

7. Quantenmechanische Lösung für das Wasserstoffatom

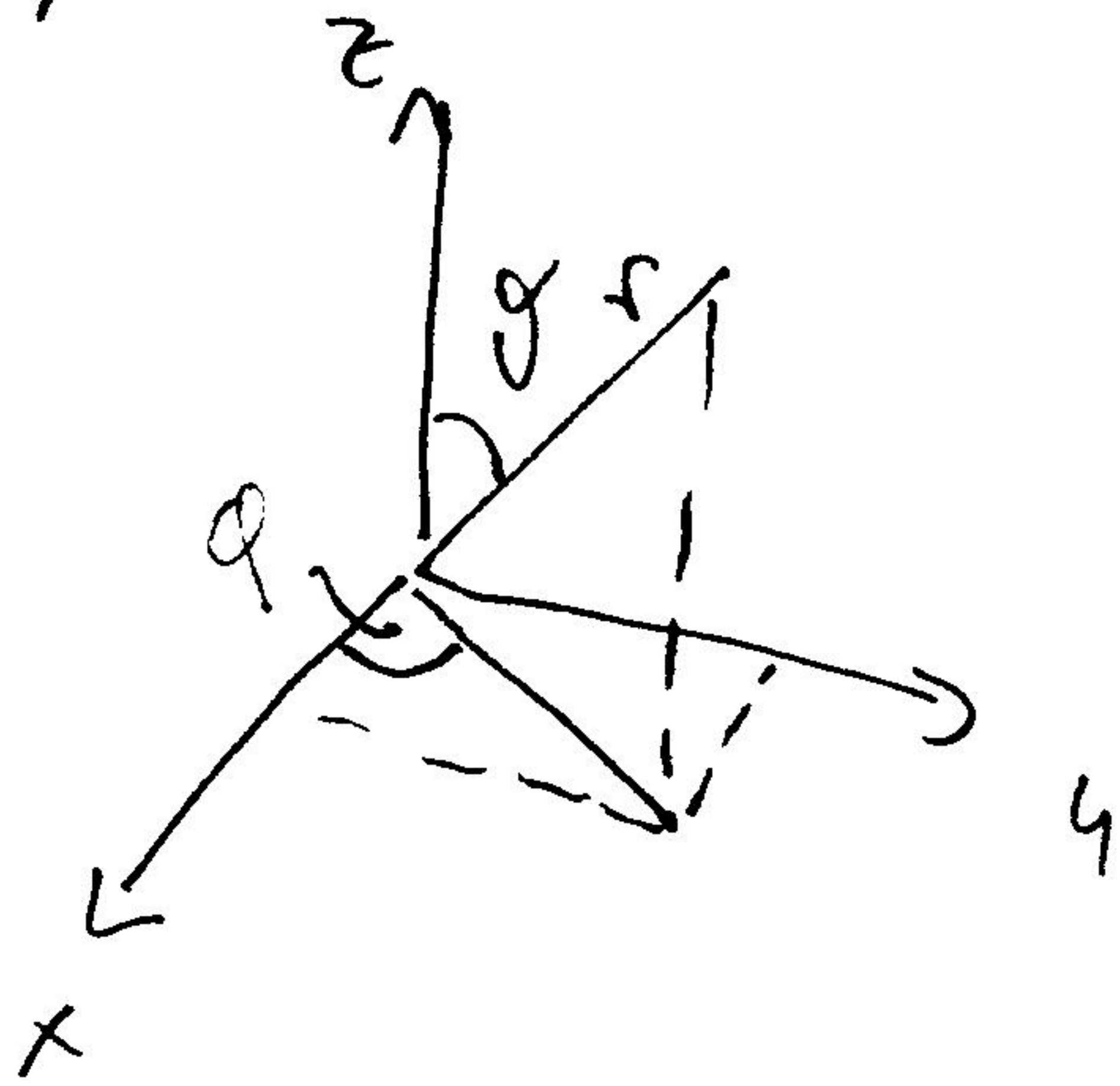
Bohr Modell nicht konsistent mit Heisenbergscher Unschärferelation: Elektron in kreisförmigem Orbital $\Delta r \cdot \Delta p_r \geq \hbar/2$
 $\Delta r = 0$; da Bewegung keine radiale Komponente hat $\Delta p_r = 0 \leadsto \Delta p_r = 0$
 (siehe auch Problem u. Bremsstrahlung).

1. Schrödingergleichung mit attraktivem Coulomb-Potential

Proton-Elektron System $V = -\frac{e^2}{r} = -\frac{e^2}{\sqrt{x^2+y^2+z^2}}$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \Psi(x,y,z) - \frac{e^2}{\sqrt{x^2+y^2+z^2}} \Psi(x,y,z) = E \Psi(x,y,z)$$

Kompliziert da Separation in Variable x, y, z nicht möglich. Sphärische Symmetrie des Potentials legt Koordinatenwechsel nahe $\rightarrow$ sphärische- o. Kugel-Koordinaten



$$\begin{aligned} x &= r \sin \theta \cos \varphi \\ y &= r \sin \theta \sin \varphi \\ z &= r \cos \theta \end{aligned}$$

Differentialle

$$dx = \sin\vartheta \cos\varphi dr + r \cos\vartheta \cos\varphi d\vartheta - r \sin\vartheta \sin\varphi d\varphi$$

$$dy = \sin\vartheta \sin\varphi dr + r \cos\vartheta \sin\varphi d\vartheta + r \sin\vartheta \cos\varphi d\varphi$$

$$dz = \cos\vartheta dr - r \sin\vartheta d\vartheta \quad (+ 0 d\varphi)$$

Dazu

$$\begin{pmatrix} dx \\ dy \\ dz \end{pmatrix} = \begin{vmatrix} \sin\vartheta \cos\varphi & r \cos\vartheta \cos\varphi & -r \sin\vartheta \sin\varphi \\ \sin\vartheta \sin\varphi & r \cos\vartheta \sin\varphi & r \sin\vartheta \cos\varphi \\ \cos\vartheta & -r \sin\vartheta & 0 \end{vmatrix} \begin{pmatrix} dr \\ d\vartheta \\ d\varphi \end{pmatrix}$$

$$\text{damit wird } dV = dx dy dz = r^2 \sin\vartheta dr d\vartheta d\varphi \\ = r^2 dr d\cos\vartheta d\varphi$$

Laplace Operator

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

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin\vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin\vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2\vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}$$

Siehe z.B. V. Riech Math. f. d. Exp. physik Vorlesungen Kap. 10
 O. Lang und Puder, Math. Methoden in der Physik Kap. 8

Wieder Annahme, daß Wellenfunktion faktori-
 sirt $\Psi(r, \vartheta, \varphi) = R(r) \Theta(\vartheta) \Phi(\varphi)$

~ Schrödingers-Gleichung zerfällt in 3
 Gleichungen.

1) Setze ∇^2 und Produktansatz in Ψ ein und
 multipliziere mit $\frac{r^2}{R(r) \Theta(\vartheta) \Phi(\varphi)}$

7-3

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{R(r)} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) R(r) + \frac{1}{\Theta(\vartheta)\phi(\varphi)} \frac{1}{\sin\vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin\vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin\vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) \Theta(\vartheta)\phi(\varphi) - e^2/r - E r^2 = 0$$

$$\frac{1}{R(r)} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) R(r) + \frac{2m r^2}{\hbar^2} \left(\frac{e^2}{r} + E \right) = - \frac{1}{\Theta(\vartheta)\phi(\varphi) \sin\vartheta} \left[\frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin\vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin\vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \Theta(\vartheta)\phi(\varphi)$$

linke Seite hängt nur von r ab, rechte Seite nur von ϑ und φ .

Beide Seiten müssen konstant sein $\equiv 1$

2) Multipliziere rechte Seite m. $\sin^2\vartheta$

$$\underbrace{\frac{\sin\vartheta}{\Theta(\vartheta)} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin\vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) \Theta(\vartheta) + 1 \sin^2\vartheta}_{\text{hängt nur von } \vartheta \text{ ab}} = \underbrace{- \frac{1}{\phi(\varphi)} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \phi(\varphi)}_{\text{hängt nur v. } \varphi \text{ ab}} \equiv \text{konst} = m_e^2$$

⇒ 3 Gleichungen, je in einer Variable

$$\frac{d^2 \phi(\varphi)}{d\varphi^2} + m_e^2 \phi(\varphi) = 0 \quad (1)$$

$$\frac{1}{\sin\vartheta} \frac{d}{d\vartheta} \left(\sin\vartheta \frac{d\Theta(\vartheta)}{d\vartheta} \right) + 1 \Theta(\vartheta) - \frac{m_e^2}{\sin^2\vartheta} \Theta(\vartheta) = 0 \quad (2)$$

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR(r)}{dr} \right) + \left[\frac{2m}{\hbar^2} \left(\frac{e^2}{r} + E \right) - \frac{1}{r^2} \right] R(r) = 0 \quad (3)$$

3 Differentialgleichungen, nur Gleichung in r hängt vom Potential ab. ⇒ alle Probleme m.

sphärischer Symmetrie werden identische Lösungen für $\Phi(\varphi)$ und $\Theta(\vartheta)$ haben!

Lösungen für Gleichung (1):

$$\Phi(\varphi) = A \exp(im_e \varphi) \leadsto \frac{d^2 \Phi(\varphi)}{d\varphi^2} = -m_e^2 \Phi(\varphi)$$

Lösungen charakterisiert durch Konstante oder Quantenzahl m_e

da $\Phi(\varphi) = \Phi(\varphi + 2\pi) \rightarrow m_e = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

ganzzahlig

m_e : "magnetische Quantenzahl"

Lösungen für Gleichung (2): involvieren 2 Quantenzahlen die $\Theta(\vartheta)$ charakterisieren.

m_e kann von (1) übernommen werden.

Gl. (2) hat Lösungen für $\Lambda = \ell(\ell+1)$ wobei ℓ ganzzahlig und $\geq m_e$

für gegebenes $\ell \rightarrow m_e = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \ell$

Bahndrehimpuls.

ℓ : "orbitale Quantenzahl"

"Quantenzahl d. Bahndrehimpulses"

Funktionen $\Theta(\vartheta)$ sind Polynome in $\cos \vartheta$
"assoziierte Legendre Polynome" $P_{\ell, m_e}(\cos \vartheta)$

$$\ell = 0 \quad m_e = 0 \quad P_{0,0} = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$\ell = 1 \quad m_e = 0 \quad P_{1,0} = \sqrt{3/2} \cos \vartheta$$

$$\begin{array}{ll}
 l=1 \quad m_l = \pm 1 & P_{1,1} = \sqrt{3}/2 \sin \vartheta \\
 l=2 \quad m_l = 0 & P_{2,0} = \sqrt{5/8} (3 \cos^2 \vartheta - 1) \\
 l=2 \quad m_l = \pm 1 & P_{2,1} = \sqrt{15}/2 \sin \vartheta \cos \vartheta \\
 l=2 \quad m_l = \pm 2 & P_{2,2} = \sqrt{15}/4 \sin^2 \vartheta
 \end{array}
 \left. \vphantom{\begin{array}{l} l=1 \\ l=2 \\ l=2 \\ l=2 \end{array}} \right\} \begin{array}{l} \text{d.h.} \\ l \text{ gibt an} \\ \text{welcher Potenz} \\ \text{von } \sin / \cos \\ \text{im Polynom steht} \end{array}$$

Lösungen für Gleichung (3) mit Werten ebenfalls 2 Konstante $\lambda = l(l+1)$ (von Gl. (2)) und E .

Lösungen von Gl. (3) für $E_n = -\frac{m_e c^2 e^4}{2(\hbar c)^2} \frac{1}{n^2}$

$= -13.6 \text{ eV} \frac{1}{n^2}$ oder jedes positive E

→ gebundene Zustände exakt wie im Bohr-Modell!

zusätzliche Bedingung: n (ganzzahlig) $\geq l+1$
 oder für gegebenes $n \rightsquigarrow l = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$
 $n = 1, 2, 3, \dots$ "Hauptquantenzahl"

Funktionen $R(r)$, die Gl. (3) lösen

$$R_{n,l}(r) \propto \left(\frac{r}{na_0}\right)^l \exp(-r/na_0) \underbrace{L_{n,l}}_{\text{Polynome in } r/a_0}$$

Polynome in r/a_0 .

"assoziierte Laguerre Polynome"

$1, (2 - \frac{r}{a_0})$, wobei u Potenz

von $\frac{r}{a_0}$ angibt $n=1 \rightsquigarrow 0$

2 1

3 2 ...

Zusammenfassend: Lösung d. Schrödingergleichung

im Coulombpotential und in 3 Dimensionen
charakterisiert durch 3 Quantenzahlen

$n = 1, 2, 3, \dots$ Hauptquantenzahl
 $l = 0, 1, 2, \dots (n-1)$ Drehimpulsquantenzahl
 $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \pm l$ magnetische Quantenzahl

radiale Wellenfunktion $R_{n,l}(r)$
 polare " $\Theta_{l,m_l}(\vartheta)$
 azimutale " $\Phi_{m_l}(\varphi)$

$\Psi = R_{n,l} \cdot \Theta_{l,m_l} \cdot \Phi_{m_l}$

löst Winkelabh. Teil für $\rightarrow$ Kugelfunktionen
 jedes Problem in sphärischen $Y_{l,m_l}(\cos\vartheta, \varphi)$

quanten Diskussion, wie Summehil räumliche Verteilung ist $\rightarrow$ 7.3

7.2. Physikalische Bedeutung d. Quantenzahlen n, l, m_l

a) Hauptquantenzahl n : charakterisiert Energie des gebundenen Elektrons $E_n = -13.6 \text{ eV} / n^2$
 Quantisierung d. Energie $\leftrightarrow n$, unabhängig von l, m_l

b) Drehimpulsquantenzahl l :

$$-\frac{\hbar^2}{2m r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \left[\frac{l(l+1) \hbar^2}{2m r^2} - \frac{e^2}{r} \right] R = E R$$

Lösungen für radiale Bewegung sollten nur von r abhängen, aber E ist totale Energie = kin. + pot. Energie
 kinetische Energie: radiale Bewegung und orbitale (Bahn-) Bewegung

$$E = T_r + T_o + V = \frac{p_r^2}{2m} + \frac{L^2}{2mr^2} - \frac{e^2}{r}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2mr^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \left[\frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2mr^2} - \frac{p_r^2}{2m} - \frac{L^2}{2mr^2} \right] R = 0$$

kann nur eine radiale Gleichung sein wenn

$$T_o = \frac{L^2}{2mr^2} = \frac{1}{2} m v_o^2 \equiv \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2mr^2}$$

$$L = m v_o \cdot r$$

$|\vec{L}| = \hbar \sqrt{\ell(\ell+1)}$ Quantenzahl ℓ bestimmt Länge des ^(Bahen) Drehimpulsvektors. Drehimpuls ist quantisiert

z.B. Elektron mit $\ell=2$ hat Bahendrehimpuls von Größe $|\vec{L}| = \hbar \sqrt{2(2+1)} = 1.6 \cdot 10^{-15} \text{ eVs}$
 $= 2.6 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$

Zum Vergleich: Bahendrehimpuls d. Erde $2.7 \cdot 10^{40} \text{ Js}$
d.h. bei makroskopischen Objekten Quantisierung des Bahendrehimpulses nicht beobachtbar.

Spektroskopische Notation für Zustände im Atom mit Zahl (n) und Buchstaben (für ℓ)

$\ell=0 \rightarrow s$
 $\ell=1 \rightarrow p$
 $\ell=2 \rightarrow d$
 $\ell=3 \rightarrow f$

} von früher klassifikation der assoziierten Spektrallinien
 $s \equiv \text{sharp}$ $p \equiv \text{principal}$
 $d \equiv \text{diffuse}$ $f \equiv \text{fundamental}$

$n=1$	1s	-	-	-	-	-
2	2s	2p	-	-	-	-
3	3s	3p	3d	-	-	-
4	4s	4p	4d	4f	-	-
5	5s	5p	5d	5f	5g	-
	$\ell=0$	1	2	3	4	5

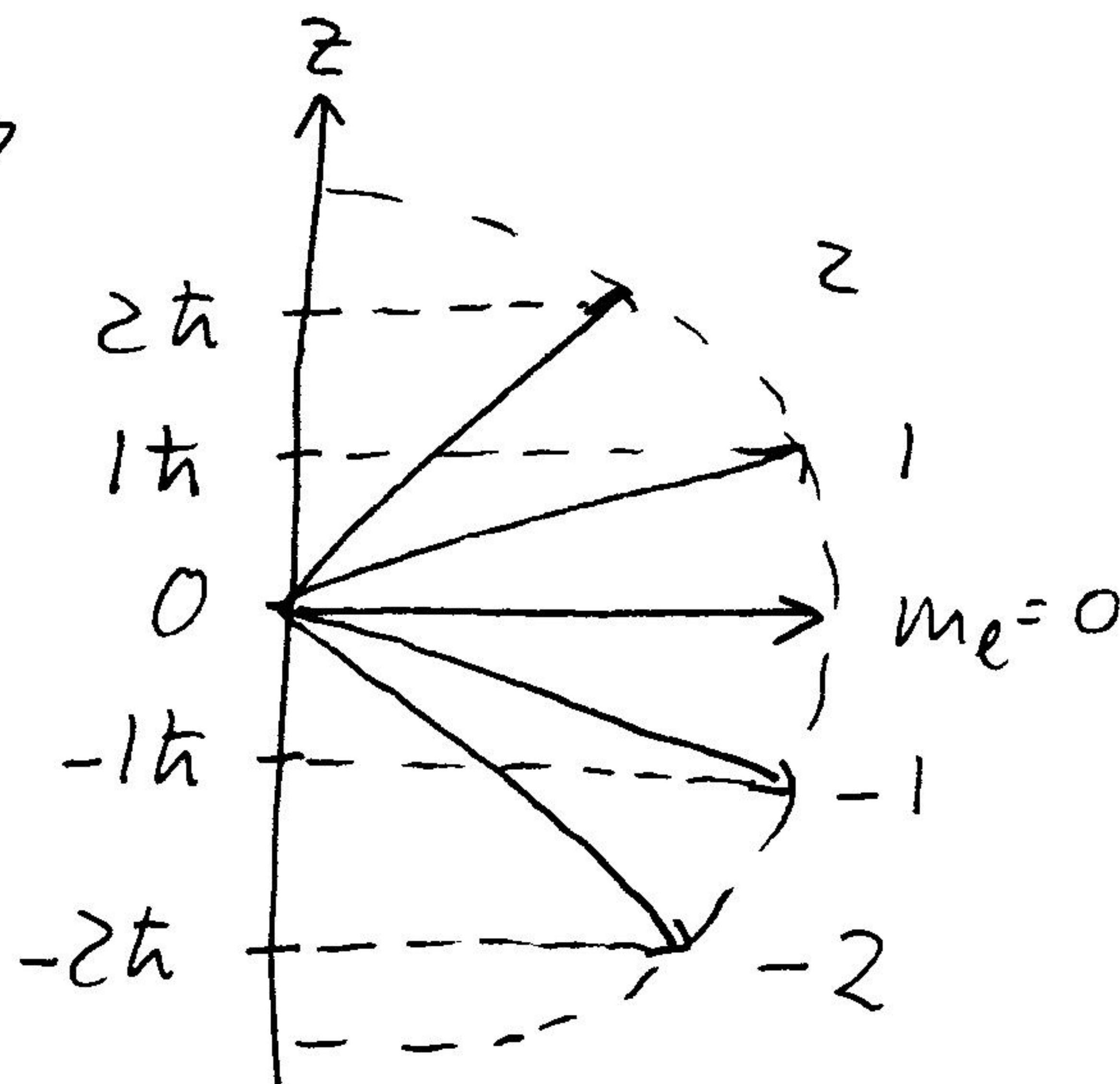
- c) magnetische Quantenzahl m_l
 l bestimmt Länge des Bahndrehimpulsvektors $\vec{L}$. $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$ senkrecht zu Ebene der Bewegung
 m_l charakterisiert Richtung von $\vec{L}$ im Raum.

Definiere eine Vorzugsrichtung (z.B. durch Auslegen eines externen elektrischen oder magnetischen Feldes) $\equiv z$ -Richtung
 $L_z = |\vec{L}| \cos \vartheta = m_l \hbar$

nicht alle möglichen Orientierungen der Bahnbewegung d. Elektrons im Raum erlaubt sondern nur solche, die z -Komponente ergeben, die ganzzahliges Vielfaches von $\hbar$

z.B. $l=2$ $|\vec{L}| = \hbar \sqrt{2 \cdot 3}$
 $= \sqrt{6} \hbar$

$\vec{L}$ präzediert (schnell) um z -Achse mit fest z -Projektion.



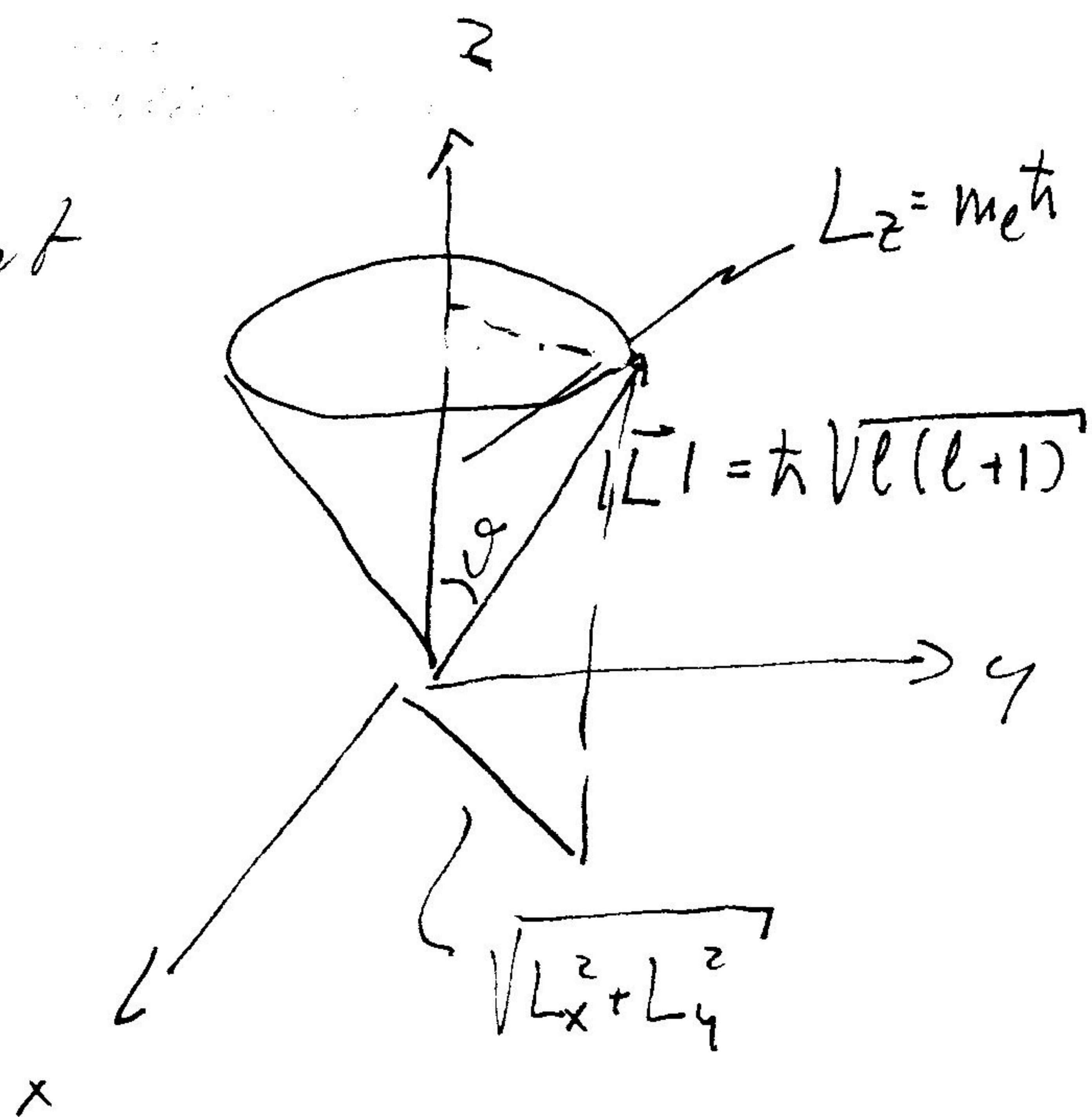
Bemerkung: im Gegensatz zum Bohr Modell ist für gegebene Hauptquantenzahl n Länge des Bahndrehimpulsvektors nicht $n \cdot \hbar$ sondern höchstens (für $l = n-1$) $\hbar \sqrt{n(n-1)}$ $n=3$ $|\vec{L}|_{\max} = \hbar \sqrt{6} = 2.3 \hbar$
 $n=100$ $= \hbar \sqrt{99 \cdot 100} \approx 100 \hbar$

aber Bahndrehimpuls kann immer auch kleiner, z.B. gleich Null, sein. Aber Projektion auf z -Achse ist ganzzahliges Vielfaches von $\hbar$!

Drehimpulsvektor präzediert um z-Achse

$$\cos \vartheta = \frac{m_l}{\sqrt{l(l+1)}}$$

$$\begin{aligned} L_x^2 + L_y^2 &= |\vec{L}|^2 - L_z^2 \\ &= \hbar^2 (l(l+1) - m_l^2) \end{aligned}$$



aus Unschärferelation verbietet, daß noch eine weitere Komponente von L genau bekannt ist. z-Komponente und Länge von $\vec{L}$ genau bekannt, azimuthaler Winkel φ total unbestimmt $\rightarrow$ schnelle Präzession von L um z-Achse

d) Entartung der Energielevels

Energie hängt nur von n ab, nicht von l und m_l . Für jedes Energielevel E_n gibt es eine Anzahl x von verschiedenen Zuständen des Elektrons, jeder charakterisiert durch seine eigene Wellenfunktion, d.h. räumliche Verteilung des Elektrons. Neben E Zustand (Energielevel) x -fach entartet. Zustand charakterisiert durch Satz von Quantenzahlen n, l, m_l

n	l	m_l	x	
1	0	0	1	einfach entartet
2	0	0	4	vierfach "
	1	0, ± 1		
3	0	0	9	neunfach "
	1	0, ± 1		
	2	0, $\pm 1, \pm 2$		
4			16	
$\vdots$			$\vdots$	
n			n^2	

jedes Niveau ist n^2 -fach entartet

etc.

$- 1.5 \text{ eV}$ $(\overline{3,0,0})$ $(\overline{3,1,0})$ $(\overline{3,1,1})$ $(\overline{3,1,-1})$ $(\overline{3,2,0})$ $(\overline{3,2,1})$ $(\overline{3,2,-1})$ $(\overline{3,2,2})$ $(\overline{3,2,-2})$ $n=3$
 $- 3.4 \text{ eV}$ $(\overline{2,0,0})$ $(\overline{2,1,0})$ $(\overline{2,1,1})$ $(\overline{2,1,-1})$ $n=2$

$- 3.6 \text{ eV}$ $(\overline{1,0,0})$ $n=1$
 (n, l, m_l)

7.3. Wasserstoff Wellenfunktionen

$$\Psi_{n,l,m_l}(r, \vartheta, \varphi) = R_{n,l}(r) \Theta_{l,m_l}(\vartheta) \Phi_{m_l}(\varphi)$$

n	l	m_l	$R(r)$	$\Theta(\vartheta)$	$\Phi(\varphi)$
1	0	0	$2a_0^{-3/2} \exp(-r/a_0)$	$1/\sqrt{2}$	$1/\sqrt{2\pi}$
2	0	0	$1/(2a_0)^{3/2} (2 - r/a_0) \exp(-r/2a_0)$	"	"

$$\begin{array}{llll}
 2 & 1 & 0 & 1/(\sqrt{3}(2a_0)^{3/2}) \quad r/a_0 \exp(-r/2a_0) \quad \sqrt{3}/2 \cos \vartheta \quad 1/\sqrt{2\pi} \\
 2 & 1 & \pm 1 & \text{"} \quad \sqrt{3}/2 \sin \vartheta \quad \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(\pm i\varphi)
 \end{array}$$

generelle Struktur:

$$\Psi_{n,l,m_l} \propto \left(\frac{r}{na_0}\right)^l \exp\left(-\frac{r}{na_0}\right) L_{n-l}^l P_{l,m_l}(\cos \vartheta) \exp(im_l \varphi)$$

$$\Psi_{3,0,0} = C_1 \left(27 - \frac{18r}{a_0} + \frac{2r^2}{a_0^2}\right) \exp(-r/3a_0)$$

$$\Psi_{3,1,0} = C_2 \left(\frac{6r}{a_0} - \frac{r^2}{a_0^2}\right) \exp(-r/3a_0) \cos \vartheta$$

$$\Psi_{3,2,0} = C_3 \left(\frac{r^2}{a_0^2}\right) \exp(-r/3a_0) (3\cos^2 \vartheta - 1)$$

Wahrscheinlichkeit Elektron zu finden $\rightarrow$ gegeben durch Quadrat d. Wellenfunktion.

z.B. Wahrscheinlichkeit in kleinem Intervall zwischen x und $x+dx$

$$dP(x) = \Psi^*(x) \Psi(x) dx = |\Psi|^2 dx$$

oder in kleinem Volumenelement $dV = dx dy dz$

von x, y, z

$$dP(x, y, z) = |\Psi|^2 dx dy dz$$

in sphärischen Koordinaten

$$dP(r, \vartheta, \varphi) = |\Psi|^2 r^2 dr \sin \vartheta d\vartheta d\varphi$$

oder

$$dP(r, \vartheta, \varphi) = |R_{n,l}(r)|^2 |\Theta_{l,m_l}(\vartheta)|^2 |\Phi_{m_l}(\varphi)|^2 r^2 dr \sin \vartheta d\vartheta d\varphi$$

Wahrscheinlichkeit Elektron zwischen r und $r+dr$, ϑ und $\vartheta+d\vartheta$, φ und $\varphi+d\varphi$ zu finden.

radiale Wahrscheinlichkeitsdichte: Wahrscheinlichkeit Elektron zwischen r und

$r+dr$ zu finden unabhängig von ϑ, φ (sphärische o. Kugelschale)

$$dP(r) = \underbrace{|R_{n,l}|^2 r^2 dr}_{\substack{0 \\ \equiv 1}} \underbrace{\int_0^\pi |\Theta_{l,m_l}(\vartheta)|^2 \sin \vartheta d\vartheta}_{\substack{0 \\ \equiv 1}} \underbrace{\int_0^{2\pi} |\Phi_{m_l}(\varphi)|^2 d\varphi}_{\substack{0 \\ \equiv 1}}$$

$$\frac{dP(r)}{dr}$$

radiale Wahrscheinlichkeitsdichte

R, Θ, Φ sind individuell normiert, so daß Integral d. Wahrscheinlichkeitsdichte über alle erlaubten Werte 1 ergibt.

d.h. auch $\int_0^\infty \frac{dP(r)}{dr} dr = \int_0^\infty |R_{n,l}|^2 r^2 dr \equiv 1$

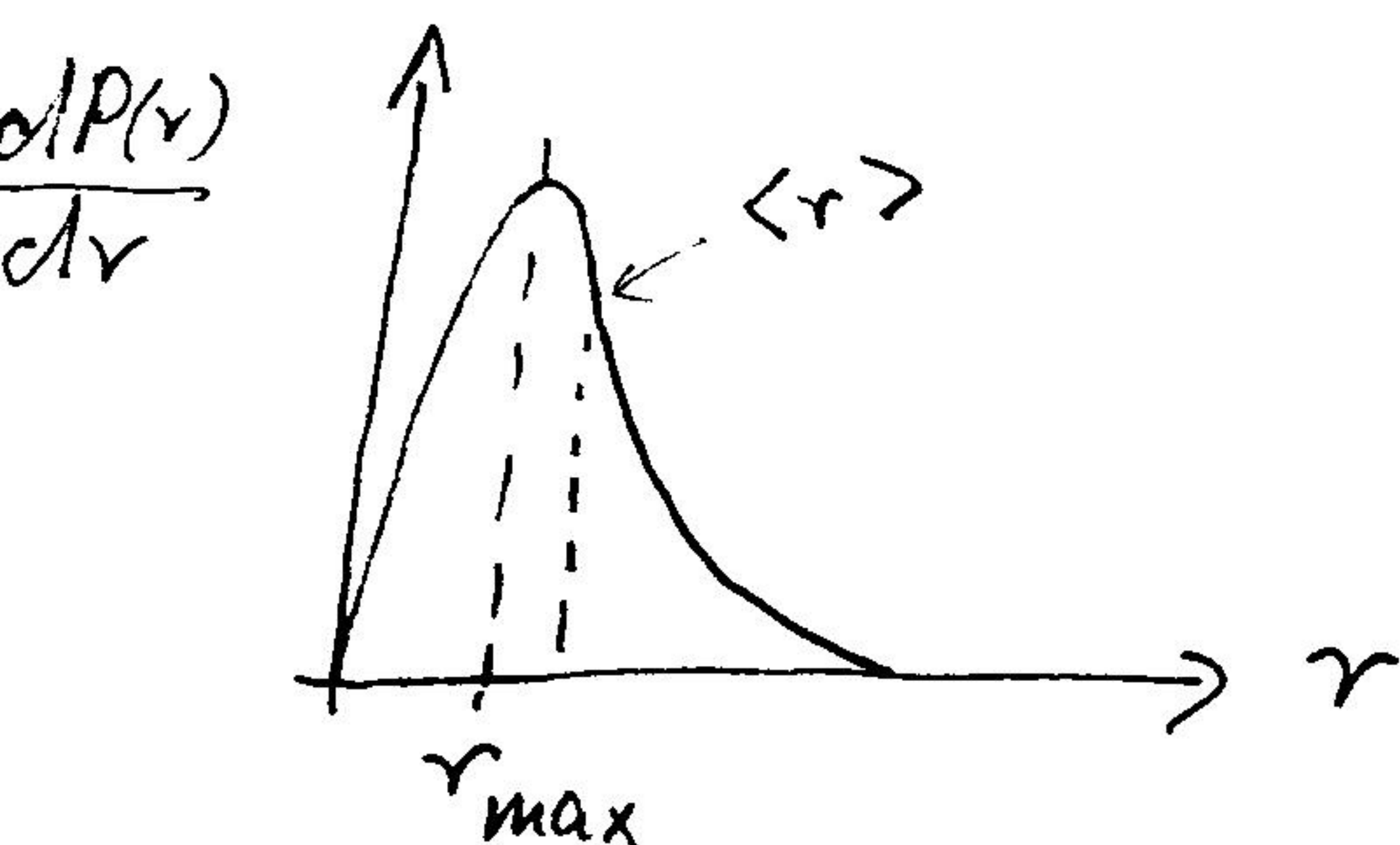
1s-Zustand: keine ϑ u. φ -Abhängigkeit

$$|R_{1,0}|^2 = 4/a_0^3 \exp(-2r/a_0)$$



⇒ Fig. 7-1

aber $dP(r)/dr = |R_{1,0}|^2 r^2$, d.h. geht gegen 0 für $r \rightarrow 0$



• Wahrscheinlichst radialer Abstand des Elektrons vom Kern:

$$\frac{d(r^2 R_{1,0}^2)}{dr} = 0$$

können Normierungskonst. in $R(r)$ ignorieren

$$\frac{d(r^2 \exp(-2r/a_0))}{dr} = 0 = 2r(1 - \frac{r}{a_0}) \exp(-2r/a_0) \text{ für } r=r_{\max}$$

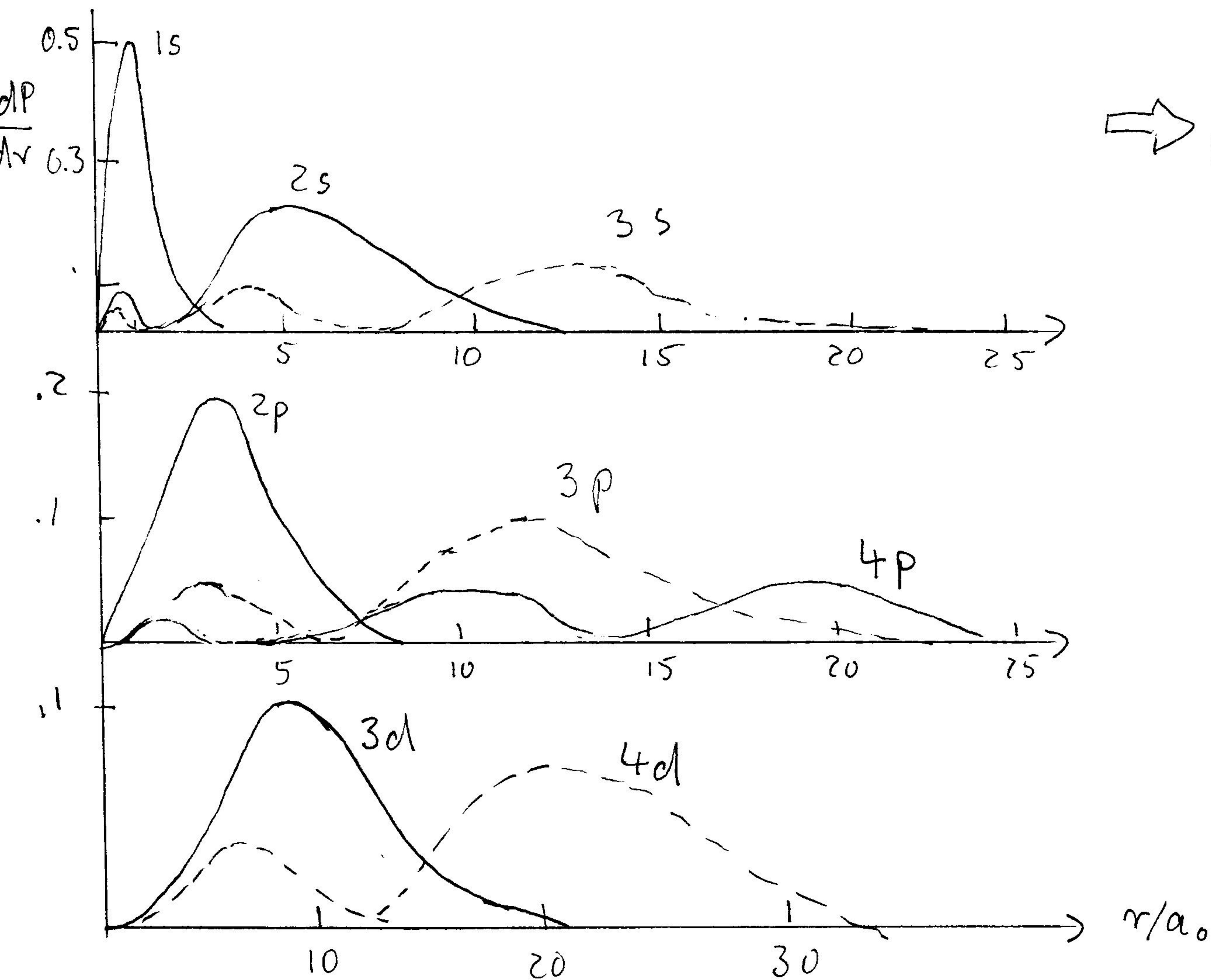
$$\leadsto 1 - \frac{r_{\max}}{a_0} = 0 \text{ oder } r_{\max} = a_0 \leftarrow \text{Bohrradius}$$

mittlerer radialer Abstand des Elektrons im Grundzustand oder Erwartungswert von r im

$$\langle r \rangle_{100} = \int_0^{\infty} R_{100}^* r R_{100} r^2 dr = \frac{4}{a_0^3} \int_0^{\infty} \exp(-2r/a_0) r^3 dr$$

mit Benutzung von $\int_0^{\infty} r^n \exp(-br) dr = \frac{n!}{b^{n+1}} \rightarrow$

$$\langle r \rangle_{100} = \frac{4}{a_0^3} \cdot 3! \left(\frac{a_0}{2}\right)^4 = \frac{3}{2} a_0$$



$\Rightarrow$ [Fig 7-5]

1) für ein gegebenes n hat Wahrscheinlichkeitsdichte mit $l = l_{\max} = n-1$ ein Maximum (für Wellenfunktion)
 für $l = n-2$ zwei Maxima, etc.

2) das äußerste (am weitesten vom Kern entfernte) Maximum ist das höchste.

vergleiche Wahrscheinlichkeitsdichte innerhalb einer Schale $\Rightarrow$ Figs 7.5

3) für gegebenes n und Vergleich der stärksten (äußersten) Maxima für die erlaubten l :
 Maximum für max. l ist am nächsten am Kern

z.B. 3s	3. Max	ist bei $\approx 14 a_0$
3p	2.	$\approx 11 a_0$
3d	1.	$9 a_0$

4) für jedes n stimmt das Maximum für das maximale $l = n-1$ mit dem Bohr-Modell überein

1s	$dP/dr _{\max}$	bei $1 a_0$
2p		$4 a_0$
3d		$9 a_0$
4f		$16 a_0$

weicht jedoch für alle anderen Wellenfunktionen

Winkelabhängigkeit:

- $dP/d\varphi = |\Phi|^2 = \tilde{c} \exp(i m_\ell \varphi) \exp(-i m_\ell \varphi) = \tilde{c} \exp(0) = 1 \cdot \tilde{c}^2$

keine Abhängigkeit von azimutalwinkel φ mit $\tilde{c}^2 = \frac{1}{2\pi}$

→ siehe oben: Präzession von $\vec{L}$ um $\vec{z}$

- ϑ -Abhängigkeit

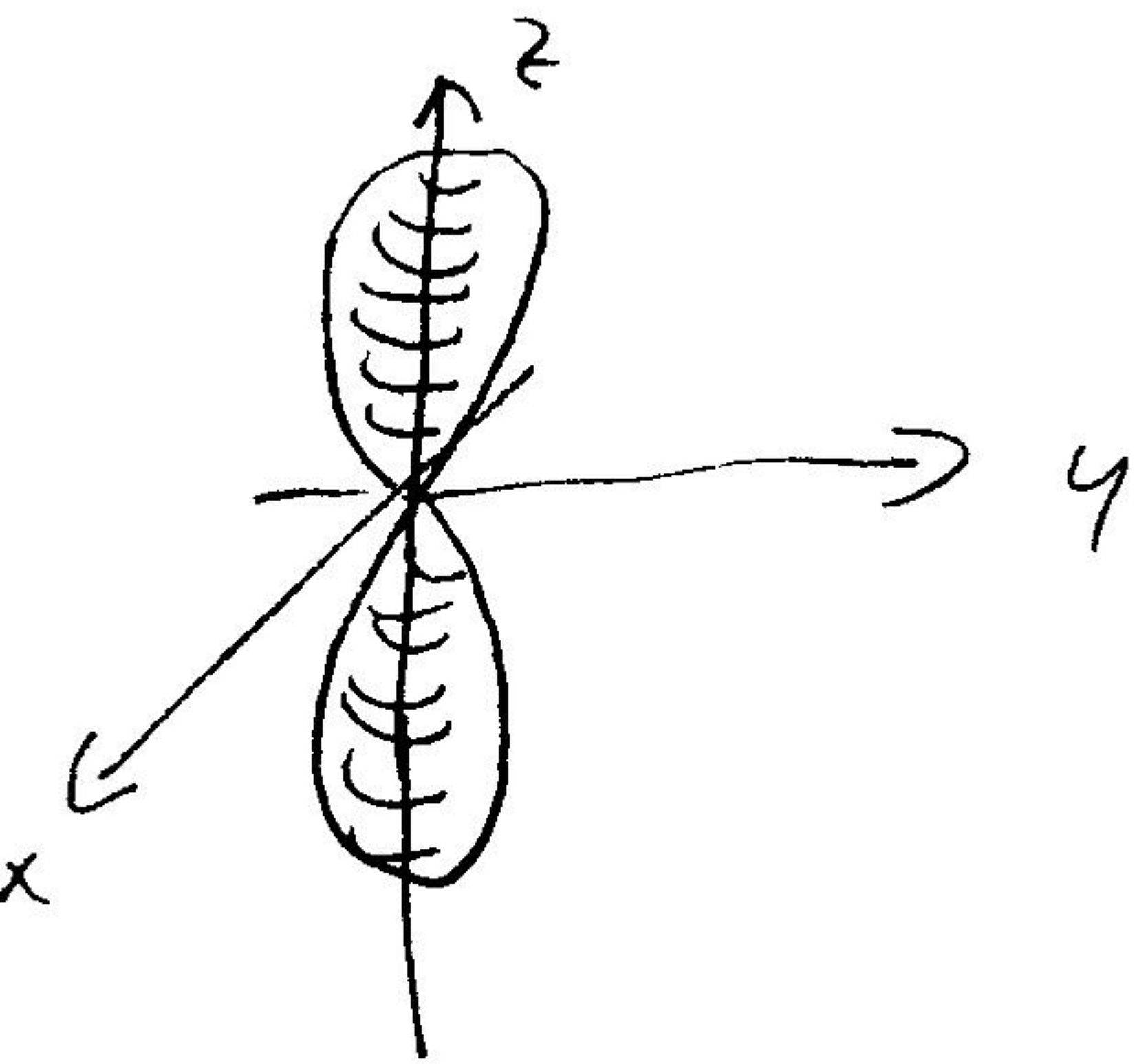
$$dP/d\vartheta = |\Theta_{\ell, m_\ell}(\vartheta)|^2 \sin \vartheta$$

$$\ell=0 \quad m_\ell=0 \quad \Theta_{0,0}(\vartheta) = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad \Theta^2 = \frac{1}{2}$$

$dP/d\vartheta = \frac{1}{2} \sin \vartheta$ wie für Kugelschale
alle s-Orbitale ($\ell=0$ Zustände) haben
sphärische Symmetrie, nur in r variiert
Wahrscheinlichkeitsdichte (siehe oben)

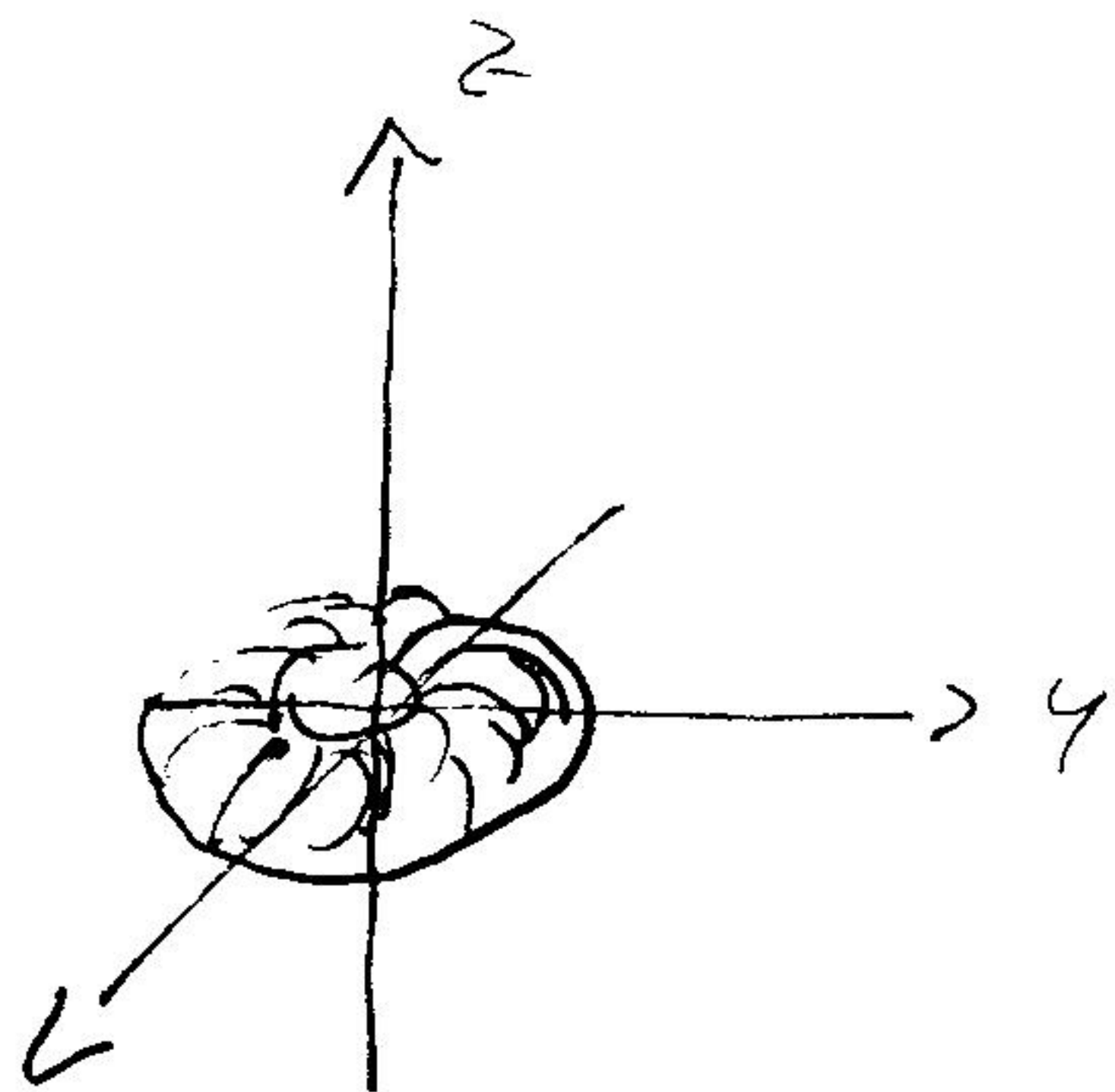
→ Fig 7-1, 7-3

$$\ell=1 \quad m_\ell=0 \quad \Theta_{1,0}(\vartheta) = \sqrt{3/2} \cos \vartheta \quad \frac{dP}{d\vartheta} = \frac{3}{2} \cos^2 \vartheta \sin \vartheta$$



$$\ell=1 \quad m_\ell=\pm 1 \quad \Theta_{1,\pm 1}(\vartheta) = \frac{\sqrt{3}}{2} \sin \vartheta$$

$$\frac{dP}{d\vartheta} = \frac{3}{4} \sin^3 \vartheta$$



→

Fig 7-2

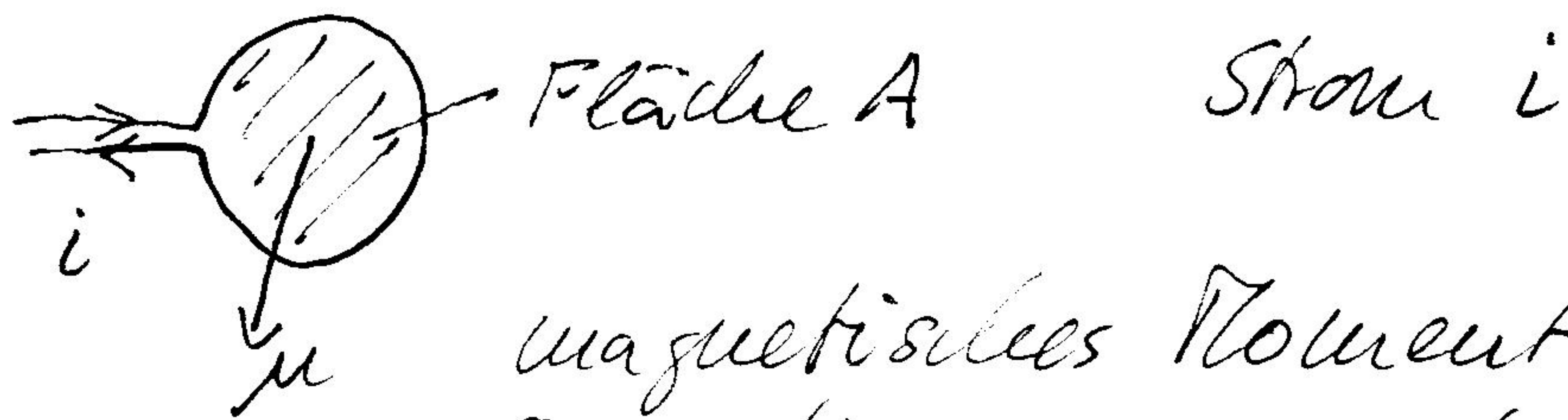
Fig 7-4 m. n=3
Orbitale

Fig 7-6 Fe-Rast-Tunnel-Mikroskop
Fe-Gleichan-Gleich

7.4. Magnetisches Moment und Spin

Bahnbewegung des Elektrons führt zu magnetischem Moment : bewegtes Elektron $\hat{=}$ Strom

Betrachte zunächst Stromschleife



magnetisches Moment $\mu = iA$
Orientierung: senkrecht zur Fläche A

zirkulierende Ladung : $i = \frac{q}{T} = -\frac{ev}{2\pi r} = -\frac{ep}{2\pi m r}$
Umlaufzeit

$$\sim \mu = iA = i\pi r^2 = -\frac{e}{2m} r \cdot p \quad \begin{array}{l} r \text{ und } p \text{ senkrecht;} \\ \vec{r} \times \vec{p} = \vec{L} \quad rp = L \\ = -\frac{e}{2m} \vec{L} \end{array}$$

μ steht senkrecht zu r und p , Minuszeichen zeigt dass μ antiparallel zu $\vec{L}$.

$$\boxed{\vec{\mu}_e = -\frac{e}{2m} \vec{L}}$$

Subskript e zeigt, dass magnetisches Moment durch Bahnbewegung verursacht.

Herleitung m. klassischer Stromschleife, aber magn. Moment ausgedrückt durch Bahndrehimpuls.
Für Elektron ist Trajektorie nicht festgelegt, aber Bahndrehimpuls. Das fixiert Größe des magn. Moments

Verhältnis zw. magn. Moment und Bahndrehimpuls

7-17

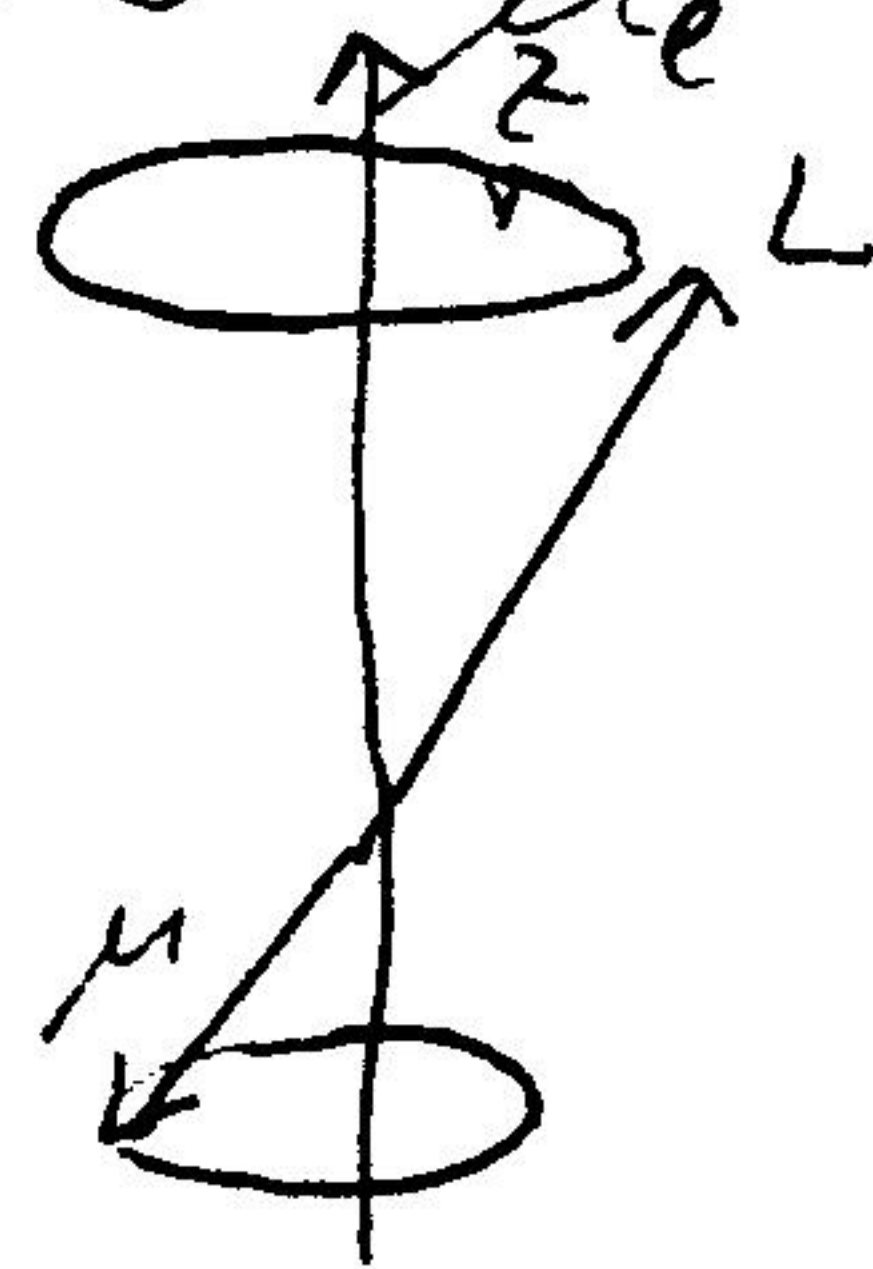
$$\frac{|\vec{\mu}_e|}{|\vec{L}|} = -\frac{e}{2m} \equiv \text{gyromagnetisches Verhältnis}$$

Richtung quantisierung von L :
 L präzidiert um z -Achse mit
 z -Komponente $L_z = m_l \hbar$



Nur Zeitmittel nur z -Komponente ungleich Null,
d.h. im Zeitmittel sieht man μ_e auch
nur z -Komponente

$$\begin{aligned} \langle \vec{\mu}_e \rangle &= \mu_z = -\frac{e}{2m} \langle \vec{L} \rangle = -\frac{e}{2m} L_z \\ &= -\frac{e}{2m} \hbar m_l \end{aligned}$$



mittleres magnetisches Moment in Überwindung
 mit Bohermodell! um m_l , nicht n
 bestimmt Grösse

Einheit des magnetischen Moments:

$$\begin{aligned} \text{Bohr Magneton } \mu_B &= \frac{e\hbar}{2m} = 9.274 \cdot 10^{-24} \frac{\text{Am}^2}{\text{T}} \\ &= 5.79 \cdot 10^{-5} \text{ eV/T} \end{aligned}$$

$$\langle \vec{\mu}_e \rangle = \mu_z = -\mu_B m_l$$

Atom in äusserem Magnetfeld: (B in z -Richtung)

$$\text{Drehmoment } \vec{\tau} = \frac{d\vec{L}}{dt} = \vec{\mu} \times \vec{B} = -\frac{q}{2m} \vec{L} \times \vec{B}$$

Präzession, da Drehimpulsänderung $\perp$ zu $\vec{L}$ und
 $\vec{B}$. Präzessionsfrequenz $\equiv$ Larmorfrequenz

$$\omega_L = \frac{eB}{2m}$$

(wie Kreiselproblem)

potentielle Energie $V = -\vec{\mu}_B \cdot \vec{B} = -\mu_B B$
 (da B in z -Richtung)
 $= \frac{e\hbar}{2m} B m_l = \mu_B B m_l$

Energie eines Elektrons in äusserem Magnetfeld
 $B = B_z$ wird verschoben um V

$E \longrightarrow E + \mu_B B m_l = -\frac{13.6 \text{ eV}}{n^2} + \mu_B B m_l$
 kein Magnetfeld mit Magnetfeld

zuerst beobachtet durch Piet Zeeman 1896
 "Zeeman-Effekt"

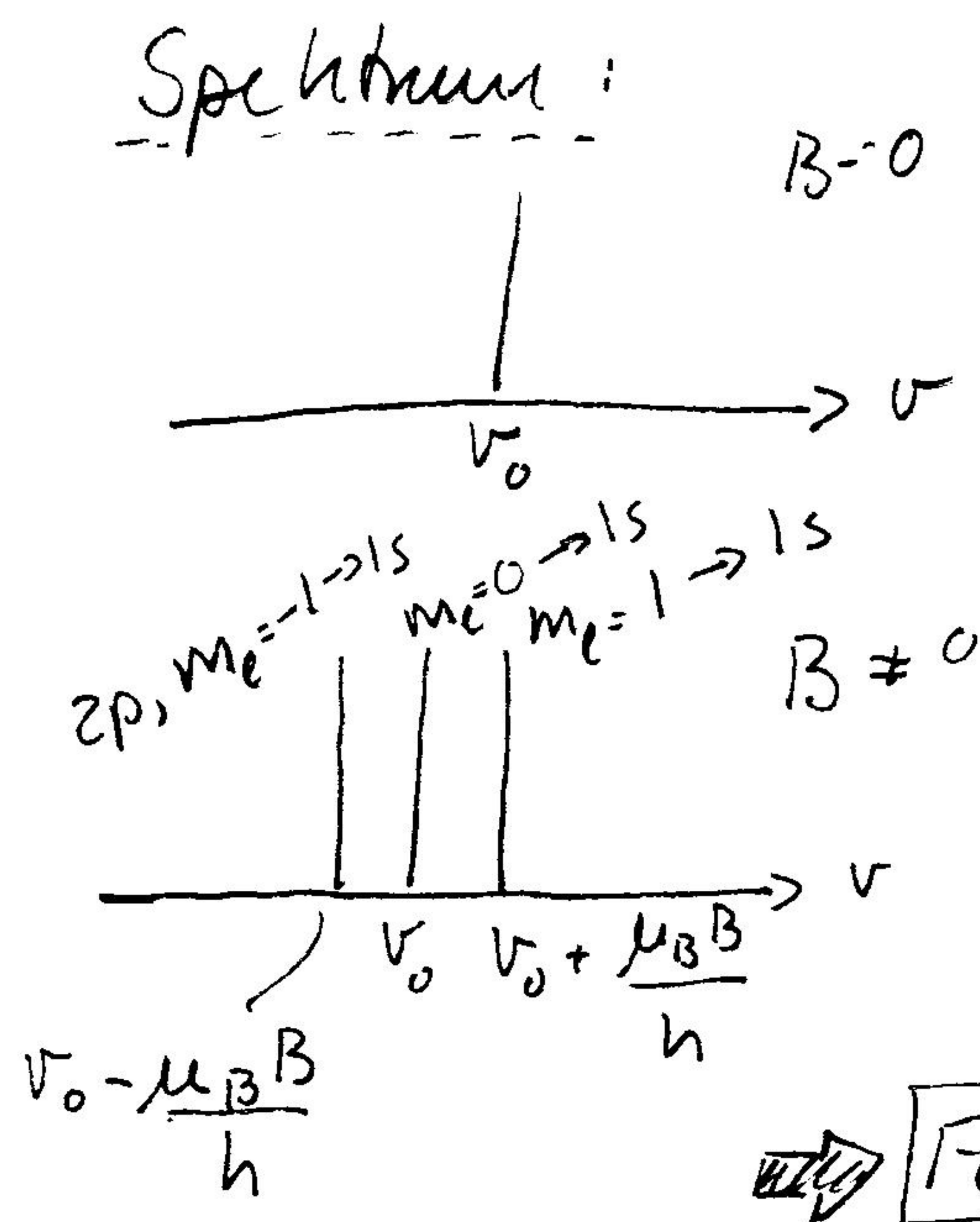
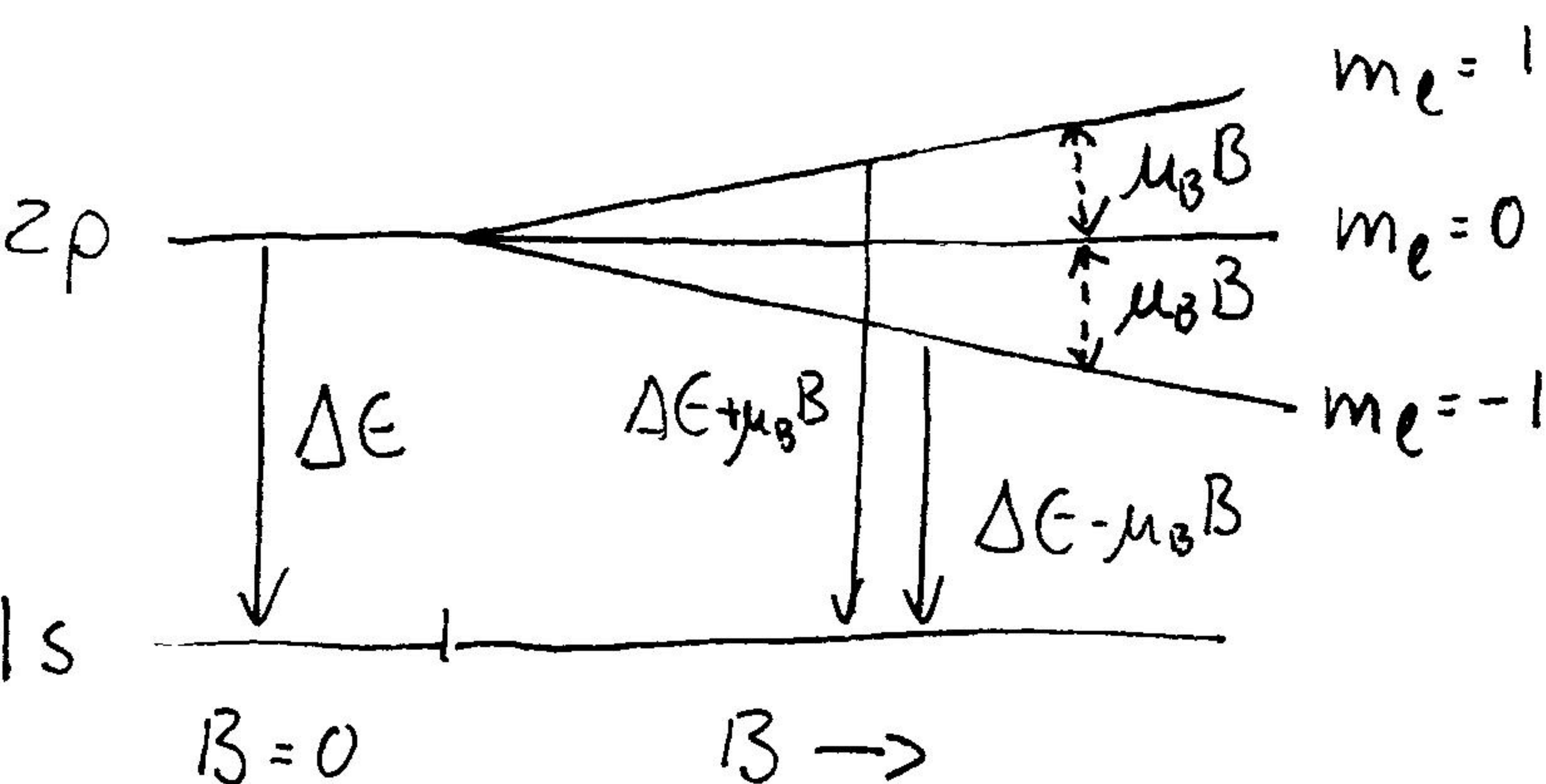


Fig 7-7

Stern-Gerlach Experiment: Atom in s -Zustand
 $l=0, m_l=0$

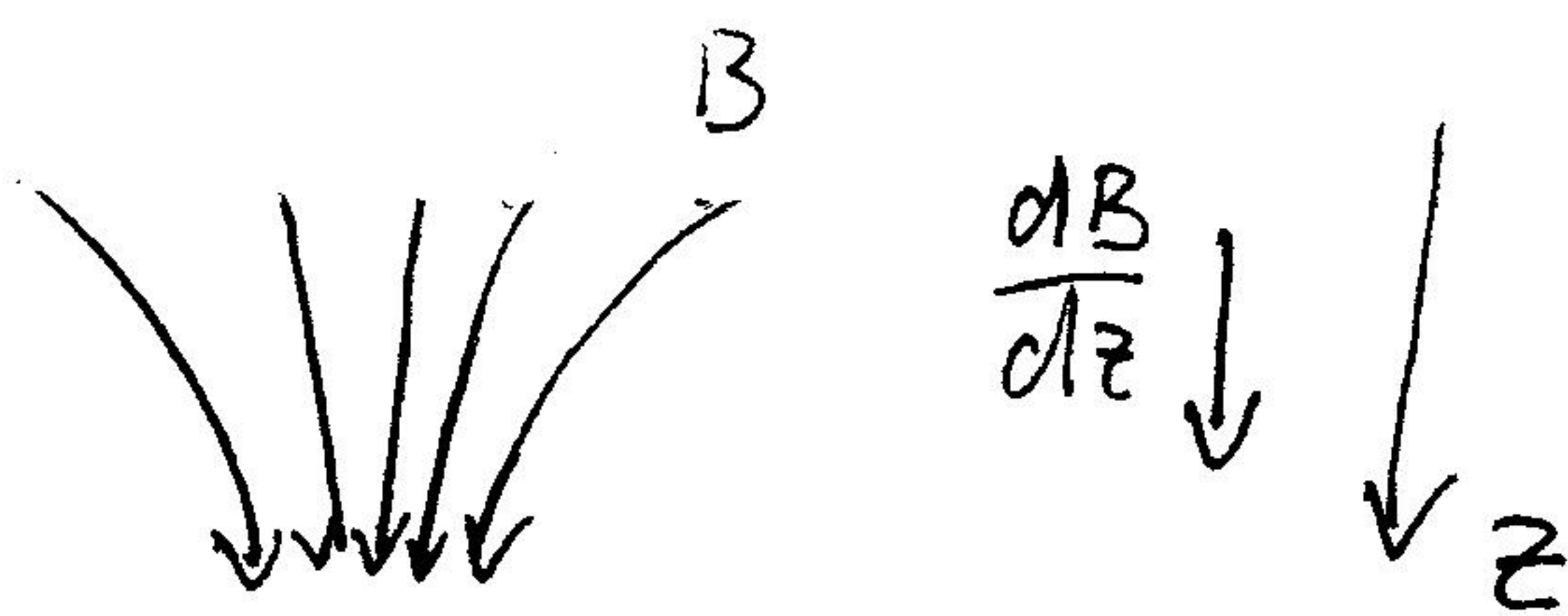
Sollte in äusserem Magnetfeld keine Energieverschiebung der Elektronenzustände erfahren.

1922 führten Otto Stern u. Walter Gerlach ein Exp. durch, das zeigt, dass das nicht stimmt.

7-19

Exp. m. Silber-Atomen, da leicht nachweisbar
mit photographischer Technik. Elektronisch dem
Wasserstoff sehr ähnlich. Bei letztem äußere,
Elektron bewegt sich in Coulombpotential gegeben
durch seine Ladung $-e$ und pos. Ladung
von 47 Protonen u. neg. Ladung von 46 inneren
Elektronen. $L=0 \sim l=0, m_l=0 \quad n=5 \quad 5s$

Strahl von Ag-Atomen durch inhomogenes
Magnetfeld:



ist nicht ein Drehmoment sondern direkt Kraft
auf elektrischen oder magnetischen Dipol

$$\vec{F} = \nabla \mu_z \vec{B} = \mu_z \frac{dB}{dz} \hat{z} \quad \text{Einheitsvektor in } z\text{-Richtung}$$

$$|\vec{F}| = -\mu_B m_l \frac{dB}{dz}$$

Strahl von Atomen, der ungu. Feldgradienten
durchquert, wird abgelenkt, je nach Richtung
von μ_z , bzw. Wert der Quantenzahl m_l
 $\rightarrow$ direkter Beweis der Richtungsquantisierung
z.B. Wasserstoff $n=1 \quad l=0 \quad m_l=0 \rightarrow$ keine Ablenkung
erwartet

Elektron im $n=2 \quad l=1$ Zustand $m_l=0, \pm 1$

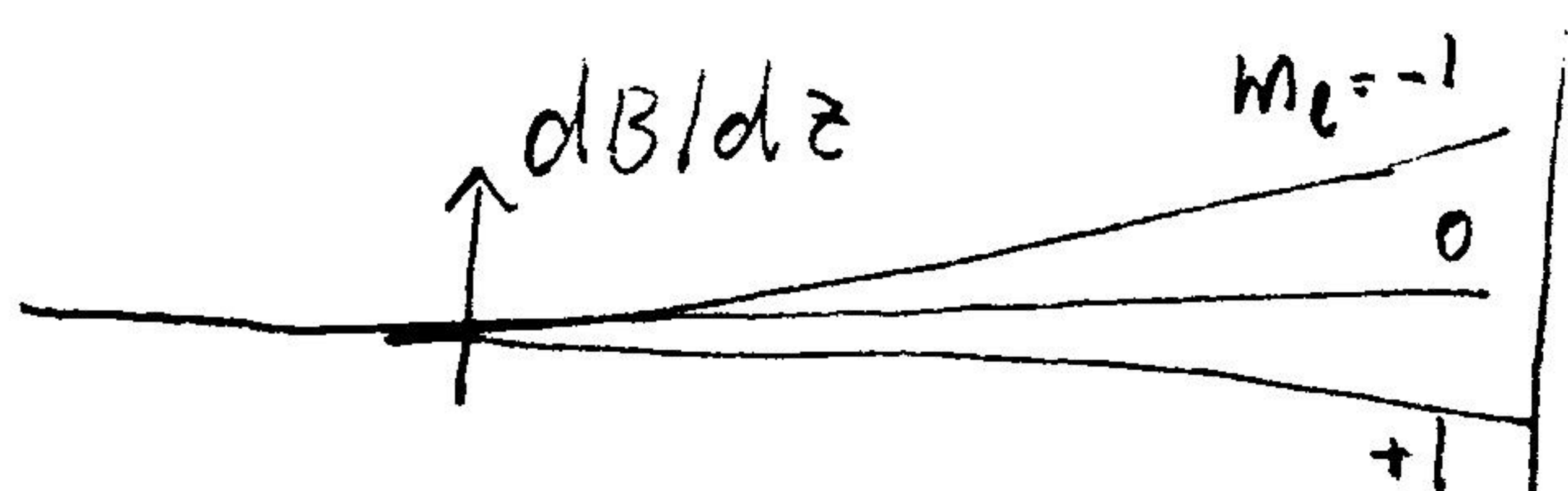
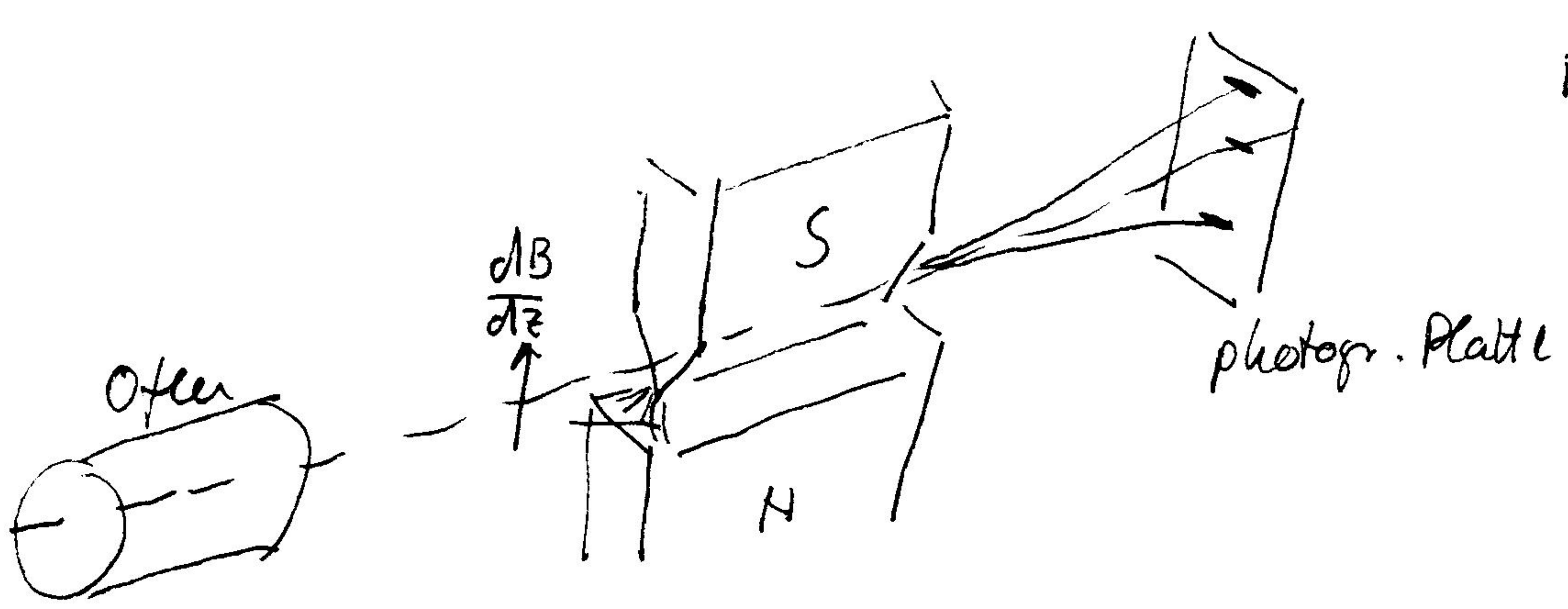


photo graphische Platte


 Fig 7-8

im Ag-Strahl eine Linie erwartet, es wurden aber 2 beobachtet; Ablenkung in zwei entgegengesetzte Richtungen des Feldgradienten

d.h. selbst ohne Bahndrehimpuls hat Elektron magnetisches Moment; mit 2 möglichen z -Komp. Bereits 1921 Idee von Compton, daß Elektron um eigene Achse rotiert

1925 postuliert Sam Goudsmit und

George Uhlenbeck, daß Elektron intrinsischen Drehimpuls hat $\sim$ führt zu magn. Moment, selbst wenn Bahndrehimpuls = 0.

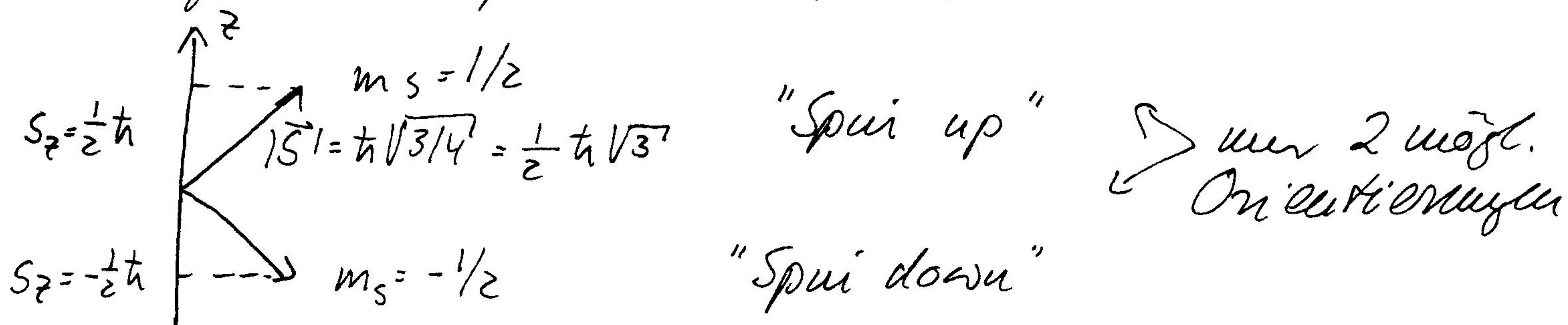
Ebenfalls 1925 wurde von Dirac gefunden, daß Schrödingergleichung für relativistisches Elektron (Dirac-Gleichung) diese neue Eigenschaft enthält; zwei zusätzliche Quantenzahlen (aber: Spin ist kein relativistischer Effekt, Goudsmit u. Phys IV, 13)

Intrinsischer Drehimpuls oder Spin $\vec{S}^*$
mit Länge $|\vec{S}| = \hbar \sqrt{s(s+1)}$ s = Spin-Quantenzahl
für Elektron $s = 1/2$
mit magn. Quantenzahl
 $m_s = s, s-1, \dots, -s \}$ $m_s = 1/2, -1/2$
 $= \hbar \sqrt{3/4}$

ebenfalls wird Richtung quantisiert,

* Achtung: Name darf nicht wörtlich genommen werden, keine Rotation des Elektrons um eigene Achse!

so daß z-Komponente $S_z = m_s \hbar$



Wie L präzediert S um z-Achse, um Mittel verschwinden x- und y-Komponenten

$$\langle \vec{S} \rangle = S_z = m_s \hbar$$

↪ magnetisches Moment reflektiert auch um z-Komponente von S, aber gyromagnetisches Verhältnis fast genau doppelt so groß wie für Bahnbewegung

$$\vec{\mu}_s = -\frac{e}{m} \vec{S} \quad \text{Spin magn. Moment}$$

$$\langle \vec{\mu}_s \rangle = \mu_{sz} = -\frac{e}{m} m_s \hbar$$

$$= -2\mu_B m_s = \mp \mu_B \text{ für } m_s = \pm 1/2$$

in inhomogenem Magnetfeld $F_z = \mp \mu_B \frac{dB}{dz} \sim 2 \text{ eV/cm}$
1943 Nobelpreis O. Stern
 (1927 von Phipps & Taylor für H selbe Beob.) * Feinsplitter 7-21 a+b

7.5. Übergänge zwischen Zuständen im Wasserstoffatom

Photon hat intrinsischen Drehimpuls charakterisiert durch Quantenzahl $s=1 \sim |\vec{S}| = \hbar \sqrt{1 \cdot 2}$

Nur Orientierungen mit $m_s = +1$ und -1 erlaubt entsprechend den zwei Polarisierungsdichtungen des Photons. $m_s = 0$ nicht erlaubt ← Effekt der

Spin führt zu sogenannten Feinstrukturen:

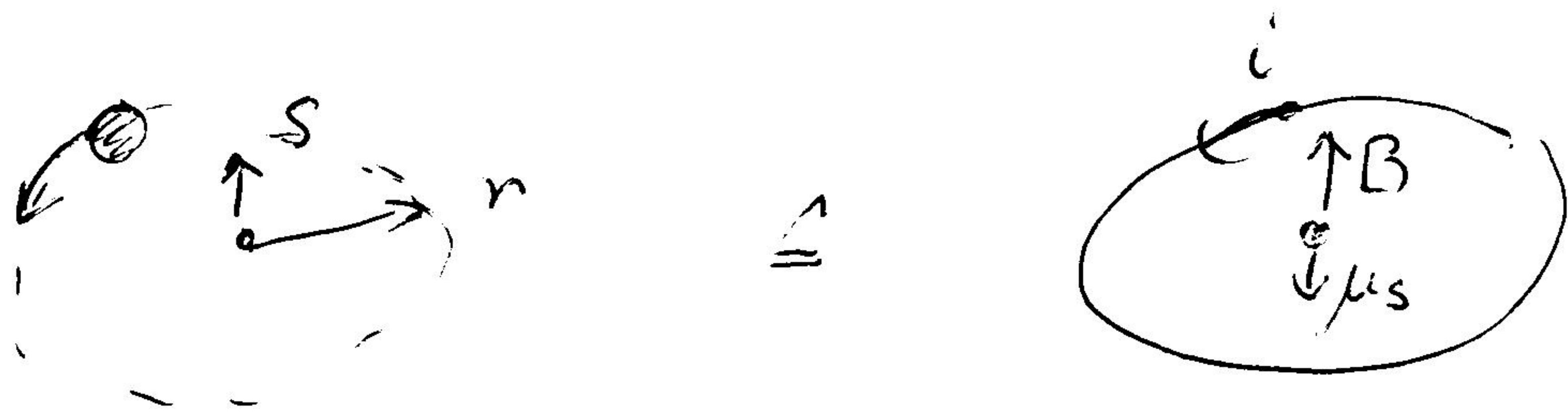
Elektron mit Bahndrehimpuls L bezüglich Kern im Zentrum d. Atoms. Im Ruhesystem d. Elektrons sieht es so aus, als ob 'kreisender' Kern $\leadsto$ Magnetfeld am Ort des Elektrons. Effekt gleich wie durch externes Magnetfeld. $\rightarrow$ Energieverschiebung

$$V = -\vec{\mu}_s \cdot \vec{B} = \frac{e}{m} \vec{S} \cdot \vec{B} = \frac{e}{m} S_z B = \pm \underbrace{\frac{e\hbar}{2m}}_{\mu_B} B$$

Ruhesystem d. Protons



Ruhesystem d. Elektrons



7-21b

grobe Abschätzung der Feinstruktur aufspaltung
im Bohrmodell: approximiere Proton wieder
als Stromschleife

$$B = \frac{\mu_0 \cdot i}{2r} = \frac{\mu_0 \cdot e}{2r T} = \frac{\mu_0 e v}{2r 2\pi r} \sim \Delta E = 2\mu_B B = \frac{\mu_0 e v}{2\pi r^2} \mu_B$$

benutze wieder $|\vec{L}| = mvr = n\hbar$ (Bohr) und
substituiere für v und benutze $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m}$

$$\Delta E = \frac{\mu_0 e^2 \hbar^2 n}{4\pi m^2 r^3}$$

substituiere Bohr radius

$$1/r = \frac{me^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar^2} \frac{1}{n^2}$$

(schreibe hier expl. $4\pi\epsilon_0$, da μ_0 auftaucht)

$$\Delta E = \frac{\mu_0 m e^8}{256\pi^4 \epsilon_0^3 \hbar^4} \frac{1}{n^5} \quad \text{mit} \quad \frac{1}{\epsilon_0 \mu_0} = c^2$$

$$\text{und } \alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c} = \frac{1}{137}$$

$$\Delta E = (mc^2) \alpha^4 \frac{1}{n^5}$$

$$\text{z.B. } n=2 \text{ in H} \quad \Delta E = 4.5 \cdot 10^{-5} \text{ eV}$$

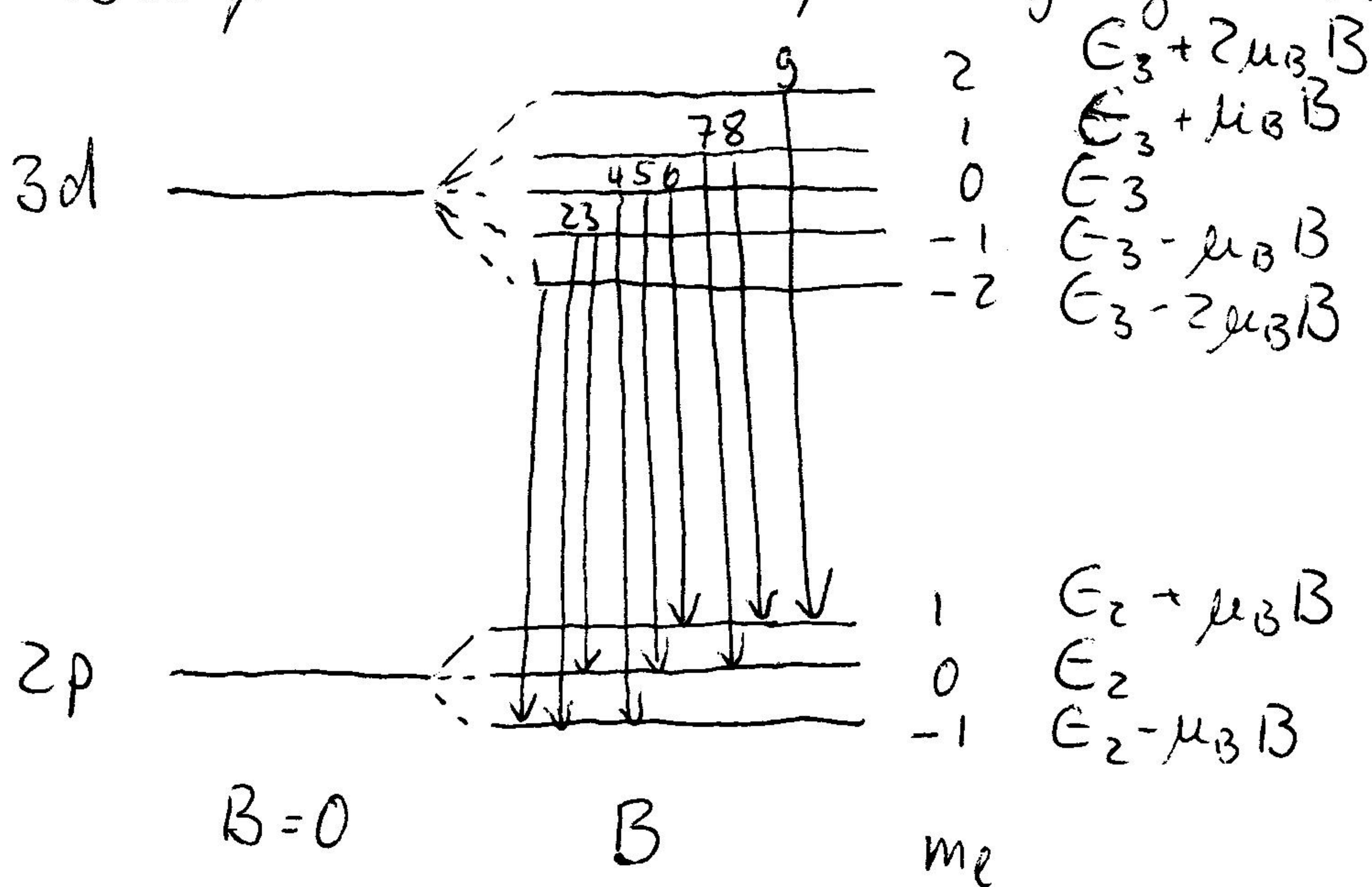
gesehen in Lyman Serie von Wasserstoff
Energieniveaus $\propto \alpha^2/n^2$ Effekt sehr klein
Faktor α^2 im Vergleich zu E ; Name "Feinstruktur".
- Natürlich auch Kopplung zwischen Bahndreh-
impuls und Spin des Elektrons (siehe unten)
 $\leftrightarrow$ Einfluss auf Zahl und Lage d. Spektrallinien
(Feermann)

speziellen Relativitätstheorie; es gibt kein System, in dem Photon in Ruhe ist.

Drehimpulserhaltung (und Struktur des Operators für elektromagnetische Übergänge) führen zu sogenannten "Auswahlregeln", die sagen, welche Übergänge durch Absorption oder Emission eines Photons stattfinden.

- 1) keine Auswahl regel für Δn
- 2) nur Übergänge mit $\Delta l = \pm 1$ wahrscheinlich
z.B. $3p \rightarrow 2s$
nicht $3p \rightarrow 2p$
- 3) $\Delta m_l = 0, \pm 1$

Beispiel $3d \rightarrow 2p$ Übergänge im Magnetfeld



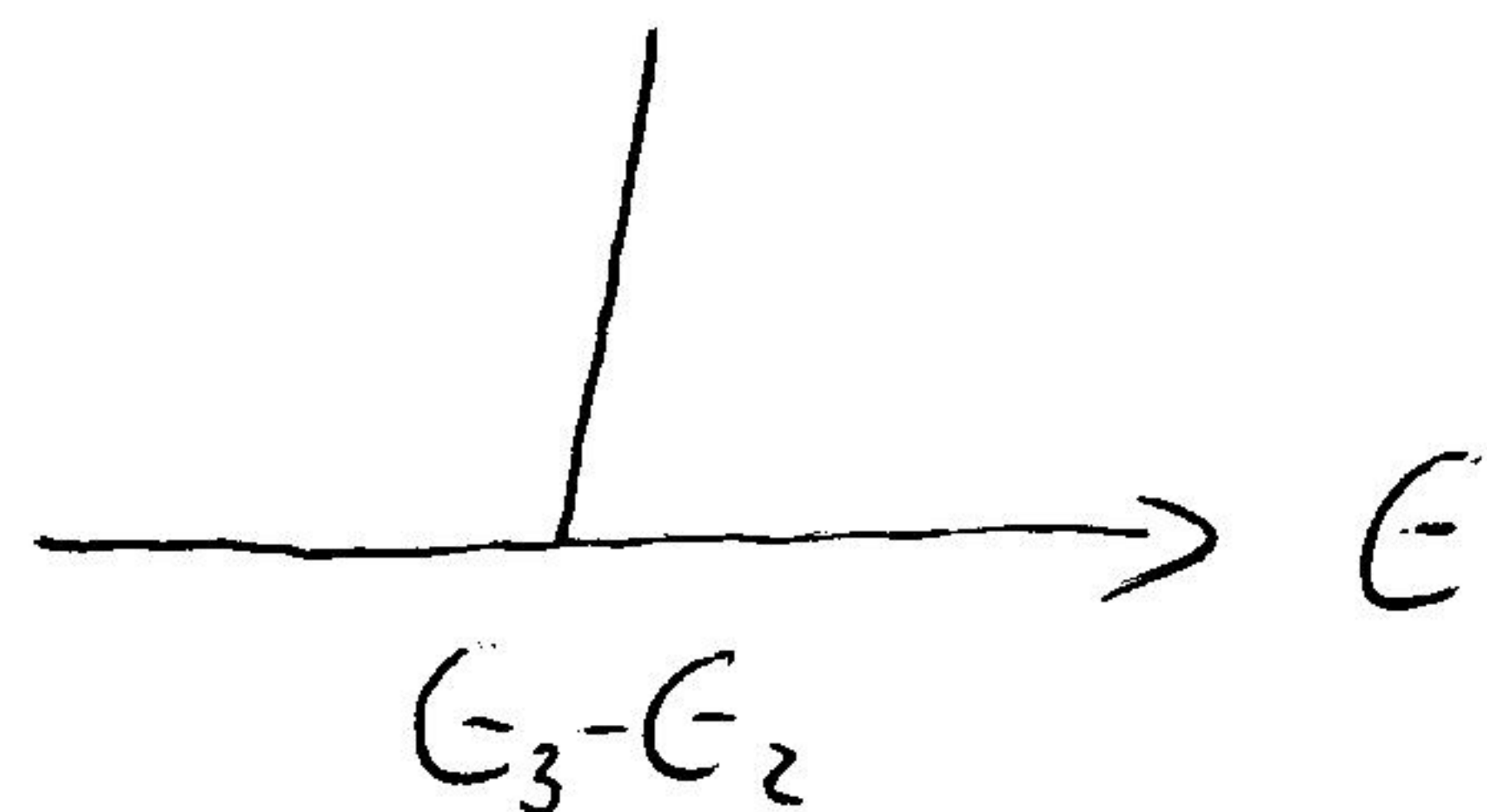
Übergänge

- 1 $E_3 - 2\mu_B B - (E_2 - \mu_B B) = E_3 - E_2 - \mu_B B$
- 2 $E_3 - E_2$
- 3 $E_3 - E_2 - \mu_B B$
- 4 $E_3 - E_2 + \mu_B B$
- 5 $E_3 - E_2$
- 6 $E_3 - E_2 - \mu_B B$
- 7 $E_3 - E_2 + \mu_B B$
- 8 $E_3 - E_2$
- 9 $E_3 - E_2 + \mu_B B$

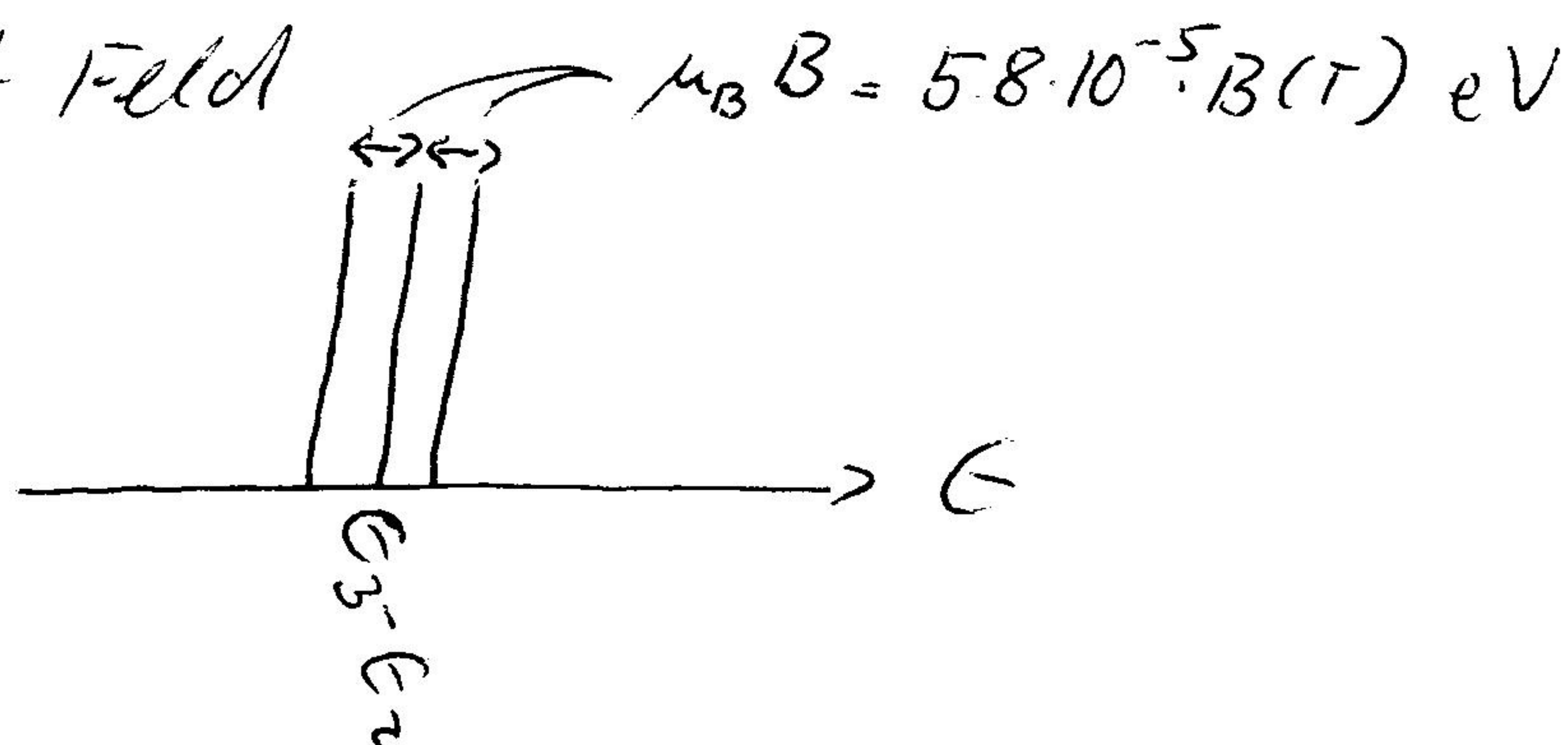
→ nur 3 Übergangenergie mit Intensitätsverhältnis
 $E_3 - E_2 + \mu_B B : E_3 - E_2 : E_3 - E_2 + \mu_B B$
 von 3 : 3 : 3

d.h. alle gleich

ohne Feld



mit Feld



zusätzliche Auswahlregel : 4) $\Delta m_s = 0$

Spinorientierung ändert sich nicht