

**Nomenklatur von Rotations-Vibrations-Übergängen.** Bei den Spektroskopikern hat sich folgender Code eingebürgert:

$$\begin{array}{cccccc} \Delta J := J' - J'' = & -2 & -1 & 0 & 1 & 2 \\ \text{Code} & \text{O} & \text{P} & \text{Q} & \text{R} & \text{S} \end{array}$$

Hinter diese Buchstaben schreibt man den Wert von  $J''$  in Klammern: P(1) bezeichnet also den Übergang  $J'=0 \rightarrow J''=1$ .

**Rotation mehrkerniger linearer Molekeln.** Für eine starre *lineare* Molekel (wie etwa Kohlendioxid oder Acetylen) kann man für die Rotation genau die gleichen Überlegungen machen; auch hier ist die Rotationsenergie gegeben durch  $E_J^{\text{rot}}/hc = B J(J+1)$  mit  $J = 0, 1, 2, \dots$  und  $B = h/8\pi^2 Ic$ , wobei  $I$  das Trägheitsmoment bezeichnet.

## 8 Das Wasserstoffatom

### DER HAMILTONOPERATOR WASSERSTOFFÄHNLICHER ATOME

Als **wasserstoffähnliche Atome** bezeichnet man Systeme aus einem Kern mit Ladung  $Ze$  und einem einzigen Elektron, wie etwa H,  $\text{He}^+$ ,  $\text{Li}^{2+}$  usw. In der Himmelsmechanik haben sie als Analogon ein Planetensystem mit Sonne und einem Planeten, ein sogenanntes „Kepler-Problem“. In einem derartigen System (Abb. 47) ist die Gesamtenergie die Summe aus kinetischer Energie des leichteren Teilchens und seiner potentiellen Energie im Anziehungsbe- reich des schweren Teilchens, das als am Ursprung des Koordinatensystems feststehend angenommen werden kann:

$$E = \frac{1}{2m_e} \mathbf{p}^2 + V(\mathbf{r}) \quad \text{mit} \quad V(\mathbf{r}) := -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}|}. \quad (58)$$

Dabei ist  $\mathbf{p}$  der „Impuls“ des Elektrons,  $\mathbf{r}$  der „Ort“ des Elektrons und  $\epsilon_0$  die Dielektrizitätskonstante des Vakuums.

Den Hamiltonoperator für die quantenmechanische Berechnung erhält man auf die übliche Weise, indem man  $\mathbf{r}$  und  $\mathbf{p}$  durch die entsprechenden Operatoren ersetzt. Mit Gleichung (21) ergibt sich

$$\hat{H} := \frac{1}{2m_e} \hat{\mathbf{p}}^2 + V(\hat{\mathbf{r}}) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}|}, \quad (59)$$

wobei  $\Delta := \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$  den Laplace-Operator bezeichnet. Wie beim harmonischen Oszillator vertauscht der Operator der kinetischen Energie  $-\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta$  nicht mit dem Operator der potentiellen

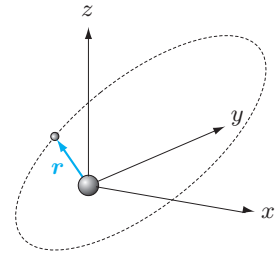


Abbildung 47: „Klassisches“ Wasserstoffatom

Energie  $V(\hat{r})$ , so daß bei Energie-Eigenzuständen die kinetische Energie und die potentielle Energie keinen Wert haben.

Da unser Problem kugelsymmetrisch ist, ist es zweckmäßig, auf Kugelkoordinaten überzugehen (vgl. Abb. 38):

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

Eine *lange* Rechnung ergibt

$$\hat{H} = \frac{1}{2m_e r^2} \hat{l}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \left( \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}, \quad (60)$$

wobei  $\hat{l}^2$  das Betragsquadrat des Operators  $\hat{l}$  für den Bahndrehimpuls des Elektrons bezeichnet, den wir bereits (unter der Bezeichnung  $\hat{L}$ ) im vorigen Abschnitt 7 kennengelernt haben.<sup>4</sup> Der Ausdruck für  $\hat{l}^2$  in Kugelkoordinaten hängt nur von  $\vartheta$  und  $\varphi$ , nicht aber von  $r$  ab. Aus der Tatsache, daß die anderen Terme in  $\hat{H}$  nur von  $r$  abhängen, folgt, daß der Hamiltonoperator mit  $\hat{l}^2$  und  $\hat{l}_z$  vertauscht, d. h. es gilt

$$[\hat{H}, \hat{l}^2] = \hat{0} \quad \text{und} \quad [\hat{H}, \hat{l}_z] = \hat{0}. \quad (61)$$

Wir erwarten also, daß es ein System gemeinsamer Eigenfunktionen von  $\hat{H}$ ,  $\hat{l}^2$  und  $\hat{l}_z$  gibt. Dies nutzt man aus für eine Klassifizierung der Energie-Eigenzustände des Wasserstoffatoms gemäß ihren Drehimpulseigenschaften.

### ENERGIE-EIGENFUNKTIONEN

Gleichzeitige Eigenfunktionen von  $\hat{H}$ ,  $\hat{l}^2$  und  $\hat{l}_z$  erhält man über den Ansatz

$$\psi(r, \vartheta, \varphi) = R(r) Y_{l, m_l}(\vartheta, \varphi); \quad (62)$$

die  $Y_{l, m_l}(\vartheta, \varphi)$  sind die bereits bekannten Kugelflächenfunktionen, d. h. die Eigenfunktionen von  $\hat{l}^2$  und  $\hat{l}_z$ :

$$\begin{aligned}\hat{l}^2 Y_{l, m_l} &= \hbar^2 l(l+1) Y_{l, m_l} \\ \hat{l}_z Y_{l, m_l} &= \hbar m_l Y_{l, m_l},\end{aligned}$$

---

4. Bei Atomen ist es üblich, den Bahndrehimpuls eines einzelnen Elektrons mit dem Kleinbuchstaben  $l$  zu bezeichnen. Der Großbuchstabe  $L$  ist reserviert für den gesamten Bahndrehimpuls bei Mehrelektronenatomen, d. h. der Summe der Bahndrehimpulse der einzelnen Elektronen.

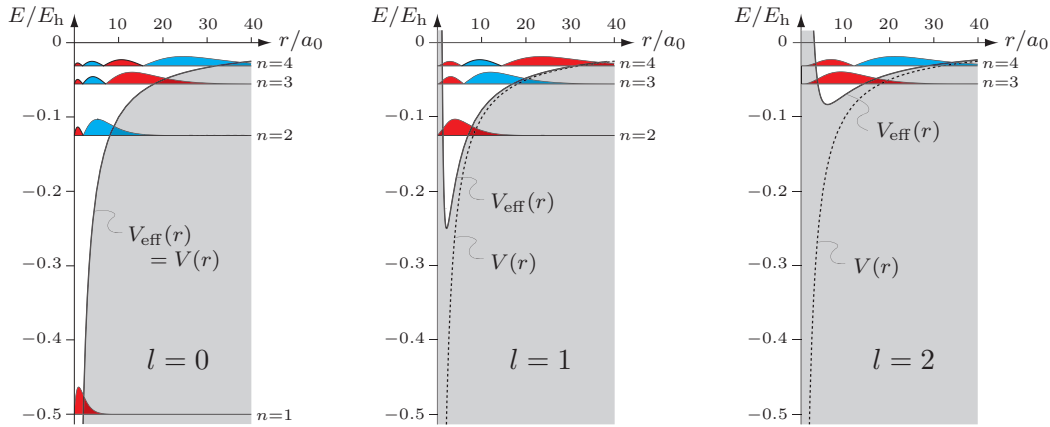


Abbildung 48: Lösungen  $\varrho(r)$  von Gleichung (63), aufgetragen auf die Höhe des entsprechenden Energie-Eigenwerts  $E = E_n$ . Die Achsen sind in atomaren Einheiten beschriftet (vgl. S. A4 im Anhang).

wobei  $l$  und  $m_l$  die entsprechenden Rotationsquantenzahlen sind.<sup>5</sup> Es gilt wie üblich  $l = 0, 1, 2, \dots$  und  $m_l = -l, -l+1, \dots, l-1, l$ .

Setzt man diesen Ansatz (62) in die zeitunabhängige Schrödingergleichung  $\hat{H} \psi = E \psi$  ein, so erhält man die sogenannte **Radialgleichung**, eine Differentialgleichung für  $R(r)$  mit  $r$  als einziger Variable. Mit der Variablentransformation  $\varrho(r) := r R(r)$  nimmt die Radialgleichung eine besonders anschauliche Form an:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2}{dr^2} + V_{\text{eff}}(r) \right] \varrho(r) = E \varrho(r) \tag{63}$$

mit

$$V_{\text{eff}}(r) := -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2m_e r^2}. \tag{64}$$

Gleichung (63) hat die Form einer Schrödingergleichung für die „Wellenfunktion“  $\varrho$ . Die darin vorkommende potentielle Energie  $V_{\text{eff}}(r)$  setzt sich zusammen aus zwei Beiträgen: Der erste Term beschreibt die Coulomb-Anziehung, und den zweiten Term  $|l|^2/2m_e r^2$  kann man als Beitrag der Zentrifugalkraft interpretieren, welche umso größer ist, je höher der Betrag  $|l| = \hbar\sqrt{l(l+1)}$

5. Diese Quantenzahl  $l$  wurde im vorherigen Abschnitt 7 mit  $J$  bezeichnet. In der gesamten Literatur werden zwei grundverschiedene Größen üblicherweise mit demselben Buchstaben bezeichnet:  $\mathbf{l}$  steht für den Drehimpulsvektor (Einheit:  $\text{kg m}^2 \text{s}^{-1}$ ), und  $l$  bezeichnet eine dimensionslose Quantenzahl. Diese unglückliche Notation ist leider nicht mehr auszurotten.

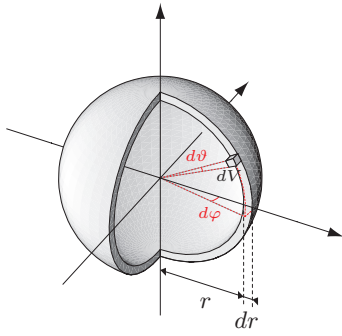


Abbildung 49: Kugelschale mit Radius  $r$  und Dicke  $dr$

des Drehimpulses ist. Abb. 48 skizziert die Lösungen von Gleichung (63) für verschiedene Werte von  $l$ . (Die entsprechenden Energie-Eigenwerte werden weiter unten diskutiert.) Für jedes  $l$  gibt es unendlich viele Lösungen, welche mit der sogenannten **Hauptquantenzahl**  $n$  numeriert werden. Für gegebenes  $l$  kann  $n$  die Werte  $l+1, l+2, l+3, \dots$  annehmen.

Für  $\varrho(r)$  gibt es eine anschauliche Deutung:  $|\varrho(r)|^2 dr$  ist die Wahrscheinlichkeit, das Elektron auf einer Kugelschale mit Radius  $r$  und Dicke  $dr$  (vgl. Abb. 49) anzutreffen.

**Beweis.** Die Wahrscheinlichkeit, bei einer Messung am Ort  $(r, \vartheta, \varphi)$  im Volumenelement  $dV = r^2 \sin \vartheta dr d\vartheta d\varphi$  ein Elektron anzutreffen, ist gleich

$$|\psi(r, \vartheta, \varphi)|^2 dV = |R(r)|^2 |Y_{l,m_l}(\vartheta, \varphi)|^2 dV.$$

Die Wahrscheinlichkeit, das Elektron auf einer Kugelschale mit Radius  $r$  und Dicke  $dr$  anzutreffen, ergibt sich, wenn man den obigen Ausdruck über  $\vartheta$  und  $\varphi$  integriert:

$$\int_0^\pi d\vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi |\psi(r, \vartheta, \varphi)|^2 r^2 \sin \vartheta dr = |R(r)|^2 r^2 dr = |\varrho(r)|^2 dr,$$

wobei wir ausgenutzt haben, daß die Kugelfunktionen  $Y_{l,m_l}$  normiert sind, d. h. daß  $\int_0^\pi d\vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi |Y_{l,m_l}(\vartheta, \varphi)|^2 \sin \vartheta = 1$  gilt.

Somit gibt  $\varrho(r)$  Auskunft über die räumliche Ausdehnung der Energieeigenzustände des Wasserstoffatoms. Aus Abb. 48 geht u. a. hervor, daß diese räumliche Ausdehnung von der gleichen Größenordnung ist wie die atomare Einheit der Länge (vgl. Anhang, Seite A4):

$$a_0 := \frac{\hbar^2 4\pi\epsilon_0}{m_e e^2} = 0,5292 \text{ \AA} . \tag{65}$$

Diese Größe heißt **Bohrscher Radius**, da im Rahmen des alten Bohrschen Atommodells das Elektron im Grundzustand eine Kreisbahn mit eben diesen Radius beschreibt.

Die Orbitale  $\psi_{n,l,m_l}$ , die den Energie-Eigenfunktionen entsprechen, sind somit durch drei Quantenzahlen charakterisiert:

$$\begin{aligned} n &= 1, 2, 3, \dots \\ l &= 0, 1, \dots, n-1 \\ m_l &= -l, -l+1, \dots, l-1, l. \end{aligned}$$

Für die Angabe von  $l$ , der sogenannten **Nebenquantenzahl**, hat sich ein historischer, aus der Anfangszeit der Spektroskopie stammender Code eingebürgert:

|                 |   |   |   |   |   |   |
|-----------------|---|---|---|---|---|---|
| Quantenzahl $l$ | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Code            | s | p | d | f | g | h |

Die durch  $n = 3$  und  $l = 2$  charakterisierten Orbitale bezeichnet man z. B. mit dem Code 3d.

Explizite Ausdrücke für die Orbitale  $\psi_{n,l,m_l}(r, \vartheta, \varphi)$  findet man in Tabelle 1. Wie bei den Kugelflächenfunktionen kann man auch hier durch geeignete Überlagerungen der  $\psi_{n,l,m_l}(r, \vartheta, \varphi)$  reelle Wellenfunktionen konstruieren. Diese sind immer noch Eigenfunktionen von  $\hat{H}$  und  $\hat{l}^2$ , aber nicht mehr von  $\hat{l}_z$ :

$$\begin{aligned}\psi_{2p_x}(\mathbf{r}) &= \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_{1,1,-1}(\mathbf{r}) - \psi_{1,1,1}(\mathbf{r})] \sim e^{-Zr/2a_0} \underbrace{r \sin \vartheta \cos \varphi}_x \\ \psi_{2p_y}(\mathbf{r}) &= \frac{-1}{i\sqrt{2}}[\psi_{1,1,-1}(\mathbf{r}) + \psi_{1,1,1}(\mathbf{r})] \sim e^{-Zr/2a_0} \underbrace{r \sin \vartheta \sin \varphi}_y.\end{aligned}\quad (66)$$

Damit haben wir

$$\begin{aligned}\psi_{1s}(\mathbf{r}) &\sim e^{-Zr/a_0} & \psi_{2p_x}(\mathbf{r}) &\sim x e^{-Zr/2a_0} \\ \psi_{2s}(\mathbf{r}) &\sim e^{-Zr/2a_0} \left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right) & \psi_{2p_y}(\mathbf{r}) &\sim y e^{-Zr/2a_0} \\ & & \psi_{2p_z}(\mathbf{r}) &\sim z e^{-Zr/2a_0},\end{aligned}$$

woraus man z. B. unmittelbar sieht, daß die s-Orbitale kugelsymmetrisch sind. Die Orbitale sind Funktionen von drei Koordinaten ( $r, \vartheta, \varphi$  bzw.  $x, y, z$ ). Für die graphische Darstellung derartiger Funktionen würde man eigentlich einen vierdimensionalen Raum benötigen. Meistens beschränkt man sich auf die Darstellung der Flächen mit  $|\psi_{n,l,m_l}(r, \vartheta, \varphi)|^2 = \text{const}$  im (dreidimensionalen) Raum; Abb. 50 auf der nächsten Seite zeigt die auf diese Weise erhaltenen „Formen“ der wichtigsten Orbitale.

Tabelle 1: Die ersten Eigenfunktionen wasserstoffähnlicher Atome

| Code             | $n$ | $l$ | $m_l$ | $\psi_{n,l,m_l}(r, \vartheta, \varphi)$   |
|------------------|-----|-----|-------|---|
| 1s               | 1   | 0   | 0     | $\psi_{1,0,0}(r, \vartheta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-Zr/a_0}$   |
| 2s               | 2   | 0   | 0     | $\psi_{2,0,0}(r, \vartheta, \varphi) = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right) e^{-Zr/2a_0}$                        |
| 2p <sub>0</sub>  | 2   | 1   | 0     | $\psi_{2,1,0}(r, \vartheta, \varphi) = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/2a_0} \cos \vartheta$                          |
| 2p <sub>±1</sub> | 2   | 1   | ±1    | $\psi_{2,1,\pm 1}(r, \vartheta, \varphi) = \frac{\mp 1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/2a_0} \sin \vartheta e^{\pm i\varphi}$ |

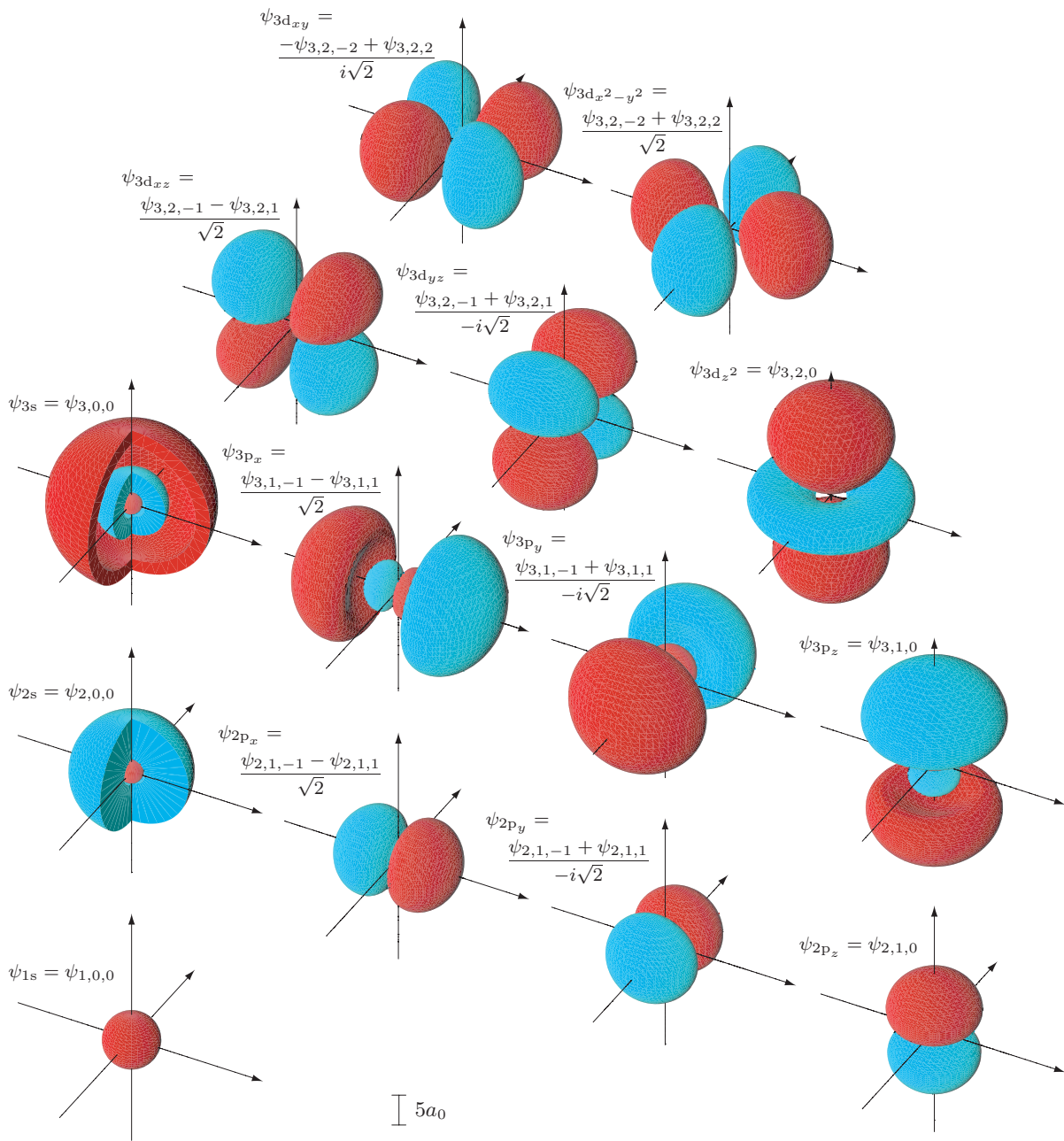


Abbildung 50: Die Wellenfunktionen  $\psi_{n,l,m_l}(r, \vartheta, \varphi) := R_{n,l}(r) Y_{l,m_l}(\vartheta, \varphi)$  der Energie-,  $\hat{l}^2$ - und  $\hat{l}_z$ -Eigenzustände beim Wasserstoffatom (bzw. Superpositionen davon derart, daß die resultierende Wellenfunktion reell ist). Gezeigt ist jeweils der Raumbereich, für den  $|\psi(r, \vartheta, \varphi)|^2 \geq 5 \cdot 10^{-5}$  gilt. In den roten Bereichen ist  $\psi(r, \vartheta, \varphi)$  positiv, in den blauen Bereichen ist  $\psi(r, \vartheta, \varphi)$  negativ.

## ENERGIE-EIGENWERTE

Da der Parameter  $l$  in der Radialgleichung vorkommt, würde man erwarten, daß die Energie-Eigenwerte von  $l$  abhängen. Überraschenderweise ist dies nicht der Fall. Die Energie-Eigenwerte des Grundzustandes und der angeregten Zustände sind unabhängig von  $l$  und gegeben durch

$$E_n = -\frac{Z^2}{2n^2} E_h, \quad \text{mit } n = 1, 2, 3, \dots, \quad (67)$$

wobei  $E_h$  die atomare Einheit der Energie, ein **Hartree**, ist:

$$E_h := \frac{m_e e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2} = 27,21 \text{ eV} \hat{=} 2625 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Will man die Energien in  $\text{cm}^{-1}$  ausdrücken, so gilt

$$\frac{E_n}{hc} = -\frac{Z^2 R_\infty}{n^2}, \quad (68)$$

wobei  $R_\infty$  die sogenannte **Rydberg-Konstante** bezeichnet:<sup>6</sup>

$$R_\infty := \frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^3 c} = 109\,737,315 \text{ cm}^{-1}. \quad (69)$$

**Beispiel.** Für ein Wasserstoffatom gilt  $E_1 = -\frac{1}{2} E_h \hat{=} -1313 \text{ kJ mol}^{-1}$ ; für ein  $\text{He}^+$ -Ion gilt  $E_1 = -2E_h \hat{=} -5200 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Die Bindungsenergien für ein Elektron im Grundzustand nehmen also mit der Kernladung der Atome rasant zu. Im Falle eines  $\text{U}^{91+}$ -Atoms etwa ist  $E_1$  gleich  $-\frac{92^2}{2} E_h \hat{=} -11,1$  Millionen  $\text{kJ mol}^{-1}$ !

Wie man auf Abb. 51 sieht, nimmt die Entartung der Energieniveaus bei zunehmendem  $n$  stark zu. Im allgemeinen enthält die  $n$ -te Schale  $\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2$  verschiedene Orbitale; das Energieniveau  $E_n$  ist also  $n^2$ -fach entartet. (Wir werden im nächsten Kapitel sehen, daß sich diese Situation ändert, wenn man den Elektronenspin miteinbezieht.) Orbitale  $\psi_{n,l,m_l}$  mit gleichem  $n$  und somit mit gleicher Energie faßt man zusammen zu sogenannten **Schalen**. Innerhalb einer Schale faßt man wiederum Orbitale mit gleichem  $l$  zu sogenannten **Unterschalen** zusammen, welche durch den bereits erwähnten Code s, p, d, f, ... charakterisiert werden.

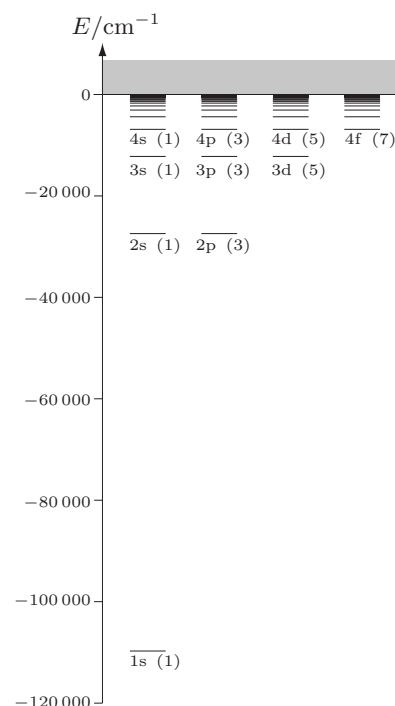


Abbildung 51: Energie-Eigenwerte des Wasserstoffatoms und die Entartung der einzelnen Unterschalen (in Klammern)

6. Der Index „ $\infty$ “ weist darauf hin, daß man den Kern als ortsfest, d. h. die Kernmasse als unendlich angenommen hat. Will man die Relativbewegung des Kerns miteinbeziehen, muß man die Elektronenmasse  $m_e$  durch die reduzierte Masse von Kern und Elektron ersetzen.

Die *Auswahlregeln* für Dipolübergänge lauten

$$\Delta n \text{ beliebig, } \quad \Delta l = \pm 1, \quad \Delta m_l = 0, \pm 1. \quad (70)$$

Im Spektrum des Wasserstoffatoms treten also Linien (d. h. Peaks) bei den folgenden Wellenzahlen auf:

$$\tilde{\nu} = \frac{E_{n'} - E_{n''}}{hc} = R_\infty \left( \frac{1}{(n'')^2} - \frac{1}{(n')^2} \right). \quad (71)$$

Für jeden Wert der Quantenzahl  $n''$  des unteren Niveaus erhält man eine *Serie* von Linien, die immer näher aufeinanderfolgen – bis zur Seriengrenze  $n' \rightarrow \infty$ . Gleichung (71) wurde 1884 vom Basler Mittelschullehrer J. Balmer für den Spezialfall  $n'' = 2$  (die Linien dieser Serie liegen weitgehend im sichtbaren Bereich) empirisch gefunden.

**Hybridorbitale.** Nicht nur die vier Orbitale  $\psi_{2,0,0}$ ,  $\psi_{2,1,-1}$ ,  $\psi_{2,1,0}$  und  $\psi_{2,1,1}$  sind Eigenzustände des Hamiltonoperators zum Energie-Eigenwert  $E_2$ , sondern auch alle Superpositionen dieser vier Orbitale. Die in Gleichung (66) eingeführten Orbitale  $\psi_{2p_x}$  und  $\psi_{2p_y}$  sind Beispiele für solche Superpositionen. Umgekehrt kann man *alle* Energie-Eigenzustände mit Eigenwert  $E_2$  als Superposition der vier Orbitale  $\psi_{2,0,0}$ ,  $\psi_{2,1,-1}$ ,  $\psi_{2,1,0}$  und  $\psi_{2,1,1}$  ausdrücken; man sagt,  $\{\psi_{2,0,0}, \psi_{2,1,-1}, \psi_{2,1,0}, \psi_{2,1,1}\}$  sei eine **Basis** für den Unterraum der Energie-Eigenzustände mit Eigenwert  $E_2$ .

Es gibt aber auch noch unendlich viele andere solche Basen, etwa

$$\begin{aligned} \psi_{1s} &:= \psi_{2,0,0} \\ \psi_{2p_x} &:= \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_{2,1,-1} - \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_{2,1,1} \\ \psi_{2p_y} &:= -\frac{1}{i\sqrt{2}} \psi_{2,1,-1} - \frac{1}{i\sqrt{2}} \psi_{2,1,1} \\ \psi_{2p_z} &:= \psi_{2,1,0} \end{aligned}$$

Die sogenannten **sp<sup>3</sup>-Hybridorbitale**  $\{\psi_I, \psi_{II}, \psi_{III}, \psi_{IV}\}$  sind ein weiteres Beispiel für eine solche Basis:

$$\begin{aligned} \psi_I &:= \frac{1}{2}(\psi_{2s} + \psi_{2p_x} + \psi_{2p_y} + \psi_{2p_z}) \\ \psi_{II} &:= \frac{1}{2}(\psi_{2s} + \psi_{2p_x} - \psi_{2p_y} - \psi_{2p_z}) \\ \psi_{III} &:= \frac{1}{2}(\psi_{2s} - \psi_{2p_x} + \psi_{2p_y} - \psi_{2p_z}) \\ \psi_{IV} &:= \frac{1}{2}(\psi_{2s} - \psi_{2p_x} - \psi_{2p_y} + \psi_{2p_z}) \end{aligned}$$

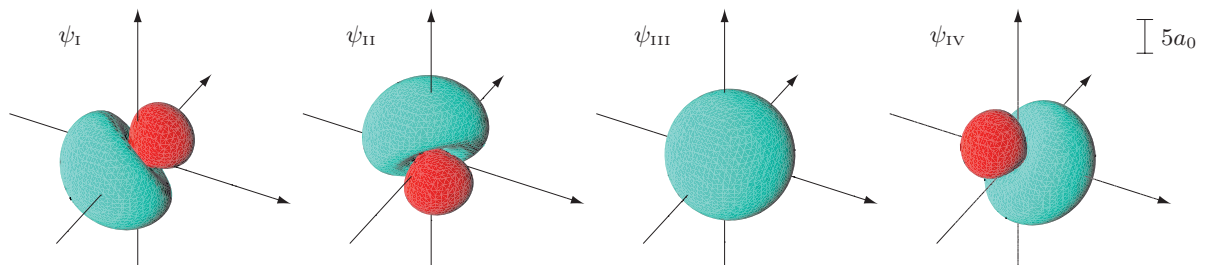


Abbildung 52: Die vier sp<sup>3</sup>-Hybridorbitale der Schale  $n = 2$ . Maßstab und Farbkonvention genau wie in Abb. 50.