

MASTERARBEIT | MASTER'S THESIS

Titel | Title

Mathematische Grundlagen der Schrödingergleichung für das Wasserstoffatom

verfasst von | submitted by

Barbara Mayer BEd

angestrebter akademischer Grad | in partial fulfilment of the requirements for the degree of
Master of Education (MEd)

Wien | Vienna, 2026

Studienkennzahl lt. Studienblatt | Degree programme code as it appears on the student record sheet:

UA 199 504 520 02

Studienrichtung lt. Studienblatt | Degree programme as it appears on the student record sheet:

Masterstudium Lehramt Sek (AB) Unterrichtsfach Chemie Unterrichtsfach Mathematik

Betreut von | Supervisor:

Univ.-Prof. Mag. Dr. Roland Donninger

Abstract

Die Schrödingergleichung stellt ein zentrales Fundament der Quantenmechanik dar und bildet damit eine wesentliche Grundlage der modernen Physik und Chemie. Sie ermöglicht die mathematische Beschreibung und Vorhersage mikroskopischer physikalischer Systeme. Die vorliegende Arbeit untersucht die mathematischen Grundlagen der zeitunabhängigen Schrödingergleichung und deren Anwendung auf das Wasserstoffatom. Dabei werden zentrale mathematische Konzepte wie der Laplace-Operator, Kugelflächenfunktionen, Legendre-Polynome, Laguerre-Polynome sowie die Struktur von Wellenfunktionen erläutert und auf ihre Bedeutung für die zeitunabhängige Schrödingergleichung eingegangen.

Im Fokus steht die Lösung der Schrödingergleichung in Kugelkoordinaten und die daraus resultierende Separation der Variablen, die zur Einführung der Quantenzahlen führt. Deren mathematische Bedeutung sowie ihre physikalisch-chemische Interpretation werden besprochen. Darüber hinaus wird gezeigt, wie aus der zeitunabhängigen Schrödingergleichung der Grundzustandsenergieeigenwert für das Wasserstoffatom von $-13,6\text{eV}$ mathematisch hergeleitet werden kann.

Die Arbeit verdeutlicht, wie chemische Interpretationen innerhalb der Quantenmechanik durch mathematische Strukturen begründet und strukturiert werden.

The Schrödinger equation is a central pillar of quantum mechanics and therefore establishes the theoretical basis for modern physics and chemistry. It creates the conditions for the mathematical description and prediction of microscopic physical systems. This thesis examines the mathematical foundations of the time-independent Schrödinger equation and its application to the hydrogen atom. Key mathematical concepts such as the Laplace operator, spherical surface functions, Legendre polynomials, Laguerre polynomials, and the structure of wave functions are defined, and their significance for the time-independent Schrödinger equation is discussed.

The focus is on the solution of the Schrödinger equation in spherical coordinates and the resulting separation of variables, which leads to the introduction of quantum numbers. Their mathematical significance and their physical-chemical interpretation are discussed. In addition, it is shown how the ground state energy eigenvalue for the hydrogen atom of $-13,6\text{eV}$ can be mathematically deduced from the time-independent Schrödinger equation.

The work demonstrates how mathematical structures are essential to the chemical interpretation in the context of quantum mechanics.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Allgemeines zur Schrödingergleichung	2
2.1	Historischer Kontext	2
2.2	Bedeutung der Schrödingergleichung	2
3	Mathematische Grundlagen	3
3.1	Legendre-Polynom	3
3.2	Assoziierte Legendre-Polynome	6
3.3	Kugelflächenfunktionen	8
3.4	Laguerre-Polynome	8
3.5	Zugeordnete Laguerre-Polynome	9
3.6	Die Wellenfunktion ψ	9
3.6.1	Mathematische Betrachtung der Wellenfunktion	9
3.6.2	Physikalische und chemische Betrachtung der Wellenfunktion . . .	10
3.7	Laplace Operator	10
4	Herleitung der Schrödingergleichung für das Wasserstoffatom	12
4.1	Umwandlung der kartesischen Koordinaten in Kugelkoordinaten	12
4.2	Separation der Variablen	17
4.3	Normierungsbedingung der Radialgleichung und Winkelgleichung	19
4.4	Lösungen der Winkelgleichung	20
4.4.1	Lösung der Azimutrichtung φ	20
4.4.2	Lösung der Polarrichtung ϑ	21
4.5	Lösung der Radialgleichung (Laguerre-Polynome)	25
4.6	Gesamtlösung der Schrödingergleichung für das Wasserstoffatom	29
5	Verallgemeinerung der Schrödingergleichung	30
6	Berechnung des Energieeigenwertes	32
7	Bedeutung der Schrödingergleichung für die Chemie	35
8	Zusammenfassung und Grenzen des Modells	38
	Abbildungsverzeichnis	39

1 Einleitung

Mit der Entwicklung der Schrödingergleichung schuf Erwin Schrödinger eine der zentralen Grundlagen der Quantenmechanik, die bis heute eine Schlüsselrolle in der modernen Chemie und Physik einnimmt. Die Schrödingergleichung ermöglicht es, quantenmechanische Systeme mathematisch zu beschreiben und liefert damit ein tiefgehendes Verständnis über den Aufbau von Atomen und Molekülen sowie deren energetischen Eigenschaften [4].

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit den mathematischen Grundlagen, die zur Lösung der zeitunabhängigen Schrödingergleichung für das Wasserstoffatom im Rahmen eines Einteilchenmodells erforderlich sind. Das Wasserstoffatom stellt hierbei ein besonders geeignetes Modellsystem dar, da es aufgrund seiner einfachen Struktur eine exakte Lösung ermöglicht und somit grundlegende Prinzipien der Quantenmechanik anschaulich verdeutlicht.

Zu Beginn der Arbeit wird ein allgemeiner Überblick über die Bedeutung der Schrödingergleichung sowie über ihre wesentlichen Eigenschaften gegeben. Dabei wird insbesondere auf ihre Rolle als Eigenwertproblem eingegangen und erläutert, welche physikalische Bedeutung der Wellenfunktion und den zugehörigen Energieeigenwerten zukommt. Anschließend werden wichtige mathematische Werkzeuge eingeführt, die für die spätere Herleitung und Lösung der Gleichung notwendig sind. Hierzu zählen unter anderem die Legendre-Polynome, die Kugelflächenfunktionen sowie die Laguerre-Polynome, welche bei der Lösung der Winkel- und Radialgleichungen eine zentrale Rolle spielen.

Darauf aufbauend wird die Schrödingergleichung für das Wasserstoffatom schrittweise hergeleitet. Zunächst werden einige mathematisch sinnvolle Vereinfachungen vorgenommen. Im nächsten Schritt erfolgt die Umformung der Gleichung von kartesischen Koordinaten in Kugelkoordinaten, da diese der Symmetrie des Problems besser entsprechen. Mithilfe des Bernoullischen Produktsatzes kann die Schrödingergleichung anschließend separiert werden, sodass sie in drei voneinander unabhängige Differentialgleichungen zerfällt: zwei Winkelgleichungen für die Azimut- und Polarrichtung sowie eine Radialgleichung.

Die Lösungen dieser drei Gleichungen ergeben gemeinsam die vollständige Wellenfunktion des Wasserstoffatoms. Darüber hinaus wird gezeigt, dass die zuvor getroffenen Vereinfachungen auch für die allgemeine Form der Schrödingergleichung zulässig sind. Aus der Lösung der Radialgleichung lassen sich schließlich die diskreten Energieeigenwerte des Systems bestimmen, wobei sich für den Grundzustand des Wasserstoffatoms der bekannte Energieeigenwert von $-13,6$ eV ergibt.

Anschließend wird auf die Bedeutung der Schrödingergleichung für die Chemie eingegangen. Dabei wird insbesondere der Zusammenhang zwischen den Lösungen der Schrödingergleichung und den Quantenzahlen erläutert, welche die elektronischen Zustände eines Atoms charakterisieren und eine zentrale Rolle beim Verständnis chemischer Bindungen, Spektren und Reaktivitäten spielen.

2 Allgemeines zur Schrödingergleichung

Bevor die mathematischen Details behandelt werden, wird ein grundlegender Überblick über die Schrödingergleichung gegeben. Dabei stützt sich dieses Kapitel auf das Buch Einführung in die Quantenmechanik von Hohenester und Irgang [4].

2.1 Historischer Kontext

Die Schrödingergleichung bildet ein zentrales Element der Quantenmechanik und beschreibt das Verhalten mikroskopischer Teilchen, wie etwa Elektronen, Atome oder Moleküle.

Ihre Ursprünge reichen in das frühe 20. Jahrhundert zurück. Aufbauend auf den Erkenntnissen von Louis de Broglie, der im Rahmen des Welle-Teilchen-Dualismus postulierte, dass Teilchen auch Welleneigenschaften besitzen, entwickelte Erwin Schrödinger 1926 eine Wellengleichung, die genau dieses Verhalten mathematisch beschreibt.

Seine Überlegung war es, eine Gleichung zu finden, deren Lösungen nicht, wie etwa in der klassischen Mechanik, die Bahn eines Teilchens angeben, sondern eine Wellenfunktion, aus der sich die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Teilchens ergibt.

2.2 Bedeutung der Schrödingergleichung

Die allgemeine zeitunabhängige Form der Schrödingergleichung lautet

$$\hat{H} \psi = E \psi$$

wobei $\hat{H}$ der Hamilton-Operator ist, welcher die Gesamtenergie des Systems beschreibt. Er besteht aus zwei Teilen: einem kinetischen Anteil, der mit der Bewegung des Teilchens verknüpft ist, und einem potentiellen Anteil, der durch ein äußeres Kraftfeld (z. B. ein elektrisches oder gravitationelles Feld) verursacht wird.

Das Symbol E steht für den Energieeigenwert, also die Gesamtenergie, die das System im betrachteten Zustand besitzt. Die Funktion ψ ist die sogenannte Wellenfunktion und enthält alle Informationen über den quantenmechanischen Zustand des Teilchens.

Mathematisch gesehen ist die Schrödingergleichung eine partielle Differentialgleichung und gleichzeitig eine Eigenwertgleichung. Wird ein Operator $\hat{O}$ auf eine Funktion ψ angewandt, so kann dies dazu führen, dass die Funktion lediglich mit einem konstanten Faktor λ , dem sogenannten Eigenwert, multipliziert wird. Im Fall der Schrödingergleichung ist $\hat{H}$ der Operator, E der Eigenwert und ψ die Eigenfunktion.

Die Wellenfunktion ψ ist insbesondere in der Chemie von Bedeutung. Durch das Betragsquadrat $|\psi(x)|^2$ erhält man die Aufenthaltswahrscheinlichkeit, mit der sich ein Teilchen im Raum in der Nähe des Ortes x aufhält. Dies macht die Schrödingergleichung besonders relevant für die Chemie, da sie Aussagen über Elektronenverteilungen in Atomen und Molekülen erlaubt.

3 Mathematische Grundlagen

Zur Berechnung der Schrödingergleichung für das Wasserstoffatom werden einige mathematische Grundlagen benötigt. Die folgenden Unterkapitel geben einen allgemeinen Überblick über diese. Dabei werden insbesondere die Legendre-Polynome, die Laguerre-Polynome, die Wellenfunktionen und die Kugelflächenfunktionen behandelt.

3.1 Legendre-Polynom

Zunächst soll näher auf die Legendre-Polynome eingegangen werden. Folgendes Unterkapitel bezieht sich auf [9, 11, 1].

Definition 3.1 (Legendre-Polynome). Sei $l \in \mathbb{N}_0$. Ein Polynom p_l l -ten Grades heißt Legendre-Polynom, falls

$$(1 - x^2) p_l''(x) - 2x p_l'(x) + l(l + 1) p_l(x) = 0 \quad (1)$$

für alle

$$x \in [-1, 1]$$

gilt.

Definition 3.2. Für $l \in \mathbb{N}_0$ setzen wir

$$P_l(x) := \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{dx^l} (x^2 - 1)^l.$$

Lemma 3.3. Für jedes $l \in \mathbb{N}_0$ ist P_l ein Legendre-Polynom.

Beweis. Wir definieren die Hilfsfunktion

$$f_l(x) := (x^2 - 1)^l.$$

Es reicht zu zeigen, dass $f_l^{(l)}$ ein Legendre-Polynom ist.

Es gilt

$$f_l'(x) = 2lx(x^2 - 1)^{l-1}$$

Daraus folgt

$$\begin{aligned} (x^2 - 1) f_l'(x) &= 2lx(x^2 - 1)^l \\ &= 2lx f_l(x). \end{aligned}$$

Also gilt

$$(1 - x^2) f_l'(x) + 2lx f_l(x) = 0$$

Diese Gleichung differenzieren wir jetzt $(l + 1)$ -mal mit Hilfe der Leibniz-Formel.

Die Leibniz-Formel für höhere Ableitungen lautet

$$(fg)^{(n)} = \sum_{k=0}^n \binom{n}{k} f^{(k)} g^{(n-k)}.$$

Daher kann die Ableitung geschrieben werden als

$$\begin{aligned} \frac{d^{l+1}}{dx^{l+1}} [(1-x^2)f'_l(x)] &= \sum_{k=0}^{l+1} \binom{l+1}{k} \left(\frac{d^k}{dx^k} (1-x^2) \right) f_l^{(1+l+1-k)}(x) \\ &= \binom{l+1}{0} (1-x^2) f_l^{(l+2)}(x) \\ &\quad + \binom{l+1}{1} (-2x) f_l^{(l+1)}(x) \\ &\quad + \binom{l+1}{2} (-2) f_l^{(l)}(x) \\ &= (1-x^2) f_l^{(l+2)}(x) - 2(l+1)x f_l^{(l+1)}(x) \\ &\quad + \frac{(l+1)l}{2} (-2) f_l^{(l)}(x) \end{aligned}$$

Außerdem gilt

$$\begin{aligned} \frac{d^{l+1}}{dx^{l+1}} [2lx f_l(x)] &= \sum_{k=0}^{l+1} \binom{l+1}{k} \left(\frac{d^k}{dx^k} (2lx) \right) f_l^{(l+1-k)}(x) \\ &= \binom{l+1}{0} (2lx) f_l^{(l+1)}(x) \\ &\quad + \binom{l+1}{1} (2l) f_l^{(l)}(x) \\ &= 2lx f_l^{(l+1)}(x) + 2l(l+1) f_l^{(l)}(x). \end{aligned}$$

Daher ergibt sich

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{d^{l+1}}{dx^{l+1}} [(1-x^2)f'_l(x) + 2lx f_l(x)] \\ &= (1-x^2) f_l^{(l+2)}(x) - 2(l+1)x f_l^{(l+1)}(x) - l(l+1) f_l^{(l)}(x) \\ &\quad + 2lx f_l^{(l+1)}(x) + 2l(l+1) f_l^{(l)}(x) \\ &= (1-x^2) f_l^{(l+2)}(x) - 2x f_l^{(l+1)}(x) + l(l+1) f_l^{(l)}(x) \end{aligned}$$

Also erfüllt $f_l^{(l)}$ die Legendre-Gleichung und

$$f_l^{(l)}(x) = \frac{d^l}{dx^l} (x^2 - 1)^l.$$

□

Lemma 3.4. Sei $l \in \mathbb{N}_0$ und $m \in \mathbb{Z}$ mit $0 \leq m \leq l$.
Dann erfüllt $\frac{d^m}{dx^m} p_l(x)$ die lineare Differentialgleichung

$$(1 - x^2) \frac{d^m}{dx^m} p_l''(x) - 2(m+1)x \frac{d^m}{dx^m} p_l'(x) + [l(l+1) - m(m+1)] \frac{d^m}{dx^m} p_l(x) = 0. \quad (2)$$

Beweis. **Induktionsanfang** ($m = 0$):

Für $m = 0$ erhält man

$$(1 - x^2) p_l''(x) - 2x p_l'(x) + l(l+1) p_l(x) = 0,$$

das entspricht der Legendre-Differentialgleichung.

Induktionsvoraussetzung:

Es sei $m \in \mathbb{N}_0$ fest und es gelte

$$(1 - x^2) \frac{d^m}{dx^m} p_l''(x) - 2(m+1)x \frac{d^m}{dx^m} p_l'(x) + [l(l+1) - m(m+1)] \frac{d^m}{dx^m} p_l(x) = 0.$$

Induktionsschritt:

Wir differenzieren die Induktionsvoraussetzung nach x

$$\frac{d}{dx} \left[(1 - x^2) \frac{d^m}{dx^m} p_l''(x) - 2(m+1)x \frac{d^m}{dx^m} p_l'(x) + [l(l+1) - m(m+1)] \frac{d^m}{dx^m} p_l(x) \right] = 0.$$

Mit der Produktregel folgt unmittelbar

$$\begin{aligned} & (1 - x^2) \frac{d^{m+1}}{dx^{m+1}} p_l''(x) - 2x \frac{d^{m+1}}{dx^{m+1}} p_l'(x) - 2(m+1) \frac{d^{m+1}}{dx^{m+1}} p_l(x) \\ & - 2(m+1)x \frac{d^{m+1}}{dx^{m+1}} p_l'(x) + [l(l+1) - m(m+1)] \frac{d^{m+1}}{dx^{m+1}} p_l(x) = 0. \end{aligned}$$

Zusammengefasst liefert dies

$$(1 - x^2) \frac{d^{m+1}}{dx^{m+1}} p_l''(x) - 2(m+2)x \frac{d^{m+1}}{dx^{m+1}} p_l'(x) + [l(l+1) - (m+1)(m+2)] \frac{d^{m+1}}{dx^{m+1}} p_l(x) = 0.$$

Da

$$(m+2)(m+1) = (m+1+1)(m+1)$$

gilt, ist die Behauptung für $m+1$ erfüllt.

□

3.2 Assoziierte Legendre-Polynome

Für die Schrödingergleichung für das Wasserstoffatom von Bedeutung ist der Spezialfall der **assozierten Legendre-Polynome** $P_l^m(x)$ oder auch **assozierten Legendre-Funktionen**, da es sich nicht immer um Polynome handelt. Dieses Unterkapitel beruht auf [9, 11].

Definition 3.5 (assozierte Legendre-Polynome). Sei $l \in \mathbb{N}_0$ und $m \in \mathbb{Z}$ mit $0 \leq m \leq l$. Ein Polynom p_l^m heißt assoziiertes Legendre-Polynom, falls

$$(1-x^2) \frac{d^2}{dx^2} p_l^m(x) - 2x \frac{d}{dx} p_l^m(x) + (l(l+1) - \frac{m^2}{1-x^2}) p_l^m(x) = 0 \quad (3)$$

für alle

$$x \in [-1, 1]$$

gilt.

Definition 3.6. Für $l \in \mathbb{N}_0$ und $m \in \mathbb{Z}$ mit $0 \leq m \leq l$ setzen wir

$$P_l^m(x) := (-1)^m (1-x^2)^{\frac{m}{2}} \frac{d^m}{dx^m} P_l(x)$$

Lemma 3.7. P_l^m ist ein assoziiertes Legendre-Polynom

Beweis. Sei

$$p_l^m(x) = (1-x^2)^{\frac{m}{2}} \frac{d^m}{dx^m} P_l(x).$$

Dann gilt

$$P_l^m(x) = (-1)^m p_l^m(x),$$

also reicht es zu zeigen, dass p_l^m ein assoziiertes Legendre Polynom ist. Der Kürze halber setzen wir

$$u(x) = \frac{d^m}{dx^m} P_l(x)$$

Mit der Produkt- und Kettenregel folgt zunächst

$$\frac{d}{dx} p_l^m(x) = (1-x^2)^{\frac{m}{2}} u'(x) - mx(1-x^2)^{\frac{m}{2}-1} u(x).$$

Für die zweite Ableitung ergibt sich durch erneute Anwendung der Produktregel

$$\begin{aligned} \frac{d^2}{dx^2} p_l^m(x) &= (1-x^2)^{\frac{m}{2}} u''(x) - 2mx(1-x^2)^{\frac{m}{2}-1} u'(x) \\ &\quad + \left[m(m-2)x^2(1-x^2)^{\frac{m}{2}-2} - m(1-x^2)^{\frac{m}{2}-1} \right] u(x). \end{aligned}$$

Diese Ausdrücke werden nun in die assoziierte Legendre-Differentialgleichung (siehe 3) eingesetzt. Es gilt dann

- $(1-x^2) \frac{d^2}{dx^2} p_\ell^m(x) =$
 $(1-x^2)^{\frac{m}{2}+1} u''(x) - 2mx(1-x^2)^{\frac{m}{2}} u'(x) + (\text{Terme mit } u(x))(1-x^2)^{\frac{m}{2}}$
- $-2x \frac{d}{dx} p_\ell^m(x) =$
 $-2x(1-x^2)^{\frac{m}{2}} u'(x) + 2mx^2(1-x^2)^{\frac{m}{2}-1} u(x)$
- $\left(\ell(\ell+1) - \frac{m^2}{1-x^2} \right) p_\ell^m(x) =$
 $\left(\ell(\ell+1) - \frac{m^2}{1-x^2} \right) (1-x^2)^{\frac{m}{2}} u(x).$

Sortiert man nun nach den Termen $u''(x)$, $u'(x)$ und $u(x)$, so ergibt sich

- Term mit $u''(x)$:
 $(1-x^2)^{\frac{m}{2}+1} u''(x)$
- Term mit $u'(x)$:
 $-2x(m+1)(1-x^2)^{\frac{m}{2}} u'(x)$
- Term mit $u(x)$:
 $[l(l+1) - m(m+1)](1-x^2)^{\frac{m}{2}} u(x).$

Fügt man die Terme zusammen, so erhält man

$$(1-x^2)^{\frac{m}{2}} \left[(1-x^2) u''(x) - 2x(m+1) u'(x) + [l(l+1) - m(m+1)] u(x) \right].$$

Dies entspricht der m -ten Ableitung eines Legendre-Polynoms (siehe 2), da wir bereits bewiesen haben, dass diese Gleichung gleich 0 ist, folgt.

$$(1-x^2)^{\frac{m}{2}} \left[(1-x^2) u''(x) - 2x(m+1) u'(x) + [l(l+1) - m(m+1)] u(x) \right] = 0.$$

Somit erfüllt auch p_l^m die assoziierte Legendre-Differentialgleichung. □

Lemma 3.8. Seien $l \in \mathbb{N}_0$ und $m \in \mathbb{Z}$ mit $0 \leq m \leq l$. Das assoziierte Legendre-Polynom $P_l^m(x)$ kann in kompakter Form dargestellt werden als

$$P_l^m(x) = \frac{(-1)^m}{2^l l!} (1-x^2)^{\frac{m}{2}} \frac{d^{l+m}}{dx^{l+m}} (x^2-1)^l, \quad m \geq 0.$$

Beweis. Aus 3.2 folgt $P_l(x) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{dx^l} (x^2 - 1)^l$ somit kann P_l^m geschrieben werden als

$$\begin{aligned} P_l^m(x) &= (-1)^m (1 - x^2)^{\frac{m}{2}} \frac{d^m}{dx^m} \left(\frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{dx^l} (x^2 - 1)^l \right) \\ &= \frac{1}{2^l l!} (-1)^m (1 - x^2)^{\frac{m}{2}} \frac{d^m}{dx^m} \left(\frac{d^l}{dx^l} (x^2 - 1)^l \right) \\ &= \frac{1}{2^l l!} (-1)^m (1 - x^2)^{\frac{m}{2}} \frac{d^{m+l}}{dx^{m+l}} (x^2 - 1)^l \end{aligned}$$

□

3.3 Kugelflächenfunktionen

Von Bedeutung sind die Legendre-Polynome bei den Kugelflächenfunktionen, wie in [12] beschrieben.

Definition 3.9. Seien $l \in \mathbb{N}_0$ der Grad und $m \in \mathbb{Z}$ mit $-l \leq m \leq l$ die Ordnung. Die Kugelflächenfunktion Y_l^m ist definiert durch

$$Y_l^m(\vartheta, \varphi) = (-1)^m \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \cdot \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} P_l^m(\cos \vartheta) e^{im\varphi}.$$

Dabei ist $\vartheta \in [0, \pi]$ der Polarwinkel und $\varphi \in [0, 2\pi)$ der Azimutwinkel.

Im Bezug auf die Schrödingergleichung beschreibt l die Drehimpulsquantenzahl und m die magnetische Quantenzahl mit $-l \leq m \leq l$. Der Exponentialterm $e^{im\varphi}$ bezeichnet die Abhängigkeit vom Azimutwinkel φ . Auf die Bedeutung der unterschiedlichen Variablen wird in einem späteren Kapitel genauer eingegangen.

3.4 Laguerre-Polynome

Neben den Legendre-Polynomen sind auch die Laguerre-Polynome in der Herleitung von Bedeutung. Dabei bezieht sich das Unterkapitel überwiegend auf [4].

Definition 3.10 (Laguerre-Polynome). Sei $\alpha \in \mathbb{N}_0$ ein Polynom l_α vom Grad α heißt ein Laguerre-Polynom, falls

$$x l_\alpha''(x) + (1 - x) l_\alpha'(x) + \alpha l_\alpha(x) = 0, \text{ für alle } x \in \mathbb{R} \text{ gilt.}$$

Definition 3.11. Für $\alpha \in \mathbb{N}_0$. Setzen wir

$$L_\alpha(x) := \frac{e^x}{\alpha!} \frac{d^\alpha}{dx^\alpha} (x^\alpha e^{-x})$$

Lemma 3.12. L_α ist ein Laguerre-Polynom.

Beweis. Der Beweis kann ähnlich wie bei den Legendre-Polynomen (3.3) geführt werden.

□

3.5 Zugeordnete Laguerre-Polynome

Für die Schrödingergleichung für das Wasserstoffatom sind die **zugeordneten Laguerre-Polynome** l_α^m relevant. Dieses Kapitel bezieht sich auf [1]

Definition 3.13 (zugeordnete Laguerre-Polynome). Sei $\alpha \in \mathbb{N}_0$ und $m > -1$. Ein Polynom heißt zugeordnetes Laguerre-Polynome $l_\alpha^m(x)$, falls die Gleichung

$$x l_\alpha^{m''}(x) + (m+1-x) l_\alpha^{m'}(x) + (\alpha-m) l_\alpha^m(x) = 0, \quad (4)$$

für alle $x > 0$ gilt.

Definition 3.14. Sei $\alpha \in \mathbb{N}_0$ und $m > -1$.

$$L_\alpha^m(x) := (-1)^m \frac{d^m}{dx^m} L_{\alpha+m}(x), \quad \alpha, m \in \mathbb{N}_0, \quad m \leq \alpha.$$

Lemma 3.15. L_α^m ist ein assoziiertes Laguerre-Polynom.

Beweis. Der Beweis kann ähnlich zu den Beweis bei den Legendre-Polynomen geführt werden. $\square$

Für die Laguerre-Polynome kann aus der Orthogonalitätsrelation

$$\int_0^\infty x^{m+1} e^{-x} (L_\alpha^m(x))^2 dx = \frac{(2\alpha+m+1)(\alpha+m)!}{\alpha!}$$

hergeleitet werden. Diese wird hier jedoch nicht ausgeführt und die Relation angenommen.

3.6 Die Wellenfunktion ψ

Die Wellenfunktion ist die zentrale Größe für die Formulierung der Schrödingergleichung. In folgendem Kapitel wird nicht nur auf die mathematische Definition eingegangen, sondern auch die physikalische und chemische Bedeutung im Wesentlichen beschrieben. Dabei ist die Grundlage [6].

3.6.1 Mathematische Betrachtung der Wellenfunktion

Die Wellenfunktion, die für die zeitunabhängige Schrödingergleichung relevant ist, ist eine komplexwertige Funktion

$$\psi : \mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{C}, \quad \psi(x) = \operatorname{Re}(\psi(x)) + i \operatorname{Im}(\psi(x)).$$

Dabei beschreibt $\operatorname{Re}(\psi(x))$ den Realteil und $\operatorname{Im}(\psi(x))$ den Imaginärteil. Für die Wellenfunktion gilt die Normierungsbedingung

$$\int_{\mathbb{R}^3} |\psi|^2 = 1.$$

3.6.2 Physikalische und chemische Betrachtung der Wellenfunktion

In der Quantenmechanik beschreibt die Wellenfunktion ψ vollständig den Zustand eines physikalischen Systems. Sie hängt bei der zeitunabhängigen Schrödingergleichung vom Ort ab. Die Wellenfunktion ψ kann dabei selbst nie beobachtet werden, enthält jedoch alle Informationen über das System.

Es ist unmöglich Zeit und Ort eines Teilchens vorherzusagen. Daher werden Materiewellen mit Wahrscheinlichkeitswellen gleichgesetzt. Diese Wahrscheinlichkeit kann durch eine Wellenfunktion ψ dargestellt werden.

In der Physik beschreibt

$$|\psi|^2$$

die Wahrscheinlichkeit, dass sich ein Teilchen an einem bestimmten Ort befindet. Von Bedeutung ist somit das Betragsquadrat und nicht die Wellenfunktion selbst. Betrachtet man eine große Zahl gleichartiger Teilchen, so ergibt sich die Intensitätsverteilung aus dem Betragsquadrat der Wellenfunktion. An Orten, an denen diese Wahrscheinlichkeitsdichte groß ist, ist die Wahrscheinlichkeit, dass sich ein Teilchen befindet hoch, wo sie null ist, ist kein Teilchennachweis möglich. Beugungsmaxima und -minima lassen sich auf diese Weise unmittelbar als Bereiche erhöhter bzw. verminderter Teilchendichte verstehen.

Die Wahrscheinlichkeitsinterpretation der Wellenfunktion schränkt die Menge zulässiger mathematischer Funktionen erheblich ein. Wird die Gesamtwahrscheinlichkeit auf eins normiert, so muss das Integral über den gesamten Raum

$$\int_{\mathbb{R}^3} |\psi|^2 = 1$$

erfüllt sein. Dies drückt aus, dass sich das Teilchen mit Sicherheit irgendwo im Raum befindet.

3.7 Laplace Operator

Ebenso wird für die Formulierung der Schrödingergleichung der Laplace Operator benötigt, beruhend auf [6].

Definition 3.16 (Laplace Operator im $\mathbb{R}^3$). Sei $f : \mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{C}$ eine zweimal stetig differenzierbare Funktion. Für den Laplace Operator Δ in den kartesischen Koordinaten gilt:

$$\Delta f(x) = \sum_{k=1}^3 \frac{\partial^2 f(x)}{\partial x_k^2} = \frac{\partial^2 f(x)}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 f(x)}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2 f(x)}{\partial x_3^2}$$

Damit ist der Laplace-Operator die Summe der zweiten partiellen Ableitungen von f nach den kartesischen Koordinaten.

Zur besseren Übersichtlichkeit wird hier eine alternative Schreibweise eingeführt.

$$\psi_i(x) := \frac{\partial \psi(x)}{\partial x_i}$$

beschreibt die partielle Ableitung von ψ nach dem i -ten Argument.

$$\psi_{ij}(x) = \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x_i \partial x_j}$$

steht für die zweite partielle Ableitung von ψ , zuerst nach dem i -ten und anschließend nach dem j -ten Argument.

Somit kann der Laplace Operator Δ als

$$\Delta f = f_{11} + f_{22} + f_{33} \tag{5}$$

geschrieben werden.

4 Herleitung der Schrödingergleichung für das Wasserstoffatom

Die zeitunabhängige Schrödingergleichung lautet

$$\hat{H} \psi(x) = E \psi(x).$$

Zunächst wird die vereinfachte Form des Hamilton-Operators $\hat{H}$ betrachtet, für die wir alle physikalischen Konstanten 1 setzen. Er sei gegeben durch

$$\hat{H} \psi(x) = \left(-\Delta + \frac{1}{|x|} \right) \psi(x) = E \psi(x), \quad \psi : \mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{C},$$

wobei Δ den Laplace-Operator bezeichnet und E den zugehörigen Energieeigenwert darstellt. Im folgenden Kapitel wird die Schrödingergleichung für das Wasserstoffatom schrittweise hergeleitet. Dabei beziehen wir uns auf [3, 7, 12].

4.1 Umwandlung der kartesischen Koordinaten in Kugelkoordinaten

Die oben angegebene Schrödingergleichung ist in kartesischen Koordinaten im $\mathbb{R}^3$ formuliert. In der Quantenmechanik wird jedoch häufig die Darstellung in Kugelkoordinaten verwendet, da sie in vielen Fällen eine mathematische Vereinfachung ermöglicht.

Die Koordinatentransformation von kartesischen Koordinaten (x_1, x_2, x_3) in Kugelkoordinaten (r, ϑ, φ) lautet

$$\begin{aligned} x_1 &= r \sin \vartheta \cos \varphi \\ x_2 &= r \sin \vartheta \sin \varphi \\ x_3 &= r \cos \vartheta. \end{aligned}$$

Hierbei bezeichnet

- r den Abstand vom Ursprung (Radius) in $r > 0$,
- ϑ den Polarwinkel mit Werten in $[0, \pi]$,
- φ den Azimutwinkel mit Werten in $[0, 2\pi)$.

Lemma 4.1. Sei $\psi : \mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{C}$ und $\phi : (0, \infty) \times [0, \pi] \times [0, 2\pi) \rightarrow \mathbb{C}$ definiert durch

$$\phi(r, \vartheta, \varphi) = \psi(r \sin \vartheta \cos \varphi, r \sin \vartheta \sin \varphi, r \cos \vartheta)$$

Dann gilt

$$\begin{aligned} \Delta \psi(r \sin \vartheta \cos \varphi, r \sin \vartheta \sin \varphi, r \cos \vartheta) &= \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \phi(r, \vartheta, \varphi)}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial \phi(r, \vartheta, \varphi)}{\partial \vartheta} \right) \\ &\quad + \frac{1}{r^2 \sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 \phi(r, \vartheta, \varphi)}{\partial \varphi^2} \end{aligned}$$

für alle $r > 0$, $\vartheta \in [0, \pi]$, $\varphi \in [0, 2\pi)$.

Beweis. Zur Vereinfachung der Notation lassen wir die Argumente der Funktionen gelegentlich weg.

1. Radialteil T_r

Zu zeigen ist, dass

$$\Delta\psi(r \sin \vartheta \cos \varphi, r \sin \vartheta \sin \varphi, r \cos \vartheta) = \psi_{11} + \psi_{22} + \psi_{33} \\ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \phi(r, \vartheta, \varphi)}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial \phi(r, \vartheta, \varphi)}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 \phi(r, \vartheta, \varphi)}{\partial \varphi^2}.$$

Wir betrachten

$$T_r := \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \phi(r, \vartheta, \varphi)}{\partial r} \right).$$

Zunächst gilt

$$\frac{d\phi}{dr} = \psi_1 \sin \vartheta \cos \varphi + \psi_2 \sin \vartheta \sin \varphi + \psi_3 \cos \vartheta.$$

Da die Koeffizienten $\sin \vartheta \cos \varphi, \dots$ nicht von r abhängen, gilt

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial r^2} = \sin \vartheta \cos \varphi \frac{\partial \psi_1}{\partial r} + \sin \vartheta \sin \varphi \frac{\partial \psi_2}{\partial r} + \cos \vartheta \frac{\partial \psi_3}{\partial r}. \quad (6)$$

Mit der Kettenregel erhalten wir

$$\frac{\partial \psi_1}{\partial r} = \psi_{11} \sin \vartheta \cos \varphi + \psi_{12} \sin \vartheta \sin \varphi + \psi_{13} \cos \vartheta,$$

und analog für $\frac{\partial \psi_2}{\partial r}, \frac{\partial \psi_3}{\partial r}$.

Dies wird nun in (6) eingesetzt

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial r^2} = \sin^2 \vartheta \cos^2 \varphi \psi_{11} + \sin^2 \vartheta \sin^2 \varphi \psi_{22} + \cos^2 \vartheta \psi_{33} \\ + 2 \sin^2 \vartheta \sin \varphi \cos \varphi \psi_{12} + 2 \sin \vartheta \cos \vartheta \cos \varphi \psi_{13} + 2 \sin \vartheta \cos \vartheta \sin \varphi \psi_{23}.$$

Nun ist der Radialbeitrag

$$\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \phi}{\partial r} \right) = 2r \frac{\partial \phi}{\partial r} + r^2 \frac{\partial^2 \phi}{\partial r^2}$$

und durch eine Division durch r^2 erhält man

$$T_r = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \phi(r, \vartheta, \varphi)}{\partial r} \right) = \frac{2}{r} \frac{\partial \phi(r, \vartheta, \varphi)}{\partial r} + \frac{\partial^2 \phi(r, \vartheta, \varphi)}{\partial r^2}.$$

Wenn man $\frac{\partial \phi}{\partial r}$ und $\frac{\partial^2 \phi}{\partial r^2}$ einsetzt, erhält man explizit Terme erster und zweiter Ableitungen ψ_i bzw. ψ_{ij} mit den oben angegebenen trigonometrischen Koeffizienten.

2. Polarwinkel T_ϑ

Wir betrachten

$$\frac{1}{r^2 \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial \phi}{\partial \vartheta} \right).$$

Zunächst ist

$$\frac{\partial \phi}{\partial \vartheta} = r \cos \vartheta \cos \varphi \psi_1 + r \cos \vartheta \sin \varphi \psi_2 - r \sin \vartheta \psi_3.$$

Multipliziert mit $\sin \vartheta$ ergibt dies

$$\sin \vartheta \frac{\partial \phi}{\partial \vartheta} = r \cos \vartheta \sin \vartheta (\cos \varphi \psi_1 + \sin \varphi \psi_2) - r \sin^2 \vartheta \psi_3.$$

Wir differenzieren nun nach ϑ . Dazu benötigen wir die Ableitungen $\frac{\partial \psi_i}{\partial \vartheta}$. Mit der Kettenregel gilt

$$\frac{\partial \psi_1}{\partial \vartheta} = \psi_{11} \frac{\partial x_1}{\partial \vartheta} + \psi_{12} \frac{\partial x_2}{\partial \vartheta} + \psi_{13} \frac{\partial x_3}{\partial \vartheta} = r \cos \vartheta (\psi_{11} \cos \varphi + \psi_{12} \sin \varphi) - r \sin \vartheta \psi_{13},$$

$$\frac{\partial \psi_2}{\partial \vartheta} = r \cos \vartheta (\psi_{21} \cos \varphi + \psi_{22} \sin \varphi) - r \sin \vartheta \psi_{23},$$

$$\frac{\partial \psi_3}{\partial \vartheta} = r \cos \vartheta (\psi_{31} \cos \varphi + \psi_{32} \sin \varphi) - r \sin \vartheta \psi_{33}.$$

Nun folgt die Ableitung

$$\frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial \phi}{\partial \vartheta} \right).$$

Hierzu betrachten wir zunächst die Ableitung

$$\frac{\partial}{\partial \vartheta} (\psi_{11} \cos \varphi + \psi_{12} \sin \varphi).$$

Dies ergibt

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial \vartheta} (\psi_1 \cos \varphi + \psi_2 \sin \varphi) \\ &= r \cos \vartheta \left[(\psi_{11} \cos \varphi + \psi_{12} \sin \varphi) \cos \varphi + (\psi_{21} \cos \varphi + \psi_{22} \sin \varphi) \sin \varphi \right] \\ & \quad - r \sin \vartheta (\psi_{13} \cos \varphi + \psi_{23} \sin \varphi). \end{aligned}$$

Nach Anwenden der Produktregel, Einsetzen und Zusammenfassen (unter Nutzung ($\psi_{12} = \psi_{21}$, $\psi_{13} = \psi_{31}$, $\psi_{23} = \psi_{32}$)) ergibt sich

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) &= (\cos^2 \vartheta - \sin^2 \vartheta) (\psi_1 \cos \varphi + \psi_2 \sin \varphi) - 2 \sin \vartheta \cos \vartheta \psi_3 \\
&\quad + r \sin \vartheta \cos \vartheta \left(\cos \vartheta (\psi_{11} \cos^2 \varphi + 2\psi_{12} \cos \varphi \sin \varphi + \psi_{22} \sin^2 \varphi) \right. \\
&\quad \left. - \sin \vartheta (\psi_{13} \cos \varphi + \psi_{23} \sin \varphi) \right) \\
&\quad - r \sin^2 \vartheta \left(\cos \vartheta (\psi_{31} \cos \varphi + \psi_{32} \sin \varphi) - \sin \vartheta \psi_{33} \right).
\end{aligned}$$

Die Division durch $r^2 \sin \vartheta$ liefert schließlich

$$T_\vartheta = \frac{1}{r^2 \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial \phi(r, \vartheta, \varphi)}{\partial \vartheta} \right).$$

3. Azimutteil T_φ

Wir betrachten

$$\frac{1}{r^2 \sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 \phi}{\partial \varphi^2}.$$

Zunächst ist

$$\frac{\partial \phi}{\partial \varphi} = r \sin \vartheta (-\psi_1 \sin \varphi + \psi_2 \cos \varphi).$$

Dies wird nun abermals abgeleitet. Da nur die trigonometrischen Faktoren $\sin \varphi, \cos \varphi$ von φ abhängen, gilt

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial \varphi^2} = r \sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \varphi} (-\psi_1 \sin \varphi + \psi_2 \cos \varphi).$$

Mit der Produktregel folgt

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial \varphi^2} = r \sin \vartheta \left(-\frac{\partial \psi_1}{\partial \varphi} \sin \varphi - \psi_1 \cos \varphi + \frac{\partial \psi_2}{\partial \varphi} \cos \varphi - \psi_2 \sin \varphi \right).$$

Zur Berechnung von $\frac{\partial \psi_i}{\partial \varphi}$ verwenden wir die Kettenregel und erhalten

$$\frac{\partial \psi_1}{\partial \varphi} = r \sin \vartheta (-\psi_{11} \sin \varphi + \psi_{12} \cos \varphi),$$

$$\frac{\partial \psi_2}{\partial \varphi} = r \sin \vartheta (-\psi_{12} \sin \varphi + \psi_{22} \cos \varphi).$$

Einsetzen in die obige Formel ergibt

$$\begin{aligned}
\frac{\partial^2 \phi(r, \vartheta, \varphi)}{d\varphi^2} &= r \sin \vartheta \left(-r \sin \vartheta (-\psi_{11} \sin \varphi + \psi_{12} \cos \varphi) \sin \varphi \right. \\
&\quad \left. + r \sin \vartheta (-\psi_{12} \sin \varphi + \psi_{22} \cos \varphi) \cos \varphi - \psi_1 \cos \varphi - \psi_2 \sin \varphi \right) \\
&= r^2 \sin^2 \vartheta (\psi_{11} \sin^2 \varphi - 2\psi_{12} \sin \varphi \cos \varphi + \psi_{22} \cos^2 \varphi) \\
&\quad - r \sin \vartheta (\psi_1 \cos \varphi + \psi_2 \sin \varphi).
\end{aligned}$$

Nach Division durch $r^2 \sin^2 \vartheta$ erhält man den Azimutalbeitrag

$$\begin{aligned}
T_\varphi &= \frac{1}{r^2 \sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 \phi}{\partial \varphi^2} \\
&= \psi_{11} \sin^2 \varphi - 2\psi_{12} \sin \varphi \cos \varphi \\
&\quad + \psi_{22} \cos^2 \varphi - \frac{1}{r \sin \vartheta} (\psi_1 \cos \varphi + \psi_2 \sin \varphi).
\end{aligned}$$

4. Addition der drei Teile

Abschließend soll gezeigt werden, dass

$$T_r + T_\vartheta + T_\varphi = \Delta \psi.$$

Wir beweisen, dass $\psi_i = 0$ für $i = 1, 2, 3$ und $\psi_{ij} = 0$ für $i \neq j$.

$$\begin{aligned}
\psi_1 \left(\frac{2}{r} \sin \vartheta \cos \varphi + \frac{1}{r \sin \vartheta} (\cos^2 \vartheta - \sin^2 \vartheta) \cos \varphi - \frac{1}{r \sin \vartheta} \cos \varphi \right) \\
= \psi_1 \frac{1}{r} \left(2 \sin \vartheta \cos \varphi + \frac{\cos \varphi}{\sin \vartheta} - 2 \sin \vartheta \cos \varphi - \frac{\cos \varphi}{\sin \vartheta} \right) = 0
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\psi_2 \left(\frac{2}{r} \sin \vartheta \sin \varphi + \frac{1}{r \sin \vartheta} (\cos^2 \vartheta - \sin^2 \vartheta) \sin \varphi - \frac{1}{r \sin \vartheta} \sin \varphi \right) \\
= \psi_2 \frac{1}{r} \left(2 \sin \vartheta \sin \varphi + \frac{\sin \varphi}{\sin \vartheta} - 2 \sin \vartheta \sin \varphi - \frac{\sin \varphi}{\sin \vartheta} \right) = 0
\end{aligned}$$

$$\psi_3 \left(\frac{2}{r} \cos \vartheta - \frac{2}{r} \cos \vartheta \right) = 0$$

Im nächsten Schritt werden die 2. Ableitungen betrachtet

$$\begin{aligned}
\psi_{12} (2 \sin^2 \vartheta \sin \varphi \cos \varphi + 2 \cos^2 \vartheta \cos \varphi \sin \varphi - 2 \sin \varphi \cos \varphi) = \\
2 \psi_{12} (\sin \varphi \cos \varphi (\sin^2 \vartheta + \cos^2 \vartheta - 1)) = 0
\end{aligned}$$

$$\psi_{13}(2 \sin \vartheta \cos \vartheta \cos \varphi - \cos \vartheta \sin \vartheta \cos \varphi - \sin \vartheta \cos \vartheta \cos \varphi) = 0$$

$$\psi_{23} = 2 \sin \vartheta \cos \vartheta \sin \varphi - \cos \vartheta \sin \vartheta \sin \varphi - \sin \vartheta \cos \vartheta \sin \varphi = 0.$$

Zuletzt werden alle ψ_{ij} mit $i = j$ betrachtet

$$\begin{aligned} & \psi_{11}(\sin^2 \vartheta \cos^2 \varphi + \cos^2 \vartheta \cos^2 \varphi + \sin^2 \varphi) = \\ & \psi_{11}(\cos^2 \varphi(\sin^2 \vartheta + \cos^2 \vartheta) + \sin^2 \varphi) = \psi_{11}(\cos^2 \varphi + \sin^2 \varphi) = \psi_{11} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \sin^2 \vartheta \sin^2 \varphi + \cos^2 \vartheta \sin^2 \varphi + \cos^2 \varphi \\ & = \sin^2 \varphi(\sin^2 \vartheta + \cos^2 \vartheta) + \cos^2 \varphi = \psi_{22} \end{aligned}$$

$$\psi_{33}(\cos^2 \vartheta + \sin^2 \vartheta) = \psi_{33}.$$

Somit ist $T_R + T_\vartheta + T_\varphi = \Delta\psi = \psi_{11} + \psi_{22} + \psi_{33}$, was der Definition des Laplace-Operators für die kartesischen Koordinaten (siehe 5) entspricht. $\square$

4.2 Separation der Variablen

Somit kann die zeitunabhängige Schrödingergleichung in Kugelkoordinaten dargestellt werden.

Definition 4.2. Sei $\phi : (0, \infty) \times [0, \pi] \times [0, 2\pi) \rightarrow \mathbb{C}$ eine zweimal stetig differenzierbare Funktion. Man nennt ϕ eine Lösung der *zeitunabhängigen Schrödingergleichung in Kugelkoordinaten*, falls sie die Differentialgleichung

$$\begin{aligned} & \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \phi(r, \vartheta, \varphi)}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial \phi(r, \vartheta, \varphi)}{\partial \vartheta} \right) \\ & + \frac{1}{r^2 \sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 \phi(r, \vartheta, \varphi)}{\partial \varphi^2} + \left(E + \frac{1}{r} \right) \phi(r, \vartheta, \varphi) = 0 \end{aligned} \tag{7}$$

für alle

$$r > 0, \quad \vartheta \in [0, \pi], \quad \varphi \in [0, 2\pi)$$

erfüllt.

Im nächsten Schritt wird zur Lösung der Differentialgleichung eine Separation der Variablen mit Hilfe des Bernoulli'schen Produktansatzes vorgenommen

$$\phi(r, \vartheta, \varphi) = R(r) Y(\vartheta, \varphi).$$

Mit einem weiteren Produktansatz erhält man

$$\phi(r, \vartheta, \varphi) = R(r) \Theta(\vartheta) \Phi(\varphi).$$

Dieser wird nun auf die Gleichung (7) angewendet und anschließend die Gleichung mit $\frac{r^2}{RY}$ multipliziert. Durch eine neue Anordnung erhält man die partielle Schrödingergleichung

$$\underbrace{\frac{1}{R(r)} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR(r)}{dr} \right) + \left(E + \frac{1}{|r|} \right) r^2}_{\text{Radialanteil}} + \underbrace{\frac{1}{Y(\vartheta, \varphi) \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial Y(\vartheta, \varphi)}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{Y(\vartheta, \varphi) \sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 Y(\vartheta, \varphi)}{\partial \varphi^2}}_{\text{Winkelanteil}} = 0. \quad (8)$$

Die ersten beiden Summanden dieser Gleichung sind nur von r abhängig. Dieser Anteil wird auch als **Radialanteil** bezeichnet. Die letzten beiden Summanden hingegen hängen nur von ϑ und φ ab und werden als **Winkelanteil** bezeichnet.

Der Radialanteil und der Winkelanteil müssen jeweils konstant sein. Im nächsten Schritt werden sie mit der sogenannten *Separationskonstanten* $l(l+1)$ ersetzt — die Begründung hierfür wird später ersichtlich

$$\frac{1}{R(r)} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR(r)}{dr} \right) + \left(E + \frac{1}{|r|} \right) r^2 = \underbrace{- \left(\frac{1}{Y(\vartheta, \varphi) \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial Y(\vartheta, \varphi)}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{Y(\vartheta, \varphi) \sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 Y(\vartheta, \varphi)}{\partial \varphi^2} \right)}_{l(l+1)}.$$

Mithilfe des Produktansatzes kann nun aus der partiellen Schrödingergleichung (siehe 8) eine gewöhnliche Differentialgleichung in r -Richtung abgespalten werden. Diese Gleichung wird als **radiale Schrödingergleichung** bezeichnet

$$\frac{1}{R(r)} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR(r)}{dr} \right) + \left(E + \frac{1}{|r|} \right) r^2 - l(l+1) = 0. \quad (9)$$

Die in den Winkeln ϑ (Polarrichtung) und φ (Azimutrichtung) enthaltenen Terme bilden die sogenannte **Winkelgleichung**. Diese bleibt eine partielle Differentialgleichung, kann jedoch aufgrund der ausschließlich geometrischen Abhängigkeit von ϑ und φ direkt berechnet werden

$$\frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial Y(\vartheta, \varphi)}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 Y(\vartheta, \varphi)}{\partial \varphi^2} + l(l+1) Y(\vartheta, \varphi) = 0.$$

4.3 Normierungsbedingung der Radialgleichung und Winkelgleichung

Eine wichtige Eigenschaft der Wellenfunktion ψ ist die Normierungsbedingung, diese liefert folgende Schlussfolgerungen für die Radialgleichung sowie Winkelgleichung.

Lemma 4.3. Sei $\psi : \mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{C}$ und $\phi : (0, \infty) \times [0, \pi] \times [0, 2\pi) \rightarrow \mathbb{C}$ gegeben durch.

$$\phi(r, \theta, \varphi) = \psi(r \sin \vartheta \cos \varphi, r \sin \vartheta \sin \varphi, r \cos \vartheta)$$

Weiters sei ϕ von der Form $\phi = R(r)\Theta(\vartheta)\Phi(\varphi)$ für Funktionen $R : (0, \infty) \rightarrow \mathbb{C}$, $\Theta : [0, \pi] \rightarrow \mathbb{C}$ und $\Phi : [0, 2\pi) \rightarrow \mathbb{C}$. Dann folgt aus

$$\int_0^\infty |R(r)|^2 r^2 dr = 1, \quad \int_0^\pi |\Theta(\vartheta)|^2 \sin \vartheta d\vartheta = 1, \quad \int_0^{2\pi} |\Phi(\varphi)|^2 d\varphi = 1,$$

dass

$$\int_{\mathbb{R}^3} |\psi|^2 = 1.$$

Beweis. Zunächst müssen die Integrationsmaße dx_1, dx_2, dx_3 in Kugelkoordinaten ausgedrückt werden. Hierzu verwendet man die Jacobi-Matrix

$$J = \begin{pmatrix} \sin \vartheta \cos \varphi & r \cos \vartheta \cos \varphi & -r \sin \vartheta \sin \varphi \\ \sin \vartheta \sin \varphi & r \cos \vartheta \sin \varphi & r \sin \vartheta \cos \varphi \\ \cos \vartheta & -r \sin \vartheta & 0 \end{pmatrix}.$$

Für die Determinante gilt

$$\det J = r^2 \sin \vartheta.$$

Damit folgt für das Integral über den gesamten Raum:

$$\begin{aligned} \int_{\mathbb{R}^3} |\psi|^2 &= \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} |\phi(r, \vartheta, \varphi)|^2 r^2 \sin \vartheta d\varphi d\vartheta dr \\ &= \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} |R(r)|^2 |\Theta(\vartheta)|^2 |\Phi(\varphi)|^2 r^2 \sin \vartheta d\varphi d\vartheta dr \\ &= \left(\int_0^\infty |R(r)|^2 r^2 dr \right) \left(\int_0^\pi |\Theta(\vartheta)|^2 \sin \vartheta d\vartheta \right) \left(\int_0^{2\pi} |\Phi(\varphi)|^2 d\varphi \right) = 1. \end{aligned}$$

Somit sind die Normierungsbedingungen für die Radial-, Polar- und Azimutfunktion gezeigt. $\square$

4.4 Lösungen der Winkelgleichung

Zunächst soll die Winkelgleichung näher betrachtet werden.

Die Winkelgleichung

$$\frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial Y(\vartheta, \varphi)}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 Y(\vartheta, \varphi)}{\partial \varphi^2} + l(l+1) Y(\vartheta, \varphi) = 0.$$

wird zunächst mit $\sin^2 \vartheta$ multipliziert. Man erhält dadurch

$$\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial Y(\vartheta, \varphi)}{\partial \vartheta} \right) + \frac{\partial^2 Y(\vartheta, \varphi)}{\partial \varphi^2} + l(l+1) \sin^2 \vartheta Y(\vartheta, \varphi) = 0. \quad (10)$$

Dies ist eine partielle Differentialgleichung, die von den beiden Winkelvariablen ϑ und φ abhängt.

Zur Lösung der Winkelgleichung wird ein weiterer Produktansatz verwendet

$$Y(\vartheta, \varphi) = \Theta(\vartheta) \Phi(\varphi).$$

Setzt man diesen Ausdruck in die Gleichung (10) ein und dividiert durch $Y(\vartheta, \varphi) = \Theta(\vartheta) \Phi(\varphi)$, so ergibt sich

$$\underbrace{\frac{\sin \vartheta}{\Theta(\vartheta)} \frac{d}{d\vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{d\Theta(\vartheta)}{d\vartheta} \right) + \ell(\ell+1) \sin^2 \vartheta}_{=+m^2} + \underbrace{\frac{1}{\Phi(\varphi)} \frac{d^2 \Phi(\varphi)}{d\varphi^2}}_{=-m^2} = 0.$$

Dabei ist m die *Separationskonstante*. Die ersten beiden Terme beschreiben die Differentialgleichung der Polarfunktion $\Theta(\vartheta)$, während der letzte Term die φ -Abhängigkeit wiedergibt.

4.4.1 Lösung der Azimutrichtung φ

Für die Azimutrichtung φ erhält man harmonische Funktionen als Lösungen der Differentialgleichung

$$\frac{d^2 \Phi_m(\varphi)}{d\varphi^2} + m^2 \Phi_m(\varphi) = 0.$$

Definition 4.4. Für $m \in \mathbb{Z}$ definieren wir die Funktion $\Phi_m : [0, 2\pi) \rightarrow \mathbb{C}$

$$\Phi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}.$$

Lemma 4.5. Die Funktion Φ_m erfüllt die Gleichung

1.

$$\frac{d^2 \Phi_m(\varphi)}{d\varphi^2} + m^2 \Phi_m(\varphi) = 0, \quad (11)$$

2. ist periodisch und

3. und ist normiert, d.h.,

$$\int_0^{2\pi} |\Phi_m(\varphi)|^2 d\varphi = 1.$$

Beweis.

1.

Durch Einsetzen der Definition von $\Phi_m(\varphi)$ in die Gleichung (11) erhält man:

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} i^2 m^2 e^{im\varphi} + m^2 \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi} = -m^2 \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi} + m^2 \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi} = 0$$

2.

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im(2\pi+\varphi)} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im2\pi} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}$$

3.

$$\begin{aligned} \int_0^{2\pi} |\Phi_m(\varphi)|^2 d\varphi &= \int_0^{2\pi} \Phi_m^*(\varphi) \Phi_m(\varphi) d\varphi \\ &= \int_0^{2\pi} \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-im\varphi} \right) \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi} \right) d\varphi \\ &= \int_0^{2\pi} \frac{1}{2\pi} e^{im\varphi} e^{-im\varphi} d\varphi \\ &= \int_0^{2\pi} \frac{1}{2\pi} d\varphi \\ &= \frac{1}{2\pi} \cdot 2\pi \\ &= 1. \end{aligned}$$

□

Somit erhält man für die Azimutrichtung die normierte Lösung

$$\Phi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}. \quad (12)$$

4.4.2 Lösung der Polarrichtung ϑ

In der ϑ -Richtung erhält man eine Differentialgleichung für die Polarfunktion $\Theta(\vartheta)$

$$\frac{1}{\sin \vartheta} \frac{d}{d\vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{d\Theta(\vartheta)}{d\vartheta} \right) + \left[l(l+1) - \frac{m^2}{\sin^2 \vartheta} \right] \Theta(\vartheta) = 0. \quad (13)$$

Die Lösungen dieser Gleichung existieren nur für ganzzahlige Werte $l \geq 0$ und m mit $|m| \leq l$. Sie werden durch die zugeordneten Kugelflächenfunktionen beschrieben. Diese Funktionen erfüllen die Winkelgleichung mit dem charakteristischen Eigenwert $l(l+1)$.

Um die Polarkomponente $\Theta(\vartheta)$ der Wellenfunktion $\phi(r, \vartheta, \varphi)$ zu bestimmen, wird zunächst die Gleichung (13) explizit differenziert. Es ergibt sich

$$\frac{d^2\Theta(\vartheta)}{d\vartheta^2} + \frac{\cos\vartheta}{\sin\vartheta} \frac{d\Theta(\vartheta)}{d\vartheta} + \left[l(l+1) - \frac{m^2}{\sin^2\vartheta} \right] \Theta(\vartheta) = 0. \quad (14)$$

Zur Vereinfachung führen wir jetzt die neue Variable

$$x = \cos\vartheta$$

ein. Damit gilt

$$\frac{d}{d\vartheta} = -\sin\vartheta \frac{d}{dx}, \quad \frac{d^2}{d\vartheta^2} = -\cos\vartheta \frac{d}{dx} + \sin^2\vartheta \frac{d^2}{dx^2}.$$

Eingesetzt in die Gleichung (14) erhält man

$$\left[-\cos\vartheta \frac{d\Theta(x)}{dx} + \sin^2\vartheta \frac{d^2\Theta(x)}{dx^2} \right] + \frac{\cos\vartheta}{\sin\vartheta} \left(-\sin\vartheta \frac{d\Theta(x)}{dx} \right) + \left[\ell(\ell+1) - \frac{m^2}{\sin^2\vartheta} \right] \Theta(x) = 0.$$

Durch Vereinfachung folgt

$$\sin^2\vartheta \frac{d^2\Theta(x)}{dx^2} - 2\cos\vartheta \frac{d\Theta(x)}{dx} + \left[l(l+1) - \frac{m^2}{\sin^2\vartheta} \right] \Theta(x) = 0.$$

Mit $\sin^2\vartheta = 1 - x^2$ und $\cos\vartheta = x$ ergibt sich schließlich die Form

$$(1 - x^2) \frac{d^2\Theta(x)}{dx^2} - 2x \frac{d\Theta(x)}{dx} + \left[l(l+1) - \frac{m^2}{1 - x^2} \right] \Theta(x) = 0,$$

welche die **assoziierte Legendre-Differentialgleichung** beschreibt.

Deren Lösungen sind die Funktionen $P_l^m(x)$. Es gilt somit $\Theta(x) = A_{l,m} P_l^m(x)$. Sie beschreiben die Polarkomponente der Wellenfunktion in einem zentralen Potential. Die assoziierten Legendre-Polynome $P_\ell^m(x)$ können explizit in kompakter Form dargestellt werden durch

$$P_l^m(x) = (-1)^m (1 - x^2)^{m/2} \frac{d^m}{dx^m} P_l(x) = \frac{(-1)^m}{2^l l!} (1 - x^2)^{m/2} \frac{d^{l+m}}{dx^{l+m}} (x^2 - 1)^l.$$

Dabei bezeichnet $P_l(x)$ das gewöhnliche Legendre-Polynom. Der Vorfaktor $(-1)^m$ sorgt für eine wohldefinierte Vorzeichendefinition und wird in der Literatur teilweise weggelassen, da er das physikalische Betragsquadrat nicht beeinflusst.

Für die zugeordneten Legendre-Polynome gilt

$$\int_{-1}^1 P_l^m(x) P_k^m(x) dx = \frac{2(l+m)!}{(2l+1)(l-m)!} d_{\ell k}.$$

Aus $x = \cos \vartheta$ folgt $dx = -\sin \vartheta d\vartheta$. Somit kann man die Integration über ϑ schreiben als

$$\int_0^\pi P_l^m(\cos \vartheta) P_k^m(\cos \vartheta) \sin \vartheta d\vartheta = \frac{2(l+m)!}{(2l+1)(l-m)!} d_{lk}.$$

Da

$$\Theta_l^m(\vartheta) = A_{l,m} P_l^m(\cos \vartheta),$$

ist die Normierung

$$\int_0^\pi \Theta_l^m(\vartheta) \Theta_k^m(\vartheta) \sin \vartheta d\vartheta = A_{l,m}^2 \frac{2(l+m)!}{(2l+1)(l-m)!} d_{lk}.$$

Die Normierungsbedingung lautet somit

$$A_{l,m}^2 \frac{2(l+m)!}{(2l+1)(l-m)!} = 1,$$

woraus folgt

$$A_{l,m} = \left(\frac{(2l+1)(l-m)!}{2(l+m)!} \right)^{1/2}.$$

Damit ergibt sich für die **normierte Polarkomponente**

$$\Theta_l^m(\vartheta) = \left(\frac{(2l+1)(l-m)!}{2(l+m)!} \right)^{1/2} P_l^m(\cos \vartheta). \quad (15)$$

Nachstehende Abbildungen zeigen die ersten zugeordneten Legendre-Polynome für ausgewählte Werte von l und m (Abb. 1) sowie die zugehörigen Kugelflächenfunktionen (Abb. 2).

l	m_l	$P_l(\cos \vartheta)$	$P_l^{m_l}(\cos \vartheta)$	$\Theta_{l,m_l}(\vartheta)$
0	0	1	1	$\frac{1}{\sqrt{2}} P_0^0(\cos \vartheta)$
1	0	$\cos \vartheta$	$\cos \vartheta$	$\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} P_1^0(\cos \vartheta)$
	± 1		$\sin \vartheta$	$\frac{\sqrt{3}}{2} P_1^{\pm 1}(\cos \vartheta)$
2	0	$\frac{1}{2}(3 \cos^2 \vartheta - 1)$	$\frac{1}{2}(3 \cos^2 \vartheta - 1)$	$\frac{\sqrt{5}}{\sqrt{2}} P_2^0(\cos \vartheta)$
	± 1		$3 \cos \vartheta \sin \vartheta$	$\frac{\sqrt{5}}{2\sqrt{3}} P_2^{\pm 1}(\cos \vartheta)$
	± 2		$3 \sin^2 \vartheta$	$\frac{\sqrt{5}}{4\sqrt{3}} P_2^{\pm 2}(\cos \vartheta)$
3	0	$\frac{1}{2}(5 \cos^3 \vartheta - 3 \cos \vartheta)$	$\frac{1}{2}(5 \cos^3 \vartheta - 3 \cos \vartheta)$	$\frac{\sqrt{7}}{\sqrt{2}} P_3^0(\cos \vartheta)$
	± 1		$\frac{3}{2} \sin \vartheta (5 \cos^2 \vartheta - 1)$	$\frac{\sqrt{7}}{2\sqrt{6}} P_3^{\pm 1}(\cos \vartheta)$
	± 2		$15 \cos \vartheta \sin^2 \vartheta$	$\frac{\sqrt{7}}{4\sqrt{15}} P_3^{\pm 2}(\cos \vartheta)$
	± 3		$15 \sin^3 \vartheta$	$\frac{\sqrt{7}}{12\sqrt{10}} P_3^{\pm 3}(\cos \vartheta)$

Abbildung 1: Graphische Darstellung der zugeordneten Legendre-Polynome $P_\ell^m(x)$ für ausgewählte Werte von ℓ und m . Quelle: [7]

Die Gesamtlösung des winkelabhängigen Anteils der Wellenfunktion ergibt sich aus den Gleichungen (12) und (15).

$$Y_\ell^m(\vartheta, \varphi) = \Theta_\ell^m(\vartheta) \Phi_m(\varphi) = \left(\frac{(2\ell+1)(\ell-m)!}{4\pi(\ell+m)!} \right)^{1/2} P_\ell^m(\cos \vartheta) e^{im\varphi}.$$

ℓ	m_ℓ	$Y_{\ell, m_\ell}(\vartheta, \varphi)$
0	0	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$
1	0	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \cos \vartheta$
	± 1	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2\pi}} \sin \vartheta e^{\pm i\varphi}$
2	0	$\frac{\sqrt{5}}{4\sqrt{\pi}} (3 \cos^2 \vartheta - 1)$
	± 1	$\frac{\sqrt{15}}{2\sqrt{2\pi}} \cos \vartheta \sin \vartheta e^{\pm i\varphi}$
	± 2	$\frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{2\pi}} \sin^2 \vartheta e^{\pm 2i\varphi}$
3	0	$\frac{\sqrt{7}}{4\sqrt{\pi}} (5 \cos^3 \vartheta - 3 \cos \vartheta)$
	± 1	$\frac{\sqrt{21}}{8\sqrt{\pi}} (5 \cos^2 \vartheta - 1) e^{\pm i\varphi}$
	± 2	$\frac{\sqrt{105}}{4\sqrt{2\pi}} \cos \vartheta \sin \vartheta e^{\pm 2i\varphi}$
	± 3	$\frac{\sqrt{35}}{8\sqrt{\pi}} \sin^3 \vartheta e^{\pm 3i\varphi}$

Abbildung 2: Kugelflächenfunktionen $Y_\ell^m(\vartheta, \varphi)$ für ausgewählte Quantenzahlen ℓ und m . Quelle: [7]

Abbildung 3 zeigt die Form der Orbitale, die durch die Kugelfunktionen entstehen, abhängig von den Quantenzahlen.

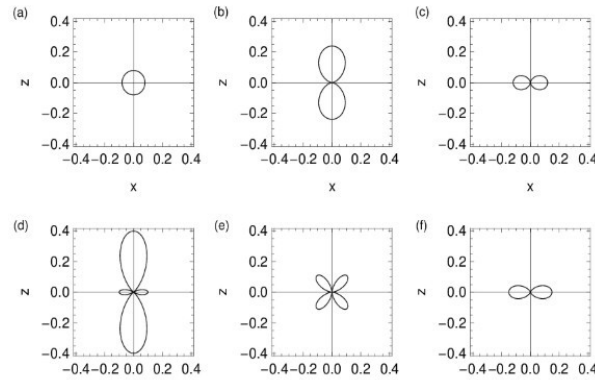


Abbildung 3: Auswirkung der Winkel auf die Form der Orbitale abhängig von den Quantenzahlen: (a) $\ell = 0, m = 0$, (b) $\ell = 1, m = 0$, (c) $\ell = 1, m = \pm 1$, (d) $\ell = 2, m = 0$, (e) $\ell = 2, m = \pm 1$, (f) $\ell = 2, m = \pm 2$. Quelle: [7]

4.5 Lösung der Radialgleichung (Laguerre-Polynome)

Die Radialgleichung beschreibt die Energie E des Atoms sowie die radiale Ausdehnung der Wellenfunktion. Für gebundene Zustände gilt $E < 0$. Die allgemeine Form der Radialgleichung lautet:

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

Wir multiplizieren mit $\frac{R(r)}{r^2}$ und erhalten

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

Zur Vereinfachung wird die Substitution $R(r) = \frac{P(r)}{r}$ verwendet. Damit ergibt sich die reduzierte Radialgleichung

$$\frac{d^2 P(r)}{dr^2} + \left(E + \frac{1}{|r|} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) P(r) = 0 \quad (16)$$

Dies wird auch die **reduzierte Radialgleichung** genannt.

Zusätzlich wird der Energieparameter

$$E = -\kappa^2, \quad \kappa > 0.$$

gesetzt. Weiterhin führen wir die Variable

$$x = 2\kappa r$$

ein.

Für die neue Variable folgt aufgrund der Kettenregel

$$\frac{d}{dr} = 2\kappa \frac{d}{dx}, \quad \frac{d^2}{dr^2} = 4\kappa^2 \frac{d^2}{dx^2}.$$

Außerdem gilt

$$\frac{1}{r} = \frac{2\kappa}{x}, \quad \frac{1}{r^2} = \frac{4\kappa^2}{x^2}.$$

Durch Einsetzen in die reduzierte Radialgleichung (16) und Division durch $4\kappa^2$ ergibt sich

$$\frac{d^2}{dx^2} P(x) + \left(-\frac{1}{4} + \frac{1}{2\kappa x} - \frac{l(l+1)}{x^2} \right) P(x) = 0.$$

Im nächsten Schritt wird der Ansatz

$$P(x) = x^{\ell+1} e^{-x/2} Q(x).$$

gewählt.

Die Ableitungen des Ansatzes lauten

$$\frac{d}{dx} P(x) = e^{-x/2} x^\ell \left[\left(\ell + 1 - \frac{x}{2} \right) Q(x) + x \frac{d}{dx} Q(x) \right],$$

und

$$\frac{d^2}{dx^2} P(x) = e^{-x/2} x^{\ell-1} \left[x^2 \frac{d^2}{dx^2} Q(x) + x(2\ell + 2 - x) \frac{d}{dx} Q(x) + \left(\ell(\ell + 1) - (\ell + 1)x + \frac{x^2}{4} \right) Q(x) \right].$$

Nach Einsetzen dieses Ansatzes und Kürzen erhält man die Differentialgleichung für $Q(x)$

$$x \frac{d^2 Q}{dx^2} + (2\ell + 2 - x) \frac{dQ}{dx} + \left(\frac{1}{2\kappa} - (\ell + 1) \right) Q(x) = 0.$$

Dies soll nun in Form einer zugeordneten Laguerre-Differentialgleichung gebracht werden.

Die zugeordneten Laguerre-Differentialgleichung lautet

$$x l_\alpha^{m''}(x) + (m + 1 - x) l_\alpha^{m'}(x) + (\alpha - m) l_\alpha^m(x) = 0$$

mit

$$m = 2\ell + 1, \quad \alpha = \frac{1}{2\kappa} + \ell.$$

Für physikalisch sinnvolle Lösungen muss $\alpha - m \in \mathbb{N}_0$ gelten. Daraus folgt die Quantisierungsbedingung

$$\frac{1}{2\kappa} = s + \ell + 1, \quad n \in \mathbb{N}_0.$$

Somit ergibt sich

$$\kappa = \frac{1}{2(s + \ell + 1)}.$$

Die Lösung der Differentialgleichung ist damit gegeben durch die zugeordneten Laguerre-Polynome

$$Q(x) = L_\alpha^m(x) = L_{s-\ell-1}^{2\ell+1}(x).$$

Durch Rücksubstitution erhält man

$$\begin{aligned} P(x) &= x^{\ell+1} e^{-x/2} Q(x) \\ &= x^{\ell+1} e^{-x/2} L_{s-\ell-1}^{2\ell+1}(x). \end{aligned}$$

Für $x = 2\kappa r$ gilt

$$P(r) = (2\kappa r)^{\ell+1} e^{-\kappa r} L_{s-\ell-1}^{2\ell+1}(2\kappa r).$$

Da $R(r) = \frac{P(r)}{r}$ gilt, erhält man

$$\begin{aligned} R(r) &= \frac{(2\kappa r)^{l+1}}{r} e^{-\kappa r} L_{s-l-1}^{2l+1}(2\kappa r) \\ &= (2\kappa)^{l+1} r^l e^{-\kappa r} L_{s-l-1}^{2l+1}(2\kappa r) \\ &= (2\kappa)(2\kappa r)^l e^{-\kappa r} L_{s-l-1}^{2l+1}(2\kappa r). \end{aligned}$$

Die normierte Radialfunktion lautet schließlich

$$R_{s,l}(r) = A (2\kappa r)^l e^{-\kappa r} L_{s-l-1}^{2l+1}(2\kappa r),$$

wobei A durch die Normierungsbedingung bestimmt wird. Der Vorfaktor 2κ ist eine Konstante, die in A enthalten ist.

Zuletzt muss noch die Konstante A bestimmt werden. Aus der Normierungsbedingung folgt

$$\begin{aligned} 1 &= \int_0^\infty R_{s,l}(r)^2 r^2 dr \\ &= A^2 \int_0^\infty (2\kappa r)^{2l} e^{-2\kappa r} \left(L_{s-l-1}^{2l+1}(2\kappa r) \right)^2 r^2 dr \\ &= A^2 \int_0^\infty (2\kappa)^{2l} r^{2l+2} e^{-2\kappa r} \left(L_{s-l-1}^{2l+1}(2\kappa r) \right)^2 dr \end{aligned}$$

Nun führen wir die Substitution

$$x = 2\kappa r, \quad r = \frac{x}{2\kappa}, \quad dr = \frac{dx}{2\kappa}$$

durch. Damit folgt

$$r^{2l+2} = \left(\frac{x}{2\kappa} \right)^{2l+2}.$$

Einsetzen ergibt

$$1 = A^2 \int_0^\infty (2\kappa)^{2l} \left(\frac{x}{2\kappa} \right)^{2l+2} e^{-x} \left(L_{s-l-1}^{2l+1}(x) \right)^2 \frac{dx}{2\kappa}.$$

Damit vereinfacht sich das Integral zu

$$1 = A^2 \frac{1}{(2\kappa)^3} \int_0^\infty x^{2l+2} e^{-x} \left(L_{s-l-1}^{2l+1}(x) \right)^2 dx.$$

Nun verwenden wir die bekannte Normierungsrelation der verallgemeinerten Laguerre-Polynome für ganze Zahlen

$$\int_0^\infty x^{m+1} e^{-x} (L_\alpha^m(x))^2 dx = \frac{(2\alpha + m + 1)(\alpha + m)!}{\alpha!}.$$

In unserem Fall ist

$$m = 2l + 1, \quad \alpha = s - l - 1.$$

Damit folgt

$$\begin{aligned} \int_0^\infty x^{2l+2} e^{-x} \left(L_{s-l-1}^{2l+1}(x) \right)^2 dx &= \frac{(2(s-l-1) + 2l + 2) (s+l)!}{(s-l-1)!} \\ &= \frac{2s(s+l)!}{(s-l-1)!}. \end{aligned}$$

Einsetzen in die Normierungsbedingung ergibt

$$1 = A^2 \frac{1}{(2\kappa)^3} \cdot \frac{2s(s+l)!}{(s-l-1)!}.$$

Auflösen nach A liefert

$$A^2 = (2\kappa)^3 \frac{(s-l-1)!}{2s(s+l)!}.$$

Somit ergibt sich für die Normierungskonstante

$$A = \sqrt{(2\kappa)^3 \frac{(s-l-1)!}{2s(s+l)!}}.$$

Damit lautet die normierte Radialfunktion schließlich

$$R_{s,l}(r) = \sqrt{(2\kappa)^3 \frac{(s-l-1)!}{2s(s+l)!}} (2\kappa r)^l e^{-\kappa r} L_{s-l-1}^{2l+1}(2\kappa r).$$

Aus der Physik wird die Hauptquantenzahl n definiert als

$$n := s + l + 1.$$

Daraus folgt aus

$$\frac{1}{2\kappa} = s + l + 1,$$

die Relation

$$\kappa = \frac{1}{2n}.$$

Setzt man dies in die Radialfunktion ein, so ergibt sich zunächst

$$R_{n,l}(r) = \sqrt{(2\kappa)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)!}} (2\kappa r)^l e^{-\kappa r} L_{n-l-1}^{2l+1}(2\kappa r).$$

Mit $2\kappa = \frac{1}{n}$ folgt

$$2\kappa r = \frac{r}{n}, \quad e^{-\kappa r} = e^{-r/(2n)}.$$

Damit erhält man die konsistente Darstellung

$$R_{n,l}(r) = \sqrt{\left(\frac{1}{n}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)!}} \left(\frac{r}{n}\right)^l e^{-r/(2n)} L_{n-l-1}^{2l+1}\left(\frac{r}{n}\right).$$

4.6 Gesamtlösung der Schrödingergleichung für das Wasserstoffatom

Zur Berechnung der Schrödingergleichung für das Wasserstoffatom gingen wir von der zeitunabhängigen Schrödingergleichung mit einer vereinfachten Form des Hamilton Operators aus

$$\hat{H}\psi(x) = \left(-\Delta + \frac{1}{|x|}\right) \psi(x) = E \psi(x), \quad \psi : \mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{C}.$$

Für das Wasserstoffatom lässt sich die Wellenfunktion durch Separation der Variablen in Kugelkoordinaten darstellen als

$$\phi_{n,l,m}(r, \vartheta, \varphi) = R_{n,l}(r) Y_l^m(\vartheta, \varphi).$$

Die Kugelflächenfunktion lautet

$$Y_l^m(\vartheta, \varphi) = (-1)^m \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} P_l^m(\cos \vartheta) e^{im\varphi}.$$

Der Radialanteil der Wellenfunktion ist gegeben durch

$$R_{n,l}(r) = \sqrt{\left(\frac{1}{n}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)!}} \left(\frac{r}{n}\right)^l e^{-r/(2n)} L_{n-l-1}^{2l+1}\left(\frac{r}{n}\right).$$

Damit ergibt sich die vollständige zeitunabhängige Schrödingergleichung für das Wasserstoffatom

$$\begin{aligned} \phi_{n,l,m}(r, \vartheta, \varphi) &= R_{n,l}(r) Y_l^m(\vartheta, \varphi) \\ &= \sqrt{\left(\frac{1}{n}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n((n+l)!)}} \left(\frac{r}{n}\right)^l e^{-\frac{r}{2n}} L_{n-l-1}^{2l+1}\left(\frac{r}{n}\right) \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} P_l^m(\cos \vartheta) e^{im\varphi}. \end{aligned}$$

5 Verallgemeinerung der Schrödingergleichung

In dem vorherigen Kapitel wurde eine Wellenfunktion ermittelt, die die Gleichung:

$$(\Delta + \frac{1}{|x|})\psi(x) = E\psi(x)$$

erfüllt.

Im nächsten Schritt soll gezeigt werden, dass dies auch für verallgemeinerte Formen gilt.

Definition 5.1. Für eine Funktion $\psi : \mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{C}$ und $\alpha, \beta > 0$ setzen wir $\psi_{\alpha,\beta}(x) := \frac{1}{\beta}\psi_{1,1}\left(\frac{x}{\sqrt{\frac{\alpha}{\beta}}}\right)$.

Lemma 5.2. Falls $\psi_{1,1}$ die Gleichung $\Delta\psi_{1,1}(x) + \frac{1}{|x|}\psi_{1,1}(x) = E\psi_{1,1}(x) \forall x \in \mathbb{R}$ erfüllt, dann erfüllt $\psi_{\alpha,\beta}(x) = \frac{1}{\beta}\psi_{1,1}\left(\frac{x}{\sqrt{\frac{\alpha}{\beta}}}\right)$ die Gleichung $\alpha\Delta\psi_{\alpha,\beta}(y) + \frac{\beta}{|y|}\psi_{\alpha,\beta}(y) = E'\psi_{\alpha,\beta}(y)$ mit $E' = \beta E$ für alle $y \in \mathbb{R}$.

Beweis.

$$\begin{aligned} \text{Sei } \psi_{\alpha,\beta}(x) &= \frac{1}{\beta}\psi_{1,1}\left(\frac{x}{\sqrt{\frac{\alpha}{\beta}}}\right) \\ \Delta\psi_{\alpha,\beta}(x) &= \sum_{j=1}^3 \frac{\partial^2}{\partial x_j^2} \psi_{\alpha,\beta}(x) \\ &= \frac{1}{\beta} \sum_{j=1}^3 \frac{\partial^2}{\partial x_j^2} \psi_{1,1}\left(\frac{x}{\sqrt{\frac{\alpha}{\beta}}}\right) \\ &= \frac{1}{\alpha} \sum_{j=1}^3 \psi_{1,1}''\left(\frac{x}{\sqrt{\frac{\alpha}{\beta}}}\right) \\ &= \frac{1}{\alpha} \Delta\psi_{1,1}\left(\frac{x}{\sqrt{\frac{\alpha}{\beta}}}\right) \end{aligned}$$

Eingesetzt in die ursprüngliche Gleichung erhält man

$$\begin{aligned} 0 &= \alpha\Delta\psi_{\alpha,\beta}(x) + \frac{\beta}{|x|}\psi_{\alpha,\beta}(x) - E'\psi_{\alpha,\beta}(x) \\ &= \alpha\frac{1}{\alpha}\Delta\psi_{1,1}\left(\frac{x}{\sqrt{\frac{\alpha}{\beta}}}\right) + \frac{\beta}{|x|}\frac{1}{\beta}\psi_{1,1}\left(\frac{x}{\sqrt{\frac{\alpha}{\beta}}}\right) - \frac{1}{\beta}E'\psi_{1,1}\left(\frac{x}{\sqrt{\frac{\alpha}{\beta}}}\right) \\ &= \Delta\psi_{1,1}\left(\frac{x}{\sqrt{\frac{\alpha}{\beta}}}\right) + \frac{1}{|x|}\psi_{1,1}\left(\frac{x}{\sqrt{\frac{\alpha}{\beta}}}\right) - E\psi_{1,1}\left(\frac{x}{\sqrt{\frac{\alpha}{\beta}}}\right). \end{aligned}$$

□

Somit kann die zeitunabhängige Schrödingergleichung auch in ihrer allgemeinen Form

$$\begin{aligned}\hat{H}\psi(x) &= E\psi(x) \\ \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(x)\right)\psi(x) &= E\psi(x)\end{aligned}$$

geschrieben werden.

Der Energieparameter κ wird in der Physik definiert als

$$\kappa := \frac{\sqrt{2m(-2E_n)}}{\hbar} = \frac{me^2}{4\pi\epsilon_0\hbar^2 2n} = \frac{1}{a_0 2n} \text{ mit dem Bohrschen Radius } a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2}.$$

Die verallgemeinerte Form der Radialgleichung lautet

$$R_{n,l}(r) = \sqrt{\left(\frac{1}{na_0}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n((n+l))!}} \left(\frac{r}{na_0}\right)^l e^{-\frac{r}{2na_0}} L_{n-l-1}^{2l+1}\left(\frac{r}{na_0}\right).$$

Abbildung 4 gibt die ersten Lösungen der Radialgleichung an.

n	l	$R_{n,l}(r)$
1	0	$R_{1,0}(r) = 2 \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} e^{-r/a_0}$
2	0	$R_{2,0}(r) = \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-r/2a_0}$
	1	$R_{2,1}(r) = \frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0}$
3	0	$R_{3,0}(r) = \frac{2}{81\sqrt{3}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \left(27 - \frac{18r}{a_0} + \frac{2r^2}{a_0^2}\right) e^{-r/3a_0}$
	1	$R_{3,1}(r) = \frac{2\sqrt{2}}{81\sqrt{3}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \frac{r}{a_0} \left(6 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-r/3a_0}$
	2	$R_{3,2}(r) = \frac{2\sqrt{2}}{81\sqrt{15}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \left(\frac{r}{a_0}\right)^2 e^{-r/3a_0}$

Abbildung 4: Darstellung der radialen Funktionen für $n = 1, 2, 3$. Quelle: [7]

Die verallgemeinerte Form der Schrödingergleichung lautet nun

$$\begin{aligned}\phi_{n,l,m}(r, \vartheta, \varphi) &= R_{n,l}(r) Y_l^m(\vartheta, \varphi) \\ &= \sqrt{\left(\frac{1}{na_0}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n((n+l))!}} \left(\frac{r}{na_0}\right)^l e^{-\frac{r}{2na_0}} L_{n-l-1}^{2l+1}\left(\frac{r}{na_0}\right) \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} P_l^m(\cos \vartheta) e^{im\varphi}.\end{aligned}$$

6 Berechnung des Energieeigenwertes

Interessant ist ebenfalls der Grundzustand des Energieeigenwerts für das Wasserstoffatom, da dadurch Ableitungen zu den Elektronenbahnen gestellt werden können. Dieses Kapitel ist auf Grundlage von [10].

Hierzu betrachten wir zunächst die zeitunabhängige Schrödingergleichung

$$\hat{H}\psi(x) = E\psi(x), \quad \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{x},$$

wobei μ die reduzierte Masse ($\mu \approx m_e$ für das Wasserstoffatom) und e die Elementarladung ist.

In unserem Fall wird davon ausgegangen, dass sich die Atome in gebundenen Zuständen befinden, sodass $E < 0$ gilt. Die Radialgleichung (9) mit $V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$ lautet

$$-\left(\frac{\hbar^2}{2m_e}\left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{d}{dr}\right) + \frac{\hbar^2\ell(\ell+1)}{2m_er^2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}\right)R(r) = ER(r)$$

Dabei ist $l \geq 0 \in \mathbb{N}$.

Wir können uns die Radialgleichung für den Grundzustand $n = 1$ und darauffolgend $l = 0$ bereits mit unserer Gleichung des Radialanteils berechnen (siehe 4). Dies kann nun nach E umgeformt werden, indem durch $R(r)$ gekürzt wird

$$E = -\frac{\hbar^2}{2m_e R(r)} \left(\frac{d^2 R(r)}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR(r)}{dr} \right) - \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_e r^2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}.$$

Im nächsten Schritt wird $R(r)$ für $n = 1$ eingesetzt.

$$R(r) = 2a_0^{-3/2} e^{-r/a_0}$$

Hierzu werden zunächst die Ableitungen berechnet.

- **Erste Ableitung:**

$$\frac{dR(r)}{dr} = 2a_0^{-3/2} \left(-\frac{1}{a_0} \right) e^{-r/a_0} = -\frac{2}{a_0^{5/2}} e^{-r/a_0}.$$

- **Zweite Ableitung:**

$$\frac{d^2 R(r)}{dr^2} = 2a_0^{-3/2} \left(\frac{1}{a_0^2} \right) e^{-r/a_0} = \frac{2}{a_0^{7/2}} e^{-r/a_0}.$$

Die Kombination beider Ableitungen lautet

$$\frac{d^2 R(r)}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR(r)}{dr} = \frac{2e^{-r/a_0}}{a_0^{7/2}} - \frac{4e^{-r/a_0}}{ra_0^{5/2}} = 2a_0^{-7/2} e^{-r/a_0} \left(1 - \frac{2a_0}{r} \right).$$

Die Energiegleichung für $l = 0$ lautet

$$E = -\frac{\hbar^2}{2m_e R(r)} \left(\frac{d^2 R(r)}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR(r)}{dr} \right) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}.$$

Durch das Einsetzen von $R(r) = 2a_0^{-3/2} e^{-r/a_0}$ erhält man

$$E = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \left[\frac{1}{R(r)} \cdot 2a_0^{-7/2} e^{-r/a_0} \left(1 - \frac{2a_0}{r} \right) \right] + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}.$$

Da $R(r) \propto e^{-r/a_0}$ kürzt sich der Exponentialterm heraus

$$E = -\frac{\hbar^2}{m_e a_0^2} \left(1 - \frac{2a_0}{r} \right) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}.$$

Im letzten Schritt betrachten wir den Bohrradius

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2}.$$

Da E konstant sein muss, ergibt sich für den Mittelwert über r , dass $r = a_0$. Somit folgt

$$E = -\frac{\hbar^2}{2m_e a_0^2} = -\frac{m_e e^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2},$$

wobei

- $m_e = 9.11 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$ die Masse eines Elektrons,
- $\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12} \frac{\text{As}}{\text{Vm}}$ die elektrische Feldkonstante,
- $\hbar = 1.05 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$ das plancksche Wirkungsquantum,
- $e = 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ die Elementarladung

ist.

Zunächst werden die Einheiten der Formel betrachtet

$$E = \frac{\text{kg C}^4}{\left(\frac{\text{C}^2}{\text{Nm}^2} \right)^2 (\text{Js})^2} = \frac{\text{kg C}^4}{\frac{\text{C}^4}{\text{N}^2 \text{m}^4} \text{J}^2 \text{s}^2}.$$

Gekürzt erhält man

$$E = \frac{\text{kg}}{\frac{1}{\text{N}^2 \text{m}^4} \text{J}^2 \text{s}^2} = \frac{\text{kg N}^2 \text{m}^4}{\text{J}^2 \text{s}^2}.$$

Es gilt $1 \text{ J} = 1 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2}$ und $1 \text{ N} = 1 \text{ kg m s}^{-2}$.

Daraus folgt

$$E = \frac{\text{kg} (\text{kg m s}^{-2})^2 \text{m}^4}{(\text{kg m}^2 \text{s}^{-2})^2 \text{s}^2} = \frac{\text{kg}^3 \text{m}^6 \text{s}^{-4}}{\text{kg}^2 \text{m}^4 \text{s}^{-2}} = \text{kg m}^2 \text{s}^{-2} = \text{J}.$$

Wir setzen in die Gleichung ein und erhalten

$$E = -\frac{(9.11 \cdot 10^{-31} \text{ kg})(1.602 \cdot 10^{-19} \text{ C})^4}{2(4\pi \cdot 8.85 \cdot 10^{-12} \frac{\text{As}}{\text{Vm}})^2 (1.05 \cdot 10^{-34} \text{ Js})^2} = -\frac{6.00 \cdot 10^{-106}}{2.72 \cdot 10^{-88}} = -2.20 \cdot 10^{-18} \text{ J}.$$

Zur Umrechnung in Elektronenvolt verwenden wir

$$1 \text{ eV} = 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ J}.$$

Es folgt

$$E = \frac{-2.20 \cdot 10^{-18}}{1.602 \cdot 10^{-19}} \approx -13.6 \text{ eV}.$$

Somit ergibt sich für den Grundzustand der Energie -13.6 eV .

7 Bedeutung der Schrödingergleichung für die Chemie

In den vorherigen Kapiteln wurde die Schrödingergleichung für das Wasserstoffatom mathematisch hergeleitet und der Energieeigenwert des Elektrons im Grundzustand

$$E = -13,6 \text{ eV}$$

berechnet. Im folgenden Kapitel werden diese Ergebnisse in einen chemischen Zusammenhang eingeordnet, dabei wird sich auf [10] und [2] bezogen.

Das Wasserstoffatom dient als grundlegendes Modell zur quantenmechanischen Beschreibung elektronischer Systeme. Die Lösung der Schrödingergleichung für dieses Ein-Elektronen-System liefert die theoretische Grundlage für die Atomorbitale. Diese spielen in der Chemie eine zentrale Rolle für das Verständnis von Elektronenverteilungen, Bindungsverhältnissen sowie spektroskopischen Eigenschaften von Atomen und Molekülen.

Aus der Lösung der Schrödingergleichung gehen die Quantenzahlen n, l und m hervor. Diese bestimmen die charakteristischen Eigenschaften der Orbitale, wie etwa ihre Gestalt, räumliche Orientierung und Energie. Das Orbitalmodell stellt eine Weiterentwicklung des in der Schule häufig verwendeten Bohrschen Atommodells dar und erweitert dieses um eine auf Wahrscheinlichkeit beruhende Beschreibung der Elektronenverteilung.

Hauptquantenzahl n

Die **Hauptquantenzahl** n tritt im Radialanteil der Wellenfunktion auf und beschreibt die energetische Schale, in der sich ein Elektron befindet. In der Wellenmechanik entspricht eine Schale einem Raumbereich, in dem sich das Elektron mit hoher Aufenthaltswahrscheinlichkeit befindet. Mit zunehmender Hauptquantenzahl wächst die mittlere Entfernung des Elektrons vom Kern, und seine Energie nimmt zu, wird daher weniger negativ.

Zur Veranschaulichung werden häufig die aus dem Bohrschen Atommodell bekannten Schalenbezeichnungen verwendet (siehe Tabelle 1).

Hauptquantenzahl n	Schalenbezeichnung
1	K
2	L
3	M
4	N
5	O
6	P
7	Q

Tabelle 1: Zuordnung der Hauptquantenzahlen n zu den Schalenbezeichnungen

Die Energie eines Elektrons im Wasserstoffatom ist gegeben durch

$$E_n = -\frac{13,6 \text{ eV}}{n^2}.$$

Mit steigender Hauptquantenzahl nimmt die elektrostatische Anziehung zwischen Kern und Elektron ab. Aus chemischer Sicht erklärt dies, warum Valenzelektronen in äußeren Schalen leichter an chemischen Bindungen teilnehmen oder abgegeben werden können, da ihre Bindung an den Atomkern energetisch weniger stabil ist.

Nebenquantenzahl l

Besitzt ein Atom mehr als ein Elektron, treten Wechselwirkungen zwischen den Elektronen auf, wodurch die Energieniveaus innerhalb einer Schale weiter aufgespalten werden. Die **Nebenquantenzahl** l beschreibt den Bahndrehimpuls eines Elektrons und bestimmt damit die räumliche Gestalt des Orbitals. Sie kann die Werte

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

annehmen.

Tabelle 2) zeigt, wie die Unterschalen entsprechend ihrer Nebenquantenzahl bezeichnet werden.

Nebenquantenzahl l	Bezeichnung	Historischer Name
0	s	scharf
1	p	prinzipiell
2	d	diffus
3	f	fundamental

Tabelle 2: Zuordnung der Nebenquantenzahl l zu Orbitaltypen und historischen Namen

Die unterschiedlichen Orbitalformen sind für die Chemie von zentraler Bedeutung, da sie die Richtungsabhängigkeit der Elektronendichte bestimmen und somit Bindungswinkel, Hybridisierungstypen und Molekülgeometrien beeinflussen. Die Nebenquantenzahl tritt im winkelabhängigen Teil der Schrödingergleichung auf.

Magnetquantenzahl m

Aus dem winkelabhängigen Anteil der Wellenfunktion ergibt sich außerdem die **magnetische Quantenzahl** m . Sie legt die räumliche Orientierung eines Orbitals fest. Für jeden Wert der Nebenquantenzahl l existieren $2l + 1$ mögliche Orientierungen.

In der Chemie beschreibt diese beispielsweise die Ausrichtung der drei p -Orbitale entlang der Raumachsen. Diese unterschiedlichen Orientierungen ermöglichen die Ausbildung verschiedener Bindungstypen, insbesondere von σ -Bindungen und π -Bindungen.

Elektronenkonfiguration des Wasserstoffatoms

Das Wasserstoffatom besteht aus einem Proton und einem Elektron. Im Grundzustand befindet sich das Elektron im $1s$ -Orbital, das durch folgende Quantenzahlen charakterisiert ist:

- Hauptquantenzahl: $n = 1$
- Nebenquantenzahl: $l = 0$
- Magnetische Quantenzahl: $m = 0$

Da das Wasserstoffatom nur ein Elektron besitzt, ist dieser Zustand eindeutig bestimmt. Höhere Energiezustände können durch Anregung, beispielsweise durch die Absorption eines Photons, erreicht werden.

Abbildung 5 zeigt die Anordnung und Form der Orbitale abhängig von den Quantenzahlen n, l und m

	$s (l=0)$	$p (l=1)$			$d (l=2)$					$f (l=3)$						
	$m=0$	$m=0$	$m=\pm 1$		$m=0$	$m=\pm 1$		$m=\pm 2$		$m=0$	$m=\pm 1$		$m=\pm 2$		$m=\pm 3$	
	s	p_z	p_x	p_y	d_{z^2}	d_{xz}	d_{yz}	d_{xy}	$d_{x^2-y^2}$	f_{z^3}	f_{xz^2}	f_{yz^2}	f_{xyz}	$f_{z(x^2-y^2)}$	$f_{x(x^2-3y^2)}$	$f_{y(3x^2-y^2)}$
$n=1$																
$n=2$																
$n=3$																
$n=4$																
$n=5$										...	...	...	...	...	...	...
$n=6$					...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
$n=7$		...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...

Abbildung 5: Anordnung und Form der Orbitale abhängig von den Quantenzahlen n, l und m [8].

8 Zusammenfassung und Grenzen des Modells

Die Schrödingergleichung ist ein grundlegendes Element der Quantenmechanik und ermöglicht es, den Aufbau eines Atoms quantenmechanisch zu beschreiben. Besonders das Wasserstoffatom eignet sich aufgrund seiner einfachen Struktur für eine mathematische Behandlung, da durch geeignete Vereinfachungen, wie die Betrachtung eines Systems mit nur einem Elektron, die zeitunabhängige Schrödingergleichung exakt gelöst werden kann. Hierfür werden jedoch mathematische Grundkenntnisse über Legendre-Polynome, Kugelflächenfunktionen sowie Laguerre-Polynome benötigt, um die Gleichung in Kugelkoordinaten zu lösen und die Wellenfunktion des Elektrons vollständig zu bestimmen [10, 12].

Durch die Lösung der Schrödingergleichung für das Wasserstoffatom können diskrete Energieeigenwerte berechnet werden, welche Aufschluss über das Verhalten von Elektronen auf bestimmten Energieniveaus geben. Diese Energien stehen in direktem Zusammenhang mit den experimentell beobachteten Spektrallinien des Wasserstoffatoms. Somit kann mithilfe der Schrödingergleichung ein klarer Zusammenhang zwischen theoretisch berechenbaren Größen und experimentellen Beobachtungen hergestellt werden, der mit klassischen Atommodellen, wie etwa dem Bohrschen Atommodell, nicht erklärbar war [10, 12, 7].

Darüber hinaus ermöglicht die Lösung der Schrödingergleichung die systematische Einführung der Quantenzahlen. Diese beschreiben die Energie, die räumliche Form sowie die Orientierung der Elektronenorbitale. Im Gegensatz zum früheren Bohrschen Atommodell befinden sich die Elektronen nicht auf festen Elektronenbahnen, sondern in sogenannten Orbitalen, die eine Wahrscheinlichkeitsverteilung für den Aufenthaltsort eines Elektrons darstellen. Die moderne quantenmechanische Beschreibung des Elektronenverhaltens mithilfe der Schrödingergleichung führt zu einem besseren und physikalisch genaueren Verständnis der atomaren Struktur [10, 12, 7].

Es ist jedoch anzumerken, dass die Schrödingergleichung trotz ihrer großen Bedeutung auch Grenzen aufweist. Bei Atomen mit mehreren Elektronen können die Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Elektronen nicht mehr exakt berücksichtigt werden, weshalb Näherungsverfahren erforderlich sind. Zudem werden kleinere Effekte in der Schrödingergleichung nicht vollständig erfasst.

Dennoch bildet die Schrödingergleichung eine zentrale Grundlage der Quantenmechanik und liefert entscheidende Erkenntnisse für das Verständnis der Struktur von Atomen sowie der modernen Physik und Chemie, welche auf mathematischen Grundlagen beruhen.

Literatur

- [1] George B. Arfken und Hans J. Weber. *Mathematical Methods for Physicists*. 6th. Boston: Elsevier, 2005.
- [2] Michael Binnewies u. a. *Allgemeine und Anorganische Chemie*. 3. Aufl. Berlin und Heidelberg: Springer Spektrum, 2016.
- [3] Demtröder. *Experimentalphysik 3*. Springer Spektrum, 2016.
- [4] Hohenester und Irgang. *Einführung in die Quantenmechanik*. Springer Spektrum, 2023.
- [5] Kerner. *Mathematik für Physiker*. Springer Spektrum, 2013.
- [6] Nolting. *Grundkurs Theoretische Physik 5/1*. Springer Spektrum, 2013.
- [7] Quantum Device Laboratory, ETH Zürich. *Physik IV – Kapitel 11*. Zugriff am 9. Mai 2026. ETH Zürich, Quantum Device Lab. 2025. URL: <https://qudev.phys.ethz.ch/sites/default/files/science/BuchPhysikIV/PhysikIVch11.html>.
- [8] *Quantum Mechanical Model of the Atom*. Physikbuch Schule. n.d. URL: <https://physikbuch.schule/quantum-mechanical-model-of-the-atom.html> (besucht am 09.05.2026).
- [9] Schweizer. *Spezielle Funktionen der Physik mit MATLAB*. Springer Spektrum, 2023.
- [10] Seiffert und Schärftl. *Physikalische Chemie Kapiere*. Walter de Gruyter, 2024.
- [11] Eric W. Weisstein. *Associated Legendre Polynomial*. <https://mathworld.wolfram.com/AssociatedLegendrePolynomial.html>. Accessed: 2026-02-03.
- [12] Werner. *Hamiltonsche Mechanik und Quantenmechanik*. Springer Verlag, 2023.

Abbildungsverzeichnis

1	Graphische Darstellung der zugeordneten Legendre-Polynome $P_\ell^m(x)$ für ausgewählte Werte von ℓ und m . Quelle: [7]	23
2	Kugelflächenfunktionen $Y_\ell^m(\vartheta, \varphi)$ für ausgewählte Quantenzahlen ℓ und m . Quelle: [7]	24
3	Auswirkung der Winkel auf die Form der Orbitale abhängig von den Quantenzahlen: (a) $\ell = 0, m = 0$, (b) $\ell = 1, m = 0$, (c) $\ell = 1, m = \pm 1$, (d) $\ell = 2, m = 0$, (e) $\ell = 2, m = \pm 1$, (f) $\ell = 2, m = \pm 2$. Quelle: [7]	24
4	Darstellung der radialen Funktionen für $n = 1, 2, 3$. Quelle: [7]	31
5	Anordnung und Form der Orbitale abhängig von den Quantenzahlen n, l und m [8].	37

Erklärung

Ich erkläre, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst habe und nur die ausgewiesenen Hilfsmittel verwendet habe. Zur sprachlichen Präzisierung, Strukturierung und Ausformulierung einzelner wissenschaftlicher Darstellungen wurde ChatGPT als unterstützendes Werkzeug eingesetzt. Alle Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten und nicht veröffentlichten Publikationen entnommen sind, sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde in gleicher oder ähnlicher Form weder im In- noch im Ausland (einer Beurteilerin/einem Beurteiler zur Begutachtung) in irgendeiner Form als Prüfungsarbeit vorgelegt.