

VL 11

VL9. Elemente der Quantenmechanik IV

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)

VL11. Das Wasserstoffatom in der QM II

11.1. Radiale Abhängigkeit (Laguerre-Polynome)

11.2. Energiezustände des Wasserstoffatoms

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 ψ vom Potential abhängt und die Kugelflächenfkt. Y durch den Drehimpuls für alle kugelsymmetrischen Potentiale bestimmt wird.

Kugelflächenfunktionen in realen Linearkomb.

l	m	Bezeichnung	Entartungsgrad	$ m $	Winkelfunktion
0	0	s	1	0	$s = 1/\sqrt{4\pi}$
1	-1, 0, 1	p	3	0	$p_z = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \vartheta$
				1	$p_x = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \vartheta \cos \varphi$
					$p_y = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \vartheta \sin \varphi$
2	-2 bis +2	d	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	$d_{x^2-y^2} = \sqrt{15/4\pi} \sin^2 \vartheta \cos 2\varphi$
					$d_{xy} = \sqrt{15/4\pi} \sin^2 \vartheta \sin 2\varphi$
3	-3 bis +3	f	7		
4	-4 bis +4	g	9		
5	-5 bis +5	h	11		

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.

Lösung der Radialabhängigkeit der SG

Atomkern: Ladung $+Ze$, Masse m_2

Elektron: Ladung $-e$, Masse m_1

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

$$\hbar \equiv h/2\pi$$

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

$-\frac{\hbar^2}{2m_2} \Delta_2 \Psi$ kinetische Energie des Kerns (praktisch null)

$\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \Psi$ 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:

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

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

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

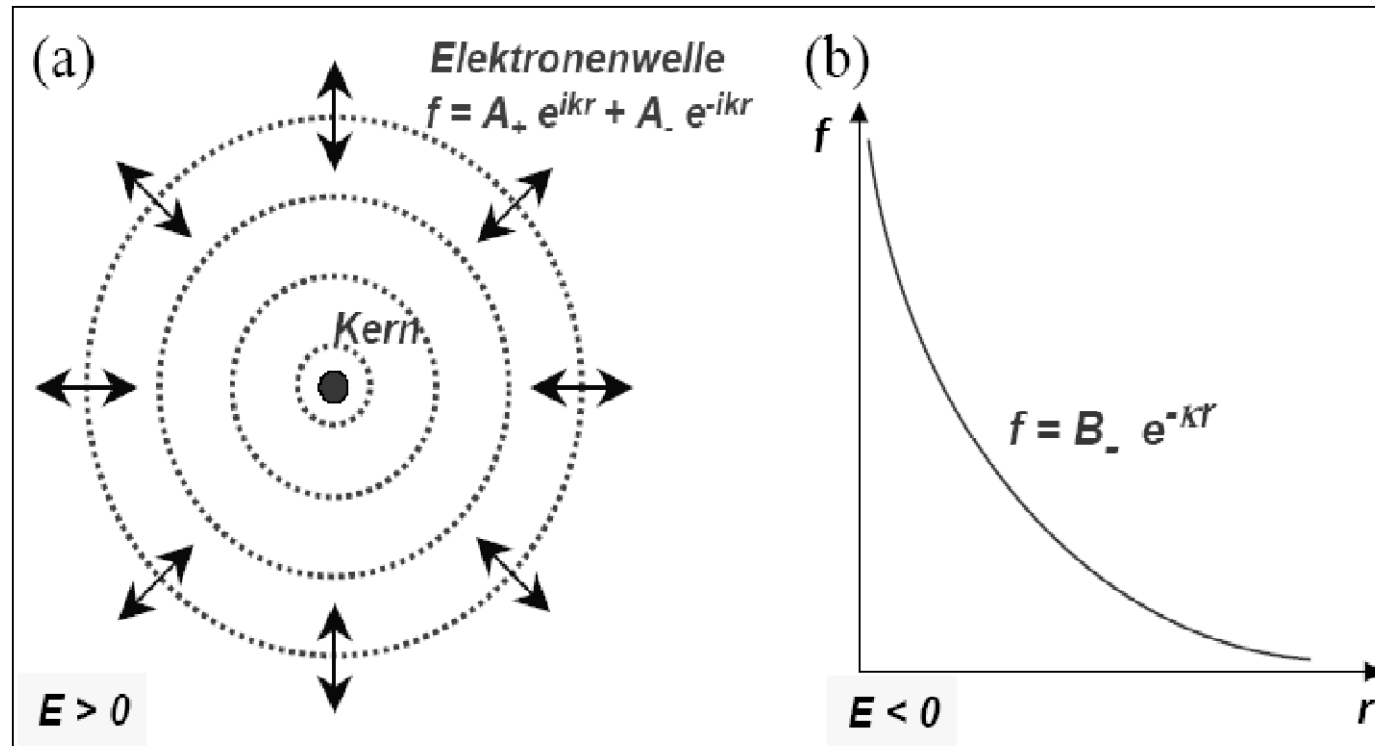


Abbildung 3.12: (a) Ein- und auslaufende Kugelwellen eines Elektrons im kugelsymmetrischen Potenzial mit positiver Gesamtenergie $E > 0$. (b) Exponentiell abklingende Amplitude der Wellenfunktion des Elektrons bei $E < 0$.

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: 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

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

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!

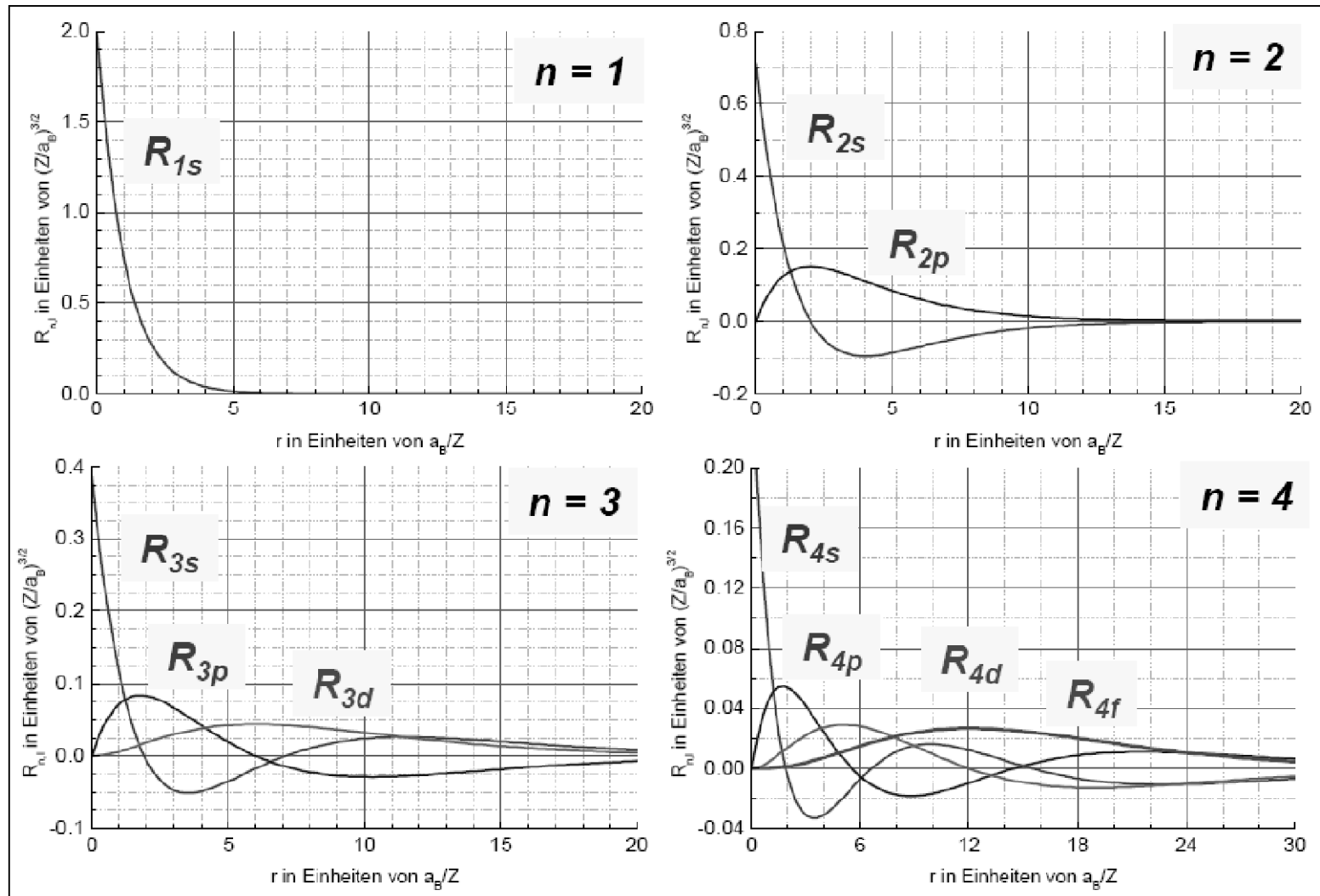
Es gibt daher zu jedem l wegen $-l \leq m \leq +l$ insgesamt $(2l + 1)$ energetisch gleiche Zustände $\rightarrow$ **entartete** Zustände

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.

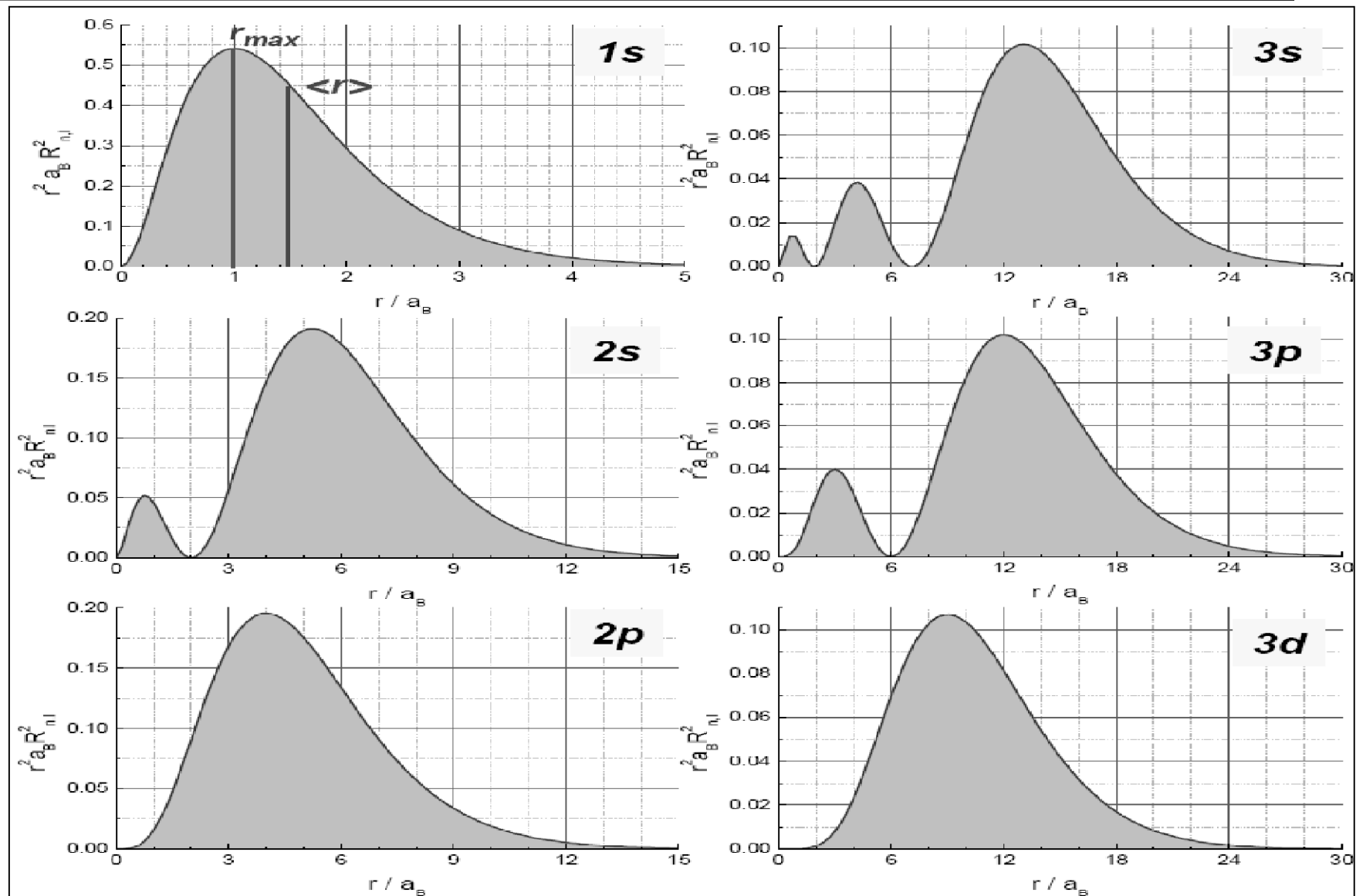
Diese Zustände haben ALLE selbe Energie $E_n \rightarrow k = n^2$
"Entartungsgrad"

Radialfunktionen



Radialer 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

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

Benutze $\int \left(\frac{4 x^3 e^{-\frac{2x}{a}}}{a^3} \right) dx = - \frac{(4 a x^3 + 6 a^2 x^2 + 6 a^3 x + 3 a^4) e^{-\frac{2x}{a}}}{2 a^3}$

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

Räumliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit

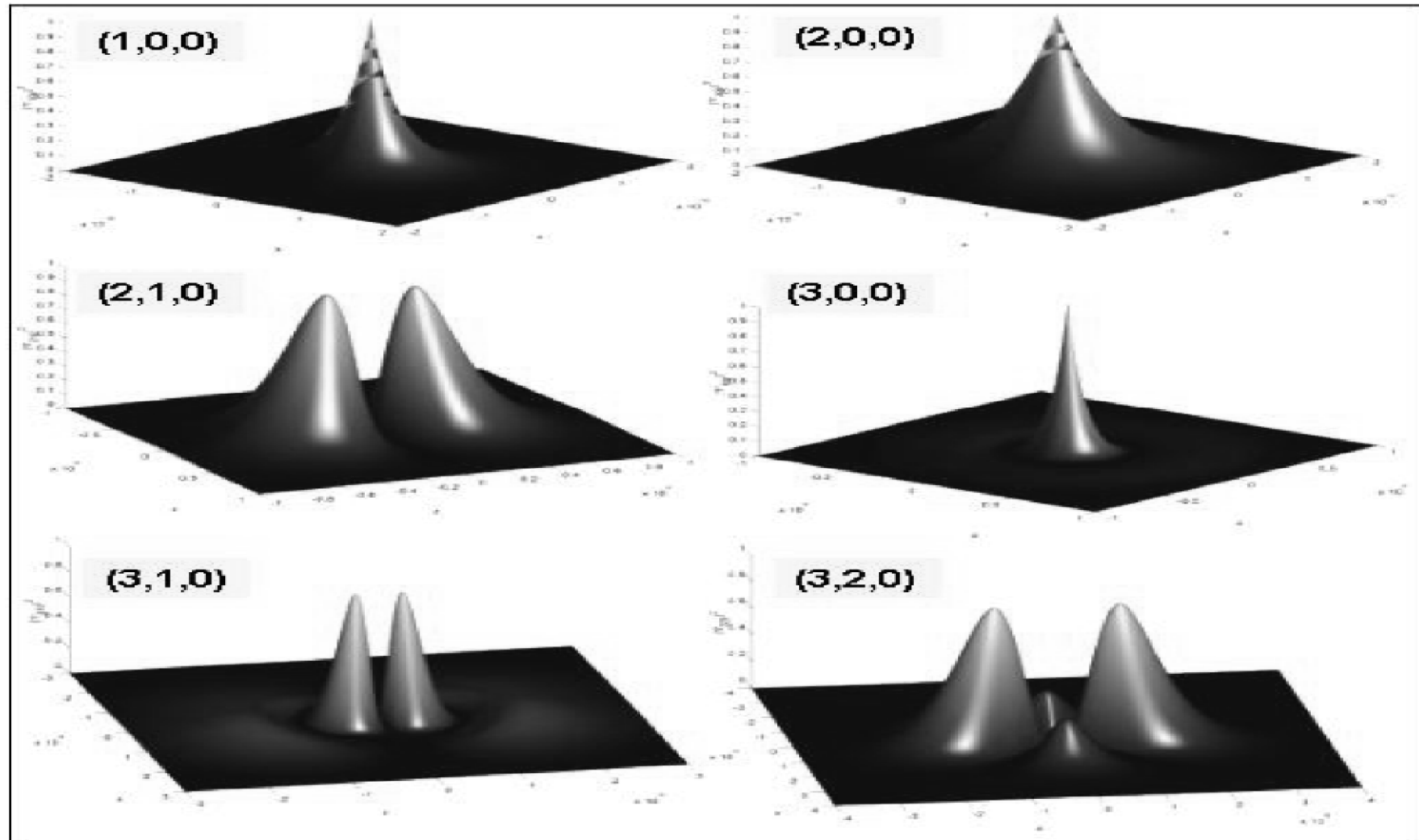


Abbildung 3.15: Schnitt durch die räumliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons in einem Ein-elektronenatom für verschiedene Quantenzahlen n, l, m .

Zusammenfassung

Die Schrödinger-Gleichung des Wasserstoffatoms

$$\left\{ \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d}{d\theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{d^2}{d\varphi^2} \right\} \psi + \frac{2m_e}{\hbar^2} \left(E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \psi = 0$$

Atomkern

- Punktförmige Masse von $m = m_p$
- Ladung e

Elektron

- Masse m_e
- Potential

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

Berechnung in Kugelkoordinaten (r, θ, φ) und dem Produktansatz:

$$\psi(\vec{r}) = R(r)P(\theta)F(\varphi)$$

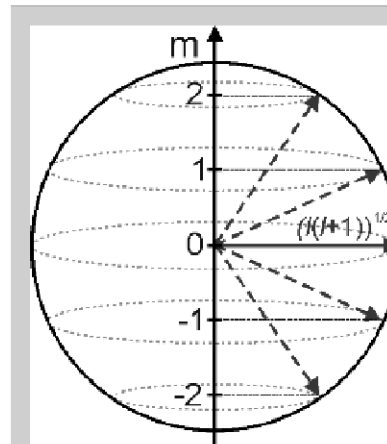
Dadurch lässt sich DGL in Summanden zerlegen, die nur von einer Koordinaten abhängen und damit jeweils konstant sein müssen.

Die resultierenden Wellenfunktionen:

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r)P_l^m(\theta) \exp(im\varphi)$$

Mit den Quantenzahlen:

Hauptquantenzahl:	$n=1,2,3,\dots$
Drehimpulsquantenzahl:	$0 \leq l \leq n-1$
Magnetische Quantenzahl	$-l \leq m \leq l$



Ein Zustand mit der Drehimpulsquantenzahl $l=2$ hat 5 Möglichkeiten für die magnetische Quantenzahl. Es ist immer $L^2 > (m\hbar)^2$, denn für $m\hbar = |L|$ wäre $L_x = L_y = 0$, und damit scharf messbar.

Zusammenfassung Winkelabhängigkeit

Lösung für den Azimut sind Eigenfunktionen des Operators L_z , der die z-Komponente des Drehimpulses misst:

$$\hat{L}_z^2 F = -\hbar^2 \frac{d^2 F}{d\varphi^2} = \hbar^2 m^2 F$$

$$F(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(im\varphi)$$

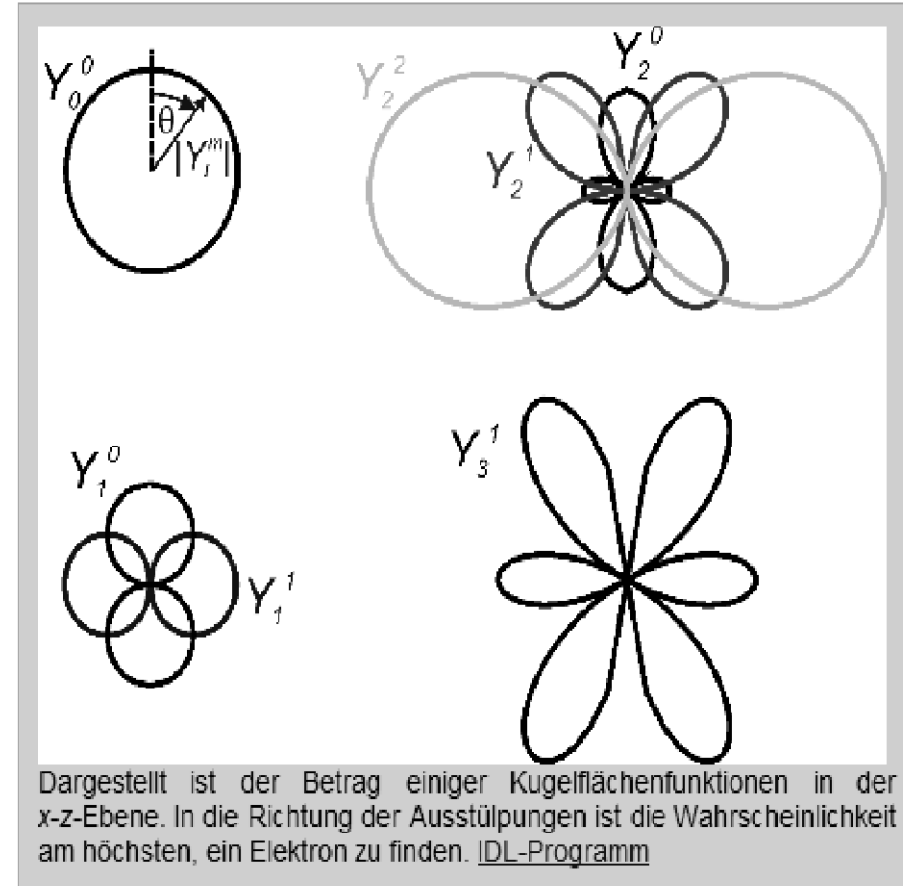
Die Abhängigkeit vom Poloidalwinkel ist durch Eigenfunktionen des Drehimpulsoperators L^2 gegeben:

$$\left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \sin \theta \frac{d}{d\theta} + \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right) P = l(l+1)P$$

Die Winkelabhängigkeit insgesamt folgt den Kugelflächenfunktionen

$$Y_l^m(\theta, \varphi) \sim P_l^m(\theta) \exp(im\varphi)$$

Die Winkelabhängigkeit einiger Zustände



Zusammenfassung radialer Abhängigkeit

Die Differentialgleichung

$$\left(\frac{d}{dr} r^2 \frac{d}{dr} + \frac{2m_e r^2}{\hbar^2} (E - V(r)) \right) R = l(l+1)R$$

hat die Lösung

$$R_{nl}(r) = N_{nl} \exp(-\kappa_n r) r^l L_{n+l}^{2l+1}(2\kappa_n r)$$

mit der Normierungskonstanten N_{nl} und den

Laguerre-Polynomen $L_n^l(r)$ sowie

$$\kappa_n^2 = -\frac{2m_e}{\hbar^2} E_n$$

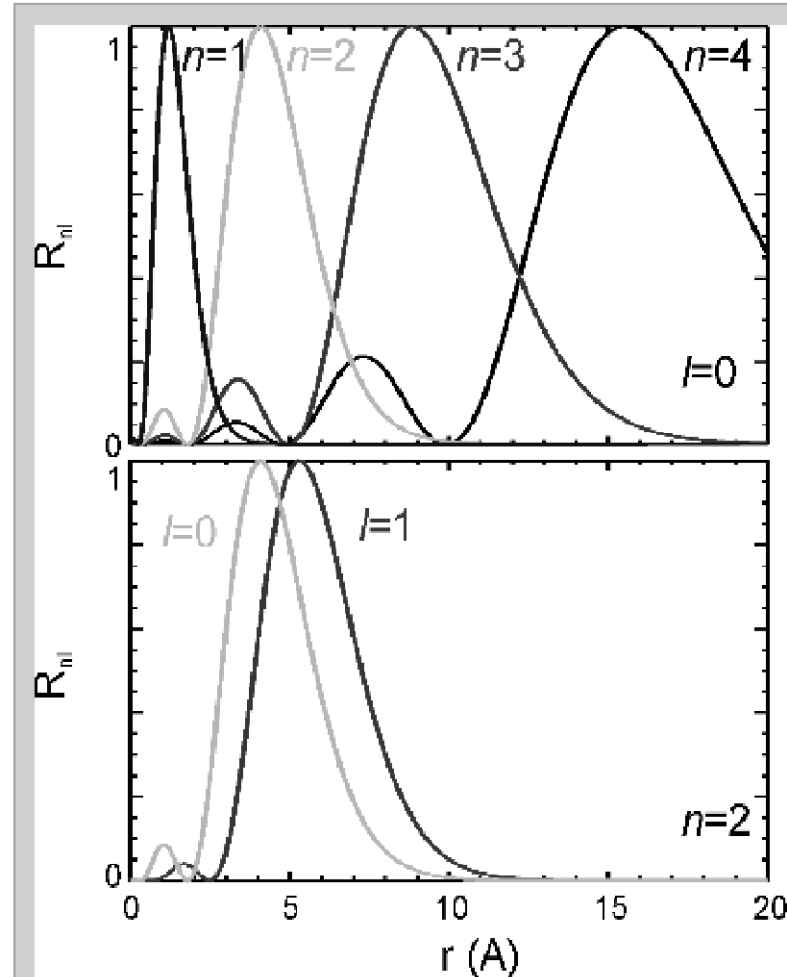
Beispiele:

$$R_{10} = N \exp(-\kappa_1 r)$$

$$R_{20} = N \exp(-\kappa_2 r) (1 - 2\kappa_2 r)$$

$$R_{21} = N \exp(-\kappa_2 r) 2\kappa_2 r$$

Aufenthaltswahrscheinlichkeiten



Berechnet aus $r^2 R_{nl}^2$ und das Maximum auf 1 normiert (IDL-Programm).
Mit steigendem n entfernt sich das Elektron vom Atomkern.

Zusammenfassung der Energieniveaus

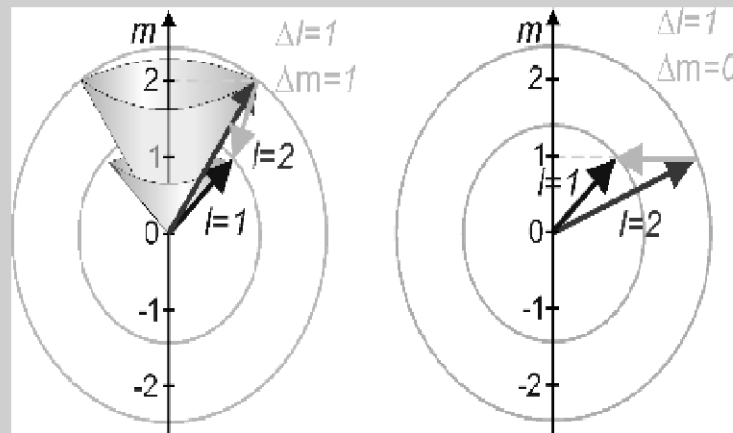
Spektroskopische Nomenklatur

l	0	1	2	3	4	5
Symbol	s	p	d	f	g	h
Entartung	1	3	5	7	9	11

Zu jedem Wert des Drehimpulses gibt es $2l+1$ Zustände gleicher Energie: Die Zustände sind $2l+1$ -fach entartet.

Übergänge unterliegen den Auswahlregeln

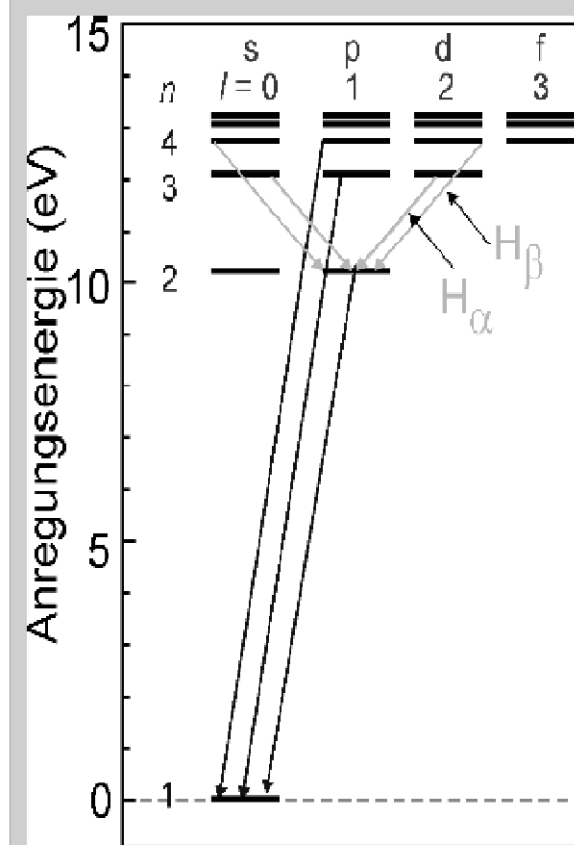
- ▶ $\Delta l = \pm 1$
- ▶ $\Delta m = 0, \pm 1$



Übergänge von $l=2$ nach $l=1$ mit $\Delta m=1$ (links) und $\Delta m=0$ (rechts).

Das Termschema des Wasserstoffatoms mit diskreten Energieeigenwerten:

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



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

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).