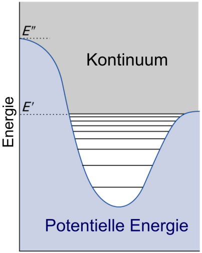
Bewegung in einem Coulombfeld: Die Schrödingergleichung für das Wasserstoffatom

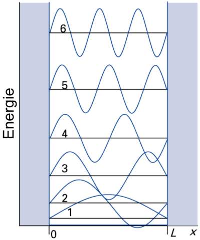
Probevorlesung im Rahmen der Vorlesung Quantentheorie

Marek Sierka

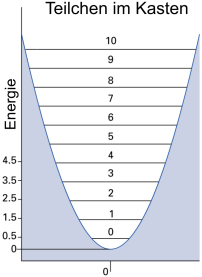
Institut für Chemie
Humboldt-Universität zu Berlin
http://www.chemie.hu-berlin.de/ag_sauer/teaching.html

8. Mai 2009





Teilchen im Kasten



Harmonischer Oszillator

Die Quantelung der Energie ergibt sich aus den Randbedingungen

Teilchen im Kasten

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{für } 0 \leq x \leq L \\ \infty & \text{andernfalls} \end{cases}$$

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2} \quad n = 1, 2, \dots$$

Harmonischer Oszillator

$$V(x) = \frac{1}{2} k x^2 \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega \quad \omega = \left(\frac{k}{m}\right)^{1/2}$$

Kern-Elektron Wechselwirkung

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

$$E = ?$$

Kern-Elektron-System: der Hamiltonoperator

- der Hamiltonoperator für ein Zweiteilchen Kern-Elektron-System

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_\mathrm{e}}\nabla^2_\mathrm{e} - \frac{\hbar^2}{2m_\mathrm{N}}\nabla^2_\mathrm{N} - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

- mit $m = m_\mathrm{e} + m_\mathrm{N}$ und $\mu = \frac{1}{m_\mathrm{e}} + \frac{1}{m_\mathrm{N}}$ (reduzierte Masse)

$$H = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2_\mathrm{cm}}_{H_\mathrm{cm}}\underbrace{-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}}_{H_\mathrm{el}} = H_\mathrm{cm} + H_\mathrm{el}$$

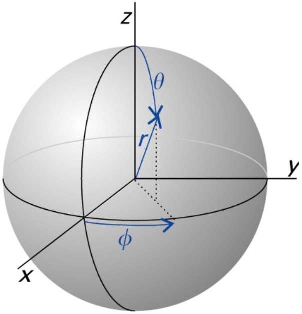
$$\Rightarrow \quad \psi = \psi_\mathrm{cm}\psi_\mathrm{el}$$

- Massenzentrum = Schrödingergleichung für das freie Teilchen

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2_\mathrm{cm}\psi_\mathrm{cm} = E_\mathrm{cm}\psi_\mathrm{cm}$$

$$\psi_\mathrm{cm} = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} = C\cos(kx) + D\sin(kx) \quad k^2 = \frac{2m}{\hbar^2}E_\mathrm{cm}$$

Schrödingergleichung in Kugelkoordinaten



Laplace-Operator in Kugelkoordinaten

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} = \frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{1}{r^2}\Lambda^2$$

Legendre-Operator

$$\Lambda^2 = \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2} + \frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}$$

Schrödingergleichung in Kugelkoordinaten

$$\left(\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{1}{r^2}\Lambda^2 + \frac{Ze^2\mu}{2\pi\varepsilon_0\hbar^2 r}\right)\psi_{\mathrm{el}} = -\left(\frac{2\mu E}{\hbar^2}\right)\psi_{\mathrm{el}}$$

Separation der Koordinaten

- $H(r,\theta,\phi)$ und $\Lambda^2(\theta,\phi)$ kommutieren: $\left[H,\Lambda^2\right] = H\Lambda^2 - \Lambda^2 H = 0$

  $\Rightarrow$ vollständige Satz von gemeinsamen Eigenfunktionen

- Eigenfunktionen des Legendre-Operators: Kugelflächenfunktionen

$$\Lambda^2 Y_{lm_l}(\theta,\phi) = -l(l+1)Y_{lm_l}(\theta,\phi)$$

- wir brauchen noch den radialen Teil, da $H(r,\theta,\phi)$

$$\Rightarrow \quad \Lambda^2 Y_{lm_l}(\theta,\phi)R(r) = -l(l+1)Y_{lm_l}(\theta,\phi)R(r)$$

Separation der Koordinaten

$$\psi_{\text{el}} = R(r)Y_{lm_l}(\theta,\phi)$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \quad \Lambda^2 R(r)Y_{lm_l}(\theta,\phi) = \Lambda^2\psi_{\text{el}} &= -l(l+1)\psi_{\text{el}} \\ HR(r)Y_{lm_l}(\theta,\phi) = H\psi_{\text{el}} &= E\psi_{\text{el}} \end{aligned}$$

Radiale Schrödingergleichung

- mit $\psi_{el} = R(r)Y_{lm_l}(\theta,\phi) = RY_{lm_l}$ und $\Lambda^2 Y_{lm_l} = -l(l+1)Y_{lm_l}$

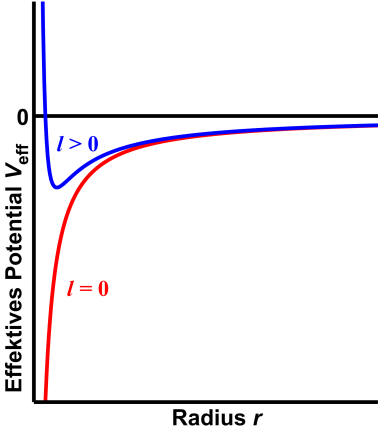
$$
\begin{aligned}
\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2} rRY_{lm_l} + \frac{1}{r^2}\Lambda^2 RY_{lm_l} + \frac{Ze^2\mu}{2\pi\varepsilon_0\hbar^2 r}RY_{lm_l} &= -\left(\frac{2\mu E}{\hbar^2}\right)RY_{lm_l} \\
\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2} rRY_{lm_l} - \frac{l(l+1)}{r^2} RY_{lm_l} + \frac{Ze^2\mu}{2\pi\varepsilon_0\hbar^2 r}RY_{lm_l} &= -\left(\frac{2\mu E}{\hbar^2}\right)RY_{lm_l} \\
\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2} rR - \frac{l(l+1)}{r^2} R + \frac{Ze^2\mu}{2\pi\varepsilon_0\hbar^2 r}R &= -\left(\frac{2\mu E}{\hbar^2}\right)R
\end{aligned}
$$

Radiale Schrödingergleichung (mit $u = rR$)

$$
\begin{aligned}
\frac{d^2}{dr^2} rR - \frac{l(l+1)}{r^2} rR + \frac{Ze^2\mu}{2\pi\varepsilon_0\hbar^2 r} rR &= -\left(\frac{2\mu E}{\hbar^2}\right) rR \\
\frac{d^2 u}{dr^2} - \left(\frac{2\mu}{\hbar^2}\right)\left\{\frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right\} u &= -\left(\frac{2\mu E}{\hbar^2}\right) u
\end{aligned}
$$

- generell bei der Behandlung von Zentralkräften nützlich

$$\frac{d^2u}{dr^2} - \left(\frac{2\mu}{\hbar^2}\right)\left\{\frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right\}u = -\left(\frac{2\mu E}{\hbar^2}\right)u$$



$$V_{\text{eff}} = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

asymptotisches Verhalten

$$\lim_{r\to\infty} V_{\text{eff}} = 0$$

für $l = 0$

$$V_{\text{eff}} = -\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

Asymptotische Lösung für $r \longrightarrow \infty$

$$\lim_{r\longrightarrow\infty} V_{\text{eff}} = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{d^2u}{dr^2} \simeq -\left(\frac{2\mu E}{\hbar^2}\right)u$$

- mit $u = rR(r)$

$$\frac{d^2u}{dr^2} = \frac{d^2}{dr^2}rR = r\frac{d^2R}{dr^2} + 2\frac{dR}{dr} \simeq r\frac{d^2R}{dr^2}$$

- die asymptotische Lösung für gebundene Zustände $(E < 0)$

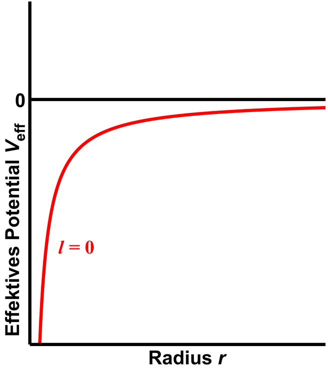
$$\frac{d^2R}{dr^2} \simeq \left(\frac{2\mu|E|}{\hbar^2}\right)R \quad \Rightarrow \quad R \simeq e^{\pm\lambda r} \quad \text{mit} \quad \lambda^2 = \frac{2\mu|E|}{\hbar^2}$$

Asymptotische Lösung für $r \longrightarrow \infty$

$$R(r) \simeq e^{-\lambda r}$$

Lösung für $r \to 0$ und $l = 0$

$$V_{\text{eff}} = -\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$



$$\frac{d^2u}{dr^2} - \left(\frac{2\mu}{\hbar^2}\right) V_{\text{eff}} u = -\left(\frac{2\mu E}{\hbar^2}\right) u$$

- für $r \to 0$ gilt $|V_{\text{eff}}| \gg |E|$ und

$$\frac{d^2u}{dr^2} + \left(\frac{2\mu}{\hbar^2}\right)\left(\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right) u \approx 0$$

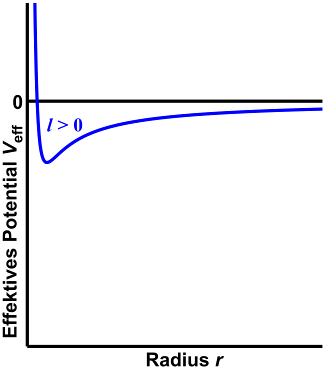
- Lösung: Potenzreihenentwicklung

$$u \approx Ar + Br^2 + \ldots$$

mit $R(r) = u/r$

$$\lim_{r \to 0} R(r) = A$$

$$V_{\text{eff}} = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$



- für $r \to 0$ dominiert $1/r^2$

$$\frac{d^2u}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2}u \approx 0$$

- Lösung

$$u \approx Ar^{l+1} + \frac{B}{r^l}$$

- mit $u = rR \Rightarrow u = 0$ wenn $r \to 0$
- daraus folgt, dass $B = 0$

mit $R(r) = u/r$

$$R(r) = \frac{u}{r} \approx Ar^l \quad \Rightarrow \quad \lim_{r\to 0} R(r) = 0$$

- einige Vereinfachungen

$$\frac{d^2u}{dr^2} - \frac{2\mu}{\hbar^2}\left\{\frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right\}u = -\frac{2\mu E}{\hbar^2}u \qquad u = rR$$

$$a = \left(\frac{2\mu}{\hbar^2}\right)\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0} \qquad b = l(l+1) \qquad \lambda^2 = \frac{2\mu|E|}{\hbar^2}$$

$$u'' - \left(\frac{b}{r^2} - \frac{a}{r}\right)u = \lambda^2 u$$

- wir wissen bereits

$$u \simeq e^{-\lambda r}$$

- wir versuchen eine Polynomfunktion $L(r)$

$$u = L(r)e^{-\lambda r} \quad \text{mit} \quad L(r) = \sum_n c_n r^n$$

$$u'' = L''e^{-\lambda r} - 2\lambda L'e^{-\lambda r} + \lambda^2 L e^{-\lambda r}$$

$$\Rightarrow \quad L'' - 2\lambda L' - \left(\frac{b}{r^2} - \frac{a}{r}\right) L = 0$$

$$L'' = \sum_n c_n n(n-1) r^{n-2} \qquad L' = \sum_n c_n n r^{n-1}$$

$$\begin{aligned}
\Rightarrow \quad \sum_n c_n \left\{ [n(n-1) - b]\, r^{n-2} - (2n\lambda - a) r^{n-1} \right\} &= 0 \\
\Rightarrow \quad \sum_n r^n \left\{ [(n+2)(n+1) - b]\, c_{n+2} - [2(n+1)\lambda - a]\, c_{n+1} \right\} &= 0 \\
\Rightarrow \quad \{(n+2)(n+1) - b\}\, c_{n+2} - \{2(n+1)\lambda - a\}\, c_{n+1} &= 0
\end{aligned}$$

mit $n+1 \rightarrow n$

$$\Rightarrow \quad \{n(n+1) - b\}\, c_{n+1} - \{2n\lambda - a\}\, c_n = 0$$

Explizite Lösung der radialen Gleichung III

Rekursionsgleichung für die Koeffizienten c_n

$$c_{n+1} = \left\{ \frac{2n\lambda - a}{n(n+1) - b} \right\} c_n$$

Um die Reihe abzubrechen für gegebenes n (so, dass die Lösung quadratintegrierbar ist) muss folgendes erfüllt werden:

$$2n\lambda - a = 0 \quad \Rightarrow \quad 2n\lambda = a$$

mit

$$a = \left(\frac{2\mu}{\hbar^2} \right) \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0} \qquad \lambda^2 = \frac{2\mu|E|}{\hbar^2}$$

Quantelung der Energie

$$|E| = \frac{Z^2 e^4 \mu}{32 n^2 \pi^2 \varepsilon_0^2 \hbar^2}$$

Explizite Lösung der radialen Gleichung IV

- für gebundene Zustände die Lösung sind zugeordnete Laguerre-Polynome (benannt nach Edmond Laguerre)

$$R_{nl}(r) = -\left\{ \left(\frac{2Z}{na}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n\left[(n+l)!\right]^3} \right\} \rho^l L_{n+l}^{2l+1}(\rho) e^{-\rho/2}$$

mit

$$\rho = \left(\frac{2Z}{na}\right) r \qquad a = \frac{4\pi\varepsilon_0 \hbar^2}{\mu e^2}$$

und

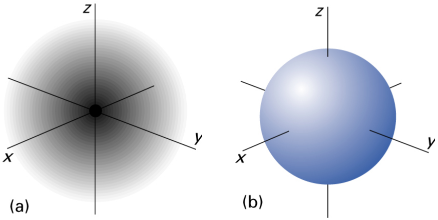
$$L_n^k(x) = \frac{e^x x^{-k}}{n!} \frac{\mathrm{d}^n}{\mathrm{d}x^n} \left(e^{-x} x^{n+k}\right)$$

Die Gesamtwellenfunktion des Waserstoffatoms

$$\psi_{n,l,m_l}(r,\theta,\phi) = R_{nl}(r) Y_{lm_l}(\theta,\phi)$$

Orbitale

Orbitale sind Einelektronfunktionen



Zwei Darstellungsmöglichkeiten der Wahrscheinlichkeitsdichte des 1s-Orbitals: (a) Orbitaldichte als Schattierung, (b) Grenzflächendarstellung

Name	ausgeschreiben	l
s	sharp	0
p	principal	1
d	diffuse	2
f	fundamental	3

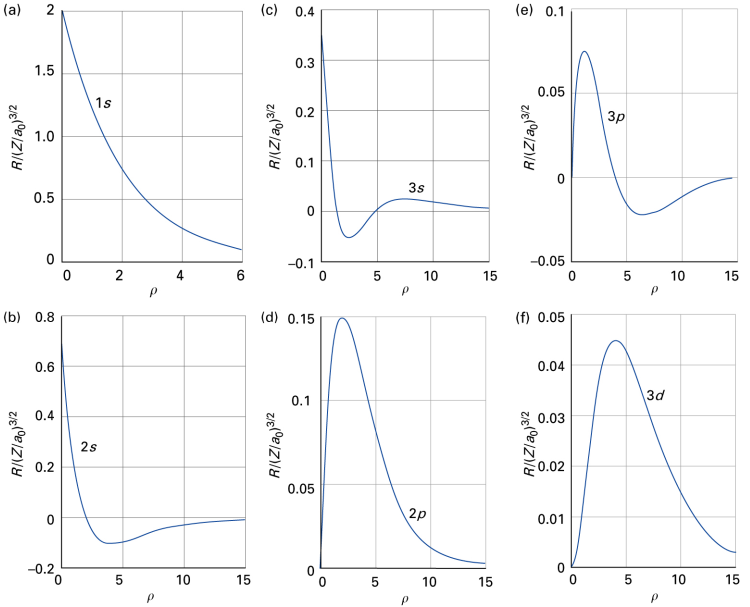
Radiale Wellenfunktionen

Tabelle: Radiale Wellenfunktionen des Wasserstoffatoms

n	l	Orbital	$R_{nl}(r)$
1	0	1s	$(Z/a)^{3/2} 2 e^{-\rho/2}$
2	0	2s	$(Z/a)^{3/2}(1/8)^{1/2}(2-\rho)e^{-\rho/2}$
	1	2p	$(Z/a)^{3/2}(1/24)^{1/2}\rho e^{-\rho/2}$
3	0	3s	$(Z/a)^{3/2}(1/243)^{1/2}(6-6\rho+\rho^2)e^{-\rho/2}$
	1	3p	$(Z/a)^{3/2}(1/486)^{1/2}(4-\rho)\rho e^{-\rho/2}$
	2	3d	$(Z/a)^{3/2}(1/2430)^{1/2}\rho^2 e^{-\rho/2}$

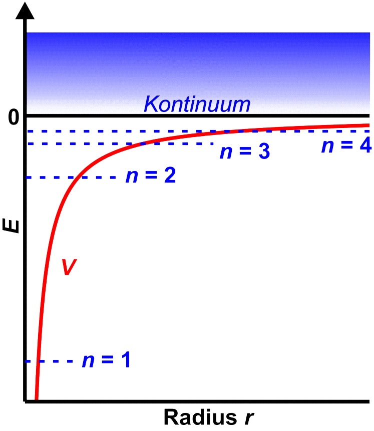
$\rho = (2Z/na)r$ mit $a = 4\pi\varepsilon_0\hbar^2/\mu e^2$

Radiale Wellenfunktionen



$$E_n = -\left(\frac{Z^2 \mu e^4}{32\pi^2 \varepsilon_0^2 \hbar^2}\right)\frac{1}{n^2}$$

unabhäng von l und m_l!



Quantenzahlen

Hauptquantenzahl $n = 1, 2, \ldots$

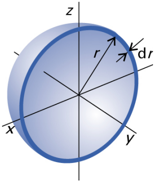
- bestimmt die Energie
- maximaler Wert von l: $n-1$
- Anzahl der Orbitale mit E_n: n^2
- Gesamtanzahl der Knoten: $n-1$

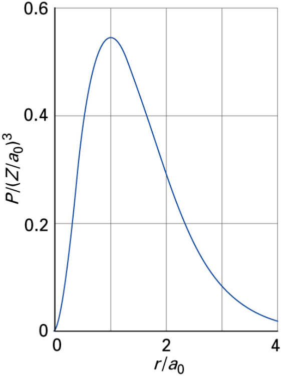
Drehimpulsquantenzahl $l = 0, \ldots, n-1$

- Anzahl der Orbitale mit (n,l): $2l+1$
- Anzahl der Winkelknoten: l
- Anzahl der Radialknoten: $n-l-1$

Magnetische Quantenzahl des Drehimpuls

- Komponente des Elektronen-Bahndrehimpuls: $m_l\hbar$





Wahrscheinlichkeit, das Elektron zu finden

- im Wolumenelement $d\tau = r^2 \sin\theta d\theta d\phi dr$

$$|\psi_{n,l,m_l}(r,\theta,\phi)|^2 d\tau$$

- in einer Kugelschale $(r, r+dr)$

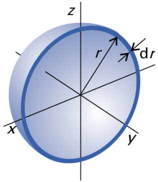
$$P(r)dr = \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} R_{nl}^2 \, |Y_{lm_l}|^2 \, r^2 sin\theta dr d\theta d\phi$$

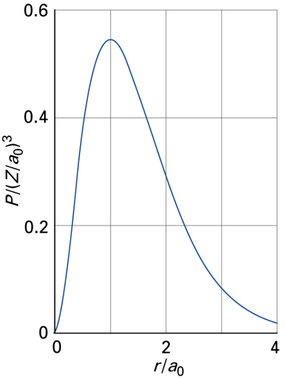
Kulgelfunktionen sind normiert, d.h.

$$\int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} |Y_{lm_l}|^2 \, sin\theta dr d\theta d\phi = 1$$

Radiale Verteilungsfunktion

$$P(r) = R_{nl}^2 r^2$$





Beispiel:

- für $n = 1$ und $l = 0$ ergibt sich:

$$P(r) = 4\left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 r^2 e^{-2Zr/a_0}$$

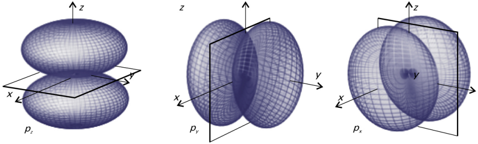
- Grenzverhalten
  - $P(0) = 0$
  - $\lim_{r\to\infty} P(r) = 0$
- Maximum

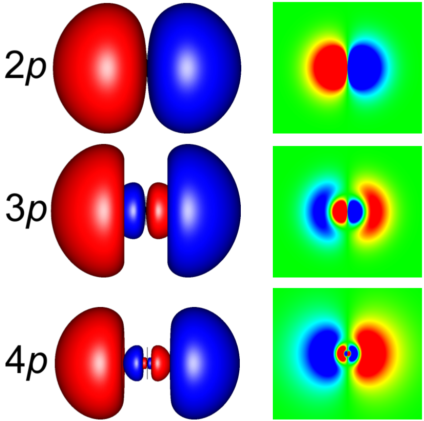
$$r_{\text{max}} = \frac{a_0}{Z}$$

Der Bohrsche Radius (atomare Längeneinheit)

$a_0 = 0.052917721086(18)$ nm

p-Orbitale



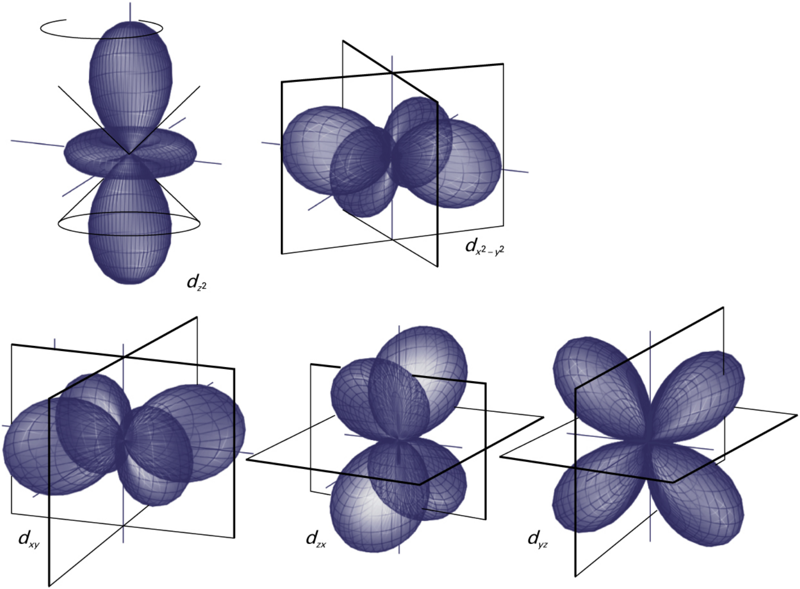


$$
\begin{aligned}
p_z &= \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} R_{n1}(r)\cos\theta \\
p_{+1} &= -\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2} R_{n1}(r)\sin\theta e^{i\phi} \\
p_{-1} &= \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2} R_{n1}(r)\sin\theta e^{-i\phi}
\end{aligned}
$$

reelle Linearkombinationen

$$
\begin{aligned}
p_x &= \frac{1}{\sqrt{2}}(p_- - p_+) \\
p_y &= \frac{i}{\sqrt{2}}(p_- + p_+)
\end{aligned}
$$

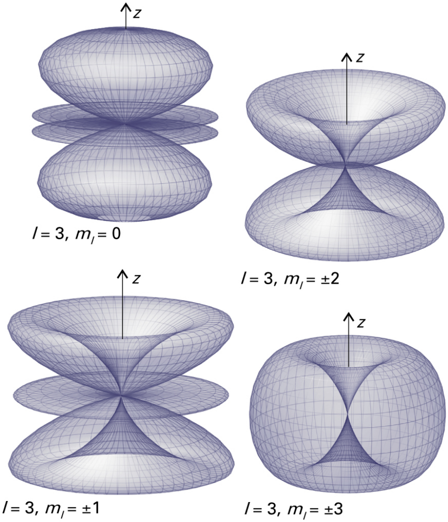
d-Orbitale I



d-Orbitale II

$$
\begin{aligned}
d_{z^2} &= d_0 = \left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2} R_{n2}(r)(3z^2 - r^2)/r^2 \\
d_{x^2-y^2} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(d_{+2} + d_{-2}) = \left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2} R_{n2}(r)(x^2 - y^2)/r^2 \\
d_{xy} &= \frac{1}{i\sqrt{2}}(d_{+2} - d_{-2}) = \left(\frac{5}{4\pi}\right)^{1/2} R_{n2}(r)xy/r^2 \\
d_{yz} &= \frac{1}{i\sqrt{2}}(d_{+1} + d_{-1}) = -\left(\frac{5}{4\pi}\right)^{1/2} R_{n2}(r)yz/r^2 \\
d_{zx} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(d_{+2} - d_{-2}) = -\left(\frac{5}{4\pi}\right)^{1/2} R_{n2}(r)zx/r^2
\end{aligned}
$$

f-Orbitale



Realteile der Wellenfunktionen für die sieben Atomorbitale mit $l = 3$