- Lösung der Schrödingergleichung durch Separation der Variablen mit Ansatz

$$\boxed{u(r,\vartheta,\varphi) = R(r)\,\Theta(\vartheta)\,\phi(\varphi)}$$

⇒ ist möglich für alle kugelsymmetrischen Potentiale $V(r)$

- multipliziere Schrödingergleichung mit $\left(-\frac{2m}{\hbar^2}\right)$ und $r^2\sin^2\vartheta$, nutze Ansatz und dividiere durch $R\Theta\phi$:

$$\boxed{\begin{aligned}
&\frac{1}{R}\sin^2\vartheta\,\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)R\;+ && R\text{-abhängig}\\
&\frac{1}{\Theta}\sin\vartheta\,\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\,\frac{\partial}{\partial\vartheta}\right)\Theta\;+ && \Theta\text{-abhängig}\\
&\frac{1}{\phi}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\phi\;+ && \phi\text{-abhängig}\\
&r^2\sin^2\vartheta\,\frac{2m}{\hbar^2}\left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}+E\right)=0 && \text{konstant}
\end{aligned}}$$

- löse azimutalen Teil mit Separationskonstante $-m_\ell^2$

$$\frac{1}{\phi}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\phi = -m_\ell^2$$

Bedeutung des φ-abhängigen Teils der Wellenfunktion? $\phi\phi^* = ?$

$$\Rightarrow \boxed{\phi = N e^{i m_\ell \varphi}}$$

mit Normierungskonstante N

- ϕ ist Eigenfunktion der z-Komponente des Drehimpulsoperators $\hat{l}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}$

$$\boxed{\hat{l}_z \, \phi_{m_l} = \hbar \underbrace{m_l}_{} \, \phi_{m_l}} \qquad \text{mit } m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$$

- z-Komponente des Drehimpuls
- Eigenwert des $\hat{l}_z$ Operators

- mit $\frac{1}{\phi} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \phi = -m_l^2$, separierte Schrödingergleichung ernennt (Division durch $\sin^2\vartheta$)

$$\overbrace{\frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 \frac{\partial}{\partial r}\right) R + r^2 \frac{2m}{\hbar^2}\left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} + E\right)}^{\text{Radialkomponente von } u} =$$

$$\underbrace{-\frac{1}{\Theta} \frac{1}{\sin\vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta}\left(\sin\vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta}\right) \Theta + \frac{m_l^2}{\sin^2\vartheta}}_{\text{Polarkomponente von } u}$$

- wähle Separationskonstante $l(l+1)$

- Differentialgleichung für die Radialkomponente von u

$$\boxed{\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 \frac{\partial}{\partial r}\right) R + \frac{2m}{\hbar^2}\left(\underbrace{\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}}_{} + E - \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}\right) R = 0}$$

einziger Teil der Wellenfunktion der explizit vom Potential abhängt.

- Differentialgleichung für Polarkomponente $\Theta(\vartheta)$ der Wellenfunktion u

$$(*) \quad \boxed{\sin\vartheta \frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta \frac{\partial}{\partial\vartheta}\right)\Theta + \left(\sin^2\vartheta\, \ell(\ell+1) - m_\ell^2\right)\Theta = 0}$$

– Lösungen sind die zugeordneten Legendre Polynome $P_\ell^{m_\ell}$ mit Quantenzahlen ℓ und m_ℓ

$$\Theta = P_\ell^{m_\ell}(\cos\vartheta)$$

mit $P_\ell^{m_\ell} = \left(1-\cos^2\vartheta\right)^{|m_\ell|/2} \dfrac{d^{|m_\ell|}}{d\cos\vartheta^{|m_\ell|}} P_\ell(\cos\vartheta)$

und den Legendre - Polynomen (für $m_\ell = 0$)

$$P_\ell(\cos\vartheta) = \frac{1}{2^\ell\, \ell!} \frac{d^\ell}{d\cos\vartheta^\ell} \left(\cos^2\vartheta - 1\right)^\ell$$

$\Rightarrow$ Lösungsansatz: Substitution $\xi = \cos\vartheta$ in $(*)$ und Potenzreihenansatz $\Theta(\xi) = P_\ell(\xi) = \sum_s a_s \xi^s$ liefert Rekursionsformel für a_s und bestimmt gleichzeitig Wert der Separationsvariable $\lambda = \ell(\ell+1)$.

$\Rightarrow$ siehe z.B. Känzig Kapitel 4 und 'Quantenmechanik auf dem Computer'

- Kugelflächenfunktionen als Lösung des winkelabhängigen Teils der Schrödingergleichung

$$Y_{l,m_l} = \Theta(\vartheta)\,\phi(\varphi)$$

$$= (-1)^{m_l} \underbrace{\left(\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-|m_l|)!}{(l+|m_l|)!} \right)^{1/2}}_{\text{Normierungskonstante}} P_l^{m_l}(\cos\vartheta)\, e^{i m_l \varphi}$$

- Eigenfunktionen von $\hat{l}^2$

$$\boxed{\hat{l}^2 Y_{l,m_l} = \hbar^2 l(l+1) Y_{l,m_l}}$$

mit $l = 0, 1, 2, 3, \ldots, n-1$ Drehimpulsquantenzahl

– für Eigenfunktionen zu einer Quantenzahl l gilt

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

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

Y_{l,m_l} ist gleichzeitige EF von $\hat{l}^2$ und $\hat{l}_z$.

- Eigenfunktionen von $\hat{l}_z$

$$\boxed{\hat{l}_z Y_{l,m_l} = \hbar m_l Y_{l,m_l}}$$

mit $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \ldots, \pm l$ magnetische Quantenzahl

- für Eigenfunktionen zu einer Quantenzahl m_ℓ gilt

$$\boxed{\langle \hat{\ell}_z \rangle = m_\ell \hbar}$$

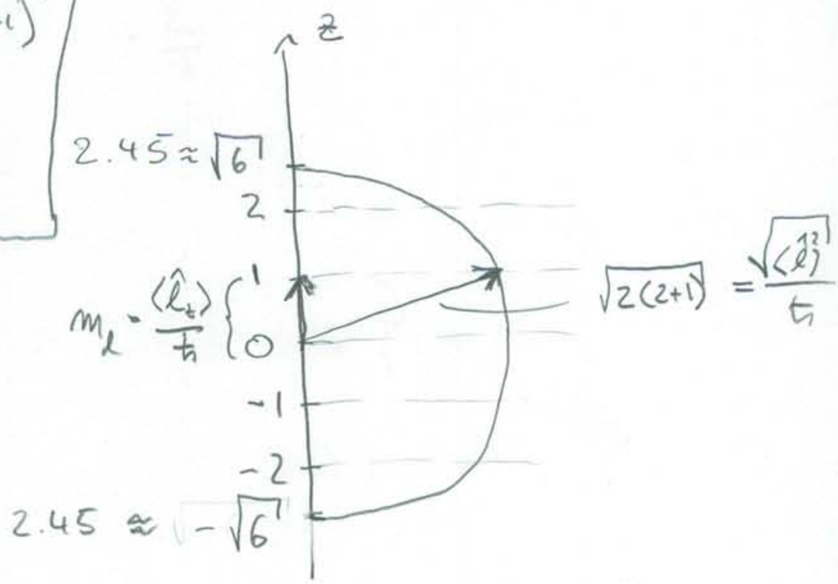
2> Für Teilchen im kugelsymmetrischen Potentialen gelten die oben beschriebenen Eigenschaften des quantenmechanischen Drehimpuls.

- Richtungsquantisierung des Bahndrehimpuls

- Lösung des Winkelteils der Schrödingergleichung legt Beziehung zwischen $\langle \hat{\ell}^2 \rangle$, $\langle \ell_z \rangle$, $\langle \ell_y \rangle$, und $\langle \ell_x \rangle$ fest.

$$\boxed{\begin{aligned} \sqrt{\langle \hat{\ell}^2 \rangle} &= \hbar \sqrt{\ell(\ell+1)} \\ \langle \ell_z \rangle &= \hbar\, m_\ell \end{aligned}}$$

Beispiel: $\ell = 2$
$m_\ell = 0, \pm 1, \pm 2$



=> Quantenmechanisch sind nur spezifische Ausrichtungen des Bahndrehimpuls relativ zu einer Quantisierungsachse erlaubt.
Siehe auch Zeeman-Effekt: Atom im externem Magnetfeld

Lösungen des Radialteils der Schrödingergleichung des Wasserstoff-Atoms

- separierte Schrödingergleichung für $R(r)$

$$\underbrace{\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)R}_{\propto \text{ Radialteil der kinetischen Energie}} + \frac{2m}{\hbar^2}\left(\underbrace{\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}}_{\text{potentielle Energie}} + \underbrace{E}_{\text{Gesamtenergie}} - \underbrace{\frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2mr^2}}_{\text{Winkelanteil der kin. Energie}}\right)R = 0$$

- hat Lösungen $R_{n,\ell}(r)$ mit der Hauptquantenzahl n und der Drehimpulsquantenzahl ℓ

$$R_{n,\ell}(r) = \underbrace{N_{n,\ell}}_{\text{Normierungs-Konstante}} \exp\left(-\frac{r}{n a_0}\right) r^\ell \underbrace{L_{n+1}^{2\ell+1}\left(\frac{2r}{n a_0}\right)}_{\text{Laguerre-Polynom}}$$

mit Bohr-Radius $a_0 = \dfrac{4\pi\varepsilon_0 \hbar^2}{m e^2}$

- dabei sind die Laguerre-Polynome definiert als

$$L_{n+1}^{2\ell+1}(\rho) = \frac{d^{2\ell+1}}{d\rho^{2\ell+1}} L_{n+1}(\rho) \qquad \text{mit } \rho = \frac{2r}{n a_0}$$

und

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

mit $n = 1, 2, 3, \ldots$

und $\ell = 0, 1, 2, \ldots, n-1$

- **Lösungsansatz**: - Betrachte gebundene Zustände $(E<0)$ und die auf den Bohrradius und die Rydbergenergie normierte radiale Schrödingergleichung

$$\frac{r}{a_0} \quad \text{und} \quad \frac{E}{R_y}$$

$$\frac{d^2R}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{dR}{dr} + \left(E + \frac{2}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2}\right)R = 0$$

- Substitution $P(r) = r\,R(r)$

$$\frac{d^2P}{dr^2} + \left(E + \frac{2}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2}\right)P = 0$$

- approximative Lösung für $r \ll 1$

$$\frac{d^2P}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2}P = 0 \quad \Rightarrow \quad \boxed{P(r) = r^{l+1}}$$

- approximative Lösung für $r \gg 1$

$$\frac{d^2P^2}{dr^2} + EP = 0 \quad \Rightarrow \quad \boxed{P(r) = C\,e^{-r\sqrt{-E}}}$$

- Potenzreihenansatz für allgemeine Lösung

$$P(r) = r^{l+1}\,e^{-r\sqrt{-E}}\underbrace{\sum_{s=0} A_s r^s}_{(*)}$$

(*) Normierbarkeit der Wellenfunktion führt auf Ausdruck für

$E = -\frac{1}{n^2}$ mit Hauptquantenzahl $n = 1, 2, 3 \ldots$

und $l_{max} = n-1$ $\Rightarrow$ siehe z.B. Känzig Kap. 4.

- Eigenschaften der radialen Lösungen $R_{n,l}$

  - fallen mit $\exp\left(-\frac{r}{n a_0}\right)$ im unendlichen ab
  - haben $n-l-1$ Nullstellen, die Knotenpunkten in der Aufenthaltswahrscheinlichkeit entsprechen
  - alle $R_{n,l}$ für $l \neq 0$ haben eine Nullstelle im Ursprung bei $r=0$.

MMA-Visualisierung von $R_{n,l}$.

  - die zu den Eigenfunktionen $R_{n,l}$ gehörenden Eigenwerte sind

$$\boxed{E_n = - \underbrace{\frac{m e^4}{32\pi^2 \varepsilon_0^2 \hbar^2}}_{\text{Rydbergenergie}} \frac{1}{n^2}}$$

mit $n = 1, 2, 3, \ldots$ Hauptquantenzahl

$\Rightarrow$ Gesamtenergie E_n hängt nicht von l oder m_l ab, d.h. die zugehörigen Zustände sind entartet

$\Rightarrow$ Ergebnis ist identisch zu dem des Bohr-Modells

$\Rightarrow$ diese Energieeigenwerte sind charakteristisch für das $\frac{1}{r}$-Potential

$\Rightarrow$ für Einelektron-Atome mit Kernladungszahl Z ist

$$E_n = -\frac{Z^2}{n^2} \frac{m e^4}{32\pi^2 \varepsilon_0^2 \hbar^2}$$