

TEIL 6

Nachdenken/Nachlesen: Gibt es außer Wasserstoff andere 'einfache Atome' (solche, die effektiv aus Kern und einem Elektron bestehen) ?

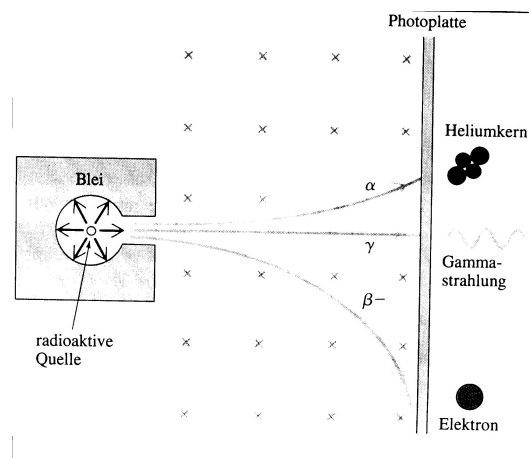
7. Das Wasserstoffatom

Das einfachste Atom ist das neutrale H-Atom. Dessen chemische Eigenschaften und die Wechselwirkung mit Licht sind durch die Hülle bestimmt, die aus einem Elektron besteht. Dass das Atom Elektronen enthält, weiß man aus der Messung von q/m von Kathodenstrahlen. Im folgenden wollen wir rekapitulieren, wie man herausgefunden hat, dass der Kern klein und massiv ist.

7.1. Die Struktur der Atome

Manche Atomkerne sind stabil, andere zerfallen nach einem Exponentialgesetz.

Es gibt im wesentlichen drei Arten von **Radioaktivität** die man leicht anhand der Ladung der Zerfallsprodukte und aufgrund des Durchdringungsvermögens unterscheiden kann:



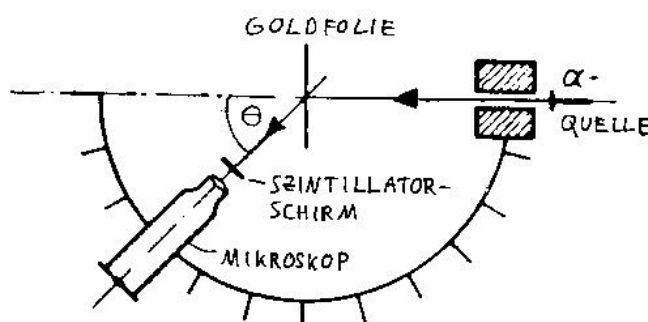
- **α-Zerfall** (starke WW)
 $(Z,N) \rightarrow (Z-2,N-2) + {}^4\text{He}$
- **β-Zerfall** (schwache WW)
 $(Z,N) \rightarrow (Z+1,N-1) + e^- + \bar{\nu}_e$
- **γ-Zerfall** (elektromagnetische WW)
 $(Z,N)^* \rightarrow (Z,N) + \gamma$

Die **Lebensdauern** variieren zwischen 10^{-15} s und 10^{22} s. Die kinetischen **Energien** der Strahlungsteilchen variieren zwischen 10 keV und 10 MeV. Meist sind sie von der Größenordnung MeV, also viel größer als die von Photonen oder Elektronen aus der Atomhülle. Deshalb muss es sich bei radioaktiven Zerfällen um Vorgänge im Kern handeln¹.

Der α -Zerfall ist uns schon im Zusammenhang mit dem Tunneleffekt begegnet. Im folgenden wird gezeigt, wie man die Heliumkerne als Sonden benutzt hat, um das Atom zu untersuchen.

Die entscheidenden Messungen wurden um 1911 von Hans Geiger und Ernest Marsden durchgeführt. Ernest Rutherford schlug die noch heute gültige Interpretation der Resultate vor.

Experiment: α -Teilchen (Spin 0) aus radioaktivem Radium werden an Gold-Atomen (in dünner Folie, 10000 Atomlagen) gestreut und als Blitze auf einem Szintillatorschirm nachgewiesen: Die kinetische



Energie E_α der Helium-Kerne beträgt maximal 6 MeV entsprechend einem Impuls von 200 MeV.

Man kann hier nicht die Trajektorie des α -Teilchens wie in der klassischen Mechanik verfolgen, sondern nur berechnen, mit welcher Wahrscheinlichkeit es sich einem Atom auf eine bestimmte Distanz nähert. In diesem Experiment misst man die Wahrscheinlichkeit für die Ablenkung um den Winkel θ , indem man sehr viele α -Teilchen nacheinander auf die Goldfolie lenkt und die entsprechende Häufigkeitsverteilung aufnimmt.

Um diese Wahrscheinlichkeit zu quantifizieren, definiert man den **Wirkungsquerschnitt**. Geometrisches Modell einer Streuung: Eine WW der mit Geschwindigkeit v einfallenden Teilchen findet genau dann statt, wenn ein Streuzentrum der Fläche a getroffen wird. Man nennt a den Wirkungsquerschnitt σ . Der Strahl einfallender Teilchen soll homogen über die Target-Fläche A verteilt sein. Die Streuwahrscheinlichkeit für ein einfallendes Teilchen ist also

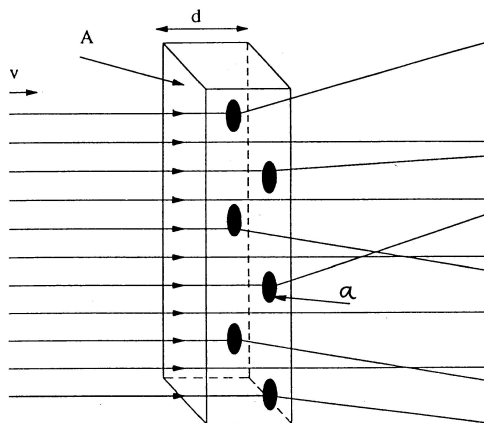
$$p = \frac{N_{Target} \sigma}{A} \quad (1)$$

wobei N_{Target} die Zahl der Streuzentren in der Fläche A bezeichnet². Der Begriff des Wirkungsquerschnitts pro Targetteilchen läßt sich leicht auf beliebige Streuungen verallgemeinern zu

$$\sigma = \frac{p \cdot A}{N_{Target}} \quad (2)$$

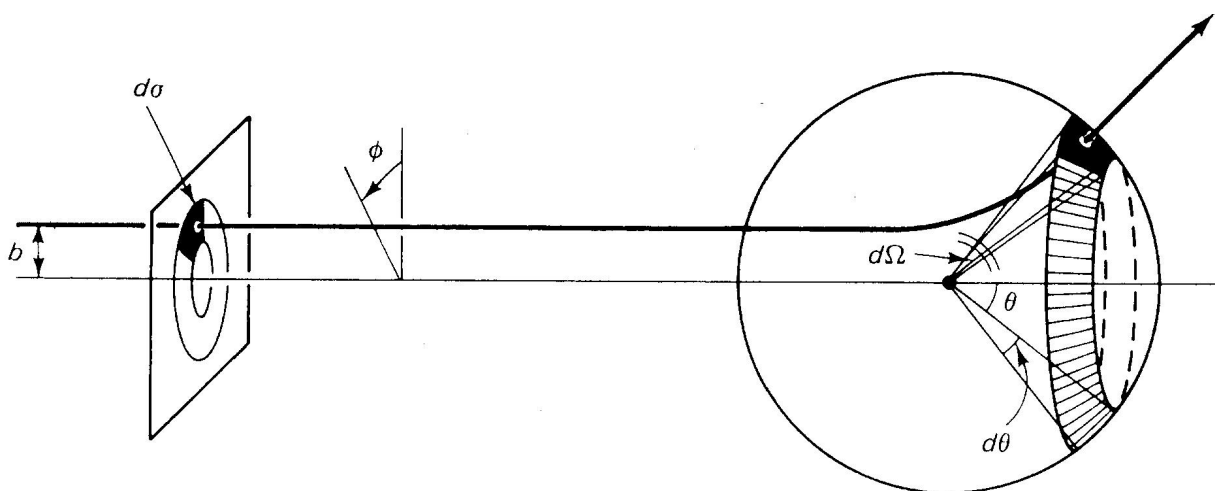
¹Unschärferelation stellt Zusammenhang zwischen Objektgröße und charakteristischer Energie her!

²Wir nehmen an, daß das Target 'dünn' ist, d.h. praktisch keine Überlappungen der Streuzentren auftreten, woraus $p \ll 1$ folgt.



ohne Bezug auf ein geometrisches Modell. σ ist also so etwas wie eine ‘effektive Querschnittsfläche’. Häufig benutzt man den differentiellen Wirkungsquerschnitt, z.B.

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{dp}{d\Omega} \cdot \frac{A}{N_{Target}} \quad \frac{d\sigma}{d \cos \theta} = \frac{dp}{d \cos \theta} \cdot \frac{A}{N_{Target}} \quad (3)$$



Häufig verwendete Einheit des Wirkungsquerschnitts ist das Barn³:

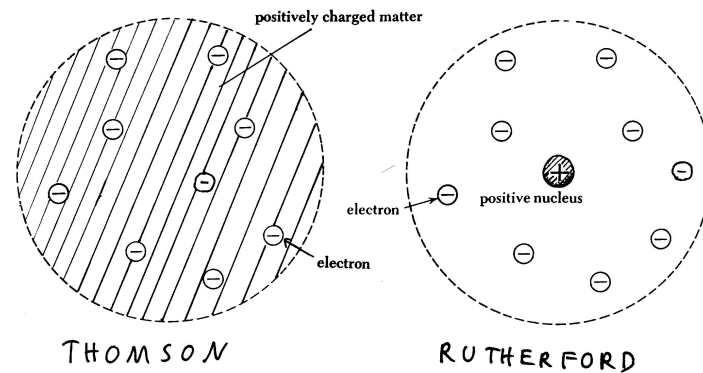
$$[\sigma] = b = 10^{-28} \text{ m}^2 \quad (4)$$

Dies ist etwa die Querschnittsfläche eines Kerns.

Um die Messungen zu interpretieren, muss man sie mit Modellrechnungen vergleichen, wir betrachten zwei:

Im Thomsonschen Atommodell (nach Joseph J. Thomson) sind positive und negative Ladungen über das Atom der Größe 10^{-10} m verteilt: Ein leichtes Elektron kann die schweren α -Teilchen aus kine-

³barn=Scheune wurde im 2. Weltkrieg in den USA als Deckname eingeführt



matischen Gründen nur um einen Winkel

$$\theta < \frac{m_e}{m_\alpha} \approx \frac{1}{8000} \ll 1^\circ \quad (5)$$

ablenken und die $\alpha - e$ -Streuung kann daher vernachlässigt werden. Der Streuprozess setzt sich aus vielen kleinen Einzelstreuungen an den Goldkernen zusammen, es gilt daher für die Streuwahrscheinlichkeit (Gaußverteilung):

$$\frac{d\sigma}{d \cos \theta} \sim \exp(-\theta^2/\bar{\theta}^2) \quad (6)$$

Den mittlerem Streuwinkel kann man abschätzen zu $\bar{\theta} \approx 1^\circ$ für die Goldfolie von 10,000 Lagen. Dazu nimmt man an, dass die Streuung an homogen positiv geladenen Kugeln erfolgt; die Abschwächung durch die Elektronladungen ist vernachlässigt (konservative Abschätzung!). Große Streuwinkel sind extrem selten, solche über 90° kommen praktisch nicht vor.

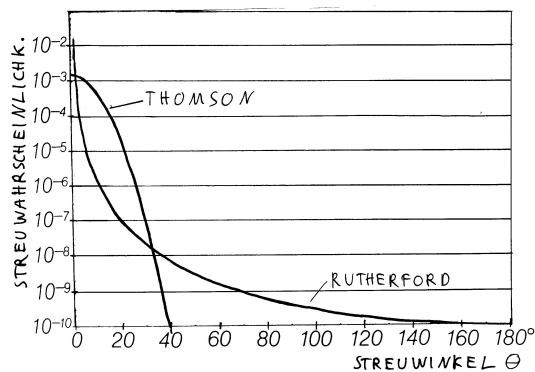
Im [Rutherford'schen Atommodell](#) dagegen ist der Kern der Ladung $+Z$ punktförmig und von Z Hüllenelektronen umgeben. Die Streuwahrscheinlichkeit der α -Teilchen an einem schweren Goldkern ($A=197$) ist durch die [Rutherford'sche Streuformel](#) gegeben (Coulomb-WW). Hier stimmen klassische und quantenmechanische Rechnung überein:

$$\frac{d\sigma}{d \cos \theta} = \frac{\pi}{8} \cdot \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \cdot Z_\alpha^2 Z_{Au}^2 \cdot \frac{1}{E_\alpha^2} \cdot \frac{1}{\sin^4 \theta/2} \quad (7)$$

Hier gibt es keine kinematische Einschränkung für θ . Da das α -Teilchen sehr viel leichter als ein Goldkern ist, wird auf letzteren nur sehr wenig kinetische Energie übertragen, das α -Teilchen ändert nur seine Richtung. Eine Ablenkung erfolgt aufgrund der elektrischen Coulomb-Kraft. Damit kann sich das Teilchen im günstigsten Fall dem Zentrum des Goldatoms ($Z=79$) bis auf 40 fm nähern (Coulombabstoßung). [Da die Kernkräfte eine Reichweite von nur etwa 1 fm besitzen und der Goldkern einen Durchmesser von nur etwa 15 fm besitzt, spielen sie hier keine Rolle.] Man beachte, dass in diesem Modell eine nennenswerte Ablenkung nur auftritt, wenn sich das α -Teilchen einem Kern stark nähert. Das bedeutet, dass fast immer ein einzelnes Goldatom für den Streuwinkel verantwortlich ist!

Einen Vergleich der Streuwahrscheinlichkeiten beider Modelle für das Geiger-Marsden-Experiment zeigt die Abbildung.

Beobachtete Winkelverteilung: wie Rutherford-Modell: Auch sehr große Winkel treten auf, bis hin zur Rückwärtsstreuung, in Einklang mit dem Rutherford-Modell! Aus den damaligen Experimenten



konnte auch eine obere Grenze für die Kerngröße angegeben werden (von wenigen 10 fm). Das sind 4 - 5 Größenordnungen unterhalb der Atomgröße!

Experimente dieser Art 'sehen' nur die Kernladung Z , können also nichts über Neutronen im Kern aussagen!

Ergebnis: Atom = kleiner schwerer Kern + Elektronenhülle.

7.2. Das Bohrsche Atommodell

Historisch spielt das [Bohrsche Atommodell](#) von 1913 eine wichtige Rolle. Es versuchte, die experimentell beobachteten Spektren und die Stabilität der Atome zu verstehen. Niels Bohr (Nobelpreis 1922) war inspiriert durch das Planetenmodell und durch quantentheoretische Ansätze, die zu einem brauchbaren Modell führten, das aber auch Probleme hat, s.u. Der größte Triumph von Bohrs Theorie war die Berechnung der Rydberg-Konstanten.

Der Kern wird als punktförmig und als sehr viel schwerer als das Elektron mit Masse m_e angesehen. Letzteres verhält sich nichtrelativistisch (siehe dazu Bemerkung weiter unten). Nur die Coulombwechselwirkung tritt auf, auch der (Elektronen)spin wird nicht berücksichtigt (noch nicht bekannt!). Die Kernladung ist $Z e$.

Klassisch ergeben sich aus Gleichsetzung von Coulombkraft und Zentripetalkraft Kreisbahnen mit beliebigem Radius r

$$\frac{m_e v^2}{r} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z}{r^2} \quad (8)$$

Also:

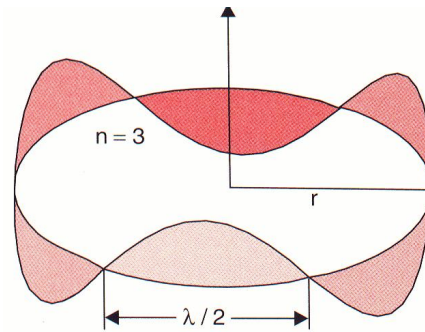
$$r = \frac{Z e^2}{4\pi\epsilon_0 m_e v^2} \quad (9)$$

Entscheidend ist jetzt die *zusätzliche* - von Bohr geforderte - Einschränkung

$$\boxed{2\pi r = n \lambda \quad n = 1, 2, \dots} \quad (10)$$

mit der de-Broglie-Wellenlänge des Elektrons

$$\lambda = \frac{h}{m_e v} \quad (11)$$



Idee: Stationärer Zustand = stehende Welle!

Folgerung: Radien, Energien etc. sind gequantelt:

$$r_n = \frac{h^2 \epsilon_0}{\pi m_e Z e^2} \cdot n^2 \quad n = 1, 2, \dots \quad (12)$$

$$E_n = E_n^{kin} + E_n^{pot} = -\frac{m_e Z^2 e^4}{8 \epsilon_0^2 h^2} \cdot \frac{1}{n^2} \quad n = 1, 2, \dots \quad (13)$$

Borsches Postulat: Strahlung kann nur emittiert (und absorbiert) werden, wenn das Elektron zwischen zwei Energiezuständen 'springt'. Die Photonenergie ist gleich der Energiedifferenz:

$$E_\gamma = h \nu = |E_m - E_n| \quad (14)$$

Insbesondere ist der Grundzustand mit $n = 1$ stabil. Die zugehörige Energie ist die Ionisierungsenergie von Wasserstoff

$$E_I \equiv -E_1 = \frac{m_e e^4}{8 \epsilon_0^2 h^2} = 13.6 \text{ eV} \quad (Z = 1) \quad (15)$$

wie sie vom Experiment bestätigt wird. Der zugehörige Bohrsche Radius ist

$$a_0 \equiv r_1 = \frac{h^2 \epsilon_0}{\pi m_e e^2} = 0.529 \text{ \AA} \quad (16)$$

Erfolge:

- Stabilität 'erklärt'.

- Balmer-Formel verstanden:

$$\frac{1}{\lambda} = Ry \cdot \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad m = n + 1, n + 2, \dots \quad (17)$$

- Rydberg-Konstante berechnet:

$$Ry = \frac{m_e e^4}{8 \epsilon_0^2 h^3 c} = 1.10 \cdot 10^7 / \text{m} \quad (18)$$

- Abschätzungen der Atomgröße stimmen mit a_0 überein.

Die Quantisierungsbedingung kann alternativ auch über den Drehimpuls formuliert werden:

$$\boxed{m r v \equiv L = n \hbar} \quad (19)$$

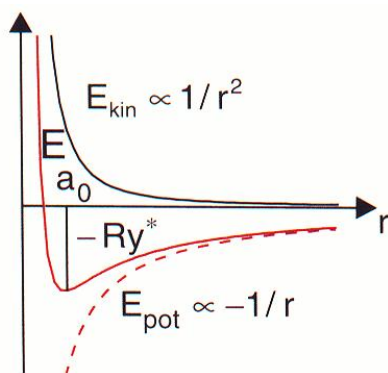
Problem:

Der minimale Drehimpuls ist im Bohrschen Modell \hbar . Die korrekte quantenmechanische Beschreibung aber führt auf $L = 0$ im Grundzustand, siehe Kapitel 7.4.

Man kann die Stabilität der Atome auch aus der Heisenbergschen Unschärferelation herleiten, siehe Kapitel 4.4. Diese verlangt nämlich, dass wegen der Ortsbegrenzung auf $\sim r$ eine Impulsunschärfe und damit verbunden kinetische Energie vorhanden sein muss:

$$E_{kin} \sim v^2 \sim \frac{1}{r^2} \quad (20)$$

Es gibt also ein Minimum⁴ in der Gesamtenergie, bei $r \sim a_0$.



Die Lebensdauer angeregter Zustände kann man klassisch abschätzen! → Übung.

PS:

Mit Hilfe der dimensionslosen [Feinstrukturkonstanten](#)

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 \hbar c} \approx 0.0073 \approx \frac{1}{137} \quad , \quad (21)$$

die die Stärke der elektromagnetischen Wechselwirkung beschreibt, kann man die Bohrschen Formeln einfacher schreiben:

$$E_I = \frac{1}{2} \alpha^2 m_e c^2 \quad a_0 = \frac{1}{\alpha} \frac{\hbar c}{m_e c^2} = \frac{1}{\alpha} \frac{197 \text{ fm MeV}}{511 \text{ keV}} = \frac{1}{\alpha} \frac{\lambda_C}{2\pi} \quad (22)$$

Hier haben wir $Z = 1$ gesetzt; will man den allgemeineren Fall mit $Z \geq 1$ betrachten, muss man ersetzen $e^2 \rightarrow Z e^2$ bzw. $\alpha \rightarrow Z \alpha$.

⁴ $Ry^* = Ry \cdot \hbar c = 13.6 \text{ eV}$

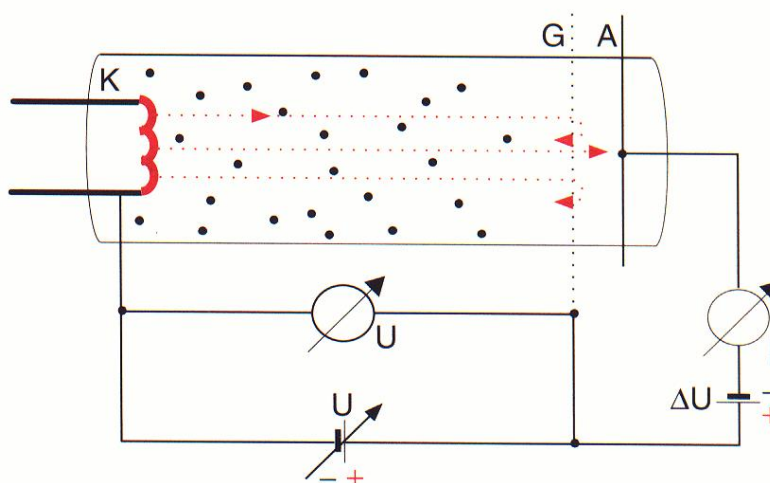
Man sieht hier besser, was Energie und Radius bestimmt: Die elektromagnetische Wechselwirkung und die Elektronenmasse - nicht aber die Kernmasse. Auch die Geschwindigkeit des Elektrons im Grundzustand kann man einfach ausdrücken:

$$\frac{v}{c} = \frac{\hbar}{m_e a_0} = \alpha \quad . \quad (23)$$

Die Bohrsche Näherung, dass die Elektronen nichtrelativistisch sind, ist also akzeptabel. Mehr zu α später.

7.3. Der Franck-Hertz-Versuch

Die sich in den Linienspektren manifestierende Energiequantelung kann man auch bei Stoßprozessen zwischen Elektronen und Gasatomen nachweisen: Das ist der 1913 zum erstenmal durchgeführte



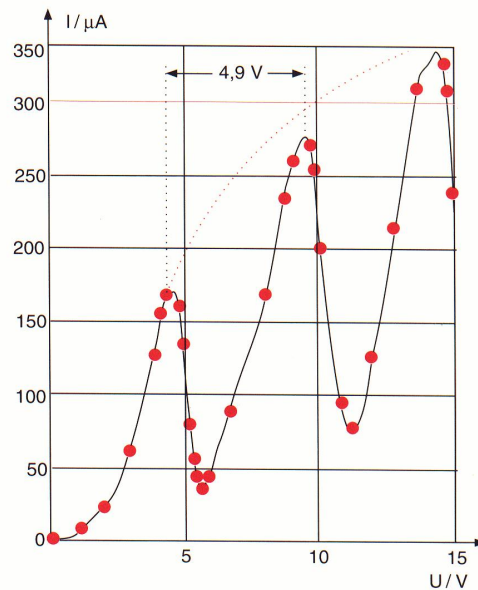
Franck-Hertz-Versuch . Er ist benannt nach den Physikern James Franck und Gustav Hertz, die 1925 den Nobelpreis erhielten. Man variiert die Beschleunigungsspannung zwischen Kathode und Gitter und misst den Strom durch die Anode. Die kleine Gegenspannung $\Delta U \approx -0.5 \text{ V}$ zwischen Gitter und Anode verhindert, dass Elektronen mit sehr kleiner kinetischer Energie zum Anodenstrom beitragen können. Das Rohr ist mit Quecksilberdampf bei einem Druck von etwa 1 Pa gefüllt.

Ergebnis: siehe Messkurve

Deutung:

Zunächst nimmt der Strom mit der Spannung zu, da immer mehr Elektronen auf die Anode fokussiert werden (statt z.B. auf die Wände zu treffen). Elastische Stöße der Elektronen mit den viel schwereren Quecksilberatomen verringern die Energie beim Erreichen des Gitters nur sehr wenig. Bei einer Spannung von knapp oberhalb 4.9 V aber beobachtet man einen deutlichen Abfall des Stromes, weil jetzt durch Stöße das erste angeregte Niveau der Atome erreicht wird. Es kommt also jetzt zu inelastischer Streuung, die Energie der Elektronen wird fast vollständig auf die Gasatome übertragen und die Gegenspannung kann nicht mehr überwunden werden. Bei weiterer Spannungserhöhung (mindestens $(4.9 + 0.5) \text{ V}$) bleibt trotz inelastischer Streuung wieder genug Energie für die Elektronen übrig, um die Anode zu erreichen. Bei $2 \cdot 4.9 \text{ V}$ können nacheinander zwei Atome angeregt werden und der Strom sackt wieder ab usw.

Gleichzeitig kann man auch UV-Licht beobachten, und zwar bei einer Energie von 4.9 eV : Diese Photonen werden von den angeregten Hg-Atome beim Zurückfallen in den Grundzustand emittiert!



VERSUCH: Franck-Hertz-Versuch

7.4. Die Lösung der Schrödingergleichung für das Coulombpotential

Im Prinzip gehen wir hier vor wie beim Kastenpotential oder harmonischen Oszillator: Wir schreiben die stationäre Schrödingergleichung auf und lösen sie. Für stabile Atomzustände kann man nur die zeitgemittelte Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen messen. Die zeitabhängige Schrödingergleichung kommt aber ins Spiel, wenn man Übergänge zwischen verschiedenen Zuständen berechnen will.

Da es sich um ein dreidimensionales Problem handelt, versuchen wir wieder einen Faktorisierungsansatz. Wegen der Kugelsymmetrie des Potentials funktioniert das aber nur in entsprechenden Kugelkoordinaten! Also:

$$E \psi(\vec{r}) = \frac{-\hbar^2}{2m_e} \Delta \psi(\vec{r}) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \psi(\vec{r}) \quad (24)$$

m_e ist die Elektronenmasse und E der Eigenwert zur Eigenfunktion ψ . Im folgenden setzen wir $Z = 1$ (Wasserstoff) und vernachlässigen die Bewegung des Kerns, genau wie bei der Bohrschen Betrachtung, s.o.

In Kugelkoordinaten sieht der Laplace-Operator allerdings relativ kompliziert aus:

$$\Delta = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \quad (25)$$

Die Schrödingergleichung hat die Gestalt

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} + \frac{2m_e}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \psi = 0 \quad (26)$$

mit $\psi = \psi(r, \theta, \phi)$.

Faktorisierungsansatz (ähnlich wie beim dreidimensionalen Kastenpotential!):

$$\psi(r, \theta, \phi) = \psi_r(r) \cdot \psi_\theta(\theta) \cdot \psi_\phi(\phi) \quad (27)$$

Einsetzen in die Schrödingergleichung führt auf:

$$\begin{aligned} LS &\equiv \frac{\sin^2 \theta}{\psi_r} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\psi_r}{dr} \right) + \frac{\sin \theta}{\psi_\theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\psi_\theta}{d\theta} \right) + \frac{2 m_e}{\hbar^2} \left(E + \frac{Z e^2}{4\pi \epsilon_0 r} \right) r^2 \sin^2 \theta \\ &= -\frac{1}{\psi_\phi} \frac{d^2 \psi_\phi}{d\phi^2} \equiv RS \end{aligned} \quad (28)$$

Nur die rechte Seite RS hängt von ϕ ab! Also muss gelten:

$$LS = RS = \text{const} \quad C_1 \equiv LS = RS \quad (29)$$

Damit kann ψ_ϕ sofort bestimmt werden:

$$\psi_\phi = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot e^{i m \phi} \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad C_1 = m^2 \quad (30)$$

Der Vorfaktor folgt aus der Normierungsbedingung⁵. Die Quantisierung ergibt sich aus der Forderung nach der Eindeutigkeit:

$$\psi_\phi(\phi + 2\pi \cdot k) = \psi_\phi(\phi) \quad \rightarrow \quad e^{2\pi k m i} = 1 \quad (31)$$

Jetzt kann man die Schrödingergleichung weiter so umformen, dass auch die verbleibenden Koordinaten separiert werden:

$$\frac{1}{\psi_r} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\psi_r}{dr} \right) + \frac{2 m_e}{\hbar^2} \left(E + \frac{Z e^2}{4\pi \epsilon_0 r} \right) r^2 = -\frac{1}{\psi_\theta \sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\psi_\theta}{d\theta} \right) + \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \equiv C_2 \quad (32)$$

Die Lösungen für ψ_θ sind - bis auf einen Normierungsfaktor - durch die sogenannten assozierten Legendre-Polynome

$$P_m^l(\cos \theta) \quad (33)$$

gegeben (hier ohne Beweis). l ist eine ganze Zahl mit

$$C_2 = l(l+1) \quad -l \leq m \leq l \quad (34)$$

In der Spektroskopie benutzt man statt der Zahlen $l = 0, 1, 2, 3, 4 \dots$ aus historischen Gründen meist Buchstaben $s, p, d, f, g \dots$ ('sharp', 'principal'...).

Wichtig: Die Funktionen ψ_ϕ und ψ_θ hängen nicht von der Form des Potentials ab, nur die Kugelsymmetrie ist Voraussetzung!

Man betrachtet meist die Produkte von ψ_ϕ und ψ_θ , die Kugel(flächen)funktionen

$$Y_m^l(\theta, \phi) = \psi_\theta(\theta) \cdot \psi_\phi(\phi) \quad (35)$$

⁵Wir normieren jeden der Faktoren in (27) separat, also insbesondere $1 = \int d\phi |\psi_\phi|^2$

Sie sind so normiert:

$$\int_0^{2\pi} \int_{-1}^1 |Y_m^l(\theta, \phi)|^2 d \cos \theta d\phi = 1 \quad (36)$$

Ihr Absolutquadrat gibt die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Elektrons als Funktion von θ und ϕ an.

Einige der Funktionen Y_m^l sind hier explizit angegeben.

l	m	Kugelfunktionen
0	0	$Y_0^0 = 1/\sqrt{4\pi}$
1	0	$Y_1^0 = \sqrt{3/4\pi} \cos \vartheta$
	± 1	$Y_1^{\pm 1} = \mp \sqrt{3/8\pi} \sin \vartheta \exp(\pm i\varphi)$
2	0	$Y_2^0 = (1/2)\sqrt{5/4\pi}(3 \cos^2 \vartheta - 1)$
	± 1	$Y_2^{\pm 1} = \mp \sqrt{15/8\pi} \sin \vartheta \cos \vartheta \exp(\pm i\varphi)$
	± 2	$Y_2^{\pm 2} = (1/4)\sqrt{15/2\pi} \sin^2 \vartheta \exp(\pm 2i\varphi)$

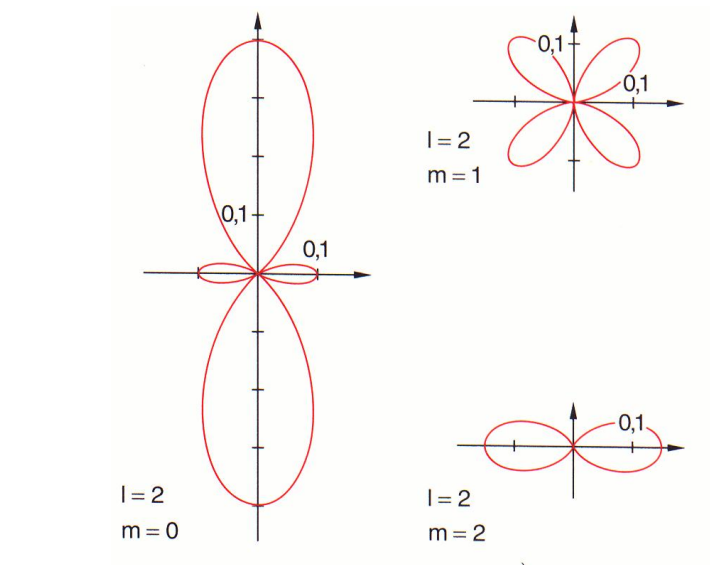
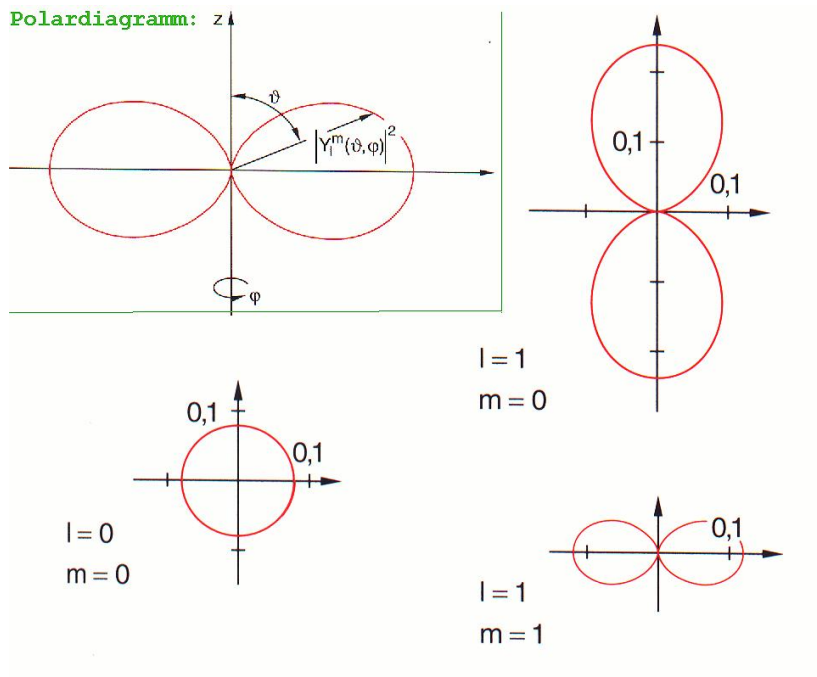
Für $m = 0$ handelt es sich also beim θ -abhängigen Teil um Polynome in $\cos \theta$ (Legendre-Polynome).

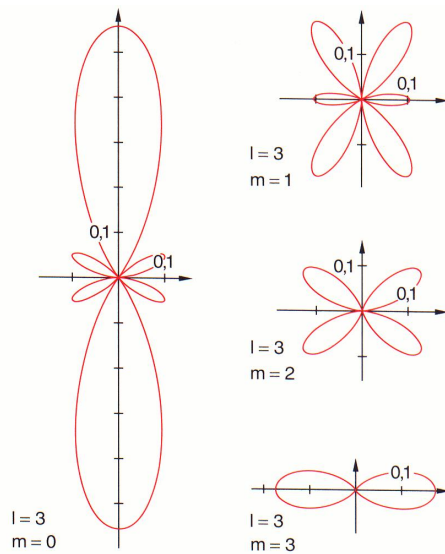
Polardiagramme von $|Y_m^l(\theta, \phi)|^2$: Alle Diagramme sind rotationssymmetrisch in bezug auf die vertikale z-Achse, da bei Bildung des Absolutbetrages die ϕ -Abhängigkeit herausfällt. Das Vorzeichen von m geht nicht ein. Beachte: Für $m = 1$ erscheint die 'Hantel' kleiner als für $m = 0$ wegen der Kugelgeometrie!

Achtung: Das Potential ist isotrop, aber die Aufenthaltswahrscheinlichkeit (i.A.) nicht. Das ist aber auch in der klassischen Physik, z.B. bei einer Planetenbahn so. Wenn ich die Planetenbahn beliebig im Raum orientiere, bekomme ich 'im Mittel' eine isotrope 'Planetendichte'. Dies ist in der Quantenmechanik nicht anders, denn es gilt für jedes l :

$$\sum_{m=-l}^l |Y_m^l(\theta, \phi)|^2 = \text{const} \quad (37)$$

d.h. isotrope Verteilung. Aus den Polardiagrammen erkennt man, dass die Kugelfunktionen mit maximalem m den Bohrschen 'Planetenbahnen' am ehesten entsprechen.





Die Zahlen l und m heißen Drehimpulsquantenzahl und magnetische Quantenzahl. l ist ein Maß für den Drehimpulsbetrag, m für die Projektion des Drehimpulses auf die (beliebig wählbare) z -Achse. Mehr dazu in den folgenden Vorlesungen.

Schließlich ist ψ_r zu bestimmen; dieser radiale Anteil der Wellenfunktion hängt explizit vom Potential ab:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\psi_r}{dr} \right) + \left[\frac{2m_e}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] \psi_r = 0 \quad (38)$$

Die Lösungen (siehe Theorie-Bücher) bezeichnet man mit

$$\psi_r = R_{n,l}(r) \quad (39)$$

Man betrachtet dabei natürlich nur solche Funktionen, für die die Aufenthaltswahrscheinlichkeit integrierbar ist. Gleichzeitig bekommt man die Energieeigenwerte E_n , sie sind identisch mit denen aus dem Bohrschen Atommodell und insbesondere erhält man die gleiche Rydbergkonstante! n ist die Hauptquantenzahl, eine natürliche Zahl mit

$$l \leq n - 1 \quad (40)$$

n ist besonders wichtig, da die Energie nur von ihr abhängt.

Zusammenfassung: Die Wasserstoff-Eigenfunktionen sind von der Form

$$\psi(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) \cdot Y_m^l(\theta, \phi) \quad (41)$$

mit den Quantenzahlen

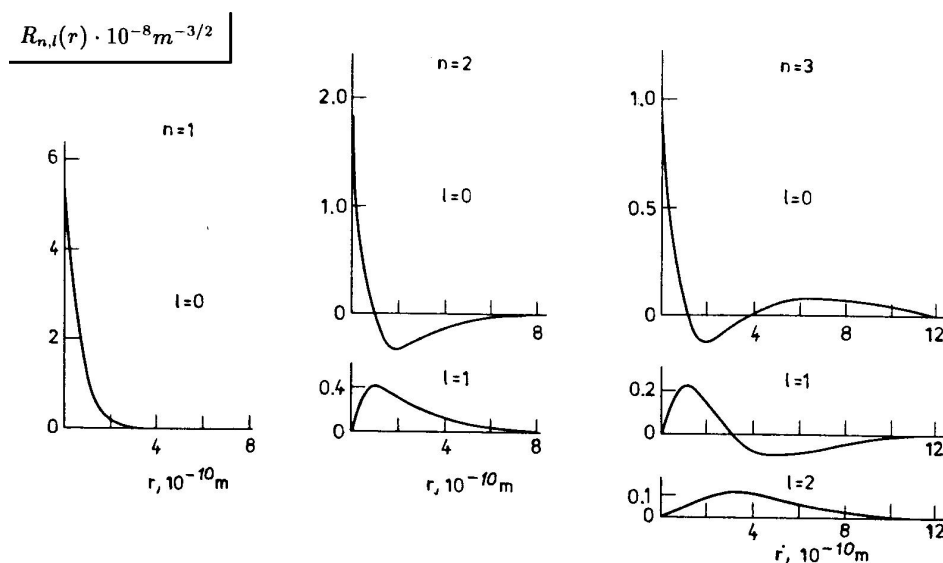
$$\begin{aligned} n &= 1, 2, 3, \dots \\ l &= 0, \dots, n - 1 \\ m &= -l, \dots, l \end{aligned} \quad (42)$$

n	l	$R_{n,l}(r) (\rho = 2Zr/na_0)$
1	0	$R_{10}(r) = 2 \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\rho/2}$
2	0	$R_{20}(r) = \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (2 - \rho)e^{-\rho/2}$
	1	$R_{21}(r) = \frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \rho e^{-\rho/2}$
3	0	$R_{30}(r) = \frac{1}{9\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (6 - 6\rho + \rho^2)e^{-\rho/2}$
	1	$R_{31}(r) = \frac{1}{9\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \rho(4 - \rho)e^{-\rho/2}$
	2	$R_{32}(r) = \frac{1}{9\sqrt{30}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \rho^2 e^{-\rho/2}$

und Energieeigenwerten

$$E_n = -\frac{1}{2} \alpha^2 m_e c^2 \cdot \frac{1}{n^2} \quad (43)$$

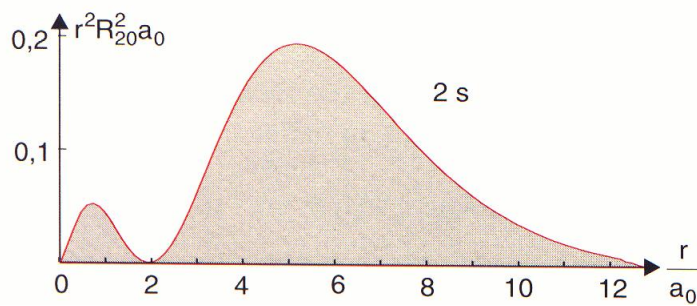
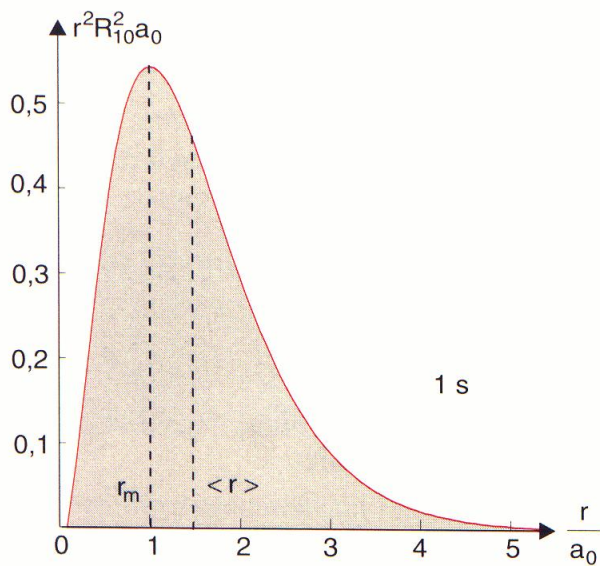
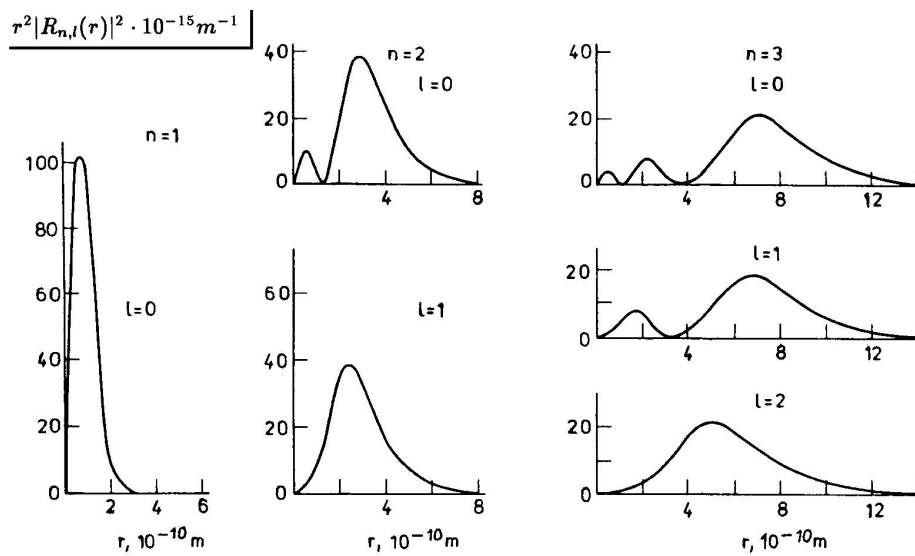
Die Wellenfunktionen mit unterschiedlichen Quantenzahlen l und m aber gleichem n sind entartet!
Eine Eigenfunktion ψ mit den Quantenzahlen n, l, m nennt man auch ein Orbital (Chemie!).



Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit als Funktion des Abstandes r - gemittelt über alle Richtungen - ist

$$P(r) \sim r^2 |R_{n,l}(r)|^2 \quad (44)$$

(Kugelgeometrie!), siehe graphische Darstellungen. In der detaillierteren Graphik ist der Radius auf



a_0 normiert.

Computer-Animation Wasserstoff-Wellenfunktion

Albert, H.atom.exe

Man erkennt, dass die quantenmechanischen Ergebnisse **nicht** mit den Bohrschen Vorstellungen übereinstimmen:

- Im Grundzustand ($n = 1, l = 0$) ist der Mittelwert für $r = 3/2 \cdot a_0$, der wahrscheinlichste Radius liegt bei a_0 .
- In den angeregten Zuständen mit $l = 0$ ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit nicht nahe beim Mittelwert ($= n^2 \cdot 3/2 \cdot a_0$) konzentriert, sondern es gibt Nebenmaxima bei kleineren Radien.
- Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit hängt nicht nur von n sondern auch von l ab!
- $l = 0$ bedeutet Drehimpuls null - nicht verträglich mit Kreisbahn!

Für den maximalen Wert von $l = n - 1$ nähern sich aber die quantenmechanischen und Bohrschen Ergebnisse mit größer werdendem n immer mehr an. Es gibt für diesen Fall nur ein Maximum und der Mittelwert ist (ohne Beweis):

$$\begin{aligned} \langle r \rangle &= \frac{3}{2} a_0 \cdot \left(n^2 - \frac{l(l+1)}{3} \right) = \frac{3}{2} a_0 \cdot \left(n^2 - \frac{(n-1)n}{3} \right) = a_0 \cdot \left(n^2 + \frac{n}{2} \right) \\ &\rightarrow a_0 \cdot n^2 \end{aligned} \quad (45)$$

Das ist ein Beispiel für das Bohrsche Korrespondenzprinzip : Für große Quantenzahlen nähern sich die quantenmechanischen Aussagen den klassischen an.