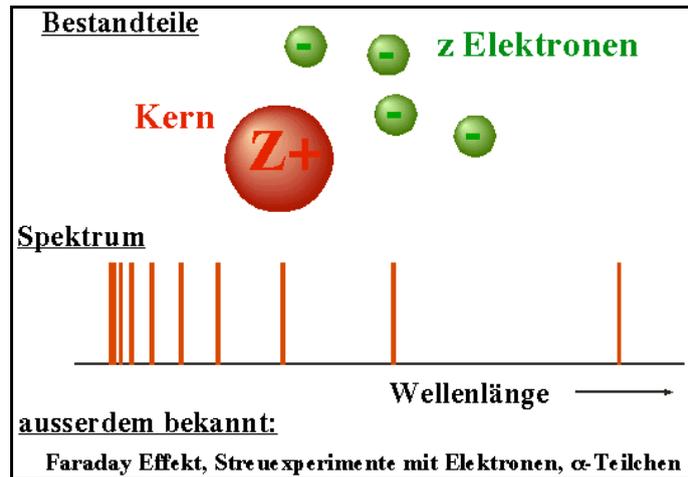


## 8.3 Die Quantenmechanik des Wasserstoffatoms

### 8.3.1 Grundlagen, Hamiltonoperator

Das Wasserstoffatom besteht aus einem Proton (Ladung  $+e$ ) und einem Elektron (Ladung  $-e$ ). Der Kern des leichtesten Wasserstoffatoms besteht aus einem Proton; er besitzt die Masse  $m_p = 1.67 \cdot 10^{-27}$  kg und Ladung  $e = 1.602 \cdot 10^{-19}$  C.

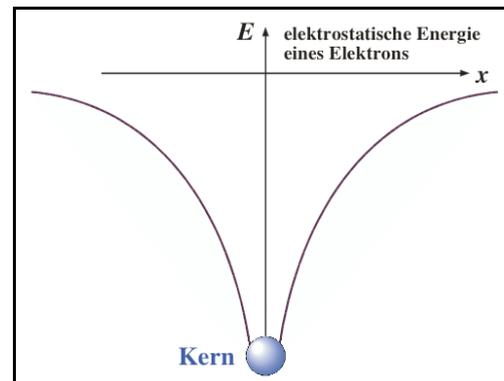
Die Elektronen wurden 1897 von J.J. Thomson entdeckt. Sie besitzen eine Ladung  $-e = -1.602 \cdot 10^{-19}$  C und eine Masse  $m_e = 9.11 \cdot 10^{-31}$  kg. Das Elektron kann als Punktpartikel betrachtet werden; man kann ihm aber auch einen Radius von  $2.8 \cdot 10^{-15}$  m zuordnen.



Der Hamiltonoperator  $\mathcal{H}$  des Systems hat dann die Form

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} - \frac{\hbar^2}{2m} \Delta.$$

Hier stellt der erste Term die Coulomb-Wechselwirkung zwischen Kern und Elektron dar, der zweite Term die kinetische Energie des Elektrons.



### 8.3.2 Wasserstofforbitale

Die stationären Zustände des Wasserstoffs ergeben sich laut dem Bohr-Sommerfeld'schen Modell dadurch dass die elektronische Wellenfunktion gerade in ein Kreis-, resp. ellipsenförmige Umlaufbahn passt. In der Heisenberg-Schrödinger'schen Quantenmechanik stellen sie Eigenfunktionen des Hamiltonoperators dar. Diese Zustände sind für den oben dargestellten Hamiltonoperator exakt bestimmbar. Sie werden mit drei Indizes indexiert und haben in Polarkoordinaten die Form

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

schreiben. Die Radialfunktion ist

$$R_{n\ell}(r) = \frac{2}{n^2} \sqrt{\frac{(n-\ell-1)!}{((n+\ell)!)^3}} \frac{1}{a_0^{3/2}} e^{-r/na_0} \left(\frac{2r}{na_0}\right)^\ell L_{n-\ell}^{2\ell+1}\left(\frac{2r}{na_0}\right),$$

wobei  $L_{n-\ell}^{2\ell+1}$  das entsprechende Laguerre Polynom darstellt. Die Winkelfunktionen  $Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi)$  sind die Kugel(flächen)funktionen.

Die Hauptquantenzahl  $n$  bestimmt die Energie des Systems und gibt gleichzeitig an wie groß das entsprechende Orbital ist. Wie in anderen Systemen nimmt die Anzahl der Nulldurchgänge (=Knoten) der Funktion mit der Energie zu. Für Wasserstoff ist die Zahl der Knoten jeweils  $n-1$ .

Für den oben angegebenen Hamiltonoperator ist die Energie aller Zustände mit gleichem  $n$  identisch. Man spricht von Entartung. Die Energie beträgt

$$E_n = -E_1/n^2 = h R_y/n^2 .$$

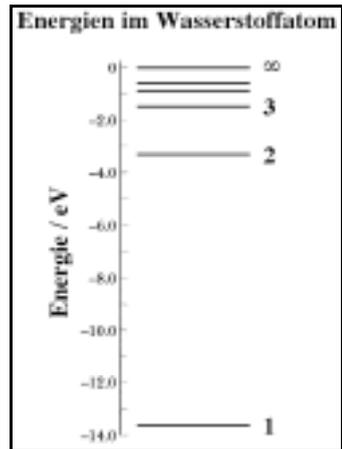
Die Konstante

$$R_y = 3.29 \cdot 10^{15} \text{ Hz}$$

wird als Rydbergkonstante bezeichnet.

Sie gehört zu den wichtigsten Naturkonstanten und bestimmt u. A. die Energieskala chemischer Bindungen.

Rydberg constant $m_e c \alpha^2 / 2h$	$R_\infty$	10 973 731.534(13)	$\text{m}^{-1}$
in hertz: $R_\infty c$		3.289 841 949 9(39)	$10^{15} \text{ Hz}$
in joules: $R_\infty h c$		2.179 874 1(13)	$10^{-18} \text{ J}$
in eV: $R_\infty h c / \{e\}$		13.605 698 1(40)	eV



### 8.3.3 Drehimpuls

Die Drehimpuls-Quantenzahl  $\ell$  bezeichnet den Bahndrehimpuls des Zustandes:

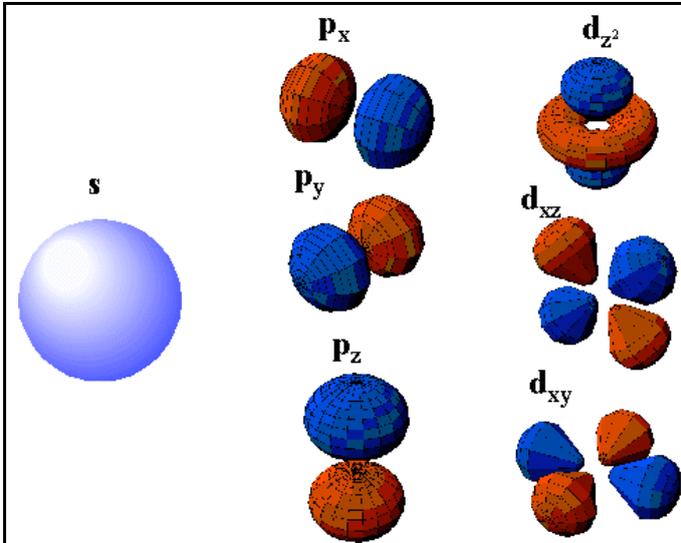
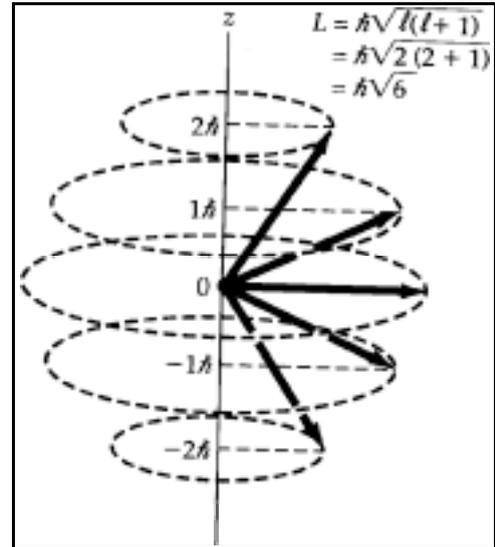
$$L = \hbar \sqrt{\ell(\ell + 1)} \quad \ell = 0, 1, 2, \dots$$

Während die Bahn selber nicht scharf bestimmt ist, ist der Drehimpuls in jedem stationären Zustand eine exakte Größe, d.h. sämtliche Messungen des Bahndrehimpulses an einem Elektron in einem bestimmten Zustand würden den selben Wert ergeben. Für Elektronen in einem Zustand mit  $\ell = 0$  (sog. s-Elektronen) verschwindet der Bahndrehimpuls exakt. Dies ist offenbar ein Resultat, welches in einem klassischen Atom nicht möglich wäre.

Die dritte Quantenzahl  $m$  bezeichnet die Komponente des Drehimpulses entlang der  $z$ -Achse:

$$L_z = m \hbar \quad l = -1, -1+1, \dots -1, 0, 1, 2, \dots 1.$$

Die  $z$ -Komponente kann somit positiv oder negativ sein, der Betrag kann jedoch nicht größer werden als der gesamte Drehimpuls.



Die Orbitale können auf unterschiedliche Weise graphisch dargestellt werden. Auf diese Weise werden auch die Symmetrieeigenschaften besser sichtbar, welche z.B. für die Interpretation der Spektren eine große Rolle spielen.

Berechnet man den Erwartungswert des Ortsoperators  $\langle r \rangle$ , so findet man dass er für alle Orbitale identisch ist:

$$\langle r \rangle_{nlm} = 0,$$

d.h. das Elektron befindet sich im Schnitt beim Kern. Allerdings ist das Quadrat des Abstandes,

$$\langle r^2 \rangle_{nlm} > 0,$$

d.h. die mittlere Entfernung vom Kern ist  $> 0$ ; sie wächst mit der Hauptquantenzahl  $n$ .

### 8.3.4 Das Wasserstoffspektrum

Damit kann das Linienspektrum des Wasserstoffs interpretiert werden: Die einzelnen Linien entsprechen Übergängen, welche nach dem Schema

$$\lambda = R \left[ \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right] \quad n_1, n_2 = 1, 2, \dots$$

zusammengefasst werden können. Die Konstante

$$R = 3.29 \cdot 10^{15} \text{ Hz}$$

wird als Rydbergkonstante bezeichnet. Sie entspricht einer Energie von

$$h R = 2.18 \cdot 10^{-18} \text{ J} = 13.6 \text{ eV} .$$

Die Rydbergenergie kann man auch halbklassische aus dem Bohr'schen Atommodell erhalten: Danach beträgt die Energie des n-ten stationären Zustandes

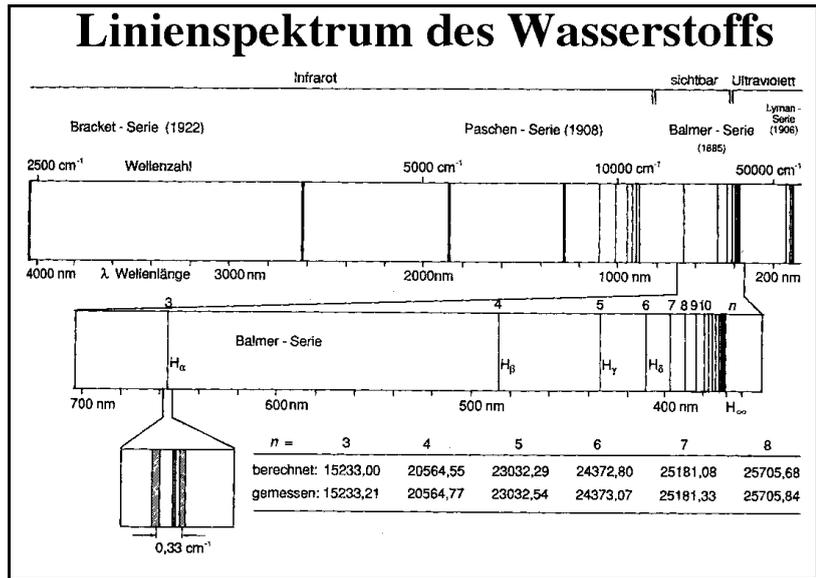
$$E_n = - \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{m_e e^4}{2\hbar^2 n^2} .$$

Für n = 1 erhält man

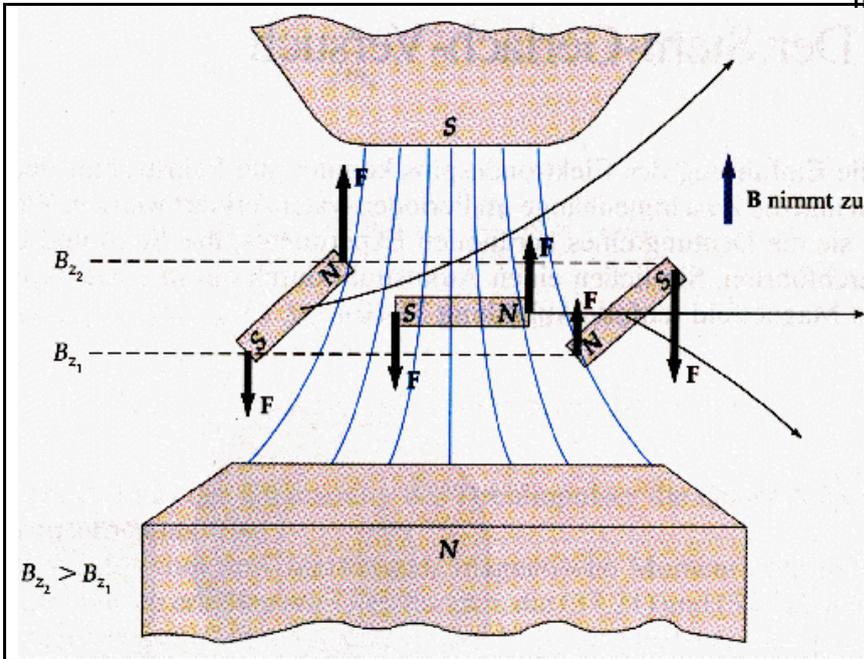
$$E_1 = - 13.6 \text{ eV} .$$

### 8.3.5 Elektronenspin

Dass Elektronen nicht nur eine Ladung und eine Masse besitzen wurde aus der Untersuchung der atomaren Linienspektren sowie des periodischen Systems relativ bald klar.



Wolfgang Pauli stellte die Vermutung auf, dass die Elektronen durch eine zusätzliche Quantenzahl beschrieben werden müssen, welche nur zwei mögliche Werte annehmen kann. Es stellte sich heraus, dass diese Quantenzahl dem Spin entspricht, einem quantisierten internen Drehimpuls. Dieser Spin ist an ein magnetisches Moment gekoppelt.



Ein magnetisches Moment, welches durch ein inhomogenes Magnetfeld fliegt, erfährt eine Kraft in Richtung des Magnetfeldes, welches von seiner Orientierung bezüglich dem Magnetfeld abhängt. Ist das Magnetfeld stärker beim magnetischen Südpol des inhomogenen Magneten, so wird der fliegende Magnet in die Richtung abgelenkt, in der sich sein magnetischer Nordpol befindet.

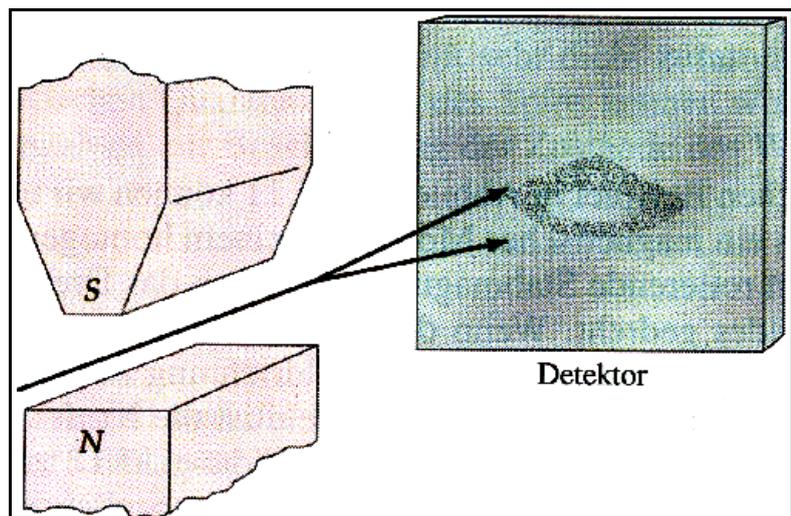
Stern und Gerlach konnten als erste zeigen, dass diese magnetischen Momente tatsächlich durch Ablenkung in einem inhomogenen Magnetfeld gemessen werden konnten und dass sie praktisch nur zwei unterschiedliche Werte annehmen konnten.

Ein Elektron besitzt einen internen Drehimpuls, welcher als Spin bezeichnet wird. Er hat die Größe

$$s = \hbar/2 = 5.3 \cdot 10^{-35} \text{ Nms} .$$

Man kann sich dies in einer ersten Annäherung als eine rotierende Kugel vorstellen. Allerdings ist der Drehimpuls fest, d.h. die Rotationsgeschwindigkeit ist fix.

Eine rotierende, elektrisch geladene Kugel bedingt einen Kreisstrom und damit ein magnetisches Moment. Dies trifft auch für das Elektron zu: es besitzt ein magnetisches Moment



$$\mu = g \mu_B = g \frac{e\hbar}{m_2 2} .$$

Der Faktor  $g$  bezeichnet das Verhältnis zwischen dem magnetischen Moment aufgrund des Spins und demjenigen, welches für einen klassischen Kreisstrom erwartet würde. Dieses wird mit  $\mu_B = 9.3 \cdot 10^{-24} \text{ Am}^2$  bezeichnet.

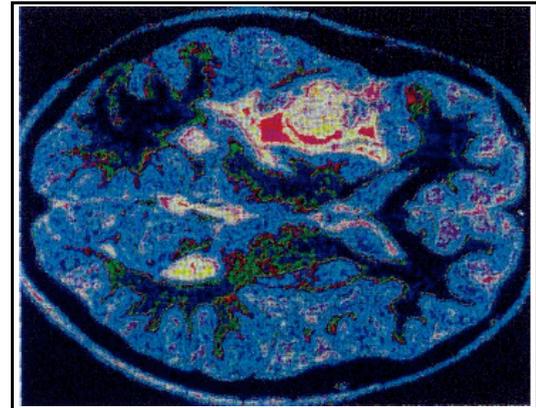
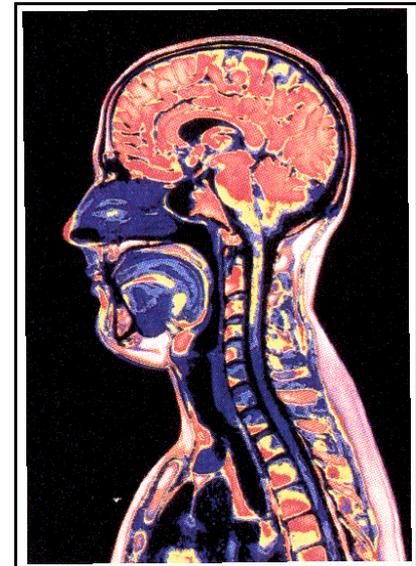
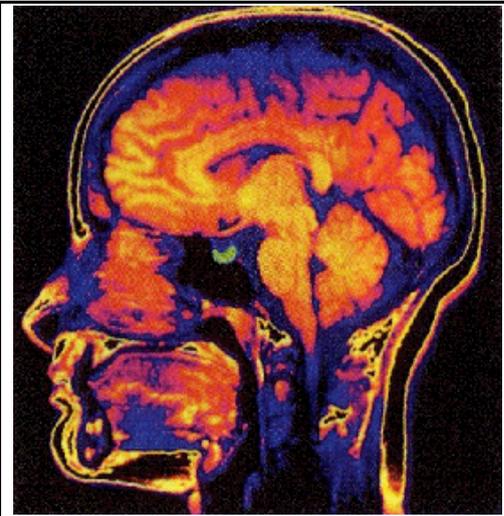
Es dürfen nicht mehr als zwei Elektronen im gleichen Orbital sein. Diese haben entgegengesetzten Spin. Für vollständig gefüllte Schalen verschwindet deshalb der Drehimpuls:

$$\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i = 0 . \quad \vec{S} = \sum_i \vec{s}_i = 0 .$$

Ähnlich wie Elektronen besitzen auch Atomkerne einen Spin. Diesen kann man u.a. mit Hilfe der magnetischen Resonanz, resp. Kernspinresonanz untersuchen. Eine bildgebende Variante der Kernspinresonanz, die Kernspintomographie oder MRI (=Magnetic Resonance Imaging) wird in der Medizin verwendet.

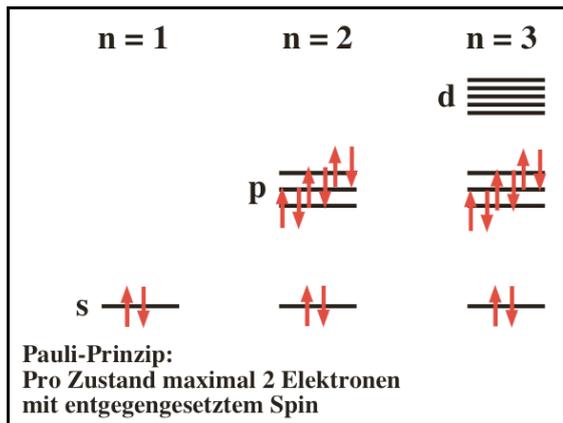
Besonders nützlich ist die bildgebende magnetische Resonanz im Bereich des Gehirns, wo Röntgenbilder keinen guten Kontrast liefern.

Man kann dabei die Art des Kontrastes wählen und so z.B. Tumore erkennen, welche mit anderen Methoden nur schwer nachzuweisen sind.



### 8.3.6 Schwerere Atome

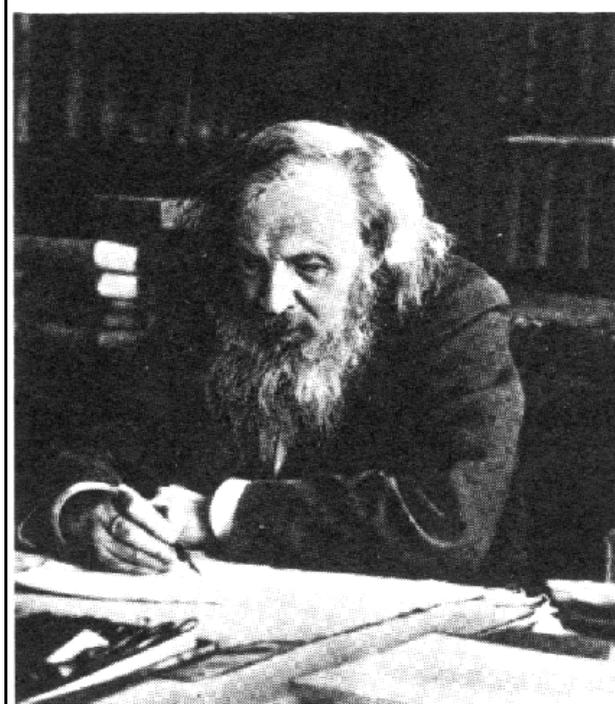
Die Elektronen werden einzeln eingefüllt, wobei immer der niedrigste leere Zustand gefüllt wird. Die Drehimpulszustände sind nicht mehr entartet, d.h. die Energie von Zuständen mit gleicher Hauptquantenzahl aber unterschiedlicher Drehimpulsquantenzahl unterscheidet sich: sie nimmt mit dem Drehimpuls zu. Dies kann so interpretiert werden, dass ein Elektron in einem s-Orbital sich näher beim Kern befindet und deshalb die vollständige Kernladungszahl "spürt" und aufgrund dieser Coulomb-Energie eine niedrigere Gesamtenergie besitzt, während ein Elektron in einem höheren Drehimpulszustand nur die effektive Kernladungszahl der Atomrumpfs (Kern + tiefer liegende Elektronen) "sieht".



### 8.3.7 Das Periodensystem

Bei der Betrachtung der Elemente als Funktion der Kernladungszahl fallen unterschiedliche Regelmäßigkeiten auf.

**Dmitrij Iwanowitsch Mendelejew (1834-1907)**



Sie werden deshalb in ein periodisches System eingeteilt. Am Beginn der Periode steht jeweils ein Alkalimetall (Ausnahme: Wasserstoff), am Ende ein Edelgas. Die Perioden haben unterschiedliche Länge: Sie betragen 2, 8, 8, 18, 18 und 32.

**ОПЫТЪ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВЪ.**  
 ОСНОВАННОЙ НА ИХЪ АТОМНОМЪ ВѢСѢ И ХИМИЧЕСКОМЪ СХОДСТВѢ.

	Tl = 50	Zr = 90	? = 180.		
	V = 51	Nb = 94	Ta = 182.		
	Cr = 52	Mo = 96	W = 186.		
	Mn = 55	Rh = 104,4	Pt = 197,4		
	Fe = 56	Ru = 104,4	Ir = 198		
	Ni = 59	Pd = 106,6	Os = 199.		
	Cu = 63,4	Ag = 108	Hg = 200		
H = 1	Be = 9,4	Mg = 24	Zn = 65,2	Cd = 112	
	B = 11	Al = 27,4	? = 68	Ur = 116	Au = 197?
	C = 12	Si = 28	? = 70	Sn = 118	
	N = 14	P = 31	As = 75	Sb = 122	Bi = 210?
	O = 16	S = 32	Se = 79,4	Te = 128?	
	F = 19	Cl = 35,5	Br = 80	I = 127	
Li = 7	Na = 23	K = 39	Rb = 85,4	Cs = 133	Tl = 204
		Ca = 40	Sr = 87,6	Ba = 137	Pb = 207.
		? = 45	Ce = 92		
	?Er = 56	La = 94			
	?Yt = 60	Di = 95			
	?In = 75,6	Th = 118?			

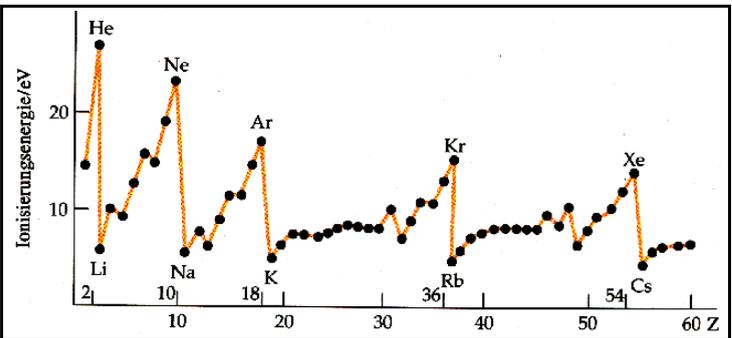
**Die älteste Darstellung des Periodensystems**

Die Zahlen entsprechen der Anzahl der Elektronen, welche in einer vollständig gefüllten Schale untergebracht werden kann. Es ist jeweils die Reihenfolge zu berücksichtigen, in der die Orbitale gefüllt werden.

Die Periodizität schlägt sich in unterschiedlichen Größen nieder. So erreicht der Atomradius jeweils bei den Alkalimetallen ein Maximum. Wenn weitere Elektronen in die gleiche Schale eingefüllt werden nimmt der Atomradius unter dem Einfluss der zunehmenden (effektiven) Kernladungszahl ab. Das Minimum wird kurz nach der Mitte der Periode erreicht, danach nimmt der Atomradius wieder zu.

**Gruppen (=Kolonnen)**

	1 IA 1A	2 IIA 2A											13 IIIA 3A	14 IVA 4A	15 VA 5A	16 VIA 6A	17 VIIA 7A	18 VIIIA 8A														
1	1 H 1,008																	2 He 4,003														
2	3 Li 6,941	4 Be 9,012											5 B 10,81	6 C 12,01	7 N 14,01	8 O 16,00	9 F 19,00	10 Ne 20,18														
3	11 Na 22,99	12 Mg 24,31	13 Al 26,98	14 Si 28,09	15 P 30,97	16 S 32,07	17 Cl 35,45	18 Ar 39,94																								
4	19 K 39,10	20 Ca 40,08	21 Sc 44,96	22 Ti 47,88	23 V 50,94	24 Cr 52,00	25 Mn 54,94	26 Fe 55,85	27 Co 58,93	28 Ni 58,69	29 Cu 63,55	30 Zn 65,39	31 Ga 69,72	32 Ge 72,64	33 As 74,92	34 Se 78,96	35 Br 79,90	36 Kr 83,80														
5	37 Rb 85,47	38 Sr 87,62	39 Y 88,91	40 Zr 91,22	41 Nb 92,91	42 Mo 95,94	43 Tc (98)	44 Ru 101,1	45 Rh 102,9	46 Pd 106,4	47 Ag 107,9	48 Cd 112,4	49 In 114,8	50 Sn 118,7	51 Sb 121,8	52 Te 127,6	53 I 126,9	54 Xe 131,3														
6	55 Cs 132,9	56 Ba 137,3	57 La* 138,9	58 Ce 140,9	59 Pr 140,9	60 Nd 145,0	61 Pm (147)	62 Sm 150,4	63 Eu 151,9	64 Gd 157,3	65 Tb 158,9	66 Dy 162,5	67 Ho 164,9	68 Er 167,3	69 Tm 168,9	70 Yb 173,0	71 Lu 174,9	72 Hf 178,5	73 Ta 180,9	74 W 183,8	75 Re 186,2	76 Os 190,2	77 Ir 192,2	78 Pt 195,1	79 Au 197,0	80 Hg 200,6	81 Tl 204,4	82 Pb 207,2	83 Bi 208,9	84 Po (210)	85 At (210)	86 Rn (222)
7	87 Fr (223)	88 Ra (226)	89 Ac~ (227)	90 Th (232)	91 Pa (231)	92 U (238)	93 Np (237)	94 Pu (244)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (252)	100 Fm (257)	101 Md (258)	102 Ds (261)	103 Nh (263)	104 Fl (263)	105 Mc (263)	106 Lv (263)	107 Ts (263)	108 Og (263)	109 Ten (263)	110 Darm (263)	111 Ten (263)	112 Ten (263)	113 Ten (263)	114 Ten (263)	115 Ten (263)	116 Ten (263)	117 Ten (263)	118 Ten (263)



Die Ionisierungsenergie zeigt ebenfalls ein periodisches Verhalten: hier wird das Maximum bei den Edelgasen erreicht. Wenn eine Schale vollständig gefüllt ist wird für die Entfernung eines Elektrons eine besonders hohe Energie benötigt. Bei den Alkaliatomen hingegen ist die Bindungsenergie des äußersten Elektrons relativ gering.

Jedes Atom besitzt ein charakteristisches Linienspektrum. Aus den Frequenzen dieses Spektrums kann man die Energien der elektronischen Zustände berechnen.

Die Frequenz der beobachteten Übergänge entspricht immer dem Unterschied zwischen den Energien zweier stationärer Zustände. Dieser Befund gilt nicht nur für Atome, sondern ebenso für Festkörper, Moleküle oder Atomkerne. Lediglich die Energiedifferenzen liegen in etwas unterschiedlichen Bereichen: elektronische Übergänge entsprechen Energiedifferenzen im eV Bereich, Übergänge zwischen unterschiedlichen Zuständen in Atomkernen liegen im MeV Bereich.

