

Minitest 9

- Wie viele Quantenzahlen beschreiben den Energiezustand eines Elektrons im Wasserstoffatom wenn kein elektromagnetisches Feld präsent ist?
- Wie viele Quantenzahlen beschreiben die Wellenfunktion eines Elektrons im Wasserstoffatom?
- Warum unterscheiden sich die beiden Zahlen?

Das Wasserstoffatom

Schrödingergleichung für Eielektronensysteme:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_1} \Delta_1 \Psi - \frac{\hbar^2}{2m_2} \Delta_2 \Psi - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \Psi = E \Psi(r_1^2, r_2^2)$$

Trennung von Schwerpunkt- und Relativbewegung: $\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M} \left(\frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z^2} \right) + \frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \right] \Psi + E_{pot}(r) \Psi = E \Psi$$

Für die Relativbewegung von Kern und Elektron:

$$\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta \psi + E_{pot}(r) \psi = E \psi$$

bis auf die reduzierte Masse identisch mit der Schrödingergleichung eines Teilchens im kugelsymmetrischen Potential

$$\psi(r, \vartheta, \varphi) = R(r) Y_l^m(\vartheta, \varphi)$$

Lösung der Radialgleichung

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \left[\frac{2\mu}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon r} \right) - \frac{l(l-1)}{r^2} R(r) \right] = 0$$

$$|\vec{L}| = \sqrt{l(l+1)} \cdot \hbar \quad \begin{array}{l} n-1 \geq j \geq l \\ l \leq n-1 \end{array}$$

identisch mit den Ergebnissen des Bohrschen Modells:

$$E = \frac{a^2 \hbar}{2\mu n^2} = \frac{-\mu Z^2}{8\epsilon_0 \hbar^2 n^2} = -Ry^* \cdot \frac{Z}{NB^2}$$

$$Ry^* = \frac{\mu e^4}{8\pi\epsilon_0 \hbar^2}$$

Die Wahrscheinlichkeitsverteilung für das Elektron des H-Atoms im Grundzustand $1s$ mit dem Drehimpuls $|\vec{l}| = \sqrt{l(l+1)}\hbar$ ist im Gegensatz zum Bohrschen Atommodell, wo $|\vec{l}| = \hbar$ mit $r = a_0$ gelten, kugelsymmetrisch. Die Wahrscheinlichkeitsdichte $|\psi(r, \vartheta, \varphi)|$ hat am Kernort ein Maximum.

n	l	m	Eigenfunktionen $\psi_{n,l,m}(r, \vartheta, \varphi)$
1	0	0	$\frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-Zr/a_0}$
2	0	0	$\frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right) e^{-Zr/2a_0}$
2	1	0	$\frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/2a_0} \cos \vartheta$
2	1	± 1	$\frac{1}{8\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/2a_0} \sin \vartheta e^{\pm i\varphi}$
3	0	0	$\frac{1}{81\sqrt{3\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(27 - 18\frac{Zr}{a_0} + 2\frac{Z^2r^2}{a_0^2}\right) e^{-Zr/3a_0}$
3	1	0	$\frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(6 - \frac{Zr}{a_0}\right) \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/3a_0} \cos \vartheta$
3	1	± 1	$\frac{1}{\sqrt{81\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(6 - \frac{Zr}{a_0}\right) \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/3a_0} \sin \vartheta e^{\pm i\varphi}$
3	2	0	$\frac{1}{81\sqrt{6\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{Z^2r^2}{a_0^2} e^{-Zr/3a_0} (3 \cos^2 \vartheta - 1)$
3	2	± 1	$\frac{1}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{Z^2r^2}{a_0^2} e^{-Zr/3a_0} \sin \vartheta \cos \vartheta e^{\pm i\varphi}$
3	2	± 2	$\frac{1}{162\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{Z^2r^2}{a_0^2} e^{-Zr/3a_0} \sin^2 \vartheta e^{\pm 2i\varphi}$

Demtröder Exp. Phys. 3, Kap. 5.1.3 Die normierten Wellenfunktionen $\psi(r, \vartheta, \varphi) = R_{n,l}(r) \cdot Y_l^m(\vartheta, \varphi)$ sind in der entsprechenden Tabelle abhängig für die Quantenzahlen n, l und m dargestellt. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Ort (r, ϑ, φ) ist von den Quantenzahlen abhängig. Die Atomzustände sind also eindeutig durch die Quantenzahlen (n, l, m) charakterisierbar, einige Radialfunktionen sind in der entsprechenden Abbildung illustriert.

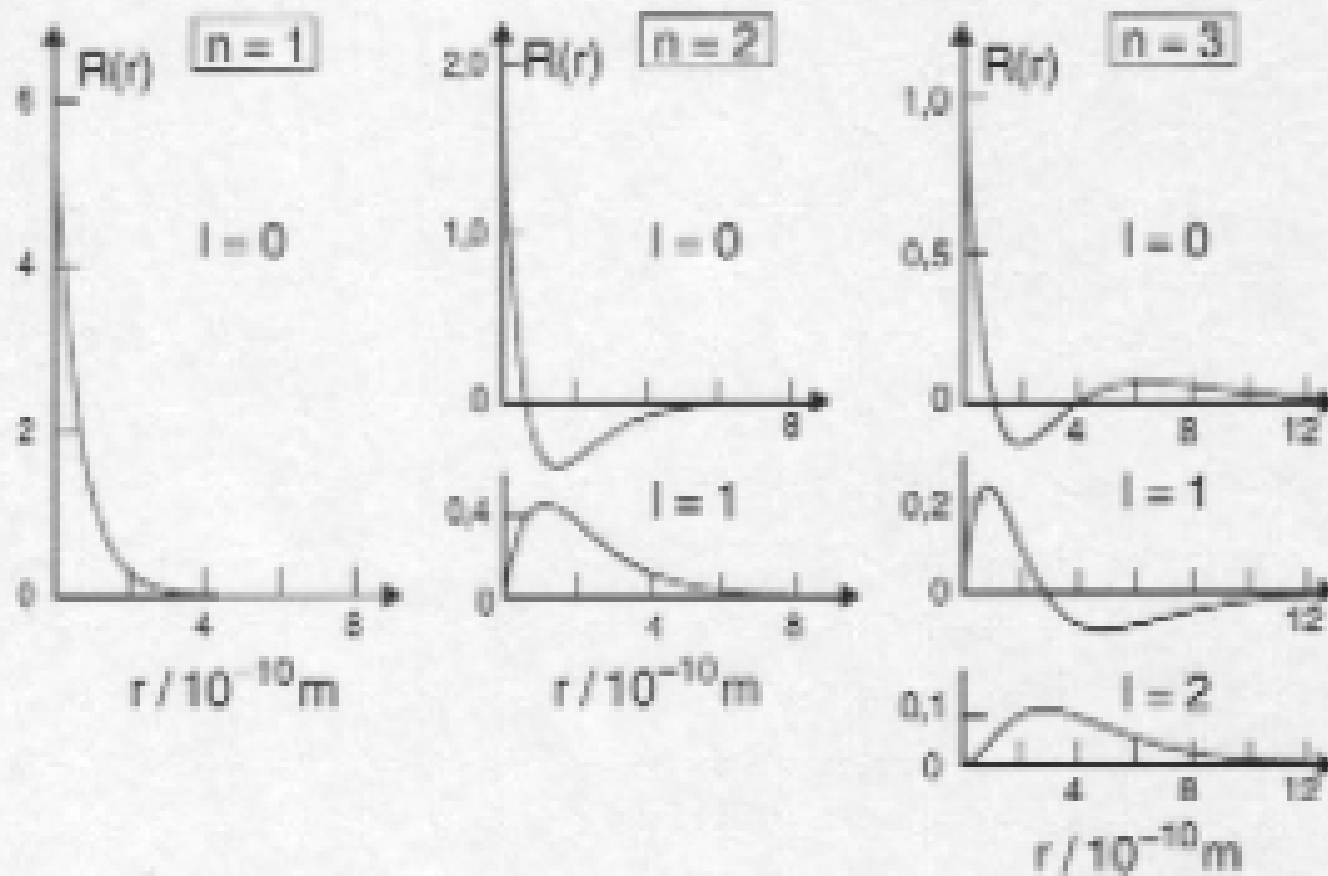


Abb. 5.3. Die Radialfunktionen $R_{n,l}(r)$ des Wasserstoffatoms für die Hauptquantenzahlen $n = 1, 2, 3$. Die Ordinate ist in Einheiten von $10^8 \text{ m}^{-3/2}$ aufgetragen

Die Wahrscheinlichkeit, ein Elektron zwischen r und $r + dr$ (unabhängig vom Winkel) vom Kern entfernt anzutreffen, erhält man mit:

$$W(r)dr = \int_{\vartheta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} |\psi(r, \vartheta, \varphi)|^2 r^2 \sin \vartheta d\vartheta d\varphi$$

$$\langle r \rangle = \int_{r=0}^{\infty} \frac{r}{\pi a_0^3} \cdot 4\pi r^2 \cdot e^{-2r/a_0} dr = \frac{3}{2} a_0$$

Normaler Zeeman-Effekt

Beschreibung des H-Atoms im äußeren Magnetfeld:

Quantenbedingung $|\vec{l}| = \sqrt{l(l+1)}\hbar$

$$\vec{l} = \vec{r} \times \vec{p} = m_e \cdot r \cdot v \cdot \hat{n}$$

Es entsteht der elektrische Strom:

$$I = -e \cdot v = -e \cdot v / (2\pi r),$$

magnetische Moment

$$\vec{p}_m = I \cdot A = I \cdot \pi r^2 \hat{n} = -ev(r/2) \cdot \hat{n}$$

$$\vec{p}_m = -\frac{e}{2m_e} \cdot \vec{l} \equiv \vec{\mu}_l$$

potentielle Energie eines dieses magnetischen Dipols im Magnetfeld \vec{B}

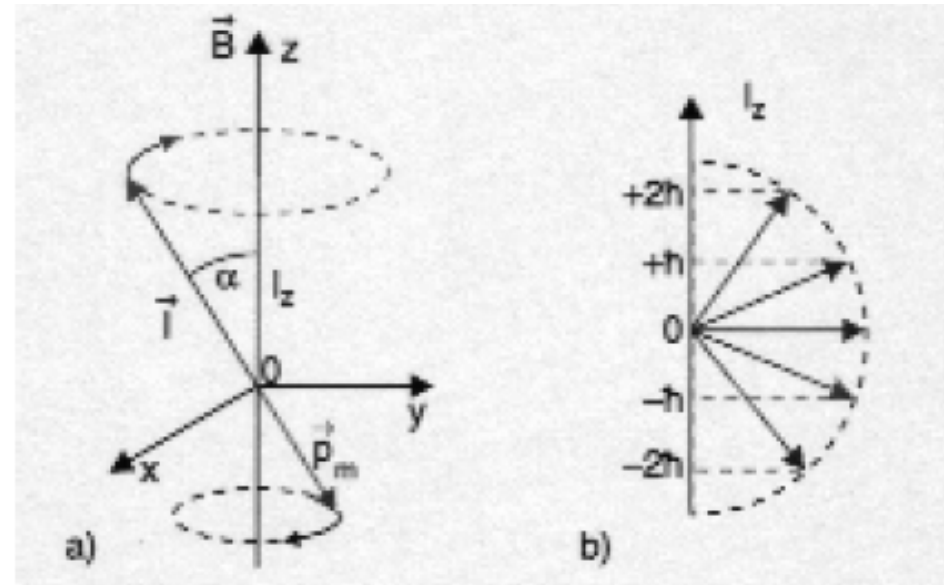
$$E_{\text{Pot}} = \vec{p}_m \cdot \vec{B} = \frac{e}{2m_e} \cdot \vec{l} \cdot B$$

magn. Feld $\vec{B} = (0, 0, B_z = B)$ in z-Richtung

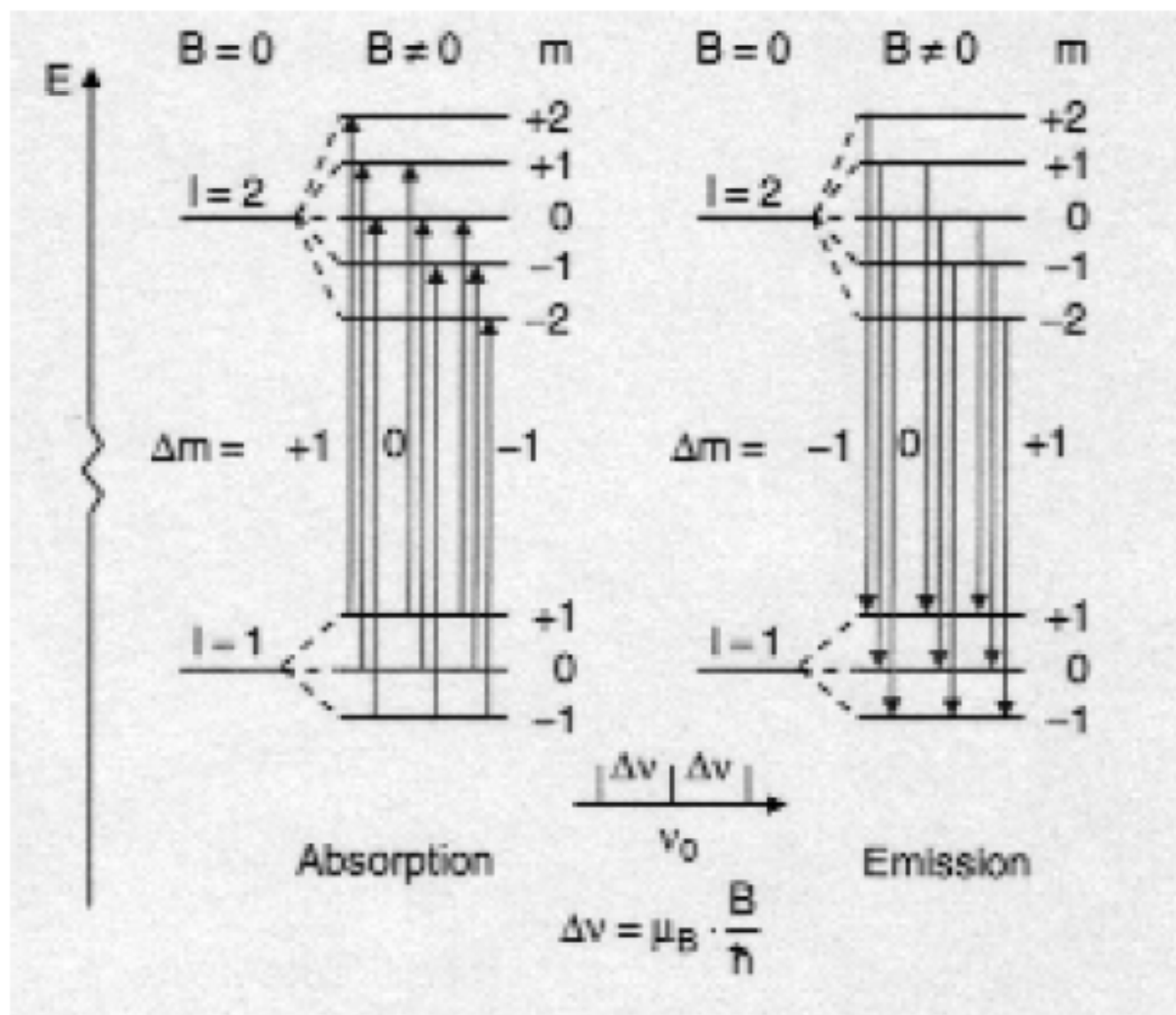
$$E_{\text{Pot}} = \frac{e \cdot \hbar}{2m_e} m B, \quad m \text{ die magnetische Quantenzahl ist}$$

$$\mu_B = \frac{e \cdot \hbar}{2m_e} \approx 9,274 \cdot 10^{-24} \text{ J/T}$$

$$\Delta E_m = \mu_B \cdot m \cdot B$$



$$E_{n,l,m} = E_{\text{Coul}}(n,l) + \mu_B \cdot m \cdot B$$



Elektronenspinresonanz

Mithilfe der **Elektronenspinresonanz** (kurz: **ESR** oder **EPR** für *Electron Paramagnetic Resonance*) wird die resonante Mikrowellenabsorption einer Probe in einem äußeren Magnetfeld gemessen. Dies macht sie zu einer hervorragend geeigneten Methode zur Untersuchung von Proben, die über ein permanentes magnetisches Moment (ungepaarte Elektronen) verfügen.

Das erste ESR-Experiment wurde von Jewgeni Konstantinowitsch Sawoiski in Kasan 1944 durchgeführt. Bei paramagnetischen Salzen wie Kupfersulfat und Manganchlorid beobachtete er Resonanzabsorption der eingestrahlten Energie bei definierten Verhältnissen der Stärke des statischen Magnetfeldes zur Frequenz. Um dieses allererste ESR-Spektrometer bauen zu können, hatte Sawoiski das Klystron aus dem Radargerät eines erbeuteten deutschen Panzers benutzt.

Bringt man eine **Probe mit permanentem magnetischem Moment** in ein Magnetfeld, so spalten sich die entarteten Energiezustände auf (Zeeman-Effekt). Oft wird der Zeemaneffekt anhand von Übergängen zwischen Niveaus unterschiedlicher Hauptquantenzahl untersucht; bei der ESR werden dagegen Übergänge zwischen Niveaus gleicher Hauptquantenzahl beobachtet: Durch Bestrahlung mit einer Mikrowelle, deren Energie der Aufspaltung der Niveaus entspricht, kommt es zur Absorption.

In der Praxis wird die zu untersuchende Probe in einem veränderlichen Magnetfeld mit einer Mikrowelle fester Frequenz bestrahlt. Das aufgezeichnete Absorptionsspektrum erlaubt Rückschlüsse auf die magnetische Umgebung der magnetische Momente.

In der ESR-Spektroskopie können nur Substanzen mit einem oder mehreren ungepaarten Elektronen untersucht werden. Typische Beispiele hierfür sind:

- Paramagnetische Übergangsmetall-Ionen in Lösung und im Festkörper
- Durch Röntgen- oder radioaktive Strahlung erzeugte Radikale in Kristallen
- Organische Moleküle im Triplett-Zustand
- Organische Radikale in Lösung

Korrespondenzprinzip

- Im Grenzfall großer Quantenzahlen stimmen die Aussagen der Quantentheorie über ein atomares System mit den Aussagen der klassischen Theorie überein.
- Auswahlregeln gelten über den gesamten Bereich der Quantenzahlen, weshalb eine aus der klassischen Theorie erhaltene Auswahlregel auch bei kleinen Quantenzahlen ihre Gültigkeit behält.

Ein weiteres Beispiel für die Anwendbarkeit des Korrespondenzprinzips ist der Bahndrehimpuls des Elektrons, welcher nach der Bohrschen Theorie

$$|l| = n \cdot \hbar \text{ mit } n = 1, 2, 3, \dots, \quad (4)$$

ist, und mit der Schrödingergleichung erhält man

$$|l| = \sqrt{l(l+1)} \cdot \hbar \text{ mit } l = 0, 1, 2, \dots \quad (5)$$

Für $l \gg 1$ ergeben beide Modelle den Grenzwert $\sqrt{l(l+1)} \leq \sqrt{(n-1)n} \approx n$

Vergleich mit den experimentellen Linienspektren

Da Wasserstoff nur in molekularer Form als H_2 vorkommt gestaltet sich die experimentelle Untersuchung schwierig. Untersucht man beispielsweise bei hohen Temperaturen ($T= 1500 - 2000K$) oder in Gegenwart von Katalysatoren dissoziierte oder durch Elektronenstoß gesplattene H_2 Moleküle, so stellt man fest, dass sich, wie im Kapitel über das Bohrsche Atommodell beschrieben, die Emissionslinien in Serien anordnen lassen, die in guter Näherung durch die einfache Formel:

$$\bar{\nu}_{ik} = Ry \cdot \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_k^2} \right) \quad (1)$$

Bei genaueren spektralen Auflösungen stellt man jedoch signifikante Abweichungen fest:

Relativistische Korrektur der Energieterme

$$E = p^2/2m + E_{\text{Pot}}$$

$$E = c \cdot \sqrt{m_0^2 c^2 + p^2} - m_0 c^2 + E_{\text{Pot}}$$

Setzt man für $\psi_{n,l,m}$ die Wasserstoffwellenfunktionen ein, so erhält man als Energieverschiebung den sog. *Darwin-Term* (vgl. Demtr. Aufgabe 5.6):

$$\Delta E_r = \frac{E_{nr} \cdot Z^2 \alpha^2}{n} \left(\frac{3}{4n} - \frac{1}{l + 1/2} \right)$$

Dabei ist

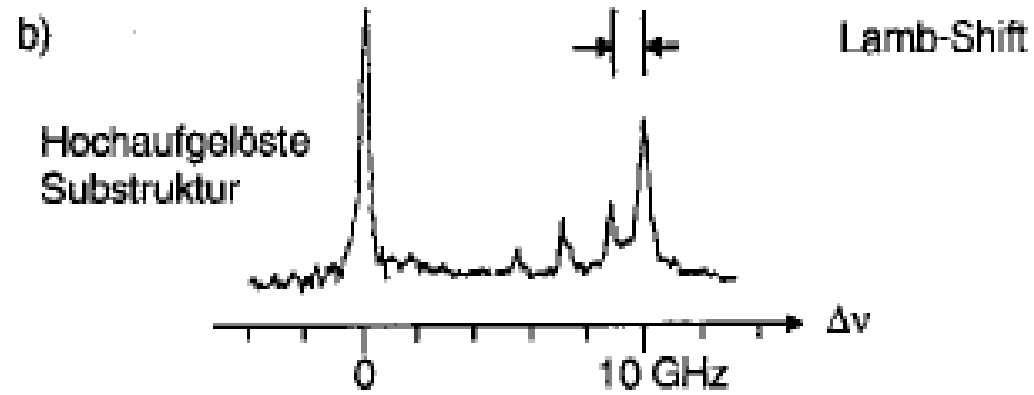
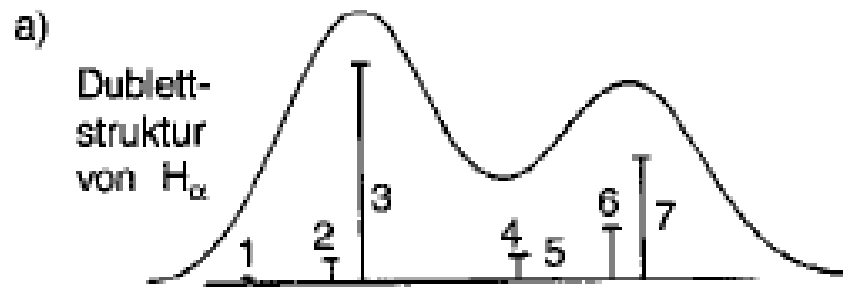
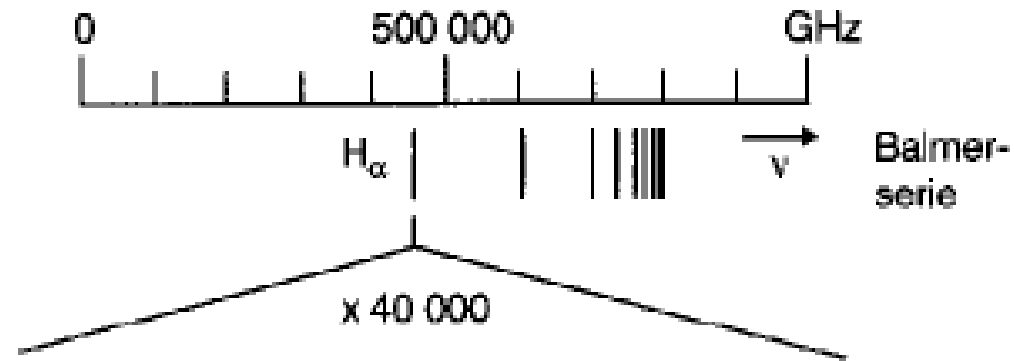
$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c} \approx 7,297 \cdot 10^{-3} \approx \frac{1}{137}$$

die **Sommerfeldsche Feinstrukturkonstante**.

Die Gesamtenergie eines Zustandes (n, l) ist dann

$$E_{n,l} = -Ry \frac{Z^2}{n^2} \left[1 - \frac{\alpha^2 Z^2}{n} \left(\frac{3}{4n} - \frac{1}{l + 1/2} \right) \right].$$

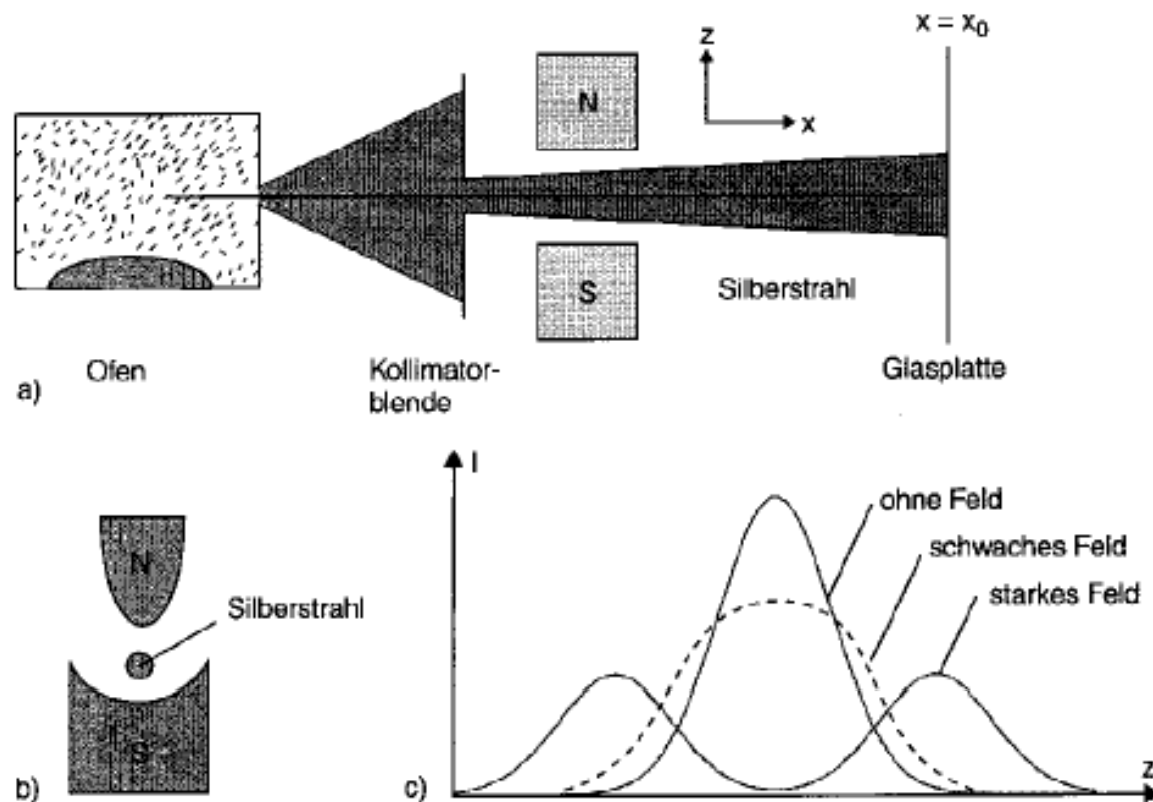
- die Energieverschiebung für den Grundzustand ($n = 1$) am größten ist
- sie von n und von l abhängt. Durch die relativistische Korrektur wird die Energieentartung der Zustände (n, l) aufgehoben.



Elektronenspin

Die Feinstruktur in den Spektren der Atome, der anomale Zeeman-Effekt und das Stern-Gerlach-Experiment deuten darauf hin, dass Elektronen eine weitere Eigenschaft besitzen müssen, die mit einem magnetischen Moment μ_s verknüpft ist und die Elektronenspin genannt wird.

Stern-Gerlach-Experiment



Nach Einschalten des Feldes spaltete sich das zentrale Maximum in zwei Maxima auf der x-Achse auf. Hieraus lässt sich schließen, dass auf die Silberatome eine ablenkende Kraft in z-Richtung wirkt und dass diese daher ein magnetisches Moment besitzen müssen.

Da das Silberatom im Grundzustand ein s-Zustand mit $l = 0$ ist und daher kein magnetisches Bahnmoment besitzt stellten Gouldsmit und Uhlenbeck die Hypothese auf, dass das Elektron einen Eigendrehimpuls, den **Elektronenspin s besitzt**.

- Mit den üblichen Drehimpulsregeln muss sein Betrag

$$|s| = \sqrt{s \cdot (s + 1)}\hbar \quad (9)$$

genügen und durch eine Quantenzahl s beschrieben werden.

- die Projektion auf die z-Richtung

$$s_z = m_s \cdot \hbar \quad (10)$$

- Man erhält für das magnetische Spinmoment

$$\mu_s = \gamma \cdot s \quad (11)$$

wobei die experimentell bestimmte Proportionalitätskonstante γ gyromagnetisches Verhältnis genannt wird.

- Nur das Valenzelektron ist für das magnetische Moment verantwortlich, die anderen Elektronen kompensieren sich gegenseitig.
- Wegen $-s \leq m_s \leq +s$, $\Delta m_s = \pm 1$ und der experimentell ermittelten Aufspaltung in genau zwei Teilstrahle muss gelten

$$s = 1/2 \Rightarrow m_s = \pm 1/2. \quad (12)$$

- Der Betrag des Elektronenspins ist dann:

$$|s| = \sqrt{s(s+1)}\hbar = \frac{1}{2} \sqrt{3} \cdot \hbar \quad (13)$$

- und sein Betrag in Magnetfeldrichtung (z-Richtung)

$$s_z = \pm 1/2\hbar. \quad (14)$$

Spin-Bahn-Kopplung; Feinstruktur

Wieder wählen wir das halbklassische Modell in dem wir Drehimpulse als Vektoren behandeln, deren Beträge und z-Komponenten gequantelt sind. Im Koordinatensystem des Elektrons bewegt sich der Kern im der Frequenz ω um de Ursprung, in dem das Elektron sich befindet. Der Kreisstrom Zev erzeugt nach dem Biot-Savart-Gesetz das Magnetfeld:

$$B_l = \frac{\mu_0 Z e}{4\pi r^3} (\mathbf{v} \times (-\mathbf{r})) = +\frac{\mu_0 Z e}{4\pi r^3 m} \mathbf{l}$$

Der Elektronenspin in diesem Magnetfeld hat $s_z = \pm 1/2\hbar$. Die dadurch bewirkte Zusatzenergie

$$\begin{aligned} \Delta E &= -m u_s \cdot B_l = g_s \cdot \mu_B \cdot \frac{\mu_0 Z e}{4\hbar \pi m_e r^3} (\mathbf{s} \cdot \mathbf{l}) \\ &\approx \frac{\mu_0 Z e^2}{4\pi m_e r^3} (\mathbf{s} \cdot \mathbf{l}) \end{aligned}$$

Bei der Rücktransformation (Lorenztransformation) in das Ruhesystem des Kerns ergibt sich ein zusätzlicher Faktor $1/2$ (Thomasfaktor), weil der Elektronenspin bei der Bewegung um den Kern sich gegenüber dem Laborsystem dreht (Thomas-Präzession).

Damit spalten sich die Termwerte, die ohne Berücksichtigung des Spins erhalten wurden, durch die **Spin-Bahn-Kopplungsenergie** auf die Werte:

$$\begin{aligned}
 E_{n,l,s} &= E_n - \mu_s \cdot B_l \\
 &= E_n + \frac{\mu_0 Z e^2}{8\pi m_e^2 r^3} (s \cdot l) \qquad \Delta E_{l,s} \approx -5,3 \cdot 10^{-5} E_n \cdot \frac{z^2}{n \cdot l(l+1)}
 \end{aligned}$$

Die Aufspaltung ist also sehr klein gegenüber den Energietermen E_n , sie heißt deshalb **Feinstruktur**.

$$\begin{aligned}
 j = l + s \quad \text{mit} \quad |j| &= \sqrt{j(j+1)}\hbar & s \cdot l &= \frac{1}{2}[j^2 - l^2 - s^2] \\
 & & &= \frac{1}{2}\hbar^2[j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)]
 \end{aligned}$$

$$E_{n,l,j} = E_n + \frac{a}{2} \cdot [j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)]$$

$$a = \frac{\mu_0 Z e^2 \hbar^2}{8\pi m_e^2 r^3}$$

Berücksichtigt man die relativistische Korrektur und die Feinstrukturaufspaltung erhält man

$$E_{n,j} = E_n \left[1 + \frac{Z^2 \alpha^2}{n} \left(\frac{1}{j + 1/2} - \frac{3}{4n} \right) \right] \quad (32)$$

Die Feinstrukturaufspaltung nimmt mit wachsenden Quantenzahlen n und l ab.