

Das Wasserstoffatom

Mit Hilfe des besprochenen bohrschen Atommodells des Wasserstoffatoms konnte man einige Effekte deuten; jedoch zeigen sich bei der Beschreibung auch gravierende Schwächen.

So kann es weder die Existenz **der stationären Zustände** noch die **Quantelung des Drehimpulses** erklären, sondern bringt lediglich die spektroskopisch beobachteten Übergänge zwischen den Energieniveaus mit diesen Annahmen in Übereinstimmung.

Weiterhin erlaubt das bohrsche Modell keine Aussage über die Intensität von Spektrallinien und versagt bei komplexen Atomen fast völlig.

Alle bekannten Probleme lassen sich durch die Anwendung der Quantenmechanik beheben. Die stationären Zustände des bohrschen Modells stimmen mit den Lösungen der Schrödinger-Gleichung überein, die stehenden Wellen entsprechen – ähnlich wie Wellen auf einer eingespannten Membran.

Die aus den Randbedingungen resultierende Quantelung der Energie führt, in Verbindung mit der Frequenzbedingung $E = hf$, zu den diskreten Frequenzen im Spektrum.

Die Quantelung des Drehimpulses, die im bohrschen Modell noch postuliert werden musste, ergibt sich bei der quantenmechanischen Behandlung zwangsläufig.

Wir nehmen das Proton, den Kern des Wasserstoffatoms, als ruhend an. Um ihn herum

bewegt sich das Elektron mit der kinetischen Energie $E_{kin} = \frac{p^2}{2m}$.

Es hat die potentielle Energie $V(r)$, die von der elektrostatischen Anziehung zwischen Kern und Elektron herrührt:

$$V(r) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Ze^2}{r}.$$

Beim Wasserstoffatom ist $Z = 1$. Mit anderen Werten von Z können wir diese Gleichung auf andere Atome mit **einem** Elektron anwenden. Die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung für ein Teilchen der Masse m , das sich in den drei Raumrichtungen bewegen kann, lautet:

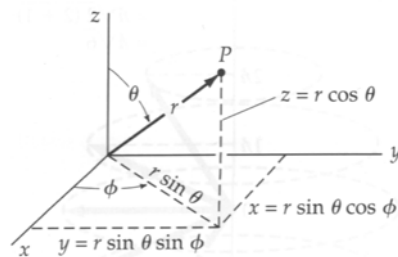
$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \Psi + V\Psi = E\Psi.$$

Es geht um die Bestimmung der **Erwartungswerte** für diese Gleichung, insbesondere die Energieeigenwerte für das Wasserstoffatom.

Diese Gleichung ist in dieser Form nicht so ohne weiteres lösbar. Schrödinger formulierte zu diesem Zweck diese Gleichung in sog. Kugelkoordinaten (Polarkoordinaten).

Polarkoordinaten und kartesische Koordinaten hängen wie folgt zusammen:

$$\begin{aligned} z &= r \cos \vartheta \\ x &= r \sin \vartheta \cos \varphi \\ y &= r \sin \vartheta \sin \varphi. \end{aligned}$$



37.1 Der Zusammenhang zwischen Polar- und kartesischen Koordinaten.

Diese Beziehungen ergeben die Schrödinger-Gleichung in Polarkoordinaten:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \Psi}{\partial r} \right) - \frac{\hbar^2}{2mr^2} \left[\frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial \Psi}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \varphi^2} \right] + V\Psi = E\Psi.$$

Da dieser Gleichungstyp anderen partiellen Differentialgleichungen ähnelt, die in der klassischen Physik schon länger bekannt waren, bot die Lösung keine unüberwindlichen Probleme.

Wir wollen uns hier nur einige Eigenschaften der Wellenfunktion ansehen, die Lösung dieser Differentialgleichung sind.

Der erste Schritt beim Lösen einer partiellen Differentialgleichung besteht in der Trennung der Variablen. Dazu wird die Wellenfunktion $\Psi(r, \vartheta, \varphi)$ als Produkt von Funktionen der einzelnen Variablen geschrieben:

$$\Psi(r, \vartheta, \varphi) = R(r)f(\vartheta)g(\varphi).$$

Hier hängt die Funktion R nur vom Radius r ab, f nur von ϑ und g nur von φ . Setzen wir diesen Separationsansatz für die Wellenfunktion $\Psi(r, \vartheta, \varphi)$ in

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \Psi}{\partial r} \right) - \frac{\hbar^2}{2mr^2} \left[\frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial \Psi}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \varphi^2} \right] + V\Psi = E\Psi$$

ein, so lässt sich die partielle Differentialgleichung so umformen, dass man drei gewöhnliche Differentialgleichungen erhält, je eine für die Funktion $R(r)$, $f(\vartheta)$ und $g(\varphi)$. Die potentielle Energie $V(r)$ tritt nur in der Gleichung für die Funktion $R(r)$, der sogenannten Radialgleichung, auf, weil V nicht vom Winkel, sondern nur vom Abstand Kern- Elektron abhängt.

Mit anderen Worten: Durch $V(r)$ gemäß $V(r) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Ze^2}{r}$ werden die Lösungen der

Gleichungen für $f(\vartheta)$ und $g(\varphi)$ nicht beeinflusst.

Bezüglich des Kastenpotentials haben wir gesehen, dass die erlaubten Wellenfunktionen bestimmte Eigenschaften haben: Sie sind stetig und können normiert werden.

Zu ihrer Beschreibung dienen die **drei Quantenzahlen** n , l und m , von denen jede einer der drei Variablen zugeordnet ist.

Die **Quantenzahlen** beim Wasserstoffatom haben folgende Werte:

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

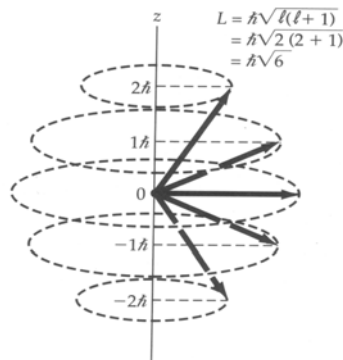
$$l = 0, 1, 2, \dots, n-1$$

$$m = -l, -l+1, -l+2, \dots, +l$$

Die Zahl n heißt **Hauptquantenzahl**. Sie hängt mit dem Radialanteil der Wellenfunktion zusammen und dadurch mit der Wahrscheinlichkeit, das Elektron in verschiedenen Abständen vom Kern anzutreffen.

Die **Quantenzahlen** l und m beziehen sich auf den Bahndrehimpuls des Elektrons und auf die Winkelabhängigkeit der Wellenfunktion. Die Zahl l nennt man **Drehimpulsquantenzahl** (oder, etwas genauer: **Bahndrehimpulsquantenzahl**). Der Bahndrehimpuls L des Elektrons ist gegeben durch

$$L = \sqrt{l(l+1)}\hbar .$$



37.2 Vektormodell des Bahndrehimpulses. Die möglichen Orientierungen des Bahndrehimpulses des Elektrons und die Werte seiner z -Komponente, sind hier für $l = 2$ dargestellt. Der Bahndrehimpuls kann nicht parallel zur z -Achse stehen. Er präzediert um diese Achse.

Die Zahl m wird als **magnetische Quantenzahl** bezeichnet. Sie gibt die Komponente des Drehimpulses in einer bestimmten Richtung an.

In Atomen sind alle Richtungen gleichwertig, aber durch Anlegen eines Magnetfeldes kann **eine** Richtung ausgewählt werden.

Zeigt das Magnetfeld in z - Richtung, dann gilt für die z - Komponente des Bahndrehimpulses

$$L_z = m\hbar .$$

Die möglichen Energieniveaus E_n des Wasserstoffatoms und anderer Ein-Elektronen-Atome mit der Kernladungszahl Z (sog. wasserstoffähnliche Atome) lassen sich aus den Lösungen der Schrödinger-Gleichung berechnen, wobei die potentielle Energie nach

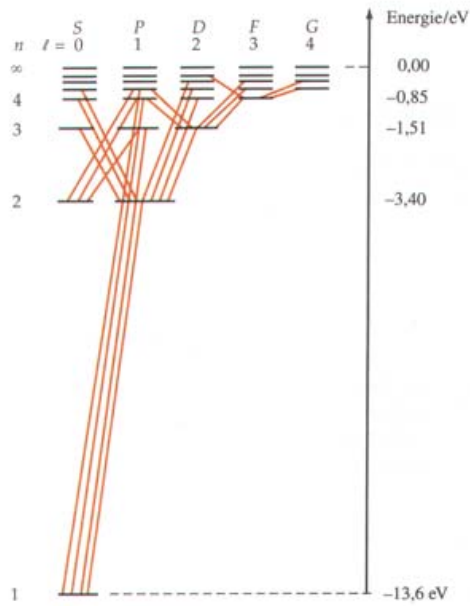
$$V(r) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Ze^2}{r} \text{ eingesetzt wird:}$$

$$E_n = -\frac{Z^2 E_0}{n^2} \text{ mit } n = 1;2;3;\dots .$$

Darin ist

$$E_0 = \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \cdot \frac{e^4 m_e}{2\hbar^2} = 13,6eV .$$

Diese Energiewerte entsprechen denen des bohrschen Atommodells.



37.3 Termschema des Wasserstoffatoms. In diesem Diagramm (das manchmal auch Grotrian-Diagramm genannt wird) deuten die schrägen Linien die Übergänge an, die bei Emission oder Absorption von Strahlung auftreten können, wobei die Auswahlregel $\Delta\ell = \pm 1$ gilt. Zustände mit gleichem n , aber unterschiedlichem ℓ , haben dieselbe Energie $-E_0/n^2$, mit $E_0=13,6$ eV, wie beim Bohrschen Atommodell.

Die Schrödinger-Gleichung hat jedoch einen entscheidenden Nachteil. Die vierte Quantenzahl, der **Spin** s , lässt sich mit dieser Gleichung nicht ermitteln. Hierzu ist die Operatorenalgebra notwendig.