

**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.  $r$ ,  $\theta$  und  $\varphi$  umformen.

Die Wellenfkt. kann als Produkt  $\Psi(r, \vartheta, \varphi) = R(r) \cdot Y_l^m(\vartheta, \varphi)$  geschrieben werden, wobei  $\psi$  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  $+Z.e$ , 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:

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

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

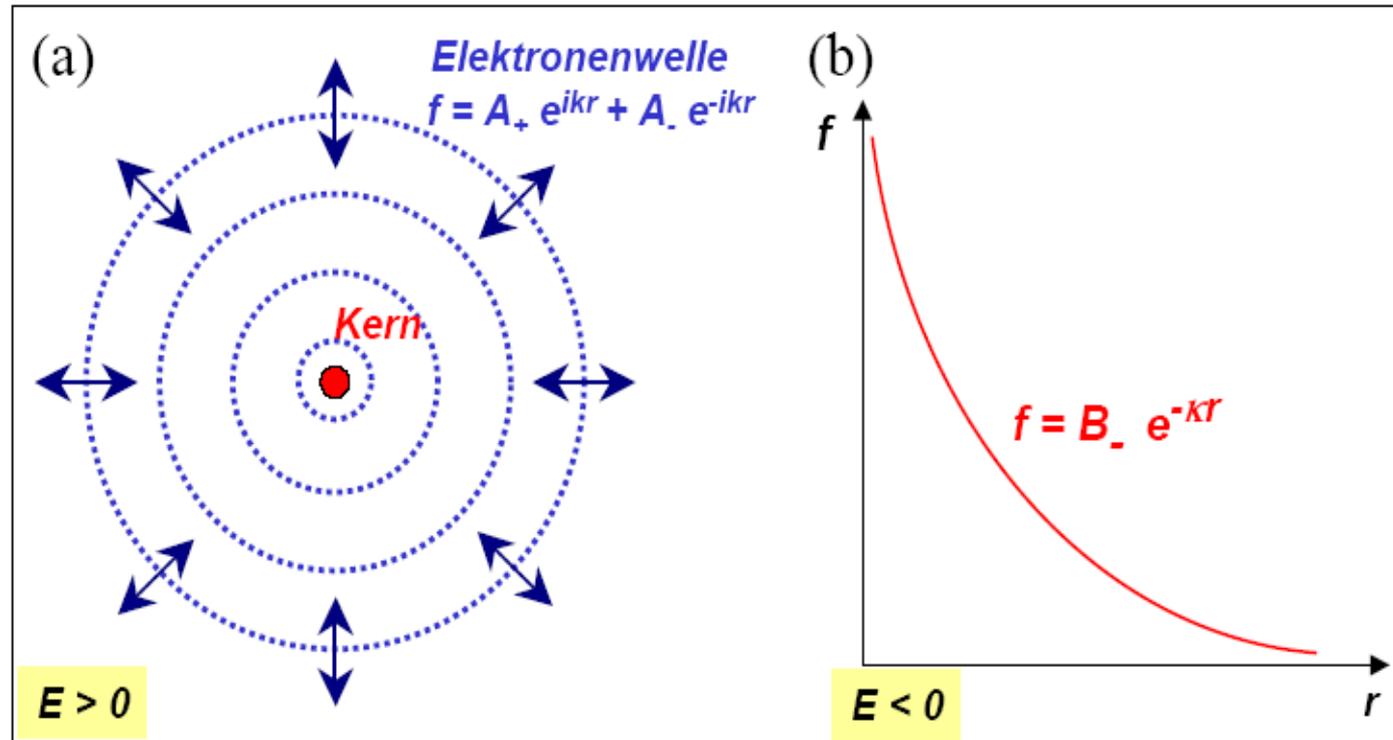


Abbildung 3.12: (a) Ein- und auslaufende Kugelwellen eines Elektrons im kugelsymmetrischen Potenzial mit positiver Gesamtenergie  $E > 0$ . (b) Exponentiell abklingende Amplitude der Wellenfunktion des Elektrons bei  $E < 0$ .

# 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  $\rightarrow a = n \cdot \kappa$

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

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

*Identisch mit Energieformel gemäß Bohrmodell!*

**Quantelung von  $a$  aus Randbedingung: Wellenfkt = 0 im  $\infty$**

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

# Nomenklatur

Tabelle 5.3. Buchstabenbezeichnung der Zustände  $(l, m)$

$l$	Zustand	$ m $	Zustand
0	$s$	0	$\sigma$
1	$p$	1	$\pi$
2	$d$	2	$\delta$
3	$f$	3	$\varphi$
4	$g$	4	$\gamma$

# 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

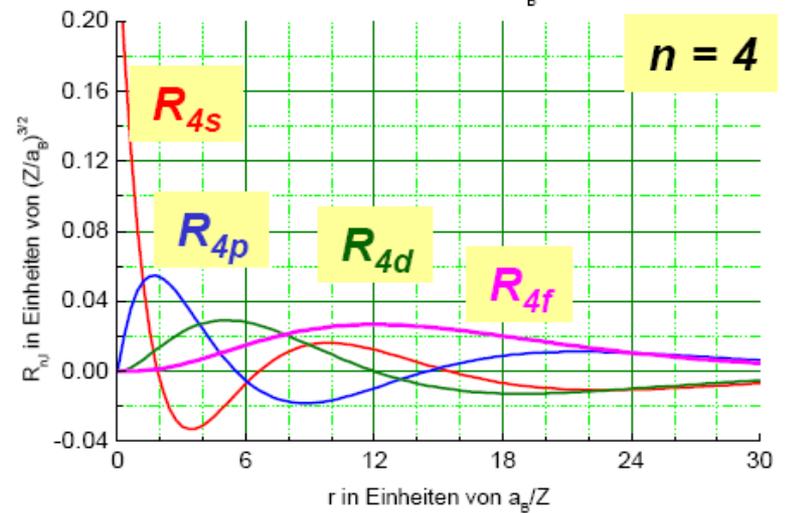
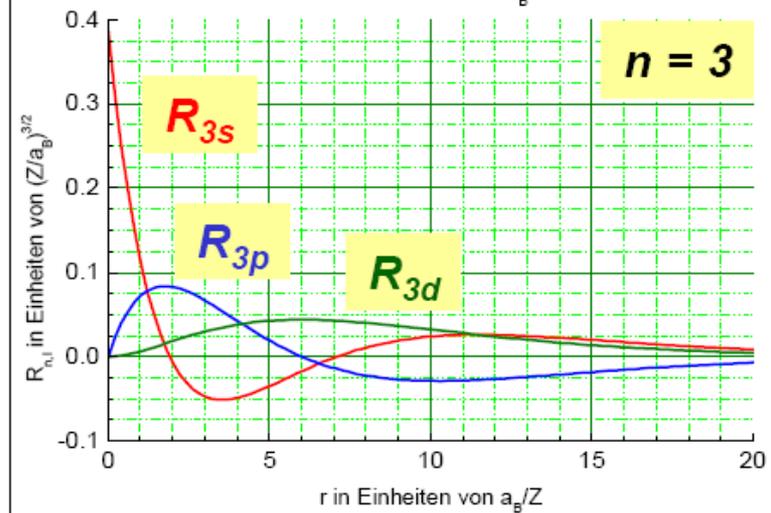
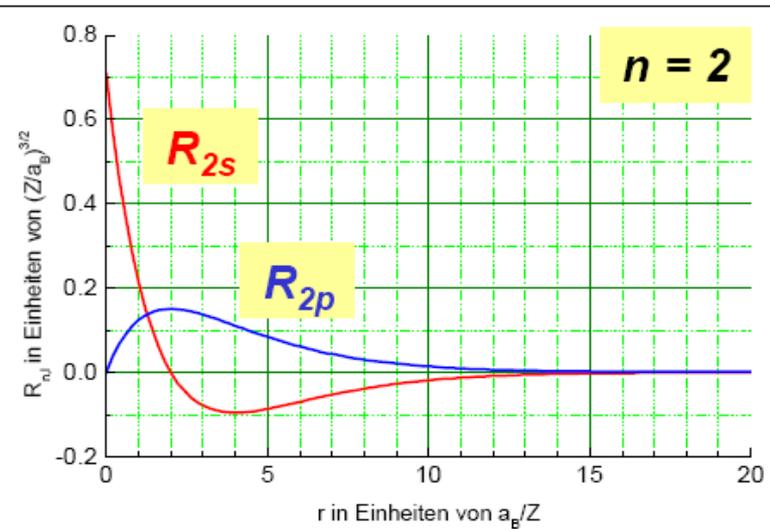
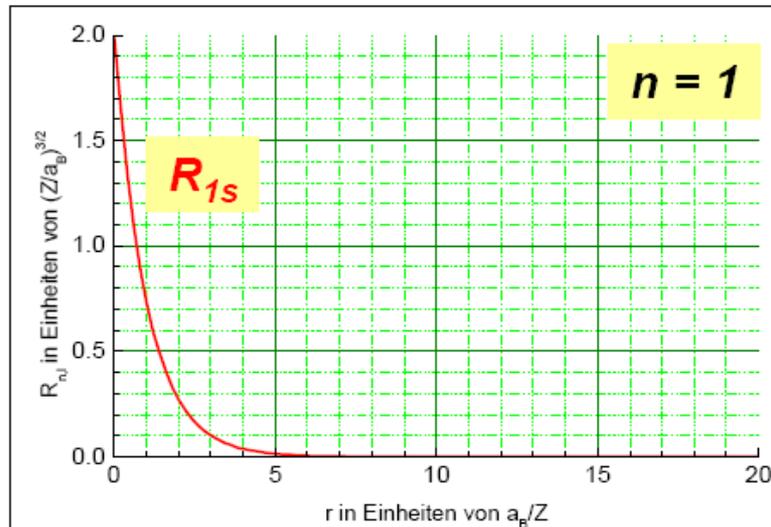
Wegen  $l < n$  gibt es zu jeder Hauptquantenzahl  $n$   $k = \sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = n^2$

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  $E_n \rightarrow k = n^2$

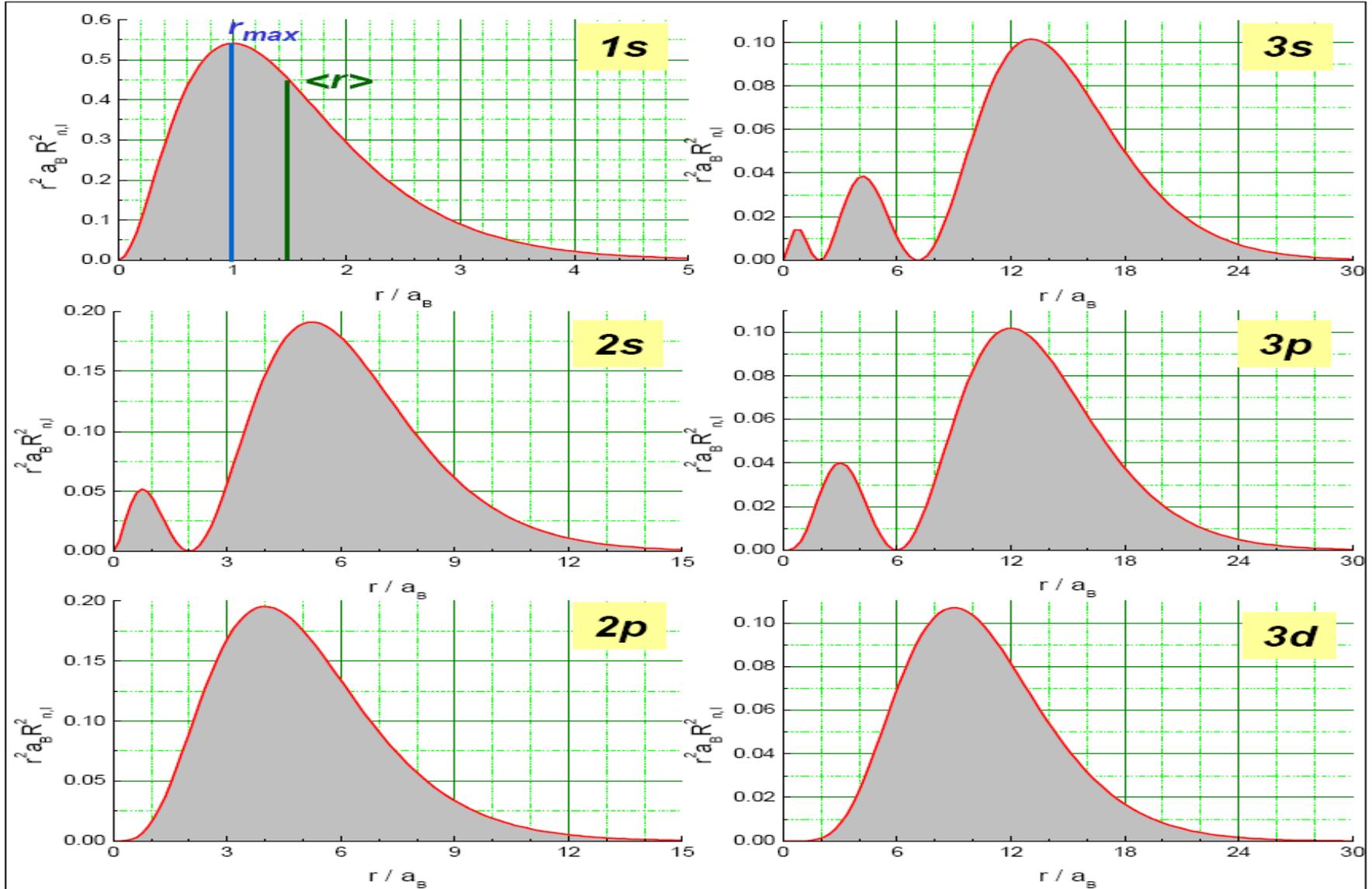
**"Entartungsgrad"**

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

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

# Räumliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit

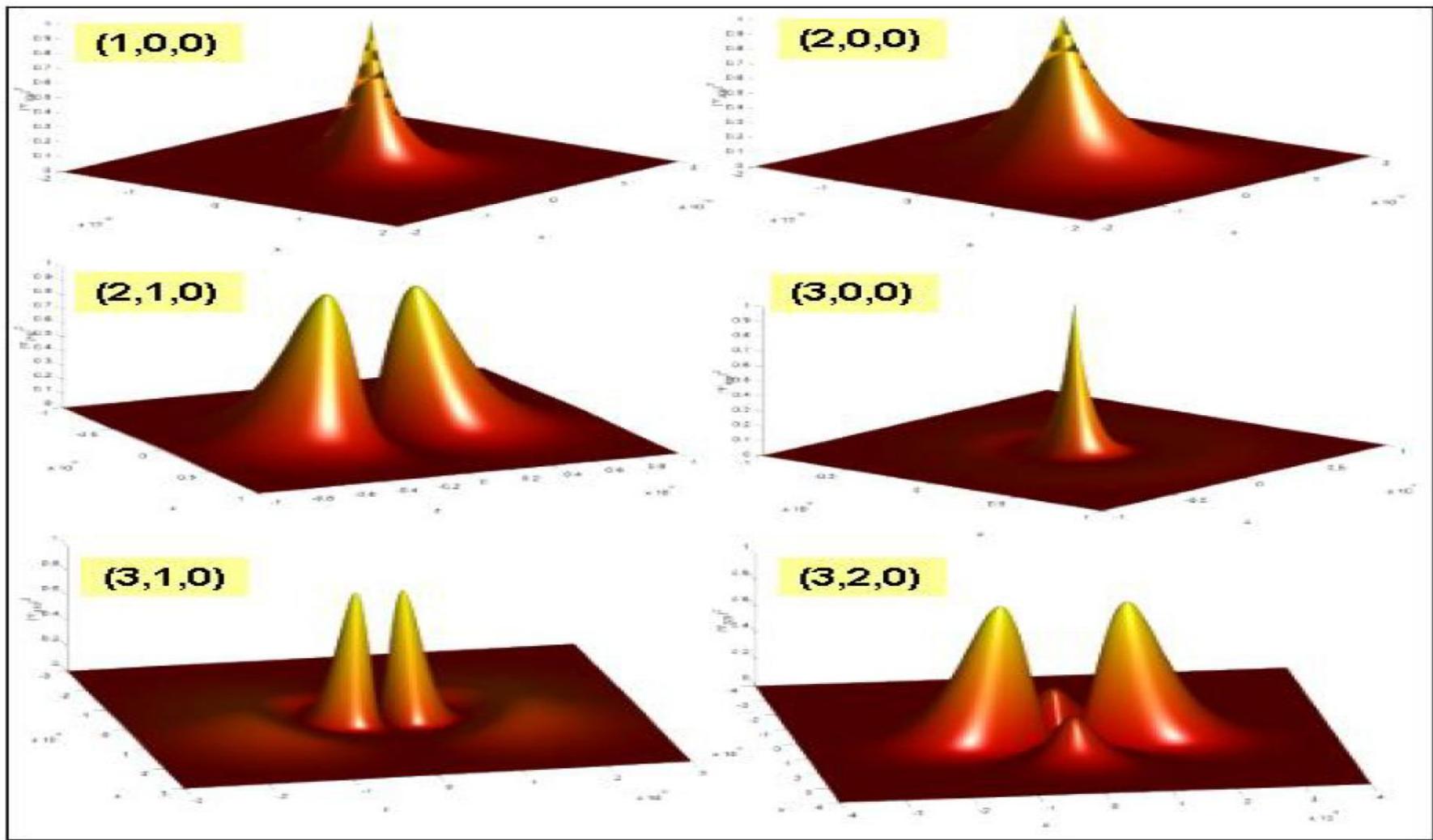


Abbildung 3.15: Schnitt durch die räumliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons in einem Ein-elektronenatom für verschiedene Quantenzahlen  $(n, l, m)$ .

# Zusammenfassung

## Die Schrödinger-Gleichung des Wasserstoffatoms

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

### Atomkern

- ▶ Punktförmige Masse von  $m=\infty$
- ▶ Ladung  $e$

### Elektron

- ▶ Masse  $m_e$
- ▶ Potential

$$V(r) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r}$$

Berechnung in Kugelkoordinaten  $\Rightarrow$  und dem Produktansatz:

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

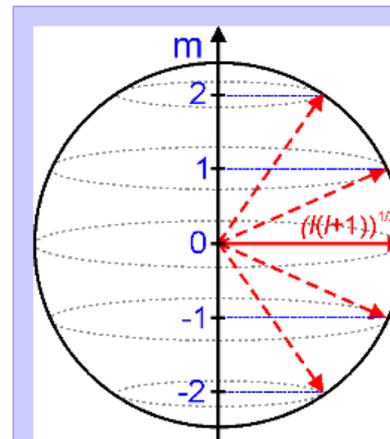
Dadurch lässt sich DGL in Summanden zerlegen, die nur von einer Koordinaten abhängen und damit jeweils konstant sein müssen.

### 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 **Azimuth** sind Eigenfunktionen des Operators  $L_z$ , der die z-Komponente des Drehimpulses misst:

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

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

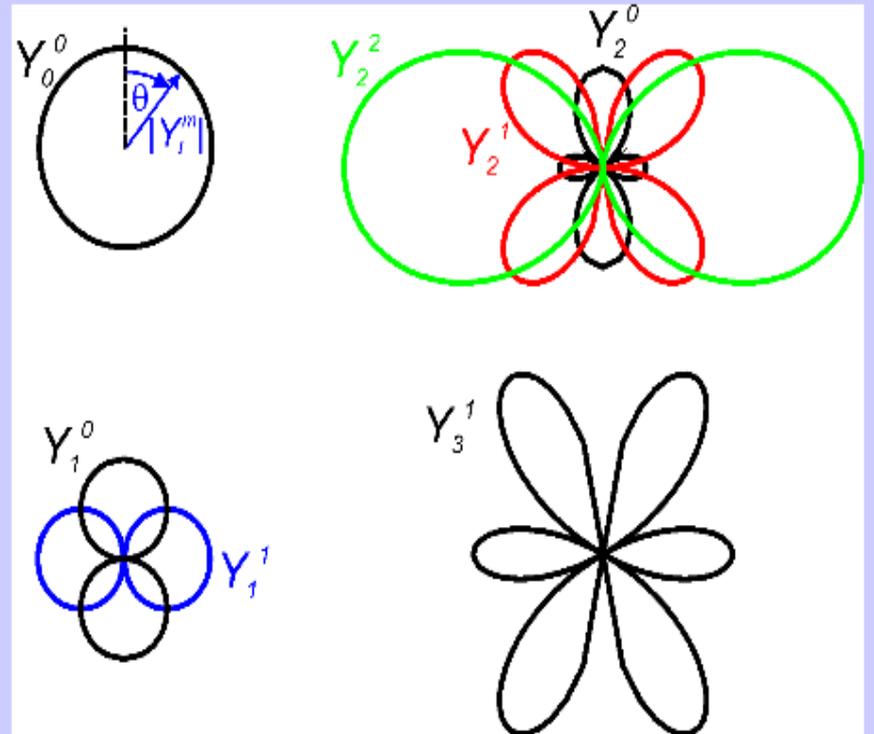
Die Abhängigkeit vom **Poloidalwinkel** ist durch Eigenfunktionen des Drehimpulsoperators  $L^2$  gegeben:

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

Die Winkelabhängigkeit insgesamt folgt den **Kugelflächenfunktionen**

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

## Die Winkelabhängigkeit einiger Zustände



Dargestellt ist der Betrag einiger Kugelflächenfunktionen in der x-z-Ebene. In die Richtung der Ausstülpungen ist die Wahrscheinlichkeit am höchsten, ein Elektron zu finden. [IDL-Programm](#)

# 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

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

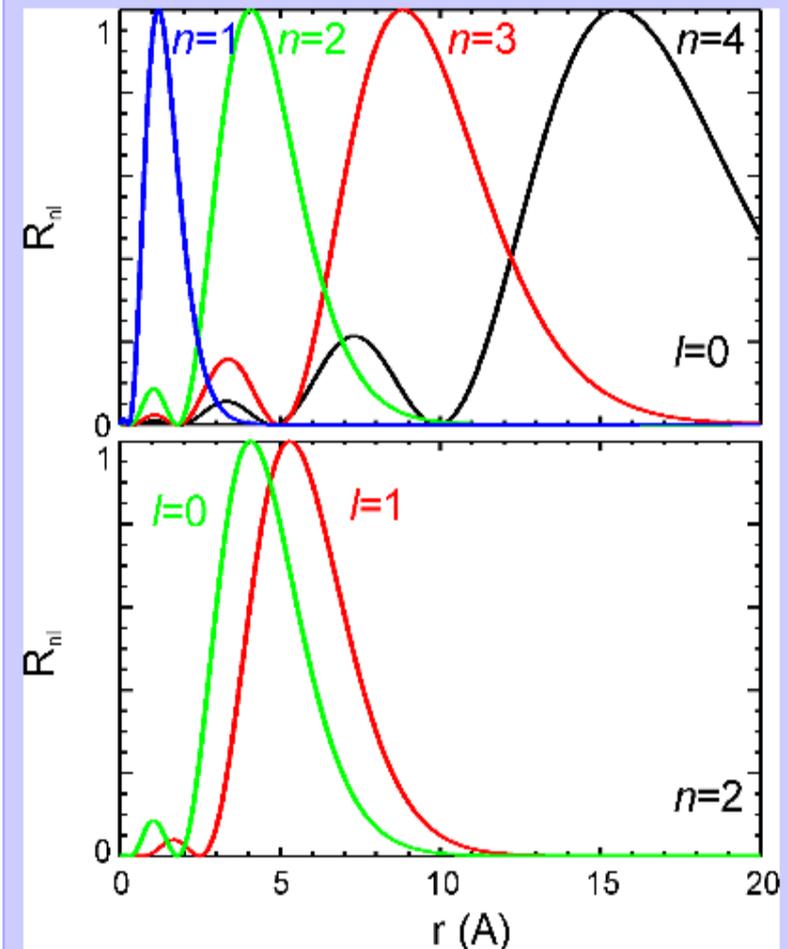
Beispiele:

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

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

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

## 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

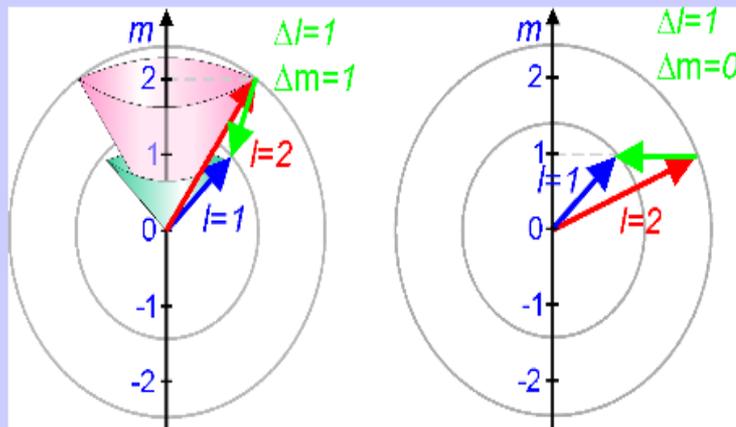
## Spektroskopische Nomenklatur

$l$	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

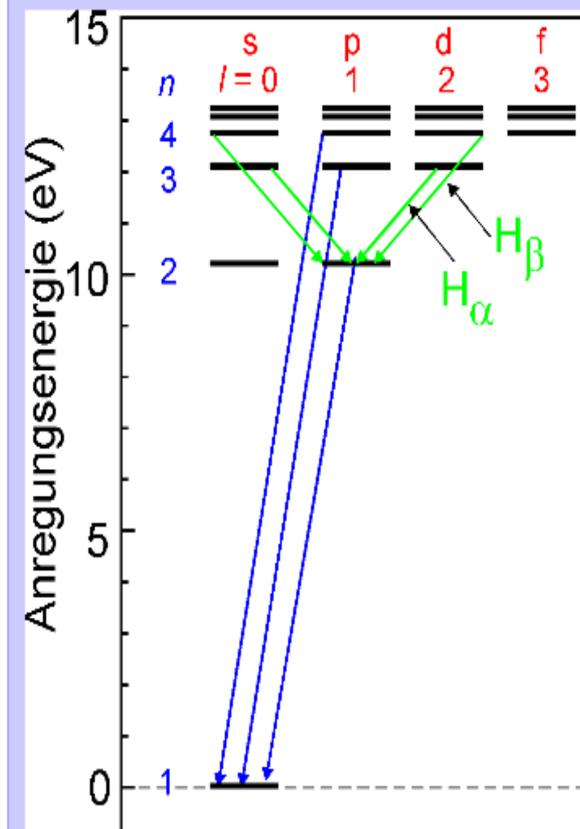
- ▶  $\Delta l = \pm 1$
- ▶  $\Delta m = 0, \pm 1$



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.  $r$   $\theta$  und  $\varphi$  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).