

## Das Wasserstoffatom (Wiederholung und Ergänzungen)

**Schrödinger-Gleichung in Kugelkoordinaten mit Coulomb-Potenzial.**

**Produktansatz:**

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \cdot \Theta(\theta) \cdot \Phi(\varphi)$$

$$R_{nl}(r) \propto e^{-\frac{r}{n \cdot a_0}} \cdot \left(\frac{2r}{n \cdot a_0}\right)^l \cdot L_{n-l-1}^{2l+1}\left(\frac{2r}{n \cdot a_0}\right)$$

n: Hauptquantenzahl

$$\underbrace{\Theta_{lm}(\theta) \propto P_l^m(\cos \theta)}_{Y_l^m(\theta, \varphi) \propto P_l^m(\cos \theta) \cdot \Phi_m(\varphi)}$$

l: Drehimpulsquantenzahl

P: zugeordnete Legendre-Funktionen

$$\Phi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i \cdot m \cdot \varphi}$$

m: magnetische Quantenzahl

mit  $m = -l, \dots, l$

L: zugeordnete Laguerre-Polynome

**Energieeigenwerte hängen nur von n ab (identisch zum Bohrschen Wasserstoffatom):**

$$E_n = -\frac{e^4 \mu}{8 \epsilon_0^2 h^2} \cdot \frac{Z^2}{n^2} = -R \cdot \frac{Z^2}{n^2}$$

**Die Winkelabhängigkeit der Aufenthaltswahrscheinlichkeit:**  $\propto |Y_l^m|^2$  unabhängig vom Potenzial  $V(r)$

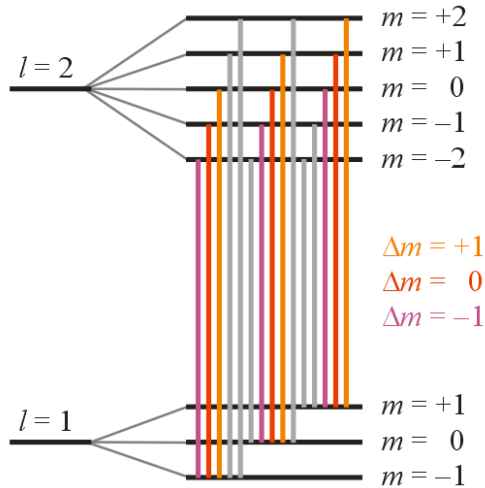
**Radiale Abhängigkeit der Aufenthaltswahrscheinlichkeit:**  $\propto r^2 \cdot |R_{nl}(r)|^2$

Wahrscheinlichkeit = Wahrscheinlichkeitsdichte (Wellenfunktion) × Volumen,  
wobei das Volumen einer Kugelschale mit Radius  $r$  und Dicke  $dr$  gleich  $4\pi r^2 dr$  ist.

Mit dem Bohrschen Magneton  $|\vec{p}_m| = -\frac{e \cdot \hbar}{2m_e} \equiv \mu_B = 9,274 \cdot 10^{-24} \frac{J}{T} = 5,788 \cdot 10^{-5} \frac{eV}{T}$

ist die potenzielle Energie des Drehimpulses mit Betrag  $\hbar$   $E_{pot} = -\vec{\mu}_e \cdot \vec{B} = m \cdot \mu_B \cdot B$

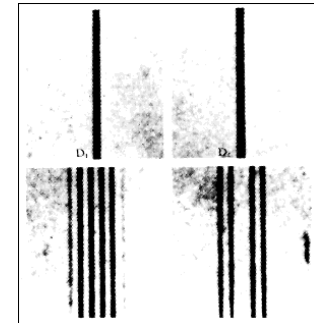
abhängig von einem äußeren Magnetfeld  $B$  und der magnetischen Quantenzahl  $m$  (d.h. der Orientierung des Drehimpulses bezüglich des Magnetfelds). Damit wird die Entartung aller Zustände mit gleicher Hauptquantenzahl  $n$  aufgehoben. Termschema:



**"Normaler" Zeeman-Effekt**

In einem äußeren Magnetfeld spalten die Energieniveaus  $(2l+1)$ -fach auf.

Da nur Übergänge mit  $\Delta m = -1,0,+1$  möglich sind (Auswahlregeln, s. später), werden nur drei Linien mit verschiedener Energiedifferenz beobachtet.



Der normale Zeeman-Effekt wird nur an wenigen Atomen beobachtet. Viel häufiger (insbesondere an H-Atomen) ist der "anomale" Zeemann-Effekt, bei dem die Energieniveaus aufgrund des Elektronenspin in komplizierterer Weise aufspalten (s. später).

Größenordnung der Aufspaltung:  
Bohrsches Magneton  $\cdot$  starkes Magnetfeld  $B \approx 2 \text{ T}$ , also  $0,1 \text{ meV}$   
(der Bereich des sichtbaren Lichts umfasst  $1,5 \text{ eV}$ )



Pieter Zeeman (1865 - 1943)  
mit Albert Einstein (m.) und Paul Ehrenfest (r.)

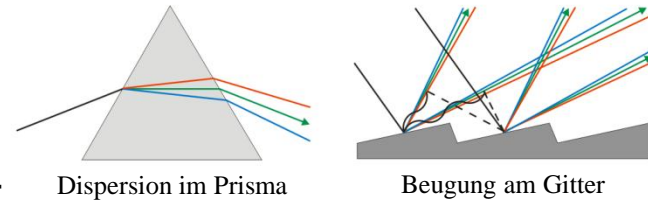
## Spektrometer und Monochromatoren

Für die Spektroskopie atomarer Zustände werden hochauflösende Spektrometer oder Monochromatoren benötigt. Ein Spektrometer stellt ein Spektrum mit einem ortauflösenden Detektor dar (typischerweise ein CCD-Chip, früher eine Fotoplatte), ein Monochromator extrahiert eine bestimmte Wellenlänge. In beiden Fällen muss die Strahlungsquelle (bzw. der Eintrittsspalt des Geräts) auf den Detektor (bzw. auf den Austrittsspalt) abgebildet werden. Zusätzlich zur Aufspaltung der Strahlung nach Wellenlängen (durch ein Prisma oder Gitter) werden also fokussierende Elemente (Linsen oder gekrümmte Spiegel) benötigt. Typische Anordnungen sind das Czerny-Turner-Spektrometer mit zwei Hohlspiegeln oder die Anordnung von Strahlungsquelle, Gitter und Detektor auf einem sog. Rowland-Kreis.

Je nach Wellenlänge sollte der Durchgang der Strahlung durch Material vermieden oder minimiert werden. Hier haben Gitter und Spiegel Vorteile gegenüber Prismen und Linsen. Unterhalb einer Wellenlänge von 200 nm (Photonenenergie 6 eV) wird die Luft undurchsichtig, dh. die Apparatur muss evakuiert werden (daher die Bezeichnung Vakuum-Ultraviolett für den Bereich unterhalb von 200 nm, die untere Grenze um 10 bis 100 nm ist nicht klar definiert). Wenn zwischen Probe und Spektrometer kein Fenster möglich ist (zB.  $MgF_2$  ist transparent oberhalb von 120 nm), muss "differenziell" gepumpt werden, dh. ein Druckgradient wird durch ausreichende Pumpleistung aufrecht erhalten.

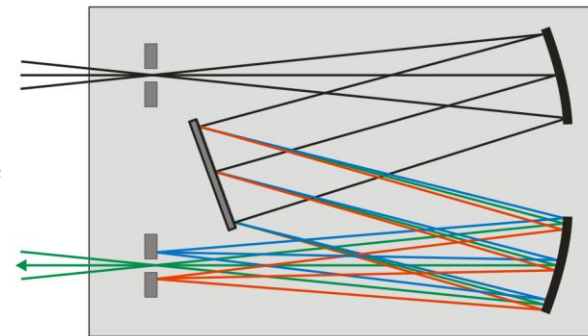
Eine weitere Möglichkeit der "Vielstrahl-Interferenz" (wie bereits beim Gitter) ist die Lummer-Gehrke-Platte, bei der von den Berührungspunkten eines vielfach reflektierten Lichtstrahls mit der Oberfläche Strahlen ausgehen, die bei einem Weglängenunterschied von einem ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge konstruktiv interferieren (s. Versuch zum Zeeman-Effekt).

Andere Anordnungen, bei denen Vielstrahl-Interferenz ausgenutzt wird, sind das sog. Fabry-Pérot-Interferometer und Spiegel mit mehreren dielektrischen Schichten auf einem Glas-Substrat.

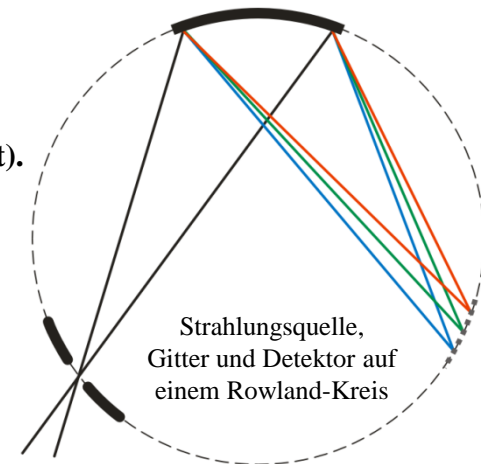


Dispersion im Prisma

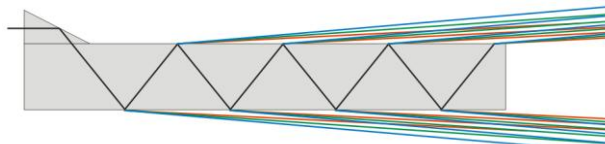
Beugung am Gitter



Czerny-Turner-Monochromator mit Hohlspiegeln



Strahlungsquelle, Gitter und Detektor auf einem Rowland-Kreis

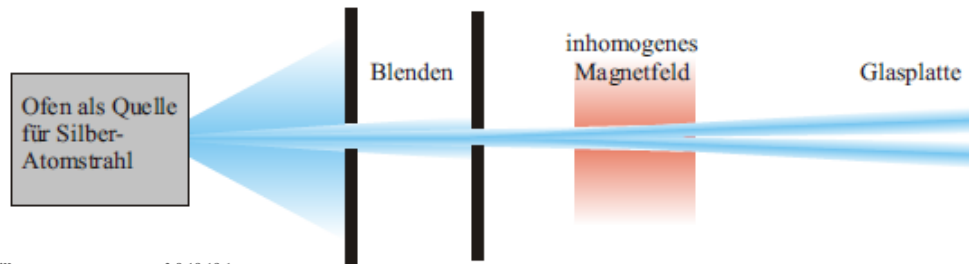


Lummer-Platte mit sog. Gehrke-Aufsatz (Prisma zur Einkopplung)

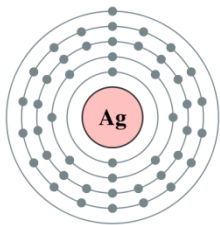
## 2.13 Der Elektronenspin

### Feinstruktur-Konstante

Elektronen besitzen ein magnetisches Moment wie eine rotierende geladene Kugel, obwohl sie "punktförmig" sind (bisher wurden keine angeregten Zustände des Elektrons beobachtet). Ein experimenteller Hinweis ist das Stern-Gerlach-Experiment (1922). Dieser "Eigendrehimpuls" von Teilchen wird "Spin" genannt.



47: Silber 2,8,18,18,1



Silber hat in der äußersten besetzten Schale ein Elektron mit Bahndrehimpuls 0. Die Aufspaltung des Strahls im inhomogenen Magnetfeld weist auf ein magnetisches Moment des Elektrons hin, das zwei diskrete Orientierungen besitzt.



Walther Gerlach  
(1889 – 1979)



Otto Stern  
(1888 – 1961)

**Kraft auf ein magnetisches Moment in einem inhomogenen Magnetfeld in z-Richtung, das einen Gradienten in z-Richtung aufweist:**

$$\vec{F} = \vec{\nabla}(\vec{p}_m \cdot \vec{B}) = (0, 0, p_{m,z} \cdot \partial B_z / \partial z)$$

Das Ergebnis des Experiments (Frankfurt 1922) war überraschend, weil die Aufspaltung des Strahls einem "halbzahligen" Drehimpuls entsprach. Andere experimentelle Hinweise auf den Spin des Elektrons:

- Feinstruktur von Linien atomarer Spektren
- anomaler Zeemann-Effekt.

Kraft auf ein magnetisches Moment (hier: **magnetisches Spinnmoment**) im inhomogenen Magnetfeld

$$\vec{F} = -\vec{p}_m \cdot \text{grad } \vec{B} \quad \vec{p}_m \equiv \vec{\mu}_s = \gamma_s \cdot \vec{s}$$

Der Proportionalitätsfaktor  $\gamma$  zwischen magnetischem Moment und einem Drehimpuls- oder Spin-Vektor in Einheiten von  $\hbar$  heißt **gyromagnetisches Verhältnis**. Wenn die üblichen Regeln für Drehimpulse in der Quantenmechanik gelten, muss der Spin  $1/2$  sein, weil es nur zwei Orientierungen des Spin-Vektors gibt :

$$|\vec{s}| = \sqrt{s \cdot (s+1)} \cdot \hbar \quad m_s = -s \dots s \quad \rightarrow \quad s = \frac{1}{2} \quad |\vec{s}| = \sqrt{\frac{1}{2} \cdot \frac{3}{2}} \cdot \hbar = \frac{1}{2} \sqrt{3} \cdot \hbar$$

Experimentell findet man für das gyromagnetische Verhältnis von Bahndrehimpuls und Spin

$$\gamma_l = \frac{|\vec{\mu}_l|}{|\vec{l}|} = \frac{e}{2m_e} = \frac{\mu_B}{\hbar} \quad \text{aber} \quad \gamma_s = \frac{|\vec{\mu}_s|}{|\vec{s}|} = \frac{e}{m_e} = 2 \frac{\mu_B}{\hbar} = 2\gamma_l \quad [\gamma_{l/s}] = \frac{\text{J}}{\text{T} \cdot \text{J} \cdot \text{s}} = \frac{\text{C}}{\text{kg}}$$

$$\vec{\mu}_l = -\frac{\mu_B}{\hbar} \cdot \vec{l} \quad \text{analog} \quad \vec{\mu}_s = -g_s \frac{\mu_B}{\hbar} \cdot \vec{s} \quad \text{mit} \quad g_s = 2,0023 \approx 2$$

Der **gyromagnetische Faktor** oder **Landé-Faktor**  $g_s$  ist nicht genau 2. Die Abweichung wird im Rahmen der Quantenelektrodynamik erklärt und ist Gegenstand sogenannter ( $g - 2$ )-Experimente als Präzisionstests des Standardmodells der Elementarteilchen.

Wie wird das Verhältnis von magnetischem Moment und Drehimpuls/Spin-Quantenzahl gemessen? Historisches Experiment: der Einstein-de-Haas-Effekt (1915).



Alfred Landé  
(1888 – 1976)

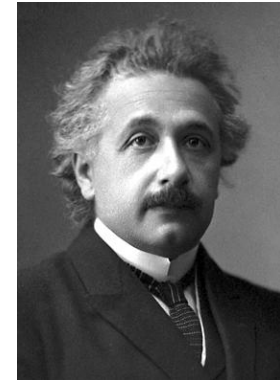
### Einstein-de-Haas-Effekt (Experiment 1915)

Ein Eisenzylinder wird in einem Magnetfeld magnetisiert. Wenn die Richtung des Magnetfelds umgedreht wird, klappen alle atomaren magnetischen Momente um. Die Drehimpulsänderung bewirkt eine Rotation des Zylinders.

$$\gamma_s = \frac{|\vec{\mu}_s|}{|\vec{s}|} = \frac{2 \cdot |\vec{\mu}_s|}{2 \cdot |\vec{s}|} \frac{N}{N} = \frac{\Delta M}{\Delta S}$$



Wander de Haas  
(1878 – 1960)



Albert-Einstein  
(1879 – 1955)

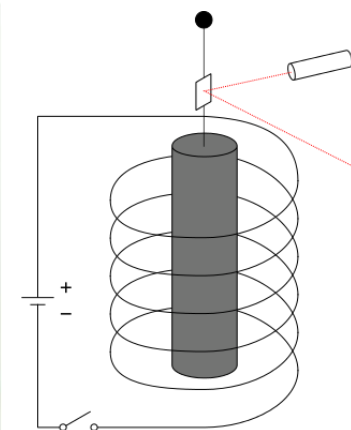
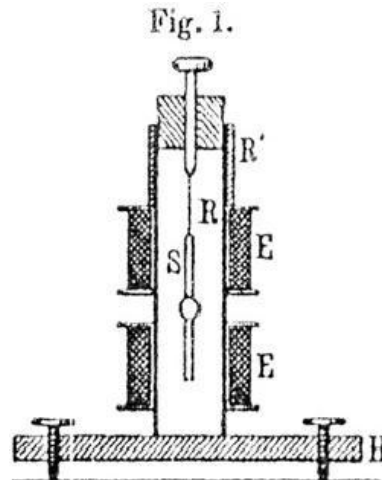
Die Änderung der Magnetisierung  $\Delta M$  des gesamten Eisenzylinders wird mit magnetischen Methoden bestimmt, das Umklappen der Spins (hauptsächlich der Leitungselektronen) wird über den entstandenen mechanischen Drehimpuls gemessen. Dieser verdreht den Faden, an dem der Eisenzylinder hängt, wobei die Rotationsenergie sich in potenziellen Energie aufgrund der Torsion des Fadens umwandelt.

$$\Delta S = -L \quad E_{rot} = \frac{L^2}{2 \cdot I} = \frac{N^2 \cdot \hbar^2}{M \cdot R^2} \quad \text{weil} \quad I = \frac{1}{2} M \cdot R^2$$

$$E_{pot} = \frac{1}{2} D_r \cdot \varphi^2$$

$D_r$  ist das Torsionsrichtmoment und der Winkel  $\varphi$  wird über einen Drehspiegel gemessen, der einen Lichtzeiger reflektiert.

**Umkehrung:**  
**Barnett-Effekt (1914)**  
Ein rotierender Eisenzylinder erfährt eine (kleine) Magnetisierung





## 2.14 Fein- und Hyperfeinstruktur

### a) Feinstruktur

Zwei Effekte: relativistische Korrekturen und Spin-Bahnkopplung

#### Relativistische Korrekturen

Kinetische Energie

$$E_{kin} = \frac{p^2}{2m_e} \rightarrow \sqrt{m_e^2 \cdot c^4 + p^2 \cdot c^2} - m_e \cdot c^2$$

$$= m_e \cdot c^2 \sqrt{1 + \frac{p^2}{m_e^2 \cdot c^2}} - m_e \cdot c^2 \approx m_e \cdot c^2 \left\{ 1 + \frac{1}{2} \frac{p^2}{m_e^2 \cdot c^2} - \frac{1}{8} \frac{p^4}{m_e^4 \cdot c^4} \right\} - m_e \cdot c^2$$

Wurzel entwickeln: der erster Term ist die nichtrelativistische Energie, der zweite Term proportional zu  $p^4$  ist die relativistische Korrektur in niedrigster Ordnung (die hier ausreicht). Die Energieabweichung ergibt sich aus der Anwendung der vierten Potenz des Impulsoperators auf die Wellenfunktion  $\propto \nabla^4 \psi_{nlm}$

Das Ergebnis hängt von den Quantenzahlen  $n$  und  $l$  ab, hebt also die Entartung der Drehimpulszustände auf:

$$\Delta E_{nl}^{rel.} = E_n \cdot \frac{Z^2 \cdot \alpha^2}{n} \left( \frac{3}{4n} - \frac{1}{l+1/2} \right) \quad \text{Darwin-Term}$$

Da  $E_n \sim \alpha^2$  mal der Ruheenergie des Elektrons ist, ist die relativistische Korrektur in der Größenordnung von  $\alpha^4$  ( $\alpha \approx 1/137$  ist die Feinstrukturkonstante).



Charles G. Darwin  
(1887 - 1962)