

# Kapitel 9

## Zentralkräfte - Das Wasserstoffatom

*Das Atom ist seinem Wesen nach nicht ein materielles Gebilde in Raum und Zeit, sondern gewissermaßen nur ein Symbol, bei dessen Einführung die Naturgesetze eine besonders einfache Form annehmen.*

Werner Heisenberg, 1947

Als besonders wichtige Anwendung für die quantenmechanische Berechnung von Energieeigenwerten betrachten wir wasserstoffähnliche Atome. Als wasserstoffähnliche Atome bezeichnet man Systeme aus einem Kern mit Ladung  $Ze$  und einem Elektron, wie etwa  $H$ ,  $He^+$ ,  $Li^{2+}$  usw. Das Spektrum des Wasserstoffatoms spielte bei der Entwicklung der Quantenmechanik eine wichtige Rolle. Als das einfachste aller Atome ist es der Theorie und dem Experiment gleichermaßen zugänglich und eignet sich hervorragend als Testobjekt für physikalische Theorien. Immer genauere spektroskopische Untersuchungen lieferten in der Vergangenheit den Anstoß dazu, theoretische Modelle neu zu entwickeln und zu verfeinern. Heutzutage dient die Spektroskopie am Wasserstoffatom hauptsächlich dazu, die Quantenelektrodynamik (QED) als derzeit präziseste aller physikalischen Theorien sehr genau zu testen. Für die Übergangsfrequenz des Zweiphotonen-Übergangs vom  $1s$  in den  $2s$  Zustand<sup>1</sup> fanden HÄNSCH und Mitarbeiter den Wert

$$f_{1s-2s} = 2\,466\,061\,102\,474\,851(25)\text{Hz}, \quad (9.1)$$

die genaueste Messung einer Frequenz im UV-Bereich<sup>2</sup> [47].

In dieser Vorlesung über nichtrelativistische Quantenmechanik werden wir nur die Grobstruktur des Spektrums berechnen. Sie rührt von der Coulomb-Wechselwirkung zwi-

---

<sup>1</sup>Für Zweiphotonen-Übergänge gilt nicht die Auswahlregel  $\Delta\ell = \pm 1$ , sondern  $\Delta\ell = 0, \pm 2$ .

<sup>2</sup>vgl. <http://www.mpg.de/~haensch/hydrogen/h.html>.

schen dem als spinlos gedachten Proton und Elektron des Wasserstoffatoms. Auf die nötigen vorwiegend relativistischen Korrekturen werden wir am Ende dieses Kapitels und in der Vorlesung Quantenmechanik II zurückkommen. Im ersten Schritt betrachten wir beliebige radialsymmetrische Potentiale und werden uns erst in der zweiten Hälfte des Kapitels auf das Coulomb-Potential einschränken.

## 9.1 Elektronen im Zentralfeld

Die zu einem stationären Zustand eines Teilchens (Elektrons) in einem Potential gehörende Wellenfunktion löst die zeitunabhängige Schrödingergleichung mit Hamilton-Operator

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2\mu} + V \stackrel{\text{Ort}}{=} -\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta + V(\mathbf{x}), \quad (9.2)$$

wobei wir in diesem Kapitel die Masse mit  $\mu$  bezeichnen, um eine Verwechslung mit der magnetischen Quantenzahl  $m$  zu vermeiden.

Wir stellen zuerst eine Beziehung zwischen der für ein dreihinvariantes Potential erhaltenen Grösse  $\mathbf{L}^2$  und dem Laplace-Operator her, wobei wir die Relation

$$\mathbf{p} = \hat{\mathbf{x}} (\hat{\mathbf{x}} \cdot \mathbf{p}) - \frac{\hat{\mathbf{x}}}{r} \wedge \mathbf{L} \quad \text{mit} \quad \hat{\mathbf{x}} = \frac{\mathbf{x}}{r}, \quad \hat{\mathbf{x}} \cdot \mathbf{p} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial r} \quad (9.3)$$

benutzen. Mit Hilfe von (8.49) und den Vertauschungsregeln zwischen Ort und Impuls folgen die Beziehungen

$$\begin{aligned} (\hat{\mathbf{x}} \wedge \mathbf{L})^2 &= \mathbf{L}^2, & \hat{\mathbf{x}} \cdot (\hat{\mathbf{x}} \wedge \mathbf{L}) &= 0 \\ (\hat{\mathbf{x}} \wedge \mathbf{L}) \cdot \hat{\mathbf{x}} &= 2i\hbar, & [\partial_r, \mathbf{L}] &= 0, \end{aligned}$$

und damit die gesuchte Relation zwischen  $\Delta$  und  $\mathbf{L}^2$ ,

$$\mathbf{p}^2 = -\hbar^2 \Delta = -\hbar^2 \left( \partial_r^2 + \frac{2}{r} \partial_r \right) + \frac{\mathbf{L}^2}{r^2}. \quad (9.4)$$

Um die explizite Form des Differentialoperators  $\mathbf{L}^2$  in der Ortsdarstellung zu gewinnen, berechnen wir den Laplace-Operator in Kugelkoordinaten. In diesen Koordinaten hat das Längenelement die Form

$$ds^2 = dr^2 + r^2 (d\theta^2 + \sin^2 \theta d\varphi^2) \quad (9.5)$$

und damit sind die Determinante und die Inverse der Metrik

$$\sqrt{g} = r^2 \sin \theta \quad \text{und} \quad g^{ij} = \text{diag} (1, r^{-2}, r^{-2} \sin^{-2} \theta).$$

Deshalb lautet der Laplace-Operator in Kugelkoordinaten

$$\Delta = \frac{1}{\sqrt{g}} \partial_i (\sqrt{g} g^{ij} \partial_j) = \partial_r^2 + \frac{2}{r} \partial_r + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}. \quad (9.6)$$

Der Vergleich mit (9.4) ergibt folgende Form für das Quadrat des Drehimpulses,

$$\mathbf{L}^2 = -\hbar^2 \left( \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right). \quad (9.7)$$

Nun können wir  $H$  folgendermaßen umschreiben:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\mathbf{L}^2}{2\mu r^2} + V(\mathbf{x}). \quad (9.8)$$

Wir wollen nun ein drehinvariantes Potential  $V = V(r)$  betrachten.  $V$  könnte zum Beispiel die Wechselwirkung von zwei Elektronen oder eines Proton-Elektron-Systems in Relativkoordinaten beschreiben. Für ein kugelsymmetrisches Potential kommutieren die Operatoren  $H$ ,  $\mathbf{L}^2$ ,  $L_3$  und  $P$ . Die gemeinsamen Eigenfunktionen dieser verträglichen Observablen bezeichnen wir mit  $|E\ell m\rangle$ ,

$$\begin{aligned} H|E\ell m\rangle &= E|E\ell m\rangle \\ \mathbf{L}^2|E\ell m\rangle &= \hbar^2 \ell(\ell+1)|E\ell m\rangle \\ L_3|E\ell m\rangle &= \hbar m|E\ell m\rangle. \end{aligned}$$

Sie sind gleichzeitig Eigenfunktionen des Paritätsoperators,  $P|E\ell m\rangle = (-)^{\ell}|E\ell m\rangle$ . In der Ortsdarstellung haben sie die Form

$$\psi_{E\ell m}(\mathbf{x}) = \langle \mathbf{x} | E\ell m \rangle = f_{E\ell}(r) Y_{\ell m}(\theta, \varphi), \quad (9.9)$$

wobei wir schon vorweggenommen haben, daß die Radialfunktionen  $f_{E\ell}(r)$  nicht von der magnetischen Quantenzahl abhängen.

Setzen wir die Funktionen (9.9) in die Schrödingergleichung mit Hamilton-Operator (9.8) ein, so reduziert sich diese auf folgende gewöhnliche Differentialgleichung zweiter

Ordnung für die Radialfunktionen,

$$\left( \frac{1}{2\mu} p_r^2 + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2\mu r^2} + V(r) - E \right) f_{E\ell}(r) = 0, \quad \text{wobei} \quad p_r = \frac{\hbar}{i} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \quad (9.10)$$

der auf  $L_2(R^+, r^2 dr)$  hermitesche Radialimpuls ist. Setzen wir  $f_{E\ell} = u_{E\ell}/r$ , dann erfüllen die  $u_{E\ell}$  die etwas einfachere gewöhnliche Differentialgleichung

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2\mu r^2} + V(r) - E \right) u_{E\ell}(r) = 0. \quad (9.11)$$

Die Gleichungen (9.10) und (9.11) haben die Form von eindimensionalen Schrödinger-Gleichungen, allerdings ist  $0 \leq r < \infty$ . Bei der Lösungssuche für die radiale Schrödinger-Gleichung gilt es allerdings zu beachten, dass für jedes  $\psi_{E\ell m} \in L_2(\mathbb{R}^3)$  die Integrale in

$$\|\psi_{E\ell m}\|^2 = \int_0^\infty |f_{E\ell}|^2 r^2 dr = \int_0^\infty |u_{E\ell}|^2 dr \quad (9.12)$$

endlich sein müssen. Wegen der Zentrifugalbarriere  $\ell(\ell+1)/r^2$  in der radialen Schrödinger-Gleichung werden ganz ähnlich wie in der klassischen Mechanik Teilchen mit  $\ell > 0$  vom Ursprung ferngehalten. Wellenfunktionen von Teilchen mit Drehimpuls ungleich Null sollten am Ursprung verschwinden. Etwas allgemeiner wird die Wellenfunktion  $\psi_{E\ell m}$  nur quadratintegrierbar sein, wenn  $u_{E\ell}$  in der Nähe des Ursprungs nicht zu singulär ist. Dies ist der Fall wenn es eine positive Zahl  $\epsilon$  gibt, so dass

$$|u_{E\ell}(r)| < cr^{\epsilon-\frac{1}{2}} \quad \text{für} \quad r \rightarrow 0 \quad (9.13)$$

mit einer positiven Konstanten  $c$  gilt. Für große Abstände vom Ursprung müssen die radialen Wellenfunktionen von gebundenen Zuständen schneller als  $u_{E\ell} \sim r^{-\frac{1}{2}}$  abfallen.

**Verhalten der Lösungen für große und kleine Radien:** Wenn wir annehmen, dass

$$\int_0^\infty (r + r^2)V(r)dr < \infty$$

gilt, dann können die im Folgenden abgeleiteten asymptotischen Abschätzungen für die Lösungen der radialen Schrödinger-Gleichung streng bewiesen werden. Insbesondere sollte das Potential am Ursprung nicht zu singulär werden und im Unendlichen genügend schnell gegen Null streben. Der hiermit ausgeschlossene Fall eines Coulombpotentials wird anschließend gesondert behandelt.

Da für *große*  $r$  das Potential verschwindet, gilt

$$\frac{\hbar^2}{2\mu} u_{E\ell}'' + E u_{E\ell} \sim 0 \quad \text{für } r \rightarrow \infty.$$

Die asymptotische Form der Lösungen ist daher

$$u_{E\ell} \sim \begin{cases} e^{\pm ikr} & \text{für } E = +\hbar^2 k^2 / 2\mu > 0 \\ e^{-kr} & \text{für } E = -\hbar^2 k^2 / 2\mu < 0. \end{cases} \quad (9.14)$$

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

$$(\psi, H\psi) \stackrel{(9.2)}{=} \frac{1}{2m} (\mathbf{p}\psi, \mathbf{p}\psi) + (\psi, V\psi) \geq 0$$

und die Energie-Eigenwerte sind alle größer gleich Null. Ein Teilchen in einem nicht-negativen und im Unendlichen verschwindenden Potential hat *keine gebundenen Zustände*.

Für *kleine*  $r$  hat jede Lösung der *Fuchsschen Differentialgleichung* (9.11) die Entwicklung

$$u_\ell(r) \sim r^\alpha (1 + a_1 r + \dots).$$

Setzen wir dies in die radiale Schrödingergleichung ein, so folgt für  $r^2 V(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} 0$  die Bedingung

$$\left( \left( \alpha - \frac{1}{2} \right)^2 - \left( \ell + \frac{1}{2} \right)^2 \right) r^{\alpha-2} + o(r^{\alpha-2}) = 0,$$

mit den beiden Lösungen

$$\alpha = \ell + 1 \quad \text{und} \quad \alpha = -\ell. \quad (9.15)$$

Für die zweite Wahl  $\alpha = -\ell$  ist die Wellenfunktion am Ursprung singulär,  $\psi_{E\ell m} \sim r^{-\ell-1}$ . Für  $\ell > 0$  ist sie nicht mehr normierbar und für  $\ell = 0$  ist der Hamilton-Operator nicht wesentlich selbstadjungiert, wenn  $u_{E\ell}$  für  $r \rightarrow 0$  nicht schneller als  $\sqrt{r}$  verschwinden würde<sup>3</sup>. Also ist nur die erste Lösung in (9.15) realisiert und

$$u_{E\ell} \sim r^{1+\ell} (1 + a_1 r + \dots) \quad \text{oder} \quad f_{E\ell} \sim r^\ell (1 + a_1 r + \dots). \quad (9.16)$$

Wie erwartet verschwinden am Ursprung alle Lösungen mit  $\ell > 0$ .

<sup>3</sup>Vgl. das Buch von S. GRUSSMANN über Funktionalanalysis.

## 9.2 Elektron im kugelförmigen Potentialtopf

Setzen wir für positive Energien wie in (9.14)  $E = \hbar^2 k^2 / 2\mu$  mit Wellenzahlvektor  $k$ , dann lautet für  $V = 0$  die radiale Schrödingergleichung (9.10) (wir unterdrücken den Index  $E$ )

$$f_\ell''(r) + \frac{2}{r} f_\ell'(r) - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} f_\ell(r) + k^2 f_\ell(r) = 0. \quad (9.17)$$

Setzen wir in dieser Differentialgleichung vom Fuchsschen Typ  $x = kr$ , dann erhalten wir die Besselsche Differentialgleichung:

$$x^2 f_\ell''(x) + 2x f_\ell'(x) + (x^2 - \ell(\ell+1)) f_\ell(x) = 0. \quad (9.18)$$

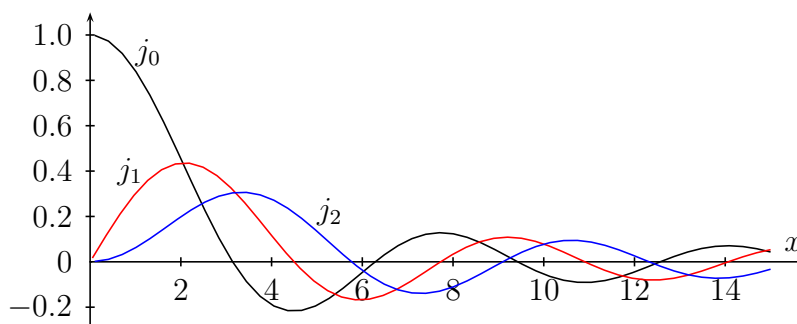
Die Lösungen sind die *sphärischen Besselfunktionen* der ersten und zweiten Art:

$$f_\ell(x) = \begin{cases} j_\ell(x) = +(-1)^\ell x^\ell \left(\frac{1}{x} \frac{d}{dx}\right)^\ell (\sin x/x) \\ y_\ell(x) = -(-1)^\ell x^\ell \left(\frac{1}{x} \frac{d}{dx}\right)^\ell (\cos x/x). \end{cases} \quad (9.19)$$

Die expliziten Formeln auf der rechten Seite gehen auf RAYLEIGH zurück. Die sphärischen Besselfunktionen zu kleinen Bahndrehimpulsen haben die Form:

$$\begin{aligned} j_0 &= \frac{\sin x}{x} & y_0 &= -\frac{\cos x}{x} \\ j_1 &= \frac{\sin x}{x^2} - \frac{\cos x}{x} & y_1 &= -\frac{\cos x}{x^2} - \frac{\sin x}{x} \\ j_2 &= \left(\frac{3}{x^3} - \frac{1}{x}\right) \sin x - \frac{3}{x^2} \cos x & y_2 &= -\left(\frac{3}{x^3} - \frac{1}{x}\right) \cos x - \frac{3}{x^2} \sin x \end{aligned}$$

Die regulären Lösungen  $j_\ell$  sind in der folgenden Figur für  $\ell = 0, 1, 2$  geplottet. Bis auf  $j_0$  verschwinden alle Lösungen am Ursprung und beschreiben gedämpfte Schwingungen.



Unter Benutzung der Differentialgleichung zeigt man, dass die Wronski-Determinante dieser Lösungen nicht verschwindet,

$$j_\ell \frac{dy_\ell}{dx} - \frac{dj_\ell}{dx} y_\ell = \frac{1}{x^2},$$

und damit bilden die  $j_\ell$  und  $y_\ell$  ein linear unabhängiges System (ein Fundamentalsystem) von Lösungen. In der Nähe des Ursprungs verhalten sich diese Lösungen wie folgt,

$$\begin{aligned} j_\ell(x) &\sim \frac{x^\ell}{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdots (2\ell + 1)} \\ y_\ell(x) &\sim -\frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdots (2\ell - 1)}{x^{\ell+1}}. \end{aligned} \quad (9.20)$$

Für große Radien oder große  $x$  gilt

$$j_\ell(x) \sim \frac{1}{x} \sin\left(x - \frac{\ell\pi}{2}\right) \quad \text{und} \quad y_\ell(x) \sim -\frac{1}{x} \cos\left(x - \frac{\ell\pi}{2}\right), \quad (9.21)$$

in Übereinstimmung mit unseren Resultaten über die asymptotische Form der Lösungen im allgemeinen Fall.

Wir bemerken, dass die  $y_\ell$  für  $r \rightarrow 0$  divergieren. Deshalb sind für das freie Teilchen nur die Lösungen  $j_\ell$  zugelassen. Dies gilt auch für ein nicht-verschwindendes Potential, falls dieses in der Nähe des Ursprungs gegen eine Konstante strebt. Für große Radien oszillieren beide Lösungen  $j_\ell$  und  $y_\ell$ . Sie streben wie jede Kugelwelle in 3 Dimensionen wie  $1/r$  gegen Null. Wir können auch Linearkombinationen von  $j_\ell$  und  $y_\ell$  bilden. Hier bieten sich die *sphärischen Hankelfunktionen*

$$h_\ell(x) = j_\ell(x) + iy_\ell(x) \quad \text{und} \quad \bar{h}_\ell(x) = j_\ell(x) - iy_\ell(x), \quad (9.22)$$

an.  $h_\ell$  beschreibt eine *auslaufende Kugelwelle*,

$$h_\ell(x) \sim \frac{1}{x} \exp(i(x - [\ell + 1]\pi/2)) \quad \text{für} \quad x \rightarrow \infty, \quad (9.23)$$

und  $\bar{h}_\ell$  eine *einlaufende Kugelwelle*. Die sphärische Besselfunktion  $j_\ell = (h_\ell + \bar{h}_\ell)/2$  beschreibt als Überlagerung von aus- und einlaufender Welle eine stehende Welle.

Es sei nun

$$V(r) = \begin{cases} 0 & \text{für } r \leq a \\ \infty & \text{für } r > a \end{cases} \quad (9.24)$$

ein kugelsymmetrischer Potentialtopf. Für  $r \leq a$  bewegt sich das Teilchen frei. Ein Zustand mit festem Bahndrehimpuls und magnetischer Quantenzahl wird daher durch die Wellenfunktion

$$\psi_{E\ell m} = A j_\ell(kr) Y_{\ell m}(\theta, \varphi), \quad E = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} \quad (9.25)$$

beschrieben. Für  $r \geq a$  verschwindet die Wellenfunktion und aus Stetigkeitsgründen folgt

$$j_\ell(ka) = 0.$$

Wir bezeichnen die nach ihrer Größe geordneten Nullstellen von  $j_\ell$  mit  $x_{n\ell}$ ,  $n = 1, 2, \dots$ . Damit wird die Stetigkeitsbedingung bei  $r = a$  zu

$$E_{n\ell} = \frac{\hbar^2}{2\mu a^2} x_{n\ell}^2. \quad (9.26)$$

Die Zustände mit Hauptquantenzahl  $n$  und Bahndrehimpuls  $\ell$  bezeichnet man mit

$$n\ell, \quad \text{wobei} \quad \ell = \{0, 1, 2, 3, \dots\} \sim \{s, p, d, \dots\}.$$

Also ist der  $1s$  Zustand derjenige mit Hauptquantenzahl  $n = 1$  und Bahndrehimpuls  $\ell = 0$  usw. Die Bezeichnungen  $s, p, d, f, g, \dots$  für die Zustände mit Bahndrehimpulsen  $0, 1, 2, 3, 4, \dots$  stammen aus der Spektroskopie und sind die Abkürzungen für „scharf“, „prinzipal“, „diffus“, „fundamental“ usw. In der folgenden Tabelle sind die Nullstellen angegeben, die zu den sechs tiefsten Zuständen Anlass geben:

| Zustand     | $1s$  | $1p$  | $1d$  | $2s$  | $1f$  | $2p$  |
|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $x_{n\ell}$ | 3.142 | 4.493 | 5.763 | 6.283 | 6.988 | 7.725 |

(9.27)

### 9.3 Wasserstoffatom - diskretes Spektrum

Das Wasserstoffatom ist ein Zweiteilchensystem und seine Wellenfunktion  $\psi(t, \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$  hängt von der Position  $\mathbf{x}_1$  des Protons und der Position  $\mathbf{x}_2$  des Elektrons ab. Dann ist

$$\int d^3x_1 |\psi(t, \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)|^2$$



die Wahrscheinlichkeitsdichte dafür, das Elektron bei  $\mathbf{x}_2$  zu finden, unabhängig davon wo sich das Proton aufhält. Wir haben dabei die Normierungsbedingung

$$\|\psi\|^2 = \int d^2x_1 d^3x_2 |\psi(t, \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)|^2 = 1 \quad (9.28)$$

vorausgesetzt. Den Observablen ordnen wir hermitesche Operatoren zu, zum Beispiel den Orten und Impulsen der beiden Teilchen die Operatoren  $\mathbf{x}_i$  und  $\mathbf{p}_i$ . In der Ortsdarstellung werden die Impulse durch  $-i\hbar\nabla_i$  dargestellt. Da man den Ort des Protons und den Impuls des Elektrons gleichzeitig scharf messen kann, müssen die entsprechenden Operatoren vertauschen,  $[\mathbf{x}_1, \mathbf{p}_2] = 0$ . In der Ortsdarstellung ist dies offensichtlich der Fall, da

$$[\mathbf{x}_1, \nabla_2] = [\mathbf{x}_2, \nabla_1] = 0$$

gelten. Da bei einer Drehung die Orte beider Teilchen gedreht werden,

$$\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \longrightarrow \psi(R^{-1}\mathbf{x}_1, R^{-1}\mathbf{x}_2) = (\Gamma(R)\psi)(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2), \quad (9.29)$$

ist der Drehimpuls des Zweiteilchensystems

$$\frac{d}{d\theta}\psi(e^{\theta\Omega_e}\mathbf{x}_1, e^{\theta\Omega_e}\mathbf{x}_2) \Big|_{\theta=0} = \frac{i}{\hbar}(\mathbf{e} \cdot \mathbf{L})\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \quad (9.30)$$

die Summe der Drehimpulse der individuellen Teilchen,  $\mathbf{L} = \mathbf{L}_1 + \mathbf{L}_2$ .

Wir erinnern an die Verallgemeinerung auf  $N$ -Teilchensysteme: In der Ortsdarstellung wird dem Ort und Impuls des  $i$ 'ten Teilchens der hermitesche Operator  $\mathbf{x}_i$  und  $\mathbf{p}_i = -i\hbar\nabla_i$  zugeordnet. Die Wellenfunktion  $\psi(t, \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N)$  ist die Wahrscheinlichkeitsamplitude für das Auffinden von Teilchen 1 am Ort  $\mathbf{x}_1$ , Teilchen 2 am Ort  $\mathbf{x}_2$  usw. Der Gesamtdrehimpuls ist die Summe der individuellen Drehimpulse (dies bleibt auch wahr für Teilchen mit Spin). Die zeitliche Änderung des Zustandvektors  $|\psi(t)\rangle$  wird durch die zeitabhängige Schrödingergleichung

$$i\hbar\frac{d}{dt}|\psi(t)\rangle = H|\psi(t)\rangle \quad (9.31)$$

bestimmt, wobei der Hamilton-Operator für spinlose und wechselwirkende Teilchen (ohne äußeres Magnetfeld) die folgende Form hat

$$H = \sum_i^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2\mu_i} + \sum_{i<j} V(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j). \quad (9.32)$$

### 9.3.1 Separation der Schwerpunktsbewegung

Für das Zweiteilchensystem Wasserstoffatom ist

$$H = \frac{\mathbf{p}_1^2}{2m_1} + \frac{\mathbf{p}_2^2}{2m_2} + V(\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2) \quad (9.33)$$

und entsprechend lautet die Schrödingergleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = H |\psi(t)\rangle. \quad (9.34)$$

In der Ortsdarstellung ist dies eine partielle Differentialgleichung in sieben „Dimensionen“. Wie in der klassischen Mechanik vereinfacht sich das Problem enorm, wenn wir *Schwerpunkts-* und *Relativkoordinaten* einführen,

$$\begin{aligned} \mathbf{x} &= \mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2, & M\mathbf{X} &= m_1\mathbf{x}_1 + m_2\mathbf{x}_2 \\ \mathbf{P} &= \mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2, & M\mathbf{p} &= m_2\mathbf{p}_1 - m_1\mathbf{p}_2, \end{aligned} \quad (9.35)$$

wobei  $M = m_1 + m_2$  die Gesamtmasse des Proton-Elektron-Systems bezeichnet. Da dies eine kanonische Transformation ist lauten die nicht-verschwindenden Kommutatoren

$$[X^i, P_j] = i\hbar\delta_j^i \quad \text{und} \quad [x^i, p_j] = i\hbar\delta_j^i. \quad (9.36)$$

Im Ausdruck für den Hamiltonoperator in Schwerpunkts- und Relativkoordinaten,

$$H = \frac{\mathbf{P}^2}{2M} + \frac{\mathbf{p}^2}{2\mu} + V(\mathbf{x}) = H_{\text{sp}} + H_{\text{rel}}, \quad (9.37)$$

tritt die *reduzierte Masse*  $\mu = m_1m_2/M$  auf. Das Potential hängt nur von den Relativkoordinaten zwischen Kern und Elektron ab und deshalb vertauschen  $H$  und  $\mathbf{P}$  und damit auch die Hamiltonoperatoren  $H_{\text{rel}}$  und  $H_{\text{sp}}$  für Relativ- und freie Schwerpunktsbewegung. In der Ortsdarstellung ist

$$\mathbf{p} = \frac{\hbar}{i}\nabla_{\mathbf{x}} \quad \text{und} \quad \mathbf{P} = \frac{\hbar}{i}\nabla_{\mathbf{X}}. \quad (9.38)$$

Setzen wir  $\psi(t, \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \phi(t, \mathbf{x}, \mathbf{X})$ , dann lautet die zeitabhängige Schrödingergleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \phi(t, \mathbf{x}, \mathbf{X}) = \left( -\frac{\hbar^2}{2M} \Delta_{\mathbf{X}} - \frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_{\mathbf{x}} + V(\mathbf{x}) \right) \phi(t, \mathbf{x}, \mathbf{X}). \quad (9.39)$$

Dies ist eine separable Gleichung und Lösungen können als Produkt von zwei Funktionen angesetzt werden,

$$\phi(t, \mathbf{x}, \mathbf{X}) = f(t, \mathbf{X})\psi(t, \mathbf{x}). \quad (9.40)$$

Die Gültigkeit dieses Produktansatzes folgt auch aus  $[H_{\text{rel}}, \mathbf{P}] = 0$ . Die Schrödingergleichung spaltet in zwei Gleichungen auf,

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} f(t, \mathbf{X}) = -\frac{\hbar^2}{2M} \Delta_{\mathbf{X}} f(t, \mathbf{X}) \quad (9.41)$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(t, \mathbf{x}) = \left( -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_{\mathbf{x}} + V(\mathbf{x}) \right) \psi(t, \mathbf{x}). \quad (9.42)$$

Die Wellenfunktion  $f(t, \mathbf{X})$  ist die Wahrscheinlichkeitsamplitude dafür, den Schwerpunkt am Ort  $\mathbf{X}$  zu finden. Sie erfüllt die freie Schrödinger-Gleichung. Machen wir den Schwerpunktsimpuls scharf, dann sind die Eigenfunktionen für die freie Schwerpunktsbewegung

$$f(t, \mathbf{X}) = \exp \left( \frac{i}{\hbar} \left( \mathbf{P} \cdot \mathbf{X} - \frac{\mathbf{P}^2 t}{2M} \right) \right).$$

Die Gleichung für die Relativbewegung ist ein Einteilchenproblem für ein Teilchen mit Masse  $\mu$  im „äußeren“ Potential  $V(\mathbf{x})$ . Der schwierigere Teil der Aufgabe wird sein, die Dynamik der Relativbewegung zu lösen.

Angenommen, wir hätten die stationäre Gleichung für die relative Bewegung,

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta \psi(\mathbf{x}) + V(\mathbf{x})\psi(\mathbf{x}) = E\psi(\mathbf{x}) \quad (9.43)$$

gelöst. Hier ist  $E$  die Energie der Relativbewegung. Dann haben die Energie-Eigenzustände des Gesamtsystems die Form

$$\psi(t, \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \exp \left( \frac{i}{\hbar} \mathbf{P} \cdot \mathbf{X} \right) \cdot \exp \left( -\frac{i}{\hbar} \left( E + \frac{\mathbf{P}^2}{2M} \right) t \right) \cdot \psi(\mathbf{x}).$$

Die Gesamtenergie des Systems ist  $E + \mathbf{P}^2/2M$ .

### 9.3.2 Dynamik der Relativbewegung

Die bisherigen Resultate gelten für ein allgemeines Zweikörperproblem mit Hamilton-Operator (9.33). Jetzt wollen wir uns auf die Wechselwirkung zwischen zwei nichtrelativistischen geladenen Punktteilchen beschränken, zum Beispiel ein Elektron und den

positiv geladenen Kern eines wasserstoffähnlichen Atoms. Diese Wechselwirkung wird in guter Näherung durch das Coulomb-Potential

$$V(\mathbf{x}) = V(r) = -\frac{Ze^2}{r} \quad (9.44)$$

beschrieben.  $Z$  ist die Kernladung. Sie ist 1 für das Wasserstoffatom, kann aber größer 1 sein für mehrfach ionisierte Atome wie  $\text{Li}^{++}$ .

Da  $V$  drehinvariant ist, können wir, wie im letzten Abschnitt besprochen,  $\mathbf{L}^2$  und  $L_3$  diagonalisieren, so daß die Eigenfunktionen die folgende Form annehmen,

$$\psi_{E\ell m}(\mathbf{x}) = \frac{u_{E\ell}(r)}{r} Y_{\ell m}(\theta, \varphi). \quad (9.45)$$

Die  $u_{E\ell}$  erfüllen dann die radiale Schrödingergleichung mit dem Coulomb-Potential

$$\left( \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + \frac{Ze^2}{r} + E \right) u_{E\ell}(r) = 0. \quad (9.46)$$

Es ist zweckmäßig, in dieser Gleichung zu dimensionslosen Größen überzugehen. Dazu führen wir die natürliche atomare Längeneinheit, den *Bohrschen Radius*

$$a = \frac{\hbar^2}{\mu e^2} \sim 5.2918 \cdot 10^{-9} \text{ cm} \quad (9.47)$$

ein, sowie die atomare Energieeinheit

$$E_a = \frac{e^2}{a} = \frac{\mu e^4}{\hbar^2} \sim 27.1970132 \text{ eV}. \quad (9.48)$$

Wir messen den Radius und die Energien in Einheiten von  $a$  und  $E_a$

$$\rho = \frac{r}{a} \quad \text{und} \quad \epsilon = \frac{E}{E_a} \quad (9.49)$$

bezüglich welcher die radiale Schrödingergleichung folgende einfache Form annimmt,

$$\left( \frac{d^2}{d\rho^2} + 2\epsilon + \frac{2Z}{\rho} - \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} \right) u_{E\ell}(\rho) = 0. \quad (9.50)$$

Die gebundenen Zustände haben negative Energien, und es ist angebracht bei der Untersuchung des diskreten Spektrums

$$\epsilon = \frac{E}{E_a} = -\frac{1}{2} \kappa^2 \quad (9.51)$$

zu setzen. Für große Radien, d.h. große  $\rho$ , ist die asymptotische Lösung von (9.50)

$$u_{E\ell}(\rho) \sim ae^{-\kappa\rho} + be^{\kappa\rho}.$$

Damit die Lösung normierbar ist, muss  $b$  Null sein. Wir separieren das asymptotische Verhalten ab, und setzen

$$u_{E\ell}(\rho) = e^{-\kappa\rho} F(\rho), \quad \text{wobei} \quad F(\rho) = \rho^\gamma \sum_n a_n \rho^n$$

ist. Wir haben oben gesehen, dass in der Nähe des Ursprungs  $u_{E\ell} \sim r^{\ell+1}$  gelten muss. Also ist  $\gamma = \ell + 1$  und wir schreiben

$$u_{E\ell} = e^{-\kappa\rho} \rho^{\ell+1} \sum_k a_k \rho^k. \quad (9.52)$$

Nun setzen wir diesen Ansatz in die radiale Schrödingergleichung (9.50) mit  $2\epsilon = -\kappa^2$  ein. Dies führt auf folgende Rekursionsformel für die Entwicklungskoeffizienten:

$$a_{n+1} = \frac{2(\kappa(n + \ell + 1) - Z)}{(n + \ell + 2)(n + \ell + 1) - \ell(\ell + 1)} a_n. \quad (9.53)$$

Würde diese Reihe nicht abbrechen, dann wäre für große  $n$

$$a_{n+1} \sim \frac{2\kappa}{n} a_n \sim \frac{(2\kappa)^{n+1}}{n!} a_0$$

und entsprechend

$$\sum a_k \rho^k \sim a_0 e^{2\kappa\rho}.$$

Damit würde  $u_{E\ell}$  für große Radien gegen Unendlich streben. Also muss die Potenzreihe in (9.52) abbrechen. Die Reihe bricht bei dem Glied mit  $n = n_r$  ab, falls

$$\kappa(n_r + \ell + 1) = Z$$

ist. Wir schließen also, daß

$$\frac{E}{E_a} = \epsilon = -\frac{\kappa^2}{2} = -\frac{Z^2}{2(n_r + \ell + 1)^2}. \quad (9.54)$$

Die Größe  $n = n_r + \ell + 1 = 1, 2, \dots$  heißt *Hauptquantenzahl*, da sie die Energie der

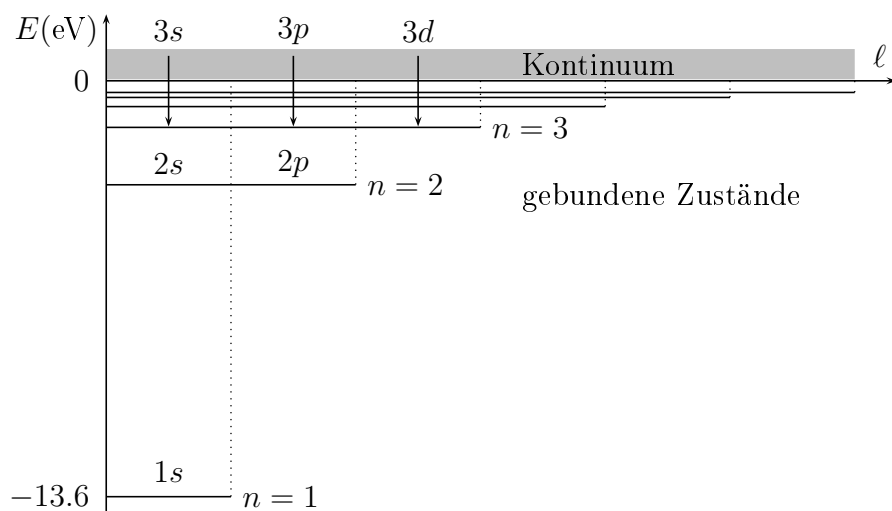
stationären Zustände bestimmt

$$E_n = -\frac{Z^2}{2n^2}E_a = -\frac{Z^2}{n^2}\frac{\mu e^4}{2\hbar^2} = -\frac{Z^2}{n^2} \cdot 13.6 \text{ eV.} \quad (9.55)$$

Wieder benutzt man die spektroskopische Bezeichnung  $n\ell$  für die gebundenen Zustände, wobei man anstelle von  $\ell$  die Buchstaben  $s, p, d, \dots$  verwendet. In der nächsten Tabelle sind die Quantenzahlen der tiefsten 14 Zustände gelistet.

| $n$ | $\ell$ | $n_r$ | 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         |

Das Termschema des Wasserstoffatoms sieht damit folgendermassen aus:



*Spektrum des nichtrelativistischen Wasserstoffatoms*

Da die Nebenquantenzahl  $\ell$  die Werte  $0, 1, \dots, n-1$  durchläuft, gehören zu jedem Niveau

mit Hauptquantenzahl  $n$

$$\sum_{\ell=0}^{n-1} (2\ell + 1) = n^2 \quad (9.56)$$

Zustände. Die Hauptlinien des Wasserstoffspektrums entstehen durch Übergänge zwischen Zuständen mit verschiedenen Hauptquantenzahlen. Die *Balmer-Linien* durch Übergänge zwischen Zuständen mit  $n = 2$  und denjenigen mit  $n > 2$  und die *Lyman-Linien* durch Übergänge zwischen dem Grundzustand mit  $n = 1$  und den Zuständen mit  $n > 1$ .

Da die Aufsteige- und Absteigeoperatoren  $L_+$  und  $L_-$  mit einem dreihinvarianten  $H$  vertauschen, haben Zustände mit demselben  $\ell$  und verschiedenem  $m$  immer dieselbe Energie. Für jedes  $V = V(r)$  hat ein Niveau also mindestens die Entartung  $2\ell + 1$ . Die weit größere Entartung im Coulombfeld ist Ausdruck einer größeren Symmetrie als der Drehinvarianz. In der Tat, die Schrödingergleichung mit Coulomb-Potential ist invariant gegenüber vierdimensionalen Drehungen aus  $O(4)$ . Diese größere Symmetrie gestattet eine rein algebraische Bestimmung der Energieniveaus im Coulomb-Potential<sup>4</sup>.

Für ein *Leuchtelektron* in einem Alkali-Atom tritt nach entsprechenden Näherungen (z.B. der Thomas-Fermi Näherung, die im nächsten Semester besprochen wird) anstelle des Coulombpotentials das kugelsymmetrische *effektive Potential*

$$V(r) = -\frac{(Z - N)e^2}{r}g(r), \quad (9.57)$$

für ein Atom mit Kernladungszahl  $Z$  und  $N$  *Rumpfelektronen*, d.h. Elektronen in den vollbesetzten inneren Schalen. Außerhalb des Rumpfes ist  $g = 1$ . Deshalb ist das Energieniveauschema der Leuchtelektronen wasserstoffähnlich. Allerdings ist wegen  $g \neq 1$  innerhalb des Rumpfes die Entartung bezüglich  $\ell$  aufgehoben. Die Energie-Eigenwerte hängen nicht nur von der Kombination  $n_r + \ell$ , sondern von  $n_r$  und  $\ell$  getrennt ab. Solange  $V$  dreihinvariant ist, liegt aber noch eine  $(2\ell + 1)$ -fache Entartung vor.

Bei der Abzählung der möglichen Elektronenzustände muss man unbedingt beachten, daß jedes Elektron 2 Spinzustände einnehmen kann. Wegen des Pauli-Prinzips können sich deshalb 2 Elektronen im  $1s$ -Zustand aufhalten, ein Elektron mit Spin nach oben und ein Elektron mit Spin nach unten. Zu einer Elektronenschale der Hauptquantenzahl  $n$  im Coulomb-Potential gibt es also  $2n^2$  Zustände. Diese Zahl  $2n^2$  ist aber auch genau die Anzahl der Elemente in einer Periode des Periodensystems.

<sup>4</sup>Für eine rein gruppentheoretische Ableitung des  $H$ -Spektrums verweise ich auf [48].

Die nach der Formel (9.55) berechnete Frequenz des  $1s - 2s$  Übergangs,

$$\nu_{2s \rightarrow 1s} = \frac{E_a}{2h} \left( 1 - \frac{1}{4} \right) = \frac{3}{8} \cdot 6.576206075 \cdot 10^{15} \text{ Hz} = 2.466077278 \cdot 10^{15} \text{ Hz} \quad (9.58)$$

erfährt mehrere Korrekturen:

- MICHELSON und MORLEY beobachteten 1887 die *Feinstruktur*, eine durch den Elektronenspin verursachte kleine Aufspaltung der Spektrallinien. Dieser relativistische Effekt wird von der Diracschen Theorie des Elektrons richtig beschrieben (siehe Quantenmechanik II). Allerdings ist bei Berücksichtigung der endlichen Protonenmasse das relativistische Problem nicht mehr exakt lösbar, es lässt sich nicht einmal ein Zweiteilchen-Hamilton-Operator für das Gesamtsystem angeben. Die Lösung des Problems erfolgt deshalb nur störungstheoretisch durch eine Reihenentwicklung in der Feinstrukturkonstanten  $\alpha$ . Das Ergebnis wird in der Form

$$E_{\text{Dirac}} = R_{\infty} \cdot f \left( n, j, \alpha, \frac{m_p}{m_e} \right)$$

geschrieben, wobei die Dirac-Energien  $f$  eingeführt wurden. Als Argumente treten die Hauptquantenzahl  $n$ , die Quantenzahl  $j$  des Gesamtdrehimpulses des Elektrons, die Feinstrukturkonstante und das sehr genau bekannte Massenverhältnis  $m_p/m_e$  auf.

- Mit der Dirac-Theorie war erstmals eine fast perfekte Übereinstimmung von spektroskopischen Experimenten und theoretischen Vorhersagen gelungen. Dies änderte sich schlagartig, als 1947 LAMB und RETHERFORD mit Methoden der Radiofrequenz-Spektroskopie eine Aufspaltung von etwa 1 GHz der Niveaus  $1S_{1/2}$  und  $2P_{1/2}$  (in der relativistischen Benennung der Zustände  $nL_j$ ) entdeckten, die klassische Lamb-Verschiebung. Diese Aufspaltung gab den Anstoß zur Entwicklung der Quantenelektrodynamik (QED) durch FEYNMAN, SCHWINGER und TOMONAGA. Sie hat ihre Ursache in der Wechselwirkung des Elektrons mit den Fluktuationen des elektromagnetischen Feldes. Definitionsgemäß werden auch die eigentlich nicht quantenelektrodynamischen Effekte, die durch den endlichen Protonenradius entstehen, der Lamb-Verschiebung zugeordnet. Deshalb geht auch der ungenau bekannte Protonenradius in den Theoriewert für die Lamb-Verschiebung mit ein.
- Die Wechselwirkung von Kernspin und Gesamtdrehimpuls des Elektrons führt zur Aufspaltung in Hyperfeinniveaus. Diese *Hyperfeinstruktur* wird im kommenden Semester besprochen werden.



Die seit 1970 verfügbare Technik der Laser-Spektroskopie hat die Auflösung der Linien merklich verbessert, da sie die Anwendung neuer Methoden zur Vermeidung der Doppler-Verbreiterung der Linien ermöglicht. Die Messungen haben gegenwärtig die Genauigkeit wie in (9.1) und alle aufgezählten Korrekturen zu (9.55) wurden beobachtet.

### 9.3.3 Eigenfunktionen und Erwartungswerte

Wir kehren zu den Wasserstoff-Eigenfunktionen zurück. Im Coulombfeld lauten die radialen Wellenfunktionen

$$f_{nl}(\rho) = \frac{1}{\rho} u_{nl}(\rho) = e^{-\kappa\rho} \rho^\ell \sum_{k=0}^{n_r} a_k \rho^k, \quad \kappa = \frac{Z}{n}, \quad n = n_r + \ell + 1, \quad (9.59)$$

die gemäß der Vorschrift

$$\int f^2(\rho) \rho^2 d\rho = 1, \quad \rho = r/a, \quad (9.60)$$

normiert sind, für Hauptquantenzahlen  $n \leq 3$  wie folgt

| Zustand | $n_r$ | $f(\rho)$  | Zustand | $n_r$ | $f(\rho)$   |
|---------|-------|--|---------|-------|---|
| 1s      | 0     | $2e^{-\rho}$   | 3s      | 2     | $\frac{2}{3\sqrt{3}} \left(1 - \frac{2}{3}\rho + \frac{2}{27}\rho^2\right) e^{-\rho/3}$ |
| 2s      | 1     | $\frac{1}{\sqrt{2}} \left(1 - \frac{\rho}{2}\right) e^{-\rho/2}$ | 3p      | 1     | $\frac{8}{27\sqrt{6}} \rho \left(1 - \frac{1}{6}\rho\right) e^{-\rho/3}$                |
| 2p      | 0     | $\frac{1}{2\sqrt{6}} \rho e^{-\rho/2}$                           | 3d      | 0     | $\frac{4}{81\sqrt{30}} \rho^2 e^{-\rho/3}$  |

Man beachte, daß nur Elektronen in den  $s$ -Zuständen, welche keine Zentrifugalbarriere zu überwinden haben, an den Ort des Kerns gelangen können. Die Quantenzahl  $n_r$  ist gleich der Anzahl Nullstellen der radialen Wellenfunktion. Die allgemeine Formel für die nach (9.60) normierten radialen Eigenfunktionen lautet

$$f_{nl}(\rho) = -N_{nl} e^{-Z\rho/n} \left(\frac{2Z\rho}{n}\right)^\ell L_{n+\ell}^{(2\ell+1)}\left(\frac{2Z\rho}{n}\right), \quad (9.61)$$

mit den zugeordneten modifizierten *Laguerre-Polynomen*

$$L_m^{(p)} \equiv \frac{d^p}{d\rho^p} L_m(\rho), \quad L_m(\rho) = e^\rho \frac{d^m}{d\rho^m} (\rho^m e^{-\rho}). \quad (9.62)$$

Der Normierungsfaktor in (9.61) ist

$$N_{n\ell}^2 = \left(\frac{2Z}{n}\right)^3 \frac{(n-\ell-1)!}{2n[(n+\ell)!]^3}. \quad (9.63)$$

Für Anwendungen ist es oft nützlich, den Mittelwert von Potenzen von  $r$  zu kennen. Es

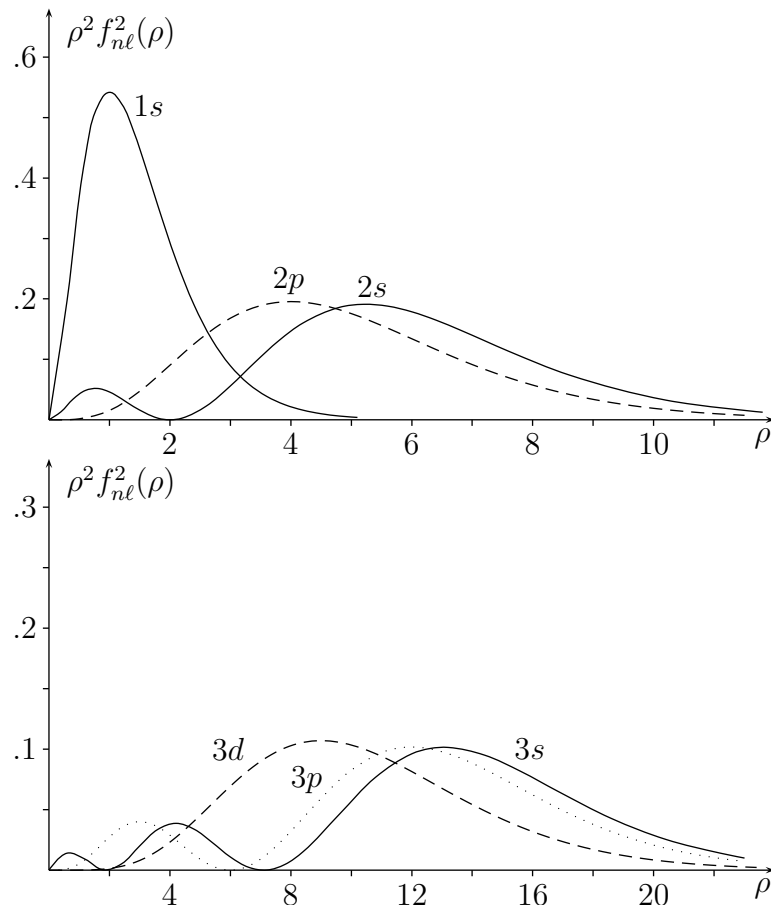


Abbildung 9.1: Normierte radiale Wahrscheinlichkeitsdichten  $|\rho f_{n\ell}(\rho)|^2$ .

gilt

$$\langle r^p \rangle = \frac{\int dr r^2 r^p \cdot f_{n\ell}^2(r)}{\int dr r^2 \cdot f_{n\ell}^2(r)} = a^p \int d\rho \rho^{p+2} f_{n\ell}^2(\rho), \quad (9.64)$$

wobei wir die Normierung (9.60) für die  $f_{n\ell}(\rho)$  voraussetzen. Mit der Formel

$$\int_0^{\infty} \rho^p e^{-\beta\rho} d\rho = \frac{p!}{\beta^{p+1}}, \quad \beta > 0,$$

findet man dann für die wichtigsten Erwartungswerte

$$\begin{aligned} \langle r \rangle &= \frac{a}{2Z} (3n^2 - \ell(\ell + 1)) & \langle r^2 \rangle &= \frac{a^2 n^2}{2Z^2} (5n^2 + 1 - 3\ell(\ell + 1)) \\ \langle r^{-1} \rangle &= \frac{Z}{an^2} \neq \frac{1}{\langle r \rangle} & \langle r^{-2} \rangle &= \frac{Z^2}{a^2 n^3 (\ell + \frac{1}{2})}. \end{aligned} \quad (9.65)$$

Der mittlere Abstand vom Kern wächst stark mit  $n$  an und nimmt mit  $1/Z$  ab. Die Wahrscheinlichkeitsverteilung im Grundzustand des Wasserstoffatoms

$$w(\mathbf{x}) \sim d^3x e^{-2r/a} = r^2 e^{-2r/a} dr d\Omega \quad (9.66)$$

ist maximal bei  $r = a$ . Aber wegen des langen „Schwanzes“ der Wellenfunktion ist der Erwartungswert von  $r$  im Grundzustand  $3a/2$ . Weiter folgt, dass der Mittelwert der potentiellen Energie gleich der doppelten Gesamtenergie ist:

$$\langle V \rangle = -Ze^2 \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle = -\frac{Z^2 e^2}{a} \frac{1}{n^2} = 2E_n. \quad (9.67)$$

In einem Energie-Eigenzustand ist  $\langle V \rangle = -2\langle T \rangle$ , im Einklang mit dem *Virialsatz* für den Hamilton-Operator des Wasserstoffatoms.