{L}^2}{2\mu r^2} \quad (4.6)$$

und für die klassische Hamilton Funktion:

$$H = \frac{\mathbf{p}_r^2}{2\mu} + \frac{\mathbf{L}^2}{2\mu r^2} + V(r). \quad (4.7)$$

Wir lösen die Eigenwertgleichung des Hamilton-Operators  $H$

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta + V(r). \quad (4.8)$$

Die dazu korrespondierende *Observable* ist die *Gesamtenergie* des Systems Proton-Elektron. Die zeitunabhängige Schrödinger Gleichung für ein Teilchen, das sich in 3 Raumrichtungen bewegen kann ist immer gleich

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta + V(r) \right] \varphi(\vec{r}) = E \varphi(\vec{r}). \quad (4.9)$$

Der Laplace-Operator ist in Kugelkoordinaten

$$\Delta = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{1}{r^2} \left( \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{1}{\tan \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right). \quad (4.10)$$

Wir interessieren uns für Eigenschaften der Wellenfunktionen,  $\varphi(\vec{r}) = \varphi(r, \theta, \phi)$ , die Lösungen der Gleichung (4.9) sind und die zugehörigen Eigenwerte. Der erste Ausdruck in Gl.(4.10) entspricht einem Operator für den radialen Impuls wie der erste Term auf

der rechten Seite von Gl.(4.7). Er wirkt nur auf die Koordinate  $r$ . Der Term in Klammer im zweiten Term in Gl.(4.10) entspricht dem Operator

$$\mathbf{L}^2 = -\hbar^2 \left( \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{1}{\tan \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right), \quad (4.11)$$

der nur auf  $\theta$  und  $\phi$  wirkt. Damit erhalten wir aus (4.9) die Eigenwertgleichung

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{\mathbf{L}^2}{2\mu r^2} + V(r) \right) \varphi(r, \theta, \phi) = E \varphi(r, \theta, \phi). \quad (4.12)$$

Der erste Term ist der Operator des Radialanteils von  $E_{\text{kin}}$ , er wirkt nur auf die Koordinate  $r$ . Der zweite Term ist der Operator des Rotationsanteils von  $E_{\text{kin}}$ , er wirkt nur auf die Koordinaten  $\theta, \phi$ . Der dritte Term gibt die potentielle Energie an. Die Gesamtenergie  $E$  (rechte Seite von 4.12) gibt den Eigenwert an.

**Separation der Variablen** Die drei Komponenten des Drehimpulsoperators  $L_x, L_y, L_z$  und  $\mathbf{L}^2$  wirken nur auf die Winkelvariablen  $\theta, \phi$ . Sie vertauschen daher mit jedem Operator, der nur auf die Radialvariable  $r$  wirkt. In diesem Sinn gilt für die Kommutatoren von  $H$  und  $\mathbf{L}$ :

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

Da  $L_x, L_y, L_z, \mathbf{L}^2$  teilweise nicht vertauschen, bleiben nur zwei Konstanten des Drehimpulses und die Gesamtenergie als Observable. Die drei Observablen

$$[H, \mathbf{L}^2] = 0, \quad [L_z, \mathbf{L}^2] = 0, \quad [H, L_z] = 0$$

vertauschen. Daher gibt es Basisvektoren, die *gleichzeitig* Eigenfunktionen zu diesen drei Observablen sind. In Gl.(4.12) haben wir diese Eigenfunktionen mit  $\varphi(\vec{r})$  bezeichnet. Es sind also die folgenden drei Differentialgleichungen zu lösen:

$$H \varphi(\vec{r}) = E \varphi(\vec{r}) \quad (4.13)$$

$$\mathbf{L}^2 \varphi(\vec{r}) = \ell(\ell + 1)\hbar^2 \varphi(\vec{r}) \quad (4.14)$$

$$L_z \varphi(\vec{r}) = m\hbar \varphi(\vec{r}). \quad (4.15)$$

Aus diesen drei Gleichungen ergeben sich im gebundenen Bereich des Potentials *drei Quantenzahlen*, wovon zwei,  $\ell$  und  $m$  bereits in den Eigenwerten der Gleichungen 4.14 und 4.15 erscheinen. Die allgemeinen Eigenfunktionen von  $\mathbf{L}^2$  und  $L_z$  sind die **Kugelflächenfunktionen**  $Y_\ell^m(\theta, \phi)$ . Lösungen existieren für diskrete Werte von  $L^2$ .

$$L^2 = \ell(\ell + 1)\hbar^2 \quad (4.16)$$

$$\text{mit } \ell = 0, 1, 2, \dots \quad \text{und} \quad |m| \leq \ell \quad (4.17)$$

$\ell$  nennt man die **Drehimpulsquantenzahl** und  $m$  die **magnetische Quantenzahl**.

**Interpretation:** In einem durch  $\ell$  und  $m$  charakterisierten Eigenzustand eines Einelektronensystems sind die  $z$ -Komponente des Drehimpulses und der Betrag des Drehimpulses scharf definiert („gute“ Quantenzahlen).

Mit dem Produktansatz

$$\varphi(r, \theta, \phi) = R(r) \cdot Y_\ell^m(\theta, \phi) \quad (4.18)$$

erhält man aus Gleichung 4.12 die **Radialgleichung**

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{\ell(\ell + 1)\hbar^2}{2\mu r^2} + V(r) \right] R(r) = E R(r). \quad (4.19)$$

Aus dieser Gleichung erwarten wir (im gebundenen Bereich des Potentials) eine weitere Quantenzahl, die wir mit  $n$  (**Hauptquantenzahl**) bezeichnen. Die Radialgleichung muß man abhängig vom Parameter  $\ell$  lösen. Zu jedem Wert von  $\ell$  gibt es  $2\ell + 1$  Werte der magnetischen Quantenzahl  $m$ . Im Raum der Funktionen  $\varphi(\vec{r})$  existieren, getrennt voneinander, die Unterräume  $\mathcal{H}(\ell, m)$ . In diesen suchen wir jeweils eine Lösung der Radialgleichung.

Die Energie-Eigenwerte werden also zwei Quantenzahlen tragen, sodass wir jeden Eigenwert, der zu einem Unterraum  $\mathcal{H}(\ell, m)$  gehört, eine Energie mit  $E_{n,\ell}$  zuordnen und der dazu gehörigen radialen Wellenfunktion das Kennzeichen  $R_{n,\ell}$ . Für die radiale Wellenfunktion führen wir

$$u_{n,\ell}(r) = r R_{n,\ell}(r) \quad (4.20)$$

ein. Die Größe

$$|u_{n,\ell}(r)|^2 dr = |R_{n,\ell}(r)|^2 r^2 dr \quad (4.21)$$

interpretieren wir als die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons in einer Kugelschale im Abstand zwischen  $r$  und  $r + dr$  von  $\mathcal{O}$ . Mit diesem Ansatz wird Gleichung 4.19

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2\mu r^2} + V(r) \right] u_{n,\ell}(r) = E_{n,\ell} u_{n,\ell}(r). \quad (4.22)$$

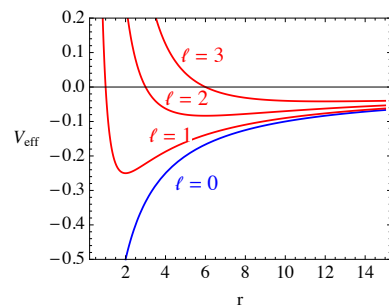
Der Separationsansatz vereinfacht also die partielle Differentialgleichung (4.9) zu einer Differentialgleichung, die nur von der Variablen  $r$  und dem Parameter  $\ell$  abhängt. Die Gleichung (4.22) entspricht dem Fall, dass sich die Masse  $\mu$  in dem effektiven Potential  $V_{\text{eff}}$  entlang *einer* Dimension ( $0 < r < \infty$ ) bewegt:

$$V_{\text{eff}}(r) = V(r) + \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2\mu r^2} \quad (4.23)$$

Für  $\ell \geq 1$  wird das Gesamtpotential bei kleinen Abständen abstoßend und der Bereich für gebundene Zustände nimmt mit steigendem Wert von  $\ell$  ab. Weil aber das Coulombpotential im Vergleich zum Zentrifugalpotential eine größere Reichweite besitzt, verbleibt auch für beliebig hohe Werte von  $\ell$  ein Potentialtopf, der Zustände binden kann.

Das Bild zeigt das effektive Potential für Werte von  $\ell = 0, 1, 2$  und  $3$ . Das Minimum im effektiven Potential verschiebt sich zu immer höheren Proton-Elektron Abständen, wenn  $\ell$  erhöht wird. Bei großen Abständen bleibt  $V_{\text{eff}}$  immer  $< 0$ , da  $1/r$  eine größere Reichweite hat als der Zentrifugalterm  $1/r^2$ .

Die Skalen sind in atomaren Einheiten angegeben (siehe Seite 76).



**Lösungen der Radialgleichung** Die radiale Wellenfunktion ist unabhängig von  $m$  und damit unabhängig von der Orientierung der  $z$ -Achse. Das Spektrum von  $H$  enthält für alle Werte von  $\ell$  einen gebundenen ( $E < 0$ ) und einen kontinuierlichen Bereich  $E > 0$ . Man kann zeigen<sup>1</sup>, daß

$$u_{n,\ell}(r=0) = 0$$

<sup>1</sup>CT Band 2, Seite 7-9

sein muß. Darüberhinaus soll die Wellenfunktion, die wir als Produktansatz

$$\varphi_{n,\ell,m}(r, \theta, \phi) = \frac{1}{r} u_{n,\ell}(r) \cdot Y_\ell^m(\theta, \phi) \tag{4.24}$$

geschrieben haben, im gebundenen Bereich quadratintegabel sein:

$$\int |\varphi_{n,\ell,m}(r, \theta, \phi)|^2 r^2 dr \sin \theta d\theta d\phi = 1 .$$

Da die Kugelflächenfunktionen hinsichtlich der Winkelvariablen normiert sind, verbleibt die Bedingung

$$\int |u_{n,\ell}|^2 dr = 1 .$$

Eine Vereinfachung der Radialgleichung (4.22) erhält man, wenn man die reduzierte Größen

$$\rho = r/a_0 \quad \text{und} \quad \lambda_{n,\ell} = \sqrt{-\frac{E_{n,\ell}}{\mathcal{R}}} = \sqrt{-\frac{E_{n,\ell} 2 \hbar^2}{\mu e^4}}$$

einführt, wobei  $a_0$  der 1. Bohrsche Radius und  $\mathcal{R}$  die Rydberg-Konstante sind. Damit schreibt sich die Radialgleichung als

$$\left[ \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} + \frac{2}{\rho} - \lambda_{n,\ell}^2 \right] u_{n,\ell} = 0 .$$

Quadratintegable Lösungen gibt es nur für ganzzahlige Werte von  $n \geq 1$  mit

$$\lambda_{n,\ell} = \frac{1}{n} \quad \text{und} \quad \ell < n$$

woraus sich die Bohrschen Energien ergeben

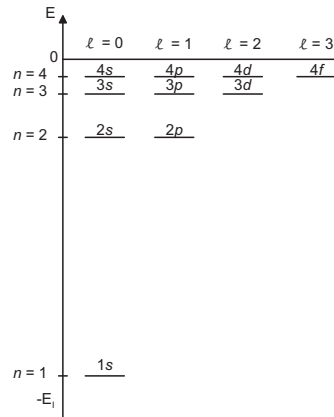
$$E_{n,\ell} = -\frac{\mathcal{R}}{n^2} .$$

**Diskussion der diskreten Niveaus** des H-Atoms in der bisherigen Näherung: Für jeden Wert von  $\ell$  gibt es eine unendliche Anzahl von möglichen Eigenwerten. Zu jeder Hauptquantenzahl  $n$  gibt es  $n$  Werte der Drehimpulsquantenzahl

$$\ell = 0, 1, 2, \dots, n - 1 .$$

- Die Energieeigenwerte für jede der  $n$ -möglichen Unterschalen zu jeder Hauptquantenzahl sind in dieser Näherung gleich.
- Für jeden Wert von  $\ell$  gibt es  $(2\ell + 1)$  verschiedene Zustände, die zu den  $(2\ell + 1)$  möglichen Werten von  $m$  gehören.
- Die Gesamtentartung eines jeden Energieniveaus  $E_n$  ist gleich

$$g_n = \sum_{\ell=0}^{n-1} (2\ell + 1) = 2 \frac{(n-1)n}{2} n = n^2$$



$\ell = 0$	$\leftrightarrow$	$s$
$\ell = 1$	$\leftrightarrow$	$p$
$\ell = 2$	$\leftrightarrow$	$d$
$\ell = 3$	$\leftrightarrow$	$f$
$\ell = 4$	$\leftrightarrow$	$g$
		$\dots$

Aus historischen Gründen hat sich folgende Notation für die  $\ell$ -Zustände eingebürgert:

## 4.2 Wellenfunktionen des Wasserstoffatoms

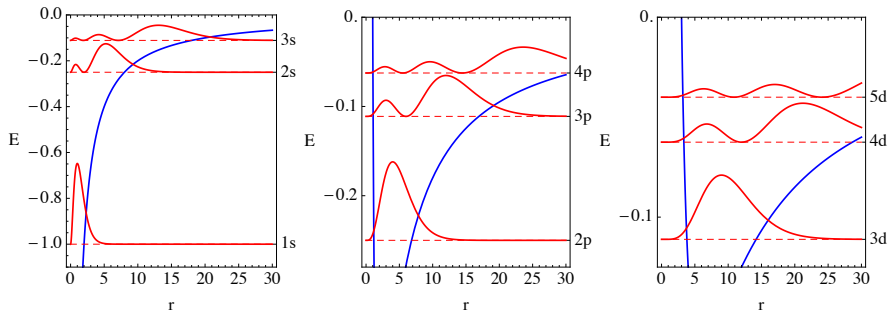
Die Gesamtwellenfunktionen für stationäre Zustände

$$\varphi_{n\ell m}(r, \theta, \phi) = R_{n\ell}(r) \cdot Y_{\ell}^m(\theta, \phi) \quad (4.25)$$

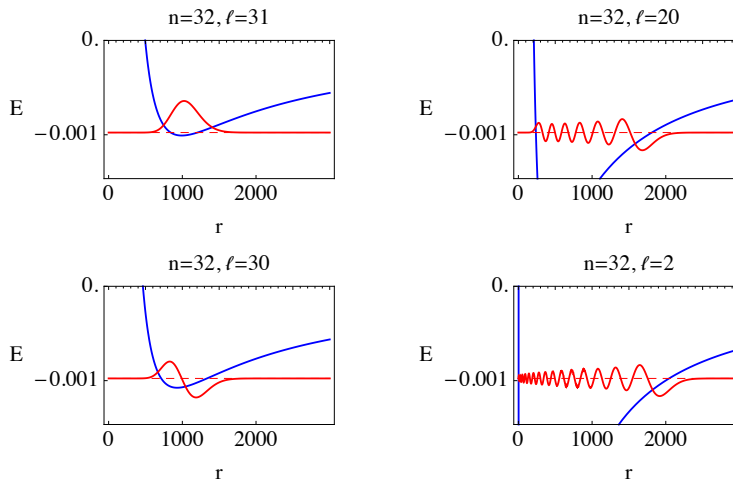
werden auch *Atomorbitale* genannt. Die Funktion  $R_{n,\ell}(r)$  ist reell. Beispiele für Radialfunktionen sind (wir setzen  $N = (\frac{Z}{a_0})^{3/2}$ ):

$R_{1,0} = N 2 e^{-Zr/a_0}$	$R_{2,0} = N (2 - Z \frac{r}{a_0}) e^{-Zr/2a_0}$	$R_{2,1} = N \frac{Z}{\sqrt{3}} \frac{r}{a_0} e^{-Zr/2a_0}$
-----------------------------	--	---

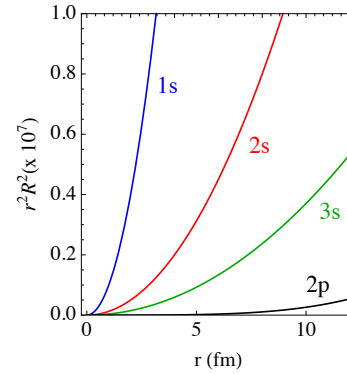
Die drei Bilder zeigen die radiale Wahrscheinlichkeitsdichte  $r^2 \cdot |R_{n,\ell}(r)|^2$  und den Verlauf des effektiven Potentials  $V_{\text{eff}}$  für *s*-Zustände ( $n = 1, 2, 3$ ), für *p*-Zustände ( $n = 2, 3, 4$ ), und für *d*-Zustände ( $n = 3, 4, 5$ ). Die Energieskala ist in Einheiten von  $\mathcal{R} = 13.6$  eV, die radiale Skala in Bohrschen Einheiten,  $a_0 = 0.5292$  Å.



In den folgenden Bildern ist die radiale Wellenfunktion  $r \cdot R_{n,\ell}(r)$  für den Zustand mit  $n = 32$  bei verschiedenen Werten von  $\ell$  gezeigt. Die Bindungsenergie dieses Zustandes beträgt nur etwa  $\mathcal{R}/1000$ , der äußerste Umkehrpunkt liegt zwischen 1000 und 2000 Bohrschen Einheiten. Wir sehen aus diesem Bild, dass die quantenmechanische Rechnung für den Fall, dass  $n = \ell + 1$  ist, den Bohrschen Befund liefert. Nach dem Bohrschen Modell skaliert der Bahnradius gemäß  $r_n = a_0 n^2$ . Die Anzahl der Knotenstellen in der Radialfunktion ist gleich  $n - 1 - \ell$ .



In diesem Bild ist die radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeit,  $10^7 r^2 \cdot |R_{n,\ell}(r)|^2$ , für die Zustände  $1s, 2s, 3s$  als Funktion des Abstandes zum Kern (in fm =  $10^{-15}$  m) dargestellt. Die Wahrscheinlichkeit für den  $2p$ -Zustand wurde mit dem Faktor  $10^8$  multipliziert. Nur  $s$ -Zustände können mit signifikanter Wahrscheinlichkeit in Kernnähe sein. (In Wirklichkeit ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit in Kernnähe durch relativistische Effekte stärker als in diesem Bild beschrieben, besonders bei großen Kernladungszahlen).



### Beispiele für Kugelflächenfunktionen

Die Kugelflächenfunktionen

$$Y_{\ell}^m(\theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} N_{\ell}^m P_{\ell}^m(\cos \theta) e^{im\phi} \quad (4.26)$$

sind mit Ausnahme für  $m = 0$  komplexe Funktionen des Azimuthalwinkels  $\phi$ . Die Größe  $N_{\ell}^m P_{\ell}^m(\cos \theta)$  ist eine reelle Funktion des Polarwinkels  $\theta$ . Atomorbitale sind also im allgemeinen komplexe Funktionen. Die niedrigsten Kugelflächenfunktionen sind ( $\ell$  gibt die Anzahl der Knotenflächen an):

$Y_0^0(\theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$	$Y_2^0(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1)$
$Y_1^0(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$	$Y_2^{\pm 1}(\theta, \phi) = \mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cdot \cos \theta \cdot e^{\pm i\phi}$
$Y_1^{\pm 1}(\theta, \phi) = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta \cdot e^{\pm i\phi}$	$Y_2^{\pm 2}(\theta, \phi) = \pm \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta \cdot e^{\pm 2i\phi}$

Durch Überlagerung der Orbitale

$$\varphi_{n\ell m}(r, \theta, \phi) \quad \text{und} \quad \varphi_{n\ell -m}(r, \theta, \phi)$$

kann man jedoch reelle Orbitale konstruieren.

- **s-Orbital** Für  $\ell = m = 0$  sprechen wir von einem  $s$ -Orbital. Es ist kugelsymmetrisch, die Wellenfunktion hängt weder von  $\theta$  noch von  $\phi$  ab. Dargestellt als Kugel mit dem Zentrum im Koordinatenursprung.
- **p-Orbital** Mit den drei Funktionen  $\varphi_{n1m}$  bilden wir  $p_x, p_y$  und  $p_z$ -Orbitale :

$$p_z : \varphi_{n,1,0} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} R_{n,1}(r) \frac{z}{r}$$

$$p_x : -\frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_{n,1,1} - \varphi_{n,1,-1}] = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} R_{n,1}(r) \frac{x}{r}$$

$$p_y : +\frac{i}{\sqrt{2}} [\varphi_{n,1,1} + \varphi_{n,1,-1}] = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} R_{n,1}(r) \frac{y}{r}$$

**Polardarstellung** der assoziierten Legendre Funktionen  $P_\ell^m(\cos\theta)$  für  $0 < \theta < \pi$ :

Auf der rechten Seite ist  $P_\ell^m$  für  $\phi = 0$ , auf der linken Seite für  $\phi = \pi$  gezeichnet. Positive Werte der Kugelflächenfunktion sind rot, negative sind schwarz wiedergegeben. Eingezeichnet ist auch die vertikale  $z$ -Achse. Die Notation ist  $P\ell m$ .

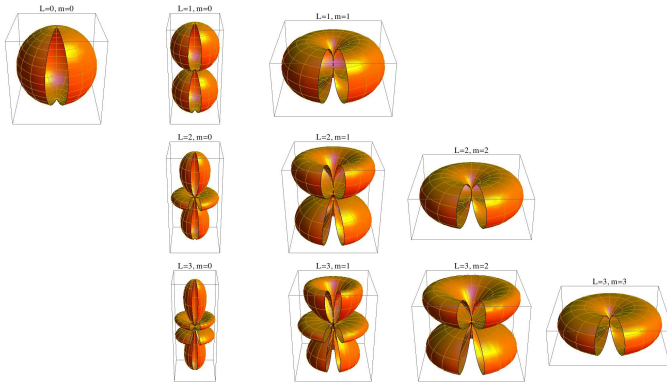
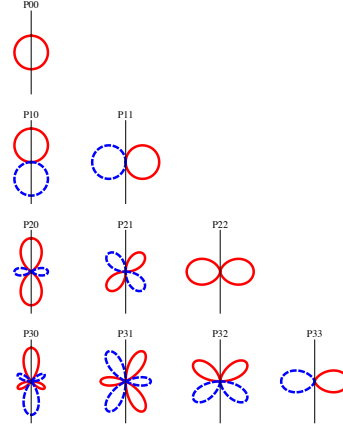
**Parität** Für eine Funktion im Ortsraum besteht die Paritätsoperation im Ersetzen der Koordinaten eines Raumpunktes durch die Koordinaten nach einer Spiegelung dieses Punktes am Koordinatenursprung ( $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$ ). In Kugelkoordinaten ist die entsprechende Transformation

$$\begin{aligned} r &\rightarrow r \\ \theta &\rightarrow \pi - \theta \\ \phi &\rightarrow \pi + \phi \end{aligned}$$

Bei dieser Spiegelung transformieren die Kugelflächenfunktionen gemäß

$$Y_\ell^m(\pi - \theta, \pi + \phi) = (-1)^\ell Y_\ell^m(\theta, \phi).$$

Die Kugelflächenfunktionen haben wohldefinierte Parität, unabhängig von  $m$ . Dieses Verhalten ist in der Abbildung auf Seite 74 ersichtlich. Für gerade Werte von  $\ell$  haben die Kugelflächenfunktionen gerade Parität, für ungerade Werte von  $\ell$  haben die Kugelflächenfunktionen ungerade Parität.



Bilder des  
Betragsquadrats einiger  
**Kugelflächenfunktionen**  
 $|Y_L^m(\theta, \phi)|^2$ .

**Komplexkonjugation** Die  $\phi$ -Abhängigkeit macht die Kugelflächenfunktionen zu komplexwertigen Funktionen. Es gilt für die komplex-konjugierte Funktion

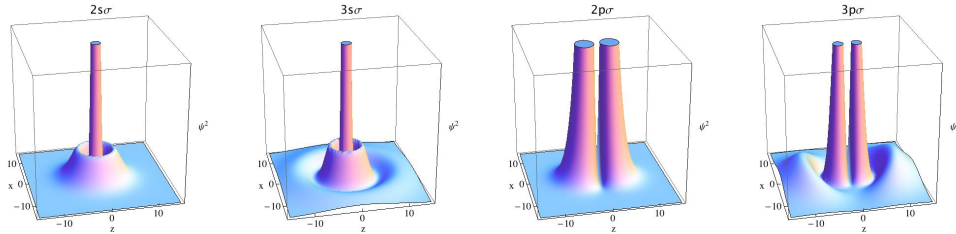
$$[Y_\ell^m(\theta, \phi)]^* = (-1)^m Y_\ell^{-m}(\theta, \phi)$$

**Isotropie einer inkohärenten Überlagerung** Wenn Atome in einer inkohärenten Überlagerung aller zur Bahndrehimpulsquantenzahl  $\ell$  möglichen  $m$ -Zustände mit gleichmäßiger Besetzung der  $m$ -Zustände vorliegen, dann ist der winkelabhängige Teil der Wellenfunktion isotrop:

$$\sum_m |Y_\ell^m(\theta, \phi)|^2 = \frac{2\ell + 1}{4\pi}.$$

Für eine **kohärente Überlagerung** aber gilt  $|\sum_m a_m Y_\ell^m(\theta, \phi)|^2 = f(\theta, \phi)$ .

2D-Darstellungen des Betragsquadrats,  $|\phi_{n,\ell,0}(r, \theta, \phi)|^2$  sind ( $\sigma$  steht für  $m=0$ ) :



### 4.3 Atomare Einheiten

Sind besonders zweckmäßig bei der Berechnung von atomaren und molekularen Problemen. Sie wurden von *D. R. Hartree* eingeführt. Drei Basisgrößen (die man alle gleich EINS setzt!) legen dieses Maßsystem fest:

1. Das Plancksche Wirkungsquantum,  $\hbar$
2. Die Elektronenmasse,  $m_e$
3. Die Elementarladung,  $e$

Mit der Wahl der Dielektrizitätskonstante des Vakuums  $4\pi\epsilon_0 = 1$  lassen sich dann **alle Maße** im Sinn der atomaren (Bohrschen) Einheiten ausdrücken. Präzisere Zahlenwerte findet man z.B. in *Atomic, Molecular, and Optical Physics Handbook*, AIP (1996), Seite 4. In der letzten Spalte sind die atomaren Einheiten

Größe	atomare Einheit	Zahlenwert (SI)		$\alpha, \lambda_c$
Wirkung	$\hbar = 1$	$1.0545726 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$		
Masse	$m_e = 1$	$0.9109389 \cdot 10^{-30} \text{ kg}$		
Ladung	$e = 1$	$1.6021773 \cdot 10^{-19} \text{ C}$		
Zeit	$\tau_0 = \hbar^3 m_e^{-1} e^{-4}$	$2.4188843 \cdot 10^{-17} \text{ s}$	$0.024 \text{ fs}$	
Länge	$a_0 = \hbar^2 m_e^{-1} e^{-2}$	$5.2917724 \cdot 10^{-11} \text{ m}$	$1 \text{ bohr}$	$\lambda_c \alpha^{-1}$
Geschwindigkeit	$v_B = \hbar^{-1} e^2$	$2.1876914 \cdot 10^6 \text{ ms}^{-1}$	$c/137$	$\alpha c$
Energie	$E_H = \hbar^{-2} m_e e^4$	$4.3597482 \cdot 10^{-18} \text{ J}$	$27.211 \text{ eV}$	$m_e c^2 \alpha^2$
Kraft	$E_H/a_0$	$8.2387295 \cdot 10^{-8} \text{ N}$		
Leistung	$\hbar^{-1} E_H^2$	$1.8023798 \cdot 10^{-1} \text{ W}$		
Elek. Feldstärke	$e^{-1} a_0^{-1} E_H$	$5.142208 \cdot 10^{11} \text{ Vm}^{-1}$		
Intensität	$\hbar^{-1} a_0^{-2} E_H^2$	$6.43641 \cdot 10^{19} \text{ Wm}^{-2}$		

in den Größen der Sommerfeldschen Feinstrukturkonstante  $\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} = \frac{1}{137}$  und der Compton-Wellenlänge  $\lambda_c = \frac{\hbar}{m_e c}$  ausgedrückt. Für die atomare Energieeinheit,  $E_H$  wird manchmal die Größe  $1 \text{ Hartree} = 27.211 \text{ eV}$  verwendet.

**Skalierung** der Zustände als Funktion von Hauptquantenzahl  $n$  und Kernladung  $Z$  :

Bahnradius	$r_n = \frac{1}{Z} a_0 n^2$	$r_1 = 0.5292 \text{ \AA} = a_0$
Geschwindigkeit	$v_n = Z v_0/n$	$v_1 = c/137$
Umlaufzeit	$\tau_n = \frac{1}{Z^2} \tau_0 n^3$	$\tau_1 = 0.024 \text{ fs}$
Bindung	$E_n = -\mathcal{R} Z^2/n^2$	$E_1 \approx -13.6 \text{ eV}$