

h

c_{lm}

\downarrow

2

Wasserstoffatom

aus letzter VL wissen wir

(10.15)

$$E_{n\ell} = -\frac{\mu e^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2} \frac{1}{n^2}$$

$n = \ell + 1, \ell + 2, \dots$

$\ell = 0, 1, 2, \dots$

Energie hängt nur von der Hauptquantenzahl n ab

Zu jedem n sind die Nebenquantenzahlen $\ell = 0, 1, \dots, n-1$ erlaubt. Jedes ℓ erlaubt $2\ell + 1$ Werte für die Magnetquantenzahl m und Spin \uparrow und \downarrow

$\rightarrow 2n^2$ fache Entartung (ohne Spin nur n^2)

Emissions- und Absorptionsspektrum des H-Atoms

Quantenmechanische Begründung des Ritz'schen Kombinationsprinzips

Wechselwirkung vom Elektron mit einem äußeren, zeitabhängigen Feld (z.B. elektromagnetische Welle) kann Übergänge zwischen den Energieniveaus E_n verursachen

Beim Übergang von $E_n \rightarrow E_m$ sind scharfe Spektrallinien λ zu erwarten

bis auf natürliche Linienbreite, die auf die endliche Lebensdauer der Zustände zurückgeht. ($\Delta E \cdot \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}$)

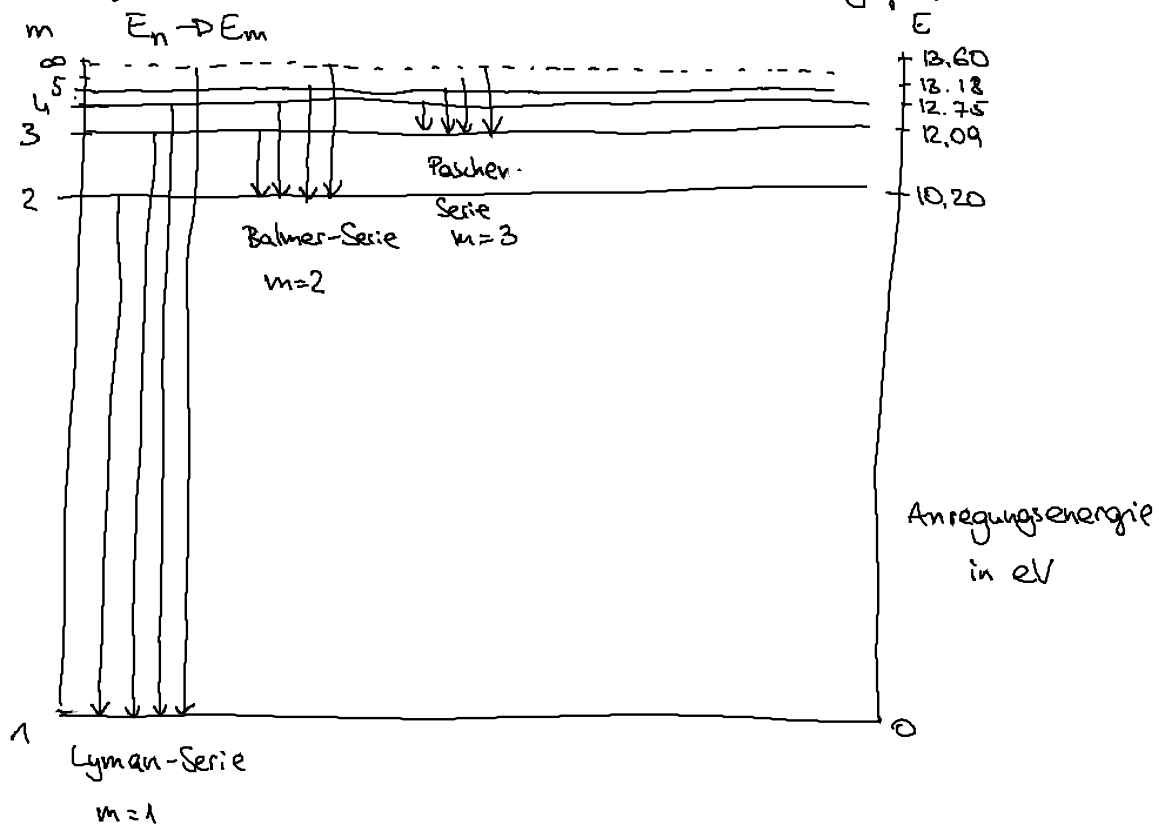
Experimentelle Beschreibung der Wellenlängen der Spektrallinien des H-Atoms durch empirische Formel

$$(10.17) \quad \frac{1}{\lambda} = R_H \left(-\frac{1}{m^2} + \frac{1}{n^2} \right)$$

\rightarrow Ritz'sches Kombinationsprinzip (1905)

$R_H :=$ Rydberg-Konstante

beobachtete Spektrallinien von Übergängen zu einem bestimmten Energieniveau werden zu Serien zusammengefasst



m	n	Name der Serie	Wellenlänge in nm erster $\bar{\lambda}$ (kleinstes n) - letzter $\bar{\lambda}$	
1	2- ∞	Lyman-Serie	121 - 91,13	UV-Licht
2	3- ∞	Balmer-Serie	656 - 364,51	sichtbar / UV
3	4- ∞	Paschen-Serie	1874 - 820,14	infrarot
4	5- ∞	Brackett-Serie	4051 - 1458,03	infrarot

ersten Messungen für R_H ergaben $1,1 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$

heute (CODATA-Wert von 2010)

$$R_H = 10\,973\,731,568\,539(55) \text{ m}^{-1}$$

mit rel. Ungenauigkeit $5,9 \cdot 10^{-12}$ ↓

die am genauesten bestimmte Konstante überhaupt

Vergleich zw. Experiment und QM Vorhersage

$$\hbar\omega = E_n - E_m \Rightarrow \omega = \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{m_e^4}{2\hbar^3} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) \text{ mit (10.15)}$$

mit $\omega = \frac{2\pi}{T} = \frac{2\pi c}{\lambda}$ mit Werten für $e, m_e (= \mu), c, \epsilon_0, \hbar$

$$R_H = \frac{m_e e^4}{4\pi c (4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^3} = 10\,973\,731,8 \pm 1,2 \text{ m}^{-1}$$

Wichtig: in R_H wurde $\mu = m_e$ angesetzt ($m_p \rightarrow \infty$)

Für endliche m_p ergibt sich die Rydberg-Zahl

$$R := R_\mu = R_H \cdot \frac{\mu}{m_e} = R_H \frac{m_p}{m_p + m_e} = 0,998 R_H$$

Effekt der Kernbewegung groß genug um R_H zu beeinflussen

Die Rydberg-Energie $R_y := hc R_H = Z^2 \hbar^2 c R_H$
 $= 13,6056923(12) \text{ eV}$

entspricht genau der Ionisierungsenergie des H-Atoms

Fazit QM sagt nicht nur qualitativ die $\frac{1}{n^2}$ -Abhängigkeit der Energien, sondern auch den Vorfaktor der Energien korrekt voraus!

Hinweis Abweichungen aus der Spin-Bahn-Kopplung \rightarrow Dirac
 und aus relativistischen Effekten
 \hookrightarrow Lamb-Shift

\rightarrow QM II

Hyperfinestruktur (Dipol- u. Quadrupolmoment des Kerns
 Kernspin)

10.3 Wellenfunktion

Von jetzt her wissen wir, dass WF aus einem Radialteil (von $U(r)$ abhängig) und einem Winkelteil (von $l(r)$ unabh.) besteht

$$\psi_{n\ell m}(r, \vartheta, \varphi) = \frac{\chi_{n\ell}(r)}{r} Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi)$$

- Radialteil der WF

$$R_{n\ell}(r) = \frac{X_{n\ell}(r)}{r} = \frac{F_{n\ell}(\rho)}{r} e^{-\rho/2}$$

$$\text{mit } F_{n\ell}(\rho) = \sum_{k=\ell+1}^n a_k \rho^k \quad \text{mit } a_{k+1} = \frac{k-\beta}{k(k+1)-\ell(\ell+1)} a_k$$

$$a_1 = 0 \text{ falls } \ell \neq 0 \quad \rho := \left(-\frac{8\pi\mu E}{\hbar^2} \right)^{1/2} \cdot r \quad (10.19)$$

Die Polynome $F_{n\ell}$ hängen mit den assoziierten Laguerre-Polynomen zusammen $F_{n,\ell}(\rho) = L_{n-\ell}^{2\ell+1}(\rho)$

Definition Laguerre Polynom des Ordn. k $L_k(\rho) := e^{\rho} \frac{d^k}{d\rho^k} (e^{-\rho} \rho^k)$

assoziierte — " — der Ordnung p $L_k^p(\rho) := \frac{d^p}{d\rho^p} L_k(\rho)$

Wellenfunktionen für 5 energetisch niedrigsten Zustände im Coulomb-Potential

Hinweis zur Nomenklatur $\ell=0$ s-Zustände
 $\ell=1$ p-Zustände
 $\ell=2$ d-Zustände

Grundzustand ($n=1, \ell=0, m=0$) $1s$

$$\psi_{100}(r, \vartheta, \varphi) = \frac{2^{2/3}}{\sqrt{\pi} a_B^3} e^{-\frac{2r}{a_B}} \quad \text{mit } a_B = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{\mu e^2} = 0.529177 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

Bohr'scher Radius

AWD $|\psi_{100}|^2$ rotations-symmetrisch mit Maximum bei a_B

1. angeregter Zustand ($n=2; \ell=0, 1; m=-1, 0, 1$) $2s$ $2p$ Zustände

$$\psi_{200}(r, \vartheta, \varphi) = \frac{2^{2/3}}{\sqrt{8\pi} a_B^2} \left(1 - \frac{2r}{2a_B} \right) e^{-\frac{2r}{2a_B}} \quad 2s\text{-Zustand}$$

$$\psi_{210}(r, \vartheta, \varphi) = \frac{z^{2/3}}{\sqrt{32\pi a_B^3}} \frac{zr}{2a_B} e^{-\frac{zr}{2a_B}} \cos \vartheta$$

$$\psi_{21\pm 1}(r, \vartheta, \varphi) = \mp \frac{z^3}{\sqrt{32\pi a_B^3}} \frac{zr}{8a_B} e^{-\frac{zr}{2a_B}} \sin \vartheta e^{\pm i\varphi}$$

-
- (i) Asymptoten des Radialteils $R_{nl} \sim r^l$ für kleine Abstände
 und $R_{nl} \sim e^{-r/na_B}$ für große Abstände vom Kern
 Steigendes $n \rightarrow$ Verschiebung des radialen AWD zu größeren r
- (ii) $R_{nl}(r)$ besitzt genau $n-l-1$ Nullstellen (Knoten)
 nicht eingeschlossen: $r=0, r=\infty$
- (iii) Zustände für $l=0$ bei $r=0$ endlich
 $l \geq 1$ sind im Kern (bei $r=0$) $= 0$