

Atome und Moleküle

Markus Lippitz

31. Oktober 2024

Inhaltsverzeichnis

1	Die Grenzen der klassischen Physik	5
2	Quantisierung	15
3	Wellenfunktionen	31
4	Beispiele aus der (1d) Quantenmechanik	41
5	Quantentheorie des H-Atoms	55
Anhang		61
A	Addition von Drehimpulsen	61



Dieses Werk ist lizenziert unter einer [Creative Commons "Namensnennung – Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International"](#) Lizenz.

Kapitel 5

Quantentheorie des H-Atoms

Markus Lippitz
10. September 2024

By the end of this chapter, you should be able to draw, calculate and align a ray's path through an optical system.

Ich kann die Schrödinger-Gleichung für das Wasserstoff-Atom (ohne Spin und Magnetfeld) aufstellen, ihren Lösungsweg skizzieren und Eigenschaften der Lösung beschreiben.

Ich kann anhand des Stern-Gerlach-Versuchs den Spin des Elektrons erklären.

Overview

s.a. Demtröder 3, Kap. 5

41.1 The Hydrogen Atom: Angular Momentum and Energy 1231

41.2 The Hydrogen Atom: Wave Functions and Probabilities 1234

Relativistische Korrekturen

41.3 The Electron's Spin 1237 Inkl. Stern-Gerlach, Zeeman-Effekt

5.3 Spin-Bahn-Kopplung bei Wasserstoff 3 ***

Hyperfeinstruktur ?? wohl erst später, nur erwähnen

5.6 Addition von Drehimpulsen 6 Wdh 6

5.5 Pauli-Prinzip 5 Wdh 5

5.7 Helium 7 **

1

¹ Simulation 'Models of the Hydrogen Atom'

<https://phet.colorado.edu/en/simulations/stern-gerlach>

Schrödinger-Gleichung in 3 Dimensionen

In der Quantenmechanik ist das Wasserstoffatom nur eine spezielle Form eines Potentialtopfs, nämlich ein dreidimensionaler Topf mit kugelsymmetrischem Potential, das durch das Coulombpotential gegeben ist. Das Potential hängt also nur vom Abstand r zwischen Kern und Elektron ab, nicht von einer Richtung²

$$U(r) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} \quad (5.1)$$

² Ich verwende 'fette' Buchstaben wie \mathbf{r} für Vektoren und 'dünne' Buchstaben wie r für die Länge dieser Vektoren.

weil sowohl Kern als auch Elektron jeweils die Ladung $\pm e$ tragen.



Dieses Werk ist lizenziert unter einer [Creative Commons "Namensnennung – Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International"](#) Lizenz.

Im letzten Kapitel hatte ich die Schrödingergleichung in einer Dimension x geschrieben, hier nur in 3 Dimensionen, ganz analog dazu

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(\mathbf{r}) + [U(\mathbf{r}) - E] \Psi(\mathbf{r}) = 0 \quad (5.2)$$

mit dem Quadrat des Nabla-Operators ∇^2 als Abkürzung für

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (5.3)$$

d.h. die Summe der doppelten (partiellen) Ableitungen in den drei Raumrichtungen. Wie im letzten Kapitel werden wir das nie wirklich selbst ausrechnen, sondern uns nur die Lösung anschauen. Die Rechnung findet man in jedem Buch zur Quantenmechanik.

Quantenzahlen des Wasserstoff-Atoms

In einer Dimension haben wir im letzten Kapitel gesehen, dass die Beschränkung des Teilchens auf einen Raumbereich zur Quantisierung der Energie und damit zur Quantenzahl n führt, mit der wir die möglichen Energiewerte durchnummeriert haben. Nur diese Energien waren möglich, nur diese Wellenfunktionen lösten die Schrödingergleichung. Das gleiche gilt in drei Dimensionen. Schränkt man das Teilchen in drei Raumrichtungen ein, so erhält man drei Quantisierungen. Drei verschiedene Größen können nur bestimmte quantisierte Werte annehmen, wenn die Schrödingergleichung für das kugelsymmetrische Coulombpotential gelöst werden soll. Dies sind

Hauptquantenzahl Die Zahl n , die die Energien durchnummeriert, wird nun Hauptquantenzahl genannt, da weitere Quantenzahlen hinzukommen. Die zugehörigen Eigenenergien sind

$$E_n = -\frac{1}{n^2} \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{2a_B} \right) = -\frac{13.6 \text{ eV}}{n^2} \quad \text{mit } n = 1, 2, 3 \dots \quad (5.4)$$

mit dem Bohr-Radius $a_B = 4\pi\epsilon_0\hbar^2/(me^2) \approx 0.5\text{\AA}$. Das sind die gleichen Energien, die wir auch im Bohrmodell gefunden haben.

Drehimpuls-Quantenzahl Der Bahndrehimpuls L des Elektrons ist in seiner Länge L quantisiert

$$L = \hbar\sqrt{l(l+1)} \quad \text{mit } l = 0, 1, 2, \dots, n-1 \quad (5.5)$$

Diese Zahl l wird (Bahn)Drehimpuls-Quantenzahl genannt.

Magnetische Quantenzahl Die z-Komponente L_z des Bahndrehimpulses L ist ebenfalls quantisiert

$$L_z = m\hbar \quad \text{mit } m = -l, -l+1, \dots, 0, \dots, l-1, l \quad (5.6)$$

Diese Zahl m wird magnetische Quantenzahl genannt. Den Grund für diesen Namen sehen wir unten.

Jeder stationäre Zustand des Wasserstoffatoms ist also durch drei Zahlen (n, l, m) definiert. Jede dieser Zahlen beschreibt eine physikalische

Eigenschaft des Atoms, wobei die Energie im Wasserstoffatom nur von der Hauptquantenzahl n abhängt.

In anderen Atomen und bei einer Erweiterung des Modells aufgrund der Relativitätstheorie (siehe unten) hat dann auch die Drehimpulsquantenzahl l einen Einfluss auf die Energie. Man bezeichnet daher die Zustände der Elektronen in Atomen mit den beiden Zahlen n und l (nicht aber m). Dazu kodiert man die Drehimpuls-Quantenzahl als Buchstaben nach folgendem Schema

$$l = 0, 1, 2, 3 \quad \text{ergibt Buchstaben} \quad s, p, d, f \quad (5.7)$$

Der Zustand $(n, l) = (1, 0)$ wird 1s genannt. Der Zustand $(n, l) = (3, 2)$ heißt 3d. Da die magnetische Quantenzahl m insgesamt $2l + 1$ Werte annehmen kann, ist der Zustand 3d 7-fach entartet, der Grundzustand 1s dagegen nicht.

Abbildung XXX zeigt die möglichen Zustände (ohne m -Entartung). Die Bedingung $n > l$ führt zu dieser dreieckigen Anordnung. Alle Zustände mit gleichem n haben die gleiche Energie. Die Zustände liegen mit zunehmender Hauptquantenzahl n immer näher an der Ionisationsgrenze $E = 0$. Die Abhängigkeit von n ist genau wie beim Bohr-Modell.

Quantisierung des Drehimpulses

Wir müssen noch etwas genauer auf den Drehimpuls eingehen. Wir haben schon beim Bohrmodell gesehen, dass der Bahndrehimpuls quantisiert ist. Damals konnte er nur ganzzahlige Vielfache von \hbar annehmen. Jetzt ist es ähnlich, nur die Werte sind etwas anders, nämlich wie oben.

$$L = \hbar\sqrt{l(l+1)} = 0, \sqrt{2}\hbar, \sqrt{6}\hbar, \sqrt{12}\hbar, \dots \quad (5.8)$$

mit einer ganzen Zahl $l \geq 0$.

Dies ist die *Länge* des Drehimpulsvektors \mathbf{L} . Seine drei kartesischen Komponenten sind L_x , L_y und L_z und natürlich

$$L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2 \quad (5.9)$$

Jede der kartesischen Komponenten muss kleiner als die Länge sein, also

$$L_{x,y,z}^2 \leq L^2 \quad (5.10)$$

Die Besonderheit des Drehimpulses in der Quantenmechanik ist nun, dass eine beliebige Komponente $L_{x,y,z}$ und die Länge L zusammen gleichzeitig ohne Unschärfe gemessen werden können. Über die beiden anderen Komponenten kann man dann aber nichts mehr sagen, außer dass sie zusammen die richtige Gesamtlänge ergeben müssen. Wenn man also L und L_z gemessen hat, kann man nur noch sagen

$$L_x^2 + L_y^2 = L^2 - L_z^2 \quad (5.11)$$

Die Aufteilung zwischen L_x und L_y ist jedoch nicht festgelegt. Man kann sie sich als einen Vektor \mathbf{L} vorstellen, dessen Spitze auf einem Kreis liegt, der durch Gl. xxx beschrieben wird, oder als einen Vektor, der einen Kegel beschreibt. Da L_z ebenfalls quantisiert ist, gibt es $2l + 1$ solcher Kreise bzw. Kegel.

Unabhängig davon, welche der drei kartesischen Komponenten gemessen wird, sind die beiden anderen immer innerhalb der genannten Grenzen unbestimmt. Typischerweise legt man das Koordinatensystem so an, dass die gemessene Komponente L_z ist. In der Quantenmechanik ist es auch unerheblich, ob man diese Komponente tatsächlich misst oder nur messen kann³. Wie wir weiter unten sehen werden, ist der Drehimpuls mit einem magnetischen Moment verbunden, dessen Orientierung im Magnetfeld einen Energiebeitrag liefert. Die Orientierung eines äußeren Magnetfeldes definiert also die Richtung der z-Koordinate. Daher wird die Quantenzahl m von L_z auch als magnetische Quantenzahl bezeichnet.

Eine Konsequenz der Quantisierung von L und L_z ist, dass der Vektor L niemals exakt in z-Richtung orientiert sein kann. Es kann nie $L_z = L$ sein, weil L_z ein ganzzahliges Vielfaches von \hbar ist, L aber diesen $\sqrt{l(l+1)}$ -Term hat, der immer etwas größer als l ist. Nur im Grenzfall sehr großer l (im Korrespondenzprinzip) ist eine reine z-Orientierung möglich.

Weiterhin ist bemerkenswert, dass das Elektron im Grundzustand, d.h. im Zustand 1s, also $n = 1$ und $l = 0$, einen Bahndrehimpuls von Null hat. Ein klassisches Teilchen würde sich in diesem Fall überhaupt nicht auf einer geschlossenen Bahn bewegen. Für das Elektron in der Quantenmechanik ist das aber kein Problem.

Es gibt nicht nur Vektoren, die einem klassischen Drehimpuls entsprechen, sondern auch anderen Größen, die sich sehr ähnlich einem Drehimpuls verhalten, wie beispielsweise der Spin des Elektrons oder des Kerns. Bahndrehimpulse haben immer ganzzahlige Quantenzahlen l, m , Spins können auch halbzahlige sein. Immer ist der Abstand zwischen benachbarten Quantenzahlen aber eins.

³ wie beim Elektron im Doppelspalt

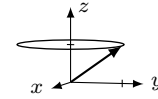


Abbildung 5.1: Skizze eines Drehimpulsvektors mit unbekannter xy-Komponente.

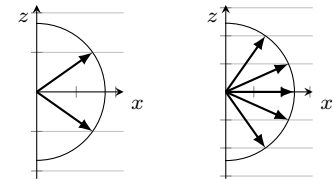


Abbildung 5.2: Mögliche Orientierung von Drehimpuls-artiger Vektoren mit $l = 1/2$ (links) und $l = 2$ (rechts). Der Abstand der Hilfslinien beträgt $1/2\hbar$ bzw. $1\hbar$.

Wellenfunktionen

Die Wellenfunktion Ψ , die die Schrödingergleichung löst, lässt sich am einfachsten in sphärischen Koordinaten schreiben, also statt x, y, z als Funktion von r, θ, ϕ . Die Lösungen besteht aus drei Teilen: die Normierung, der Radialanteil $R(r)$ und der Winkelanteil $Y(\theta, \phi)$, also

$$\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = A_{n,m} R_{n,l}(r) Y_l^m(\theta, \phi) \quad (5.12)$$

Die $R_{n,l}(r)$ sind dabei Laguerre-Polynome und die $Y_l^m(\theta, \phi)$ Kugelflächenfunktionen. Die ersten Wellenfunktionen sind (XXX check, also def of aB)

$$n, l, m \quad A_{n,m} \quad R_{n,l}(r) \quad Y_l^m(\theta, \phi) \quad (5.13)$$

$$1, 0, 0 \quad \frac{1}{\sqrt{\pi a_B^3}} \quad e^{-r/a_B} \quad (5.14)$$

$$2, 0, 0 \quad \frac{1}{4\sqrt{2\pi a_B^3}} \quad \left(2 - \frac{r}{a_B}\right) e^{-r/2a_B} \quad (5.15)$$

$$2, 1, 0 \quad \frac{1}{4\sqrt{2\pi a_B^3}} \quad \frac{r}{a_B} e^{-r/2a_B} \quad \cos \theta \quad (5.16)$$

$$2, 1, \pm 1 \quad \frac{1}{8\sqrt{\pi a_B^3}} \quad \frac{r}{a_B} e^{-r/2a_B} \quad \sin \theta e^{\pm i\phi} \quad (5.17)$$

Darstellung von 3d-Wellenfunktionen

Im letzten Kapitel haben wir die eindimensionale Wellenfunktion $\Psi(x)$ entweder direkt auf der x-Achse aufgetragen oder als Wahrscheinlichkeitsdichte $P(x) = |\Psi(x)|^2$ dargestellt. Im Eindimensionalen ist dies leicht möglich. Im Dreidimensionalen ordnet die Wahrscheinlichkeitsdichte jedem Punkt \mathbf{r} im Raum einen Wert zu. Dies ist schwierig darzustellen. Zum einen ist Papier oder ein Bildschirm immer nur zweidimensional. Zum anderen verdecken 'vordere' Werte die dahinter liegenden, wenn der Wert z.B. als Farbe kodiert ist.

Es gibt verschiedene Möglichkeiten, die jedoch alle ihre Vor- und Nachteile haben (Die Abbildungen XXX zeigen Beispiele):

Punktwolke Man kann die Detektion des Elektrons an verschiedenen Orten simulieren und in eine Punktwolke eintragen. Je näher die Punkte beieinander liegen, desto höher ist die Wahrscheinlichkeitsdichte. Die Gesamtzahl der Punkte muss klein gehalten werden, damit die Wolke noch einigermaßen durchsichtig ist. Am Computer kann man die Wolke drehen, um einen dreidimensionalen Eindruck zu erhalten.

Iso-Flächen Man kann Flächen $P(\mathbf{r}) = |\Psi(\mathbf{r})|^2 = \text{const.}$ zeichnen, ähnlich den Isobaren im Wetterbericht. Wenn die Konstante gut gewählt ist, erhält man eine Vorstellung von der Wellenfunktion. Diese kann dreidimensional dargestellt oder mit einer Ebene geschnitten werden.

Schnitte Man kann $P(x, y)$ farbkodiert auf einer Ebene darstellen. Die Ebene enthält fast immer den Atomkern. Manchmal ist es hilfreich, eine zweite Ebene senkrecht dazu darzustellen.

Radiananteil Anstatt zu fragen, wie groß die Wahrscheinlichkeit ist, das Elektron am Ort \mathbf{r} zu finden, kann man fragen, wie groß die Wahrscheinlichkeit ist, es im Abstand r vom Kern zu finden. Dies ist die *radiale Wahrscheinlichkeitsdichte* $P_r(r)$.

$$P_r(r) = \int \int P(r, \theta, \phi) d\theta d\phi = 4\pi r^2 |R_{n,l}(r)|^2 \quad (5.18)$$

Der Term $4\pi r^2$ berücksichtigt, dass mit zunehmendem Radius r die Anzahl der Möglichkeiten und also das Volumen der Kugelschale zunimmt.

Die verschiedenen Darstellungen scheinen sich zu widersprechen. Alle s-Wellenfunktionen (also $l = 0$) haben ein Maximum bei $P(r = 0)$, aber eine Nullstelle bei $P_r(r = 0)$. Der wahrscheinlichste Ort für ein Elektron ist daher der Kern. Gleichzeitig ist der wahrscheinlichste Abstand vom Kern weit von Null entfernt. Dies sind jedoch zwei verschiedene Fragen. Für kleine Abstände reduziert die r^2 -Abhängigkeit in P_r die Wahrscheinlichkeit drastisch. Für große Abstände gibt es viel mehr Möglichkeiten auf der Kugeloberfläche. Jede dieser Möglichkeiten ist für sich jedoch unwahrscheinlicher als der Ort auf dem Kern.

Betrachtet man die radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeit $P_r(r)$, so stellt man fest, dass die Wellenfunktionen mit dem größten l bei gegebenen n , also 1s, 2p, 3d usw., ihre Maxima bei den von Bohr erwarteten Radien, also $1a_B$, $4a_B$ und $9a_B$ haben. Die anderen Wellenfunktionen liegen mit einer gewissen

Wahrscheinlichkeit weiter außen. Dies ist eine weitere Konsequenz des Korrespondenzprinzips. Für große Quantenzahlen l werden die Elektronen immer klassischer, die Bahnen immer kreisförmiger, immer näher am Bohrschen Modell. Bei kleinen Bahndrehimpulsen ist die Bahn nicht mehr so kreisförmig, bis hin zur s-Wellenfunktion ohne Bahndrehimpuls.

Die Schrödingergleichung gibt also die von Bohr postulierten Bahnen wieder, aber nur als Maximum der Wahrscheinlichkeit, den Bahnradius zu messen. Mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit sind auch andere Bahnradialen möglich. Noch einmal: In der Quantenmechanik bewegt sich das Elektron nicht auf einer geschlossenen Bahn. Allerdings entspricht die Wahrscheinlichkeitsdichte, das Elektron in einem bestimmten Abstand vom Kern zu finden, dem klassischen Bahnmodell.

Zusammenfassung

Schreiben Sie hier ihre persönliche Zusammenfassung des Kapitels auf. Konzentrieren Sie sich auf die wichtigsten Aspekte.

Anhang

