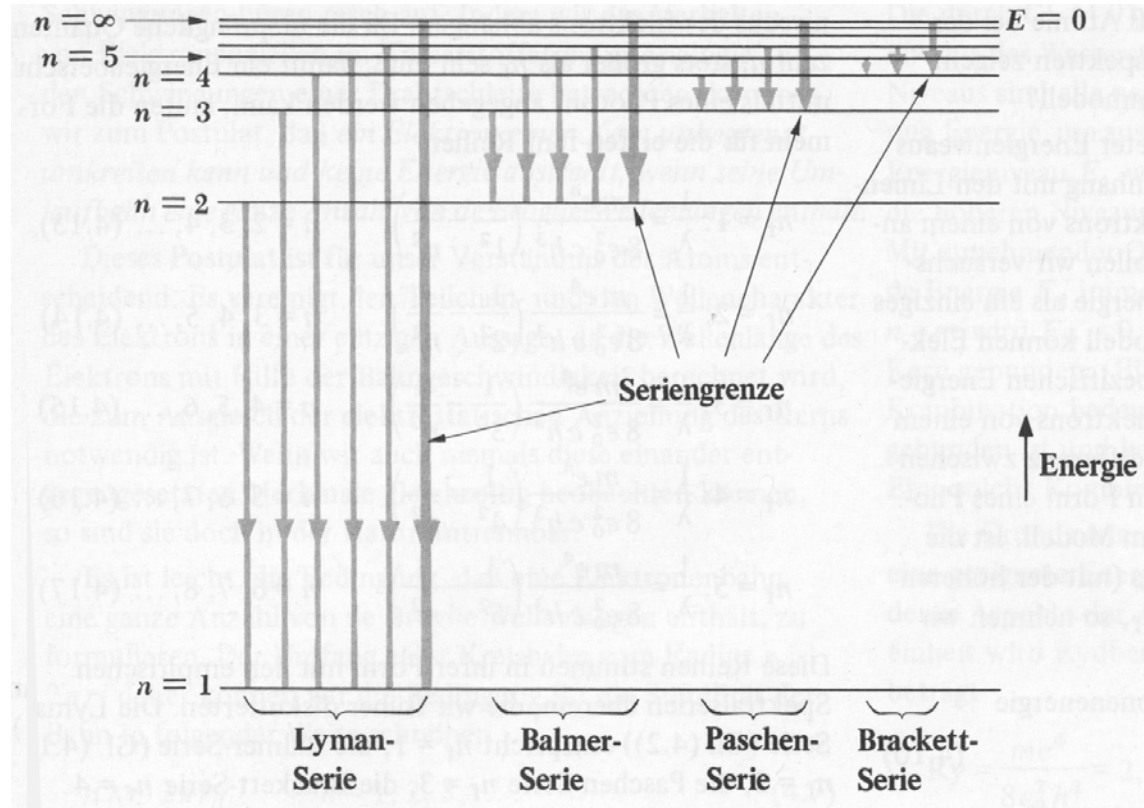


10. Das Wasserstoff-Atom

10.1.1 Das Spektrum des Wasserstoff-Atoms

im Bohr-Modell:



- Bohr-Modell liefert eine ordentliche erste Beschreibung der grundlegenden Eigenschaften des Spektrums des Wasserstoff-Atoms:
 - Energie-Niveaus hängen von Hauptquantenzahl n ab
 - die Frequenzen der Spektrallinien sind gegeben durch die Rydberg-Formel
- Bei detaillierter Betrachtung des Spektrums von Wasserstoff werden Eigenschaften beobachtet, die nicht im Bohr-Modell beschrieben werden können.

Experimentell beobachtete Besonderheiten des Spektrums des Wasserstoff-Atoms:

Beobachtung:

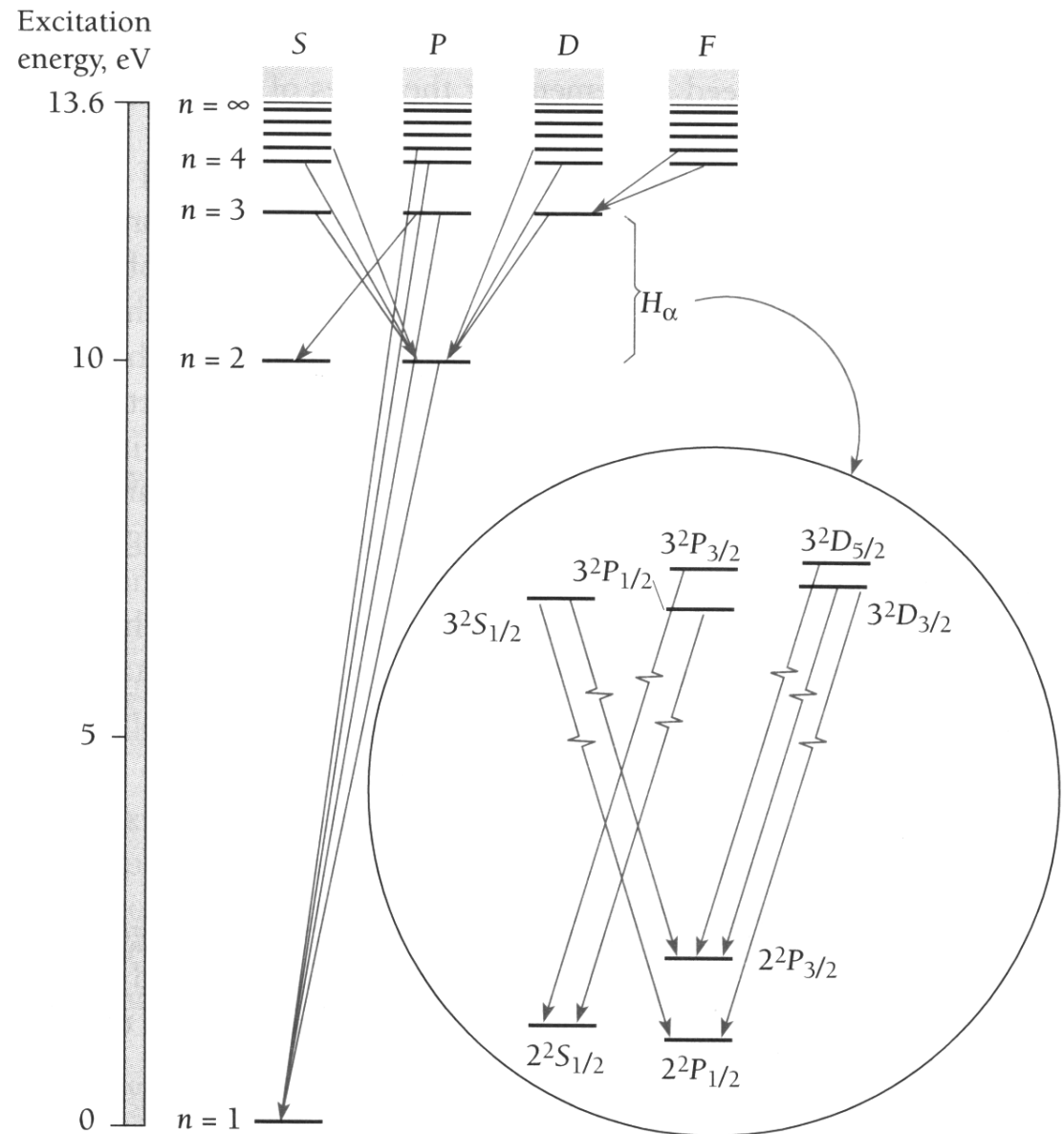
- viele nach dem Bohr-Modell nicht erwartete Spektrallinien treten auf
- betrachte z.B. Übergänge zwischen $n = 3$ und $n = 2$ (Balmer-Serie)
- 7 Spektrallinien werden gefunden

Erklärungen:

- zusätzliche Quantenzahlen sind nötig um Energieniveaus und Spektrallinien zu beschreiben
- **Bahndrehimpuls** des Elektrons spielt eine Rolle (Quantenzahlen: l, m_l)
- der **Spin** (intrinsischer Drehimpuls) des Elektrons hat Einfluss auf das Spektrum (Quantenzahlen: s, m_s)
- von aussen angelegte magnetische und elektrische Felder beeinflussen die Energie-Niveaus und die Spektrallinien
- die Fluktuationen des Vakuums haben einen Einfluss auf die Energie-Niveaus des Wasserstoff-Atoms (**Lamb-Verschiebung**)

Erster Ansatzpunkt:

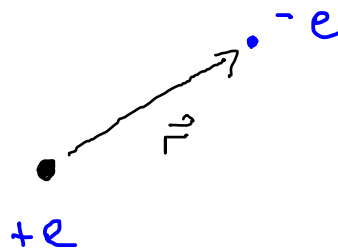
- Lösung der Schrödinger-Gleichung des Wasserstoff-Atoms



10.1.2 Quantenmechanische Formulierung des Problems

- Struktur des Atoms:
 - ein Proton mit Ladung $q = +e$ im Kern
 - ein Elektron mit Ladung $q = -e$ in der Hülle
- Annahmen:
 - das Proton bleibt in Ruhe
 - das Elektron ist an das Proton gebunden ($E_{kin} < E_{ion}$)
- Potentielle Energie:
 - ein Elektron im Potential des Nukleons

$$U = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$
$$\approx -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}$$



- zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi + U \psi = E \psi$$

10.1.3 Generelle Eigenschaften der Lösungen ψ

Quantenzahlen:

- Bei eindimensionalen Problemen reichte eine Quantenzahl aus, um die Wellenfunktionen, die Lösungen der Schrödinger-Gleichung sind, zu charakterisieren.
- Die Wellenfunktionen eines Teilchens in einem dreidimensionalen (3D) Potentialtopf werden durch 3 Quantenzahlen, die aus den Randbedingungen entlang der 3 Raumrichtungen hervorgehen, charakterisiert
- Das Elektron in einem Wasserstoff-Atom ist durch das vom Kern erzeugte Potential in 3 Dimensionen gebunden.
- Daher werden 3 Quantenzahlen zur Charakterisierung der Lösungen der Schrödinger-Gleichung benötigt.
- Eine vierte Quantenzahl wird benötigt, um den Spin des Elektrons zu beschreiben (Erklärung folgt später).

aus klassischer Mechanik:

- Erhaltung der **Energie** E und des **Drehimpuls** L eines Teilchens, welches sich in einem kugelsymmetrischen Potential $U(r)$ bewegt

10.2 Der Drehimpuls in der Quantenmechanik

10.2.1 Der Drehimpuls-Operator in kartesischen Koordinaten

- klassischer Drehimpuls

$$\vec{l} = \vec{r} \times \vec{p} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} p_x \\ p_y \\ p_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} y p_z - z p_y \\ z p_x - x p_z \\ x p_y - y p_x \end{pmatrix}$$

- quantenmechanischer Drehimpuls-Operator

$$\hat{l} = \vec{r} \times \vec{p} = \vec{r} \times (-i\hbar \nabla)$$

$$= -i\hbar \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} \partial/\partial x \\ \partial/\partial y \\ \partial/\partial z \end{pmatrix}$$

- x,y,z Komponenten des Drehimpuls

$$\hat{l}_x = -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right)$$

$$\hat{l}_y = -i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right)$$

$$\hat{l}_z = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)$$

- Betragsquadrat des Drehimpuls-Operators:

$$\hat{l}^2 = \hat{l}_x^2 + \hat{l}_y^2 + \hat{l}_z^2$$

10.2.2 Kommutatoren und gleichzeitige Eigenfunktionen des Drehimpuls-Operators

- Die Komponenten l_x, l_y, l_z des Drehimpuls kommutieren nicht.
- Daher gibt es keine gemeinsamen Eigenfunktionen und Eigenwerte.
- Daher können nicht alle Komponenten des Drehimpuls gleichzeitig mit beliebiger Genauigkeit bestimmt werden (vgl. Unschärferelation).

- Die Komponenten l_x, l_y, l_z des Drehimpuls kommutieren **einzel** **jeweils** mit dem Betragsquadrat l^2 des Drehimpulses.
- Daher existieren gemeinsame Eigenfunktionen und Eigenwerte und die zugehörigen physikalischen Observablen lassen sich gleichzeitig beliebig genau bestimmen.

- Die z-Komponente l_z des Drehimpuls und das Betragsquadrat l^2 kommutieren ebenfalls mit dem Hamilton-Operator des Wasserstoff-Atoms.

- Daher existieren gemeinsame gleichzeitige Eigenfunktionen ψ für den Gesamtenergie-Operator H , das Quadrat l^2 des Drehimpuls-Operators und dessen z-Komponente l_z

$$[\hat{l}_x, \hat{l}_y] = -i\hbar \hat{l}_z$$

$$[\hat{l}_y, \hat{l}_z] = -i\hbar \hat{l}_x$$

$$[\hat{l}_z, \hat{l}_x] = -i\hbar \hat{l}_y$$

$$[l^2, \hat{l}_j] = 0$$

für $j = x, y, z$

$$[\hat{H}, l^2] = 0$$

$$[\hat{H}, \hat{l}_z] = 0$$

10.3 Die Schrödinger-Gleichung des Wasserstoff-Atoms in Polarkoordinaten:

Verwendung von Polarkoordinaten für das kugelsymmetrische Problem des Wasserstoff-Atoms, das nur vom Abstand r zwischen Proton und Elektron abhängt

10.3.1 Polarkoordinaten:

- Polarkoordinaten für den Punkt $P = (x, y, z)$ sind gegeben durch r, θ, ϕ
- Radius r : Abstand zwischen dem Kern und dem Ort P mit Koordinaten (x, y, z)

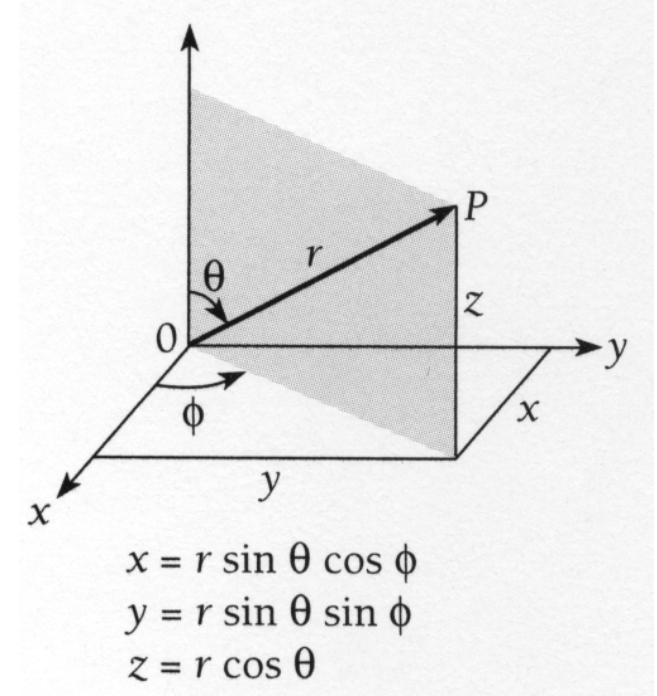
$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$

- Polarwinkel θ : Winkel zwischen der positiven z -Achse und dem Vektor in Richtung von r

$$\theta = \cos^{-1} \frac{z}{r}$$

- Azimutwinkel ϕ : Winkel zwischen der Projektion des Vektors r in die xy -Ebene und der positiven x -Achse

$$\phi = \tan^{-1} \frac{y}{x}$$



10.3.2 Schrödinger-Gleichung

- kinetische Energie in kartesischen Koordinaten

$$\frac{\hat{p}^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2$$

- Laplace-Operator in kartesischen Koordinaten

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} = \nabla^2 = \Delta$$

- in Polarkoordinaten

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

- Schrödinger-Gleichung in Polarkoordinaten

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(r, \theta, \phi) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \psi(r, \theta, \phi) = E \psi(r, \theta, \phi)$$

10.4 Der Drehimpuls-Operator und seine Eigenfunktionen in Polarkoordinaten

- Zerlegung der kinetischen Energie in Radial- und Winkel-Komponente:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 = -\frac{\hbar^2}{2m r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{2m r^2} \hat{L}^2$$

- Bahnanteil der kinetischen Energie für klassisches Teilchen:

$$E_{kin, \phi, \theta} = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{L^2}{2m r^2} \quad \text{mit} \quad L = m v r$$

- mit dem Quadrat des Drehimpuls-Operators L in Polarkoordinaten

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right]$$

- und seinen Komponenten

$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}$$

$$\hat{L}_x = i\hbar \left[\sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right]$$

$$\hat{L}_y = -i\hbar \left[\cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \cot \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right]$$

10.4.1 Eigenfunktionen und Eigenwerte des Drehimpulsoperators \hat{L} und seiner z-Komponente

- H , \hat{L}^2 und \hat{L}_z haben gleichzeitige Eigenfunktionen, wie im Zusammenhang mit Kommutatoren besprochen
- es kann gezeigt werden dass

$$\hat{L}^2 Y_{l,m_l} = \hbar^2 l(l+1) Y_{l,m_l}$$

$$\hat{L}_z Y_{l,m_l} = \hbar m_l Y_{l,m_l}$$

mit:

- den Kugelflächenfunktionen Y_{l,m_l}
- der Drehimpuls-Quantenzahl $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$
- der magnetischen Quantenzahl $m_l = -l, \dots, 0, \dots, l$

Zur Erinnerung: Die Eigenwerte entsprechen den möglichen Ergebnissen einer Messung :

- des Quadrats des Gesamtdrehimpuls

$$\langle \hat{L}^2 \rangle = \hbar^2 l(l+1)$$

$$\sqrt{\langle \hat{L}^2 \rangle} = \hbar \sqrt{l(l+1)}$$

- und seiner z-Komponente

$$\langle \hat{L}_z \rangle = \hbar m_l$$