

PC III

Aufbau der Materie

➤ Kapitel 4

Zement und Stein für die Chemie:
Wasserstoffatom und Rotation

Klausur: Mo 03.08.15, 13:00-14:30, PK 2.1 (Einlass 12:00)

Nachklausur: Mo 21.09.15, 9:00-10:30, PK 2.1

Vorlesung: <http://www.pci.tu-bs.de/aggericke/PC3>

Übung: <http://www.pci.tu-bs.de/aggericke/PC3/Uebungen>

Die Rotation - Energiewerte

Schrödingergleichung für ein Potential $V(r)$, das nur vom Abstand r abhängt:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta + V(r)\right) \psi = E \psi$$



$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{1}{r^2 \hbar^2} L^2$$

$L^2(\vartheta, \varphi)$ ist Drehimpulsoperator zum Quadrat in Polarkoordinaten

Starrer Rotator (r ist konstant; $V(r)=0$)

$$\frac{1}{2\mu r^2} L^2 \psi = E \psi$$

Eigenwert zu L^2

Eigenfunktion

$$L^2 \Psi(\vartheta, \varphi) = 2I \cdot E \Psi(\vartheta, \varphi) = \hbar^2 \ell(\ell+1) \Psi(\vartheta, \varphi) \quad (\text{mit } I = \mu r^2)$$

$$L^2 \Psi(\vartheta, \varphi) = \hbar^2 \ell(\ell+1) \Psi(\vartheta, \varphi)$$

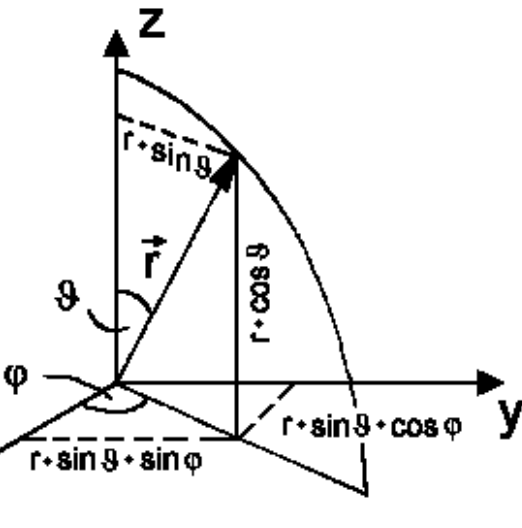
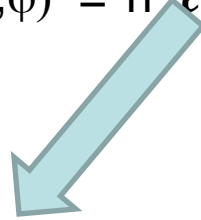
$$L^2 = -\frac{\hbar^2}{\sin\vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin\vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2\vartheta} L_z^2$$

$$L_x = -\frac{\hbar}{i} \left\{ \sin\varphi \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \cot\vartheta \cos\varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right\}$$

$$L_y = \frac{\hbar}{i} \left\{ \cos\varphi \frac{\partial}{\partial \vartheta} - \cot\vartheta \sin\varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right\}$$

$$L_z = \frac{\hbar}{i} \left\{ \frac{\partial}{\partial \varphi} \right\}$$

$$E = \frac{\hbar^2}{2I} \ell(\ell+1)$$

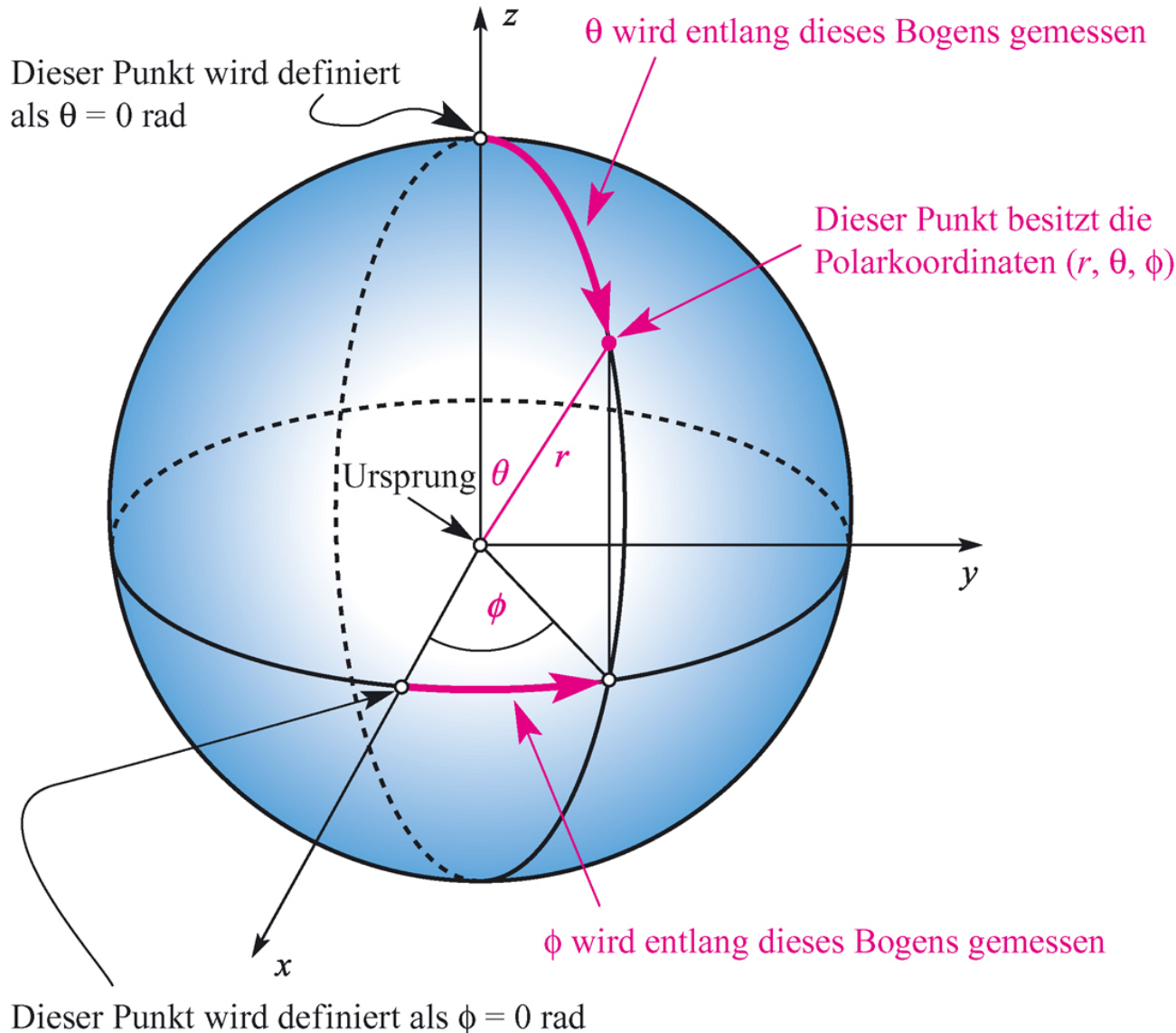


$$x = r \sin\vartheta \cos\varphi$$

$$y = r \sin\vartheta \sin\varphi$$

$$z = r \cos\vartheta$$

Polarkoordinaten (r, θ, ϕ)



Die Definition der Polarkoordinaten (r, θ, ϕ) für einen hier rosa dargestellten Punkt: r ist die radiale Koordinate, θ und ϕ sind die Winkelkoordinaten. θ und ϕ werden in Radiant (rad) gemessen. Die kartesischen Achsen (x, y, z) sind ebenfalls dargestellt.

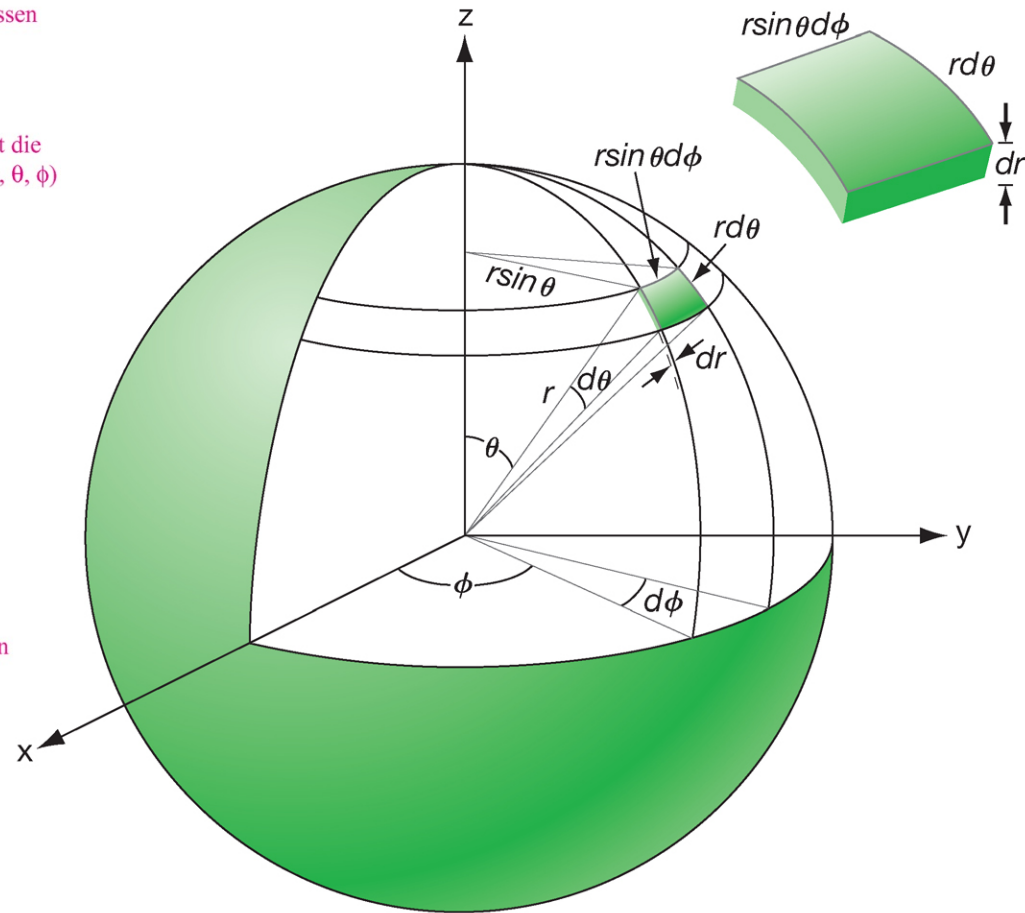
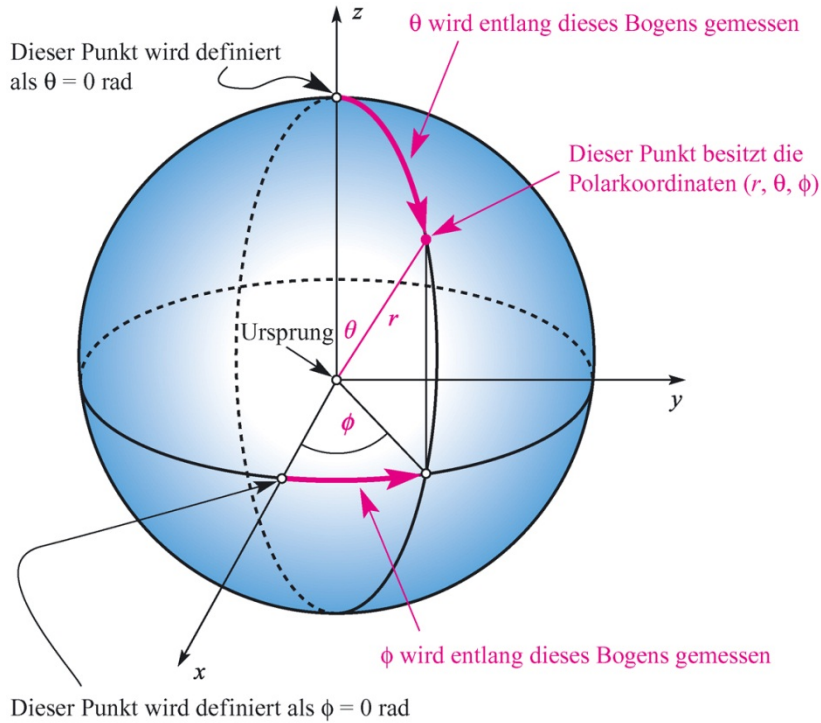
Umrechnung:

$$x = r \sin \theta \cos \phi$$

$$y = r \sin \theta \sin \phi$$

$$z = r \cos \theta$$

Polarkoordinaten (r, θ, ϕ)



$$0 \leq r \leq \infty, \quad 0 \leq \theta \leq \pi, \quad 0 \leq \phi \leq 2\pi$$

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

$$\begin{aligned} dV &= dx \, dy \, dz \\ &= r^2 \sin \theta \, dr \, d\theta \, d\phi \end{aligned}$$

Drehimpuls



Starrer Rotator

Eigenwerte suchen: $L^2 \psi = ? \psi$

$$[L_x, L_y] = i \hbar L_z$$

$$[L_y, L_z] = i \hbar L_x$$

$$[L_z, L_x] = i \hbar L_y$$

Die Komponenten des Drehimpulses sind also **nicht** gleichzeitig messbar, jedoch kann man das Quadrat des Drehimpulses und eine Komponente gleichzeitig messen, denn es gilt:

$$[L^2, L_j] = 0 \quad j = x, y, z$$

(per Konvention die z-Achse)

$$L^2 = -\hbar^2 / \sin^2 \vartheta \partial^2 / \partial \vartheta^2 + 1 / \sin^2 \vartheta L_z^2$$

$$L_x = -\hbar / i \{ \sin \varphi \partial / \partial \vartheta + \cot \vartheta \cos \varphi \partial / \partial \varphi \}$$

$$L_y = \hbar / i \{ \cos \varphi \partial / \partial \vartheta - \cot \vartheta \sin \varphi \partial / \partial \varphi \}$$

$$L_z = \hbar / i \{ \partial / \partial \varphi \}$$

$$L_+ = L_x + i L_y; \quad L_- = L_x - i L_y$$

$$[L^2, L_{\pm}] = 0$$

$$[L_z, L_{\pm}] = \pm \hbar L_{\pm}$$

$$L_+ = +\hbar e^{+i\varphi} \left[\partial / \partial \vartheta + i \cot \vartheta \partial / \partial \varphi \right]$$

$$L_- = -\hbar e^{-i\varphi} \left[\partial / \partial \vartheta - i \cot \vartheta \partial / \partial \varphi \right]$$

Drehimpuls

$$[L^2, L_{\pm}] = 0$$

$$[L_z, L_{\pm}] = \pm \hbar L_{\pm}$$

$$L^2 \Psi = (L_x^2 + L_y^2 + L_z^2) \Psi = \hbar^2 \lambda \Psi$$

$$L_z^2 \Psi = L_z (L_z \Psi) = L_z m \hbar \Psi = m^2 \hbar^2 \Psi$$

$$(L_x^2 + L_y^2) \Psi = (L^2 - L_z^2) \Psi = \hbar^2 (\lambda - m^2) \Psi$$

$$L_+ = L_x + iL_y \quad L_- = L_x - iL_y$$

Wie beim harmonischen Oszillator sind die L_+ , L_- Erzeugungs- bzw. Vernichtungsoperatoren (hier Leiteroperatoren genannt):

$$L_{\pm} L^2 \Psi = L_{\pm} \hbar^2 \lambda \Psi$$

$$L^2 (L_{\pm} \Psi) = \hbar^2 \lambda (L_{\pm} \Psi)$$

$$L_{\pm} L_z \Psi = L_{\pm} m \hbar \Psi$$

$$L_z (L_{\pm} \Psi) = \hbar (m \pm 1) (L_{\pm} \Psi)$$

$$L_+ \Psi_{m_{\max}} = 0 \quad L_- \Psi_{m_{\min}} = 0$$

$$L_- L_+ \Psi_{m_{\max}} = 0 = (L^2 - L_z^2 - \hbar L_z) \Psi_{m_{\max}} =$$

$$L_+ L_- \Psi_{m_{\min}} = 0 = (L^2 - L_z^2 + \hbar L_z) \Psi_{m_{\min}} =$$

Nach Eliminierung von λ :

da $m_{\max} \geq m_{\min}$:

$m_{\max} - m_{\min}$ muss ganze Zahl sein:

Wir definieren: $m_{\max} = \ell$:

$$-\ell \leq m \leq \ell$$

o.E.d.A. sei $\hbar^2 \lambda$ der Eigenwert zu L^2

dto. sei $m \hbar$ der Eigenwert zu L_z

$\rightarrow \lambda - m^2 \geq 0 \rightarrow \lambda \geq m^2$, da |Drehimpuls| > als eine Komponente sein muss.

Faktorisierung von $L_x^2 + L_y^2$

$L^2 \Psi$ Multiplikation mit L_{\pm}

$(L_{\pm} \Psi)$ auch Eigenfkt. zu L^2 , gleicher Eigenwert

$L_z \Psi$ Multiplikation mit L_{\pm}

$(L_{\pm} \Psi)$ dto. Eigenfkt. zu L_z , aber Eigenwert ± 1

Wegen $\lambda - m^2 \geq 0$ bzw. $m^2 \leq \lambda$

$$\hbar^2 (\lambda - m_{\max}^2 - m_{\max}) \Psi_{m_{\max}} = 0$$

$$\hbar^2 (\lambda - m_{\min}^2 + m_{\min}) \Psi_{m_{\min}} = 0$$

$$(m_{\max} + m_{\min})(m_{\max} - m_{\min} + 1) = 0$$

$$m_{\min} = -m_{\max}$$

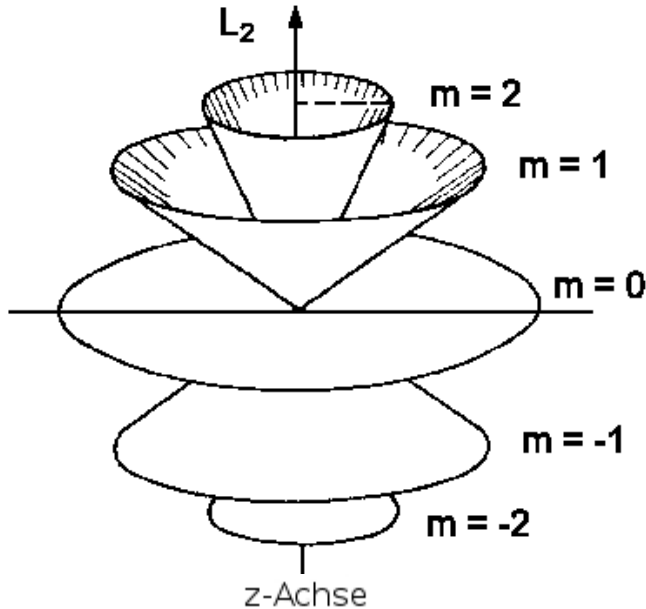
$$m_{\max} = \text{ganze Zahl}/2 \geq 0$$

$$\lambda = \ell(\ell+1)$$

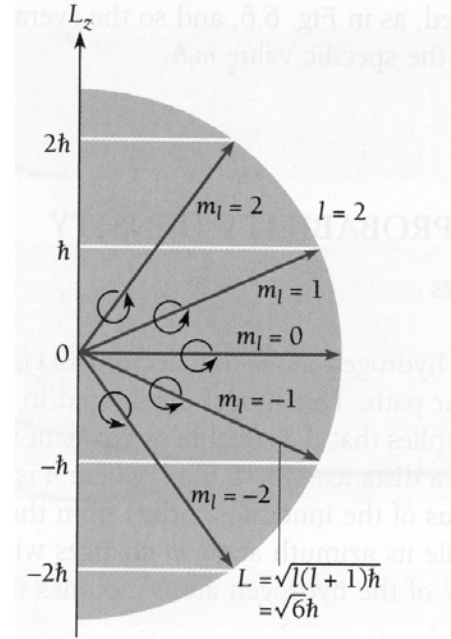
Drehimpuls

Das Quadrat des Drehimpulses kann in der Quantenmechanik also nur die Werte $\hbar^2 \ell(\ell+1)$ annehmen, wobei ℓ ganzz-, oder halbzahlig sein muss.

Der Betrag des Drehimpulses ist $\hbar\sqrt{\ell(\ell+1)}$, was etwas größer ist als $\hbar\ell$.

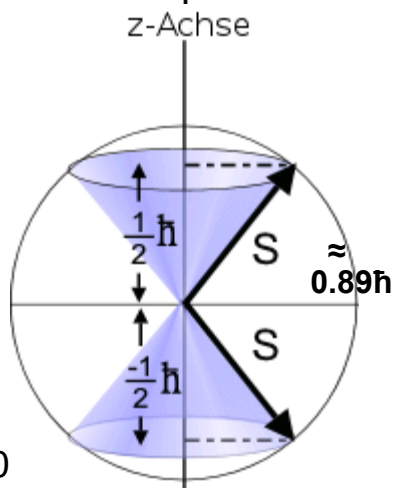


links und rechts zeigen ein Beispiel für $\ell = 2$. Die Pfeillänge ($|L|$, Betrag des Drehimpulses) beträgt $\sqrt{6}\hbar$. Die z-Komponente kann die Werte $2\hbar, 1\hbar, 0\hbar, -1\hbar, -2\hbar$ annehmen. Die x- und y-Komponente bleibt dann entsprechend unbestimmt (links).



In der Abbildung unten links ist die Situation für den kleinsten halbzahligsten Wert, $\ell = 1/2$, dargestellt. Dies ist der Spin eines Elektrons und wird mit S bezeichnet, $|S| = \hbar\sqrt{1/2(3/2)}$.

Für den Spin gibt es keine *Ortsdarstellung* der Wellenfunktion, die für den Spin mit χ bezeichnet wird, wohl aber für die ganzzahligen Werte von ℓ :



Kugelflächenfunktionen $Y_{\ell,m}(\vartheta,\varphi)$

Für die *ganzzahligen* Werte von ℓ gibt es Ortsdarstellungen der Wellenfunktionen Ψ , die sogenannten Kugelflächenfunktionen $Y(\vartheta,\varphi)$:

$$L^2 Y(\vartheta,\varphi) = \ell(\ell+1) \hbar^2 Y(\vartheta,\varphi) \quad \ell = 0,1,2,3,\dots$$

$$L_z Y(\vartheta,\varphi) = m \hbar Y(\vartheta,\varphi) \quad m = -\ell,-\ell+1,\dots,\ell-1,\ell$$

$$Y_{\ell,m}(\vartheta,\varphi) = P(\vartheta) \cdot \phi(\varphi)$$

Für die *halbzahligen* Werte von ℓ gibt es **keine** Ortsdarstellungen der Wellenfunktionen Ψ . Für $1/2$ handelt es sich um den Elektronenspin, der mit s bezeichnet wird. Darstellung sind die Paulischen Spinmatrizen.

Kugelflächenfunktionen $Y_{\ell,m}(\vartheta,\varphi) = P(\vartheta) \cdot \phi(\varphi)$

$$L_z P(\vartheta) \cdot \phi(\varphi) = \hbar/i \partial/\partial\varphi P(\vartheta) \cdot \phi(\varphi) = m\hbar P(\vartheta) \cdot \phi(\varphi) \rightarrow \partial/\partial\varphi \phi = im\phi$$

Die Lösung $\phi(\varphi) = C e^{im\varphi}$ muss eindeutig sein, $e^{im\varphi} = e^{im(\varphi+2\pi)}$, d.h. m muss ganzzahlig sein.
Nach Normierung erhalten wir die Funktionen bzgl. φ :

$$\phi(\varphi) = (2\pi)^{-1/2} e^{im\varphi}$$

Die Funktionen bzgl. ϑ heißen

für $m = 0$ *Legendresche Polynome*: $P_\ell(\cos\vartheta)$

für $m \neq 0$ *zugeordnete Legendresche Polynome*: $P_{\ell,m}(\cos\vartheta)$

andere Schreibweise: $P_\ell^m(\cos\vartheta)$

Eigenfunktionen:

$$L_- Y_{\ell,-\ell} = 0 \quad \text{für kleinstes } m = -\ell$$

$$L_+ = +\hbar e^{i\varphi} [\partial/\partial\vartheta + i \cot\vartheta \partial/\partial\varphi]$$

$$P_{\ell,-\ell}(\vartheta) = C (\sin\vartheta)^\ell$$

$$Y_{\ell,-\ell}(\vartheta,\varphi) \sim (\sin\vartheta)^\ell e^{-i\ell\varphi}$$

$$L_- = -\hbar e^{-i\varphi} [\partial/\partial\vartheta - i \cot\vartheta \partial/\partial\varphi]$$

Stetiges Anwenden des L_+ -Operators auf $Y_{\ell,-\ell}(\vartheta,\varphi)$ erzeugt stets die nächst höhere Eigenfunktion, also zunächst $m = -\ell+1$, dann $m = -\ell+2$, ... bis $m = +\ell$.

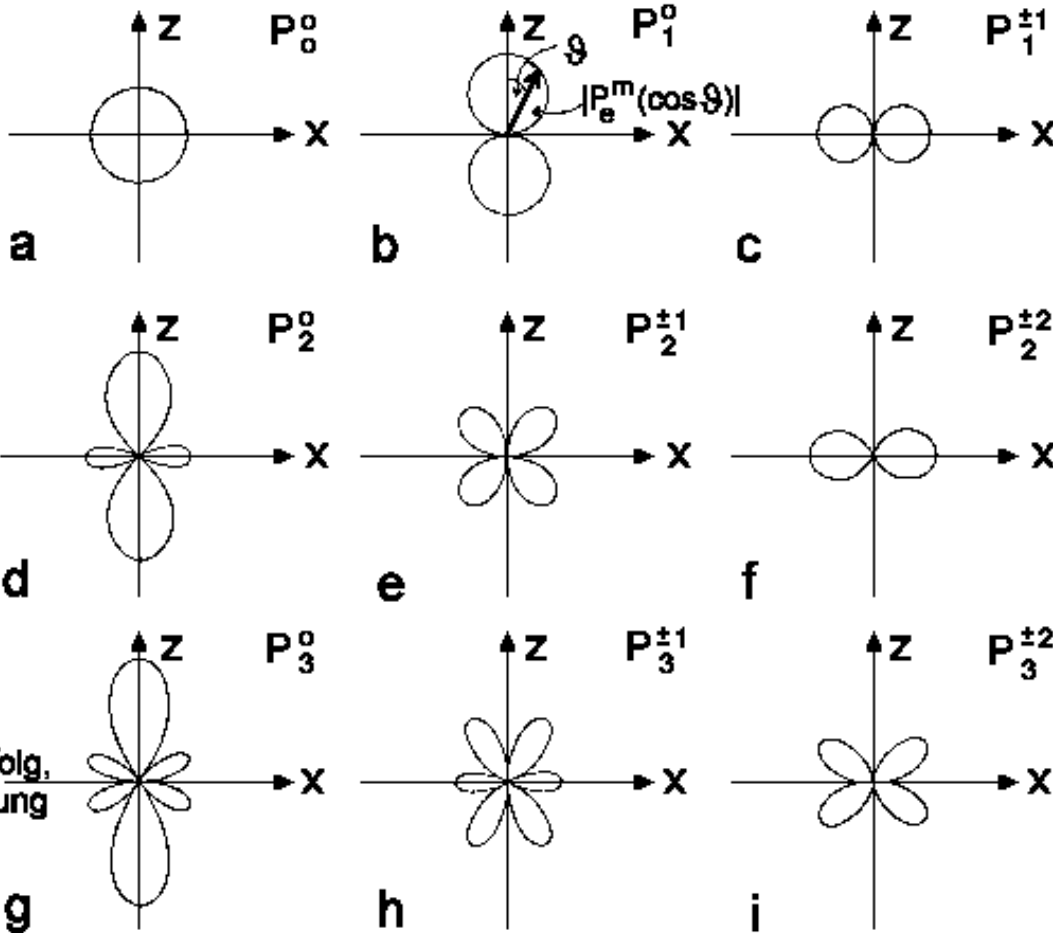
$$L_+ = \hbar e^{i\varphi} \{ \partial/\partial\vartheta + i \cot\vartheta \partial/\partial\varphi \}$$

anschließend **Normierung**:

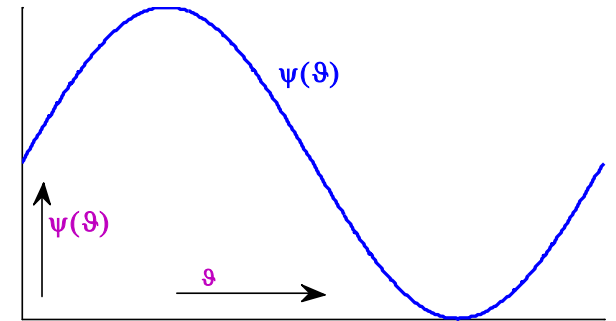
Die normierten Kugelflächenfunktionen für $\ell = 0, 1, 2, 3, 4$

$Y_{\ell,m}(\vartheta,\varphi) = P_{\ell}^m(\cos\vartheta)\cdot\phi_m(\varphi) \qquad \phi_m(\varphi) = 1/(2\pi)^{1/2} e^{im\varphi}$				
Elektron	ℓ	m	$Y_{\ell,m}(\vartheta,\varphi)$	$Y_{\ell,m} Y_{\ell,m}^*$
s	0	0	$1/(4\pi)^{1/2}$	$1/4\pi$
p	1	± 1	$-/_+(3/8\pi)^{1/2} \sin\vartheta e^{\pm i\varphi}$	$3/8\pi \sin^2\vartheta$
	1	0	$(3/4\pi)^{1/2} \cos\vartheta$	$3/4\pi \cos^2\vartheta$
d	2	± 2	$(15/32\pi)^{1/2} \sin^2\vartheta e^{\pm 2i\varphi}$	$15/32\pi \sin^4\vartheta$
	2	± 1	$-/_+(15/8\pi)^{1/2} \sin\vartheta \cos\vartheta e^{\pm i\varphi}$	$15/8\pi \sin^2\vartheta \cos^2\vartheta$
	2	0	$(5/16\pi)^{1/2} (3\cos^2\vartheta - 1)$	$5/16\pi (3\cos^2\vartheta - 1)^2$
f	3	± 3	$-/_+(35/64\pi)^{1/2} \sin^3\vartheta e^{\pm 3i\varphi}$	$35/64\pi \sin^6\vartheta$
	3	± 2	$(105/32\pi)^{1/2} \sin^2\vartheta \cos\vartheta e^{\pm 2i\varphi}$	$105/32\pi \sin^4\vartheta \cos^2\vartheta$
	3	± 1	$-/_+(21/64\pi)^{1/2} \sin\vartheta (1 - 5\cos^2\vartheta) e^{\pm i\varphi}$	$21/64\pi \sin^2\vartheta (1 - 5\cos^2\vartheta)^2$
	3	0	$(7/16\pi)^{1/2} (5\cos^3\vartheta - 3\cos\vartheta)$	$7/16\pi (5\cos^3\vartheta - 3\cos\vartheta)^2$
g	4	± 4	$(315/512\pi)^{1/2} \sin^4\vartheta e^{\pm 4i\varphi}$	$315/512\pi \sin^8\vartheta$
	4	± 3	$-/_+(315/64\pi)^{1/2} \sin^3\vartheta \cos\vartheta e^{\pm 3i\varphi}$	$315/64\pi \sin^6\vartheta \cos^2\vartheta$
	4	± 2	$(225/640\pi)^{1/2} \sin^2\vartheta (7\cos^2\vartheta - 1) e^{\pm 2i\varphi}$	$225/640\pi \sin^4\vartheta (7\cos^2\vartheta - 1)^2$
	4	± 1	$-/_+(225/320\pi)^{1/2} \sin\vartheta (7\cos^3\vartheta - 3\cos\vartheta) e^{\pm i\varphi}$	$225/320\pi \sin^2\vartheta (7\cos^3\vartheta - 3\cos\vartheta)^2$
	4	0	$(9/256\pi)^{1/2} (35\cos^4\vartheta - 30\cos^2\vartheta + 3)$	$9/256\pi (35\cos^4\vartheta - 30\cos^2\vartheta + 3)^2$

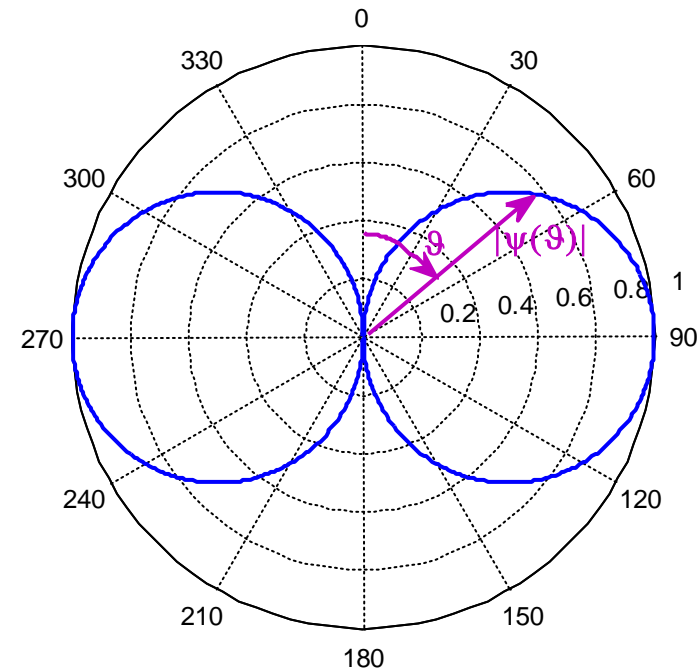
Darstellung der Winkelfunktionen



So sieht $\Psi = \sin \vartheta$ in „gewöhnlicher“ Auftragung aus:



... und so in Polarkoordinatendarstellung:



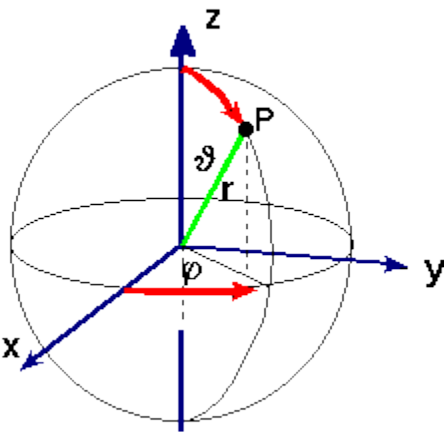
Ψ wird als Länge unter dem Winkel α aufgetragen. Die Achse, gegenüber der man α misst, wird willkürlich nach oben gezeichnet und als z-Achse bezeichnet.

Reale Winkelfunktionen durch Linearkombination

Linearkombination der ϕ -Funktionen für $+m$ und $-m$ (im Folgenden ist der Betrag von m zu nehmen)

$$\phi_+ \sim e^{+im\varphi} + e^{-im\varphi} = (\cos m\varphi + i \sin m\varphi) + (\cos m\varphi - i \sin m\varphi) = 2 \cos m\varphi$$

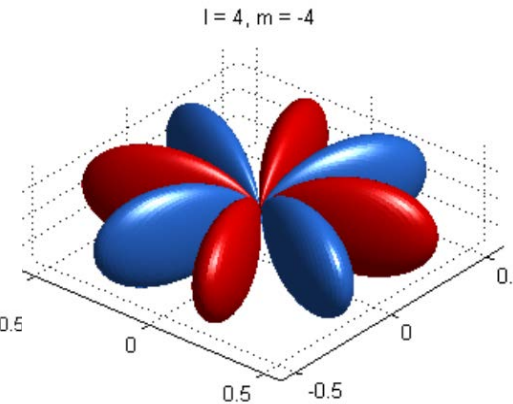
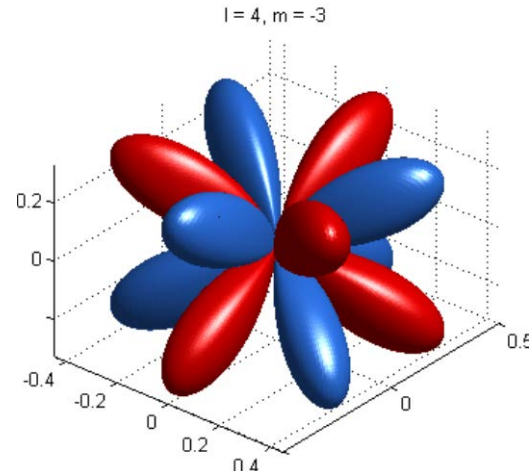
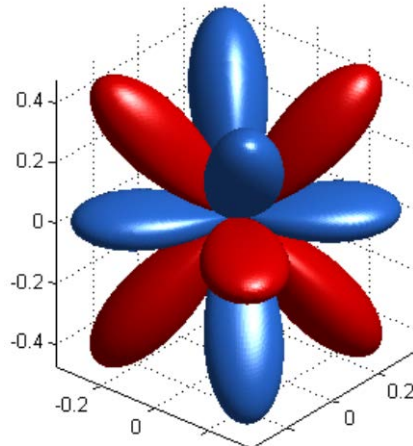
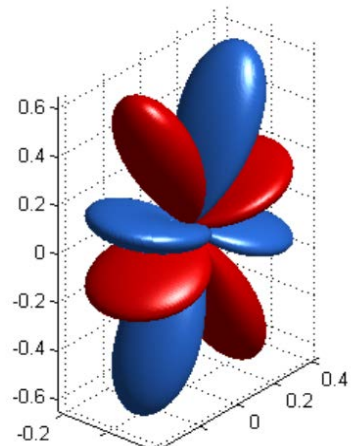
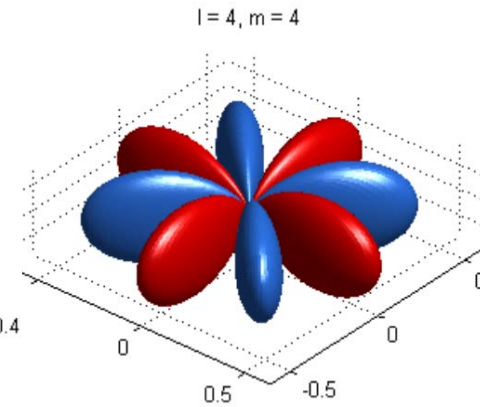
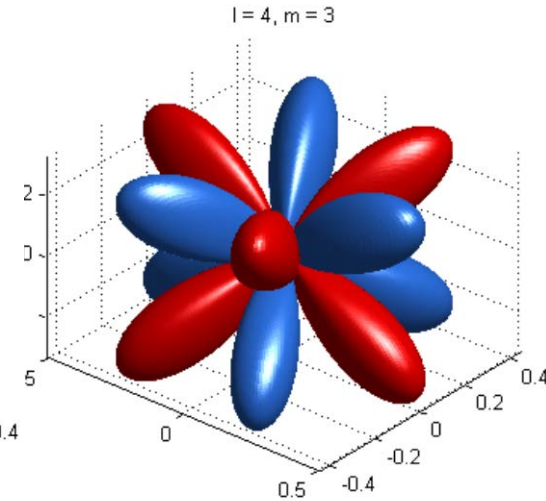
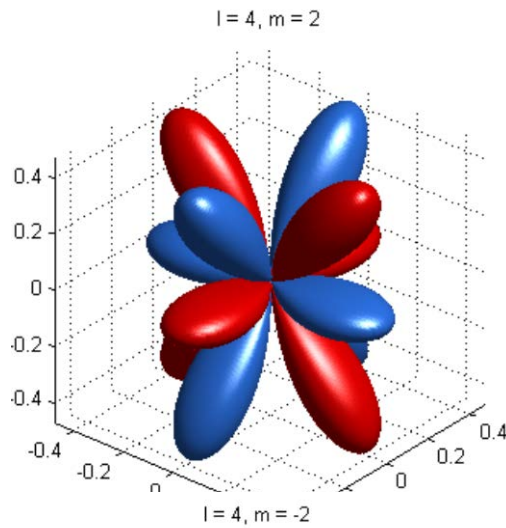
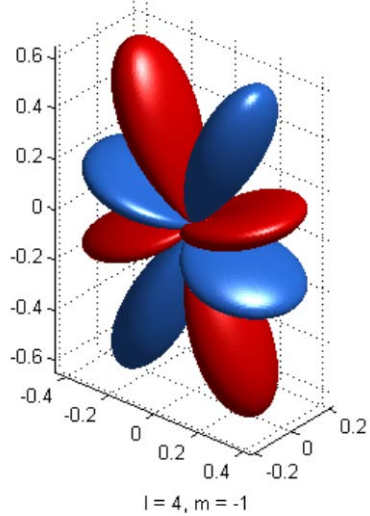
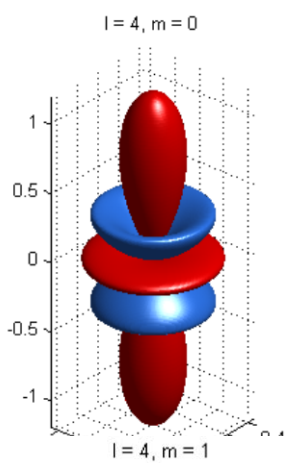
$$\phi_- \sim e^{+im\varphi} - e^{-im\varphi} = (\cos m\varphi + i \sin m\varphi) - (\cos m\varphi - i \sin m\varphi) = 2i \sin m\varphi$$



ℓ	$ m_\ell $	Winkelfunktion	Kugelkoordinaten- darstellung
0	0	$s = 1/(4\pi)^{1/2}$	
1	0	$p_z = (3/4\pi)^{1/2} \cos\vartheta$	
	1	$p_x = (3/4\pi)^{1/2} \sin\vartheta \cos\varphi$	
		$p_y = (3/4\pi)^{1/2} \sin\vartheta \sin\varphi$	
2	0	$d_{3z^2-r^2} = (5/16\pi)^{1/2} (3 \cos^2\vartheta - 1)$	
	1	$d_{xz} = (15/4\pi)^{1/2} \sin\vartheta \cos\vartheta \cos\varphi$	
		$d_{yz} = (15/4\pi)^{1/2} \sin\vartheta \cos\vartheta \sin\varphi$	
		$d_{x^2-y^2} = (15/16\pi)^{1/2} \sin^2\vartheta \cos\varphi$	
	2	$d_{xy} = (15/16\pi)^{1/2} \sin^2\vartheta \sin\varphi$	

Reale Kugelflächenfunktionen für $\ell = 4$ (g-Elektronen)

Unten repräsentiert $m > 0$ die positive Linearkombination; $m < 0$ die negative Linearkombination von ϕ .



Wasserstoff - Energiewerte

Schrödingergleichung für ein Potential $V(r)$, dass nur vom Abstand r abhängt:

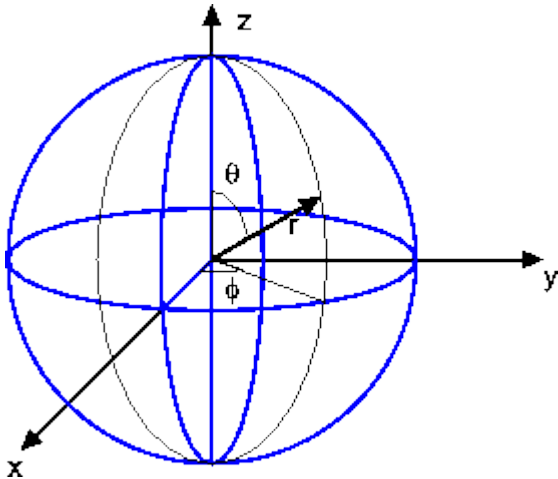
$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta + V(r)\right) \psi = E \psi$$

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{1}{r^2 \hbar^2} L^2$$

$L^2(\vartheta, \varphi)$: Drehimpulsoperator zum Quadrat mit den Eigenwerten

$$L^2 \psi = \hbar^2 \ell(\ell+1) \psi$$

$$\Psi = R(r)Y(\vartheta, \varphi)$$



$$x = r \sin\vartheta \cos\varphi$$

$$y = r \sin\vartheta \sin\varphi$$

$$z = r \cos\vartheta$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + V(r) + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2\mu r^2} - E \right] R(r) = 0$$

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r}$$

$$\rho = 2\epsilon r; \quad B = \frac{Ze^2\mu}{4\pi\epsilon_0 \hbar^2 \epsilon}; \quad \epsilon^2 = -\frac{2\mu E}{\hbar^2} \quad (\text{Bindungsenergie})$$

$$R'' + \frac{2}{\rho} R' - \left[\frac{1}{4} - \frac{B}{\rho} + \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} \right] R = 0$$

Die Energien beim H-Atom hängen nur von n ab

(nach Schrödinger!)

DGL für sehr große Entfernungen ($\rho \rightarrow \infty$): $R'' - \frac{1}{4}R = 0 \rightarrow R(\rho) = e^{-\rho/2}$

Ansatz:

$$R(\rho) = e^{-\rho/2} \cdot \rho^\ell \cdot \sum_{k=0} c_k \rho^k$$

$$c_{k+1}/c_k = (\ell+k+1-B)/(k+1)(k+2\ell+2)$$

Abbruch des Polynoms nur, wenn

$$(\ell+k+1-B) = 0 \quad (\ell+k+1=n) \text{ führt zu: } B=n$$

Einsetzen der Werte für B und ε und anschließend Auflösen nach E ergibt:

$$B = Ze^2\mu/4\pi\varepsilon_0\hbar^2\varepsilon$$
$$\varepsilon^2 = -2\mu E/\hbar^2$$

Energiewerte beim Wasserstoffatom: $E_n = -\mu/2 \left(\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0\hbar} \right)^2 \cdot 1/n^2$

Werte von n: $n = 1, 2, 3, 4, \dots$

Werte von ℓ : $\ell = 0, 1, 2, \dots, n-1$

Werte von m: $m = -\ell, -\ell+1, \dots, \ell-1, \ell$

Radialanteil $R_{n,\ell}$

$$R_{n,\ell} = c_{n,\ell} \cdot \rho^\ell \cdot L_{n-\ell-1}^{2\ell+1}(\rho) \cdot e^{-\rho/2}$$

$$\rho = (2Z/a_0n) r$$

$$\int_0^\infty R_{n,\ell} \cdot R_{n,\ell} \cdot r^2 dr = 1$$

$$a_0 = \hbar^2(4\pi\epsilon_0)/\mu e^2$$

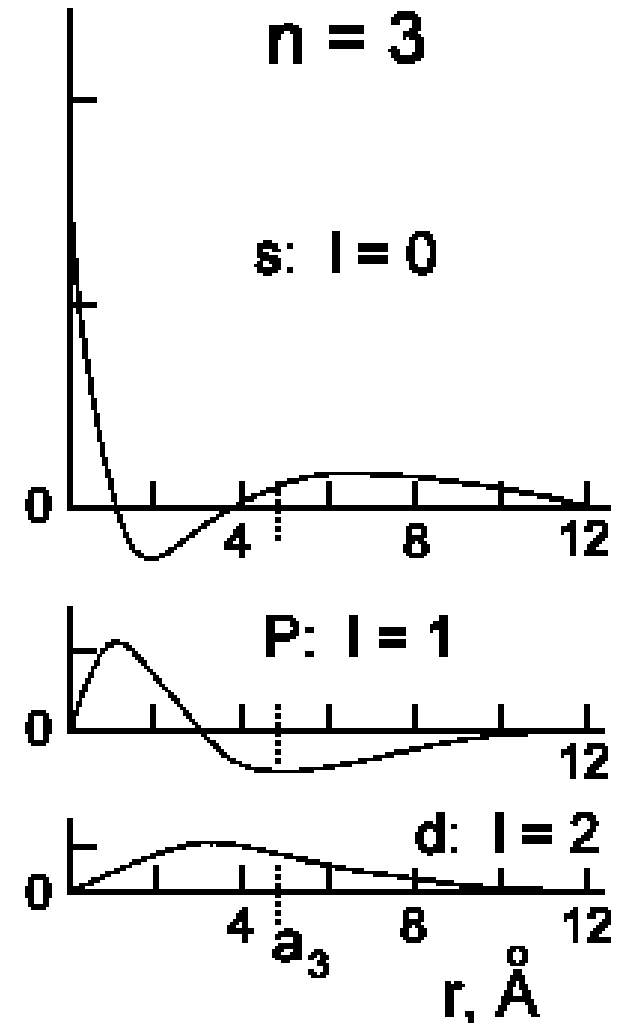
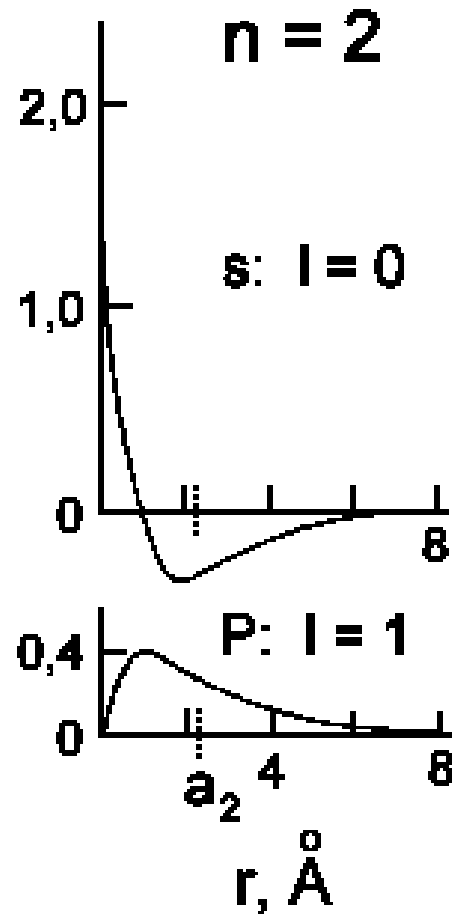
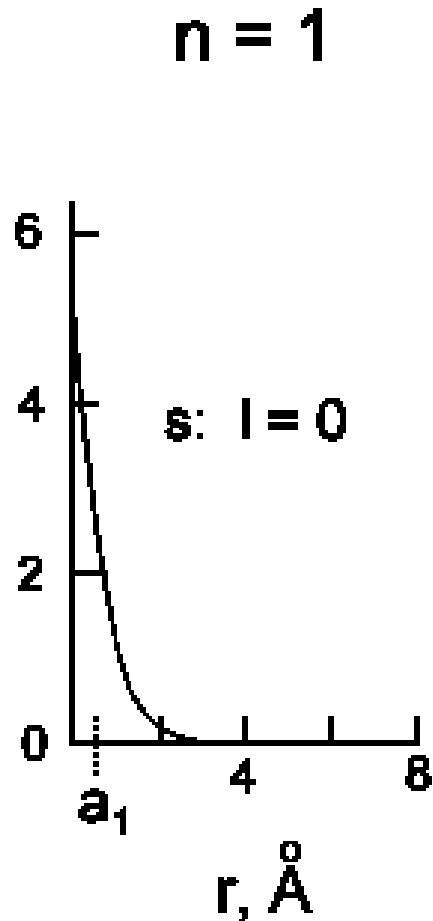
$$R_{n,\ell}(r) = \sqrt{\frac{4(n-\ell-1)! Z^3}{(n+\ell)! n^4 a_0^3}} \rho^\ell \left[L_{n-\ell-1}^{2\ell+1}(\rho) \right] e^{-\frac{\rho}{2}}$$

$$R_{n,\ell} = - \left\{ \frac{4(n-\ell-1)! Z^3}{(n+\ell)! n^4 a_0^3} \right\}^{1/2} \cdot \left(\frac{2Zr}{na_0} \right)^\ell \cdot L_{n-\ell-1}^{2\ell+1} \left(\frac{2Zr}{a_0n} \right) \cdot e^{-Zr/na_0}$$

Elektron	n	ℓ	$L_{n-\ell-1}^{2\ell+1}(x)$
1 s	1	0	1
2 p	2	1	1
3 d	3	2	1
4 f	4	3	1
2 s	2	0	2 - x
3 p	3	1	4 - x
4 d	4	2	6 - x
3 s	3	0	$\frac{1}{2} [6 - 6x + x^2]$
4 p	4	1	$\frac{1}{2} [20 - 10x + x^2]$
4 s	4	0	$\frac{1}{6} [24 - 36x + 12x^2 - x^3]$

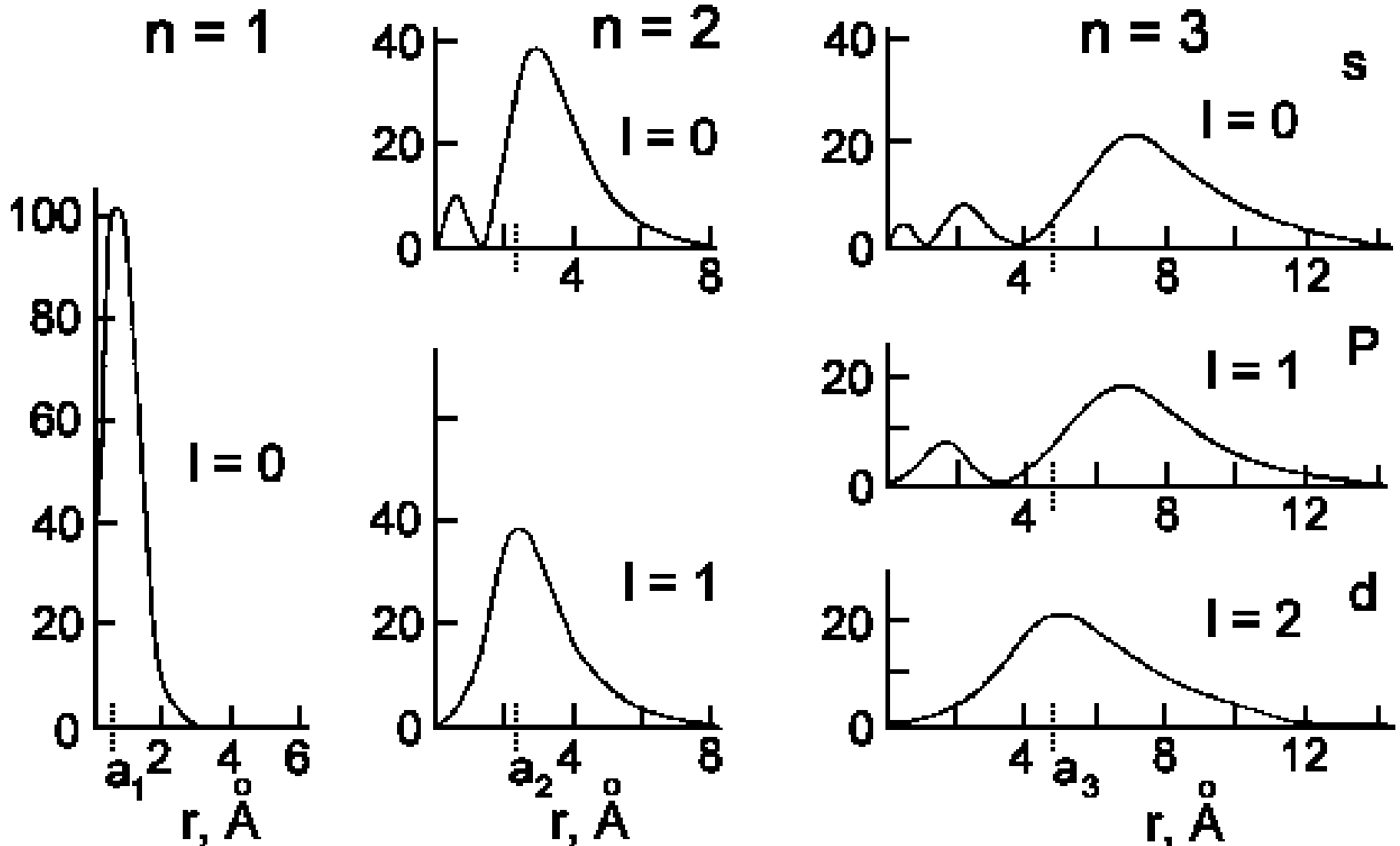
$L(x)$ sind die
Laguerreschen Polynome

Radialanteil der Wasserstoffwellenfunktion $R(r)$






Radiale Wellenfunktionen von Wasserstoff für $n = 1, 2$ und 3 . Die Ordinate ist immer $[R_{n,l}(r) \text{ m}^{-3/2}] \cdot 10^{-8}$.

Wahrscheinlichkeitsdichte Radialanteil: $|R(r)|^2 r^2$



Wellenfunktionen für Wasserstoffatom

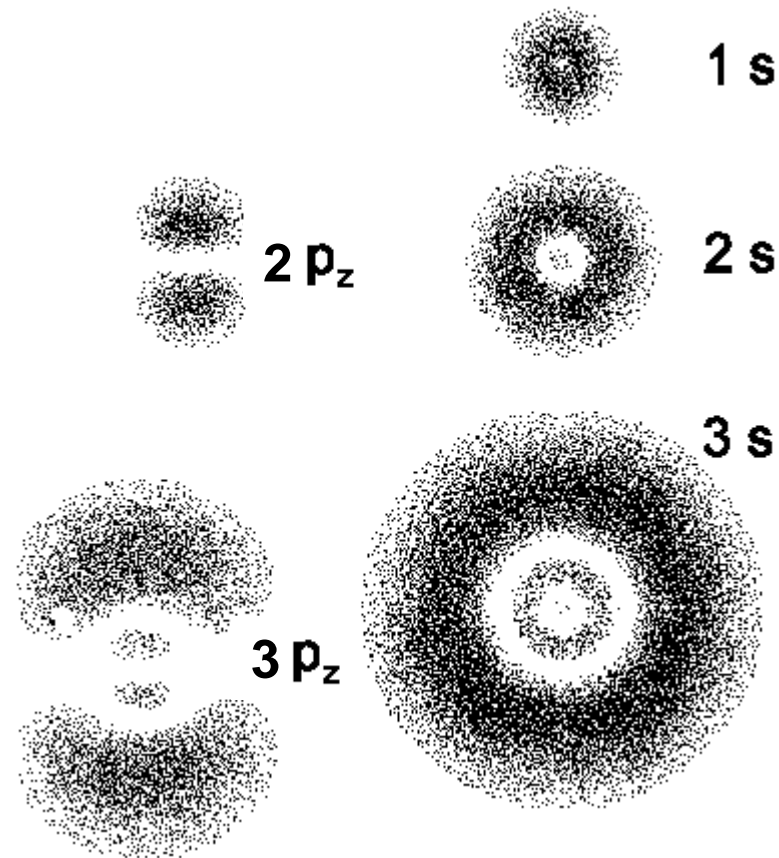
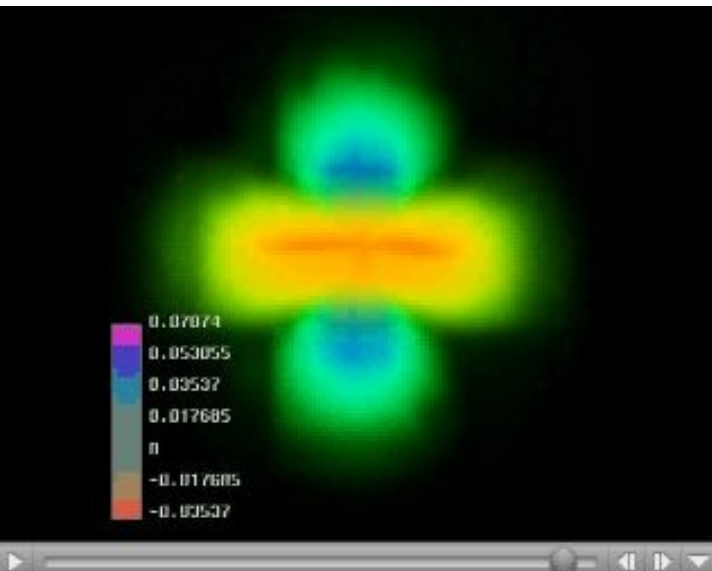
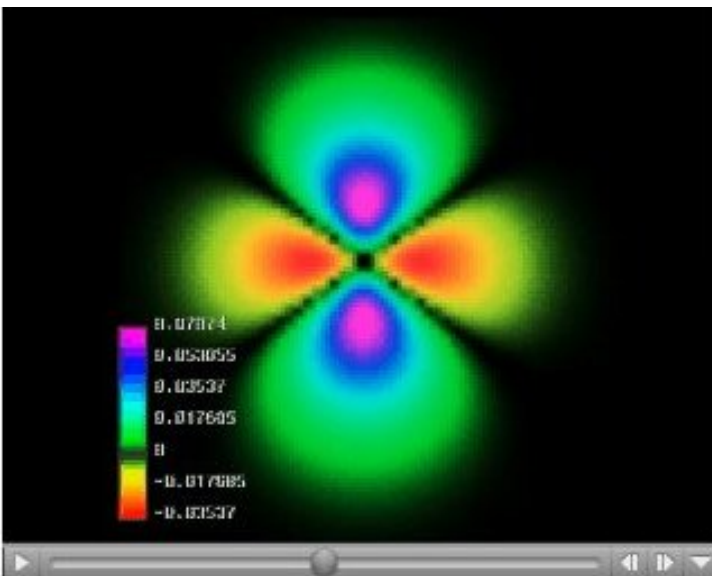
n	l	m	$\Psi_{n/l/m}$	= Radialanteil $R_{n/l}(r)$	* Winkelanteil	$ \Psi ^2 d\tau$
1	0	0	1 s	$\frac{1}{\sqrt{a_0^3}} 2 e^{-\frac{r}{a_0}}$	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}}$	
2	0	0	2 s	$\frac{1}{\sqrt{a_0^3}} \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-\frac{1}{2} \frac{r}{a_0}}$	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}}$	
2	1	0	2 p _z	$\frac{1}{\sqrt{a_0^3}} \frac{1}{2\sqrt{6}} \frac{r}{a_0} e^{-\frac{1}{2} \frac{r}{a_0}}$	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \vartheta$	
2	1		2 p _x	$\frac{1}{\sqrt{a_0^3}} \frac{1}{2\sqrt{6}} \frac{r}{a_0} e^{-\frac{1}{2} \frac{r}{a_0}}$	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \vartheta \cos \varphi$	
2	1	1/-1	2 p _y	$\frac{1}{\sqrt{a_0^3}} \frac{1}{2\sqrt{6}} \frac{r}{a_0} e^{-\frac{1}{2} \frac{r}{a_0}}$	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \vartheta \sin \varphi$	

	n	l	m_l	$\psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \phi)$	Form (nicht maßstäblich)
1s	1	0	0	$\frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{Zr}{a_0}}$	
2s	2	0	0	$\frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right) e^{-\frac{Zr}{2a_0}}$	
2p ₀	2	1	0	$\frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{Zr}{a_0} e^{-\frac{Zr}{2a_0}} \cos\theta$	
2p _{-1/+1}	2	1	± 1	$\frac{1}{8\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{Zr}{a_0} e^{-\frac{Zr}{2a_0}} \sin\theta e^{\pm i\phi}$	
3s	3	0	0	$\frac{1}{81\sqrt{3\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \left(27 - 18\frac{Zr}{a_0} + 2\frac{Z^2r^2}{a_0^2}\right) e^{-\frac{Zr}{3a_0}}$	
3p ₀	3	1	0	$\frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \left(6 - \frac{Zr}{a_0}\right) \frac{Zr}{a_0} e^{-\frac{Zr}{3a_0}} \cos\theta$	
3p _{-1/+1}	3	1	± 1	$\frac{1}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \left(6 - \frac{Zr}{a_0}\right) \frac{Zr}{a_0} e^{-\frac{Zr}{3a_0}} \sin\theta e^{\pm i\phi}$	
3d ₀	3	2	0	$\frac{1}{81\sqrt{6\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{Z^2r^2}{a_0^2} e^{-\frac{Zr}{3a_0}} (3\cos^2\theta - 1)$	
3d _{-1/+1}	3	2	± 1	$\frac{1}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{Z^2r^2}{a_0^2} e^{-\frac{Zr}{3a_0}} \sin\theta \cos\theta e^{\pm i\phi}$	
3d _{-2/+2}	3	2	± 2	$\frac{1}{162\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{Z^2r^2}{a_0^2} e^{-\frac{Zr}{3a_0}} \sin^2\theta e^{\pm 2i\phi}$	

Wellenfunktionen für Wasserstoffatom

3	0	0	3 s	$R_{30} = \frac{1}{\sqrt{a_0^3}} \frac{2}{81\sqrt{3}} \left(27 - 18 \frac{r}{a_0} + 2 \frac{r^2}{a_0^2} \right) e^{-\frac{1r}{3a_0}}$	$S_0^0 = \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$
3	1	0	3 p _z	$R_{31} = \frac{1}{\sqrt{a_0^3}} \frac{4}{81\sqrt{3}} \left(6 \frac{r}{a_0} - \frac{r^2}{a_0^2} \right) e^{-\frac{1r}{3a_0}}$	$S_1^0 = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \vartheta$
3	1	1/-1	3 p _x	$R_{31} = \frac{1}{\sqrt{a_0^3}} \frac{4}{81\sqrt{3}} \left(6 \frac{r}{a_0} - \frac{r^2}{a_0^2} \right) e^{-\frac{1r}{3a_0}}$	$S_1^0 = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \vartheta \cos \varphi$
3	1		3 p _y	$R_{31} = \frac{1}{\sqrt{a_0^3}} \frac{4}{81\sqrt{3}} \left(6 \frac{r}{a_0} - \frac{r^2}{a_0^2} \right) e^{-\frac{1r}{3a_0}}$	$S_1^{-1} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \vartheta \sin \varphi$
3	2	0	3 d _{z²-r²}	$R_{32} = \frac{1}{\sqrt{a_0^3}} \frac{4}{81\sqrt{30}} \frac{r^2}{a_0^2} e^{-\frac{1r}{3a_0}}$	$S_2^0 = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (\cos^2 \vartheta - 1)$
3	2	1/-1	3 d _{xz}	$R_{32} = \frac{1}{\sqrt{a_0^3}} \frac{4}{81\sqrt{30}} \frac{r^2}{a_0^2} e^{-\frac{1r}{3a_0}}$	$S_2^1 = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \cos \vartheta \sin \vartheta \cos \varphi$
3	2		3 d _{yz}	$R_{32} = \frac{1}{\sqrt{a_0^3}} \frac{4}{81\sqrt{30}} \frac{r^2}{a_0^2} e^{-\frac{1r}{3a_0}}$	$S_2^{-1} = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \cos \vartheta \sin \vartheta \sin \varphi$
3	2	2/-2	3 d _{x²-y²}	$R_{32} = \frac{1}{\sqrt{a_0^3}} \frac{4}{81\sqrt{30}} \frac{r^2}{a_0^2} e^{-\frac{1r}{3a_0}}$	$S_2^2 = \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \sin^2 \vartheta \cos 2\varphi$
3	2		3 d _{xy}	$R_{32} = \frac{1}{\sqrt{a_0^3}} \frac{4}{81\sqrt{30}} \frac{r^2}{a_0^2} e^{-\frac{1r}{3a_0}}$	$S_2^{-2} = \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \sin^2 \vartheta \sin 2\varphi$

Darstellungen der Wasserstoffwellenfunktion



The Orbitron: a gallery of atomic orbitals

<http://winter.group.shef.ac.uk/orbitron/>

Paul Adrien Maurice Dirac

* 8. August 1902 in Bristol, England

+ 20. Oktober 1984 in Tallahassee, Florida, USA



Die Dirac-Gleichung:

$$\left(E + c \sum_{j=1}^3 \hat{\alpha}_j p_j + \hat{\beta} m_e c^2 \right) |\psi(\mathbf{x}, t)\rangle = 0$$

oder:

$$\left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} + i\hbar c \hat{\alpha} \nabla + \hat{\beta} m_e c^2 \right) |\psi(\mathbf{x}, t)\rangle = 0$$

mit:

$$\hat{\beta} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

$$\hat{\alpha}_1 = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$\hat{\alpha}_2 = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & i & 0 \\ 0 & -i & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$\hat{\alpha}_3 = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$



Spin-Matrizen

$$\chi_+ = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = |+\rangle$$

$$\chi_- = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = |-\rangle$$

$$S_x = \hbar/2 \{ |+\rangle\langle-| + |-\rangle\langle+| \} = \hbar/2 \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$S_y = i\hbar/2 \{ -|+\rangle\langle-| + |-\rangle\langle+| \} = \hbar/2 \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$$

$$S_z = \hbar/2 \{ |+\rangle\langle+| - |-\rangle\langle-| \} = \hbar/2 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Leicht zu zeigen durch Einsetzen von
 $|+\rangle$, $|-\rangle$, $\langle+| = (1 \ 0)$, $\langle-| = (0 \ 1)$
 z.B. :

$$|+\rangle\langle-| = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$S^2 = S_x^2 + S_y^2 + S_z^2 = \frac{3}{4} \hbar^2 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Eigenwerte Spin

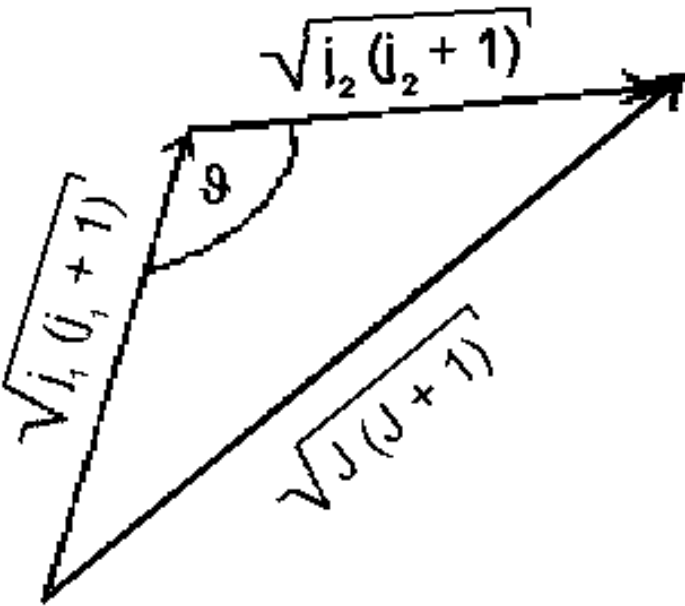
$$S^2 |+\rangle = \frac{3}{4} \hbar^2 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{3}{4} \hbar^2 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{3}{4} \hbar^2 |+\rangle$$

$$S^2 |-\rangle = \frac{3}{4} \hbar^2 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \frac{3}{4} \hbar^2 \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \frac{3}{4} \hbar^2 |-\rangle$$

$$S_z |-\rangle = \frac{1}{2} \hbar \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \hbar \begin{pmatrix} 0 \\ -1 \end{pmatrix} = -\frac{1}{2} \hbar |-\rangle$$

$$S_z |+\rangle = \frac{1}{2} \hbar \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \hbar \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \hbar |+\rangle$$

Addition von Drehimpulsen



$$J_1^2 \psi = j_1(j_1+1) \hbar^2 \psi \quad \text{und} \quad J_2^2 \psi = j_2(j_2+1) \hbar^2 \psi$$

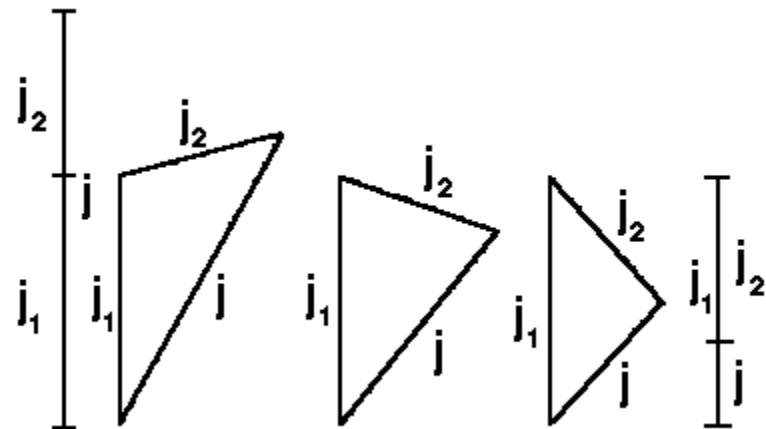
$$J_{1z} \psi = m_1 \hbar \psi \quad \text{und} \quad J_{2z} \psi = m_2 \hbar \psi$$

Für den Gesamtdrehimpuls muss gelten:

$$J^2 \psi = J(J+1) \hbar^2 \psi \quad \text{und} \quad J_z \psi = m_J \hbar \psi$$

$$\text{mit } m_J = -J, -J+1, \dots, J$$

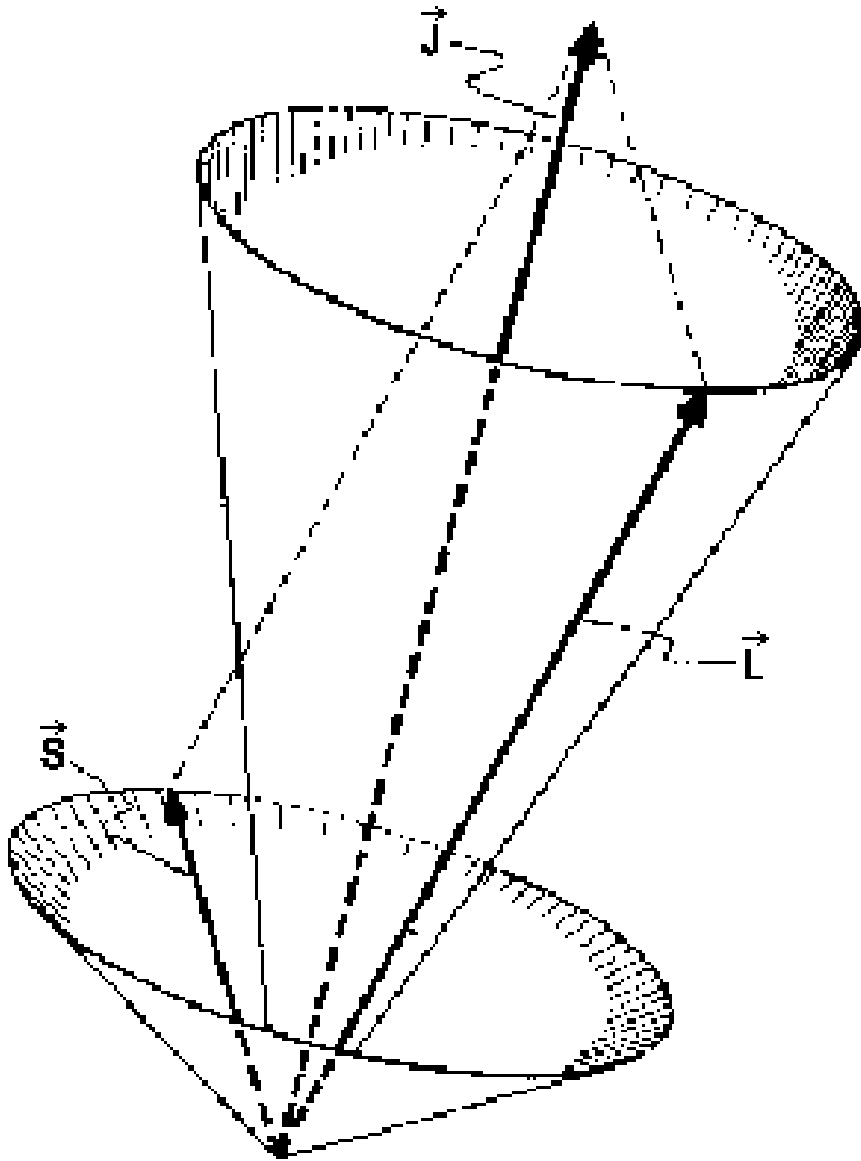
$$J_{\min} = |j_1 - j_2|, \quad J_{\max} = j_1 + j_2$$



Die Quantenzahl für den Gesamtdrehimpuls J variiert in Einerschritten von $|j_1 - j_2|$ rauf bis $j_1 + j_2$:
 $|j_1 - j_2|, |j_1 - j_2| + 1, \dots, j_1 + j_2 - 1, j_1 + j_2$

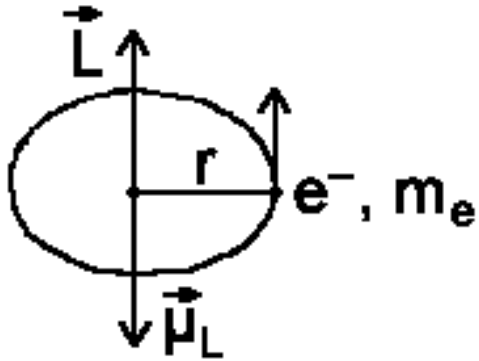
Addition von Drehimpulsen

Die Quantenzahlen für den Bahndrehimpuls werden mit L (oder ℓ bei einem einzelnen Elektron) bezeichnet und der Gesamtspin mit S (bzw. s bei einem einzelnen Elektron)



Die Quantenzahl für den Gesamtdrehimpuls J variiert in Einerschritten von $|L-S|$ rauf bis $L+S$. Für den Fall eines Bahndrehimpulses von $L=2$ und Spin $S=1/2$ kann daher J die Werte $1\frac{1}{2}$ und $2\frac{1}{2}$ annehmen ($2-\frac{1}{2}$ und $2+\frac{1}{2}$).

Zeeman Effekt

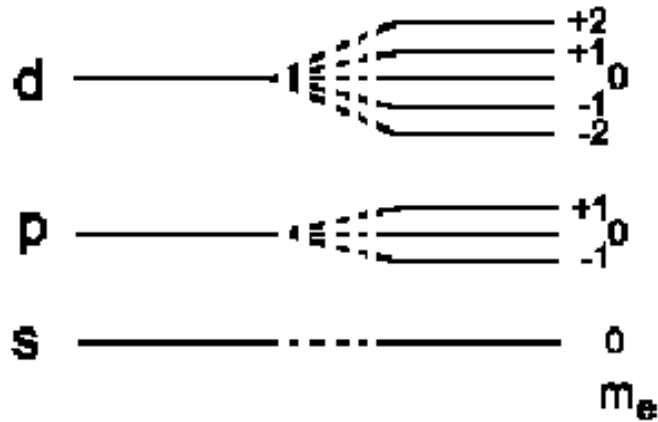


$$\mu_L = - \frac{e}{2m_e} L$$

Eigenwerte μ_{Lz} einer z-Komponente:

$$\mu_{Lz} = -\mu_B \cdot m_\ell \quad \text{mit} \quad \mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$$

$$E_B = -\mu_{Lz} \cdot B = \mu_B \cdot m_\ell \cdot B$$



Spin (Elektron): $E_B = g_S \cdot \mu_B \cdot m_S \cdot B$
 $g_S = 2,00231930438(6)$

Spin (Kern I): $E_B = g_I \cdot \mu_B(I) \cdot m_I \cdot B$

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 9,27 \cdot 10^{-24} \text{ Am}^2 = 9,27 \cdot 10^{-24} \text{ J/T} = 5,79 \cdot 10^{-5} \text{ eV/T} = 0,467 \text{ cm}^{-1}/\text{T} = 1,4 \cdot 10^{10} \text{ Hz/T}$$

(T: Tesla)

Spin-Bahn-Kopplung

Spin „spürt“ das B-Feld, welches durch den Elektronenbahndrehimpuls verursacht wurde. Die Wechselwirkung ist proportional zu $\boldsymbol{\mu}_s \cdot \mathbf{B}$. Da $\boldsymbol{\mu}_s \parallel \mathbf{S}$ und $\mathbf{L} \parallel \mathbf{B}$ ist, ist die Wechselwirkung proportional zu $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$, der Spin-Bahn-Kopplung. Die Energie des Elektrons aufgrund dieser Wechselwirkung ist dann

$$E_{SL} = c_{SL} \cdot \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} / \hbar^2$$

klassisch: $\overset{\rightarrow}{\mathbf{J}} = \overset{\rightarrow}{\mathbf{L}} + \overset{\rightarrow}{\mathbf{S}}$:

$$\mathbf{J}^2 = (\mathbf{L} + \mathbf{S})^2 = \mathbf{L}^2 + \mathbf{S}^2 + 2\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$$

oder:

$$\mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = \frac{1}{2} [\mathbf{J}^2 - \mathbf{L}^2 - \mathbf{S}^2]$$

QM Eigenwerte:

$$\mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = \frac{1}{2} [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)] \hbar^2$$

Energie:

$$E_{SL} = c_{SL} / 2 [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)]$$

Beispiel H-Atom:

$$(J = L \pm S, S = \frac{1}{2})$$

$$E_{SL} (\uparrow \equiv J = L + \frac{1}{2}) = \frac{1}{2} c_{SL} \cdot L$$

$$E_{SL} (\downarrow \equiv J = L - \frac{1}{2}) = -\frac{1}{2} c_{SL} (L + 1)$$

Separation zwischen den beiden Niveaus:

$$\Delta E_{SL} = E_{SL} (\uparrow) - E_{SL} (\downarrow) = \frac{1}{2} c_{SL} (2L + 1)$$

Nomenklatur von Atomzuständen

$$\begin{array}{cc} \text{Multiplizität (Spin } S \geq 0) & \text{Gesamtdrehimpuls} \\ \downarrow & \downarrow \\ 2S + 1 & L_J \end{array}$$

Bahndrehimpuls

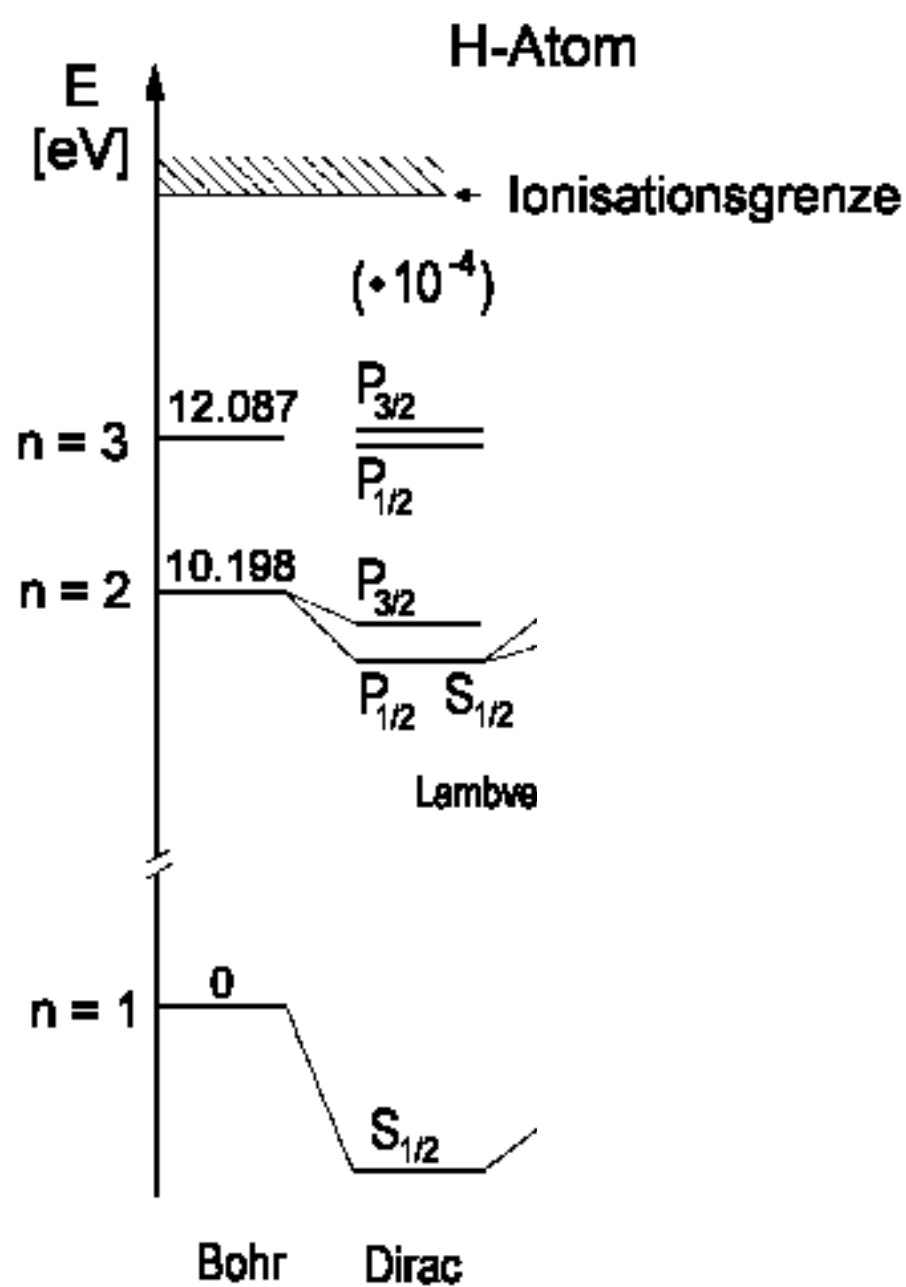
$$L = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$$

als Großbuchstabe: S, P, D, F, G

Beispiel: $^2D_{5/2}$ sprich: Duplett D fünfhalbe

es liegt ein Zustand mit
 $S = 1/2$, $L = 2$ und $J = 5/2$ vor

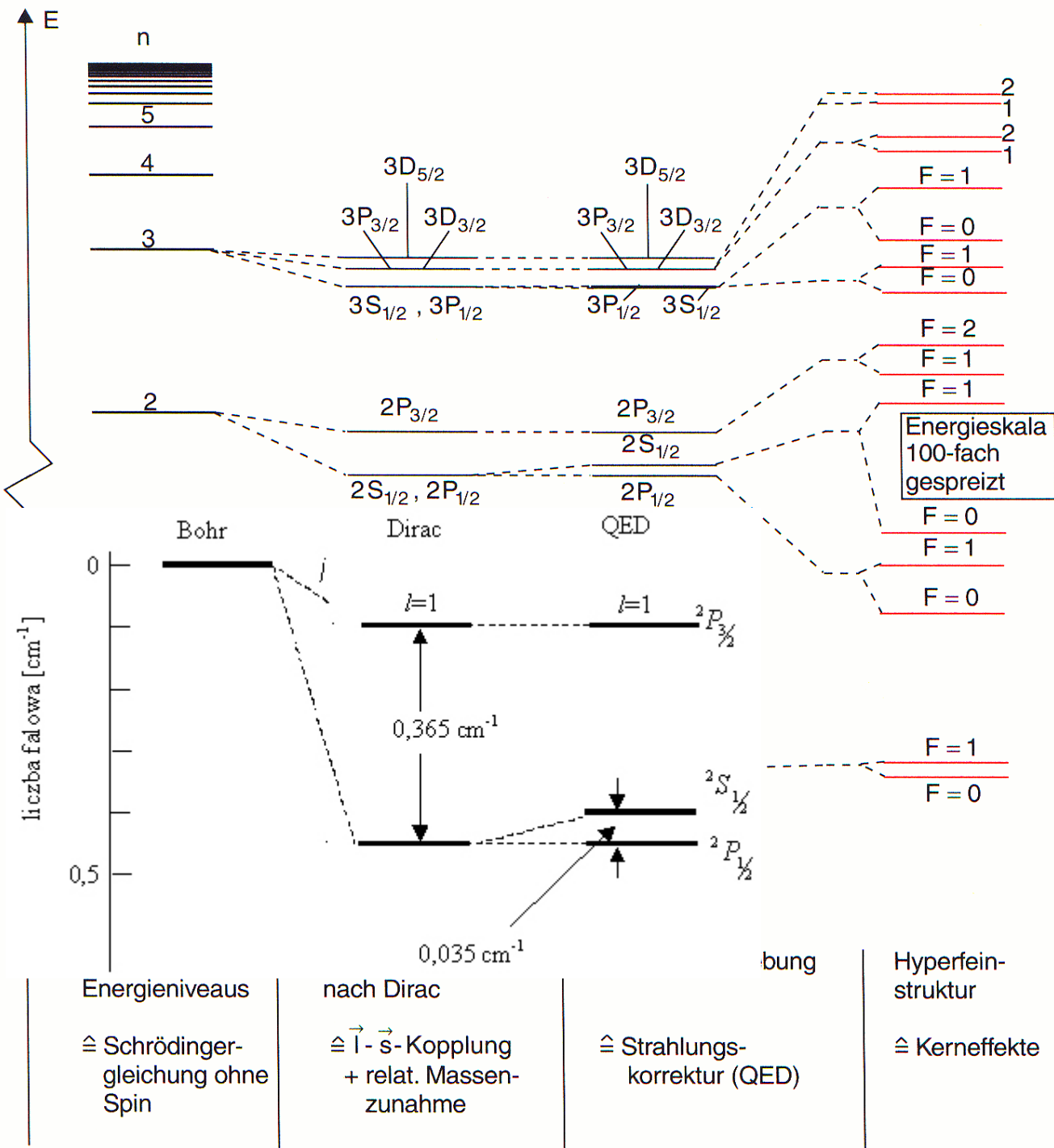
Energieniveaus beim Wasserstoffatom



Dirac: Spin + LS-Kopplung

Lamb: QED,

Quantisierung des E-Feldes;
Fluktuationen des Vakuums



muonic hydrogen

The size of the proton

Nature 466, 213–216 (08 July 2010)

doi:10.1038/nature09250

$$R_{\infty} = 10,973,731.568160(16) \text{ m}^{-1} \text{ (1.5 parts in } 10^{12}\text{)}.$$

DPG Tagung Hannover 2013 – wissenschaftliches Programm

Muonic hydrogen and the proton radius puzzle

— ·Randolf Pohl — Max-Planck-Institut für Quantenoptik, Garching

Our recent measurement of the Lamb shift (2S-2P energy splitting) in muonic hydrogen has revealed a ten times more precise value of the proton charge radius, R_p . This new value differs, however, by 7 standard deviations from the 2010 CODATA value of R_p which is extracted from hydrogen spectroscopy and elastic electron-proton scattering. This so-called "proton radius puzzle" has created many ideas ranging from novel proton structure effects all the way to physics beyond the Standard Model.

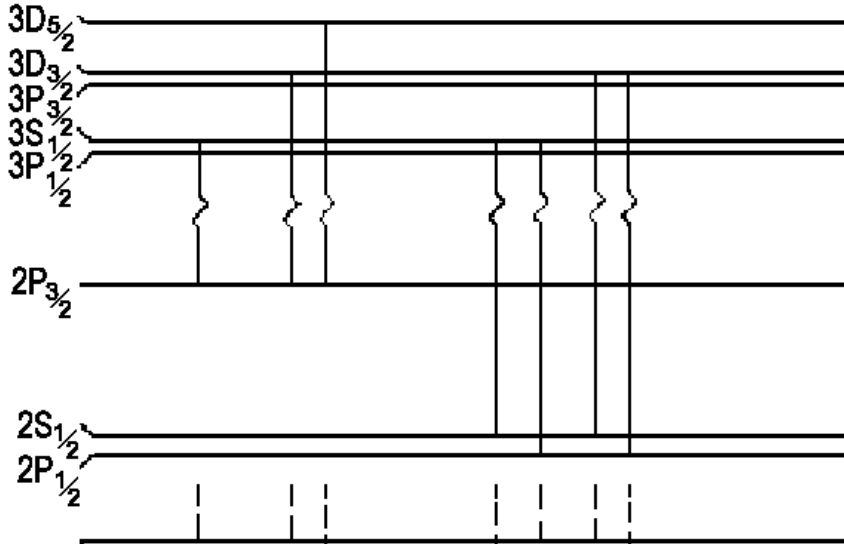
Randolf Pohl,
Aldo Antognini,
François Nez,
Fernando D. Amaro,
François Biraben,
João M. R. Cardoso,
Daniel S. Covita,
Andreas Dax,
Satish Dhawan,
Luis M. P. Fernandes,
Adolf Giesen,
Thomas Graf,
Theodor W. Hänsch,
Paul Indelicato,
Lucile Julien,
Cheng-Yang Kao,
Paul Knowles,
Eric-Olivier Le Bigot,
Yi-Wei Liu,
José A. M. Lopes,
Livia Ludhova,
Cristina M. B. Monteiro,
Françoise Mulhauser,
Tobias Nebel,
Paul Rabinowitz,
Joaquim M. F. dos Santos,
Lukas A. Schaller,
Karsten Schuhmann,
Catherine Schwob,
David Taqqu,
João F. C. A. Veloso
& Franz Kottmann

Lamb shift

Experiment:

W. E. Lamb, R. C. Retherford,
Phys. Rev. **71**, 914 (1947).

Quantisierung des E-Feldes;
durch Nullpunktbewegung (wie harm. Osz.
oszilliert Elektron und $r \rightarrow r + \delta r$)



PHYSICAL REVIEW

VOLUME 72. NUMBER 3

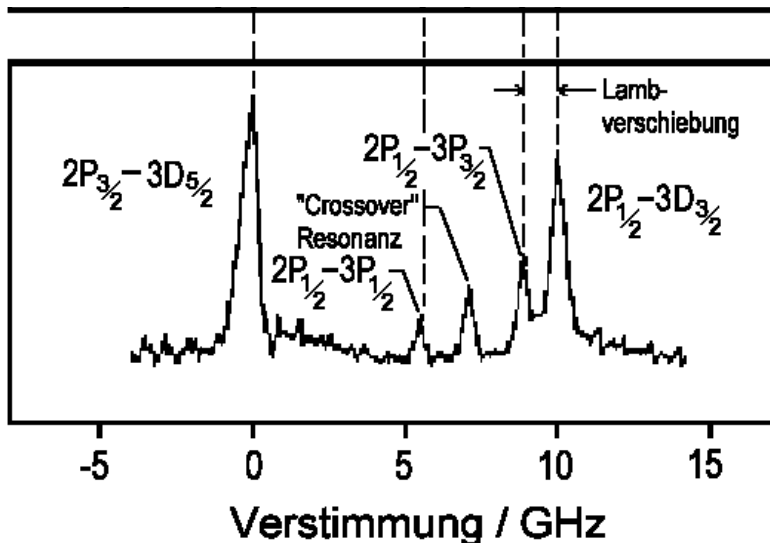
AUGUST 1, 1947

Fine Structure of the Hydrogen Atom by a Microwave Method* **

WILLIS E. LAMB, JR. AND ROBERT C. RETHERFORD

Columbia Radiation Laboratory, Department of Physics, Columbia University, New York, New York

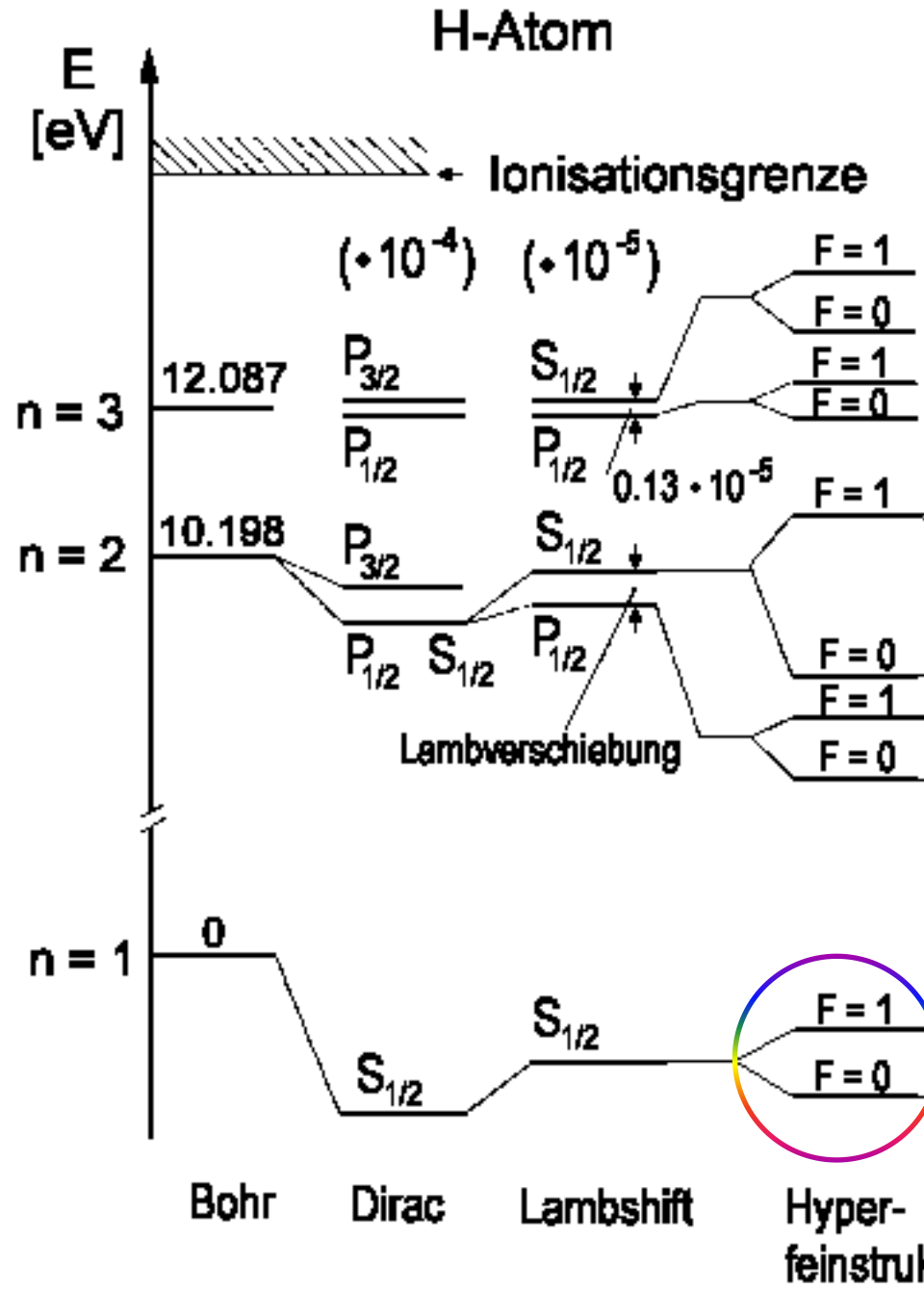
(Received June 18, 1947)



Dopplerfreie Spektroskopie
belegt Aufspaltung von $S_{1/2} - P_{1/2}$

au der Materie

Energieniveaus beim Wasserstoffatom



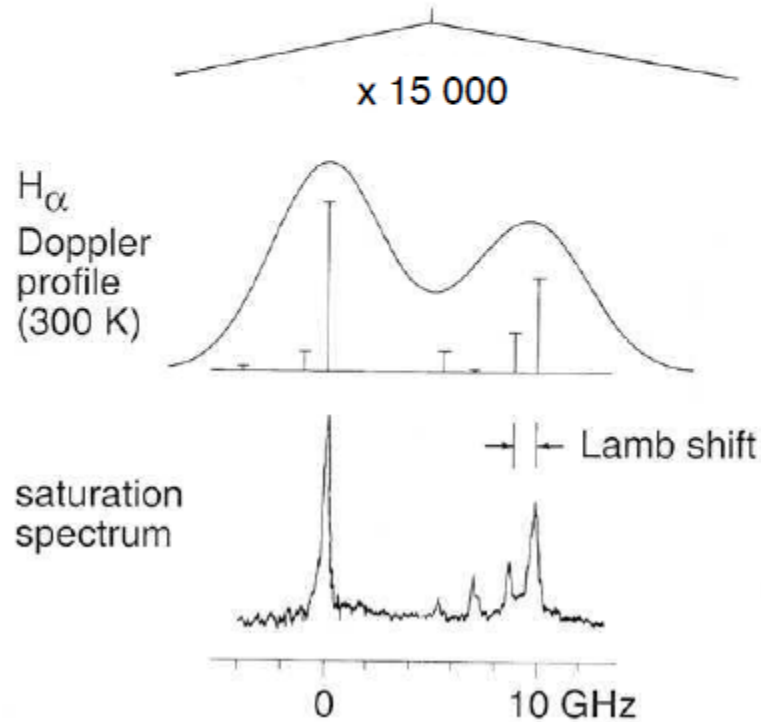
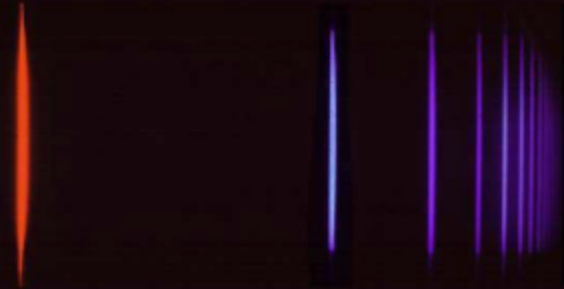
Dirac: Spin + LS-Kopplung

Lamb: QED,

Quantisierung des E-Feldes;
Fluktuationen des Vakuums

Lebensdauer $F=1 \rightarrow F=0$:
10 Millionen Jahre;
1,4204 GHz ($\lambda = 21$ cm).

Hydrogen Balmer Spectrum



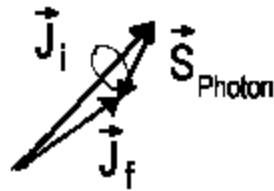
T.W. Hänsch, I.S. Shahin,
and A.L. Schawlow,
Nature **235**, 63 (1972)

Auswahlregeln

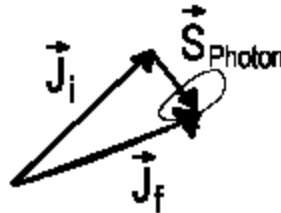
$$\Delta \mathbf{J} = \mathbf{J}_f - \mathbf{J}_i = \mathbf{0}, \pm 1 \quad (\text{Drehimpulserhaltung})$$

$$\Delta \mathbf{S} = \mathbf{0}$$

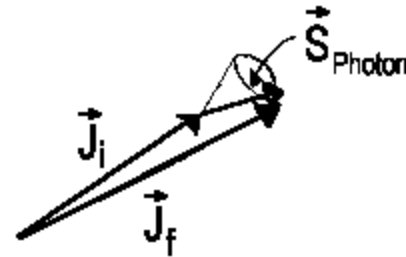
$$\Delta \ell = \pm 1 \quad (\text{bei einem Elektron})$$



Bei Molekülen: $\Delta J = -1$
 $\Delta M = 0, \pm 1$
 P-Zweig



$\Delta J = 0$
 $\Delta M = \pm 1$
 Q-Zweig



$\Delta J = +1$
 $\Delta M = 0, \pm 1$
 R-Zweig

Ende Kapitel 4

Warnung: nun 3 Folien aus „Anorganische Chemie,
Pearson Verlag. Alles was zur PC dort drin steht ist Mist!!!

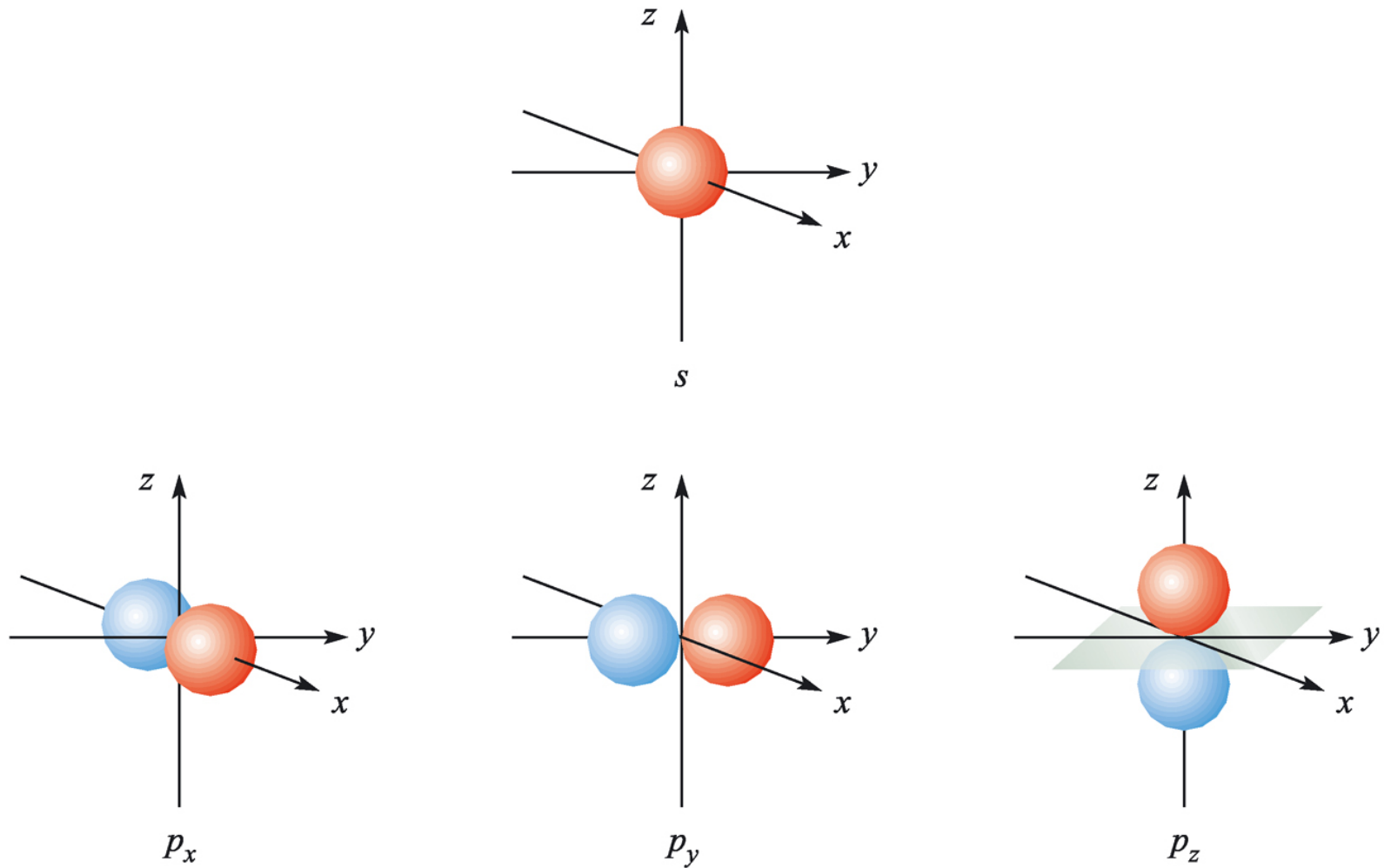


Abbildung 1.9: Grenzflächen des winkelabhängigen Anteils der 1s- und 2p-Atomorbitale des Wasserstoffatoms. Die grau dargestellte Knotenebene des 2p_z-Orbitals liegt in der xy-Ebene.

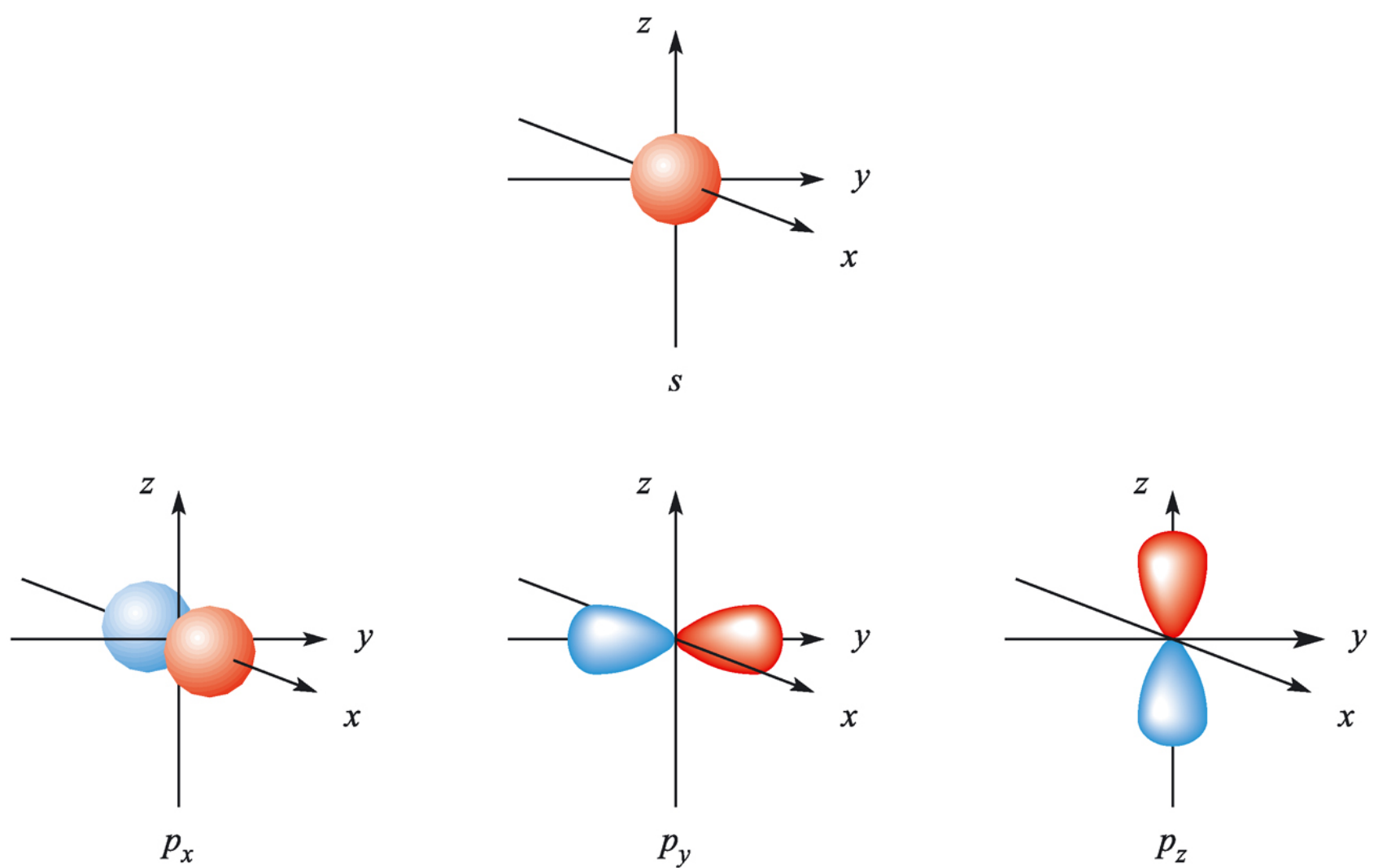


Abbildung 1.10: Darstellung eines s - und drei entarteter p -Orbitale. Die Orbitallappen des p_x -Orbitals sind ebenso wie die der p_y - und p_z -Orbitale verlängert, liegen aber auf einer Achse senkrecht zur Papierebene.

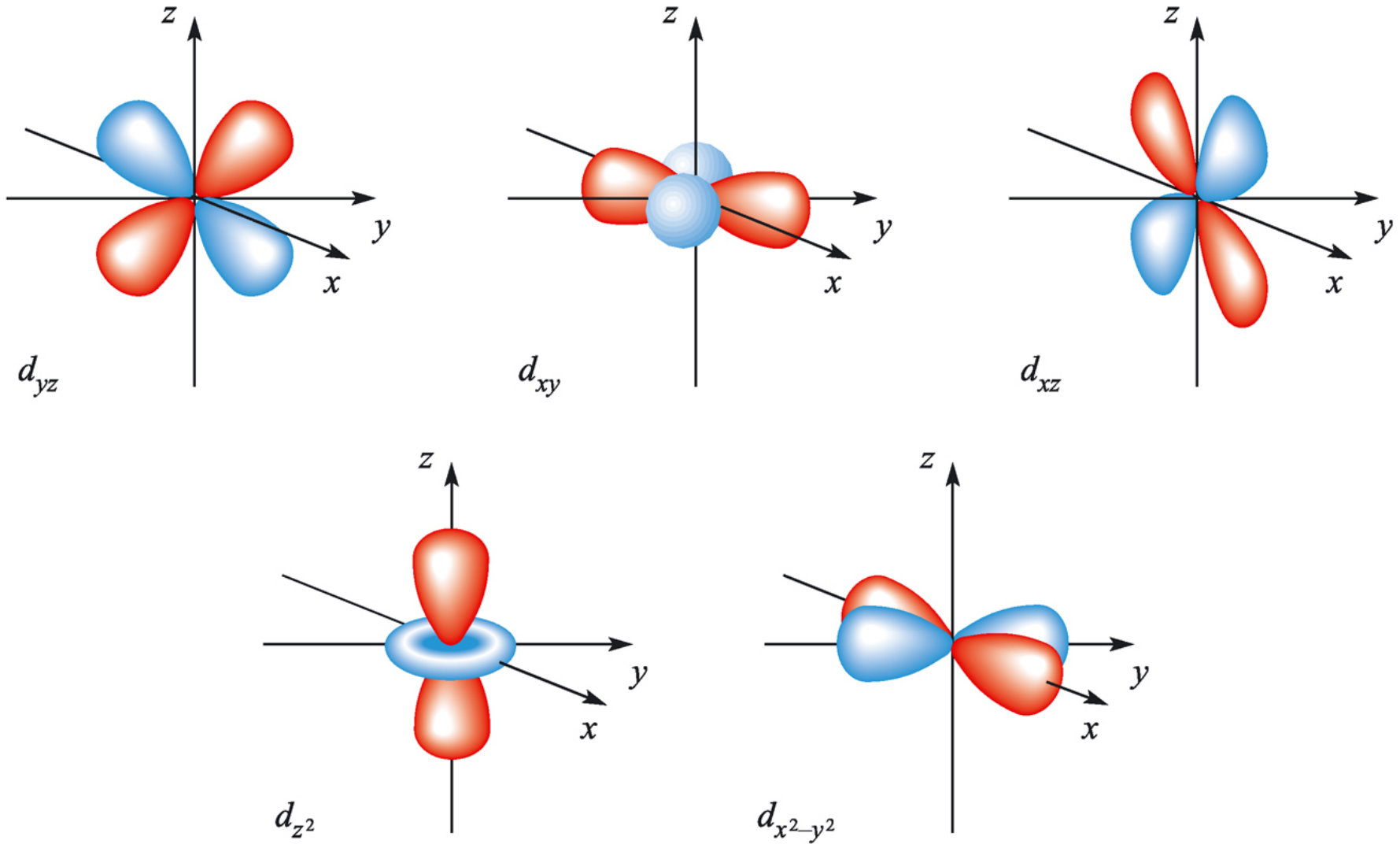


Abbildung 1.11: Darstellung fünf entarteter d -Atomorbitale.