

10.6.2 Lösungen für Φ

- Differentialgleichung:

$$\frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \bar{\Phi} - m_l^2 \bar{\Phi} = 0$$

- Lösung:

$$\bar{\Phi}(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i m_l \phi}$$

- Φ muss eindeutig sein

$$\bar{\Phi}(\phi) = \bar{\Phi}(\phi + 2\pi)$$

$$\Leftrightarrow \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i m_l \phi} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i m_l (\phi + 2\pi)}$$

- dies gilt nur für $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm l$
- m_l ist die magnetische Quantenzahl

10.6.3 Lösungen für Θ

- Differentialgleichung:

$$\frac{m_l^2}{\sin^2 \Theta} - \frac{1}{\Theta \sin \Theta} \frac{\partial}{\partial \Theta} \left(\sin \Theta \frac{\partial}{\partial \Theta} \right) \Theta = \ell(\ell+1)$$

$$\Leftrightarrow \sin \Theta \frac{\partial}{\partial \Theta} \left(\sin \Theta \frac{\partial}{\partial \Theta} \right) \Theta + \left(\sin^2 \Theta \ell(\ell+1) - m_l^2 \right) \Theta = 0$$

- die Lösungen der Differentialgleichungen für Θ sind **zugeordnete Legendre-Polynome** $P_l^{m_l}$

$$\Theta = P_l^{m_l}(\cos \Theta)$$

mit $P_l^{m_l} = (1 - \cos^2 \Theta)^{\frac{|m_l|}{2}} \frac{d^{|m_l|}}{d \cos \Theta^{|m_l|}} P_l(\cos \Theta)$

und $P_l(\cos \Theta) = \frac{1}{2^\ell \ell!} \frac{d^\ell}{d \cos \Theta^\ell} (\cos^2 \Theta - 1)^\ell$

mit den Legendre-Polynomen P_l (für $m=0$):

$$P_0(x) = 1$$

$$P_1(x) = x$$

$$P_2(x) = \frac{1}{2}(3x^2 - 1)$$

$$P_3(x) = \frac{1}{2}(5x^3 - 3x)$$

- die zugeordneten Legendre-Polynome sind für Quantenzahlen $-l \leq m_l \leq l$ definiert
- mit der **Bahndrehimpuls-Quantenzahl** l
- daher ist $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$

10.6.4 Kugelflächenfunktionen: Gesamtlösung des winkelabhängigen Anteils der Wellenfunktion

- das Produkt der Lösungen Θ und Φ sind gerade die Kugelflächenfunktionen Y_{l,m_l} , die den winkelabhängigen Teil der Schrödinger-Gleichung lösen

$$Y_{l,m_l} = \Theta(\theta) \Phi(\phi) \propto e^{im_l\phi} P_l^{m_l}(\cos\theta)$$

- mit Normierung:

$$= (-1)^{m_l} \left(\frac{(2l+1)(l-|m_l|)!}{4\pi(l+|m_l|)!} \right)^{1/2} P_l^{m_l}(\cos\theta) e^{im_l\phi}$$

- Berechnung und Visualisierung dieser Funktionen in der Quantenmechanik auf dem Computer Übung

10.6.5 Lösungen des Radialteils der Schrödinger-Gleichung des Wasserstoff-Atoms

- die Differentialgleichung

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) R + \frac{2m}{\hbar^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + E - \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m r^2} \right) R = 0$$

- hat die folgenden Lösungen

$$R_{n,l}(r) = N_{n,l} \exp\left(-\frac{r}{na_0}\right) r^l L_{n-l-1}^{2l+1}\left(\frac{2r}{na_0}\right)$$

- mit den **Laguerre-Polynomen**

$$L_{n-l-1}^{2l+1}(\rho) = e^{\rho} \frac{d^{n-l-1}}{d\rho^{n-l-1}} \left(e^{-\rho} \rho^{2l+1} \right)$$

- und ihren Ableitungen

$$L_{n-l-1}^{2l+1}(\rho) = \frac{d^{2l+1}}{d\rho^{2l+1}} L_{n-l-1}(\rho)$$

- dabei ist

$$\rho = \frac{2r}{na_0} \quad \text{und dem Bohr-Radius } a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m e^2}$$

- und den Normierungskoeffizienten $N_{n,l}$

10.6.6 Die Gesamtenergie des Elektrons im Wasserstoff-Atom

- Die zu den Lösungen R_{nl} der Differentialgleichung gehörenden Energien E_n hängen nur von der Hauptquantenzahl n ab.

$$E_n = - \frac{m e^4}{32 \pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} \frac{1}{n^2} = \frac{E_1}{n^2} \quad \text{für } n = 1, 2, 3, \dots$$

- Dieses Ergebnis ist identisch mit dem Ergebnis des Bohrschen Modells des Wasserstoff-Atoms wobei n die **Hauptquantenzahl** genannt wird.
- Für $E < 0$ ist das Elektron an den Kern gebunden.
- Die Differentialgleichung für R hat ebenfalls Lösungen mit $E > 0$. Dann ist das Elektron nicht an den Kern gebunden.

10.6.7 Die Quantenzahlen des Wasserstoff-Atoms:

- die Hauptquantenzahl n

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

- die Bahndrehimpuls-Quantenzahl l

$$l = 0, 1, 2, \dots, n-1$$

- die magnetische Quantenzahl m_l

$$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$$

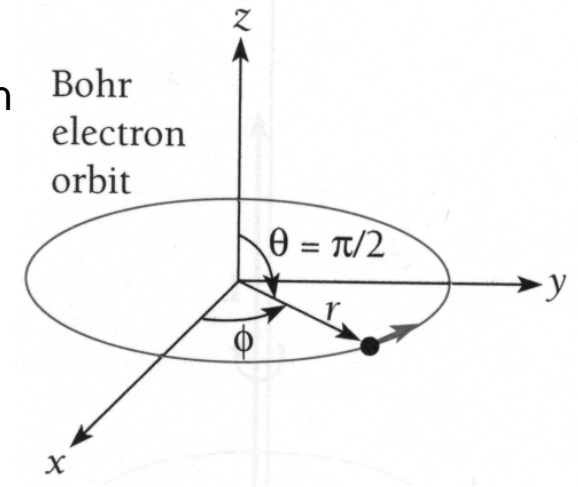
- die Wellenfunktion in Abhängigkeit der Quantenzahlen

$$\Psi_{n,l,m_l} = R_{n,l} \Theta_{l,m_l} \Phi_{m_l} = R_{n,l} Y_{l,m_l}$$

10.7 Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons:

- im Bohr Modell wird erwartet, dass sich das Elektron auf einer Bahn um den Kern bewegt
- quantenmechanisch wird die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons durch die Wellenfunktion ψ beschrieben

$$|\psi|^2 = |R|^2 |\Theta|^2 |\Phi|^2$$



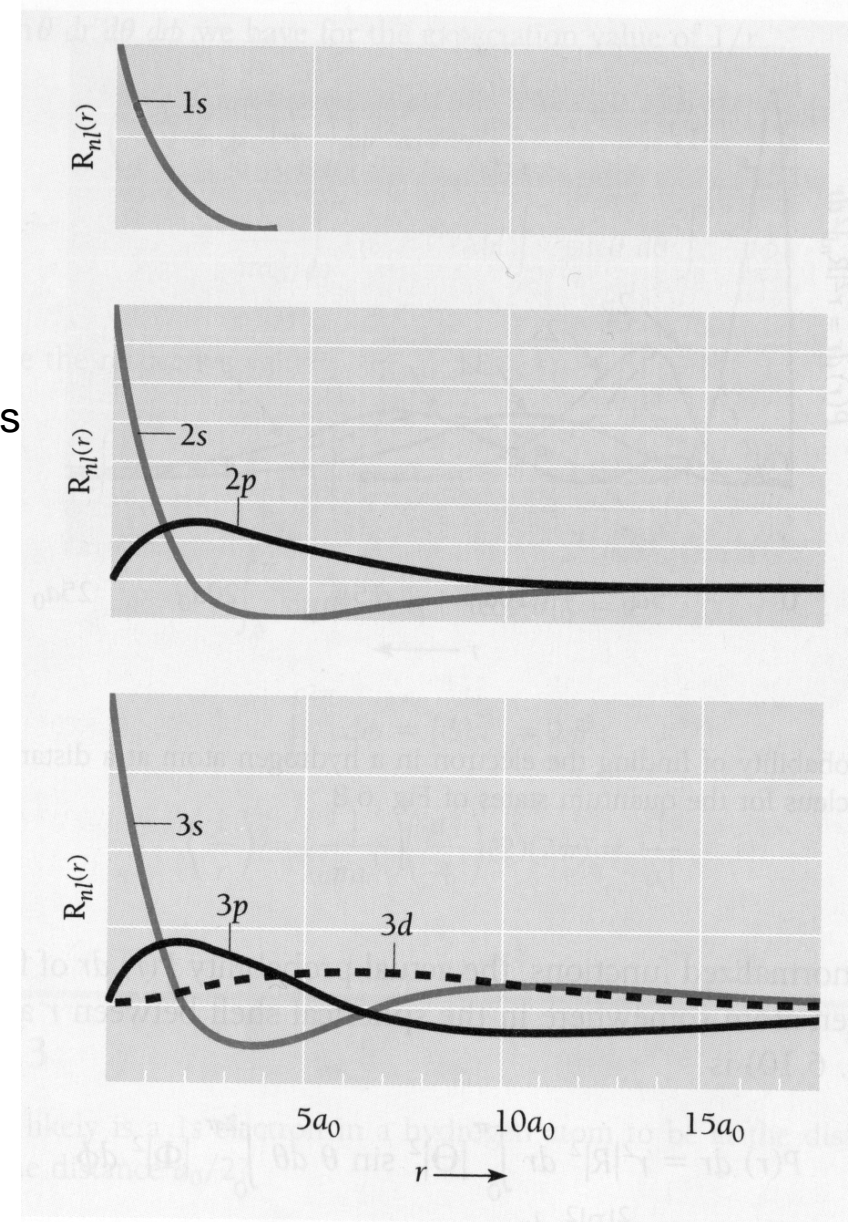
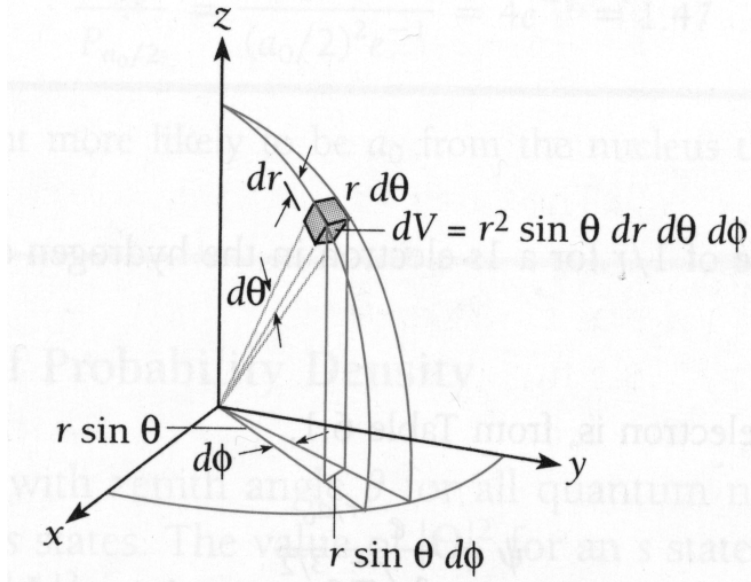
- $|\psi|^2$ hängt nicht vom Azimuth-Winkel ϕ ab

$$\Phi(\phi) = A e^{im_e \phi} \quad \Rightarrow \quad |\Phi|^2 = \Phi^* \Phi = A^2$$

- die Wahrscheinlichkeitsdichte des Elektrons ist symmetrisch um die Quantisierungs-Achse
- die Radial-Komponente der Wellenfunktion hängt sowohl von n als auch von l ab

10.7.1 Radiale Abhängigkeit der Wahrscheinlichkeitsverteilung

- Wellenfunktionen mit $l = 0$ (s) haben die höchste Aufenthaltswahrscheinlichkeit an der Position des Kerns ($r = 0$)
- Wellenfunktionen mit $l > 0$ (p, d, f, g, ...) haben eine Nullstelle an der Position des Kerns ($r = 0$). In diesem Fall ist der Erwartungswert des Kern-Elektron Abstands $\langle r \rangle$ endlich, so dass das Elektron einen Bahndrehimpuls besitzt.
- Wahrscheinlichkeit das Elektron im Volumenelement dV (in Polarkoordinaten) zu finden

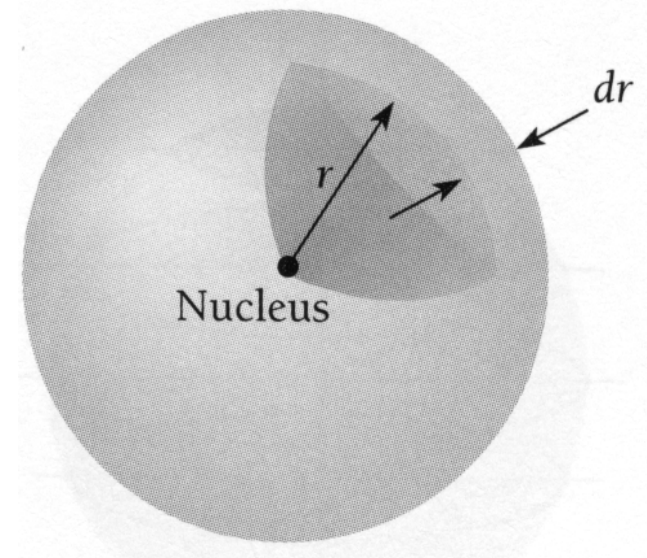


$$|\psi|^2 dV = |\psi|^2 r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$$

Wahrscheinlichkeit das Elektron in einem Raumbereich zwischen r und $r + dr$ zu finden

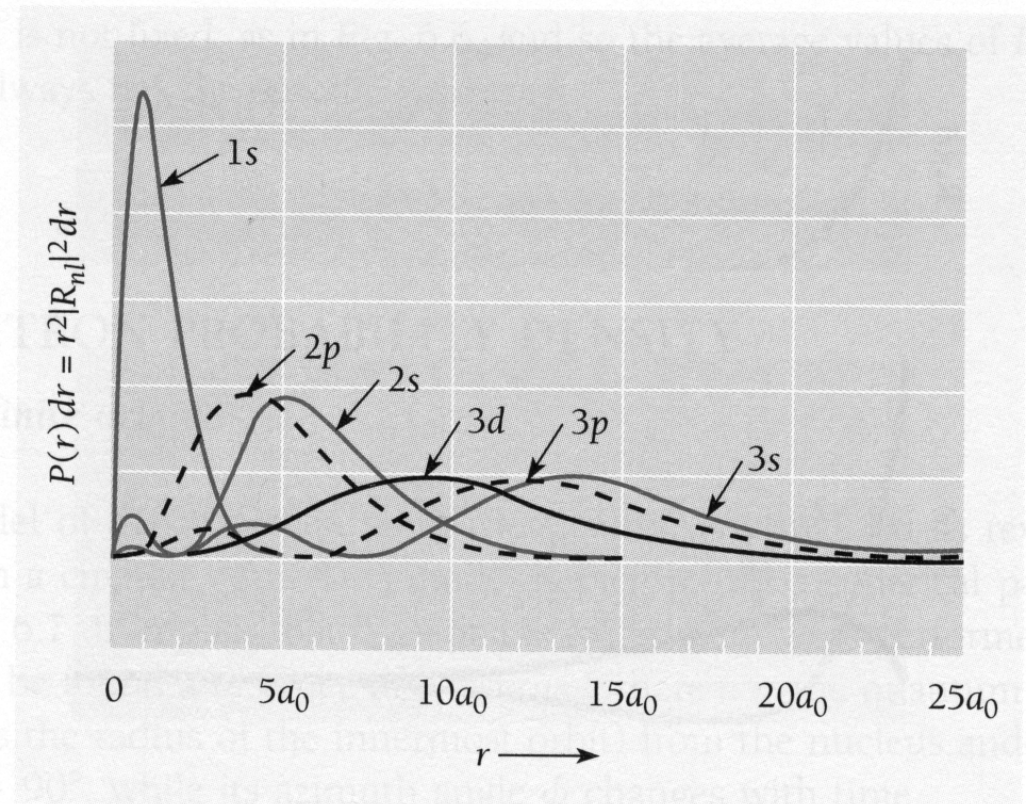
$$P(r) dr = r^2 |R|^2 dr \int_0^\pi \sin\theta |\Theta|^2 d\theta \int_0^{2\pi} |\Phi|^2 d\phi$$

$$= r^2 |R|^2 dr$$



radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeit

- $P(r) dr$ unterscheidet sich deutlich von $\Psi(r)$
- für ein Elektron in einem $s = 0$ Zustand ist:
 - der wahrscheinlichste Wert von r der Bohr Radius a_0
 - der Mittelwert von r gegeben durch $\langle r \rangle = 1.5 a_0$
 - der Mittelwert von $1/r$ gegeben durch $\langle 1/r \rangle = 1/a_0$



10.7.2 Winkelabhängigkeit der Wahrscheinlichkeitsdichte

- Abhängigkeit vom Azimuth-Winkel
- Abhängigkeit vom Polarwinkel

$$|\phi_{m_l}|^2 = \text{const}$$

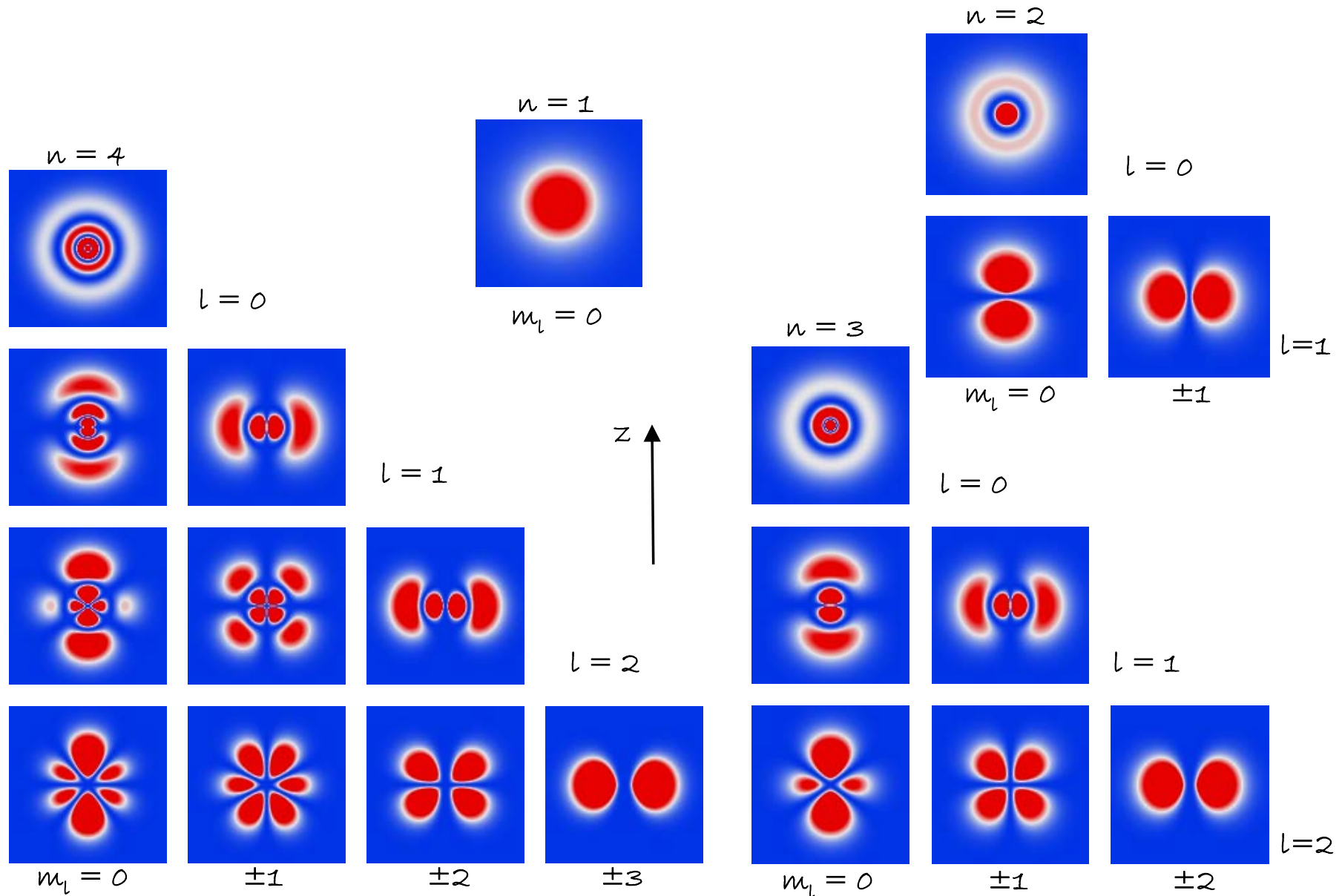
$$|\Theta_{l, m_l}|^2$$

- vergleichsweise komplizierte Abhängigkeit vom Polarwinkel

Bemerkungen:

- Die räumlich Abhängigkeit der Wahrscheinlichkeitsverteilung von Elektronen kann zur Erklärung von geometrischen Abhängigkeiten in chemischen Bindungen genutzt werden.
- Für jede Hauptquantenzahl n ähnelt Wahrscheinlichkeitsverteilung des Elektrons der im Bohrschen Modell vorhergesagten Bahn am meisten wenn l und $|m_l|$ ihre maximal möglichen Werte annehmen. Der wahrscheinlichste Bahnradius ist dann $n^2 a_0$ wie im Bohr-Modell und der Bahndrehimpuls ist der z-Achse am nächsten. Die Wahrscheinlichkeitsdichte ist maximal in einer ringförmigen Region in der x-y-Ebene. Diese Situation ist in Rydberg-Atomen realisiert.

Winkel- und Radius-Abhängigkeit der Wellenfunktionen des Wasserstoff-Atoms



Wahrscheinlichkeitsdichte eines Elektrons im Wasserstoff-Atom als Funktion von r und θ