

## 3.2. Wellenfunktion des Wasserstoffatoms

Stationäre Schrödinger-Gleichung in Relativkoordinaten:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta \psi(\vec{r}) + V(r) \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r})$$

$\vec{r}$  = Relativkoordinate Kern  $\rightarrow$  Elektron

Coulomb-Zentralpotential:

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

Faktorisierung ( $\rightarrow$  Theorie-VL): Lösungen für beliebige Zentral-Potentiale  $V(r)$  in Kugelkoordinaten  $(r, \vartheta, \varphi)$

$$\psi_{nlm}(\vec{r}) = \psi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi) = R_{nl}(r) \cdot Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$$

$R_{nl}(r)$  = Radialfunktion, spezifisch für die Form der Potentialfunktion

$Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$  = Kugelflächenfunktion, universell für jedes Zentralpotential

## 3.2. Kugelflächenfunktionen

$$Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi) = P_{\ell}^m(\cos\vartheta) \cdot \Phi_{\ell m}(\varphi)$$

Legendre-Polynome  
Grad:  $\ell - |m|$

$$\propto e^{im\varphi}$$

$\Rightarrow |Y_{\ell m}|^2$  unabhängig von  $\varphi$   
 $\rightarrow$  Rotationssymmetrie um z-Achse (**Quantisierungsachse**)

$Y_{\ell m} \rightarrow$  Eigenfunktionen des **Drehimpulsoperators**

$$\hat{\mathbf{L}} = \vec{r} \times \hat{\mathbf{p}} = \frac{\hbar}{i} \vec{r} \times \vec{\nabla}$$

In Kugelkoordinaten:  $\hat{L}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi}$   $\hat{L}^2 = -\frac{\hbar^2}{\sin^2\vartheta} \left( \sin\vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \sin\vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right)$

Eigenwertgleichungen:

$$\hat{L}^2 Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi) = \ell(\ell + 1)\hbar^2 Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi)$$

$$\hat{L}_z Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi) = m\hbar Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi)$$

$\ell =$  Drehimpulsquantenzahl

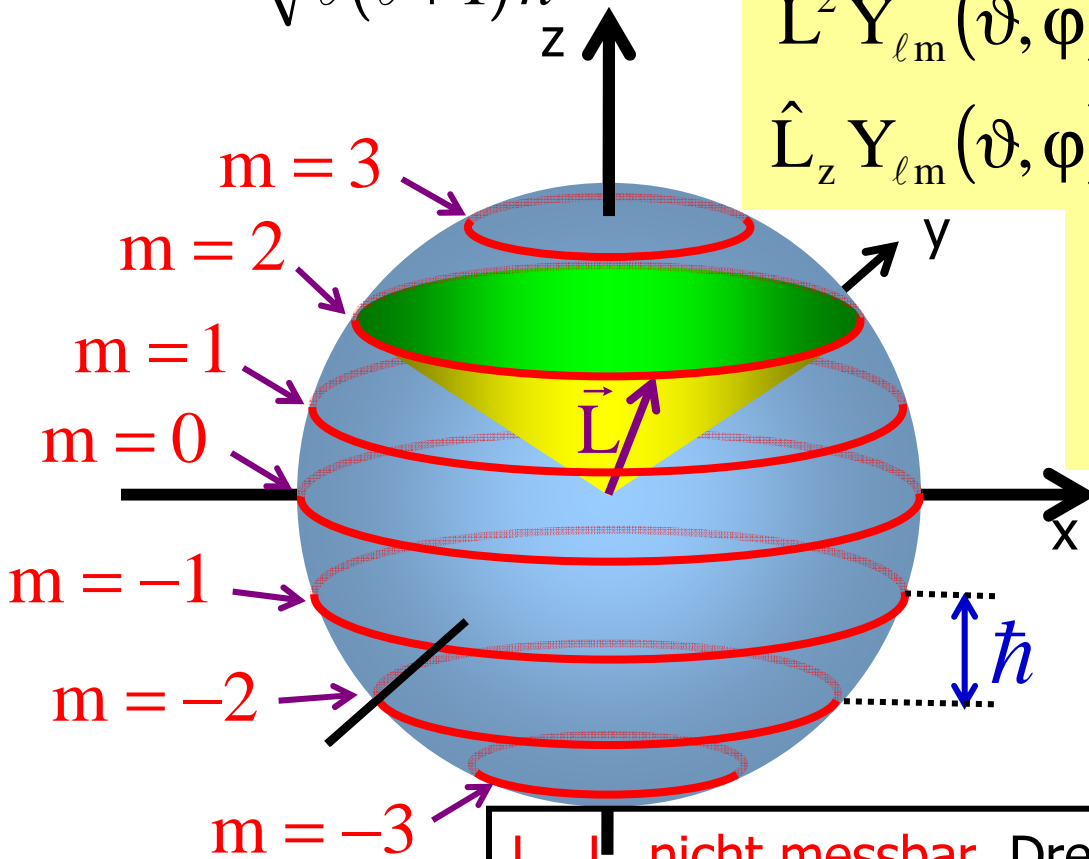
$m =$  magnetische Quantenzahl

$$\ell = 0, 1, 2, \dots$$

$$m = -\ell, -\ell+1, \dots, \ell-1, \ell$$

# 3.2. Vektormodell des Drehimpulses

Kugelradius  $= \sqrt{l(l+1)}\hbar$



$$\hat{L}^2 Y_{l,m}(\vartheta, \varphi) = l(l+1)\hbar^2 Y_{l,m}(\vartheta, \varphi)$$

$$\hat{L}_z Y_{l,m}(\vartheta, \varphi) = m\hbar Y_{l,m}(\vartheta, \varphi)$$

$$\langle \hat{L} \rangle = \sqrt{\langle \hat{L}^2 \rangle} = \sqrt{l(l+1)}\hbar$$

$$\langle \hat{L}_z \rangle = m\hbar$$

Beispiel:  $l = 3$

$L_x, L_y$  nicht messbar, Drehimpulsvektor quantenmechanisch über Kegel verschmiert!  
 Klassisches Analogon: Präzession um z-Achse

## 3.2. Radialfunktion

Radialfunktion  $R_{n\ell}(r)$

	klassische Radialgleichung ( → Physik 1 )	Quantenmechanisches Analogon
effektives Potential	$V_{\text{eff}}(r) = V(r) + \frac{L^2}{2\mu r^2}$	$V_{\text{eff}}(r) = V(r) + \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2\mu r^2}$
(radialer Impuls) <sup>2</sup>	$p_r^2$	$-\hbar^2 \Delta_r = -\frac{\hbar^2}{r^2} \frac{d}{dr} r^2 \frac{d}{dr}$

radiale Schrödingergleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR_{n\ell}}{dr} \right) + V_{\text{eff}}(r) R_{n\ell}(r) = E_{n\ell} R_{n\ell}(r)$$

# 3.2. Wasserstoff-Wellenfunktion



$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR_{nl}}{dr} \right) + V_{\text{eff}}(r) R_{nl}(r) = E_{nl} R_{nl}(r)$$

$$V_{\text{eff}}(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} + \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2\mu r^2}$$

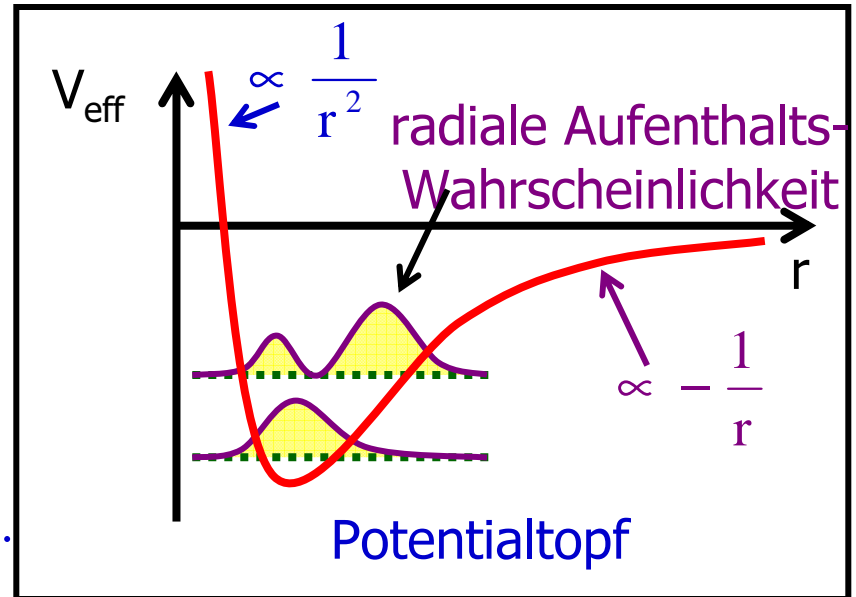
Lösung:

$$R_{nl}(r) \propto x^\ell e^{-x} L_{n-\ell-1}^{2\ell+1}(x) \quad x = \frac{Zr}{na_0}$$

Laguerre-Polynom  
(Grad  $n - \ell - 1$ )

Bohr-  
Radius

$$E_{nl} \equiv E_n = -Ry \cdot \frac{Z^2}{n^2}$$



radiale Quantenzahl  $n_r = n - \ell - 1 = 0, 1, \dots$   
↳ Zahl der Knoten

Folge für die möglichen Werte für die Quantenzahlen (QZ):

<u>Haupt-QZ:</u>	$n = 1, 2, 3, \dots$	diskretes Energiespektrum
<u>Drehimpuls-QZ:</u>	$\ell = 0, 1, \dots, n - 1$	$n$ Drehimpulszustände
<u>Magnetische QZ:</u>	$m = -\ell, -\ell + 1, \dots, +\ell$	$2\ell + 1$ Drehimpulsrichtungen

## 3.2. Energieentartung

<u>Haupt-QZ:</u>	$n = 1, 2, 3, \dots$	diskretes Energiespektrum
<u>Drehimpuls-QZ:</u>	$\ell = 0, 1, \dots, n - 1$	$n$ Drehimpulszustände
<u>Magnetische QZ:</u>	$m = -\ell, -\ell + 1, \dots, +\ell$	$2\ell + 1$ Drehimpulsrichtungen

$$E_n = Ry^* \frac{Z^2}{n^2}$$

- unabhängig von  $m \leftrightarrow$  Rotations**symmetrie**
- unabhängig von  $\ell \leftrightarrow$   $r^{-1}$ -**Potential**

Entartungsgrad bei festem  $n, \ell$   
 (= # Zustände mit Energie  $E_n$   
 und Drehimpuls  $\sqrt{\ell(\ell+1)}\hbar$ ):

$$\sum_{m=-\ell}^{+\ell} 1 = 2\ell + 1$$

Entartungsgrad zur Haupt-QZ  $n$  (= # Zustände mit Energie  $E_n$ ):

$$\sum_{\ell=0}^{n-1} (2\ell + 1) = 2 \sum_{\ell=0}^{n-1} \ell + \sum_{\ell=0}^{n-1} 1 = 2 \frac{n(n-1)}{2} + n = n^2 - n + n = n^2$$

## 3.2. Spektroskopische Nomenklatur



$\ell$	Zustand
0	s
1	p
2	d
3	f
4	g
...	...

$ m $	Zustand
0	$\sigma$
1	$\pi$
2	$\delta$
3	$\phi$
4	$\gamma$
...	...

Beispiel:  $n = 4$  ,  $\ell = 3$  ,  $m = -2$   $\leftrightarrow$  4 f  $\delta$  - Zustand

Bemerkung:  $\ell = 0 \Rightarrow m = 0$ . Es gilt:  $Y_{00} = \text{const.}$

Folgerung: s-Zustände sind kugelsymmetrisch.

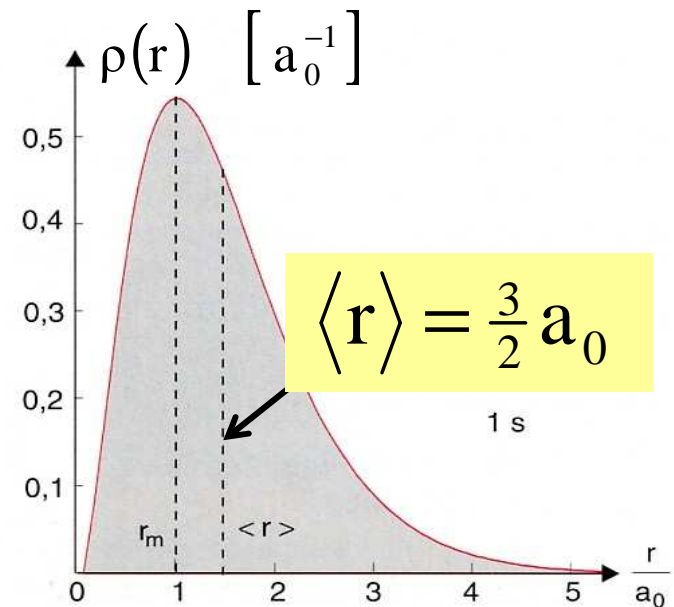
## 3.2. Radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeit

Aufenthaltswahrscheinlichkeit in Kugelschale (Dicke  $dr$ ) beim Radius  $r$  :

$$\begin{aligned}
 \rho(r)dr &= \int \int_{\text{Ob}(r)} dA |\psi_{n\ell m}|^2 dr = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{-1}^{+1} d\cos\vartheta |\psi_{n\ell m}|^2 r^2 dr \\
 &= \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{-1}^{+1} d\cos\vartheta |Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi)|^2 r^2 |R_{n\ell}(r)|^2 dr = r^2 |R_{n\ell}(r)|^2 dr
 \end{aligned}$$

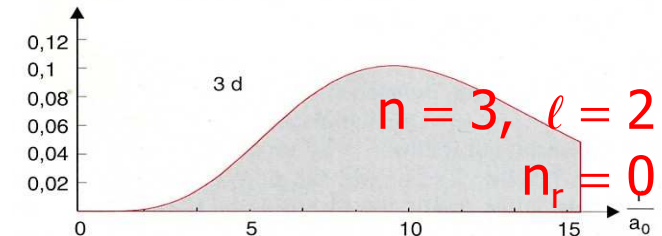
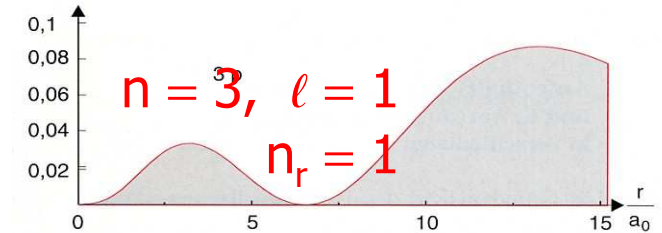
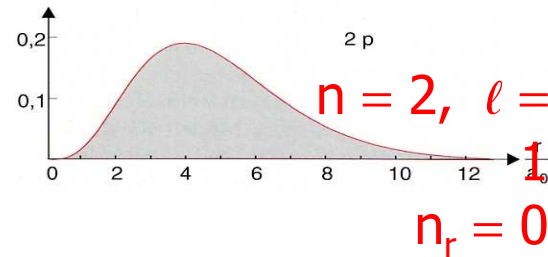
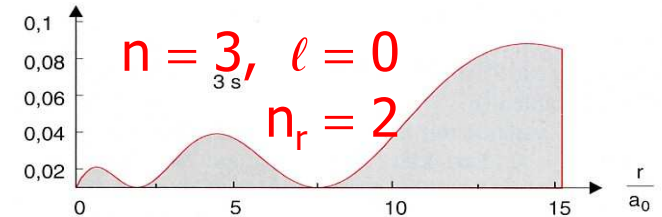
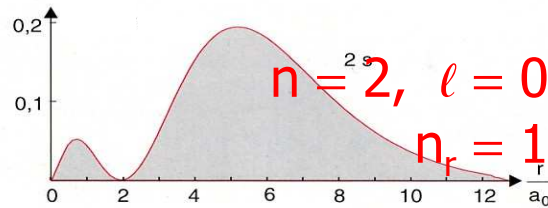
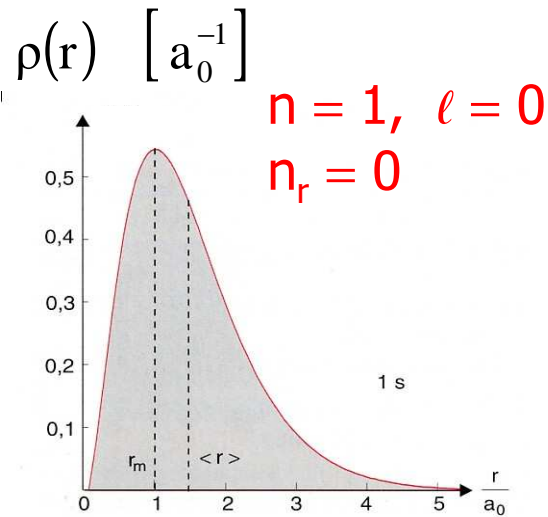
Beispiel: Der Grundzustand  $1s$

Beim Bohrschen Radius ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit maximal. Im Mittel befindet sich das Elektron aber im Abstand  $1,5 a_0$  zum Kern.





# 3.2. Radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeit



## Regeln:

- # Knoten =  $n_r$
- # Bäuche =  $n_r + 1 = n - \ell$
- $n \nearrow \Rightarrow \langle r \rangle \nearrow, \langle r \rangle \propto n^2$
- $\ell \nearrow \Rightarrow \langle r \rangle \nearrow, \text{ # Bäuche } \searrow \quad \leftrightarrow \text{ klassisch: mit } \ell \text{ zunehmend exzentrische Ellipsenbahnen (Ausschmierung)}$

•  $n$  fest  $\Rightarrow \sum_{l=0}^{n-1} \sum_{m=-l}^{+l} |\psi_{n l m}|^2$  ist kugelsymmetrisch

## 3.2. Parität der Wellenfunktion

Definition: Die Wellenfunktion  $\psi(\vec{r})$  besitzt eine **Parität**, wenn sie **gerade** oder **ungerade** ist. Bezeichnung:

**gerade:**  $\psi(-\vec{r}) = +\psi(\vec{r}) \Leftrightarrow \text{Parität} = + \text{ bzw. } +1 \text{ bzw. gerade}$

**ungerade:**  $\psi(-\vec{r}) = -\psi(\vec{r}) \Leftrightarrow \text{Parität} = - \text{ bzw. } -1 \text{ bzw. ungerade}$

$$\vec{r} \rightarrow -\vec{r} \quad \Leftrightarrow \quad \vartheta \rightarrow \pi - \vartheta, \quad \varphi \rightarrow \pi + \varphi$$

$$\cos \vartheta \xrightarrow{\updownarrow} -\cos \vartheta$$

$$\psi_{n\ell m}(\vec{r}) = \psi_{n\ell m}(r, \vartheta, \varphi) = R_{n\ell}(r) \cdot Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi) \propto P_{\ell}^m(\cos \vartheta) \cdot e^{im\varphi}$$

$$\psi_{n\ell m}(-\vec{r}) = \psi_{n\ell m}(r, \pi - \vartheta, \pi + \varphi) \propto P_{\ell}^m(-\cos \vartheta) \cdot e^{im\varphi} \cdot \underbrace{e^{im\pi}}_{(-1)^m}$$

$$\underbrace{(-1)^{\ell+m} P_{\ell}^m(\cos \vartheta)}_{(-1)^{\ell}}$$

Die **Parität** der WF eines Teilchens im Zentralpotential ist  $(-1)^{\ell}$ .

Die Parität ist damit durch den **Bahndrehimpuls** festgelegt.