

Vorlesung 11:

Roter Faden:

Lösung der SG für das H-Atom

Folien auf dem Web:

<http://www-ekp.physik.uni-karlsruhe.de/~deboer/>

Siehe auch: Demtröder, Experimentalphysik 3,
Springerverlag

Das Wasserstoffatom

*Elektron in kugelsymmetrischen Coulombfeld des Kerns
Schrödingergl. exakt lösbar.*

Sonst existiert nur numerische Lösung

Aber: Spektren d. H-Atoms zeigen **Feinstruktur** - diese kann mit Schrödingergl. vorerst nicht beschrieben werden.

In relativistischer Theorie jedoch beschreibbar.

Ziel: alle wesentlichen möglichen Phänomene an Hand
Einelektronensystem behandeln.

Atom mit kugelsymmetrischem Potential

Kugelsymmetrisches Potential: $E_{\text{pot}} = f(r)$

Übergang . kartesischen Koordinaten (x,y,z) auf Kugelkoordinaten (r,ϑ,φ) - siehe Abb.

Es gelten folgende Transformationsgleichungen.

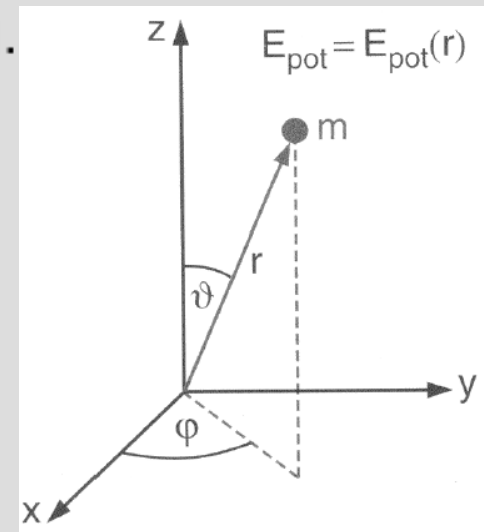
$$x = r \sin \vartheta \cos \varphi \quad \Rightarrow \quad r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$

$$y = r \sin \vartheta \sin \varphi \quad \Rightarrow \quad \vartheta = \arccos \frac{z}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}$$

$$z = r \cos \vartheta \quad \Rightarrow \quad \varphi = \arctan(y/x)$$

Differentiation im Δ -Operator $\Rightarrow$

$$\Delta = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}$$



Winkelabh. des Impulsoperators entspricht Drehimpulsoperator

$$\Delta = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}$$

$$\hat{l}^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right]$$

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{\hat{l}^2}{\hbar^2 r^2}$$

Eigenfkt. des Drehimpulsoperators sind

$Y_l^m(\vartheta, \varphi) = P_l^m(\cos \vartheta) \cdot \Phi_m(\varphi) \dots$ Kugelflächenfunktionen (später mehr)

mit Quantenzahlen l, m , die Quantisierung von $\hat{I}$ und $\hat{I}_z$ bestimmen: Eigenwerte $\sqrt{l(l+1)} \hbar$ für $\hat{I}$ und $m\hbar$ für $\hat{I}_z$ mit $-l < m < l$

Der Drehimpuls

Im kugelsymmetrischen Coulombpotential gibt es nur radiale Kräfte, d.h. keine Drehmomente auf das Elektron im H-Atom! Daher erwarte ich Drehimpulserhaltung im Falle der Kugelsymmetrie und Wellenfkt. sollte Eigenfkt. des Drehimpulsoperators sein. Bei mehreren Elektronen wird Kugelsymmetrie aufgehoben -> kleine Störungen -> können nur numerisch berechnet werden.
Hier nur Einelektronatome.

Kugelflächenfunktionen sind Eigenfunktionen des Operators $\hat{L}^2$

Drehimpuls ist quantisiert: $|L| = \sqrt{l(l+1)} \cdot h$

l ...Drehimpulsquantenzahl

3-D Schrödingergleichung in Kugelkoor.

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi + E_{pot}\Psi = E\Psi \quad \text{mit} \quad \Delta\Psi = \frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial z^2}$$

Schrödingergleichung in Kugelkoordinaten

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial\Psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin\vartheta} \frac{\partial}{\partial\vartheta} \left(\sin\vartheta \frac{\partial\Psi}{\partial\vartheta} \right) + \\ + \frac{1}{r^2 \sin\vartheta} \frac{\partial^2\Psi}{\partial\varphi^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (\mathbf{E} - \mathbf{V}(\mathbf{r}))\Psi = 0$$

Lösung mit Produktansatz: $\Psi(r, \vartheta, \varphi) = R(r) \cdot \Theta(\vartheta) \cdot \Phi(\varphi)$

Erwarte als Lösungen:

- 1) ∞ viele Energieniveaus, die nur von r abhängen, d.h. ∞ viele Energieeigenfunktionen, erwarte ich Polynom in r mit ∞ vielen Termen, da die Zustandsfkt. Linearkombinationen der Eigenfkt. sind.
- 2) Da die Energien nur von r abhängen, erwarte ich, dass die Winkelabhängigkeit der Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Raum auf der Fläche eines Einheitskugels abgebildet werden kann. Dies ergibt für $\Theta(\vartheta)$ $\Phi(\varphi)$ die berühmte Kugelflächenfkt, die Eigenfkt. des Drehimpulsoperators sind. Da das Elektron eine stehende Welle bildet, erwarten wir für $\Phi(\varphi) = C e^{im\varphi}$.

Lösung der 3-D Schrödingergleichung

Einsetzen in Schrödingergl. in Kugelkoordinaten

$$\frac{\sin^2 \vartheta}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{\sin \vartheta}{\Theta} \frac{d}{d\vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial \Theta}{\partial \vartheta} \right) + \\ + \frac{2m}{\hbar^2} (\mathbf{E} - \mathbf{V}(\mathbf{r})) r^2 \sin \vartheta = -\frac{1}{\Phi} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varphi^2}$$

*Linke Seite hängt nur von r und ϑ ab, rechte nur von φ
Gleichung muß für ALLE Werte von r, ϑ, φ gelten $\Rightarrow$*

Beide Seiten müssen gleich einer Konstanten C_1 sein $\Rightarrow$

Für rechte Seite: $\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varphi^2} = -C_1 \cdot \Phi$

Lösungsfunktion: $\Phi = A \cdot e^{\pm i \sqrt{C_1} \varphi}$

Φ muß im ganzen Raum eindeutig sein $\Rightarrow$

$$\Phi(\varphi) = \Phi(\varphi + n \cdot 2\pi) \Rightarrow e^{\pm i \sqrt{C_1} \cdot 2n\pi} = 1 \Rightarrow \sqrt{C_1} = m \text{ mit } m \in \mathbb{Z}$$

Damit ergibt sich für die Lösungsfunktionen $\Phi_m(\varphi) = A \cdot e^{im\varphi}$

Normierung: $\int_0^{2\pi} \Phi_m^*(\varphi) \cdot \Phi_m(\varphi) d\varphi = 1 \Rightarrow A = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$

m ganzzahlig
= "magnetische"
Quantenzahl durch
Randbedingung in Φ

Stehende Wellen auf einem Kreis

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V \quad \nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{\hat{l}^2}{\hbar^2 r^2}$$

Betrachte stehende Wellen auf einem Kreis ($\cos\varphi$ oder $e^{im\varphi}$)
 Randbedingung: $\Phi(\varphi) = \Phi(\varphi+2\pi)$ oder $Ae^{im\varphi} = Ae^{im(\varphi+2\pi)}$
 $\Rightarrow m=0, \pm 1, \pm 2 \dots$ (Quantisierung durch Randbedingung!)

Betrachte $\hat{l}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}$ $\Phi(\varphi) = \hbar m \Phi(\varphi) \Rightarrow z\text{-Wert des Drehimpulses ist quantisiert!}$

Wie groß ist Gesamtdrehimpuls, d.h. Erwartung von $\hat{l}^2$.

Eigenwert des Drehimpulses ist $\sqrt{l(l+1)} \hbar$

Warum ist der Eigenwert von $\hat{l}^2 = l(l+1)\hbar^2$ und nicht $l^2\hbar^2$?

Annahme: $\hat{l}^2 F(\theta, \varphi) = \omega^2 \hbar^2 F(\theta, \varphi)$

Zu beweisen: $\omega^2 = l(l+1)$

Beweis:

$$\begin{aligned}\hat{l}_- \hat{l}_+ F_{l,m} &\equiv (\hat{l}_x - i\hat{l}_y)(\hat{l}_x + i\hat{l}_y) F_{l,m} \\ &= [\hat{l}_x^2 + \hat{l}_y^2 + i\hat{l}_x \hat{l}_y - i\hat{l}_y \hat{l}_x] F_{l,m} \\ &= (\hat{l}^2 - \hat{l}_z^2 - \hbar \hat{l}_z) F_{l,m} \\ &= (\omega^2 \hbar^2 - m^2 \hbar^2 - m \hbar^2) F_{l,m} \quad (1)\end{aligned}$$

Setze $F_{l,m} = F_{l,m_{\max}} \equiv F_{l,l}$

Dann gilt : $\hat{l}_+ F_{l,m_{\max}} = 0$ oder damit aus (1) $\omega^2 = m_{\max}^2 + m_{\max} = 0$ oder (2)

$$\omega^2 = m_{\max}(m_{\max} + 1) = l(l+1)$$

Da L_z immer kleiner als L_{tot} muss gelten: $|m| \leq l$ und $l \geq 0, l = 0, 1, 2, 3$

Mögliche Werte von L_z für mehrere Werte von L_{tot}

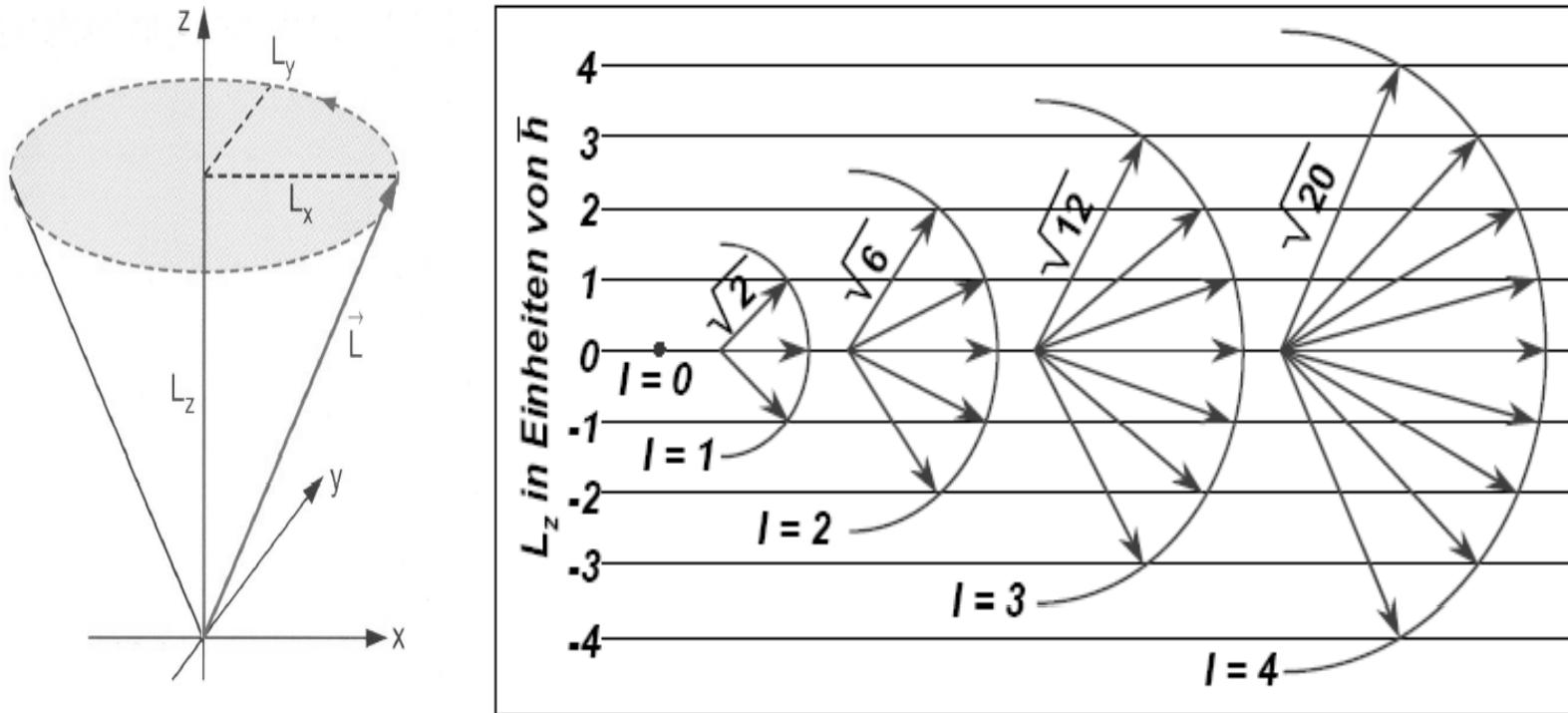


Abbildung 3.10: Mögliche Richtungen eines Drehimpulses mit definierter Komponente L_z und definiertem Betrag $|L|$ für verschiedene Bahndrehimpulsquantenzahlen l .

Da $|L| > L_z$ und L_x, L_y unbestimmt, liegt Vektor L auf Kegelmantel mit Öffnungswinkel $\cos\theta = |m|/\sqrt{l(l+1)}$

Lösung der 3-D Schrödingergleichung

Normierte Funktionen: $\Phi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}$

Funktionen sind **orthogonal** - es gilt: $\int_0^{2\pi} \Phi_m^* \cdot \Phi_n d\varphi = \delta_{mn}$

$\delta_{mn} = 1$ für $m = n$ sonst Null

Bestimmung der Lösungsfunktion $\Theta(\vartheta)$

Vorgangsweise:

$$\frac{\sin^2 \vartheta}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{\sin \vartheta}{\Theta} \frac{d}{d\vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial \Theta}{\partial \vartheta} \right) + \frac{2m}{\hbar^2} (\mathbf{E} - \mathbf{V}(\mathbf{r})) r^2 \sin \vartheta = C_1 = m^2 \quad \text{mal} \quad \frac{1}{\sin^2 \vartheta}$$

und umordnen $\rightarrow$ rechts nur Terme in ϑ , links nur solche in r

$$\begin{aligned} \frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2m}{\hbar^2} r^2 (\mathbf{E} - \mathbf{V}(\mathbf{r})) &= \\ = - \frac{1}{\Theta \sin \vartheta} \frac{d}{d\vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial \Theta}{\partial \vartheta} \right) + \frac{m^2}{\sin^2 \vartheta} &= C_2 \end{aligned}$$

Lösung der 3-D Schrödingergleichung

Vorsicht: m hat hier zwei Bedeutungen

mMasse und $m = \sqrt{C_1}$ - **magnetische Quantenzahl**

Wieder gilt: Linke Seite hängt nur von r ab, rechte nur von ϑ

Gleichung muß für ALLE Werte von r und ϑ gelten $\Rightarrow$

Beide Seiten müssen gleich einer Konstanten C_2 sein $\Rightarrow$

Erhalten für Funktion $\Theta(\vartheta)$:

$$\frac{1}{\Theta \sin \vartheta} \frac{d}{d\vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{d\Theta}{d\vartheta} \right) - \frac{m^2}{\sin^2 \vartheta} = -C_2 \quad m = \text{magn. QZ}$$

$m = 0$ und $\cos \vartheta = \xi \Rightarrow$ **Legendresche Differentialgl.**

$$\frac{d}{d\xi} \left[(1 - \xi^2) \frac{d\Theta}{d\xi} \right] + C_2 \Theta = 0$$

Lösung der 3-D Schrödingergleichung

Lösung in Form einer Potenzreihe:

Reihe darf nur endlich sein, damit Θ auch für $\xi = \pm 1$, d.h. $\theta = 0$ oder 180 , endlich bleibt
Einsetzen - Koeffizientenvergleich (gleiche Pot ξ^k)

$$\text{Rekursionsformel: } a_{k+2} = a_k \cdot \frac{k \cdot (k+1) - C_2}{(k+2) \cdot (k+1)}$$

Reihe hat endliche Zahl an Gliedern - Reihe bricht nach l -ten Glied ab,
d.h. $a_l \neq 0$ aber $a_{l+2} = 0 \Rightarrow C_2 = l(l+1)$ mit $l \in \mathbb{N}$

l = "Drehimpuls" QZ = ganze Zahl aus Randbedingung von θ

Reelle Lösungsfunktionen - **Legendre Polynome**

$$\Theta_l(\xi) = \text{const.} P_l(\cos \vartheta)$$

Wegen Eindeutigkeit d. Aufenthaltswahrscheinlichkeit am gleichen Ort
gilt $\Theta(\vartheta) = \pm \Theta(\vartheta + \pi)$

Lösung der 3-D Schrödingergleichung

Für $m \neq 0$ lässt sich $\frac{1}{\sin \vartheta} \frac{d}{d\vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{d\Theta}{d\vartheta} \right) - \frac{m^2}{\sin^2 \vartheta} = -C_2$ m=magn. QZ

durch "**assoziierte Legendrefunktionen**" lösen - enthalten m

Bestimmungsgl.: $P_l^m(\cos \vartheta) = \text{const.} (1 - \xi^2)^{|m|/2} \frac{d^{|m|}}{d\xi^{|m|}} (P_l(\xi))$

Weil $P_l(\xi)$ Potenzreihe bis $\xi^l \Rightarrow$ es muß gelten $|m| \leq l$

Da m positiv aber auch negativ sein kann gilt:

$$-l \leq m \leq +l$$

Normierungsbedingung: $\int_0^\pi |P_l^m(\cos \vartheta)|^2 \sin \vartheta d\vartheta = 1$

Lösung der 3-D Schrödingergleichung

Produktfunktion:

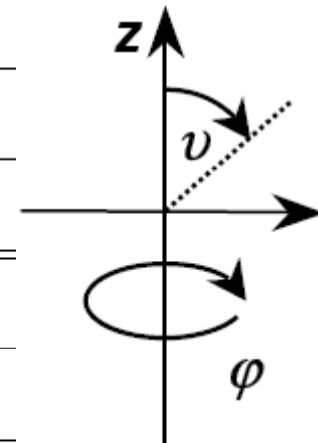
$$Y_l^m(\vartheta, \varphi) = P_l^m(\cos \vartheta) \cdot \Phi_m(\varphi) \dots \textbf{Kugelflächenfunktionen}$$

$$\text{Normierung: } \int_{\vartheta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} |Y_l^m(\vartheta, \varphi)|^2 \sin \vartheta d\vartheta d\varphi = 1$$

$|Y_l^m(\vartheta, \varphi)|^2 \dots \textbf{Aufenthaltswahrscheinlichkeit im kugelsymmetrischen Potential - Abhängigkeit in } \vartheta, \varphi$

Kugelflächenfunktionen für $l=0,1,2,3$

l	m	$Y_l^m(\vartheta, \varphi)$
0	0	$\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$
1	± 1	$\mp \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \sin \vartheta e^{\pm i\varphi}$
	0	$\frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \cos \vartheta$
2	± 2	$\frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \sin^2 \vartheta e^{\pm 2i\varphi}$
	± 1	$\mp \frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \cos \vartheta \sin \vartheta e^{\pm i\varphi}$
	0	$\frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{\pi}} (2 \cos^2 \vartheta - \sin^2 \vartheta)$
3	± 3	$\mp \frac{1}{8} \sqrt{\frac{35}{\pi}} \sin^3 \vartheta e^{\pm 3i\varphi}$
	± 2	$\frac{1}{4} \sqrt{\frac{105}{2\pi}} \cos \vartheta \sin^2 \vartheta e^{\pm 2i\varphi}$
	± 1	$\mp \frac{1}{8} \sqrt{\frac{21}{\pi}} \sin \vartheta (5 \cos^2 \vartheta - 1) e^{\pm i\varphi}$
	0	$\frac{1}{4} \sqrt{\frac{7}{\pi}} (5 \cos^3 \vartheta - 3 \cos \vartheta)$



Das Absolutquadrat der Kugelflächenfunktionen $|Y_l^m(\vartheta, \varphi)|^2$ gibt die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Teilchens im kugelsymmetrischen Potenzial als Funktion der Winkel ϑ und φ an.

Kugelflächenfunktionen für $l=0,1,2,3$

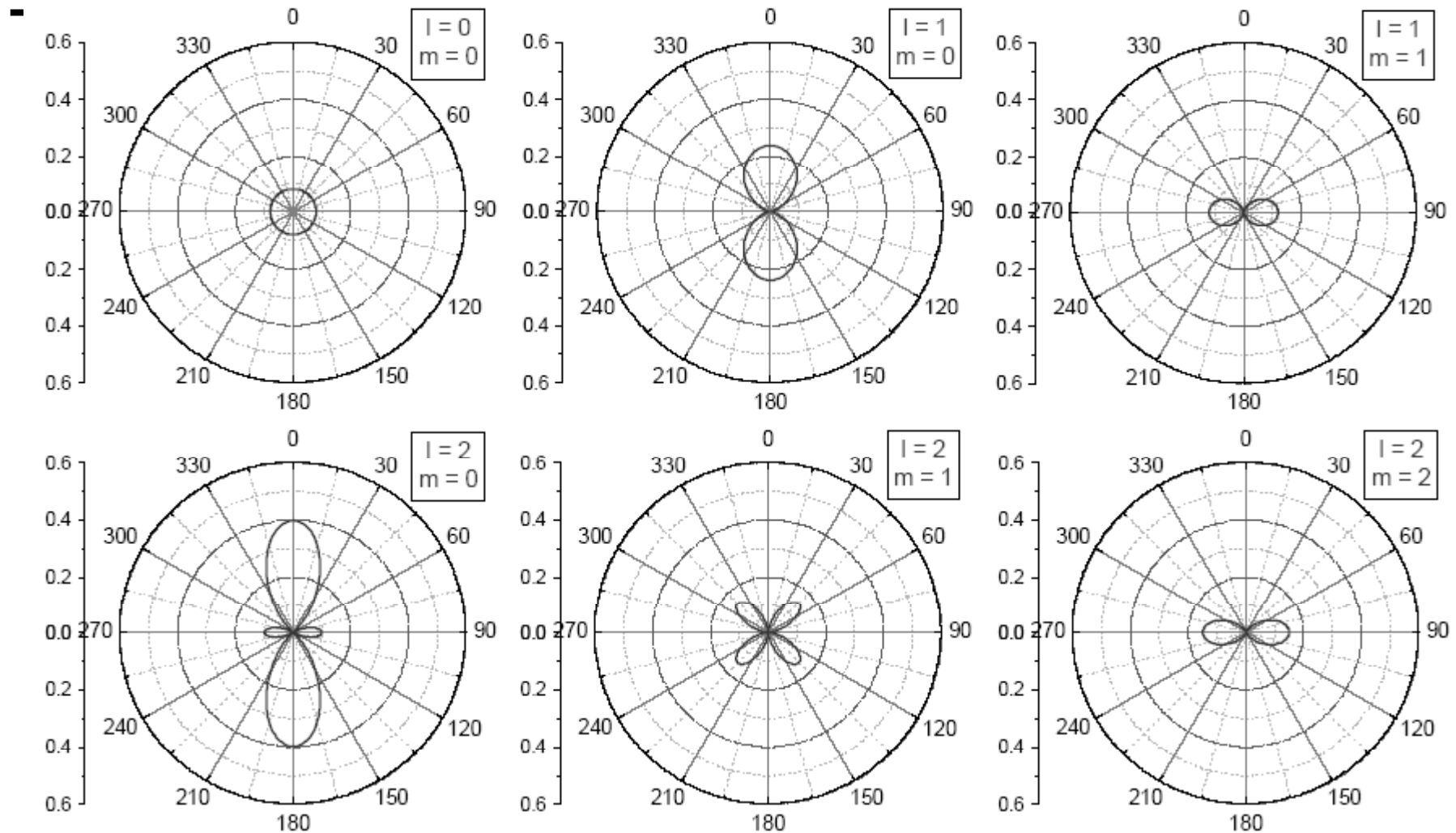


Abbildung 3.7: Polardarstellung des Absolutquadrats der normierten Kugelflächenfunktionen. Die Länge des Vektors vom Ursprung zu den Kurven gibt $|Y_l^m(\cos \vartheta)|^2$ für die verschiedenen Winkel ϑ an. Alle Diagramme sind rotationssymmetrisch um die z -Achse, die hier als vertikale Achse gewählt wurde.

Quadrat der Kugelflächenfunktionen für $l=0,1,2$

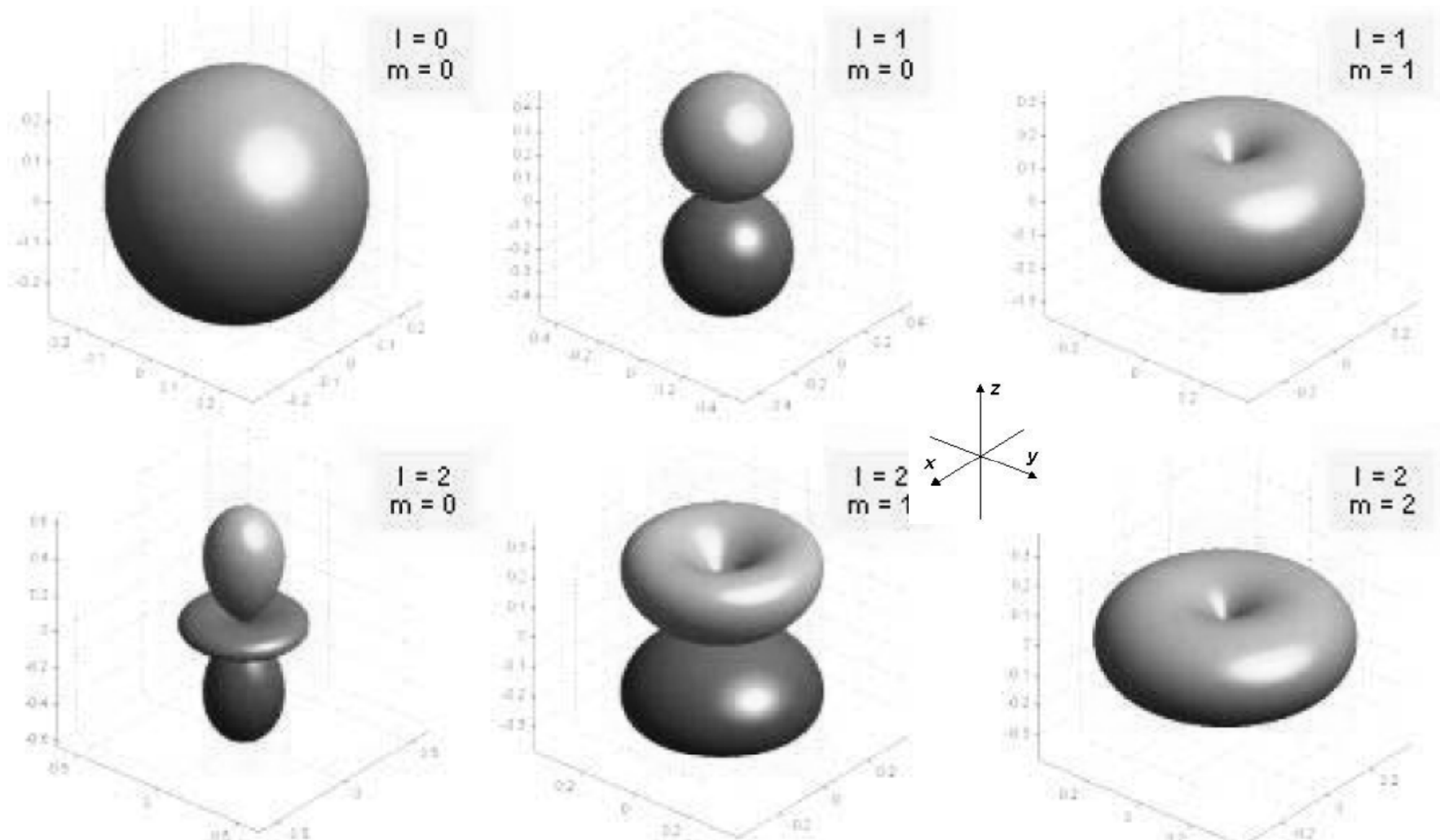


Abbildung 3.8: Dreidimensionale Darstellung der Quadrate der normierten Kugelflächenfunktionen $|Y_l^m|^2$ für $l = 0, 1, 2$ und 3. Zeichnet man einen Vektor vom Zentrum der betreffenden Figur in eine bestimmte Richtung, so gibt die Länge eines Vektors vom Ursprung zum Schnittpunkt mit der Oberfläche der Figur den Wert von $|Y_l^m|^2$ an.

Quadrat der Kugelflächenfunktionen für $l=3$

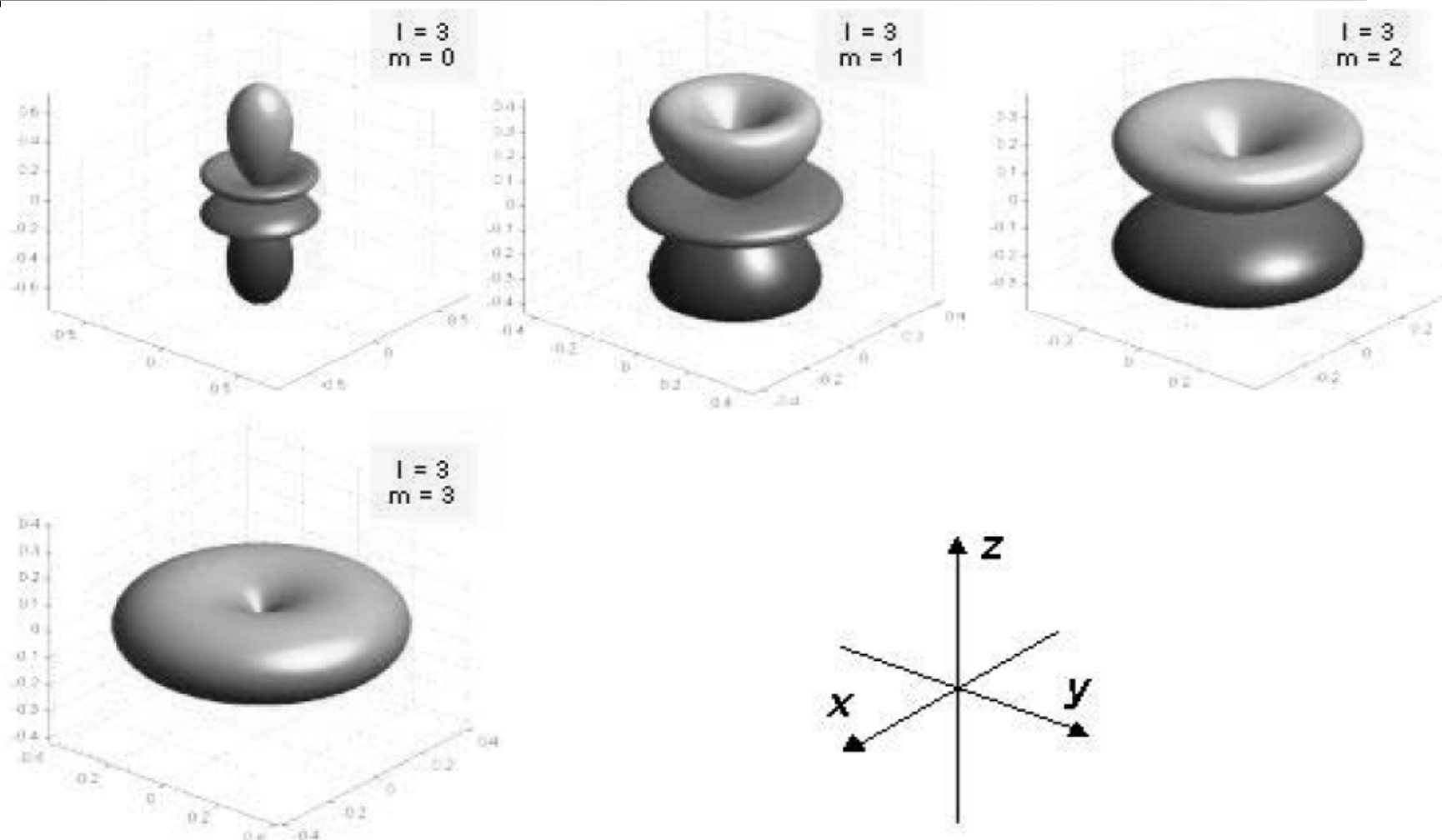


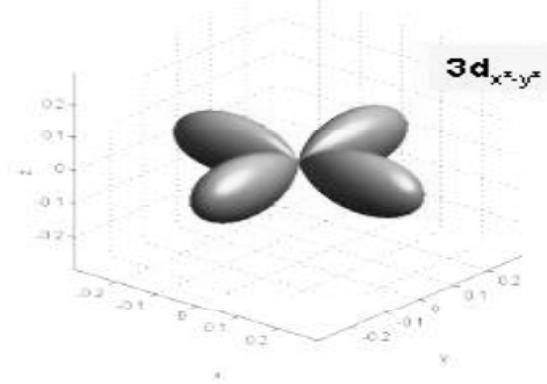
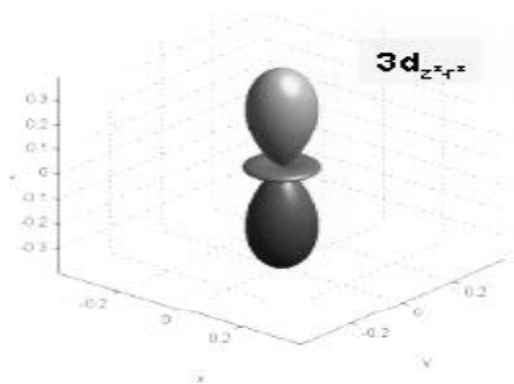
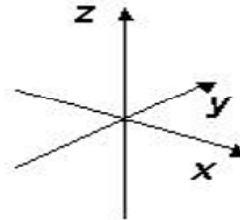
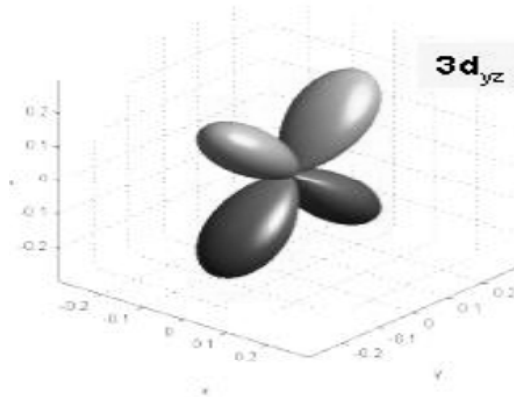
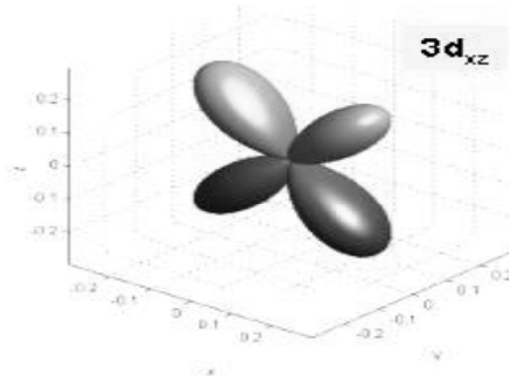
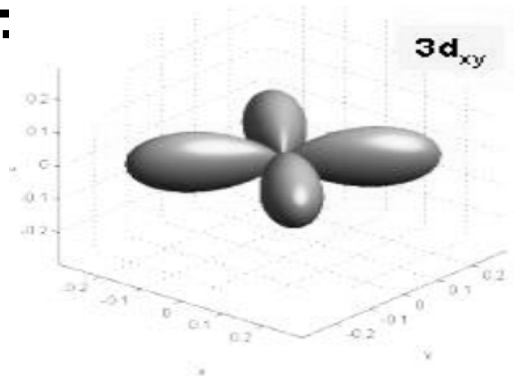
Abbildung 3.8: Dreidimensionale Darstellung der Quadrate der normierten Kugelflächenfunktionen $|Y_l^m|^2$ für $l = 0, 1, 2$ und 3 . Zeichnet man einen Vektor vom Zentrum der betreffenden Figur in eine bestimmte Richtung, so gibt die Länge eines Vektors vom Ursprung zum Schnittpunkt mit der Oberfläche der Figur den Wert von $|Y_l^m|^2$ an.

n	<i>l</i>	<i>m</i>	Bezeichnung	Entartungsgrad	<i>m</i>	Winkelfunktion
1	0	0	<i>s</i>	1	0	$s = 1/\sqrt{4\pi}$
2	1	-1, 0, 1	<i>p</i>	3	0	$p_z = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \vartheta$
					1	$p_x = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \vartheta \cos \varphi$
						$p_y = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \vartheta \sin \varphi$
3	2	-2 bis +2	<i>d</i>	5	0	$d_{3z^2-r^2} = \sqrt{5/16\pi} (3 \cos^2 \vartheta - 1)$
					1	$d_{xz} = \sqrt{15/4\pi} \sin \vartheta \cos \vartheta \cos \varphi$
						$d_{yz} = \sqrt{15/4\pi} \sin \vartheta \cos \vartheta \sin \varphi$
					2	$d_{x^2-y^2} = \sqrt{15/4\pi} \sin^2 \vartheta \cos 2\varphi$
						$d_{xy} = \sqrt{15/4\pi} \sin^2 \vartheta \sin 2\varphi$
4	3	-3 bis +3	<i>f</i>	7		
5	4	-4 bis +4	<i>g</i>	9		
6	5	-5 bis +5	<i>h</i>	11		

**n=Hauptquantenzahl aus Rydbergscher Formel
(bestimmt Energie unabh. von l,m, daher Entartung der Energie)**

Tabelle 3.3: Funktionennamen und Entartungsgrad für Zustände mit verschiedener Drehimpulsquantenzahl *l*. Ebenso gezeigt ist die mathematische Form der Winkelfunktionen für die *s*-, *p*- und *d*-Zustände in kartesischen Koordinaten.

Die 5 Kugelflächenfunktionen für $l=2$, $n=3$



Zusammenfassung

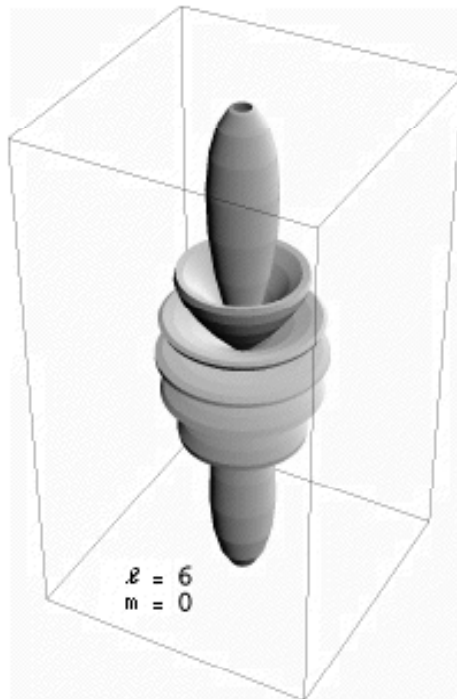
Wir wollen zum Abschluss dieses Abschnitts einige allgemeinen Aussagen zusammenfassen, die sich bezüglich der Kugelflächenfunktionen, also den Eigenfunktionen des winkelabhängigen Anteils der Schrödinger-Gleichung, machen lassen:

- Die Wellenfunktionen geben die Wahrscheinlichkeitsamplitude für das Auffinden des Elektrons im Eielektronenatom (z.B. Wasserstoffatom) an. Die Kugelflächenfunktionen Y_l^m beinhalten dabei die Information über die Winkelabhängigkeit dieser Amplitude.
- Die Charakterisierung nach Drehimpulsen entspricht einer Multipolentwicklung, wie man sie aus der Elektrodynamik kennt.
- Wie im Falle des freien quantenmechanischen Teilchens ist die Wellenfunktion des Eielektronenatoms intrinsisch komplex. Die komplexe Phase wird durch den Winkel φ bestimmt. Dabei wäre es möglich durch Linearkombination von $Y_l^m(\vartheta, \varphi)$ und $Y_l^{-m}(\vartheta, \varphi)$ die komplexe Phase zu eliminieren. Dies würde aber bedeuten, dass die entsprechende Funktion zwar weiterhin Eigenfunktion von $\hat{L}^2$ aber nicht mehr von $\hat{L}_z$ wäre.¹⁴

Kugelflächenfunktionen

1.7. Spherical harmonics

2: Spherical plot of the absolute value



Topics

- 1: Introduction
- 2: Spherical plot of the absolute value
- 3: Spherical plot of the real part (orbital)
- 4: Map of the complex values
- 5: Color plot on the unit sphere

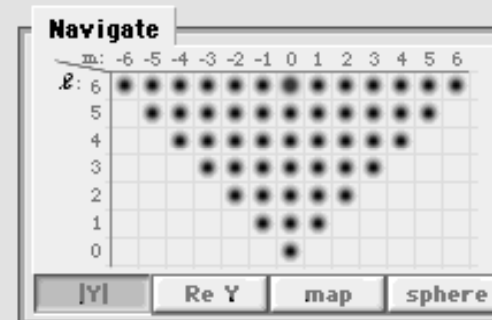
Spherical harmonics

1

(of 2)

Spherical Plot of $|Y_l^m(\vartheta, \varphi)|$

A non-negative function $f(\vartheta, \varphi)$ of the angular variables can be visualized by a *spherical plot*. In the direction defined by ϑ and φ we plot a point at a distance $r = f(\vartheta, \varphi)$ from the origin. The set of all these points forms a surface in three-dimensional space.



1.7.2.1

Lösung der Radialabhängigkeit der SG

Atomkern: Ladung $+Ze$, Masse m_2

Elektron: Ladung $-e$, Masse m_1

$$-\frac{\hbar^2}{2m_1} \Delta_1 \Psi - \frac{\hbar^2}{2m_2} \Delta_2 \Psi - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \Psi = E \Psi(r_1, r_2)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m_1} \Delta_1 \Psi \quad \text{kinetische Energie des Elektrons}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m_2} \Delta_2 \Psi \quad \text{kinetische Energie des Kerns}$$

$$\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \Psi \quad \text{potentielle Energie der Coulombwechselwirkung}$$

Führt man reduzierte Masse $\mu = (m_1 \cdot m_2)/(m_1 + m_2)$ ein $\rightarrow$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta \Psi + E_{pot}(r) \Psi = E \cdot \Psi$$

Kugelsymmetrisches Potential: $\Psi(r, \vartheta, \varphi) = R(r) \cdot Y_l^m(\vartheta, \varphi)$

Funktion $R(r)$ und Energieeigenwerte bestimmen.

Lösung der Radialgleichung

Produktansatz: $\Psi(r, \vartheta, \varphi) = R(r) \cdot Y_l^m(\vartheta, \varphi)$

Gleichung f. Radialfunktion:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2\mu}{\hbar^2} (E - E_{pot}(r)) R(r) = \frac{l(l+1)}{r^2} R(r)$$

$$\text{Drehimpuls } |\vec{L}| = \sqrt{l(l+1)} \cdot \hbar$$

Mit Coulombpotential ergibt sich

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} + \left[\frac{2\mu}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R(r) = 0$$

$r \rightarrow \infty$ Terme mit $1/r$ und $1/r^2 \rightarrow 0$

$$\frac{d^2 R(r)}{dr^2} = -\frac{2\mu}{\hbar^2} E \cdot R(r)$$

Randbedingungen für Radialgleichung:

erwarte Aufenthaltswahrs. maximal für bestimmte Bahnen zwischen r und $r+dr$.

Definiere $W(r)=r R(r)$, so dass $4\pi|W|^2dr$ die Wahrscheinlichkeit angibt, dass Elektron in Kugelschale zwischen r und $r+dr$ zu finden.

Setzt man $R(r) = W(r)/r$ in Radialgl. ein, dann findet man für $r \Rightarrow \infty$: $W = Ae^{ikr} + Be^{-ikr}$ mit $k=(\sqrt{2\mu E})/\hbar$

Lösung der Radialgleichung

Dies ergibt $R(r) = W(r)/r = \frac{A}{r} \cdot e^{ikr} + \frac{B}{r} \cdot e^{-ikr}$

$E > 0$ $\Psi(r, t) = \frac{A_0}{r} e^{i(kr - \omega t)}$ Elektron das Kern verlassen will

Zweite Term - einlaufende Kugelwelle (Stoßprozeß)

Für $E < 0$ gebundene Zustände mit $\kappa = \sqrt{-2\mu E} / \hbar = i \cdot k$

$$R(r \rightarrow \infty) = A \cdot e^{-\kappa r} + B e^{\kappa r}$$

$R(r)$ normierbar; endlich $\rightarrow B = 0$

Lösung der Radialgleichung

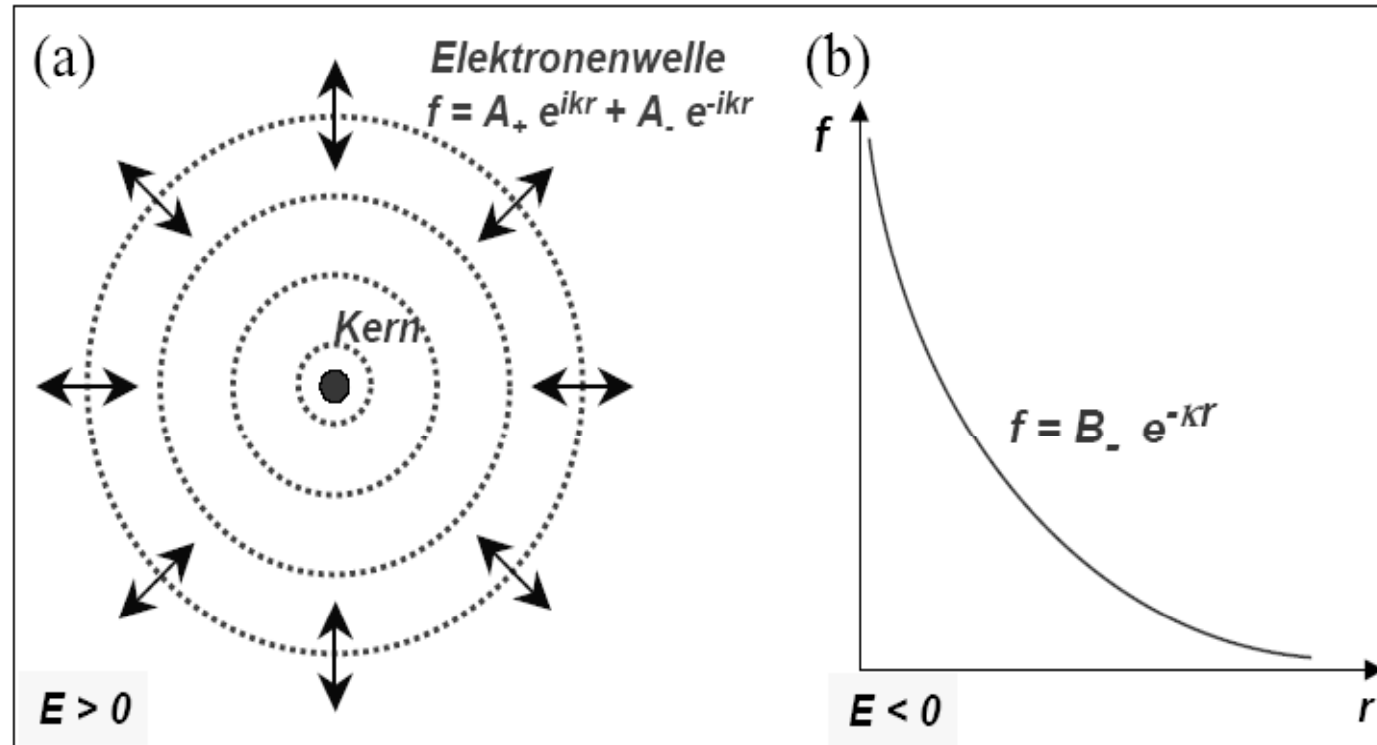


Abbildung 3.12: (a) Ein- und auslaufende Kugelwellen eines Elektrons im kugelsymmetrischen Potenzial mit positiver Gesamtenergie $E > 0$. (b) Exponentiell abklingende Amplitude der Wellenfunktion des Elektrons bei $E < 0$.

Lösung der Radialgleichung

Allgemeine Lösung: $R(r) = u(r) \cdot e^{-\kappa r}$ einsetzen, mit $a = \frac{\mu \cdot Z e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}$

$$\frac{d^2 u}{dr^2} + 2\left(\frac{1}{r} - \kappa\right) \frac{du}{dr} + \left[\frac{2a-2\kappa}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2}\right] u = 0$$

Lösung:
Laguerre Polynome

Für $u(r)$ Potenzreihenansatz $\rightarrow a = n \cdot \kappa$

$$\text{Energieeigenwerte: } E_n = -\frac{a^2 \hbar^2}{2\mu \cdot n^2} = -\frac{\mu \cdot Z^2 e^4}{8\epsilon_0^2 \hbar^2 n^2} = -Ry^* \frac{Z^2}{n^2}$$

$$\text{Rydergkonstante } Ry^* = \frac{\mu \cdot e^4}{8\epsilon_0^2 \hbar^2}$$

Identisch mit Energieformel gemäß Bohrmodell!

Quantelung von a aus Randbedingung dass Wellenfkt = 0 im ∞

Anmerkung:

- Gebundene Zustände - gequantelte Zustände
- Aus Summation ergibt sich für Drehimpulsquantenzahl: $l \leq n - 1$

Lösungen der SG für QZ n,l,m

Tabelle 5.1. Die normierten radialen Eigenfunktionen $R(r)$ (*Laguerre-Polynome*) für ein Elektron im Coulomb-Potential ($N = (Z/na_0)^{3/2}$, $x = Zr/na_0$, $a_0 = 4\pi\epsilon_0\hbar^2/\mu e^2$)

n	l	$R_{n,l}(r)$
1	0	$2Ne^{-x}$
2	0	$2Ne^{-x}(1-x)$
2	1	$\frac{2}{\sqrt{3}} Ne^{-x} x$
3	0	$2Ne^{-x} \left(1 - 2x + \frac{2x^2}{3}\right)$
3	1	$\frac{2}{3}\sqrt{2}Ne^{-x}x(2-x)$
3	2	$\frac{4}{3\sqrt{10}} Ne^{-x} x^2$
4	0	$2Ne^{-x} \left(1 - 3x + 2x^2 - \frac{x^3}{3}\right)$
4	1	$2\sqrt{\frac{5}{3}}Ne^{-x}x \left(1 - x + \frac{x^2}{5}\right)$
4	2	$2\sqrt{\frac{1}{5}}Ne^{-x}x^2 \left(1 - \frac{x}{3}\right)$
4	3	$\frac{2}{3\sqrt{35}} Ne^{-x} x^3$

Tabelle 5.2. Die normierten vollständigen Eigenfunktionen eines Elektrons im Coulombpotential $V(r) = -Z \cdot e^2/(4\pi\epsilon_0 r)$

n	l	m	Eigenfunktionen $\psi_{n,l,m}(r, \vartheta, \varphi)$
1	0	0	$\frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-Zr/a_0}$
2	0	0	$\frac{1}{4\sqrt{2}\pi} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right) e^{-Zr/2a_0}$
2	1	0	$\frac{1}{4\sqrt{2}\pi} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/2a_0} \cos \vartheta$
2	1	± 1	$\frac{1}{8\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/2a_0} \sin \vartheta e^{\pm i\varphi}$
3	0	0	$\frac{1}{81\sqrt{3}\pi} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(27 - 18\frac{Zr}{a_0} + 2\frac{Z^2 r^2}{a_0^2}\right) e^{-Zr/3a_0}$
3	1	0	$\frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(6 - \frac{Zr}{a_0}\right) \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/3a_0} \cos \vartheta$
3	1	± 1	$\frac{1}{\sqrt{81}\pi} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(6 - \frac{Zr}{a_0}\right) \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/3a_0} \sin \vartheta e^{\pm i\varphi}$
3	2	0	$\frac{1}{81\sqrt{6}\pi} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{Z^2 r^2}{a_0^2} e^{-Zr/3a_0} (3 \cos^2 \vartheta - 1)$
3	2	± 1	$\frac{1}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{Z^2 r^2}{a_0^2} e^{-Zr/3a_0} \sin \vartheta \cos \vartheta e^{\pm i\varphi}$
3	2	± 2	$\frac{1}{162\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{Z^2 r^2}{a_0^2} e^{-Zr/3a_0} \sin^2 \vartheta e^{\pm 2i\varphi}$

Nomenklatur

Quantenzahlen - Buchstabennomenklatur.

z.B.: Zustand mit $n = 2, l = 1, m = 0 \Rightarrow 2p_{\sigma}$ – Zustand

$n = 4, l = 3, m = 2 \Rightarrow 4f_{\delta}$ – Zustand

Energie des Zustands hängt NUR von Hauptquantenzahl ab!

Es gibt daher zu jedem l wegen $-l \leq m \leq +l$ insgesamt $(2l + 1)$ energetisch gleiche Zustände $\rightarrow$ **entartete** Zustände

Wegen $l < n$ gibt es zu jeder Hauptquantenzahl n $k = \sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = n^2$

verschiedene Zustände (n, l, m) mit n^2 verschiedenen Wellenfunktionen $\Psi_{n,l,m}(r, \vartheta, \varphi) \rightarrow$ verschiedene räumliche Verteilung - z.B.: alle Zustände mit $l = 0$ haben kugelsymmetrische Wahrscheinlichkeitsverteilungen.

Diese Zustände haben ALLE selbe Energie $E_n \rightarrow k = n^2$

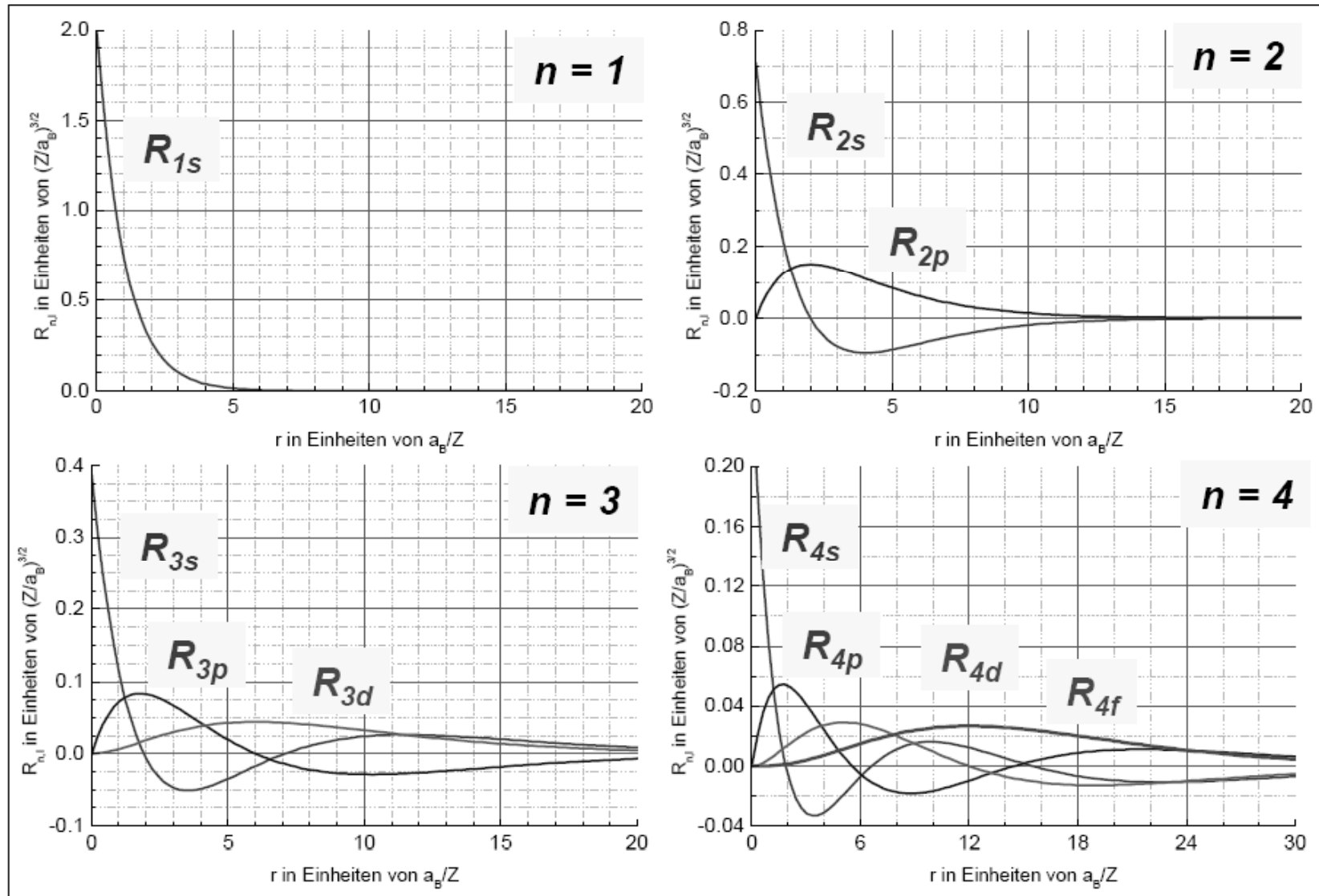
”Entartungsgrad”

Nomenklatur

Tabelle 5.3. Buchstabenbezeichnung der Zustände (l, m)

l	Zustand	$ m $	Zustand
0	s	0	σ
1	p	1	π
2	d	2	δ
3	f	3	φ
4	g	4	γ

Radialfunktionen



Räumliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit

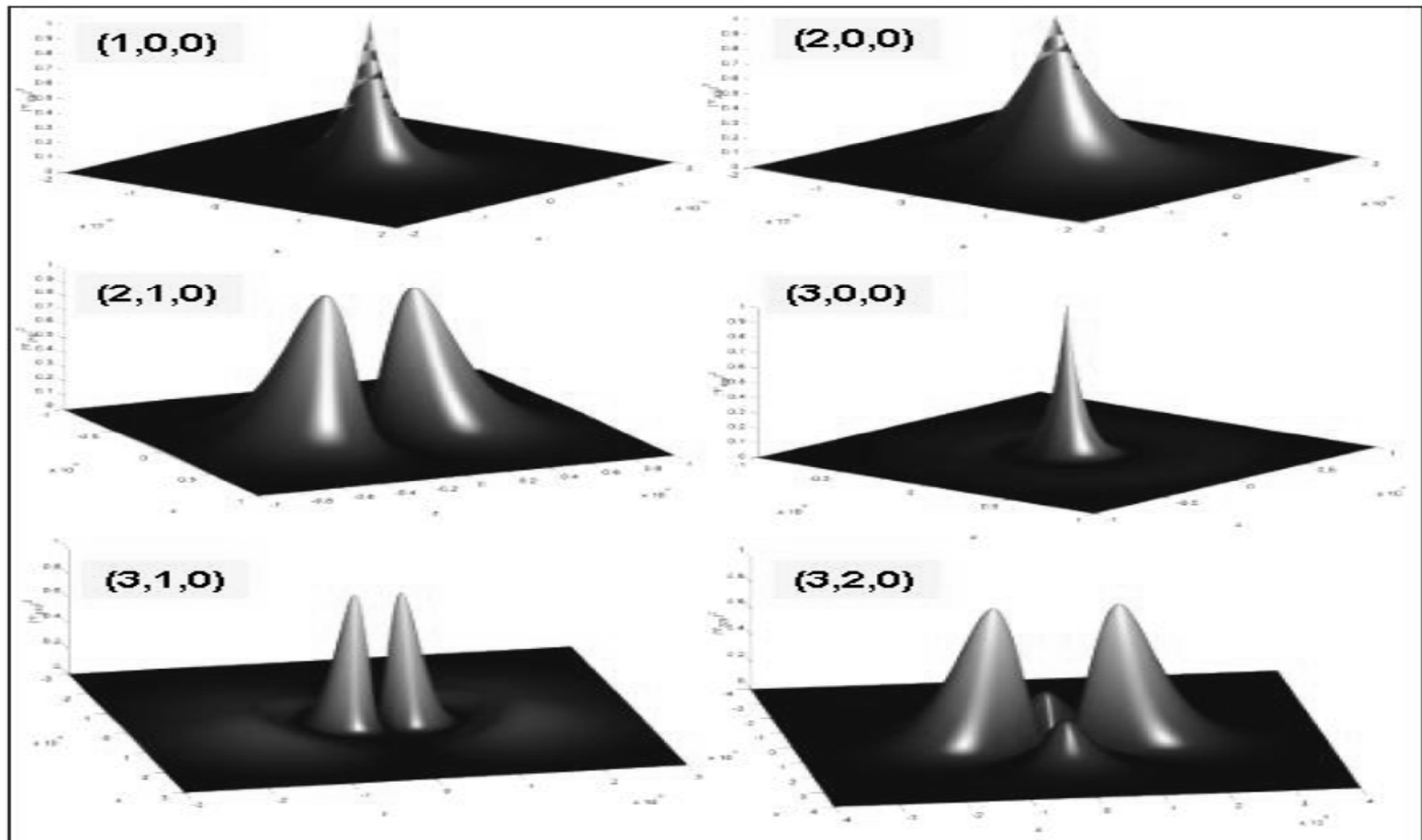
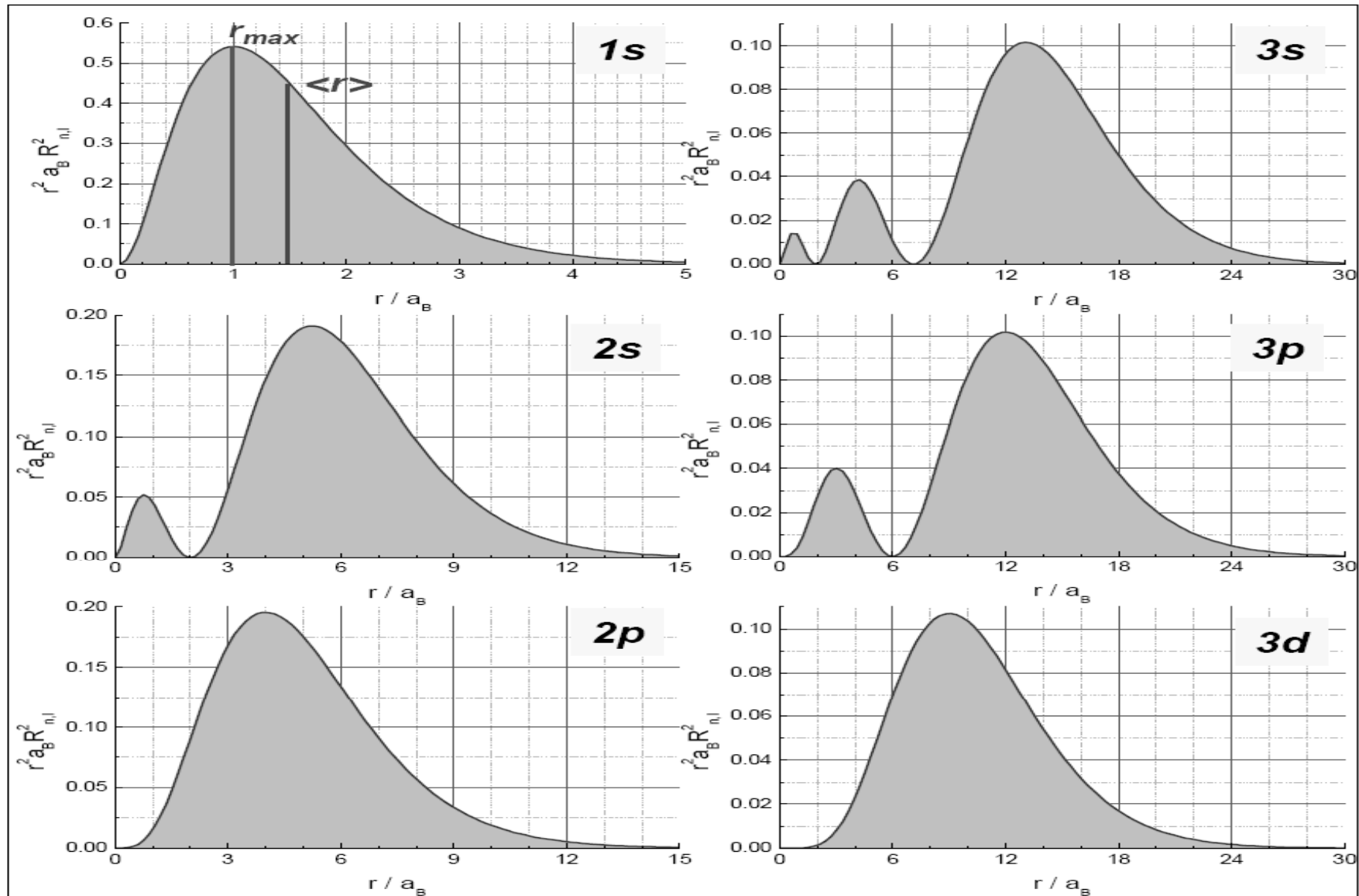


Abbildung 3.15: Schnitt durch die räumliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons in einem Ein-elektronenatom für verschiedene Quantenzahlen n, l, m .

Radial Aufenthaltswahrscheinlichkeit

$$W(r)dr = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} |\Psi_{n,l,m}(r, \vartheta, \varphi)|^2 r^2 dr \sin \vartheta d\vartheta d\varphi = r^2 R_{n,l}^2(r) dr$$



Vergleich mit Bohrschen Atommodell

Der Erwartungswert $\langle r \rangle = \int_0^\infty r R_{n,l}^2(r) r^2 dr$ für den mittleren Abstand des Elektrons vom Kern ist die quantenmechanische Größe, die dem Bohrschen Radius entspricht. Er ergibt sich für den Grundzustand des Wasserstoffatoms mit der $1s$ -Wellenfunktion aus Tabelle 3.5 zu

$$\langle r \rangle = \int_{r=0}^{\infty} \frac{r}{\pi a_B^3} 4\pi r^2 e^{-2r/a_B} dr = \frac{3}{2} a_B . \quad (3.3.92)$$

Der quantenmechanische Erwartungswert stimmt also nicht ganz mit dem Bohrschen Radius überein.

Zum Mitnehmen

Die dreidimensionale SG für das H-Atom lässt sich wegen der Kugelsymmetrie des Potentials in drei eindimensionale Gleichungen der Kugelkoor. r , θ und φ umformen.

Die Wellenfkt. kann als Produkt $\Psi(r, \vartheta, \varphi) = R(r) \cdot Y_l^m(\vartheta, \varphi)$

geschrieben werden, wobei R vom Potential abhängt und die Kugelflächenfkt. Y durch den Drehimpuls für aller kugelsymmetrischen Potentiale bestimmt wird.

Die drei unabhängige Gleichungen führen zu drei Randbedingungen, mit drei Quantenzahlen: n, l, m , wobei die Hauptquantenzahl n die Energie bestimmt, l die Quantelung des gesamten Drehimpulses und m die z -Komponente des Drehimpulses.

Zu jeder Energiewert gehören $k = \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2$ Eigenfunktionen, alle mit der gleichen Energie (n^2 -fach entartet).