

## Zur Quantenmechanik des Wasserstoffatoms

Elektron im Coulombfeld des Protons:



klassisch:  $H = \frac{1}{2m} |\vec{p}|^2 - \frac{e^2}{|\vec{r}|}$ , Kepler-Problem

1) Stabilität?

2) Eigenenergien und -zustände?

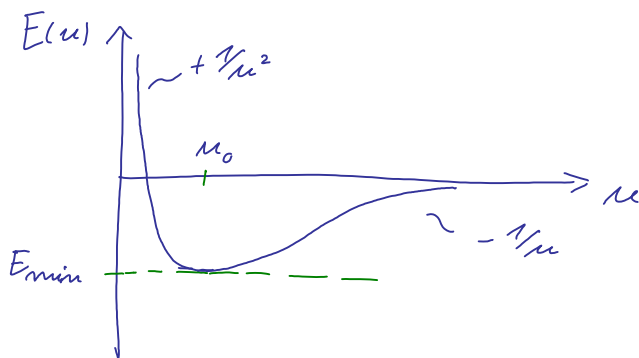
1) Stabilität wegen Heisenberg. Unbestimmtheitsrelation (grob!): (statt 3D  $\rightarrow$  1D  
 $\vec{r} \rightarrow x$ !)

im Grundzustand:  $\langle \hat{x} \rangle = 0$ ,  $\langle \hat{p} \rangle = 0$

$$\rightarrow (\Delta p)^2 = \langle \hat{p}^2 \rangle, \quad (\Delta x)^2 = \langle \hat{x}^2 \rangle$$

gelte  $\Delta x = \mu$ , dann  $\Delta p \geq \frac{\hbar}{2\Delta x} = \frac{\hbar}{2\mu}$

$$E_0 = \frac{1}{2m} \langle p^2 \rangle - \left\langle \frac{e^2}{|x|} \right\rangle \geq \frac{\hbar^2}{8m\mu^2} - \frac{e^2}{\mu} =: E(\mu)$$
$$\geq \frac{\hbar^2}{4\mu^2} \quad \approx \frac{e^2}{\mu}$$



$\mu_0$  bestimmt durch  $0 \stackrel{!}{=} \frac{d}{d\mu} E(\mu_0) \rightarrow \mu_0 = \frac{\hbar^2}{4me^2}$

$$\rightarrow E_{\min} = E(\mu_0) = -2 \frac{me^4}{\hbar^2}$$

Exakte Rechnung ergibt  $E_0 = -\frac{me^4}{2\hbar^2} = -13,6 \text{ eV}$

(  $13,6 \text{ eV} = 1 \text{ Rydberg} \equiv 1 R_y$  )

2) Zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung (3D):

$$E \psi(\vec{r}) = \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U(\vec{r}) \right) \psi(\vec{r})$$

$$\Delta = (\vec{\nabla})^2 = \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)$$

beachte, dass  $\hat{\vec{p}} = (p_x, p_y, p_z) \hat{=} -i\hbar \left( \frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right) = -i\hbar \vec{\nabla}$

$$\Rightarrow |\hat{\vec{p}}|^2 = -\hbar^2 \Delta$$

für zentralpotenzial  $U(\vec{r}) = V(|\vec{r}|)$  verwende  
sphärische Koordinaten  $r, \vartheta, \varphi$  und

Ansatz

$$\psi(r, \vartheta, \varphi) = \frac{1}{r} u(r) Y_{lm}(r, \vartheta, \varphi)$$

$\uparrow$  Radial-       $\uparrow$  Winkelanteil

wobei  $Y_{lm}$  mit  $l=0, 1, 2, \dots$  und

$m = -l, -l+1, \dots, l-1, l$  Kugelflächen-

funktion  $\hat{=} \underline{\text{Drehimpulseeigenfunktion}}$ :

$$\bullet \underbrace{(\hat{\vec{r}} \times \hat{\vec{p}})^2}_{|\hat{L}|^2} Y_{lm} = \underline{\hbar^2 l(l+1)} Y_{lm}$$

$$\bullet \underbrace{(\hat{\vec{r}} \times \hat{\vec{p}})_z}_{\hat{L}_z} Y_{lm} = \underline{\hbar m} Y_{lm}$$

führt auf radiale Schrödinger-Gleichung:

$$E u(r) = \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m r^2} - \frac{e^2}{r} \right) u(r)$$

normierbare Lösungen  $u_{n,l}(r)$  ergeben Eigenenergien

$$E_{n,l,m} = -\frac{R_y}{n^2}$$

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

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

magnetische Quantenzahl  $m = -l, -l+1, \dots, l-1, l$

→ Energieeigenzustand  $|n, l, m\rangle$  mit Wellenfkt

$$\Psi_{n,l,m}(r, \vartheta, \varphi) = \frac{1}{r} u_{n,l}(r) Y_{l,m}(\vartheta, \varphi)$$

Bezeichnung der Zustände  $\equiv$  Orbitale (Chemie!):

$n$	$l$	
1	0	1s
2	0	2s
	1	2p
3	0	3s
	1	3p
	2	3d
4	0	4s
	1	4p
	2	4d
	3	4f

s: "sharp"

p: "principal"

d: "diffuse"

f: "fundamental"

↑  
Spektroskopische  
Bezeichnungen

Darstellung der Eigenenergien im Niveauschema :

