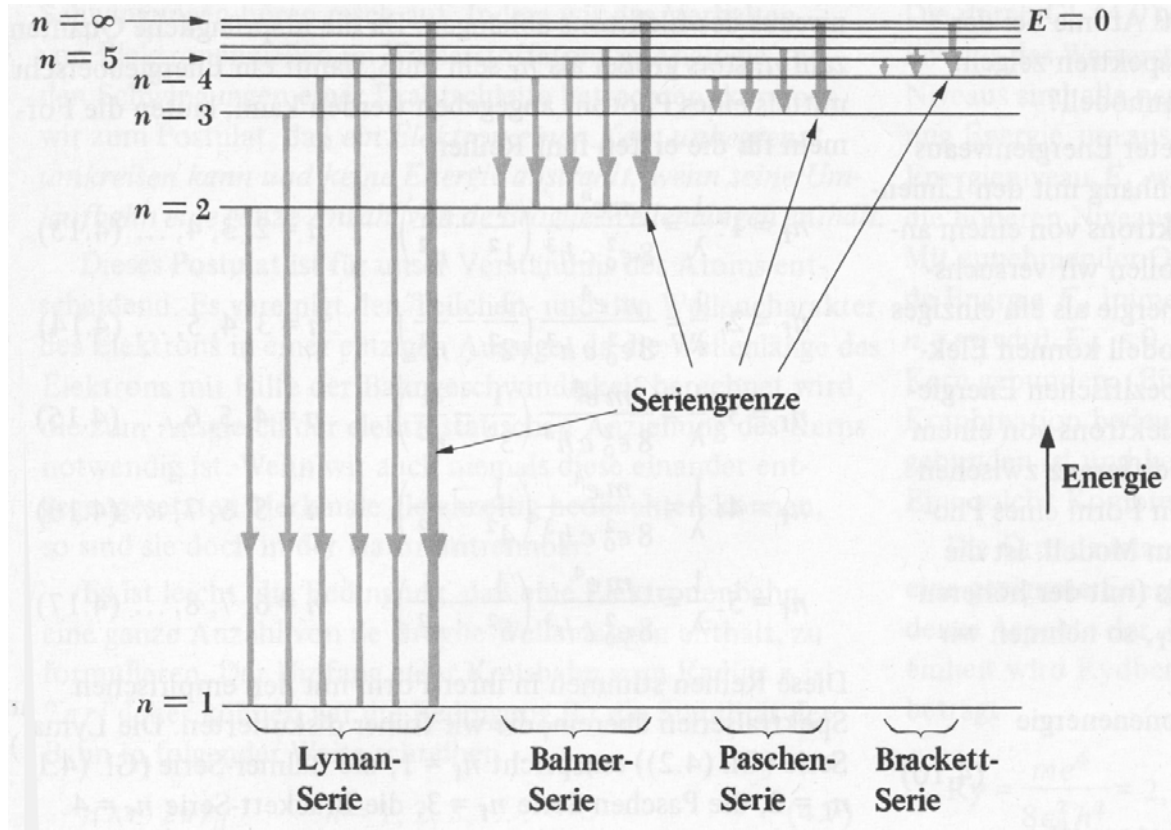


# 9. Das Wasserstoff-Atom

## 9.1 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:

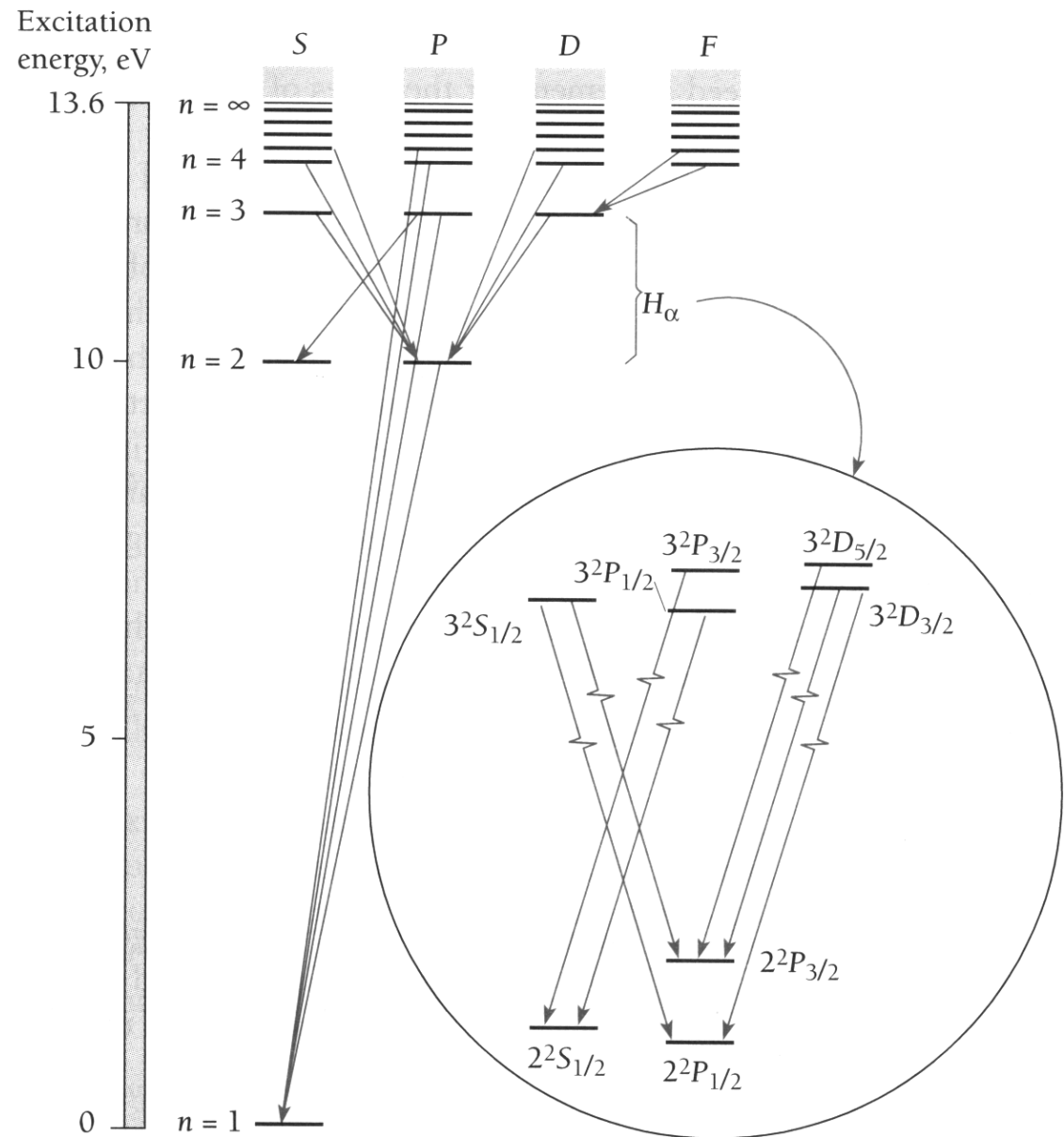
- viele nach dem Bohr-Modell nicht erwartete Spektrallinien treten auf
- betrachte z.B. Übergänge zwischen  $n = 3$  und  $n = 2$  (Balmer-Serie)
- 7 Spektrallinien werden gefunden

## 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 Energieniveaus und die Spektrallinien
- die Fluktuationen des Vakuums haben einen Einfluss auf die Energie-Niveaus des Wasserstoff-Atoms (**Lamb-Verschiebung**)

## Erster Ansatzpunkt:

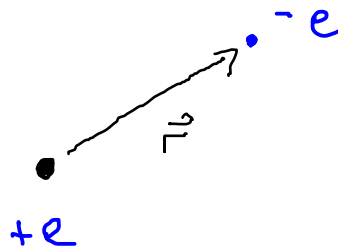
- Lösung der Schrödinger-Gleichung des Wasserstoff-Atoms



## 9.2 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:

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

## 9.2.1 Generelle Eigenschaften der Lösungen $\psi$

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

## 9.2.2 Die Schrödinger-Gleichung des Wasserstoff-Atoms in Kugelkoordinaten:

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

### Kugelkoordinaten:

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

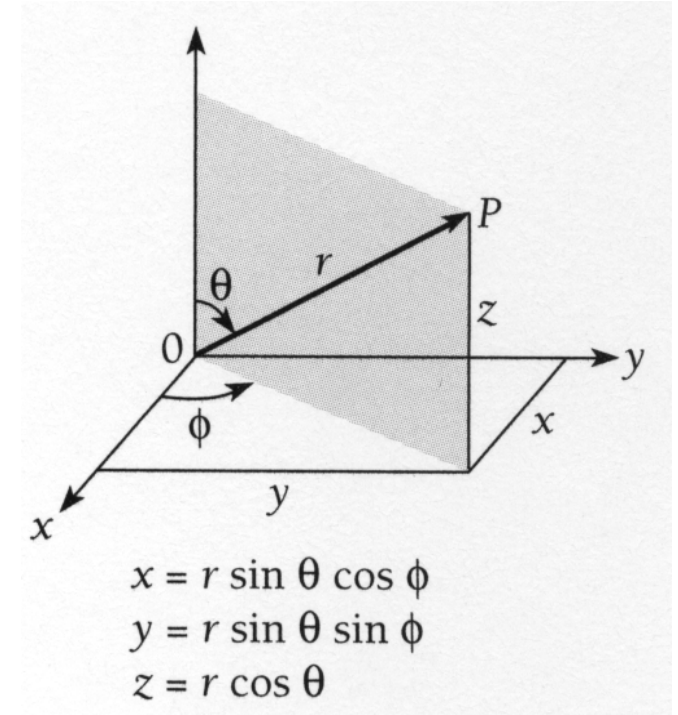
$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$

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

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

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

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



# 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 Kugelkoordinaten

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

- Schrödinger-Gleichung in Polarkoordinaten

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

### 9.3 Lösung der Schrödinger-Gleichung in Kugelkoordinaten

- allgemein:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) \psi + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \psi + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \psi + \frac{2m}{\hbar^2} (E - U) \psi = 0$$

- mit dem elektrostatischen Potential  $U$  für das Wasserstoff-Atom

$$U = - \frac{1}{4\pi \epsilon_0} \frac{e^2}{r}$$

- multipliziere mit

$$r^2 \sin^2 \theta$$

$$\sin^2 \theta \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) \psi + \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \psi + \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \psi + \frac{2m \sin^2 \theta r^2}{\hbar^2} \left( \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 r} + E \right) \psi = 0$$

- die Lösungen  $\psi$  der Schrödinger-Gleichung enthalten alle Information über das Verhalten des Elektrons im Potential des Kerns
- $\psi$  muss die üblichen Stetigkeits- und Normierungsbedingungen erfüllen

### 9.3.1 Separation der Variablen

Ansatz:

- zerlege die Wellenfunktion in ein Produkt aus drei Komponenten, die je nur von einer Variablen  $r$ ,  $\theta$  oder  $\phi$  abhängen

$$\begin{aligned}\Psi(r, \theta, \phi) &= R(r) \Theta(\theta) \Phi(\phi) = R \Theta \Phi \\ &= R(r) Y(\theta, \phi) = R Y\end{aligned}$$

- mit den Ableitungen

$$\frac{\partial \Psi}{\partial r} = \Theta \Phi \frac{\partial R}{\partial r}$$

$$\frac{\partial \Psi}{\partial \theta} = R \Phi \frac{\partial \Theta}{\partial \theta}$$

$$\frac{\partial \Psi}{\partial \phi} = R \Theta \frac{\partial \Phi}{\partial \phi} \quad ; \quad \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \phi^2} = R \Theta \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \phi^2}$$

- mit diesem Ansatz folgt:

$$\frac{\sin^2 \theta}{R} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \frac{\sin \theta}{\Theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\Phi} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \phi^2}$$

$$+ \frac{2m r^2 \sin^2 \theta}{\hbar^2} \left( \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 r} + E \right) = 0$$



Bemerkung:

- alle Terme in der Schrödinger-Gleichung hängen entweder nur von den Funktionen  $R$ ,  $\Theta$  oder  $\Phi$  ab
- umordnen der Gleichung, so dass alle Terme mit  $\Phi$  rechts stehen

$$\frac{\sin^2 \Theta}{R} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) R + \frac{\sin \Theta}{\Theta} \frac{\partial}{\partial \Theta} \left( \sin \Theta \frac{\partial}{\partial \Theta} \right) \Theta + \frac{Z m r^2 \sin^2 \Theta}{\hbar^2} \left( \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 r} + E \right) = - \frac{1}{\Phi} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \phi^2}$$

- diese Gleichung kann nur dann gelten, wenn die linke und die rechte Seite gleichzeitig identisch derselben Konstanten, die wir als  $m_l^2$  wählen, sind
- Gleichung für  $\Phi$

$$- \frac{1}{\Phi} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \phi^2} = m_l^2$$

- benutze Ergebnis und separiere wiederum

$$\frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) R - \frac{Z m r^2}{\hbar^2} \left( \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 r} + E \right) = \frac{1}{\sin^2 \Theta} m_l^2 - \frac{1}{\sin \Theta} \frac{\partial}{\partial \Theta} \left( \sin \Theta \frac{\partial}{\partial \Theta} \right) \Theta$$

- beide Gleichungen können nur gelten wenn sie identisch einer Konstanten sind, die wir hier im Zusammenhang mit der Drehimpuls-Quantenzahl  $l$  als  $l(l+1)$  wählen

- Gleichung für  $\Theta$ :

$$\frac{\hbar^2 l(l+1)}{\sin^2 \Theta} - \frac{1}{\Theta \sin \Theta} \frac{\partial}{\partial \Theta} \left( \sin \Theta \frac{\partial}{\partial \Theta} \right) \Theta = l(l+1) \quad \cdot \sin^2 \Theta$$

- Gleichung für  $R$ :

$$\frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) R + \frac{2m r^2}{\hbar^2} \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + E \right) = l(l+1) \quad \cdot \frac{1}{r^2} R$$

- bestimme die Lösungen für  $R$ ,  $\Theta$  und  $\Phi$
- nur  $R$  hängt explizit vom Potential ab

### 9.3.2 Lösungen für $\Phi$

- Differentialgleichung:

$$\frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \bar{\Phi} + m_l^2 \bar{\Phi} = 0$$

- Lösung:

$$\bar{\Phi}(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i m_l \phi}$$

- $\Phi$  muss eindeutig sein

$$\bar{\Phi}(\phi) = \bar{\Phi}(\phi + 2\pi)$$

$$\Leftrightarrow \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i m_l \phi} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i m_l (\phi + 2\pi)}$$

- dies gilt nur für  $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm l$
- $m_l$  ist die magnetische Quantenzahl

### 9.3.3 Lösungen für $\Theta$

- Differentialgleichung:

$$\frac{m_l^2}{\sin^2 \Theta} - \frac{1}{\Theta \sin \Theta} \frac{\partial}{\partial \Theta} \left( \sin \Theta \frac{\partial}{\partial \Theta} \right) \Theta = l(l+1)$$

$$\Leftrightarrow \sin \Theta \frac{\partial}{\partial \Theta} \left( \sin \Theta \frac{\partial}{\partial \Theta} \right) \Theta + \left( \sin^2 \Theta l(l+1) - m_l^2 \right) \Theta = 0$$

- die Lösungen der Differentialgleichungen für  $\Theta$  sind **zugeordnete Legendre-Polynome**  $P_l^{m_l}$

$$\Theta = P_l^{m_l}(\cos \Theta)$$

mit  $P_l^{m_l} = (1 - \cos^2 \Theta)^{\frac{|m_l|}{2}} \frac{d^{|m_l|}}{d \cos \Theta^{|m_l|}} P_l(\cos \Theta)$

und  $P_l(\cos \Theta) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{d \cos \Theta^l} (\cos^2 \Theta - 1)^l$

mit den Legendre-Polynomen  $P_l$  (für  $m=0$ ):

$$P_0(x) = 1$$

$$P_1(x) = x$$

$$P_2(x) = \frac{1}{2}(3x^2 - 1)$$

$$P_3(x) = \frac{1}{2}(5x^3 - 3x)$$

- die zugeordneten Legendre-Polynome sind für Quantenzahlen  $-l \leq m_l \leq l$  definiert
- mit der **Bahndrehimpuls-Quantenzahl**  $l$
- daher ist  $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$

### 9.3.4 Kugelflächenfunktionen: Gesamtlösung des winkelabhängigen Anteils der Wellenfunktion

- das Produkt der Lösungen  $\Theta$  und  $\Phi$  sind gerade die Kugelflächenfunktionen  $Y_{l,m_l}$ , die den winkelabhängigen Teil der Schrödinger-Gleichung lösen

$$Y_{l,m_l} = \Theta(\theta) \Phi(\phi) \propto e^{im_l \phi} P_l^{m_l}(\cos\theta)$$

- mit Normierung:

$$= (-1)^{m_l} \left( \frac{(2l+1)(l-|m_l|)!}{4\pi(l+|m_l|)!} \right)^{1/2} P_l^{m_l}(\cos\theta) e^{im_l \phi}$$

- Berechnung und Visualisierung dieser Funktionen in der Quantenmechanik auf dem Computer Übung

### 9.3.5 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

$$\begin{aligned} \hat{l} &= \hat{r} \times \hat{p} = \hat{r} \times (-i\hbar \nabla) \\ &= -i\hbar \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial y} \\ \frac{\partial}{\partial z} \\ \frac{\partial}{\partial x} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x} \\ \frac{\partial}{\partial y} \\ \frac{\partial}{\partial z} \end{pmatrix} \end{aligned}$$

- 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:

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

### 9.3.6 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.
- Es 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  $\psi$  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  $j = x, y, z$

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

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

### 9.3.7 Der Drehimpuls-Operator und seine Eigenfunktionen in Polarkoordinaten

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

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

- Bahnanteil der kinetischen Energie für klassisches Teilchen:

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

- 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

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

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

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



### 9.3.8 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

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

## 9.4 Bahndrehimpuls des Elektrons:

$$|\vec{l}| = \hbar \sqrt{l(l+1)} \quad \text{mit } l = 0, 1, \dots, n-1$$

Einheit des Drehimpuls:

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1.054 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$$

- Der Bahndrehimpuls des Elektrons ist quantisiert.
- Der Gesamtbahndrehimpuls ist eine Erhaltungsgrösse (genau wie in der klassischen Mechanik).
- Die Bahndrehimpuls-Quantenzahl  $l$  bestimmt den Betrag des Bahndrehimpulsvektors  $l$  des Elektrons.
- Die Richtung des Bahndrehimpulsvektors  $l$  wird durch die magnetische Quantenzahl  $m_l$  bestimmt.
- Bahnanteil der kinetischen Energie:

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} m v^2 \quad \text{mit } |\vec{l}| = m v r$$

$$= \frac{|\vec{l}|^2}{2m r^2}$$

$$\frac{|\vec{l}|^2}{2m r^2} = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m r^2}$$

### 9.4.1 Benennung der Zustände mit verschiedenem Bahndrehimpuls

$l =$	0	1	2	3	4	5	6	...
	s	p	d	f	g	h	i	...

sharp principal diffuse fundamental ...

historische Benennung der verschiedenen Spektralserien

- Auflistung elektronischer Zustände mit ihrer Hauptquantenzahl  $n$  und der Bahndrehimpulsquantenzahl  $l$

	$l=0$	1	2	3	4
$n=1$	1s				
2	2s	2p			
3	3s	3p	3d		
4	4s	4p	4d	4f	
5	5s	5p	5d	5f	5g

- Diese Konvention für die Benennung von elektronischen Zuständen in Atomen ist in der Chemie und der Physik weit verbreitet.

## 9.4.2 Richtungs-Quantisierung:

Durch Quantenzahlen  $l$  und  $m_l$  vorgegebener Zusammenhang zwischen dem Betrag des Drehimpuls  $l$  und seiner z-Komponente  $l_z$  führt zur Quantisierung der erlaubten Richtungen des Drehimpulsvektors.

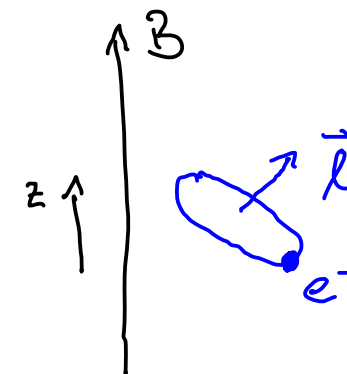
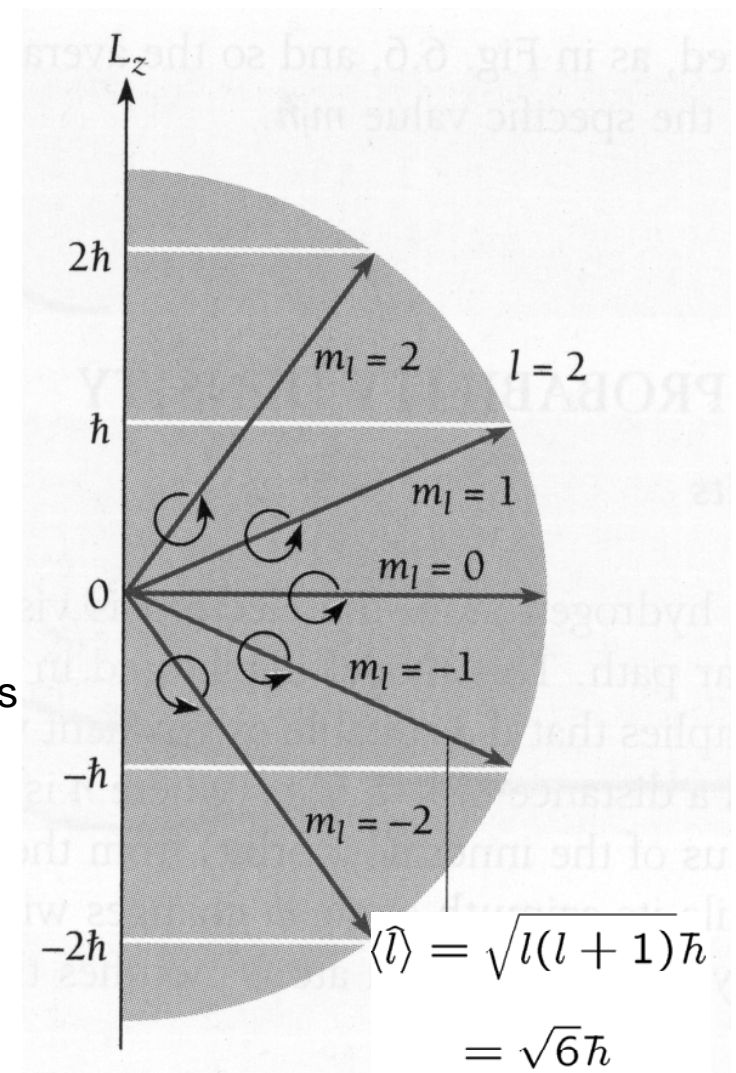
- $l_z$  ist die Komponente des Drehimpulses  $l$  in Richtung der z-Achse

$$l_z = m_l \hbar$$

- mit magnetischer Quantenzahl:

$$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$$

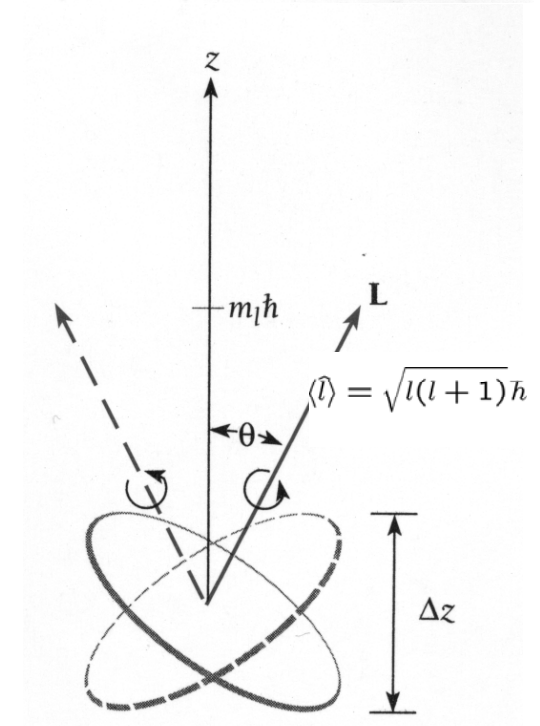
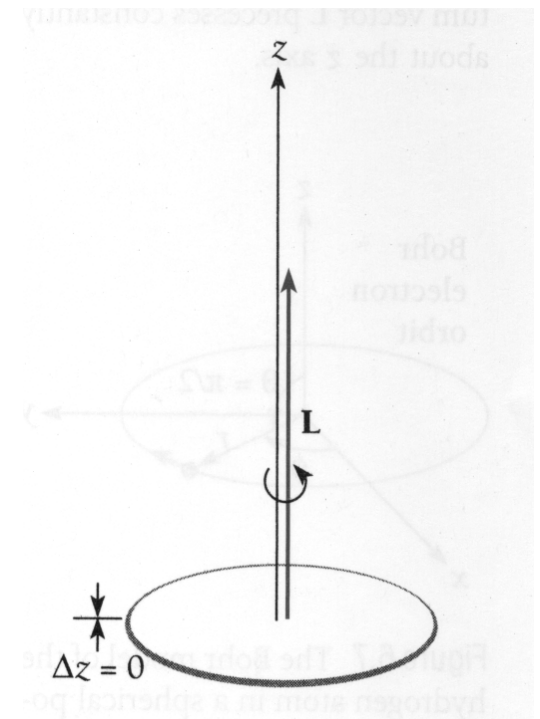
- Die Richtung dieser Quantisierungs-Achse kann durch die Richtung eines angelegten Magnetfelds  $B$ , z.B. in z-Richtung, festgelegt werden.
- die magnetische Quantenzahl  $m_l$  kann  $2l + 1$  verschiedene Werte von  $-l, \dots, 0, \dots, l$  annehmen
- $l_z$  ist nie identisch zu  $l$ . Daher kann  $l$  nie in Richtung der Quantisierungs-Achse zeigen.



- Das magnetische Moment  $\mu$  erzeugt durch die Bahnbewegung des Elektrons wechselwirkt mit extern angelegten Magnetfeldern  $B$ . Dieser Effekt wird der **Zeeman-Effekt** genannt.

### 9.4.3 Der Drehimpuls und die zugehörige Unschärfe-Relation

- der Drehimpuls ist nur in einer Raumrichtung quantisiert
- Wenn  $l$  perfekt entlang der Quantisierungs-Richtung ausgerichtet wäre, so würde sich das Elektron mit Sicherheit in der  $x$ - $y$  Ebene bewegen. Die Unschärfe-Relation würde verlangen, dass die Impuls-Unschärfe  $\Delta p_z$  unendlich sei. Daher könnte das Elektron nicht an den Kern gebunden sein.
- Die Unschärfe-Relation verlangt, dass nicht alle Komponenten des Drehimpuls gleichzeitig mit Gewissheit bestimmt sind.
- Nur die Projektion  $l_z$  von  $l$  entlang der Quantisierungsachse  $z$  ist bestimmt. Die  $x$ - und  $y$ -Komponenten  $l_x$  und  $l_y$  des Drehimpulses bleiben ungewiss, so dass der Drehimpulsvektor  $l$  nur durch seinen Betrag  $|l|$  und seine  $z$ -Komponente  $l_z$  bestimmt ist, und somit auf einem Konus liegen muss.
- Daher sind die Erwartungswerte (Mittelwerte) von  $l_x$  und  $l_y$  identisch 0, wohingegen der Erwartungswert von  $l_z$  durch die Quantenzahl  $m_l$  bestimmt ist.



## 9.5 Lösungen des Radialteils der Schrödinger-Gleichung des Wasserstoff-Atoms

- die Differentialgleichung

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) R + \frac{2m}{\hbar^2} \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + E - \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m r^2} \right) R = 0$$

- hat die folgenden Lösungen

$$R_{n,l}(r) = N_{n,l} \exp\left(-\frac{r}{na_0}\right) r^l L_{n-l-1}^{2l+1}\left(\frac{2r}{na_0}\right)$$

- mit den **Laguerre-Polynomen**

$$L_{n-l-1}^{2l+1}(\rho) = e^{\rho} \frac{d^{n-l-1}}{d\rho^{n-l-1}} \left( e^{-\rho} \rho^{2l+1} \right)$$

- und ihren Ableitungen

$$L_{n-l-1}^{2l+1}(\rho) = \frac{d^{2l+1}}{d\rho^{2l+1}} L_{n-l-1}(\rho)$$

- dabei ist

$$\rho = \frac{2r}{na_0} \quad \text{und dem Bohr-Radius } a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m e^2}$$

- und den Normierungskoeffizienten

$$N_{n,l}$$

### 9.5.1 Die Gesamtenergie des Elektrons im Wasserstoff-Atom

- Die zu den Lösungen  $R_{nl}$  der Differentialgleichung gehörenden Energien  $E_n$  hängen nur von der Hauptquantenzahl  $n$  ab.

$$E_n = - \frac{m e^4}{32 \pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} \frac{1}{n^2} = \frac{E_1}{n^2} \quad \text{für } n = 1, 2, 3, \dots$$

- Dieses Ergebnis ist identisch mit dem Ergebnis des Bohrschen Modells des Wasserstoff-Atoms wobei  $n$  die **Hauptquantenzahl** genannt wird.
- Für  $E < 0$  ist das Elektron an den Kern gebunden.
- Die Differentialgleichung für  $R$  hat ebenfalls Lösungen mit  $E > 0$ . Dann ist das Elektron nicht an den Kern gebunden.

### 9.5.2 Die Quantenzahlen des Wasserstoff-Atoms:

- die Hauptquantenzahl  $n$

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

- die Bahndrehimpuls-Quantenzahl  $l$

$$l = 0, 1, 2, \dots, n-1$$

- die magnetische Quantenzahl  $m_l$

$$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$$

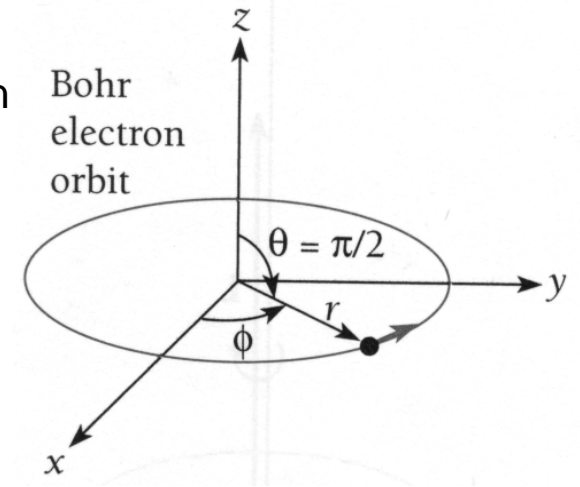
- die Wellenfunktion in Abhängigkeit der Quantenzahlen

$$\Psi_{n,l,m_l} = R_{n,l} \Theta_{l,m_l} \Phi_{m_l} = R_{n,l} Y_{l,m_l}$$

## 9.6 Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons:

- im Bohr Modell wird erwartet, dass sich das Elektron auf einer Bahn um den Kern bewegt
- quantenmechanisch wird die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons durch die Wellenfunktion  $\psi$  beschrieben

$$|\psi|^2 = |R|^2 |\Theta|^2 |\Phi|^2$$



- $|\psi|^2$  hängt nicht vom Azimut-Winkel  $\phi$  ab

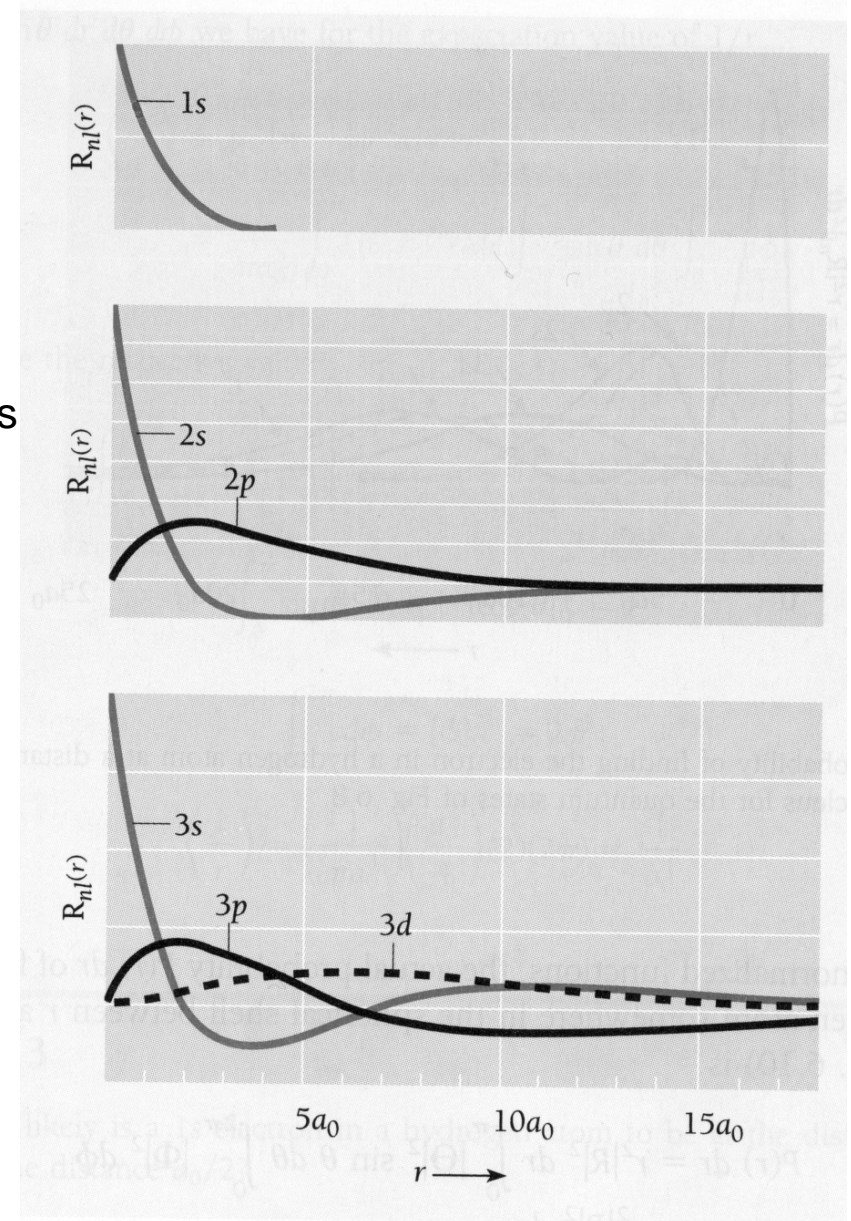
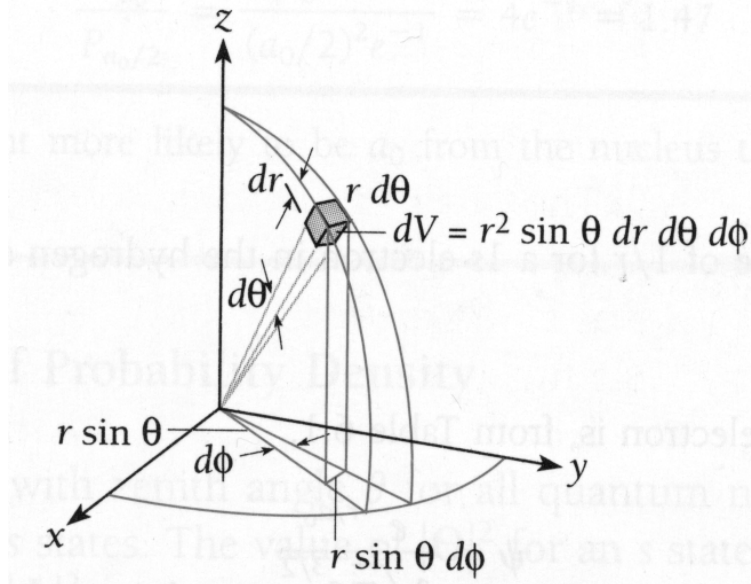
$$\Phi(\phi) = A e^{im_e \phi} \quad \Rightarrow \quad |\Phi|^2 = \Phi^* \Phi = A^2$$

- die Wahrscheinlichkeitsdichte des Elektrons ist symmetrisch um die Quantisierungs-Achse
- die Radial-Komponente der Wellenfunktion hängt sowohl von  $n$  als auch von  $l$  ab



## 9.6.1 Radiale Abhängigkeit der Wahrscheinlichkeitsverteilung

- Wellenfunktionen mit  $l = 0$  (s) haben die höchste Aufenthaltswahrscheinlichkeit an der Position des Kerns ( $r = 0$ )
- Wellenfunktionen mit  $l > 0$  (p, d, f, g, ...) haben eine Nullstelle an der Position des Kerns ( $r = 0$ ). In diesem Fall ist der Erwartungswert des Kern-Elektron Abstands  $\langle r \rangle$  endlich, so dass das Elektron einen Bahndrehimpuls besitzt.
- Wahrscheinlichkeit das Elektron im Volumenelement  $dV$  (in Polarkoordinaten) zu finden

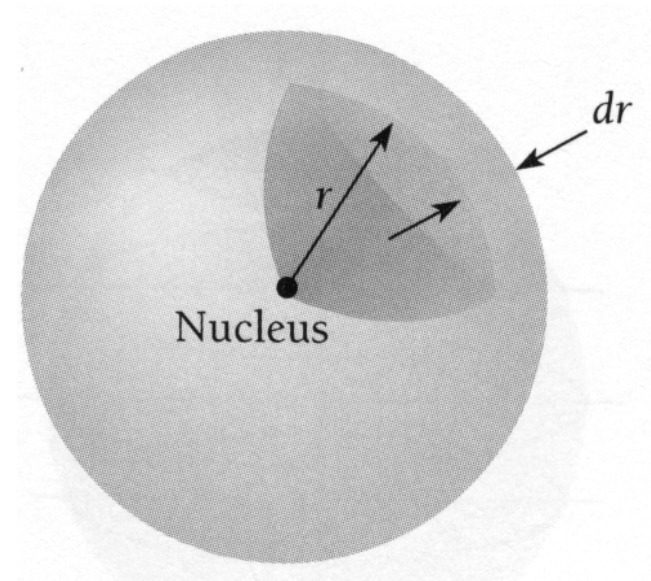


$$|\psi|^2 dV = |\psi|^2 r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$$

Wahrscheinlichkeit das Elektron in einem Raumbereich zwischen  $r$  und  $r + dr$  zu finden

$$P(r) dr = r^2 |R|^2 dr \int_0^\pi \sin\theta |\Theta|^2 d\theta \int_0^{2\pi} |\Phi|^2 d\phi$$

$$= r^2 |R|^2 dr$$

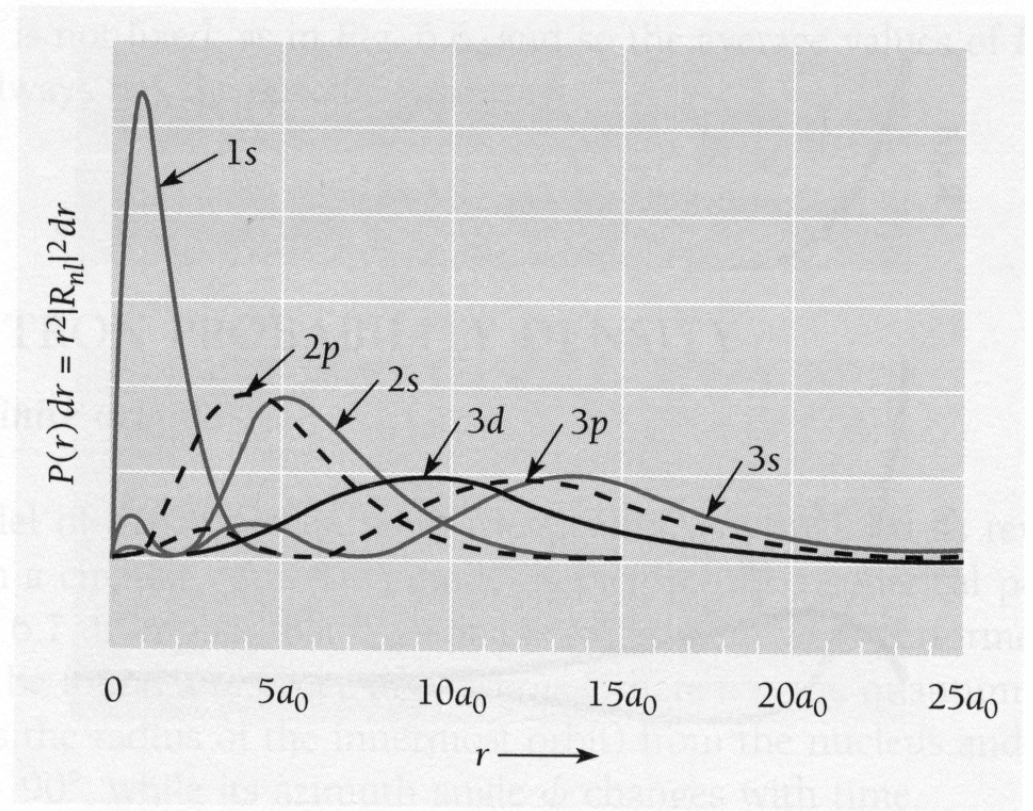


radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeit

- $P(r) dr$  unterscheidet sich deutlich von  $\Psi(r)$

für ein Elektron in einem  $s = 0$  Zustand ist:

- der wahrscheinlichste Wert von  $r$  der Bohr Radius  $a_0$
- der Mittelwert von  $r$  gegeben durch  $\langle r \rangle = 1.5 a_0$
- der Mittelwert von  $1/r$  gegeben durch  $\langle 1/r \rangle = 1/a_0$



## 9.6.2 Winkelabhängigkeit der Wahrscheinlichkeitsdichte

- Abhängigkeit vom Azimuth-Winkel
- Abhängigkeit vom Polarwinkel

$$|\phi_{m_l}|^2 = \text{const}$$

$$|\Theta_{l, m_l}|^2$$

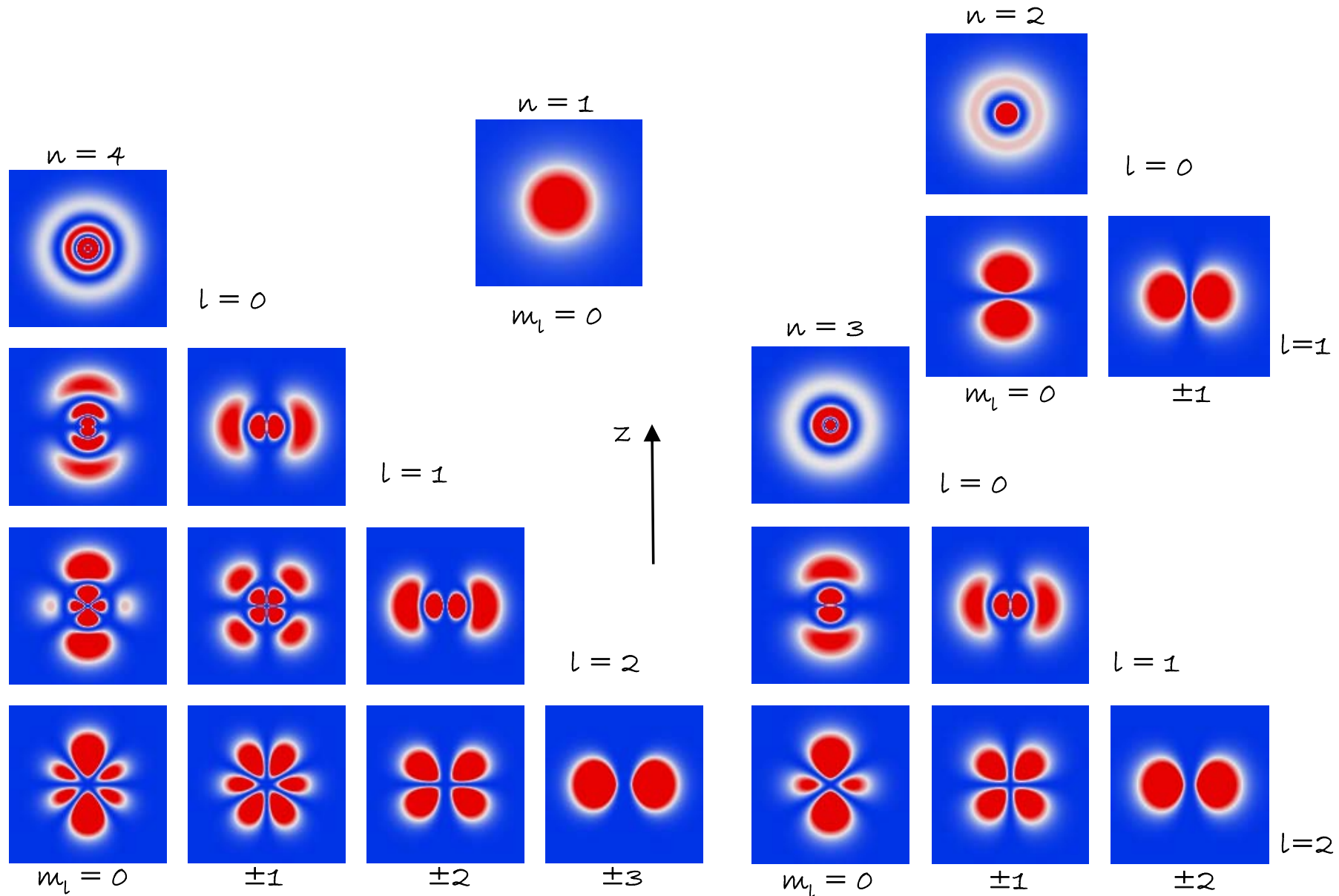
- vergleichsweise komplizierte Abhängigkeit vom Polarwinkel

### Bemerkungen:

- Die räumlich Abhängigkeit der Wahrscheinlichkeitsverteilung von Elektronen kann zur Erklärung von geometrischen Abhängigkeiten in chemischen Bindungen genutzt werden.
- Für jede Hauptquantenzahl  $n$  ähnelt Wahrscheinlichkeitsverteilung des Elektrons der im Bohrschen Modell vorhergesagten Bahn am meisten wenn  $l$  und  $|m_l|$  ihre maximal möglichen Werte annehmen. Der wahrscheinlichste Bahnradius ist dann  $n^2 a_0$  wie im Bohr-Modell und der Bahndrehimpuls ist der z-Achse am nächsten. Die Wahrscheinlichkeitsdichte ist maximal in einer ringförmigen Region in der x-y-Ebene. Diese Situation ist in Rydberg-Atomen realisiert.



# Winkel- und Radius-Abhängigkeit der Wellenfunktionen des Wasserstoff-Atoms

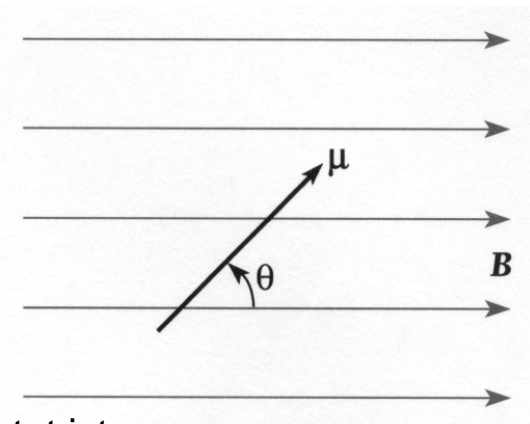


Wahrscheinlichkeitsdichte eines Elektrons im Wasserstoff-Atom als Funktion von  $r$  und  $\theta$

## 9.7 Der Zeeman-Effekt

- betrachte die potentielle Energie  $U$  eines magnetischen Dipols  $\mu$  in einem homogenen externen Magnetfeld  $\mathbf{B}$

$$U = - \vec{\mu} \cdot \vec{B} = - \mu B \cos \theta$$



- Die minimale potentielle Energie  $U = - \mu B$  tritt auf wenn  $\mu$  parallel zu  $\mathbf{B}$  ausgerichtet ist.
- Die maximale Energie  $U = + \mu B$  tritt auf wenn  $\mu$  antiparallel zu  $\mathbf{B}$  ausgerichtet ist.

### klassisches Modell

- in einen Ring mit der Querschnittsfläche  $A$  ruft der von einem einzelnen Elektron erzeugte Kreisstrom  $I$  ein magnetisches Moment  $\mu$  parallel zu der Flächennormalen  $\mathbf{n}$  hervor

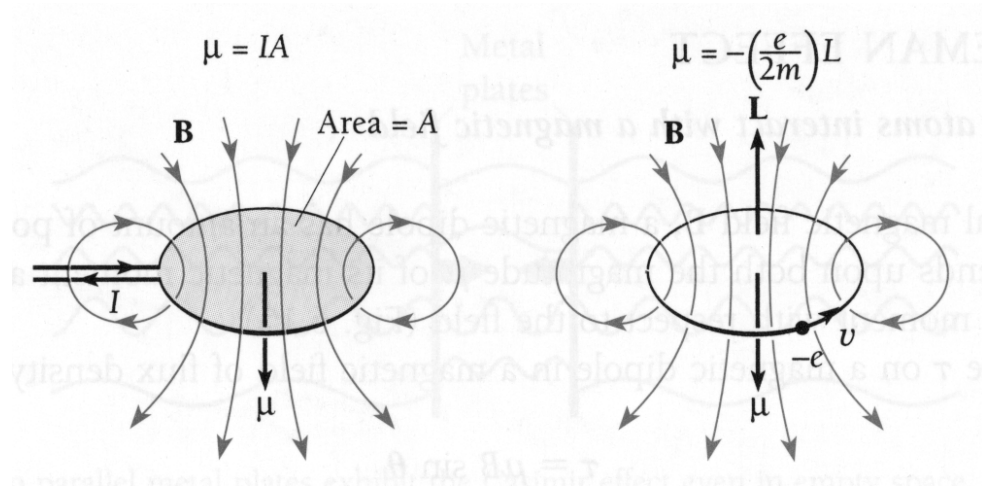
$$\vec{\mu} = I A \vec{n} = -e f \pi r^2 \vec{n}$$

- dabei ist  $f$  die Umlauffrequenz des Elektrons
- $\mu$  lässt sich durch den Drehimpuls  $L$  des Elektrons ausdrücken

$$\vec{l} = m v r \vec{n} = 2\pi m f r^2 \vec{n}$$

$$\vec{\mu} = - \frac{e}{2m} \vec{l}$$

- daher folgt



- dabei wird das Verhältnis von magnetischem Moment  $\mu$  zu Drehimpuls  $l$  das **gyromagnetische Verhältnis** oder auch der **g-Faktor** genannt:

$$\frac{|\vec{\mu}|}{|\vec{l}|} = - \frac{e}{2m}$$

- daher ist die resultierende potentielle Energie  $U$  eines Elektrons mit Drehmoment  $l$  in einem externen Feld  $B$  durch den folgenden Ausdruck gegeben

$$U_m = \frac{e}{2m} l B \cos \theta$$

- dabei ist  $\theta$  der Winkel zwischen  $l$  und  $B$
- quantenmechanisch ist die z-Komponente  $l_z$  von  $l$  gegeben durch

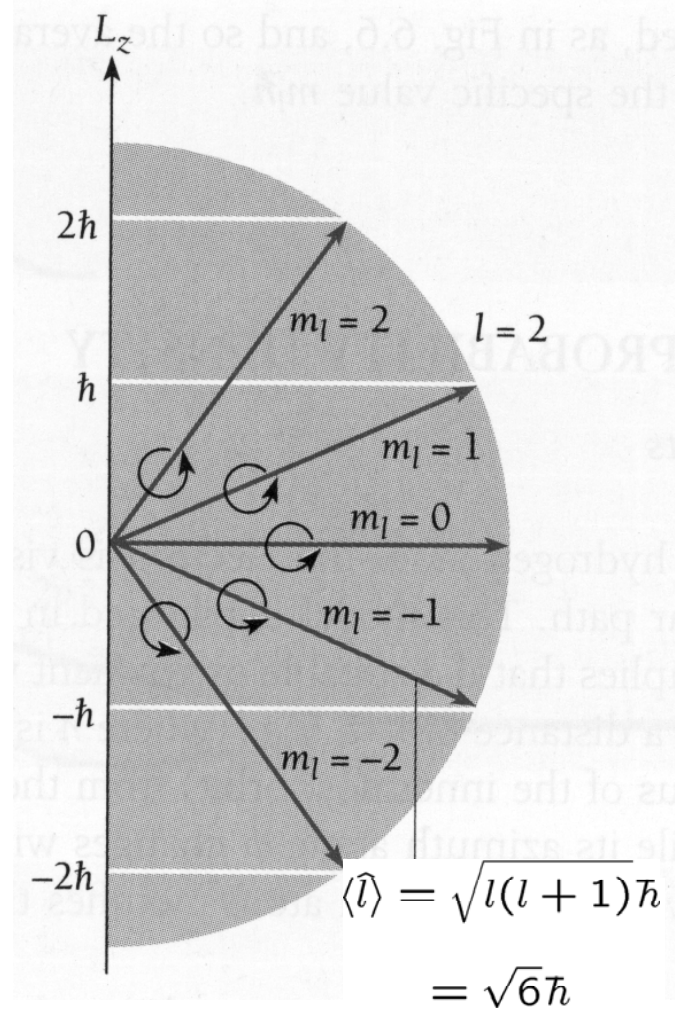
$$l_z = \cos \theta l = m_l \hbar$$

- daher gilt für das Wasserstoff-Atom

$$U_m = m_l \frac{e\hbar}{2m} B$$

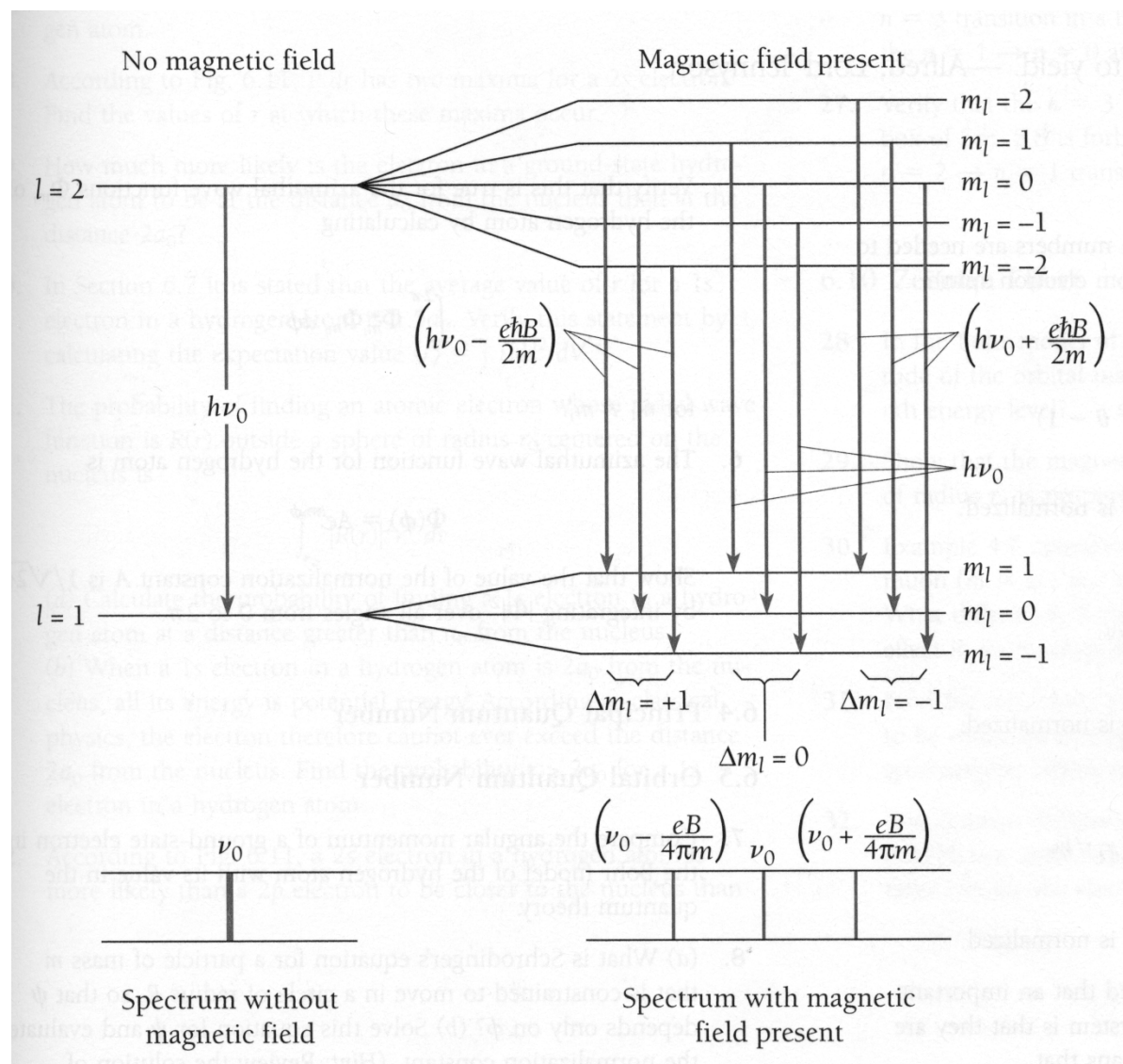
- wobei das **Bohr-Magneton** definiert wird als

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m} = 9.27 \cdot 10^{-24} \frac{J}{T}$$



## 9.7.1 Das Spektrum des Wasserstoff-Atoms im Magnetfeld

- Der Zeemann-Effekt (1896 von Pieter Zeeman entdeckt) beschreibt die Aufspaltung der energetisch entarteten Spektrallinien des Wasserstoff-Atoms in einem äusseren Magnetfeld in einzeln aufgelöste Linien.



- die einzelnen Energieniveaus spalten in  $2l + 1$  unterschiedliche durch  $m_l$  charakterisierte Niveaus auf
- die erlaubten Übergänge im Energieniveau-Schema sind durch sogenannte Auswahlregeln festgelegt (Bem.: Drehimpuls des Photons, Erhaltung des Gesamtdrehimpuls)
- hier:
  - $\Delta l = \pm 1$
  - $\Delta m_l = 0, \pm 1$
- beim **normalen Zeeman-Effekt** führen diese Auswahlregeln dazu, dass genau die folgenden 3 Spektrallinien beobachtet werden

$$\nu_+ = \nu_0 + \frac{\mu_B B}{h} \quad \sigma_+$$

$$\nu_0 \quad \pi$$

$$\nu_- = \nu_0 - \frac{\mu_B B}{h} \quad \sigma_-$$

Polarisation