

## VL8. Das Wasserstoffatom in der Klass. Mechanik

8.1. Emissions- und Absorptionsspektren der Atome

8.2. Quantelung der Energie (Frank-Hertz Versuch)

8.3. Bohrsches Atommodell

8.4 . Spektren des Wasserstoffatoms

## VL9. Elemente der Quantenmechanik III

9.1. Schrödingergleichung mit beliebigem Potential

9.2. Harmonischer Oszillator

9.3. Drehimpulsoperator

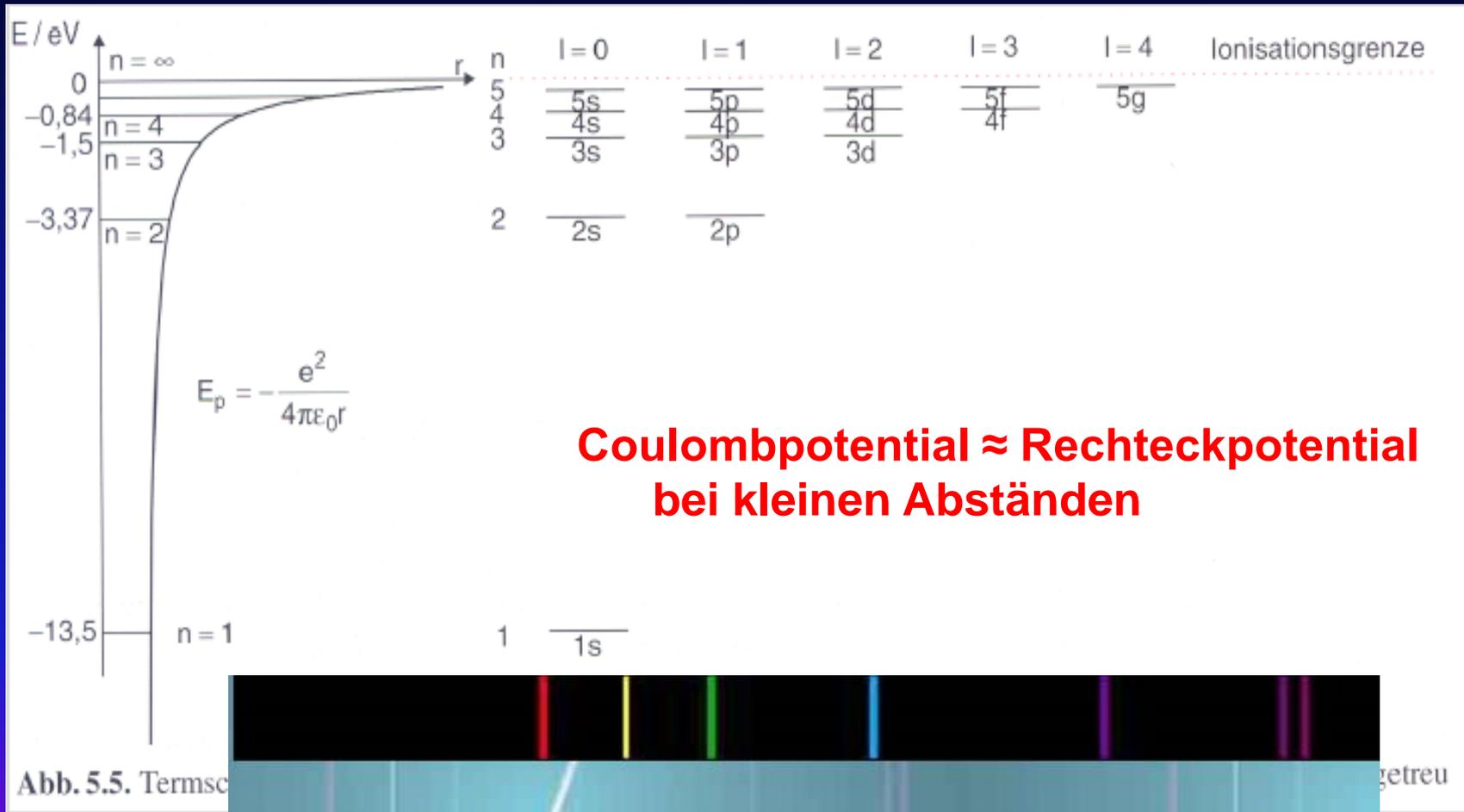
## VL10. Das Wasserstoffatom in der QM (I)

10.1. SG in einem kugelsymmetrischen Potential

10.2. Quantenzahlen des Wasserstoffatoms

10.3. Winkelabhängigkeit (Kugelflächenfunktionen)

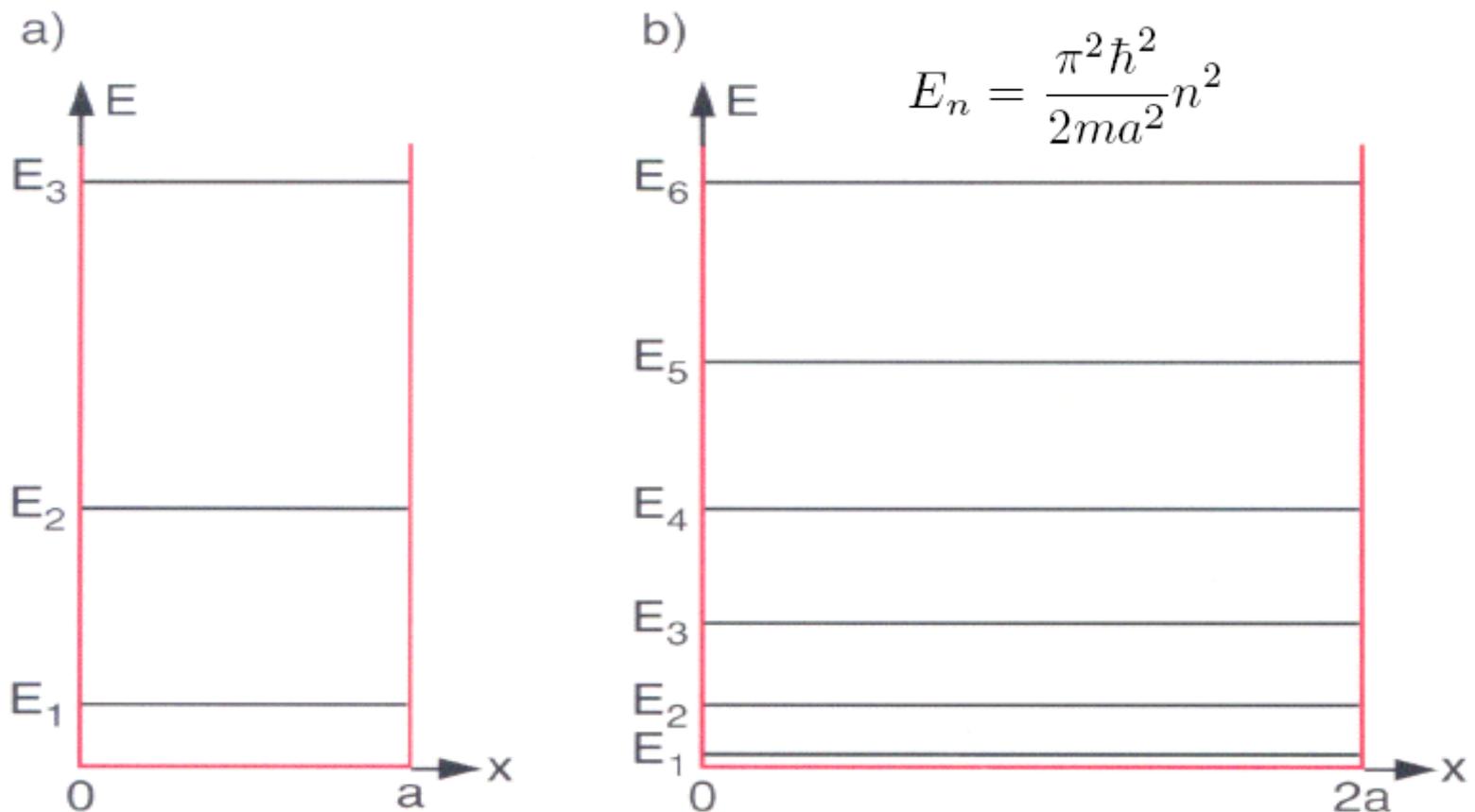
# Diskrete Energieniveaus der Atome → Spektrallinien



Freie Atome in einer Leuchtstoffröhre liefern Spektrallinien mit scharfen Frequenzen.

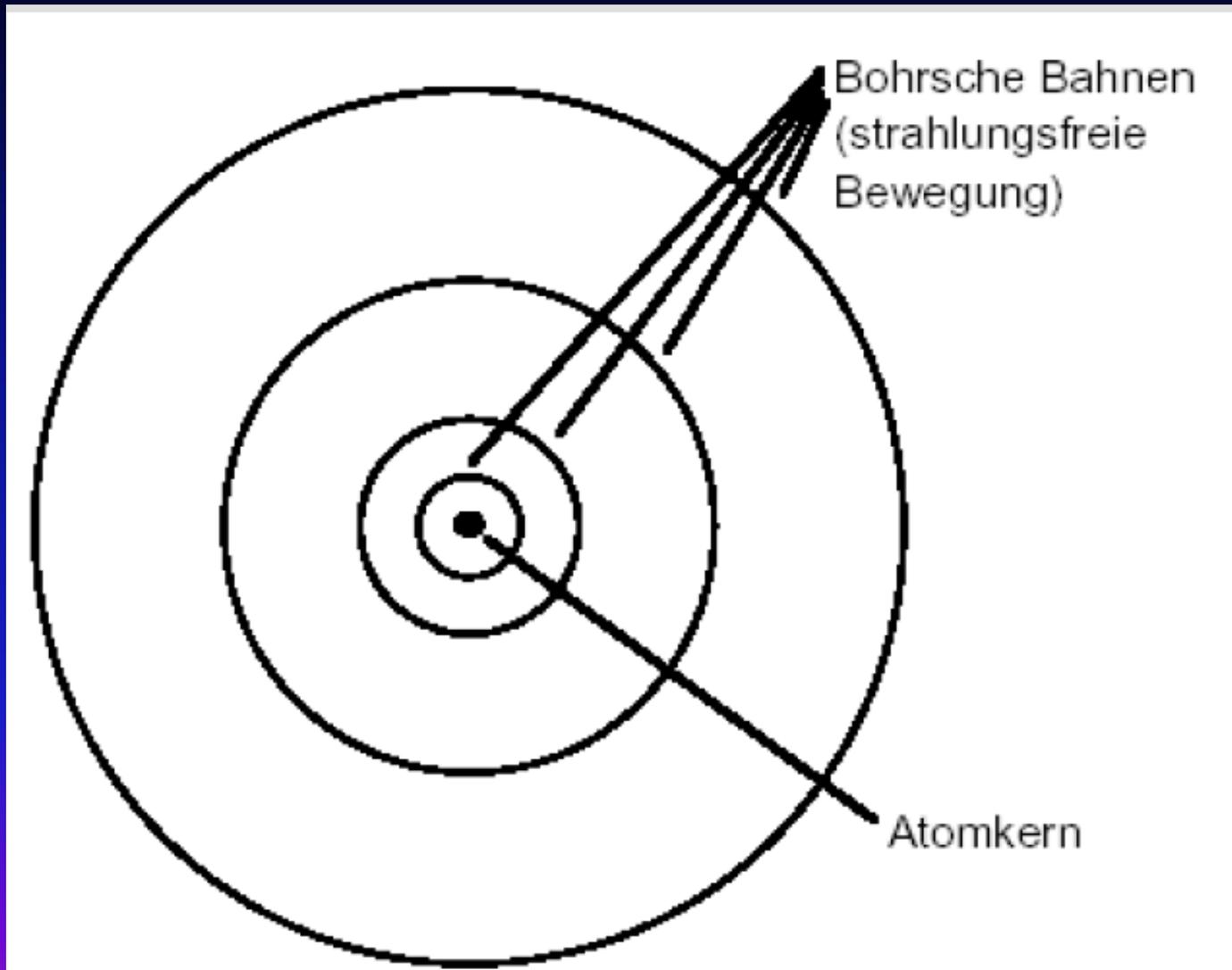
??? Nehmen Atome auch nur bestimmte Energien auf ???

# Erlaubte Energieniveaus in unterschiedlichen Potentialkästen

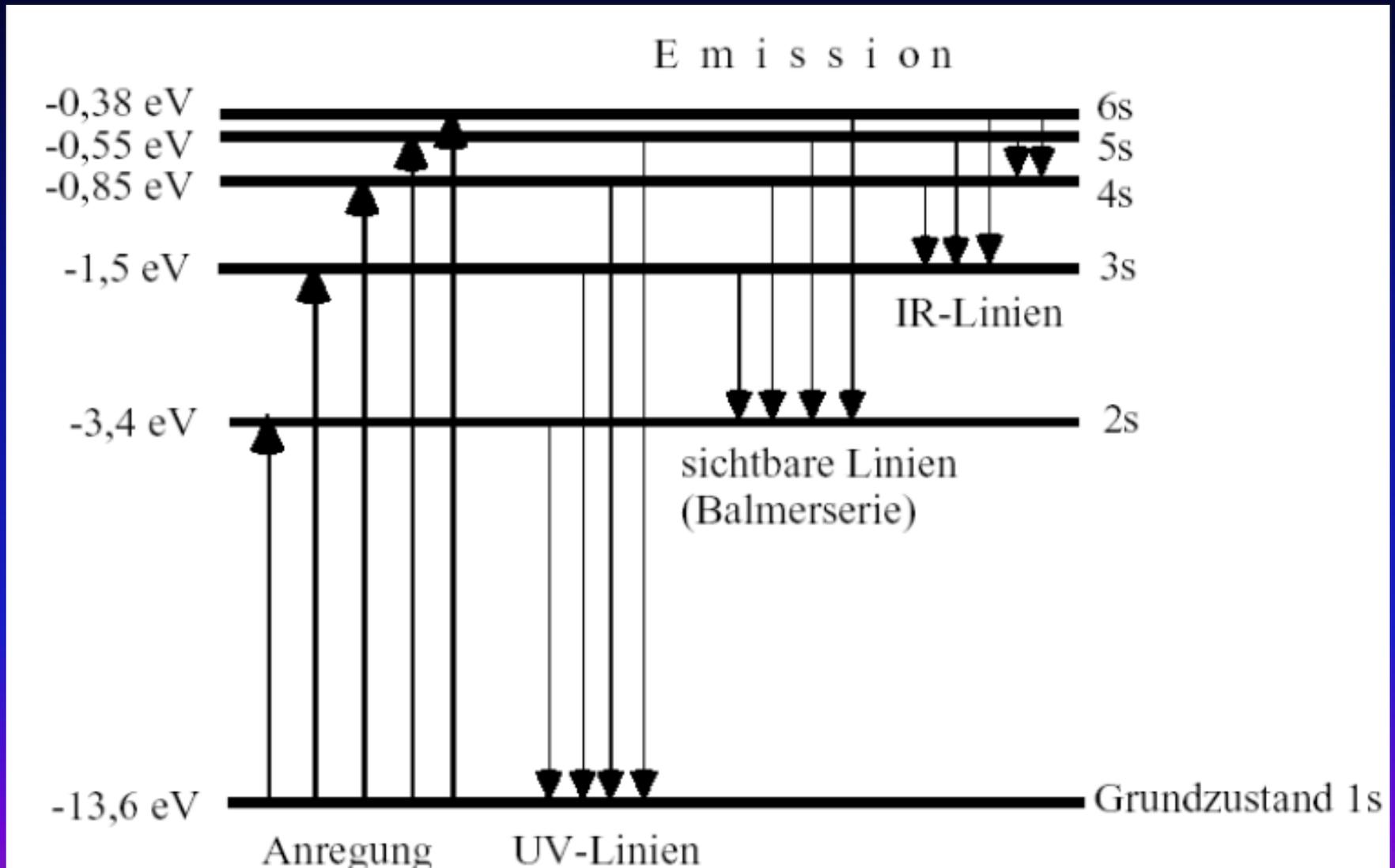


**Abb. 4.17a,b.** Vergleich der Energieniveaus in einem eindimensionalen unendlich hohen Potentialkasten der Breite (a)  $\Delta x = a$ , (b)  $\Delta x = 2a$

# Anregung durch Stöße, Emission durch Übergänge zum Grundzustand

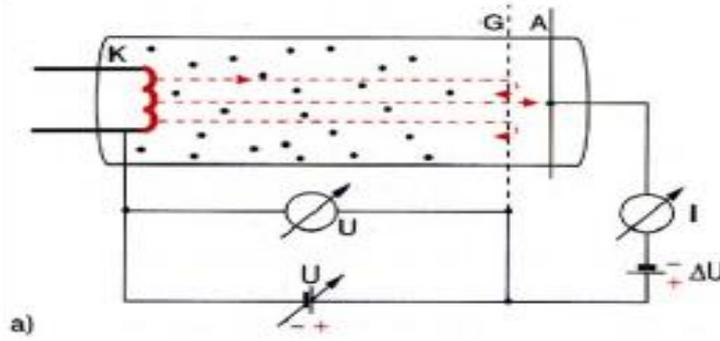


# Spektren der H-Atome

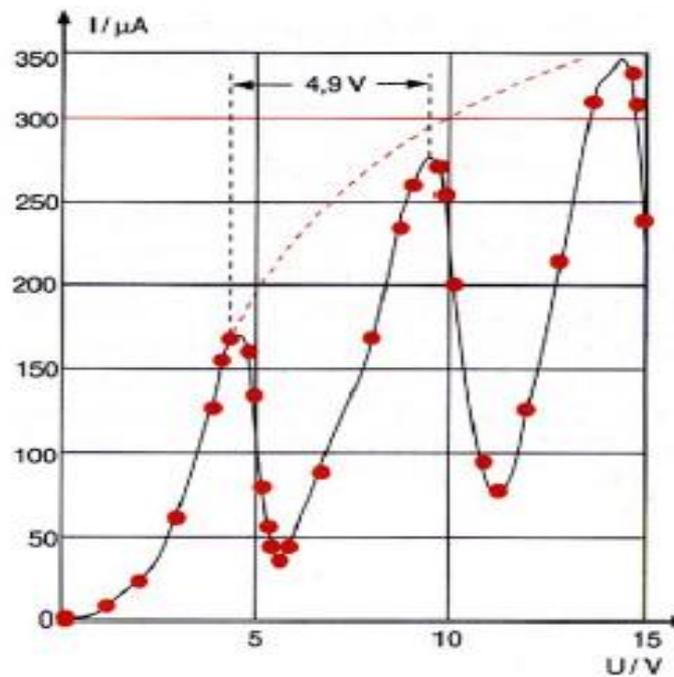


# Frank-Hertz Versuch beweist Energie-Quantelung der Energieniveaus

**Franck-Hertz-Versuch. (a) Experimentelle Anordnung. (b) Verlauf des Elektronenstroms  $I_e(U)$  als Funktion der Beschleunigungsspannung in einer Röhre mit Quecksilberdampf.**



a)



b)

Ursache: inelastische Stöße d. Elektronen mit Hg-Atomen - führen zu Anregung der Atome gemäß:  $e^- + \text{Hg} \rightarrow \text{Hg}^*(E_a) + e^- - \Delta E_{kin}$

mit  $\Delta E_{kin} \approx E_a$  Elektronen geben  $\Delta E_{kin} \approx E_a$  als  $E_a$  an Hg-Atom ab - Energieverlust des Elektrons - El. kann  $-\Delta U$  nicht überwinden.

Elastische Stöße: Elektron kann max.  $m_e/m_{\text{Hg}} \approx 10^{-5}$  abgeben.

Nur elastische Stöße  $I(U)$  - gestrichelte Verlauf.

Bei höherer Beschleunigungsspannung - mehrere inelastische Stöße möglich.

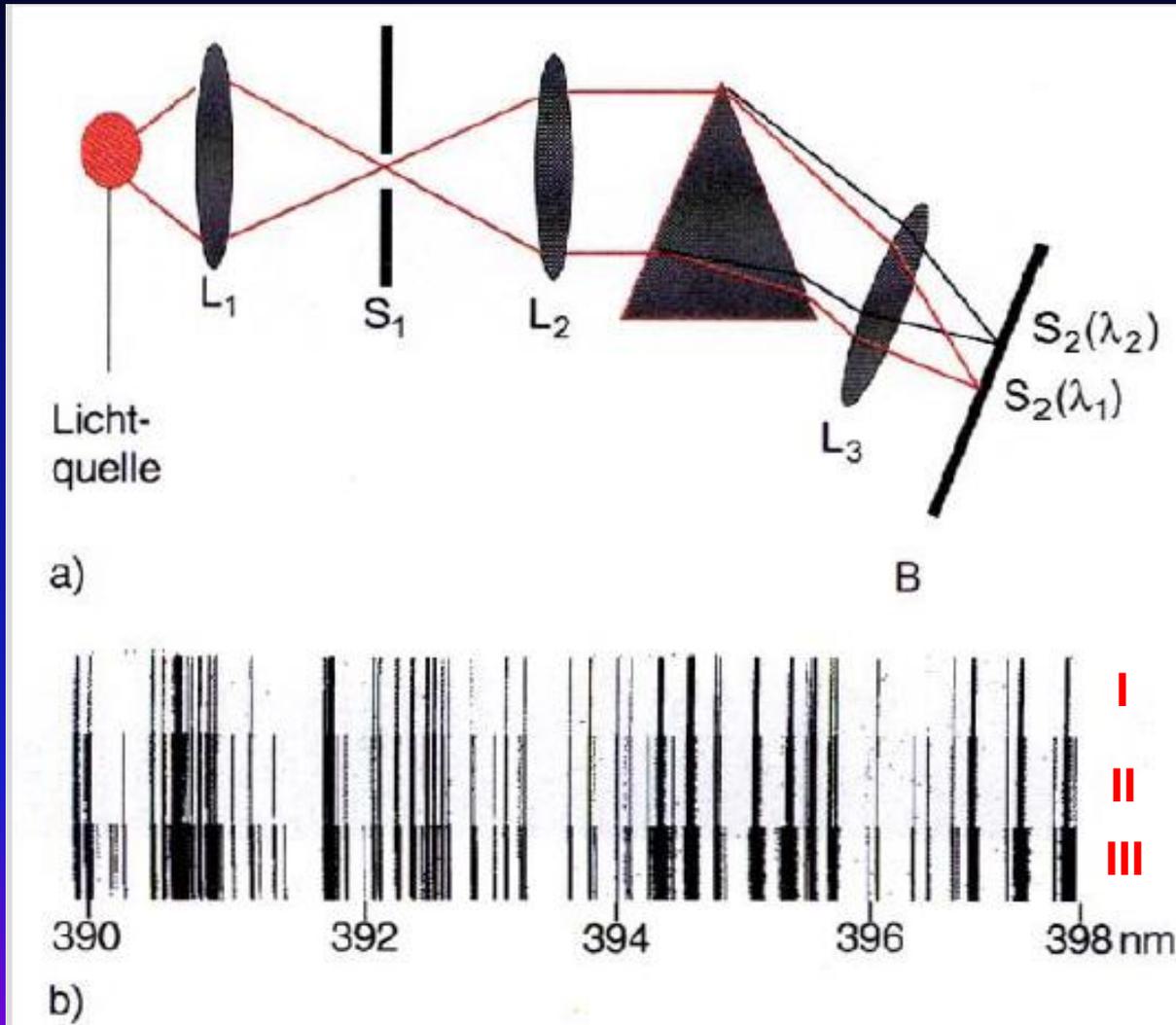
<sup>2</sup>James Frank (1882 – 1964), Nobelpreis für Physik 1925.  
Gustav Hertz (1887 – 1975), Nobelpreis für Physik 1925.

# Frank-Hertz Versuch beweist Energie Quantelung der Energieniveaus

## Die Beobachtungen lassen sich so erklären:

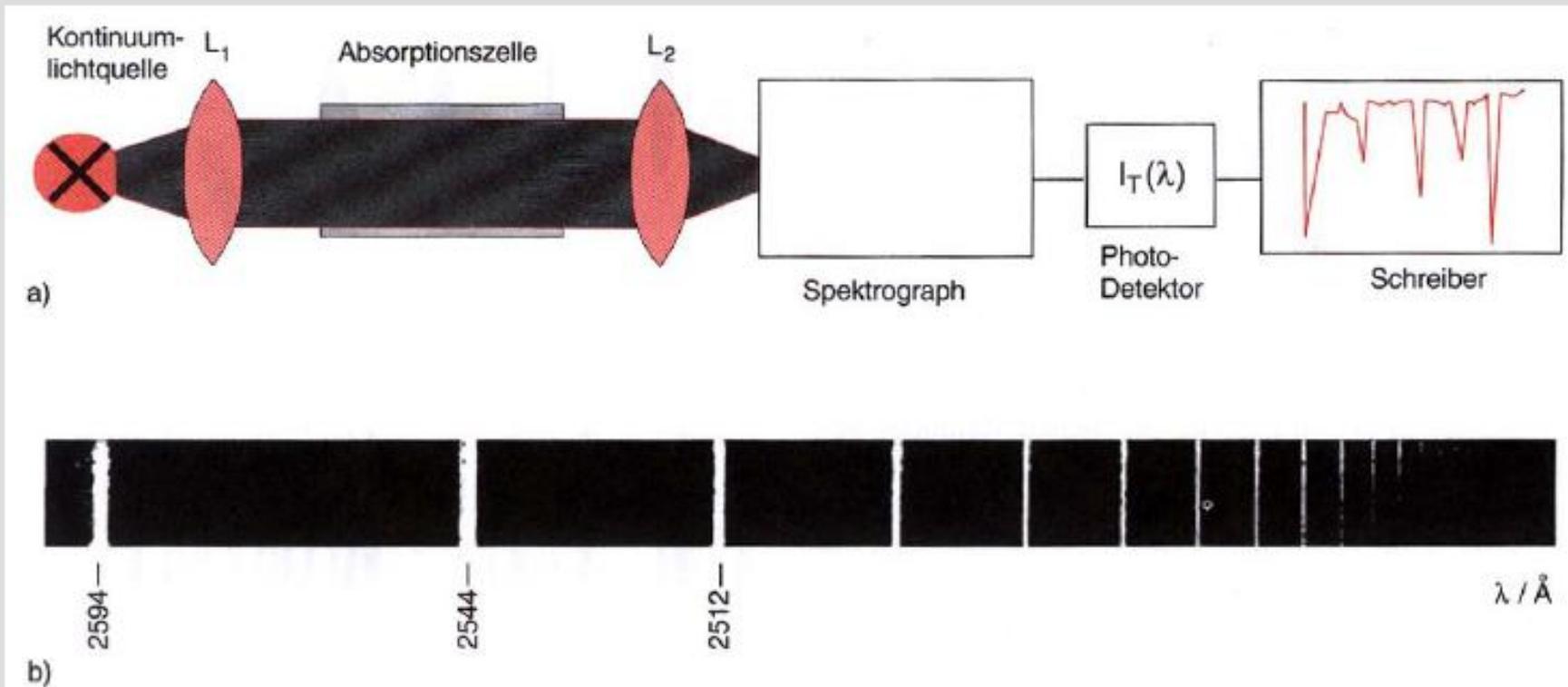
1. Die Elektronen werden beim Durchlaufen des elektrischen Feldes ständig beschleunigt, so daß ihre Energie kontinuierlich zunimmt. Man kann also den Elektronen in jedem Punkt in der Röhre eine Energie zuordnen.
2. Die Gasatome in der Röhre können nur ganz bestimmte Energieportionen aufnehmen, die durch die Energiedifferenz zwischen zwei Zuständen gegeben ist. Da die Gasatome im Grundzustand vorliegen, handelt es sich um die Energiedifferenz zwischen einem angeregten Zustand und dem Grundzustand.
3. Die Elektronen stoßen beim Durchlaufen des Gases ständig mit den Gasatomen zusammen, können aber nur dann Energie auf ein Atom übertragen, wenn ihre kinetische Energie größer ist als die Energie, die benötigt wird, um ein Atom anzuregen. Ist dies nicht der Fall, wird beim Zusammenstoß keine Energie übertragen, das Elektron also auch nicht abgebremst.
4. An bestimmten Punkten in der Röhre reicht die kinetische Energie der Elektronen aus, um Gasatome anzuregen. An dieser Stelle läßt sich eine Leuchterscheinung beobachten, da das Atom sofort wieder in den Grundzustand zurückfällt und dabei Licht aussendet. Die Elektronen haben nun soviel Energie verloren, daß sie keine weiteren Atome mehr anregen können. Sie werden weiter zur positiven Platte hin beschleunigt, bis die kinetische Energie wiederum ausreicht, um ein Gasatome anzuregen. An diesem Punkt kann man eine weitere Leuchterscheinung beobachten.

# Emissionsspektren



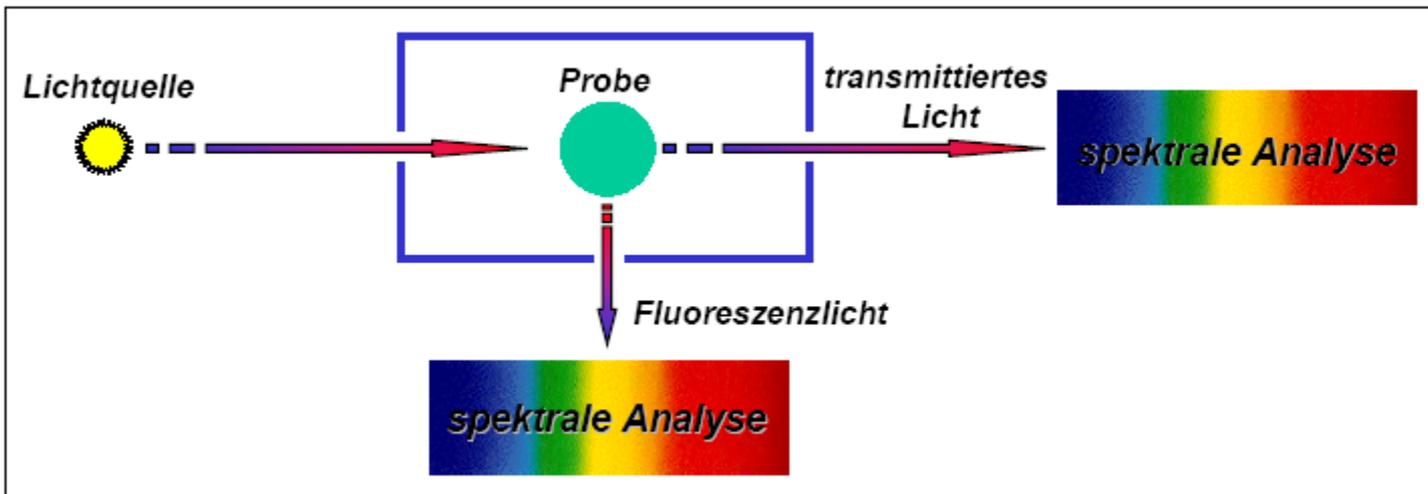
(a) Anordnung zur Aufnahme von Emissionsspektren mit einem Prismenspektrographen; (b) Emissionsspektrum eines Eisenbogens im Spektralbereich von 390 bis 398 nm mit drei verschiedenen Belichtungszeiten.

# Absorptionsspektren



**Messung von Absorptionsspektren. (a) Experimentelle Anordnung; (b) Absorptionsspektrum von Natriumdampf.**

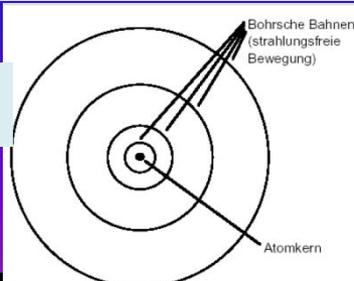
# Gleichzeitige Messung von Absorption und Emission



Jeder Absorptionslinie (Wellenlänge) entspricht auch eine Emissionslinie  
Emissions- bzw. Absorptionsspektrum ist für jedes Atom charakteristisch  
**Spektralanalyse**

Spektrallinien sind nicht unendlich scharf! - Intensitätsverteilung mit endlicher Breite - Atome senden nicht streng monochromatisches Licht aus

**Lösung:**



**Atome haben diskrete, aber nicht perfekt scharfe Energieniveaus. Übergänge zwischen den Niveaus möglich durch Absorption oder Emission von Lichtquanten mit  $h\nu = \Delta E$ .**

# Klassisches Problem der Atomphysik

---

**Frage: Warum sind Atome überhaupt stabil??**

Erwarte im Rutherford'schen Modell: Elektronen bewegen sich um Kern und erfahren Beschleunigung der Zentripetalkraft.

Aber jedes Elektron ist umgeben von Photonen (Quanten des elektrischen Feldes). Diese werden NICHT abgelenkt und sollten tangential als Bremsstrahlung abgestrahlt werden  $\Rightarrow$

Energieverlust  $\Rightarrow$

Elektron stürzt in den Kern!

**Postulat von Bohr: es sind nur bestimmte Radien erlaubt, die durch die Drehimpulsquantisierung gegeben sind.**

# Bohrsches Atommodell

Niels Bohr (1885 - 1962) "Planetenmodell" der Atome!

Elektron (Masse  $m_e$ ) läuft mit Geschw.  $v$  auf einer Kreisbahn um den Schwerpunkt.

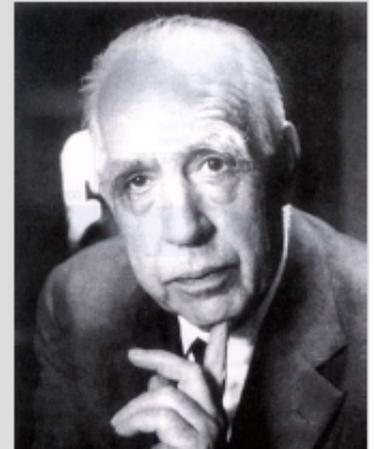
Bedingung: **Zentripetalkraft = Coulombkraft**, d.h.:

$$\frac{\mu v^2}{r} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r^2} \quad \text{mit} \quad \mu = \frac{m_e m_K}{m_e + m_K} \approx m_e \Rightarrow \text{Radius der Kreisbahn:}$$
$$r = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 \mu v^2}$$

Wenn keine Einschränkung für Energie d. Elektrons  $\mu v^2/2$  existiert ist jeder Radius erlaubt.

ABER **in der QM**  
**sind Energien**  
**quantisiert!**

**Weiter: Planetenmodell flach, Atome rund.**  
**QM: Aufenthaltswahrscheinlichkeiten NICHT in Planetenbahnen.**



Bohr

# Bohrsche Atombahnen aus der QM!

Elektron durch Materiewelle beschreiben - **stationärer Zustand** des Atoms - **stehende Welle**  $\Rightarrow$  Kreisumfang  $n \cdot \lambda$

Es gilt:  $2\pi \cdot r = n \cdot \lambda_D$  ( $n = 1, 2, 3, \dots$ )

$\lambda_D = h/(\mu v) \Rightarrow$  Geschw. des Elektrons  $v = n \cdot \frac{h}{2\pi\mu r}$

Für  $v$  in  $r = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0\mu v^2}$  einsetzen:

**Mögliche Radien der Elektronenbahn:**  $r = \frac{n^2 h^2 \cdot \epsilon_0}{\pi \cdot \mu \cdot Z \cdot e^2} = \frac{n^2}{Z} a_0$

$a_0$ ....Bohrsche Radius:  $a_0 = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi \mu e^2} = 5,297 \cdot 10^{-11} m \approx 0,5 \text{ \AA}$

Bedingung  $2\pi \cdot r = n \cdot \lambda_D$  führt zu **QUANTELUNG der Elektronenbahnen!**

Kinetische Energie des Elektrons:  $E_{kin} = \frac{\mu}{2} v^2 = \frac{1}{2} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} = -\frac{1}{2} E_{pot}$

Gesamtenergie:  $E = E_{kin} + E_{pot} = -\frac{1}{2} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$  negativ

Es gilt für  $r \rightarrow \infty$  und  $n \rightarrow \infty$   $E \rightarrow 0$

# Energiequantelung beim Wasserstoffatom

Andere Schreibweise:  $E = -\frac{\mu e^4 \cdot Z^2}{8\epsilon_0^2 h^2 n^2} = -Ry^* \cdot \frac{Z^2}{n^2}$

Mit  $Ry^* = Ry \cdot h \cdot c = \frac{\mu e^4}{8\epsilon_0^2 h^2}$  **n=Hauptquantenzahl**

Energie des Elektrons nimmt nur diskrete Werte  $E(n)$  an!

Durch Quantenzahlen  $n = 1, 2, 3, 4, \dots$  festgelegt

**Stationärer Zustand - Quantenzustand des Atoms!**

**Quantenzahl gibt Zahl der Perioden der de Broglie Welle auf Kreisumfang an.**

Man beachte:

**Rydbergkonstante**  $Ry_\infty = 109737,31534 \text{ cm}^{-1}$  ( $m_K = \infty; \mu = m_e$ )

**Rydbergkonstante** für reale  $m_K$ :  $Ry = Ry_\infty \cdot \mu/m_e$

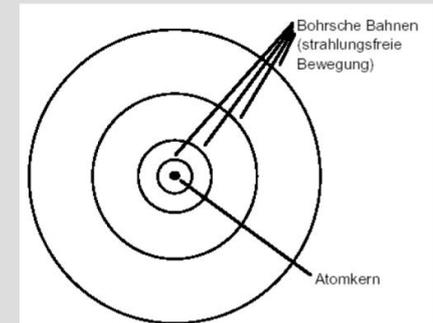
# Erklärung der Spektren im Bohrschen Modell

Bohrsches Atommodell nimmt Quantenbedingung für klassische Bewegung des punktförmigen Elektrons im Coulombfeld an.

Quantenbedingung mit Drehimpuls:

$$\text{Aus } \left( v = n \cdot \frac{h}{2\pi\mu r} \right) \cdot \mu \cdot r \rightarrow \mu \cdot r \cdot v = \left| \vec{L} \right| = n \cdot h$$

**Drehimpuls ist quantisiert!**



Erklärung des Linienspektrums im Bohrschen Atommodell:

Absorption eines Lichtquants  $h\nu \rightarrow$  Atom geht von  $E_i$  in  $E_k$

$$h\nu = E_k - E_i$$

bzw.:

$$\nu = \frac{Ry^*}{h} Z^2 \left( \frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_k^2} \right)$$

Für  $\bar{\nu} = \nu/c$  und  $Z = 1$  mit  $Ry^* = Ry \cdot h \cdot c$  Balmerformel.

Emission eines Lichtquants geht Atom v. höheren in niederen Energiezustand gemäß  $h\nu = E_k - E_i$  über.

# Stabilität der Atome

a....mittlere Radius Wasserstoffatom

Abstand r Elektron von Kern:  $\Delta r \leq a \rightarrow$  Elektron innerhalb des Atoms.

Unbestimmtheit des Impulses:  $\Delta p_r > \hbar/a$

Mittlere kinetische Energie d. Elektrons:  $E_{kin} = \frac{p^2}{2m} \geq \frac{(\Delta p)^2}{2m} \geq \frac{\hbar^2}{2ma^2}$

Potentielle Energie im Abstand a:  $E_{pot} = -e^2/(4\pi\epsilon_0 a)$

Gesamtenergie:  $E = E_{kin} + E_{pot} \rightarrow E > \frac{\hbar^2}{2ma^2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a}$

Größte Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei  $a_{Min}$  - dort ist  $dE/da=0$

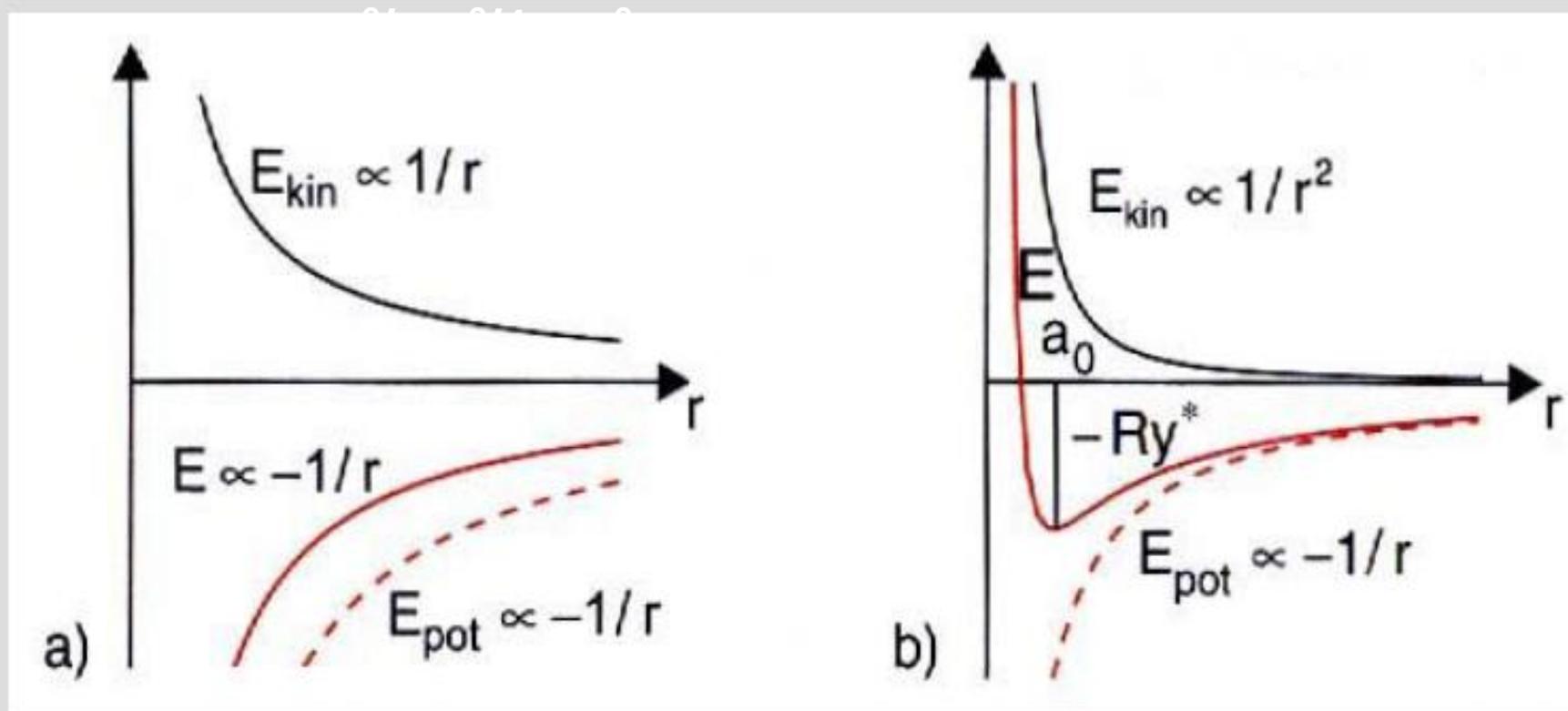
$$a_{Min} = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{me^2} = \frac{\epsilon_0 \hbar^2}{\pi m e^2} = a_0 \quad \text{"Bohrsche Radius"}$$

Stabiler Zustand (minimale Energie) f. H-Atom (**Heisenberg!**):

$$E_{min} = -\frac{me^4}{2(4\pi\epsilon_0 \hbar)^2} = -\frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2} = -Ry^*$$

Stimmt f. Grundzustand mit Experiment überein.

# Stabilität der Atome



Verlauf von kinetischer, potentieller und Gesamtenergie des Elektrons im Coulombfeld des Kerns als Funktion des Abstandes  $r$  zwischen Elektron und Kern: (a) klassisch, (b) quantenmechanisches Modell

# Zusammenfassung des Bohrschen Atommodells

Elektron bew. sich auf Kreisbahnen um Kern.

Radien gequantelt - nehmen quadratisch mit Quantenzahl  $n$  zu.

$$r_n = \frac{n^2}{Z} a_0 = \frac{n^2 h^2 \cdot \epsilon_0}{\pi \cdot \mu \cdot Z \cdot e^2}$$

Radien verkehrt prop zu Kernladung  $Z \cdot e$

**Vorsicht:**

**Drehimpuls im Bohrschen Modell schlicht FALSCH, weil Elektron sich nicht auf "Bahnen" bewegt, sondern die AW sich aus der SG ergibt**

Zu Quantenbahn charakterisiert durch Quantenzahl  $n$  - def. negative Gesamtenergie

$$E = -Ry^* \cdot \frac{Z^2}{n^2} \text{ bzw. } E_{pot} = 2E \text{ und } E_{kin} = -E$$

Als Energienullpunkt gewählt Ionisierungsgrenze ( $n \rightarrow \infty$ ), ( $r \rightarrow \infty$ )

Absorbtion vo Licht mit Frequenz  $\nu$  mit  $h\nu = E_k - E_i$  von  $E_i$  in  $E_k$  bei Emission von  $E_k$  in  $E_i$ .

# Emissionsspektren von H-Atomen

J.J. Balmer: Emissionsspektrum des Wasserstoffatoms

Wellenlänge  $\lambda_k$  folgt einfachem Gesetz:

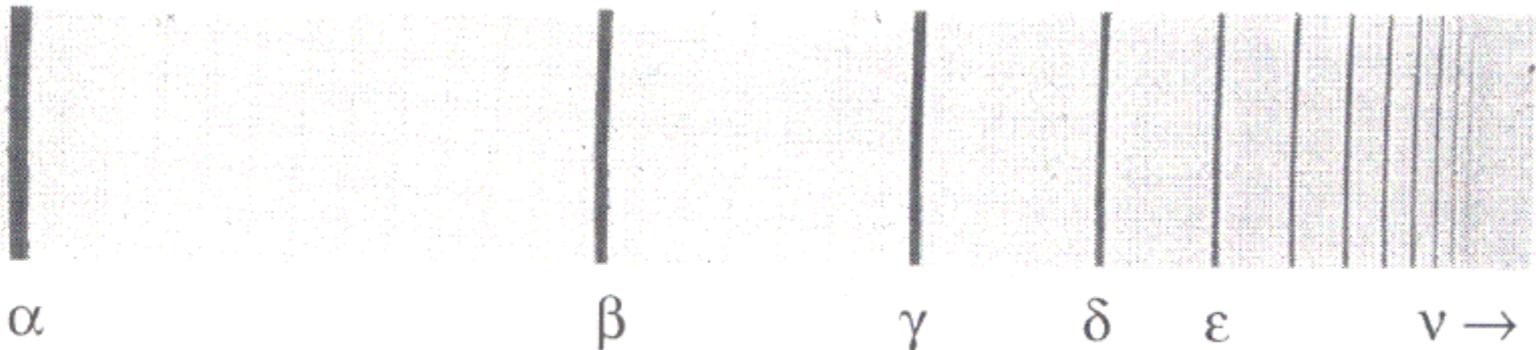
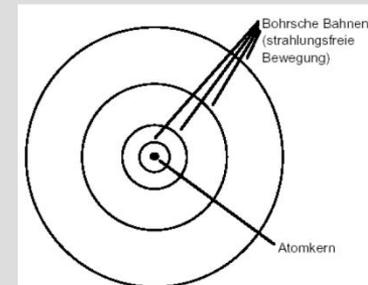
$$\nu_k = 1/\lambda_k = Ry \cdot \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad \text{mit } n_1 = 2 \text{ und } n_2 = 3, 4, 5, \dots$$

$$Ry = 109678 \text{ cm}^{-1} \quad (\text{Rydbergkonstante})$$

Lymanserie  $n_1 = 1$

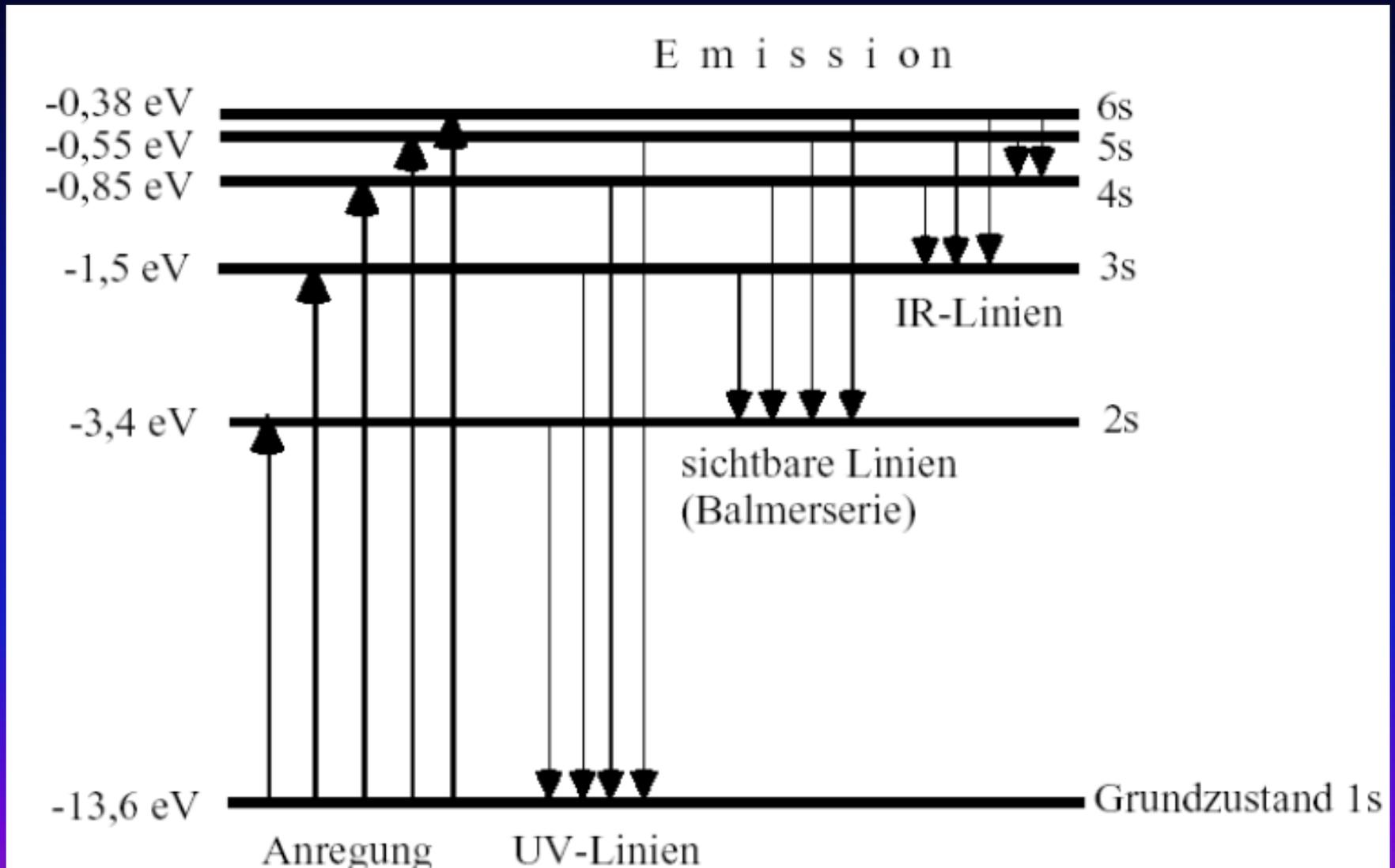
Paschenserie  $n_1 = 3$

Erklärung?

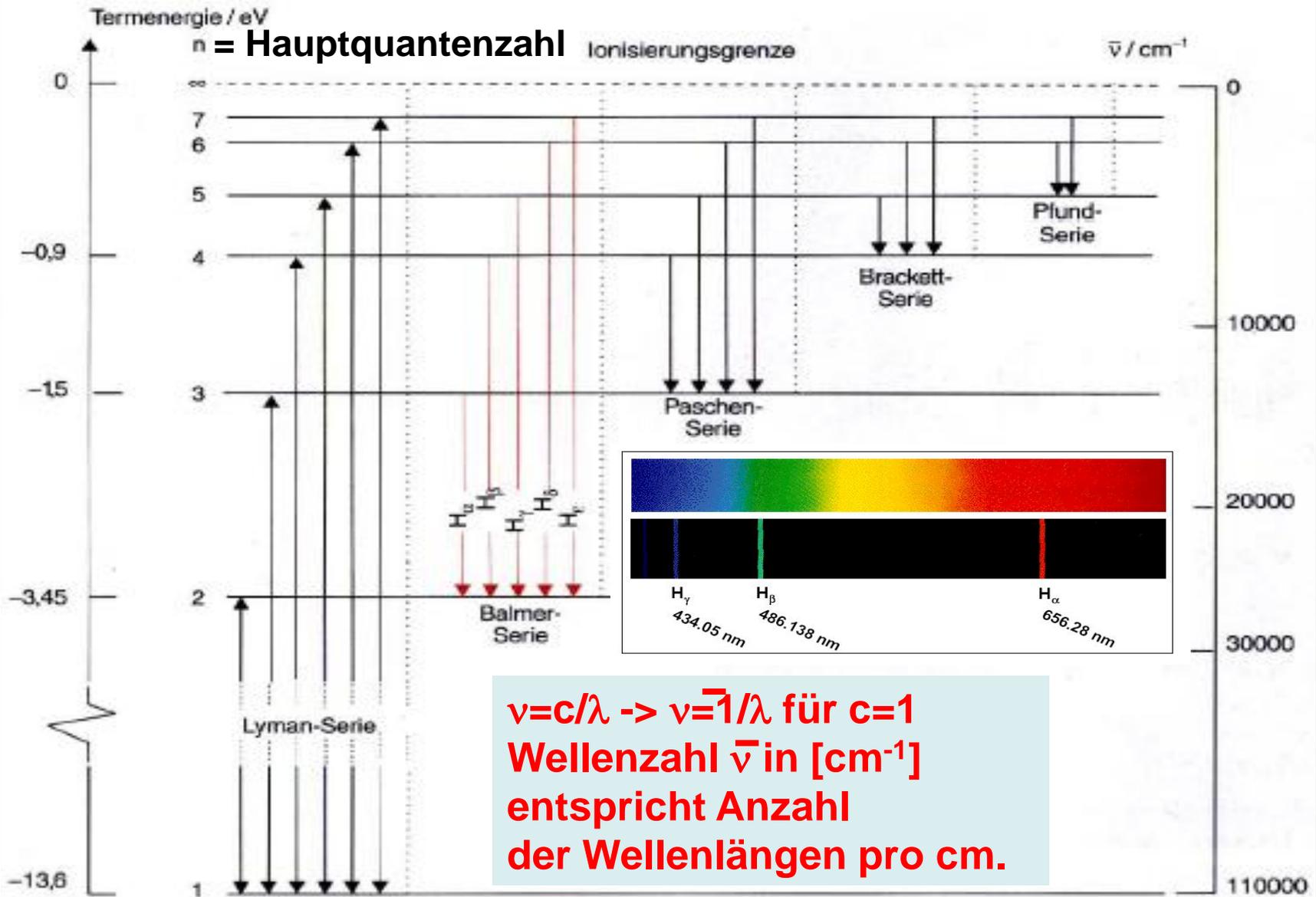


**Abb. 3.26.** Balmer-Spektrum des Wasserstoffatoms, emittiert von einer Wasserstoff-Gasentladungslampe

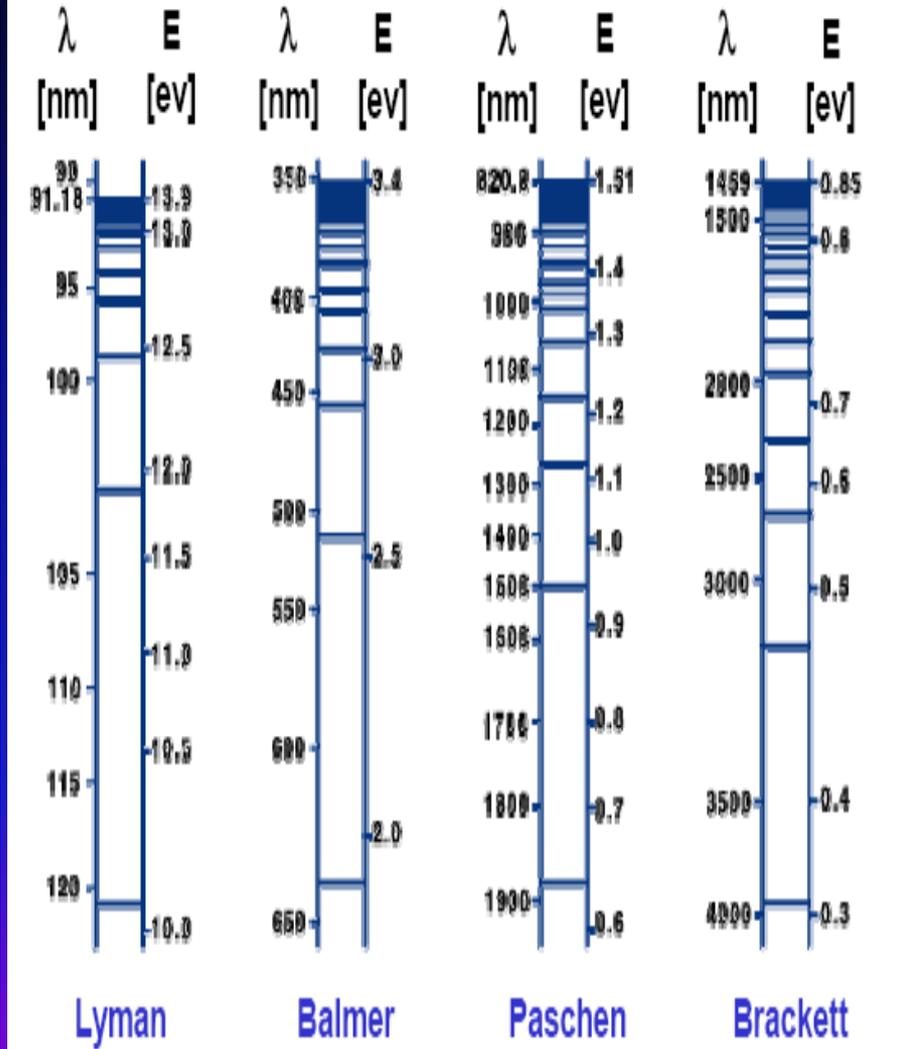
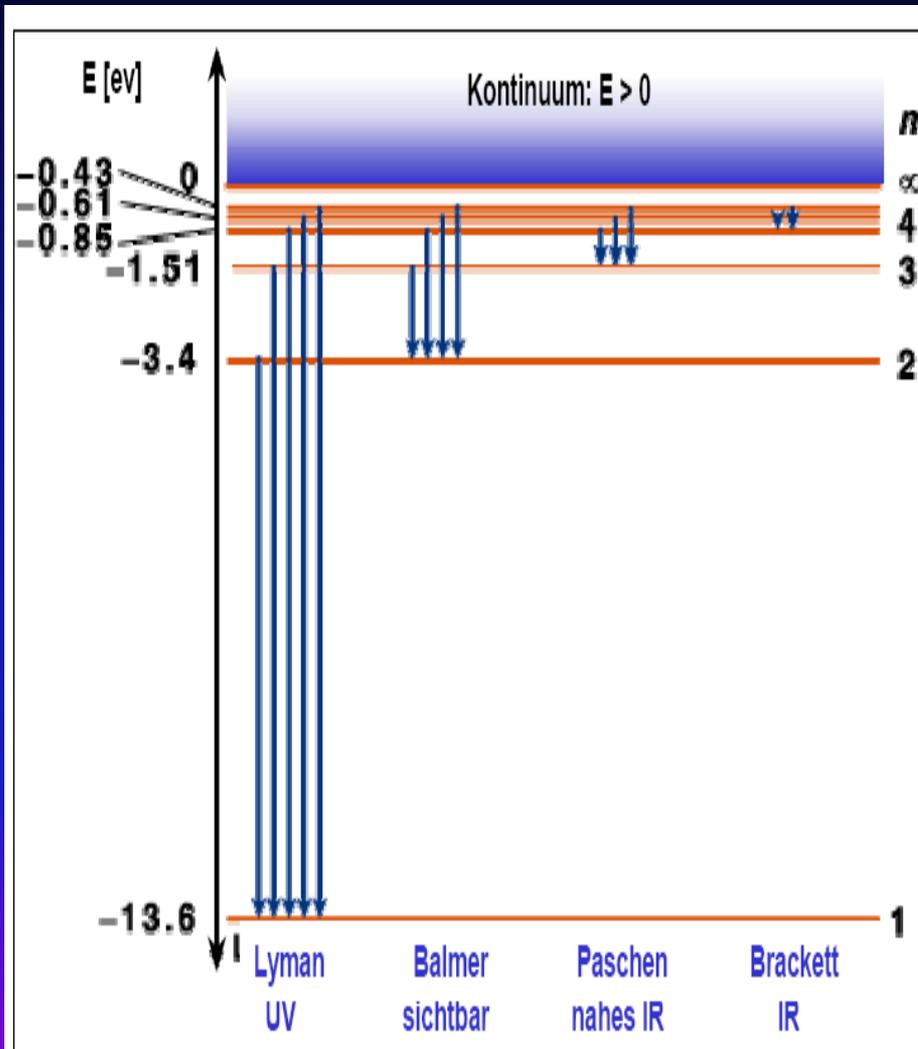
# Spektren der H-Atome



# Wellenzahl



# Spektren der H-Atome



# Umrechnen der Einheiten

- Wellenlänge  $\lambda$  in Einheiten von m.
- Wellenzahl  $\bar{\nu} = 1/\lambda = \nu/c$  in Einheiten von  $\text{cm}^{-1}$
- Frequenz  $\nu$  in Einheiten von Hz.
- Energie  $h\nu = \hbar\omega$  in Einheiten von eV.

**Dispersionsrelation für Licht:**

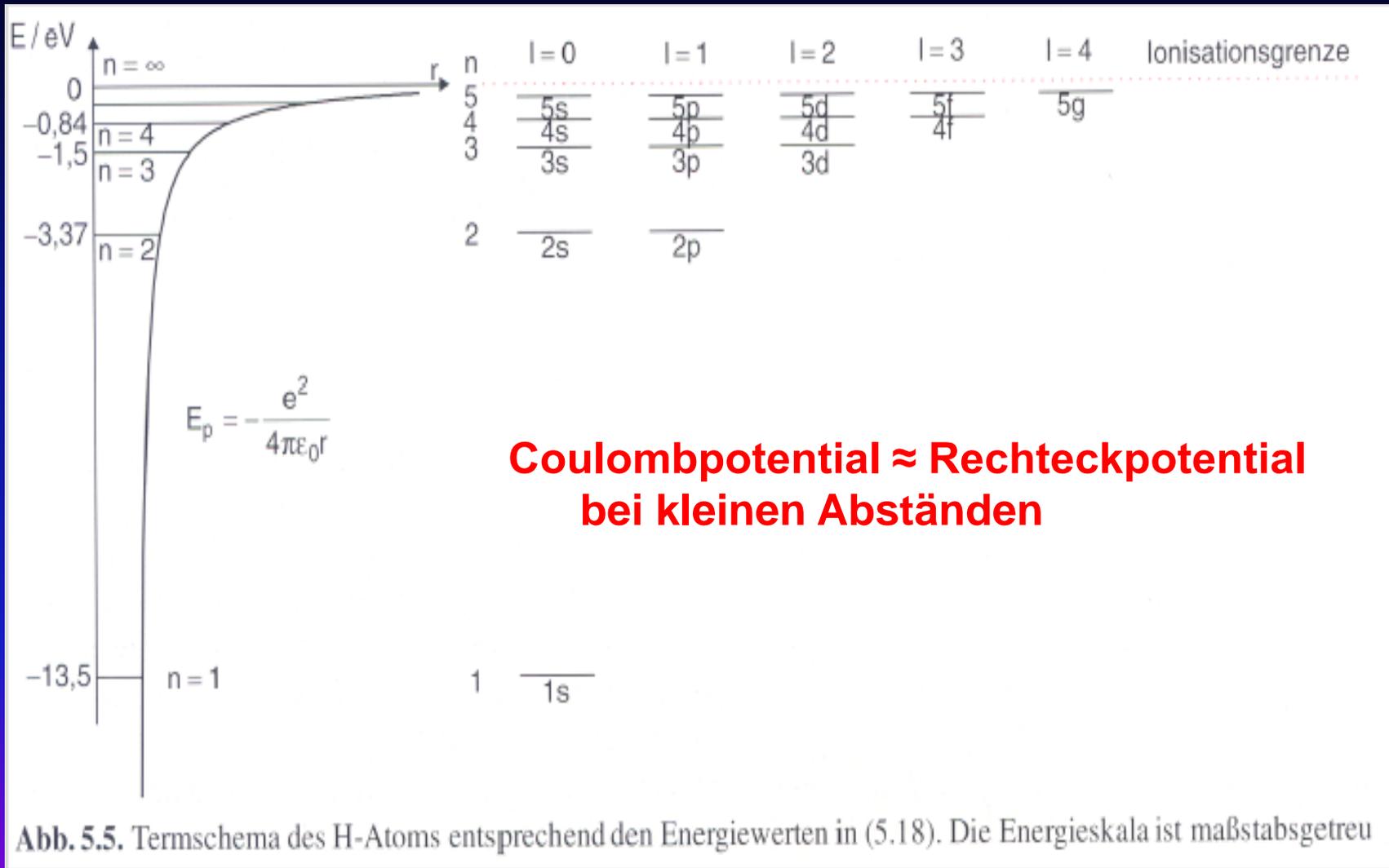
$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\bar{\nu}$$

**Daraus folgt:**

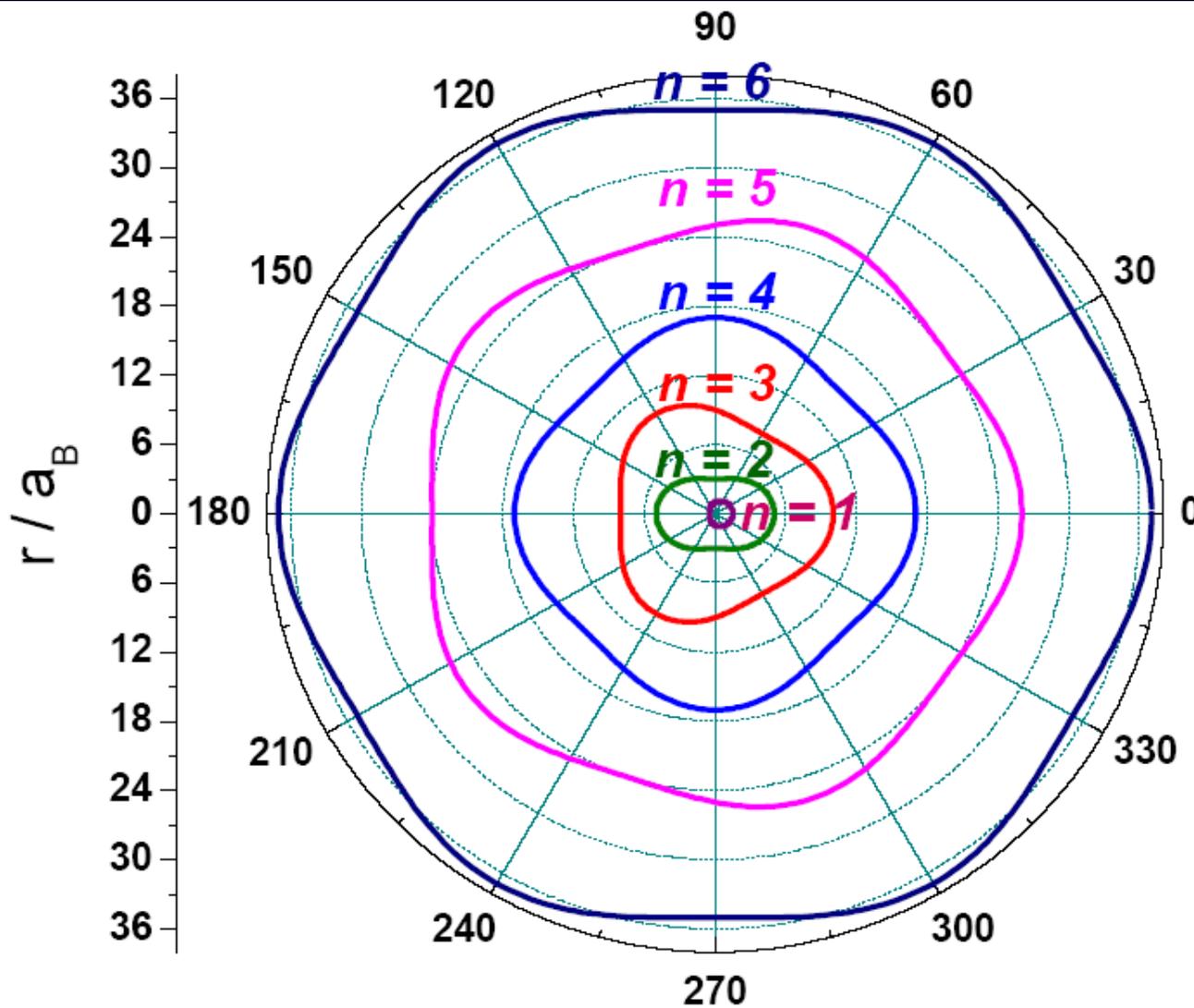
$$E = 1 \text{ meV} \equiv \nu = 0.24 \text{ THz} \equiv \bar{\nu} = 8.066 \text{ cm}^{-1} \equiv \lambda = 0.125 \text{ cm}$$

**z.B Licht von 500 Å hat Wellenzahl von  $1/500 \cdot 10^{-8} = 20000$   
und entspricht eine Energie von  $20000/8.066 = 2.5$  eV**

# Coulomb-Potentiale der Atome



# Stehende de Broglie Wellen im Bohrschen Atommodell



**Vorsicht:**  
diese Darstellung  
dient nur zur  
Illustration.  
AW der Elektronen  
viel komplizierter  
wie wir nachher  
sehen werden!

# Teilchen auf einem Kreis

The operator  $H = -\frac{1}{2} d^2/dx^2$  on the interval  $[0, 2\pi]$  with periodic boundary conditions

$$\psi(0) = \psi(2\pi), \quad \psi'(0) = \psi'(2\pi)$$

has the eigenvalues

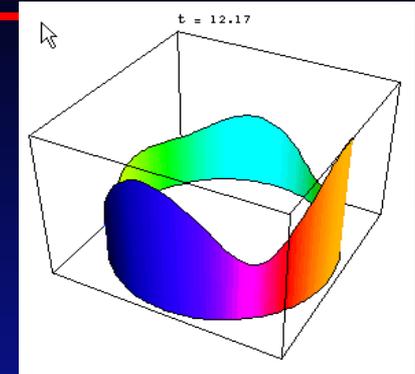
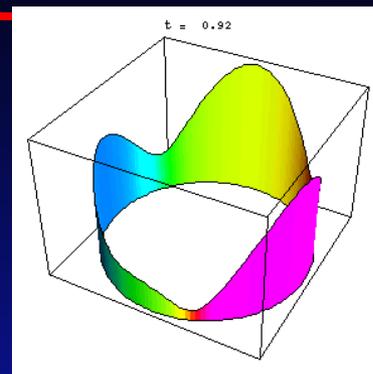
$$E_n = \frac{n^2}{2}$$

and the eigenfunctions

$$\psi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(-in x)$$

for  $n = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$

**VQM 4.12, 5.1, 5.18**



The movie shows the superposition of the eigenstate

$$\phi(x) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_2(x) + \psi_{-2}(x))$$

which has energy  $E_2 = 2$  and of the eigenstate  $\psi_1(x)$  with energy  $E_1 = 1/2$ . The time evolution is given by

$$\psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2}} \phi(x) e^{2it} + \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_1(x) e^{i t/2}$$

This state is periodic in time with period  $T = 4\pi$ .

# Rydberg Atome

---

Ein Rydberg-Zustand (nach Johannes Rydberg) ist ein quantenmechanischer Zustand eines Atoms, Ions oder Moleküls, bei dem das äußerste Elektron weit vom Zentrum entfernt. d.h. es hat eine hohe Hauptquantenzahl  $n$ .

Im Grundzustand (Hauptschale 1) gibt es ein Orbital, in der Hauptschale 2 gibt es vier Orbitale, in Hauptschale 3 neun usw. Im Normalfall sind in einem Atom nur die untersten Hauptschalen mit Elektronen besetzt. Man kann jedoch ein einzelnes Elektron durch Bestrahlung mit einem Lichtblitz in eine hohe Hauptschale (z.B. 50) anregen.

In Übereinstimmung mit dem **Korrespondenzprinzip** geht bei großen Quantenzahlen die quantenmechanische Beschreibung des Rydberg-Atoms in die klassische Beschreibung über, wie es beim Bohrschen Atommodell zugrundegelegt wird. Daher stimmen bei Rydberg-Atomen die klassischen Vorhersagen, wie z.B. die vorhergesagten Radien.

# Anregungen der Atome

Es ist allgemein üblich, den energetisch niedrigsten Zustand eines Atoms als *Grundzustand*  $E_0$  zu bezeichnen. Die bei der Anregung aufgenommene Energie nennen wir *Anregungsenergie*. Die Anregungsenergie kann auf verschiedene Arten zugeführt werden:

- *optische Anregung*: Anregung durch Licht im infraroten, sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich.
- *mechanische Anregung*: Anregung durch Stöße mit Elektronen.
- *thermische Anregung*: Anregung durch Stoßprozesse zwischen den Atomen aufgrund ihrer thermischen Bewegung.

Die thermische Anregung von Atomen ist bei Raumtemperatur sehr uneffektiv, da die mittlere thermische Energie der Atome hier nur  $\frac{3}{2}k_B T \simeq 38 \text{ meV}$  beträgt, während die typischen Anregungsenergien der Atome im eV-Bereich liegen. Bei sehr hohen Temperaturen, wie sie z.B. in den Atmosphären von Fixsternen wie unserer Sonne vorzufinden sind, können dagegen thermische Anregungsprozesse dominieren.

# Zum Mitnehmen

---

## Quantisierung der Energien der Atome aus Spektrallinien und Franck-Hertz Versuch

Bohrsches Atommodell erklärt Quantisierung der Spektren durch Quantisierung der Drehimpulse. Spektrallinien sind Übergänge zwischen den Energieniveaus.

Erklärt jedoch nicht die Stabilität der Atome, da im „Planetenmodell“ die Bahnen durch Strahlung instabil sind.

QM erklärt Stabilität aus Randbedingung stehender Wellen und Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen kombiniert mit Unschärferelation zwischen Ort und Impuls