

# Das Wasserstoffatom

## Ein-Elektronen-System

- Kern mit Ladung  $+Ze$
- Ein Elektron

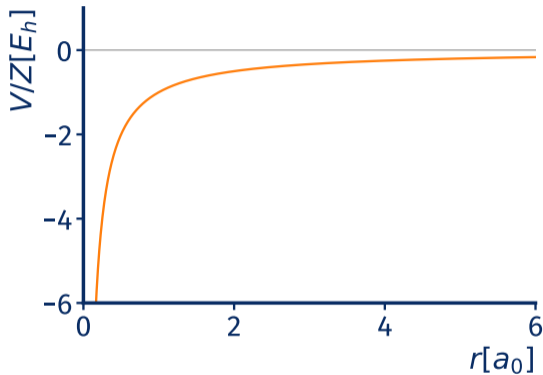
$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{\overbrace{Ze^2}^{\text{Kernladungszahl}}}{4\pi\epsilon_0 \underbrace{r}_{\text{Abstand Elektron-Kern}}} \quad (50)$$

## Ziel

- Schrödinger: Orbitale und Energien
- Quantisierung als *Resultat* der Nebenbedingungen, nicht als *Postulat*

## Sphärische Symmetrie

- $V$  hängt nur von  $r$  ab, nicht von  $\theta, \varphi$
- Kugelkoordinaten  $(r, \theta, \varphi)$



Coulomb-Potential

## Born-Oppenheimer

Kern ortsfest

## Reduzierte Masse

Gemeinsame Bewegung

$$\underbrace{\mu}_{\text{Reduzierte Masse}} = \frac{\overbrace{m_e}^{\text{Masse Elektron}} \overbrace{M}^{\text{Masse Kern}}}{m_e + M} \approx m_e$$

(51)

## Punktkern, nicht-relativistisch

Vernachlässigt Feinstruktur

## Kein Spin

$m_s$  kommt später

## System: nur ein Elektron

- Keine Elektron-Elektron-Wechselwirkung
- Daher hier *exakt* lösbar – Vielelektronenatome später nur näherungsweise

## Idee

Wellenfunktion separierbar

$$\psi(r, \theta, \varphi) = \underbrace{R(r)}_{\text{Radialfunktion}} \underbrace{Y(\theta, \varphi)}_{\text{Winkelfunktion}} \quad (52)$$

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (53)$$

In Kugelkoordinaten

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

Dann einsetzen in  $\hat{H}\psi = E\psi$  und Division durch  $R\psi$

$$\underbrace{\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right)}_{\text{Radialfunktion}} + \frac{2m_e \overbrace{r^2}^{\text{Radialkoordinate}}}{\hbar^2} \left( E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) = - \underbrace{\frac{1}{Y}}_{\text{Winkelfunktion}} \left[ \underbrace{\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta}}_{\text{Polarwinkel}} \left( \sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \underbrace{\varphi^2}_{\text{Azimutwinkel}}} \right] \quad (54)$$

## Separierbar

beide Seiten gleich Konstante  $\ell(\ell + 1)$

Winkelgleichung

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} + \ell(\ell + 1) Y = 0 \quad (55)$$

## Periodizität / Eindeutigkeit

- $Y(\varphi + 2\pi) = Y(\varphi)$
- $\Rightarrow m \in \mathbb{Z}$  (magnetische Quantenzahl)

## Endlichkeit

- $Y$  endlich an Polen  $\theta = 0, \pi$
- $\Rightarrow \ell \in \mathbb{N}_0$  und  $|m| \leq \ell$   
(Drehimpuls-Quantenzahl)

Winkelgleichung

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} + \ell(\ell + 1) Y = 0 \quad (56)$$

## Lösungen

- $Y_\ell^m(\theta, \varphi)$  heißen *Kugelflächenfunktionen*
- Eigenfunktionen des Drehimpulsoperators:  $\widehat{L}^2 Y_\ell^m = \hbar^2 \ell(\ell + 1) Y_\ell^m$
- Namen:  $\ell = 0, 1, 2, 3 \rightarrow s, p, d, f$

## Reelle Kombinationen zur besseren Interpretierbarkeit

- $m \neq 0$ :  $Y_\ell^m(\theta, \varphi)$  komplex
- Paare  $m = \pm 1, \pm 2, \dots$  sind entartet
- Erst durch Linearkombination reell:  $p_x, p_y; d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, d_{x^2-y^2}$
- Ohnehin reell ( $m = 0$ ):  $p_z, d_{z^2}$

$s: l = 0$



$p_z: l = 1, m = 0$



$d_{z^2}: l = 2, m = 0$



$d_{xz}: l = 2$



## Natürliche Längenskala

Siehe Bohr-Modell

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} \approx 0,529 \text{ \AA} \quad (57)$$

|  
Bohr-Radius

## Natürliche Energieskala

$$E_h = \frac{m_e e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2} \approx 27,21 \text{ eV} \quad (58)$$

|  
Hartree-Energie

## Atomare Einheiten

Setzt  $\hbar = m_e = e = 4\pi\epsilon_0 = 1$ : Längen in  $a_0$ , Energien in  $E_h$

## Dimensionslose Variablen

- $Z$ : nur noch Skalierung
- Radialer Teil parameterfrei

$$\rho = \frac{Zr}{a_0} \quad \tilde{\epsilon} = \frac{E}{Z^2 E_h} \quad (59)$$

|  
Skalierte Energie

|  
Skalierter Radius

Substitution  $u(\rho) = \rho R(\rho)$  überführt die Radialgleichung in 1D-Form

$$-\frac{1}{2} \frac{d^2 u}{d\rho^2} + \left[ -\frac{1}{\rho} + \frac{\ell(\ell+1)}{2\rho^2} \right] u = \tilde{\epsilon} u \quad (60)$$

**Endlichkeit bei  $\rho \rightarrow 0$**

$$\Rightarrow \rho R(\rho) \sim \rho^{\ell+1}$$

**Normierbarkeit bei  $\rho \rightarrow \infty$**

$$\Rightarrow \rho R(\rho) \sim e^{-\kappa\rho}$$

Ansatz: Produkt beider Asymptoten mit Polynom  $P(\rho)$

$$u(\rho) = \rho^{\ell+1} P(\rho) e^{-\kappa\rho} \quad (61)$$

**Normierbarkeit**

$P(\rho)$  muss abbrechen  $\Rightarrow$  erzwingt  $\kappa = 1/n \Rightarrow$  Quantisierung

## Quantisierung aus Randbedingungen

Nur für bestimmte  $\tilde{\epsilon}_n$  erfüllen Endlichkeit und Normierbarkeit gleichzeitig

$$n = \overset{\substack{\text{Anzahl radialer Knoten} \\ \uparrow}}{n_r} + \ell + 1, \quad n_r = 0, 1, 2, \dots$$

↓  
Hauptquantenzahl

(62)

## Einschränkungen

- $n = 1, 2, 3, \dots$
- $\ell = 0, 1, \dots, n - 1$
- $m = -\ell, \dots, +\ell$

$$E_n = -\frac{Z^2 \cdot 13,6 \text{ eV}}{n^2}$$
(63)

Assoziiertes Laguerre-Polynom, Grad  $n - \ell - 1$  | Abfall bei  $\rho \rightarrow \infty$

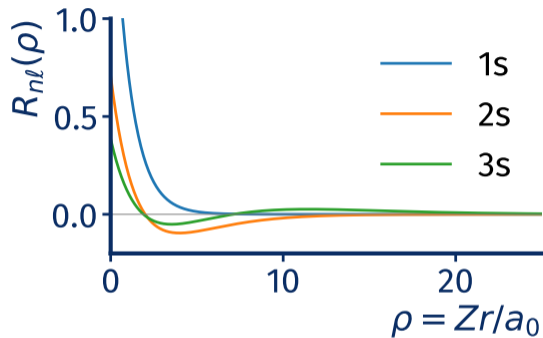
$$R_{n\ell}(\rho) \propto \underbrace{\rho^\ell}_{\text{Verhalten bei } \rho \rightarrow 0} \underbrace{L_{n-\ell-1}^{2\ell+1}(2\rho/n)}_{\text{Assoziiertes Laguerre-Polynom, Grad } n - \ell - 1} \underbrace{e^{-\rho/n}}_{\text{Abfall bei } \rho \rightarrow \infty} \quad (64)$$

### Eigenfunktionen $R_{n\ell}(\rho)$

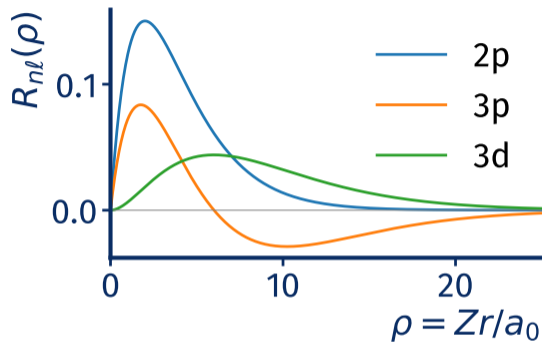
- $n - \ell - 1$  Nulldurchgänge (radiale Knoten)
- Reichweite skaliert grob mit  $n^2$

### Warum Knoten?

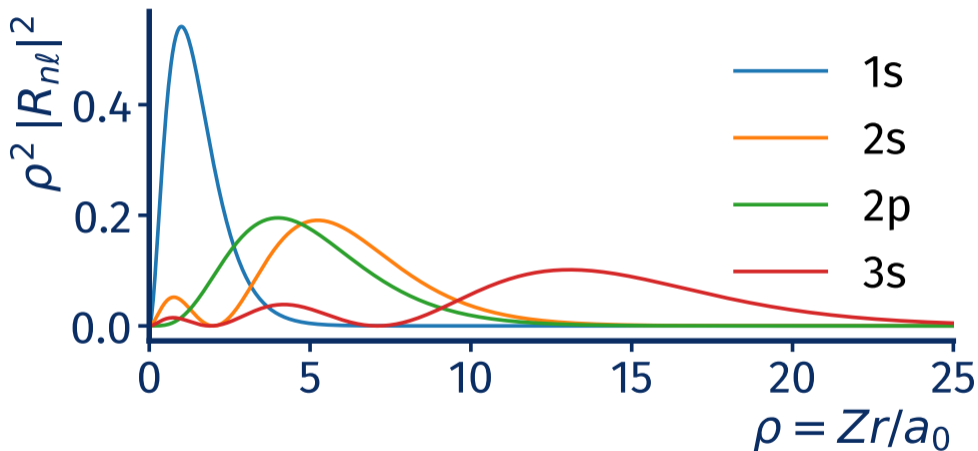
- Wellenfunktionen unterschiedlicher  $n$  (bei gleichem  $\ell$ ) müssen orthogonal sein
- Orthogonalität erzwingt Nulldurchgänge – wie bei stehenden Wellen



$l = 0$  (s-Orbitale)



$l \geq 1$



Vollständige Wellenfunktion

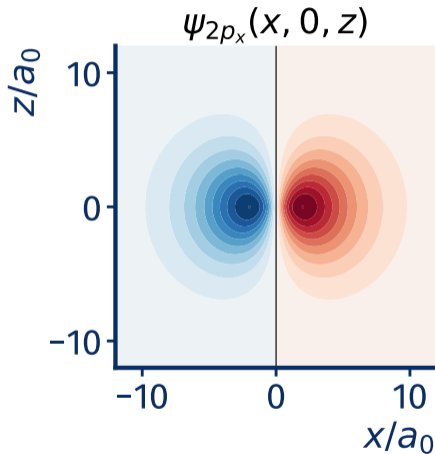
$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}\left(\frac{Zr}{a_0}\right) Y_{\ell}^m(\theta, \varphi) \quad (65)$$

## Knotenstruktur

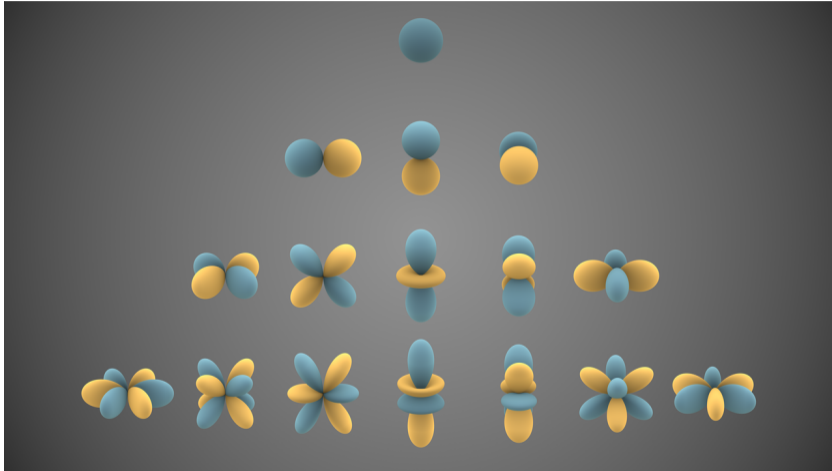
- Gesamtzahl Knoten:  $n - 1$ 
  - $\ell$  Winkelknoten
  - $n - \ell - 1$  radiale Knoten

## Beispiele

- 1s: 0 Knoten — kugelsymmetrisch
- 2s: 1 radialer Knoten, kugelsymmetrisch
- 2p: 1 Winkelknoten (Knotenebene), kein radialer Knoten
- 3d: 2 Winkelknoten, kein radialer



Ebenenprojektion  $2p_x$



Anforderung	Mathematische Konsequenz	Quantenzahl
Separierbarkeit $\psi = R \cdot Y$	Separationskonstante $\ell(\ell + 1)$	—
Eindeutigkeit $Y(\varphi + 2\pi) = Y(\varphi)$	$m \in \mathbb{Z}$	$m$ (magnetisch)
Endlichkeit bei Polen $\theta = 0, \pi$	$ m  \leq \ell, \ell \in \mathbb{N}_0$	$\ell$ (Drehimpuls)
Endlichkeit bei $\rho \rightarrow 0$	$u \sim \rho^{\ell+1}$	—
Normierbarkeit bei $\rho \rightarrow \infty$	$u \sim e^{-\kappa\rho}$	—
Abbruch von $P(\rho)$ (Normierbarkeit)	$\kappa = 1/n, n = n_r + \ell + 1$	$n$ (Haupt)