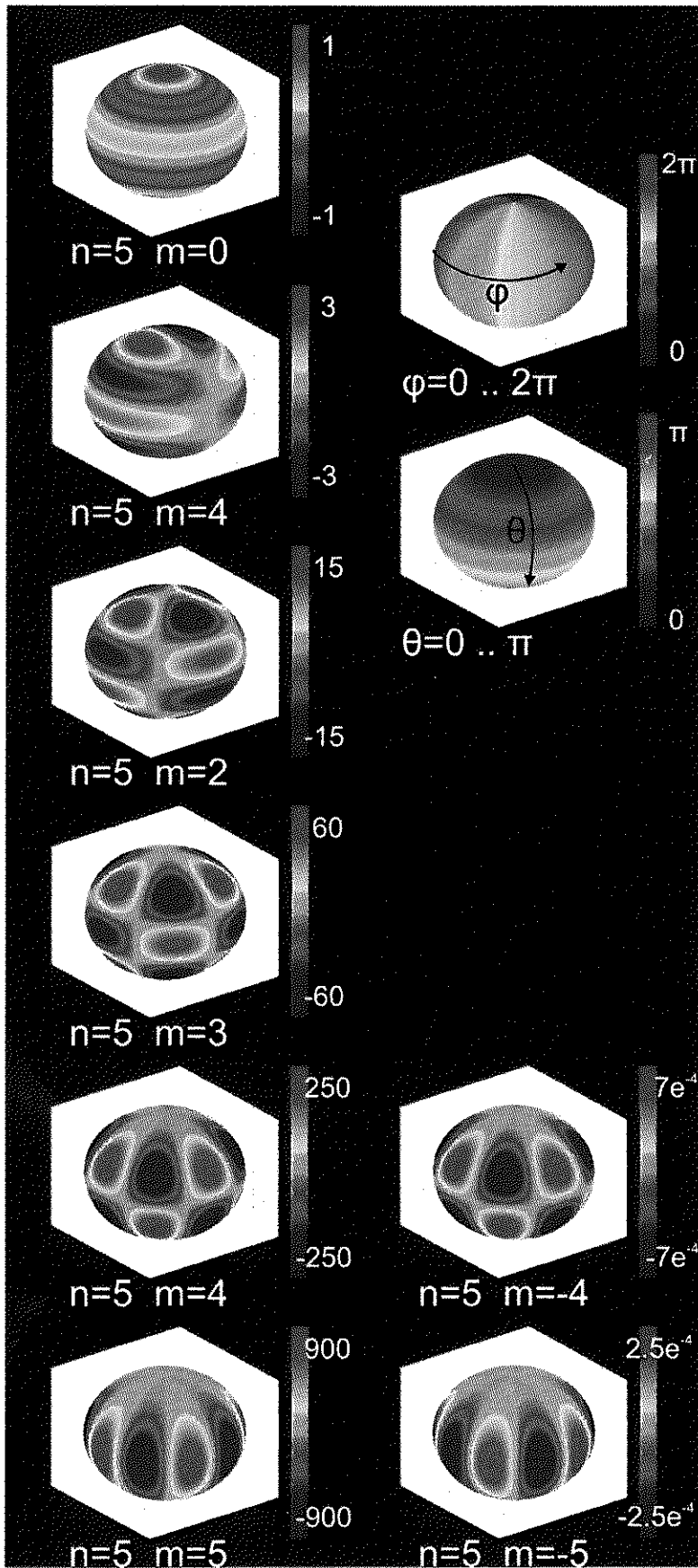


## 7 Wasserstoffatom

Das Wasserstoffatom hatte nicht nur für die Entwicklung der Quantenmechanik historische Bedeutung. Es ist sowohl für Theorie als auch für das Experiment ein leicht zugängliches System. Daher kann es zu extrem hoher Präzision studiert werden und erlaubt über die QM hinaus Präzisionstests der Quantenfeldtheorie, speziell der Quantenelektrodynamik gebundener Zustände. Es ist das einfachste Atom, und die Physik der Atomhülle somit Tor zur (Quanten-)Chemie. Ein Verständnis der Atomhülle und ihrer Anregungen und photonischen Übergänge ist ebenso Grundlage für die (Quanten-)Optik. Viele weitere Anwendungen ließen sich hier aufzählen.

In diesem Kapitel soll das Wasserstoffatom vereinfacht als gebundenes System aus einem spinlosen Proton und einem spinlosen Elektron betrachtet werden.



## 7.1 Teilchen im Zentralfeld

Betrachten wir zunächst allgemein ein Teilchen (Elektron) in einem Zentralpotential

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2\mu} + V(r), \quad r = |\vec{x}|, \quad (7.1)$$

wobei die Masse nun durch  $\mu$  bezeichnet wird (um Verwechslungen mit der magn. Quantenzahl vorzubeugen).

Zunächst suchen wir einen Zusammenhang zwischen (7.1) und dem Drehimpuls, der im Zentralpotential erhalten sein muss. Es gilt:

$$\frac{1}{r^2} (\vec{x} \times \vec{L})_i = \frac{1}{r^2} \epsilon_{ijk} x_j L_k = \frac{1}{r^2} \underbrace{\epsilon_{ijk} \epsilon_{k\ell m}}_{= \delta_{i\ell} \delta_{jm} - \delta_{im} \delta_{j\ell}} x_j x_\ell p_m$$

$$= \hat{x}_j \hat{x}_\ell p_j = \frac{x^2}{r^2} p_i$$

$$= \hat{x}_i (\hat{x} \cdot \vec{p}) - p_i$$

$$\Rightarrow \vec{p} = \hat{x} (\hat{x} \cdot \vec{p}) - \frac{1}{r^2} \vec{x} \times \vec{L} \quad (7.2)$$

Für das Impulsquadrat folgt

$$\underline{\underline{\vec{p}^2}} = \vec{p} \cdot \left( \hat{x} (\hat{x} \cdot \vec{p}) - \underbrace{\frac{1}{N^2} \vec{x} \times \vec{L}}_{\text{Drehinvarianz}} \right)$$

$$= \underbrace{(\vec{p} \cdot \vec{x})}_{\hat{x} \cdot \vec{p}} \frac{1}{N^2} (\hat{x} \cdot \vec{p}) - \vec{p} \cdot (\vec{x} \times \vec{L}) \frac{1}{N^2}$$

$$= \hat{x} \cdot \vec{p} - \underbrace{[\hat{x}, \vec{p}]}_{i\hbar \delta_{ij}} = (\vec{p} \times \vec{x}) \cdot \vec{L} = -\vec{L}^2$$

$$= (\hat{x} \cdot \vec{p}) \frac{1}{N^2} (\hat{x} \cdot \vec{p}) - 3i\hbar \frac{1}{N^2} (\hat{x} \cdot \vec{p}) + \frac{\vec{L}^2}{N^2}$$

$$(\hat{x} \cdot \vec{p}) \hat{=} -i\hbar r \frac{\partial}{\partial r}$$

$$\hat{=} -\hbar^2 r \frac{\partial}{\partial r} \frac{1}{r^2} r \frac{\partial}{\partial r} - 3\hbar^2 \frac{1}{r^2} r \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\vec{L}^2}{N^2}$$

$$= -\hbar^2 \left( \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\vec{L}^2}{N^2} \quad (7.3)$$

oder auch  $\vec{p}^2 \hat{=} -\hbar^2 \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\vec{L}^2}{N^2} \quad (7.4)$

Die Ortsdarstellung des Drehimpulsoperators wurde in einer Ubysaufgabe berechnet:

$$\vec{L}^2 = -\hbar^2 \left( \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right), \quad (7.5)$$

so dass die stationäre Schrödinger-Gleichung

die Form

$$E \psi = \left( -\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hat{L}^2}{2\mu r^2} + V(r) \right) \psi \quad (7.6)$$

Für ein zentral-symmetrisches Potential vertauschen  $H$ ,  $\hat{L}^2$ , und  $L_3$ , so dass die Lösungen von (7.6) bezüglich der simultanen Eigenwertbasis aufgespannt werden können,

$$\psi = \psi_{Elm}(\vec{x}) = \langle \vec{x} | Elm \rangle \quad (7.7)$$

mit

$$\begin{aligned} H |Elm\rangle &= E |Elm\rangle \\ \hat{L}^2 |Elm\rangle &= \hbar^2 l(l+1) |Elm\rangle \\ L_3 |Elm\rangle &= \hbar m |Elm\rangle. \end{aligned} \quad (7.8)$$

Ein Separationsansatz führt auf

$$\psi_{Elm}(\vec{x}) = \langle \vec{x} | Elm \rangle = f_{El}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (7.9)$$

wobei wir in der Notation  $f_{El}$  schon vorausgenommen haben, dass die radiale Funktion  $f_{El}$  nicht von  $m$  abhängt.

Da die  $Y_{lm}$  Eigenfunktionen zu  $L^2$  sind,  
folgt für die Radialfunktion  $f_{El}(r)$  die  
Differentialgleichung

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} - V(r) - E \right) f_{El}(r) = 0 \quad (7.10)$$

Führen wir eine neue Konvention für die  
radiale Funktion ein,  $u_{El}(r) = r \cdot f_{El}(r)$ ,

so vereinfacht sich die DGL:

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E \right) u_{El}(r) = 0$$

[Fuchs'sche DGL.]

(7.11)

Diese DGL hat die Form eines 1-dimen-  
sionalen Potentialproblems mit effektivem  
Potential

$$V_{\text{eff}}(r) = V(r) + \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{l(l+1)}{r^2} \quad (7.12)$$

Zudem ist  $0 \leq r < \infty$  zu beachten.

Für nicht-verschwindenden Drehimpuls divergiert  
 $V_{\text{eff}}$  am Ursprung für  $r \rightarrow 0$ . Wie in der

Klassischen Mechanik ergibt sich also eine "Zentrifugalbarriere", die hier in der QM dafür sorgen wird, dass ~~eben~~ Wellenfunktionen mit  $l > 0$  am Ursprung verschwinden müssen. Diese Erwartung wollen wir im Folgenden bestätigen.

Allgemein bedeutet die Normierbarkeitsforderung der Wellenfunktion, dass

$$\begin{aligned} \infty > \int d^3x |\psi_{Elm}|^2 &= \int dr r^2 \underbrace{|\psi_{El}|^2}_{= |u_{El}|^2} \underbrace{\int d\Omega |Y_{lm}|}_{= 1} \\ &= \int_0^{\infty} dr |u_{El}|^2 \end{aligned} \quad (7.13)$$

Für kleine Abstände bedeutet dies, dass es eine positive Zahl  $\varepsilon$  geben muss, so dass

$$|u_{El}| < C \cdot r^{\varepsilon - \frac{1}{2}} \quad \text{für } r \rightarrow 0 \quad (7.14)$$

mit geeigneter Konstante  $C > 0$ . Ähnlich muss

$u_{El}$  für  $r \rightarrow \infty$  schneller als  $u_{El} \sim r^{-1/2}$

abfallen.

Betrachten wir zunächst große  $r$  für den

Fall, dass  $V(r \rightarrow \infty) \rightarrow 0$ .

Dann reduziert sich die DGL auf

$$\frac{\hbar^2}{2\mu} u_{EL}'' + E u_{EL} \sim 0 \quad \text{für } r \rightarrow \infty \quad (7.15)$$

Die asymptotische Form der Lösungen ist daher

$$u_{EL} \sim \begin{cases} e^{\pm ikr} & \text{für } E = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} > 0 \\ e^{-\kappa r} & \text{für } E = -\frac{\hbar^2 \kappa^2}{2\mu} < 0 \end{cases} \quad (7.16)$$

Für ein nicht-negatives Potential ist  $H$  nicht-negativ

$$\langle \Psi | H | \Psi \rangle \geq 0, \quad (7.17)$$

so dass alle Energie-Eigenwerte  $E \geq 0$  sein müssen. Ein Teilchen in einem nicht-negativen Potential mit  $V(r \rightarrow \infty) \rightarrow 0$  hat also keine gebundenen Zustände.

Für kleine  $r$  verwenden wir den Ansatz

$$u_{EL} \sim r^\alpha (1 + a_1 r + a_2 r^2 + \dots), \quad (7.18)$$

Einsetzen in die DGL liefert

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left( \alpha(\alpha-1) r^{\alpha-2} - l(l+1) r^{\alpha-2} + \mathcal{O}(r^{\alpha-2}) \right) = 0 \quad (7.19)$$



wobei wir angenommen haben, dass  $V(r)$  weniger singular als  $\frac{1}{r^2}$  für  $r \rightarrow 0$  ist. (7.19) hat die Lösungen

$$\alpha = l+1 \quad \text{und} \quad \alpha = -l, \quad (7.20)$$

Für  $l=1,2,\dots$  würde  $\alpha = -l$  die Normierbarkeitsbedingung (7.14) verletzen, so dass  $\alpha = l+1$  folgt. Es stellt sich heraus, dass auch für  $l=0$   $\alpha = l+1$  gilt (weil für  $l=0$  der Hamilton-Operator nicht mehr wesentlich selbstadjungiert wäre).

Für  $l > 0$  folgt jedenfalls, dass mit

$$u_{El} \sim r^{1+l} \quad \text{oder} \quad f_{El} \sim r^l \quad (7.21)$$

alle Lösungen am Ursprung verschwinden.

## 7.2 Eigenwertproblem des Wasserstoffatoms

Wir definieren das spinlose Wasserstoffproblem durch das Proton-Elektron-Zweiteilchenproblem

mit Hamilton-Operator

$$H = \frac{\vec{P}_p^2}{2m_p} + \frac{\vec{P}_e^2}{2m_e} + V(\vec{x}_p - \vec{x}_e) \quad (7.22)$$

und der entsprechenden Schrödinger-Gleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi, t\rangle = H |\Psi, t\rangle \quad (7.23)$$

Dies ist eine 7-dimensionale DGL, wenn wir (7.23) z.B. auf den Ortsraum projizieren. In (6.25-27) haben wir allerdings zeigen können, dass Hamilton-Operatoren vom Typ (7.22) mit dem Gesamtimpuls vertauschen

$$[H, \vec{P}] = 0, \quad \vec{P} = \vec{P}_p + \vec{P}_e \quad (7.24)$$

und  $\vec{P}$  somit eine Konstante der Bewegung ist.

Die kanonisch konjugierte Variable zu  $\vec{P}$  ist die Schwerpunktskoordinate

$$\vec{X} = \frac{m_e \vec{x}_e + m_p \vec{x}_p}{M}, \quad M := m_e + m_p, \quad (7.25)$$

so dass sich direkt verifizieren lässt, dass  $\boxed{[X, P]}$

$$[(\vec{X})_i, (\vec{P})_j] = i\hbar \delta_{ij} \quad (7.26)$$

(7.24) lässt sich direkt dadurch verifizieren, dass

$H$  unabhängig von  $\vec{X}$  ist und zudem  $\vec{P}$  mit der Relativkoordinate  $\vec{x} = \vec{x}_p - \vec{x}_e$  vertauscht:

$$\begin{aligned} \underline{\underline{[\vec{x}, \vec{P}]}]} &= [\vec{x}_p, \vec{p}_p + \vec{p}_e] - [\vec{x}_e, \vec{p}_p + \vec{p}_e] \\ &= [\vec{x}_p, \vec{p}_p] - [\vec{x}_e, \vec{p}_e] = (i\hbar - i\hbar) \underline{\underline{1}} = \underline{\underline{0}} \end{aligned} \quad (7.27)$$

Die zur Relativkoordinate kanonisch konjugierte Variable ist der Relativimpuls

$$\vec{p} = \frac{m_e \vec{p}_p - m_p \vec{p}_e}{M} \quad (7.28)$$

für den die Vertauschungsrelation  $\boxed{[x_i, p_j]}$

$$[x_i, p_j] = i\hbar \delta_{ij}$$

leicht verifizierbar ist. Alle anderen Kommutatoren verschwinden:

$$[x_i, x_j] = 0, \quad [p_i, p_j] = 0, \quad [p_i, x_j] = 0. \quad (7.29)$$

In Schwerpunkts- und Relativkoordinaten lautet der Hamilton-Operator  $\boxed{[ÜA]}$

$$H = \frac{\vec{P}^2}{2M} + \frac{\vec{p}^2}{2\mu} + V(\vec{x}) = H_{sp} + H_{rel}. \quad (7.30)$$

wobei die reduzierte Masse  $\mu = \frac{m_p m_e}{M}$  auftaucht (7.31).

Da die kanonischen Schwerpunkts- und Relativvariablen zwei disjunkte Algebren bilden und der Hamilton-Operator in eine entsprechende Summe zerfällt, ist die Wellenfunktion separierbar,

$$\Psi(\vec{x}', \vec{X}'; t) = \langle \vec{x}', \vec{X}' | \Psi, t \rangle = \phi(\vec{X}', t) \psi(\vec{x}', t), \quad (7.32)$$

Im Ortsraum zerfällt die Schrödinger-Gleichung somit in zwei DGL.:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \phi(\vec{X}', t) = -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\vec{X}'}^2 \phi(\vec{X}', t) \quad (a)$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{x}', t) = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\vec{x}'}^2 \psi(\vec{x}', t) + V(\vec{x}') \psi(\vec{x}', t) \quad (b)$$

Die Schwerpunktsbewegung entspricht der eines freien Teilchens

$$\phi(\vec{X}', t) = e^{\frac{i}{\hbar} \left( \vec{P}' \cdot \vec{X}' - \underbrace{\frac{\vec{P}'^2 t}{2M}}_{\equiv Et} \right)}, \quad (7.34)$$

wobei  $\vec{P}'$  der Eigenwert des Gesamtimpulsoperators ist,  $\vec{P}' | \vec{P}' \rangle = \vec{P}' | \vec{P}' \rangle$ .

Der Hamilton-Operator der Relativbewegung entspricht genau einer Bewegung eines Teilchens mit Masse  $\mu$  im Potential  $V(\vec{x}')$ ,

$$H_{rel} = \frac{\vec{P}^2}{2\mu} + V(\vec{x}), \quad (7.35)$$

Das verbleibende (schwierige) Problem ist also die Lösung der DGL. (7.33b). Die Energie-Eigenzustände der Relativbewegung haben die Form  $\Psi(\vec{x}', t) = e^{-\frac{i}{\hbar}Et} \Psi_E(\vec{x}')$ , wobei  $\Psi_E(\vec{x}')$  wie üblich die stationäre Schrödingers-Gleichung

$$E \Psi_E(\vec{x}') = \left( -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\vec{x}'}^2 - V(\vec{x}') \right) \Psi_E(\vec{x}') \quad (7.36)$$

erfüllt. Mit den noch zu bestimmenden Lösungen von (7.36) haben die Energie-Eigenzustände des Gesamtsystems die Form:

$$\Psi(\vec{x}'_e, \vec{x}'_p; t) = e^{\frac{i}{\hbar} \vec{P}' \cdot \vec{X}'} e^{-\frac{i}{\hbar} \left( E + \frac{\vec{P}'^2}{2M} \right) t} \Psi_E(\vec{x}') \quad (7.37)$$

$$\text{mit } \vec{X}' = \frac{m_e \vec{x}'_e + m_p \vec{x}'_p}{M} \quad \text{und} \quad \vec{x}' = \vec{x}'_p - \vec{x}'_e.$$

Die Gesamtenergie ist also  $E + \frac{\vec{P}'^2}{2M}$ .

Im Folgenden konzentrieren wir uns auf die Dynamik der Relativbewegung.

Die Relativbewegung ist ein Zentralkraftproblem mit Coulomb-Potential

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2\mu} + V(r) \quad , \quad V(r) = -\frac{Ze^2}{r} \quad , \quad r = |\vec{x}|. \quad (7.38)$$

Für das Wasserstoffatom ist  $Z=1$  (Kernladungszahl). Für mehrfach ionisierte Atome kann sie aber auch größer sein ( $Z=3$  für  $\text{Li}^{2+}$ ).

Wegen Drehinvarianz lassen sich die Eigenfunktionen schreiben als (im Folgenden sei der Strich  $\vec{x}$  wieder weggelassen)

$$\Psi_{Elm}(\vec{x}) = \frac{u_{El}(r)}{r} Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad , \quad (7.39)$$

wobei die  $Y_{lm}(\theta, \varphi)$  die Drehimpulsoperatoren  $\vec{L}^2$ ,  $L_3$  diagonalisieren und  $u_{El}(r)$  die DGL (7.11) erfüllt:

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E \right) u_{El}(r) = 0 \quad (7.40)$$

Folgende dimensionslose Größen weisen sich als zweckmäßig: Die natürliche atomare Längenskala ist der Bohrsche Radius

$$a = \frac{\hbar^2}{\mu e^2} \approx 5,2918 \cdot 10^{-11} \text{ m} \quad . \quad (7.41)$$

Die natürliche atomare Energieskala ist der Betrag des Coulomb-Potentials für  $Z=1$  am Bohrschen Radius:

$$E_a = \frac{e^2}{a} = \frac{\mu e^4}{\hbar^2} \approx 27.1970132 \text{ eV}. \quad (7.42)$$

Energien und Längen werden nun in  $E_a$  und  $a$  gemessen,

$$\rho := \frac{r}{a}, \quad \varepsilon = \frac{E}{E_a}, \quad (7.43)$$

so dass (7.40) übergeht in

$$\left( \frac{d^2}{d\rho^2} + 2\varepsilon + \frac{2Z}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right) u_{El}(\rho) = 0, \quad (7.44)$$

Wir sind insbesondere an den gebundenen Zuständen mit  $\varepsilon < 0$  interessiert. Wie in (7.16) diskutiert, hat  $u_{El}(\rho)$  für große Abstände  $\rho \rightarrow \infty$  die asymptotische Form

$$u_{El}(\rho \rightarrow \infty) \sim e^{-\kappa \rho} \quad \text{für} \quad \varepsilon = -\frac{\kappa^2}{2}. \quad (7.45)$$

Für kleine Abstände finden wir in (7.21)

$$u_{El}(\rho \rightarrow 0) \sim \rho^{l+1}, \quad (7.46)$$

so dass wir als Ansatz wählen

$$u_{Ee}(s) = e^{-\kappa s} s^{l+1} \sum_{k=0}^{\infty} a_k s^k, \quad (7.47)$$

mit zu bestimmenden Koeffizienten  $a_k$ . Einsetzen in die DGL liefert folgende Rekursionsformel für die Koeffizienten

$$a_{k+1} = \frac{2(\kappa(k+l+1) - Z)}{(k+l+2)(k+l+1) - l(l+1)} a_k. \quad (7.48)$$

Der Rekursionsanfang  $a_0$  ist dabei indirekt durch die Normierung festgelegt.

Würde die Reihe in  $k$  nicht abbrechen, so folgte für große  $k$

$$a_{k+1} \sim \frac{2\kappa k}{k^2} a_k \sim \frac{(2\kappa)^{k+1}}{k!} a_0, \quad (7.49)$$

d.h.  $\sum_{k=0}^{\infty} a_k s^k \sim a_0 e^{2\kappa s}$ . Damit würde  $u_{Ee}(s)$  für große  $s$  divergieren, so dass keine akzeptable Lösung vorläge. Die Potenzreihe muss also abbrechen; das Kriterium dafür lautet:

$$\kappa(k_{\text{max}} + l + 1) = Z. \quad (7.50)$$



Daraus folgt die Quantisierung der Energieniveaus der gebundenen Zustände

$$\underline{E} = \varepsilon E_a = -\frac{k^2}{2} E_a = -\frac{Z^2 \mu e^4}{2\hbar^2 (k_{\max} + l + 1)^2}, \quad (7.51)$$

In der Literatur wird  $k_{\max}$  auch oft  $m_r$  genannt.

Die Summe

$$n := k_{\max} + l + 1 \equiv m_r + l + 1, \quad n = 1, 2, \dots$$

heißt Hauptquantenzahl, da sie die Energie der stationären Zustände bestimmt:

$$E_n = -\frac{Z^2}{n^2} \frac{\mu e^4}{2\hbar^2} \approx -\frac{Z^2}{n^2} \cdot 13.6 \text{ eV} \quad (7.52)$$

Dies ist die Balmer-Formel.

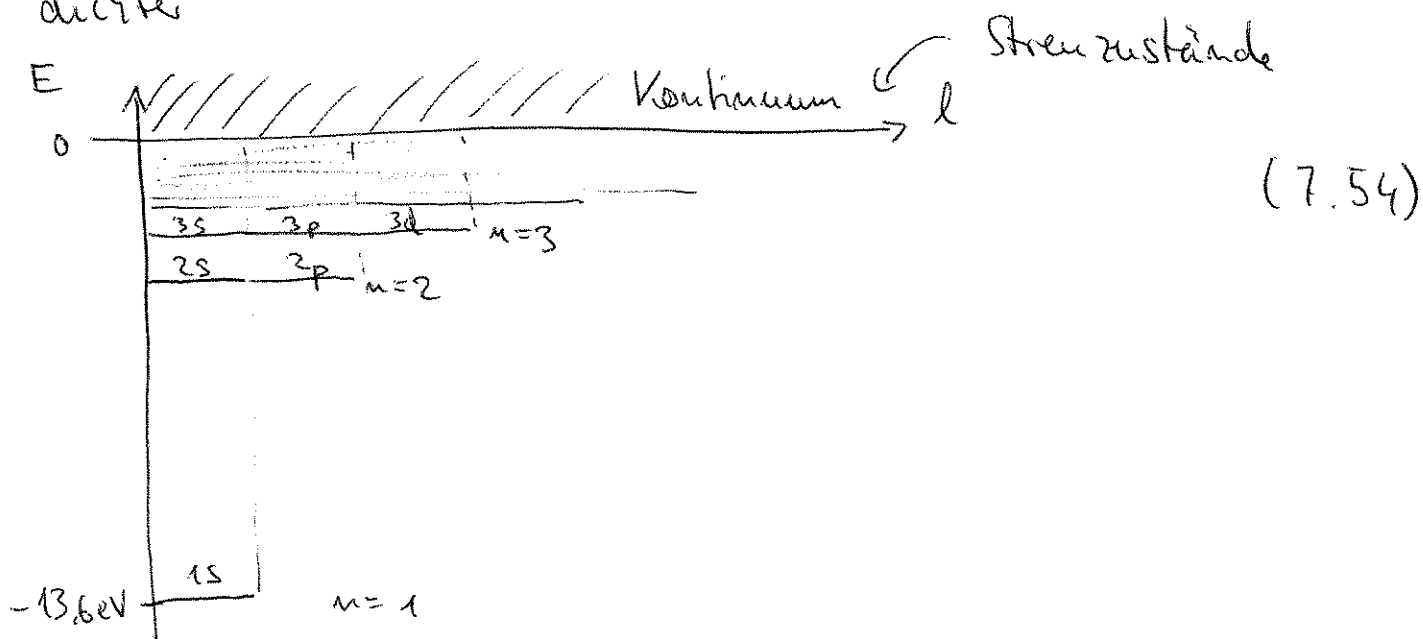
Aus historischen Gründen benutzt man die Quantenzahlen  $n$  und  $l$  zur Bezeichnung der Zustände, wobei  $l = 1, 2, 3, 4, 5, \dots$  oft mit den Buchstaben  $s, p, d, f, g$  benannt werden.

Die 14 tiefsten Zustände sind

$n$	$l$	$n_r (= l)_{\max}$	Bezeichnung	Entartung
1	0	0	1s	1
2	0	1	2s	1
2	1	0	2p	3
3	0	2	3s	1
3	1	1	3p	3
3	2	0	3d	5

wobei sich die Entartung aus den  $2l+1$  möglichen Einstellungen der Quantenzahl  $m$ , d.h. der  $z$ -Komponente des Drehimpulses ergibt. (7.53)

Für zunehmendes  $n$  liegen die Zustände immer dichter.



Da die Drehimpulsquantenzahl zu jedem  $m$  die Werte  $l=0, 1, \dots, m-1$  durchläuft, gehören zu jedem  $m$

$$\sum_{l=0}^{m-1} (2l+1) = m^2 \quad (7.55)$$

Zustände.

Dieser hohe Entartungsgrad ist zunächst verwunderlich.

Die  $2l+1$  fache Entartung zu jedem  $l$  erklärt sich dadurch, dass  $L_+$  und  $L_-$  mit  $H$  vertauschen, so dass sich die Energie für Zustände mit gleichem  $l$  aber verschiedenem  $m$  nicht ändern kann.

Die noch größere Entartung (7.55)

hängt in der Tat zusammen mit einer noch größeren

Symmetrie des Wasserstoffatoms: die Schrödinger-

Gleichung im Coulombfeld hat für  $E < 0$  eine

$O(4)$  Symmetrie der 4D-Drehungen (vgl.

Übungen).

Obige Überlegung gilt für die Energiezustände.

Die tatsächlichen Besetzungen der Zustände mit

Elektronen hängt aber noch wesentlich von

Spin-Freiheitsgrad ab. Wegen des Pauli-Prinzips können sich in jedem der obigen Zustände 2 Elektronen aufhalten, die sich um ihren Spinzustand unterscheiden müssen ( $S_z = \pm \frac{\hbar}{2}$ ). Zu gegebener Hauptquantenzahl  $n$  kann ein Elektron also  $2n^2$  Zustände besetzen. Dies entspricht genau der Zahl der Elemente in einer Periode des Periodensystems,

Das Balmer-Spektrum erfährt in der Tat noch eine Reihe von Korrekturen, die alle im Detail vermessen und gut verstanden worden sind.

Dazu gehören relativistische Korrekturen (z.B. Feinstruktur), Korrekturen aufgrund von Quantenfluktuationen von Strahlungsfeld und  $e^+e^-$ -Paaren (z.B. Lamb-Verschiebung, Uehling-Potential), Endlichkeit des Protonenladionsradius, Wechselwirkung von Kernspin mit dem Gesamtdrehimpuls des Elektrons.

Diese sollen hier nicht weiter besprochen werden.

Es gilt noch die Bestimmung der Eigenfunktionen abzuschliessen. Wir finden  $u_{ER}$  in (7.47) bzw.

$$a \cdot f_{ER} \equiv f_{ne}(s) = \frac{1}{s} \underset{u_{ER}}{u_{ne}}(s) = e^{-\kappa s} s^l \sum_{k=0}^{n_r} a_k s^k, \quad (7.56)$$

mit  $a_n$  aus (7.48) und

$$\kappa = \frac{\tau}{m}, \quad n = n_r + l + 1. \quad (7.57)$$

Die Normierungsbedingung lautet

$$1 = \int_0^{\infty} f_{ne}^2(s) s^2 ds = 1, \quad s = \frac{r}{a}. \quad (7.58)$$

Die niedrigsten Eigenfunktionen sind ( $\tau=1$ )

$$f_{1s}(s) = 2 e^{-s}$$

$$f_{2s}(s) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(1 - \frac{s}{2}\right) e^{-s/2}, \quad f_{2p} = \frac{1}{2\sqrt{6}} s e^{-s/2}$$

$$f_{3s}(s) = \frac{2}{3\sqrt{3}} \left(1 - \frac{2}{3}s + \frac{2}{27}s^2\right) e^{-s/3}$$

$$f_{3p}(s) = \frac{8}{27\sqrt{6}} s \left(1 - \frac{1}{6}s\right) e^{-s/3}$$

$$f_{3d}(s) = \frac{4}{81\sqrt{30}} s^2 e^{-s/3} \quad (7.59)$$

Nur  $s$ -Zustandswellenfunktionen sind nichtverschwindend für  $s \rightarrow 0$ ; für alle anderen

verhindert dies die Zentrifugalbarriere.

Die Quantenzahl  $n_r = n - l - 1$  zählt im übrigen die Knoten der radialen Wellenfunktionen  $f_{nl}$ .

Die explizite Formel für die radialen Wellenfunktionen lautet

$$f_{nl}(s) = -N_{nl} e^{-\frac{Zs}{n}} \left(\frac{2Zs}{n}\right)^l L_{n-l-1}^{(2l+1)}\left(\frac{2Zs}{n}\right), \quad (7.60)$$

mit den zugeordneten modifizierten Laguerre-Polynomen

$$L_m^{(p)}(s) = \frac{d^p}{ds^p} L_m(s), \quad L_m(s) = e^s \frac{d^m}{ds^m} (s^m e^{-s}) \quad (7.61)$$

und Normierungsfaktor

$$N_{nl}^2 = \left(\frac{2Z}{n}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3} \quad (7.62)$$