

# Kapitel 13

## Das Wasserstoff-Atom

### 13.1 Energiewerte des Wasserstoff-Atoms durch Kastenpotential-Näherung

Das grobe Atommodell des im Potentialtopf „eingesperrten“ Atoms vermag in qualitativer Weise das Auftreten von Linienspektren zu erklären. Mit diesem einfachen Modell kann die exakte Form des Spektrums (die genaue Lage der Linien) noch nicht erklärt werden. Wir wollen daher im folgenden Abschnitt ein weniger grobes Modell diskutieren, das ein quantitatives Verständnis des Wasserstoff-Spektrums ermöglicht.

Das Wasserstoff-Atom ist das einfachste aller Atome. Es enthält nur ein Elektron und ein Proton, die sich wegen ihrer unterschiedlichen Ladung anziehen (Coulomb-Wechselwirkung). Das Proton ist fast zweitausendmal schwerer als das Elektron, und es zeigt sich im Experiment, dass es auf einen sehr kleinen Raumbereich konzentriert ist. Für unser Modell des Wasserstoff-Atoms können wir also annehmen, dass sich das Elektron im Coulomb-Potential

$$V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (13.1)$$

des Kerns aufhält (Abbildung 13.1).

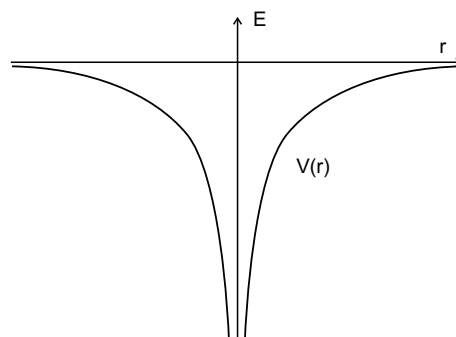


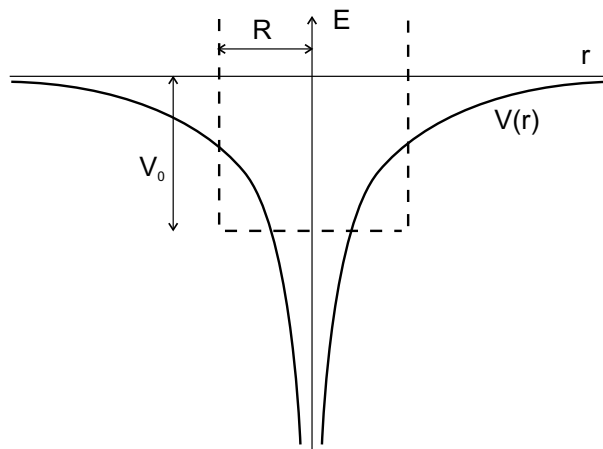
Abbildung 13.1: Coulomb-Potential

Man kann die Energieniveaus des Elektrons durch Lösung der Schrödinger-Gleichung in diesem Potential ermitteln.

Es stellt sich heraus, dass die Lösung dieses Problems unsere mathematischen Mittel bei weitem überschreitet. Ein Ausweg besteht darin, das Coulomb-Potential durch ein Potential anzunähern, das sich einfacher behandeln lässt. Auf diese Weise sind wir schon im letzten Abschnitt bei unserer ersten Näherung des im Potentialtopf eingesperren Elektrons vorgegangen. Nur hatte sich da gezeigt, dass die Näherung offensichtlich zu grob war, um die beobachteten Spektren zu erklären.

In diesem Abschnitt werden wir ein besseres Modell des Wasserstoff-Atoms kennenlernen. Die Vorgehensweise dabei ist die folgende: Wir betrachten ein Modell-Potential, das dem Coulomb-Potential möglichst ähnlich ist, für das wir aber die Schrödinger-Gleichung exakt lösen können. Es wird sich zeigen, dass mit dem gewählten Modell-Potential das Linienspektrum des Wasserstoff-Atoms qualitativ richtig wiedergegeben wird. Alle Näherungen, die während der Rechnung gemacht werden müssen, betreffen nur die Form des Potentials und können deshalb noch auf der Ebene der klassischen Physik diskutiert werden. Die anschließende quantenmechanische Rechnung kommt dann ohne Näherungen aus.

Wie bei unserem groben Modell des eingesperren Elektrons wählen wir einen dreidimensionalen kastenförmigen Potentialtopf mit unendlich hohen Potentialwänden. Anders als vorher passen wir den Potentialtopf dem Coulomb-Potential aber nun besser an: Wir variieren die Breite  $2R$  und die Energiedifferenz  $V_0$  zwischen dem „Boden“ des Potentialtopfs und dem Energienullpunkt (Abbildung 13.2).



**Abbildung 13.2:** Coulomb-Potential und Modellpotential

Diese Parameter werden so gewählt, dass der Potentialtopf möglichst gut auf das Coulomb-Potential „passt“.

Unsere Aufgabe besteht nun darin, möglichst „gute“ Werte für die Parameter  $R$  und  $V_0$  zu finden. Wie bereits erwähnt, ist dazu keine Quantenphysik nötig. Wir können die Näherung am Beispiel einer klassischen Ladung ermitteln.

**(a) Ermitteln der Potentialtopf-Breite  $R$** 

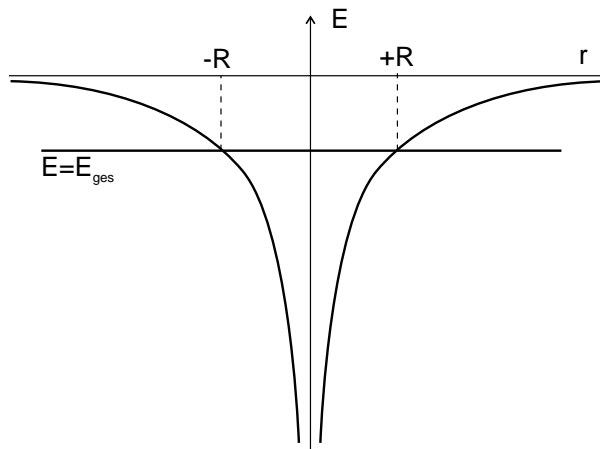
In der klassischen Physik kann sich eine in einem Coulomb-Potential gebundene Ladung (Energie  $E_{\text{ges}} < 0$ ) nicht beliebig weit nach außen bewegen. Wie im Gravitationsfeld (z. B. beim senkrechten Wurf) gibt es in einem gewissen Abstand  $R$  einen Umkehrpunkt. Er ist dadurch gekennzeichnet, dass die kinetische Energie Null ist; die Gesamtenergie  $E_{\text{ges}}$  ist dann gleich der potentiellen Energie (Abbildung 13.3):

$$E_{\text{ges}} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}, \quad (13.2)$$

oder, nach  $R$  aufgelöst:

$$R = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 E_{\text{ges}}}. \quad (13.3)$$

Die Lage des Umkehrpunkts hängt also von der Energie  $E_{\text{ges}}$  ab.



**Abbildung 13.3:** Lage der Umkehrpunkte

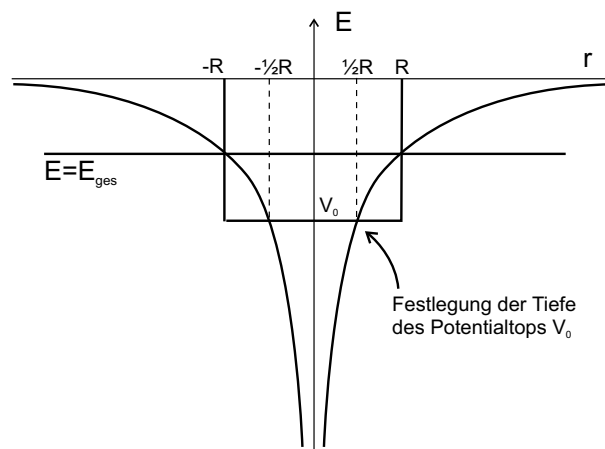
Damit hat man eine klassische Abschätzung für den Bereich gewonnen, innerhalb dessen sich das Elektron aufhält. In unserem Modell wird das Coulomb-Potential durch einen Potentialtopf der Breite  $2R$  ersetzt. Das bedeutet: Innerhalb dieses Bereichs wird das Potential in allen drei Dimensionen als konstant angenommen, der Aussenbereich ist für das Elektron unzugänglich (unendlich hohe Potentialwände).

**(b) Ermitteln der Potentialtopf-Tiefe  $V_0$** 

Innerhalb des Potentialtopfs hat das Potential einen konstanten Wert  $V_0$ . Wir müssen nun eine geeignete Abschätzung für  $V_0$  finden. Es liegt nahe,  $V_0$  so zu wählen, dass es die „mittlere Tiefe“ des Coulomb-Potentials darstellt. Hier ergibt sich zunächst eine Schwierigkeit, weil das Coulomb-Potential am Nullpunkt divergiert. Wie soll man in diesem Fall eine „mittlere Tiefe“ bestimmen? Es handelt sich jedoch nicht um eine echte Divergenz, denn durch die endliche Ausdehnung des Kerns wird das Potential am Rand des Kerns „abgeschnitten“ und nimmt einen endlichen Wert an.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Hier täuscht auch die zweidimensionale Darstellung. In Wirklichkeit handelt es sich um ein dreidimensionales Problem. Man berechnet den Mittelwert des Potentials innerhalb einer Kugel mit Radius  $R$ :  $\bar{V} = \frac{1}{V_K} \int_0^R V(r) \cdot 4\pi r^2 dr$  ( $V_K$  = Kugelvolumen). Das ergibt den endlichen Wert  $V_0 = 3/2 E_{\text{ges}}$ .

Aus der Abbildung (13.3) kann man ersehen, dass der Wert von  $V_0$  negativ und betragsmäßig größer als  $E_{\text{ges}}$  sein muss. Wir erhalten eine Abschätzung, indem wir festlegen, dass  $V_0$  den Wert des Coulomb-Potentials an der Stelle  $\frac{1}{2}R$  hat (Abbildung 13.4).



**Abbildung 13.4:** Festlegen von  $V_0$

Es gilt demnach (Einsetzen der Formel für  $R$ ):

$$V_0 = V\left(r = \frac{1}{2}R\right) = V\left(r = -\frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 E_{\text{ges}}}\right). \quad (13.4)$$

Benutzen wir den Ausdruck (13.1) für das Coulomb-Potential, ergibt sich

$$V_0 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot 2 \cdot \frac{4\pi\epsilon_0 E_{\text{ges}}}{e^2} \quad (13.5)$$

und das Endergebnis für  $V_0$  lautet:

$$V_0 = 2 \cdot E_{\text{ges}} = -2 \cdot |E_{\text{ges}}|. \quad (13.6)$$

Damit ist die Tiefe des Potentialtopfs gegenüber dem Nullpunkt der Energie festgelegt und alle Parameter unseres Modell-Potentials bestimmt. Wir können nun zur quantenmechanischen Berechnung der Energiewerte übergehen.

### (c) Bestimmen der Energiewerte

Wir fassen unser Modell noch einmal zusammen: Zur Modellierung des Coulomb-Potentials für eine Ladung der Energie  $E_{\text{ges}}$  verwenden wir einen dreidimensionalen kastenförmigen Potentialtopf mit unendlich hohen Potentialwänden, dessen Boden sich bei  $V_0 = 2 \cdot E_{\text{ges}}$  befindet und dessen Kantenlänge

$$R = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |E_{\text{ges}}|} \quad (13.7)$$

ist. Die Energieniveaus eines Elektrons im dreidimensionalen Potentialtopf haben wir bereits vorher berechnet (Gleichung (12.14) mit  $a = 2R$ ):

$$E_{\text{ges}} = \frac{\hbar^2\pi^2}{2m(2R)^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) + V_0. \quad (13.8)$$

Zur Vereinfachung beschränken wir uns auf Zustände, für die  $n_x = n_y = n_z \equiv n$ , d. h. die keine Richtung bevorzugen. Die Energieniveaus werden dann:

$$E_{\text{ges}} = \frac{\hbar^2\pi^2}{2m(2R)^2} \cdot 3n^2 + V_0.$$

Nun setzen wir die Parameter  $R$  und  $V_0$  ein:

$$E_{\text{ges}} = \frac{\hbar^2\pi^2}{2m} \cdot 3n^2 \cdot \frac{(4\pi\epsilon_0)^2 E_{\text{ges}}^2}{4 \cdot e^4} + 2E_{\text{ges}}.$$

Bringt man den letzten Term auf der rechten Seite nach links, ergibt sich

$$-E_{\text{ges}} = \frac{3}{8} \cdot \pi^2 \frac{\hbar^2(4\pi\epsilon_0)^2}{me^4} \cdot n^2 E_{\text{ges}}^2,$$

und nach Kürzen von  $E_{\text{ges}}$  erhalten wir das Ergebnis für die Energieniveaus im Wasserstoffatom:

$$E_{\text{ges}} = -\frac{16}{3 \cdot \pi^2} \frac{me^4}{2\hbar^2(4\pi\epsilon_0)^2} \cdot \frac{1}{n^2}. \quad (13.9)$$

Wie unser erstes grobes Modell sagt dieses verfeinerte Modell die Quantisierung der Energie im Wasserstoffatom voraus. Die Quantenzahl  $n$  durchläuft alle positiven ganzen Zahlen ( $n = 1, 2, 3, \dots$ ). Zu jedem Wert von  $n$  gehört ein Wert der Energie und damit ein Zustand, den das Elektron einnehmen kann.

Die Abhängigkeit der Energiewerte von der Quantenzahl  $n$  ist:

$$E_{\text{ges}} \sim -\frac{1}{n^2}. \quad (13.10)$$

Für alle Zustände gilt  $E_{\text{ges}} < 0$ , d. h. sie sind gebunden. Je größer  $n$  wird, um so höher ist die Energie. Für große  $n$  rücken die Energiewerte immer dichter zusammen und nähern sich dem Wert  $E_{\text{ges}} = 0$  (Abbildung 13.5).

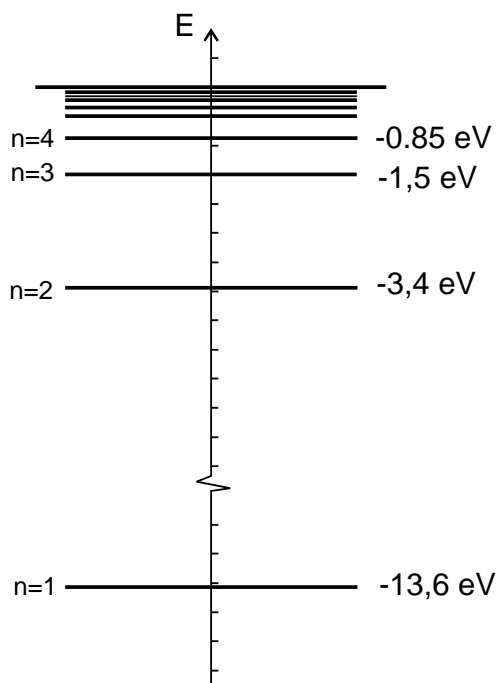


Abbildung 13.5: Termschema des Wasserstoffatoms

Diese Eigenschaften unseres Modells werden von der exakten quantenmechanischen Rechnung bestätigt.

Die Energiewerte, die sich mit der exakten Form des Potentials ergeben, unterscheiden sich vom Ergebnis unserer Modellrechnung um einen konstanten Faktor  $\frac{16}{3 \cdot \pi^2} \approx 0,54$ . Das korrekte Ergebnis für die Energieniveaus des Wasserstoffatoms ist:

**Im Wasserstoff-Atom kann das Elektron die folgenden Werte der Gesamtenergie annehmen:**

$$E_{\text{ges}} = -\frac{me^4}{2\hbar^2(4\pi\epsilon_0)^2} \cdot \frac{1}{n^2}, \quad (n = 1, 2, 3, \dots). \quad (13.11)$$

Der Zustand mit  $n = 1$ , also der niedrigsten Energie, ist der **Grundzustand** des Wasserstoff-Atoms. Er liegt bei  $E_{\text{ges}} = -13,6 \text{ eV}$ .

Schließlich können wir die berechneten Energiewerte noch mit dem beobachteten Spektrum des Wasserstoffatoms verknüpfen (Balmer-Spektrum, Abbildung 12.2). Licht wird emittiert, wenn das Atom einen Übergang zwischen zwei Zuständen (z. B. von  $n = n_1$  nach  $n = n_2$ ) macht. Nach Gleichung (12.2) ist die Photonenenergie  $h \cdot f$  dabei gleich der Differenz der beiden Energiewerte. Daraus erhalten wir:

$$h \cdot f = -\frac{me^4}{2\hbar^2(4\pi\epsilon_0)^2} \cdot \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right). \quad (13.12)$$

Das entspricht genau der Balmer-Formel (12.1). Den Wert der Rydberg-Frequenz können wir durch Vergleich der beiden Formeln bestimmen:

$$f_{\text{Ry}} = \frac{me^4}{(4\pi\hbar)^3\epsilon_0^2} = 3,2898 \cdot 10^{15} \text{ Hz}, \quad (13.13)$$

in Übereinstimmung mit dem Experiment. Dieses Zurückführen des empirisch ermittelten Wertes  $f_{\text{Ry}}$  auf eine Kombination von Naturkonstanten ist eine der großen Leistungen des quantenmechanischen Atommodells.