T E I L III

Quantenmechanik

Weiterführende Berechnungen mit der Schrödinger - Gleichung

Herleitung der radialen Wellenfunktion des Wasserstoffatoms

$$(47)\ldots \boxed{\left[\frac{\partial^2 R(x)}{\partial x^2} + \frac{2}{x} \cdot \frac{\partial R(x)}{\partial x}\right] + \left(-\frac{Z^2}{n^2} + \frac{2Z}{x} - \frac{l \cdot (l+1)}{x^2}\right) \cdot R(x) = 0} \text{ mit } x = \frac{r}{a_0}$$

In diesem Ausdruck ist nur noch die Radialwellenfunktion $R(x)$ selbst die zu suchende Unbekannte. Alle anderen Ausdrücke konnten geklärt werden. Damit bewegen wir uns ab hier im Gebiete der reinen Mathematik und die nächste Aufgabe lautet: Wie ist diese Differentialgleichung zu lösen?

Inhaltsverzeichnis

Vorwort

Bei der hier vorgelegten Arbeit handelt es sich im Hinblick auf den Erkenntnisstand von Wissenschaft und Fortschritt zweifellos um eher „niedrige“ Arbeiten. Dennoch sei ein Vorwort gestattet und die Arbeit DEM gewidmet, der in ng. Botschaft zu uns spricht.

Auszug aus der Botschaft Jesu vom 14.08.2007 in **Dozulé**:

...„Es ist die Dekadenz, in die der Mensch durch seinen Ungehorsam gegenüber Gott gefallen ist und an die katastrophalen Konsequenzen dieses Ungehorsams. Gott zu folgen ist unerlässlich, weil es eine Wahrheit des Lebens ist.

Wir gehören Gott, weil er unsere Freiheit so wie auch unser Leben, ist. Wir können nur in seiner Freiheit leben. Jede Freiheit hat gegenüber dem Staat, der Familie und dem Land ihre Rechte. Jede Freiheit hat aber auch eine Verpflichtung: die Freiheit des Andern zu achten. Und all diese Prinzipien sind in einem einzigen Gesetz zusammengefasst: Im ersten Gebot Gottes:

„Du sollst deinen alleinigen und einzigen Gott lieben aus deinem ganzen Herzen, aus deiner ganzen Seele und mit allen deinen Kräften und deinen Nächsten wie dich selbst. Dies ist das Gesetz der Liebe.“...

Angaben zum Verfasser

Dipl. Ing. Martin Bock
Düppenweilerstraße 62
66763 Dillingen / Diefflen

Email: martin-bock@t-online.de

Homepage: http://www.physik-theologie.de

Diefflen, 20.01.2008

Dipl. Ing. Martin Bock

Verlagsrechte

Einleitung

Diese Unterlage richtet sich an Schüler des Gymnasiums, die Interesse an naturwissenschaftlichen Fächern haben und später vielleicht Mathematik und Physik studieren wollen.

Mathematik ist die eigentliche Sprache der Physik. In dieser Sprache werden die Gesetzmäßigkeiten und Theorien formuliert.

In diesem Teil III wird im Nachgang zu den Kugelflächenfunktionen die radiale Wellengleichung für wasserstoffähnliche Atome, das sind alle Atome mit einem Elektron in dem Orbital wie H, He^{+}, Li^{++}, hergeleitet. Die Herleitung erfolgt durch Erledigung der sich auf diesem Wege stellenden einzelnen Aufgaben. Sukzessive wird Baustein um Baustein erarbeitet. Dabei wird auf Nachvollziehbarkeit größten Wert gelegt. Deshalb werden die Herleitungen ausführlich angegeben. Zudem kommt nur mathematisches Rüstzeug zur Anwendung, das dem gymnasialen Schulniveau entspricht.

Insoweit ist zu hoffen, dass möglichst viele junge Menschen vor den naturwissenschaftlichen Fächern wie Physik und Mathematik und auch vor der Anwendung der Quantenmechanik nicht zurückschrecken, sondern mit Freude dem Studium eines solchen Faches entgegen sehen.

Wir beginnen unsere Überlegungen mit der in Teil II auf Seite 66, Gl.(115) aufgeführten Schrödinger-Gleichung für die Bewegung eines Teilchens auf einer Kugeloberfläche mit konstantem Radius und der potenziellen Energie $V_{pot} = 0$.

Literatur:

Der in diesem Teil II beschrittene Weg zum Einstieg in die QM wurde aus dem Lehrbuch „Physikalische Chemie“, 2.Auflage 1996, von Peter W. Atkins, ISBN 3-527-29275-6, VCH- Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, übernommen.

Zudem wurde das Physiklehrbuch „Experimentalphysik 3“, 3.Auflage 2005 von Professor Wolfgang Demtröder, ISBN 3-540-21473, Springerverlag verwendet.

1. Wellengleichung für ein Teilchen mit Rotation auf konstantem Radius

In Teil 2, Seite 66, Gl.(115) ergab sich für die Rotation eines Teilchens der Masse m in drei Dimensionen $r = (x, y, z)$ auf einer Kugeloberfläche mit $r = const$ und dem Potenzial $V = 0$ für die Schrödinger-Gleichung in Kugel-Koordinaten der Ausdruck $-\frac{\mathbf{h}^2}{2m} \cdot \frac{1}{r^2} \cdot \Lambda^2 \Psi = E \cdot \Psi$. Hierbei bedeuten E die Gesamtenergie, die bei $V = 0$ die kinetische Energie darstellt, eben die Rotationsenergie. Wir haben aus diesem Ausdruck mit Gl.(113), Teil II, Seite 65 die Winkelkoordinaten J und j separiert, wobei mit dem Produktansatz $\Psi(J, j) = \Phi(j) \cdot \Theta(J)$ diese Separation gelang. Als Lösung ergab sich $\Phi(j) = \left(\frac{1}{2p}\right)^{1/2} \cdot e^{-imj}$ mit m als sogen. magnetischer Quantenzahl, und es ergaben sich die Kugelflächen - Funktionen gemäß $\Theta(J)$.

Für die nun anstehenden weiterführenden quantenmechanischen Berechnungen wollen wir als Ausgangsgleichung vg. Gl.(115) aus Teil II verwenden, wobei wir diesen Ausdruck um $V = V(r) \neq 0$ ergänzen, denn es soll in den nun anstehenden weiterführenden quantenmechanischen Berechnungen V ein kugelsymmetrisches Potenzial sein, in dem sich das Teilchen bewegen kann. Es ergibt sich daher

$$(1)...\boxed{-\frac{\mathbf{h}^2}{2m} \cdot \frac{1}{r^2} \cdot \Lambda^2 \Psi + V \cdot \Psi = E \cdot \Psi}$$

Dieser Ausdruck ist identisch mit vg. Gl.(115) aus Teil II, wenn als potenzielle Energie V=0 gesetzt wird, was wir ja dort auch taten.

Damit haben wir –ohne lange zu rechnen- unsere Ausgleichgangsgleichung bereits gefunden. Sie hat eine ganz analoge Form zu Gl.(34), Teil I, Seite 36. Dort ergab sich für <u>ein</u> Teilchen, das sich in einem konstanten Potenzial V auf der x-Koordinate bewegt der Ausdruck: $-\frac{\mathbf{h}^2}{2m} \cdot \frac{d^2}{dx^2} y + V \cdot y = E_{ges} \cdot y$.

Damit starten wir also unsere Überlegungen von bekanntem Gebiet aus.

Allerdings ergab sich der Operator Λ^2 in Gl.(1) zwar für ein Teilchen der Masse m, das eine Bewegung in drei Dimensionen ausführt -nämlich die Rotation auf einer Kugeloberfläche, also eine Rotation um einen Mittelpunkt-, jedoch erfolgte diese Rotation auf konstantem Radius r, so dass wegen $r = const$ alle Differentiationen nach r verschwanden (siehe Teil II, Seite 61).

Wir können aber nur dann die quantenmechanischen Berechnungen verallgemeinern bzw. weiterführen, wenn wir r nicht mehr als Konstante, sondern als Variable behandeln. Daher muss der Operator Λ^2 noch um einen zusätzlichen Term ergänzt werden. Damit ergibt sich schon unsere <u>nächste Aufgabe</u>, nämlich bestimmen eines Operators, der eine Radiusvariation ermöglicht.

2. Kugelkoordinaten-Operator eines Teilchens mit Rotation auf variablem Radius

Hierzu greifen wir zurück auf die in Teil II, Seite 61 in Gl.(107) und Gl.(108) angegebenen Operatoren, aus denen wir später Λ^2 herleiteten. Es ist

(2)... $\boxed{\vec{\nabla}\Psi = \left|\frac{\partial \vec{r}}{\partial r}\right| \cdot 1 \cdot \vec{e}_r + \left|\frac{\partial \vec{r}}{\partial J}\right| \cdot \frac{1}{r} \cdot \vec{e}_J + \left|\frac{\partial \vec{r}}{\partial j}\right| \cdot \frac{1}{r \cdot \sin J} \cdot \vec{e}_j}$.

Da in Kugelkoordinaten der Vektor $\vec{r}$ ausschließlich in *r*-Richtung zeigt, gilt

(3)... $\boxed{\vec{r} = |r| \cdot \vec{e}_r + 0 \cdot \vec{e}_J + 0 \cdot \vec{e}_j}$

Da r nunmehr als Variable behandelt wird, ist zu berücksichtigen, dass sich der Nabla-Operator $\vec{\nabla}$ der Wellenfunktion Ψ der Gl.(2) nicht mehr nur auf $\frac{\partial}{\partial r}(\Psi)$ sondern auch auf das im Ausdruck für den Basisvektor der Gl.(3) implizit enthaltene $\vec{r}$ bezieht. Es ist also

(4)... $\boxed{\nabla_r \Psi = \frac{\partial}{\partial r}\left(1 \cdot \vec{e}_r \cdot \Psi\right)}$

Der Index r des Nabla-Operators soll hier anzeigen, dass der Operator sich auf die Radiusvariation bezieht. Da wir den Laplace-Operator ∇^2 der Wellenfunktion Ψ suchen, benötigen wir die zweite Ableitung. Diese ist

$$\nabla_r{}^2\Psi = \frac{\partial^2}{\partial r^2}\left(\vec{e}_r \cdot \Psi\right) = \frac{\partial^2}{\partial r^2}\left(\frac{\vec{r}}{|r|} \cdot \Psi\right) \text{ bzw.}$$

(5)... $\boxed{\nabla_r{}^2\Psi = \frac{1}{|r|} \cdot \frac{\partial^2}{\partial r^2}\left(\vec{r} \cdot \Psi\right)}$

Nach erfolgter Änderung des Radius $\vec{r}$ soll die Rotation auf geändertem, aber nun wieder als konstant anzusehenden neuen Radius erfolgen. Es kann dann die für den Kugelkoordinaten-Operator $\Lambda_{J,j}{}^2 \equiv \Lambda^2$ gefundene Lösung, s. Teil II, Seite 65, Gl.(113), beibehalten werden. Allerdings tritt der Radius-Operator ∇_r als zusätzlicher Term zu Λ^2 auf. Es gilt also:

(6)... $\boxed{\nabla^2\Psi = \nabla_r{}^2\Psi + \Lambda^2\Psi}$

Zum besseren Verständnis des Laplace-Operators für die Radiusvariation $\nabla_r{}^2$ werden im folgenden Abschnitt verschiedene Schreibweisen gezeigt.

Aus Gl.(5) ergibt sich:

$$\nabla_r{}^2\Psi = \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r}\left(1 \cdot \Psi + r \cdot \frac{\partial \Psi}{\partial r}\right)$$

$$=\frac{1}{r}\cdot\frac{\partial\Psi}{\partial r}+\frac{1}{r}\cdot\frac{\partial}{\partial r}\left(r\cdot\frac{\partial\Psi}{\partial r}\right)$$

$$=\frac{1}{r}\cdot\frac{\partial\Psi}{\partial r}+\frac{1}{r}\cdot\frac{\partial\Psi}{\partial r}+\frac{\partial^2\Psi}{\partial r^2}$$

(7)... $$\boxed{\nabla_r{}^2\Psi=\frac{2}{r}\cdot\frac{\partial\Psi}{\partial r}+\frac{\partial^2\Psi}{\partial r^2}}$$

$$=\frac{1}{r^2}\cdot\left(2r\cdot\frac{\partial\Psi}{\partial r}+r^2\cdot\frac{\partial^2\Psi}{\partial r^2}\right)$$

(8)... $$\boxed{\nabla_r{}^2\Psi=\frac{1}{r^2}\cdot\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\cdot\frac{\partial\Psi}{\partial r}\right)}$$

Die Richtigkeit von Gl.(8) kann man leicht nachprüfen, in dem man die Ableitung $\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\cdot\frac{\partial\Psi}{\partial r}\right)$ ausführt. Es ergibt sich dann der in der Zeile über Gl.(8) stehende Ausdruck. Damit können wir uns später den passenden Operator aussuchen. Zunächst rechnen wir mit dem Ausdruck in Gl.(8) weiter.

Einsetzen von Gl.(8) in Gl.(1) ergibt

$$-\frac{h}{2m}\cdot\left[\frac{1}{r^2}\cdot\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\cdot\frac{\partial\Psi}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2}\cdot\Lambda^2\Psi\right]+V\cdot\Psi=E\cdot\Psi$$ bzw.

$$-\frac{h}{2m}\cdot\frac{1}{r^2}\cdot\left[\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\cdot\frac{\partial\Psi}{\partial r}\right)+\Lambda^2\Psi\right]+V\cdot\Psi=E\cdot\Psi$$ und wir erhalten

$$\underline{-\frac{h}{2m}\cdot\frac{1}{r^2}\cdot\left[\nabla^2\Psi\right]+V\cdot\Psi=E\cdot\Psi}$$

Damit haben wir eine analoge Form zu Gl.(1) erreicht. Dies ist insoweit durchaus nicht unwichtig, als dass wir uns noch auf bekanntem Gebiet bewegen, es hat sich lediglich der Operator der Wellenfunktion $\nabla^2\Psi$ geändert, der nunmehr lautet:

$$\underline{\nabla^2\Psi=\left[\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\cdot\frac{\partial\Psi}{\partial r}\right)+\Lambda^2\Psi\right]}$$

Nun gehen wir einen kleinen Schritt weiter und multiplizieren den Faktor $\frac{1}{r^2}$ in den Operator-Ausdruck hinein. Dieser lautet dann

$$\nabla^2\Psi=\left[\frac{1}{r^2}\cdot\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\cdot\frac{\partial\Psi}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2}\cdot\Lambda^2\Psi\right]$$

Nun verwenden wir den Operatorausdruck aus Gl.(5) und schreiben

(9)... $$\boxed{\nabla^2\Psi = \cdot\left[\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}(r\cdot\Psi) + \frac{1}{r^2}\cdot\Lambda^2\Psi\right]}$$

Damit haben wir unsere erste Aufgabe erfüllt. Wir haben einen Operator in Kugelkoordinaten formuliert, der eine Radiusvariation zulässt. Somit lautet die Schrödinger-Gleichung

(10)... $$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m}\cdot\left[\nabla^2\Psi\right] + V\cdot\Psi = E\cdot\Psi}$$

Wir stellen fest, dass sich an der Form der Schrödinger-Gleichung weiterhin noch nichts geändert hat. Damit ist diese Gleichung analog zur Wellengleichung <u>eines Teilchens</u> im Potenzial V und der Gesamtenergie E, das wir bereits aus Teil I, Gl.(34), Seite 36 aus der Bewegung eines Teilchen in einem kastenförmigen Potenzial kennen.

Die Ausdrücke in Gl.(9) und (10) sind nun unsere Ausgangsgleichung für die sich nun stellende dritte Aufgabe, die wir im nächsten Kapitel angehen, nämlich: Wie lautet der Operator für ein Zwei-Teilchensystem.

3. Operator für die Bewegung zweier Teilchen

Unsere bisherigen Untersuchungen befassten sich mit einem Teilchen der Masse m, das sich in einem Potenzial wie „Kasten“ oder „harmonische Schwingung“ befindet. Entsprechend gilt Gl.(10) auch nur für ein Teilchen.

Das Wasserstoffatom besteht aber bekanntlich aus zwei Teilchen, einen einfach elektrisch positiven Kern (Proton) und einem einfach elektrisch negativ geladenen Elektron, das sich in dem den Kern umgebenden Orbital aufhält. Da nun zwei Teilchen auftreten (Index 1 steht für das 1.Teilchen, Index 2 für das 2. Teilchen) bzw. zu betrachten sind, dürfen wir schreiben:

(11)... $$\boxed{-\frac{\mathbf{h}^2}{2m_1}\cdot\nabla_1{}^2\Psi-\frac{\mathbf{h}^2}{2m_2}\cdot\nabla_2{}^2\Psi+V\cdot\Psi=E\cdot\Psi}$$

Dies ist schon die Schrödinger-Gleichung für ein Wasserstoffatom. Dabei bedeuten m1 die Masse des Elektrons, m2 die Masse des Atomkerns, V das zwischen Kern und Elektron herrschende Potenzial (sogen. Coulomb-Potenzial).

Allerdings können wir mit dieser Gleichung so nichts anfangen, da sich jeder der beiden Operatoren $\nabla_1{}^2$ und $\nabla_2{}^2$ auf sein eigenes Koordinatensystem bezieht, eben auf das des zugehörigen Teilchens, wir kommen ja von der mathematischen Betrachtung eines Ein-Teilchensystems.

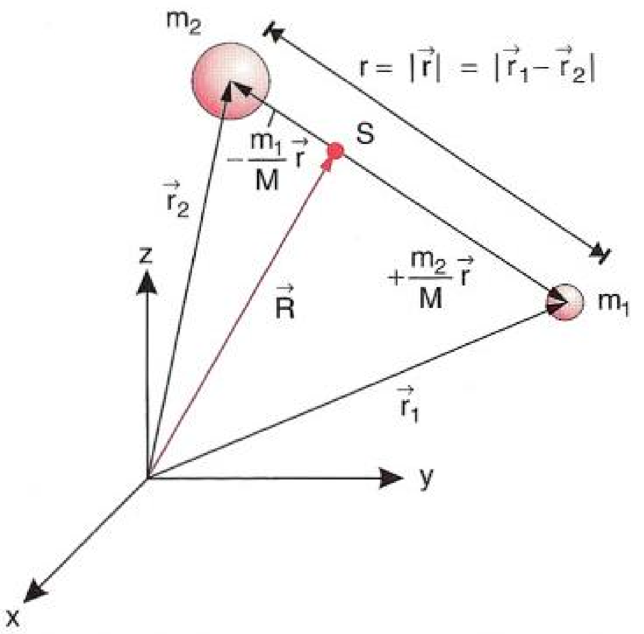
Beide Koordinaten sind von einander unabhängig. Daher bewirkt der Laplace-Operator $\nabla_1{}^2$ eine Differentiation nach den Elektronkoordinaten und der Laplace-Operator $\nabla_2{}^2$ eine Differentiation nach den Kernkoordinaten.

Damit stehen schon die nächsten beiden Aufgaben an, nämlich Herleitung des Coulomb-Potenzials und Einführung eines Koordinatensystems, das zugleich für Elektron und Kern gilt, sozusagen Einführung eines „Atom-Koordinatensystems“.

4. Einführung eines Atom-Koordinatensystems

In diesem Kapitel wollen wir die Bewegung des Elektrons und des Atomkerns in die Bewegung des Schwerpunkts (S) und die Relativbewegung der beiden m1, m2, Teilchen zueinander auftrennen. Es ergibt sich dann zum einen die Bewegung des Schwerpunkts als die Bewegung des Atoms als Ganzes, wobei diese Bewegung hier nicht weiter von Interesse ist und zum andern die Relativbewegung der beiden Teilchen zueinander, also die Bewegung von Elektron und Kern in einem gemeinsamen Koordinatensystem, wobei diese Relativbewegung genau das ist, was wir weiterverfolgen wollen.

Wir benötigen also für die Relativbewegung ein für beide Teilchen gültiges Koordinatensystem. Dazu verwenden wir folgende Geometrie:



Dabei ist

$R(X,Y,Z)$	Abstand des Ursprungs des Atom-Koordinatensystems zum Schwerpunkt der Verbindungslinie zwischen m1, m2.
$r_1(x_1, y_1, z_1)$	Abstand des Ursprungs des Atom-Koordinatensystems zum Teilchen m1
$r_2(x_2, y_2, z_2)$	Abstand des Ursprungs des Atom-Koordinatensystems zum Teilchen m2
$\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$	Abstand der beiden Teilchen m1, m2 zueinander

Es ist

(12)... $\boxed{\vec{R} \cdot M = m_1 \cdot \vec{r}_1 + m_2 \cdot \vec{r}_2}$ und $M = m_1 + m_2$

Damit haben wir die Koordinaten des Schwerpunkts (S) mit großen Buchstaben $R(X,Y,Z)$, die der beiden Teilchen mit $r_1(x_1,y_1,z_1)$ und $r_2(x_2,y_2,z_2)$ mit kleinen Buchstaben und den Abstand $\vec{r}=\vec{r}_1-\vec{r}_2=(x,y,z)$ ebenfalls mit kleinen Buchstaben bezeichnet. Nun führen wir die Koordinaten zusammen. Aus $M=m_1+m_2$ ergibt sich nach Division durch M:

$1=\frac{m_2}{M}+\frac{m_1}{M}$ und nach Multiplikation mit r

$r=\frac{m_2}{M}\cdot r+\frac{m_1}{M}\cdot r$ bzw. mit Einführung von R

$r=R+\frac{m_2}{M}\cdot r+\frac{m_1}{M}\cdot r-R$ und hieraus mit $\vec{r}=\vec{r}_1-\vec{r}_2$

$r=\vec{r}_1-\vec{r}_2=R+\frac{m_2}{M}\cdot r+\frac{m_1}{M}\cdot r-R$. Somit ist

$$\vec{r}_1-\vec{r}_2=R+\frac{m_2}{M}\cdot r-\left(R-\frac{m_1}{M}\cdot r\right)$$

Daher gilt:

(13)... $\boxed{\vec{r}_1=R+\frac{m_2}{M}\cdot r}$ und

(14)... $\boxed{\vec{r}_2=R-\frac{m_1}{M}\cdot r}$

Um Gl.(11) in den Koordinaten $\vec{r}$ und $\vec{R}$ schreiben zu können, müssen wir zunächst die Differentiation einer Funktion $\Psi(x_1)$ durchführen, wobei x1 eine Funktion von X und x ist. Hierzu ergibt sich aus Gl.(13):

$x_1=f(X,x)$.

Da wird also die Ableitung $\Psi'(x_1)$ suchen und x1 die innere Funktion von Ψ ist, gilt die Kettenregel der Differentiation. Wäre z.B. x1 nur eine Funktion von X gemäß $x_1=f(X)$, so würde gelten

$$\frac{\partial\Psi}{\partial x_1}=\frac{\partial\Psi}{\partial x_1}\cdot\frac{\partial X}{\partial X}=\underline{\frac{\partial\Psi}{\partial X}\cdot\frac{\partial X}{\partial x_1}}$$

Oder wäre x1 nur eine Funktion von x gemäß $x_1=f(x)$, so würde gelten

$$\frac{\partial\Psi}{\partial x_1}=\frac{\partial\Psi}{\partial x_1}\cdot\frac{\partial x}{\partial x}=\underline{\frac{\partial\Psi}{\partial x}\cdot\frac{\partial x}{\partial x_1}}$$

Da x1 aber eine Funktion von X <u>und</u> von x ist, gilt entsprechend der Additionsvorschrift für partielle Ableitungen:

(15)... $\boxed{\frac{\partial\Psi}{\partial x_1}=\underline{\frac{\partial\Psi}{\partial X}\cdot\frac{\partial X}{\partial x_1}}+\underline{\frac{\partial\Psi}{\partial x}\cdot\frac{\partial x}{\partial x_1}}}$

Mit diesem Differentialquotienten führen wir nun unsere Berechnungen weiter, wobei wir der Einfachheit halber nur die X- und x-Koordinaten betrachten. Aus Gl.(12) ergibt sich nach Division durch M:

(16)... $\boxed{\vec{R}(X,Y,Z) = \frac{m_1}{M} \cdot \vec{r}_1 + \frac{m_2}{M} \cdot \vec{r}_2}$

Damit erhalten wir aus Gl.(16) folgenden Ausdruck für die Koordinate X:

(17)... $\boxed{X = \frac{m_1}{M} \cdot x_1 + \frac{m_2}{M} \cdot x_2}$ und damit $\underline{\frac{\partial X}{\partial x_1} = \frac{m_1}{M} + 0 = \frac{m_1}{M}}$

Aus (18)... $\boxed{\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2}$ folgt für die Koordinate x:

(19)... $\boxed{x = x_1 - x_2}$ und damit $\underline{\frac{\partial x}{\partial x_1} = 1 + 0 = 1}$

Wir können daher Gl.(15) wie folgt darstellen:

(20)... $\boxed{\frac{\partial \Psi}{\partial x_1} = \frac{m1}{M} \cdot \frac{\partial \Psi}{\partial X} + 1 \cdot \frac{\partial \Psi}{\partial x}}$

Entsprechend diesem Schema führen wir nun die 2.Ableitung durch. Es ist:

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial {x_1}^2} = \frac{\partial}{\partial x_1}\left(\frac{\partial \Psi}{\partial x_1}\right) = \frac{\partial}{\partial x_1}\left(\frac{\partial \Psi}{\partial x_1}\right) \cdot \frac{\partial X}{\partial X} + \frac{\partial}{\partial x_1}\left(\frac{\partial \Psi}{\partial x_1}\right) \cdot \frac{\partial x}{\partial x}$$

$$= \frac{\partial}{\partial X}\left(\frac{\partial \Psi}{\partial x_1}\right) \cdot \frac{\partial X}{\partial x_1} + \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial \Psi}{\partial x_1}\right) \cdot \frac{\partial x}{\partial x_1}$$

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial {x_1}^2} = \frac{\partial}{\partial X}\left(\frac{m_1}{M} \cdot \frac{\partial \Psi}{\partial X} + \frac{\partial \Psi}{\partial x}\right) \cdot \frac{\partial X}{\partial x_1} + \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{m_1}{M} \cdot \frac{\partial \Psi}{\partial X} + \frac{\partial \Psi}{\partial x}\right) \cdot \frac{\partial x}{\partial x_1}$$

Es ist $\underline{\frac{\partial X}{\partial x_1} = \frac{m_1}{M}}$ und es ist $\underline{\frac{\partial x}{\partial x_1} = 1}$. Damit erhalten wir

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial {x_1}^2} = \frac{\partial}{\partial X}\left(\frac{m_1}{M} \cdot \frac{\partial \Psi}{\partial X} + \frac{\partial \Psi}{\partial x}\right) \cdot \frac{m_1}{M} + \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{m_1}{M} \cdot \frac{\partial \Psi}{\partial X} + \frac{\partial \Psi}{\partial x}\right) \cdot 1$$

$$= \frac{{m_1}^2}{M^2} \cdot \frac{\partial^2 \Psi}{\partial X^2} + \frac{m_1}{M} \cdot \frac{\partial^2 \Psi}{\partial X \cdot \partial x} + \frac{m_1}{M} \cdot \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x \cdot \partial X} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2}$$

(21)... $\boxed{\frac{\partial^2 \Psi}{\partial {x_1}^2} = \frac{m_1^2}{M^2} \cdot \frac{\partial^2 \Psi}{\partial X^2} + \frac{2m_1}{M} \cdot \frac{\partial^2 \Psi}{\partial X \cdot \partial x} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = {\nabla_1}^2}$

Damit haben wir den Operator für das 1. Teilchen, hier das Elektron, für die X- und x-Koordinate ermittelt. Analog dazu ist nun $\frac{\partial^2 \Psi}{\partial {x_2}^2}$ zu berechnen.

Auch hier betrachten wir nur die Koordinaten X und x. Entsprechend Gl.(17) gilt $\underline{\frac{\partial X}{\partial x_2} = 0 + \frac{m_2}{M} = \frac{m_2}{M}}$ und entsprechend Gl.(19) $\underline{\frac{\partial x}{\partial x_2} = 0 - 1 = -1}$

Analog zu Gl.(15) ergibt sich $\frac{\partial \Psi}{\partial x_2} = \underline{\frac{\partial \Psi}{\partial X} \cdot \frac{\partial X}{\partial x_2}} + \underline{\frac{\partial \Psi}{\partial x} \cdot \frac{\partial x}{\partial x_2}}$ und es ergibt sich analog zu Gl.(20)

(22)... $\boxed{\frac{\partial \Psi}{\partial x_2} = \frac{m_2}{M} \cdot \frac{\partial \Psi}{\partial X} - 1 \cdot \frac{\partial \Psi}{\partial x}}$

Wieder in analoger Vorgehensweise zu x1 ergibt sich für die 2.Ableitung nach x2:

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x_2{}^2} = \frac{\partial}{\partial X}\left(\frac{m_2}{M} \cdot \frac{\partial \Psi}{\partial X} - \frac{\partial \Psi}{\partial x}\right) \cdot \frac{\partial X}{\partial x_2} + \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{m_2}{M} \cdot \frac{\partial \Psi}{\partial X} + \frac{\partial \Psi}{\partial x}\right) \cdot \frac{\partial x}{\partial x_2}$$

$$= \frac{\partial}{\partial X}\left(\frac{m_2}{M} \cdot \frac{\partial \Psi}{\partial X} - \frac{\partial \Psi}{\partial x}\right) \cdot \frac{m_2}{M} + \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{m_2}{M} \cdot \frac{\partial \Psi}{\partial X} + \frac{\partial \Psi}{\partial x}\right) \cdot (-1)$$

(23)... $\boxed{\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x_2{}^2} = \frac{m_2{}^2}{M^2} \cdot \frac{\partial^2 \Psi}{\partial X^2} - \frac{2m_2}{M} \cdot \frac{\partial^2 \Psi}{\partial X \cdot \partial x} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = \nabla_2{}^2}$

Analoge Ausdrücke erhält man für $\frac{\partial^2 \Psi}{\partial y_1{}^2}$ und $\frac{\partial^2 \Psi}{\partial z_1{}^2}$ sowie $\frac{\partial^2 \Psi}{\partial y_2{}^2}$ und $\frac{\partial^2 \Psi}{\partial z_2{}^2}$, . womit $r_1(x_1, y_1, z_1)$ und $r_2(x_2, y_2, z_2)$ in Abhängigkeit von X und x festliegen. Nun können wir $\nabla_1{}^2$ und $\nabla_2{}^2$ für die Koordinaten X und x in Gl.(11) gemäß $-\frac{\mathbf{h}^2}{2m_1} \cdot \nabla_1{}^2 \Psi - \frac{\mathbf{h}^2}{2m_2} \cdot \nabla_2{}^2 \Psi + V \cdot \Psi = E \cdot \Psi$ einsetzen. Es ergibt sich:

$$-\frac{\mathbf{h}^2}{2m_1} \cdot \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x_1{}^2} - \frac{\mathbf{h}^2}{2m_2} \cdot \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x_2{}^2} + V \cdot \Psi = E \cdot \Psi$$

$$-\frac{\mathbf{h}^2}{2m_1} \cdot \left(\frac{m_1{}^2}{M^2} \cdot \frac{\partial^2 \Psi}{\partial X^2} + \frac{2m_1}{M} \cdot \frac{\partial^2 \Psi}{\partial X \cdot \partial x} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2}\right) - \ldots$$

$$\ldots - \frac{\mathbf{h}^2}{2m_2} \cdot \left(\frac{m_2{}^2}{M^2} \cdot \frac{\partial^2 \Psi}{\partial X^2} - \frac{2m_2}{M} \cdot \frac{\partial^2 \Psi}{\partial X \cdot \partial x} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2}\right) + V \cdot \Psi = E \cdot \Psi$$

$$-\frac{\mathbf{h}^2}{2m_1} \cdot \frac{m_1{}^2}{M^2} \cdot \frac{\partial^2 \Psi}{\partial X^2} - \frac{\mathbf{h}^2}{2m_1} \cdot \frac{2m_1}{M} \cdot \frac{\partial^2 \Psi}{\partial X \cdot \partial x} - \frac{\mathbf{h}^2}{2m_1} \cdot \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} - \ldots$$

$$\ldots - \frac{\mathbf{h}^2}{2m_2} \cdot \frac{m_2{}^2}{M^2} \cdot \frac{\partial^2 \Psi}{\partial X^2} + \frac{\mathbf{h}^2}{2m_2} \cdot \frac{2m_2}{M} \cdot \frac{\partial^2 \Psi}{\partial X \cdot \partial x} - \frac{\mathbf{h}^2}{2m_2} \cdot \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + V \cdot \Psi = E \cdot \Psi$$

Wie zu sehen heben sich die Mischterme gerade heraus und wir erhalten

$$-\frac{\mathbf{h}^2}{2}\cdot\frac{m_1}{M^2}\cdot\frac{\partial^2\Psi}{\partial X^2}-\frac{\mathbf{h}^2}{2m_1}\cdot\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2}-...$$

$$...-\frac{\mathbf{h}^2}{2}\cdot\frac{m_2}{M^2}\cdot\frac{\partial^2\Psi}{\partial X^2}-\frac{\mathbf{h}^2}{2m_2}\cdot\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2}+V\cdot\Psi=E\cdot\Psi$$

$$-\frac{\mathbf{h}^2}{2M^2}\cdot(m_1+m_2)\cdot\frac{\partial^2\Psi}{\partial X^2}-\frac{\mathbf{h}^2}{2m_1}\cdot\frac{m_2}{m_2}\cdot\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2}-\frac{\mathbf{h}^2}{2m_2}\cdot\frac{m_1}{m_1}\cdot\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2}+V\cdot\Psi=E\cdot\Psi$$

$$-\frac{\mathbf{h}^2}{2M^2}\cdot(m_1+m_2)\cdot\frac{\partial^2\Psi}{\partial X^2}-\frac{\mathbf{h}^2}{2m_1}\cdot\frac{m_2}{m_2}\cdot\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2}-\frac{\mathbf{h}^2}{2m_2}\cdot\frac{m_1}{m_1}\cdot\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2}+V\cdot\Psi=E\cdot\Psi$$

Mit $M=m_1+m_2$ ergibt sich für die X- und x-Koordinate:

$$-\frac{\mathbf{h}^2}{2M^2}\cdot(M)\cdot\frac{\partial^2\Psi}{\partial X^2}-\frac{\mathbf{h}^2}{2}\cdot\frac{(m_1+m_2)}{m_1\cdot m_2}\cdot\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2}+V\cdot\Psi=E\cdot\Psi$$

(24)... $\boxed{-\frac{\mathbf{h}^2}{2M}\cdot\frac{\partial^2\Psi}{\partial R^2}-\frac{\mathbf{h}^2}{2m}\cdot\frac{\partial^2\Psi}{\partial r^2}+V\cdot\Psi=E\cdot\Psi}$

Hierbei ist $m=\frac{m_1\cdot m_2}{m_1+m_2}$ die sogen. reduzierte Masse (m_1 bzw. m_e für Masse Elektron und m_2 für Masse Proton). Da $m_2..\frac{j\,a}{4p}-fache>>m_1$, gilt:

(24a)... $\boxed{\frac{1}{m}=\frac{m_1+m_2}{m_1\cdot m_2}=\frac{1}{m_1}+\frac{1}{m_2}\cong\frac{1}{m_1}\equiv\frac{1}{m_e}}$

Es wird nun Gl.(24) durch die Koordinaten $(X,Y,Z)=R$ und $(x,y,z)=r$ ausgedrückt. Es wird also r1, r2 in $\Psi(r_1,r_2)$ nunmehr durch die Koordinaten R und r gemäß $\Psi(R,r)$ ausgedrückt, wobei nach Gl.(13) $\overset{\mathbf{r}}{r_1}=R+\frac{m_2}{M}\cdot r$ gilt und nach Gl.(14)... $\overset{\mathbf{r}}{r_2}=R-\frac{m_1}{M}\cdot r$.

Wie zu sehen, haben wir mit Gl.(24) weiterhin eine uns bekannte Form der Schrödinger-Gleichung vor uns, die allerdings noch sowohl die Koordinaten für die Schwerpunktsbewegung als auch die Koordinaten für die Relativbewegung enthält.

Also lautet die nächste Aufgabe: Separieren bzw. Trennen beider Bewegungen.

5. Abtrennung der „inner-atomaren“ Bewegung

Wir wollen nun die Schwerpunktbewegung, also die Bewegung des Atoms als Ganzes von der Relativbewegung, also der „inner-atomaren“ Bewegung der beiden Teilchen Elektron und Kern von einander separieren. Hierzu versuchen wir den gleichen Lösungsweg wie bei den Kugelflächenfunktionen (s. Teil II, Gl.(118), Seite 167) und verwenden wieder einen Produktansatz, hier:

$\Psi(R,r) = f(r)\cdot g(R)$ und schreiben dazu in Kurzform $\Psi = f \cdot g$. Damit können wir Gl.(24) wie folgt schreiben:

(24b)... $\boxed{-\frac{\hbar^2}{2M}\cdot\frac{\partial^2}{\partial R^2}(f_r\cdot g_R)-\frac{\hbar^2}{2m}\cdot\frac{\partial^2}{\partial r^2}(f_r\cdot g_R)+V\cdot(f_r\cdot g_R)=E\cdot(f_r\cdot g_R)}$

Bei der Ableitung beachten wir die Produktregel $(u\cdot v)' = u'\cdot v + u\cdot v'$, wobei der erste Term nach R und der zweite Term nach r abgeleitet wird. Im ersten Term ist f_r aber nicht von R abhängig und kann demzufolge wie eine Konstante vor den Operator gezogen werden. Im ersten Term ist g_R nicht von r abhängig und kann ebenfalls vor den Operator gezogen werden. Es ist

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\cdot f_r\cdot\frac{\partial^2}{\partial R^2}(g_R)-\frac{\hbar^2}{2m}\cdot g_R\cdot\frac{\partial^2}{\partial r^2}(f_r)+V\cdot f_r\cdot g_R = E\cdot f_r\cdot g_R$$

Nach Division durch $(f_r\cdot g_R)$ erhalten wir

(25)... $\boxed{-\frac{\hbar^2}{2M}\cdot\frac{1}{g_R}\cdot\frac{\partial^2 g_R}{\partial R^2}-\frac{\hbar^2}{2m}\cdot\frac{1}{f_r}\cdot\frac{\partial^2 f_r}{\partial r^2}+V=E}$

Damit hängt in Gl.(25) der erste Term nur von den Schwerpunktkoordinaten (X,Y,Z) und der zweite Term nur von den Relativkoordinaten (x,y,z). Die potenzielle Energie als dritter Term hängt ebenfalls nur von den Relativkoordinaten ab und E ist die konstante Gesamtenergie.

Nun kommt eine für alle Separationsrechnungen wichtige Überlegung: Da Gl.(25) für beliebige Werte von R und r gelten soll aber die Gesamtenergie konstant ist, müssen sowohl der erste Term als auch die Summe aus zweitem und dritten Term jeweils gleich einer Konstante sein, d.h., es gilt:

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\cdot\frac{\nabla_R{}^2 g_R}{g_R} = konstant = E_g \text{ und}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\cdot\frac{\nabla_r{}^2 f_r}{f_r} = konstant = E_f \text{ mit } E_g + E_f = E.$$

Wir erhalten also die beiden separaten Gleichungen

(26)... $\boxed{-\frac{\hbar^2}{2M}\cdot\nabla_R{}^2 g(R) = E_g\cdot g(R)}$

und

(27)... $\boxed{-\frac{\mathbf{h}^2}{2m}\cdot \nabla_r{}^2 f(r) + V\cdot f(r) = E_f \cdot f(r)}$

Gl.(26) beschreibt die kinetische Energie $E_g = E_S$ der Schwerpunktbewegung, also der Bewegung des Atoms als Ganzes. Zur Lösung von Gl.(26) können wir den gleichen Weg beschreiten wie in Teil II, Seite 67 zur Lösung von Gl.(120) und erhalten einen Lösungsansatz analog zu Seite 68, Gl.(122):

$g(R) = A\cdot e^{ikR}$ mit $k = \frac{2p}{l}$ und l als de-Broglie-Wellenlänge, wobei hier analog zu Teil 1, Seite 24, Gl.(16) gilt: $l = \frac{h}{\sqrt{2M\cdot E_S}}$ mit E_S als kinetischer Energie aus der Translationsbewegung des Schwerpunkts.

Wir interessieren uns jedoch nicht für die Schwerpunktbewegung, sondern für die Relativbewegung, also die „inner-atomare“ Bewegung von Elektron und Kern zueinander. Es ergibt sich mit $f(r) \equiv \Psi(r)$, $E_f \equiv E$ und $\nabla_r{}^2 \equiv \nabla^2$ aus Gl.(27) der Ausdruck:

(28)... $\boxed{-\frac{\mathbf{h}^2}{2m}\cdot \nabla^2\Psi + V\cdot\Psi = E\cdot\Psi}$

Hierbei ist

nach Gl.(9) $\boxed{\nabla^2\Psi = \cdot\left[\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}(r\cdot\Psi) + \frac{1}{r^2}\cdot\Lambda^2\Psi\right]}$

nach Teil II, Seite 65, Gl.(113) $\boxed{\Lambda^2\Psi = \left(\frac{1}{\sin J}\cdot\frac{\partial}{\partial J}(\sin J\cdot\frac{\partial\Psi}{\partial J}) + \frac{1}{\sin^2 J}\cdot\frac{\partial^2\Psi}{\partial j^2}\right)}$

V das Coulomb-Potenzial

und es ist E die Gesamtenergie.

Damit haben wir mit den Gl.(28, 9 und 14) sowie mit Teil II, Seite 65, Gl.(113) die Schrödinger-Gleichung für die wasserstoffähnlichen Atome vollständig beschrieben. Es ist sofort zu sehen, dass sich der Ausdruck in Gl.(28) als <u>identisch</u> mit Gl.(10) erweist, die eine Schrödinger-Gleichung <u>eines</u> Teilchens ist, das sich im kugelsymmetrischen Potenzial befindet, wenn man die Masse des einen Teilchens m durch die reduzierte Masse $m = \frac{m_1\cdot m_2}{m_1 + m_2}$ der beiden Teilchen ersetzt. Damit sind Gl.(28) und Gl.(10) sowie Gl.(34) aus Teil I, Seite 36 formal <u>identisch</u> und wir bewegen uns mit unseren Überlegungen immer noch auf bekanntem Gebiet.

6. Klärung der generellen Form der Wellengleichung

Wie lautet nun unsere nächste Aufgabe? Dazu betrachten wir den Operator in Gl.(9) etwas näher. Der erste Term des Operators lautet $\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}(r\cdot\Psi)$ und ist durch die Radiusvariation bedingt. Er bezieht sich auf eine Wellenfunktion der Form $(r\cdot\Psi)$. Der zweite Term des Operators in Gl.(9) gemäß $\frac{1}{r^2}\cdot\Lambda^2\Psi$ bezieht sich nur auf (Ψ). Insoweit ist die Darstellung der Wellenfunktion in diese Operatoren nicht einheitlich. Daher lautet unsere nächste Aufgabe die tatsächliche Form der Wellenfunktion zu klären.

Als Lösungsansatz versuchen wir erneut den schon bewährten Produktansatz. Dieser Ansatz hat ja bereits bei der Separation der inneren Bewegung und bei den Kugelflächenfunktionen zur Lösung geführt. Daher setzen wir an: $\Psi(r,J,j)=R(r)\cdot Y(J,j)$ und schreiben in Kurzform $\Psi=R\cdot Y$. Jetzt setzen wir diesen Ausdruck und Gl.(9) in Gl.(28) ein und erhalten:

(29)... $\boxed{-\frac{\mathbf{h}^2}{2m}\cdot\left[\frac{1}{r}\cdot\frac{\partial^2}{\partial r^2}(r\cdot\Psi)+\frac{1}{r^2}\cdot\Lambda^2\Psi\right]+V\cdot\Psi=E\cdot\Psi}$ bzw.

(30)... $\boxed{-\frac{\mathbf{h}^2}{2m}\cdot\left[\frac{1}{r}\cdot\frac{\partial^2}{\partial r^2}(r\cdot R\cdot Y)+\frac{1}{r^2}\cdot\Lambda^2(R\cdot Y)\right]+V\cdot(R\cdot Y)=E\cdot(R\cdot Y)}$

Im ersten Term ist Y invariant gegenüber r, im zweiten Term ist R invariant gegenüber den Winkelkoordinaten J,j . Wir können daher Y wie eine Konstante vor den Operator des ersten Terms ziehen und R vor den Operator des zweiten Terms. Es ergibt sich:

$$-\frac{\mathbf{h}^2}{2m}\cdot\left[\frac{Y}{r}\cdot\frac{\partial^2}{\partial r^2}(r\cdot R)+\frac{R}{r^2}\cdot\Lambda^2(Y)\right]+V\cdot R\cdot Y=E\cdot R\cdot Y$$

Nun dividieren wir durch $(R\cdot Y)$ und erhalten

$$-\frac{\mathbf{h}^2}{2m}\cdot\left[\frac{1}{(r\cdot R)}\cdot\frac{\partial^2}{\partial r^2}(r\cdot R)+\frac{1}{r^2\cdot Y}\cdot\Lambda^2(Y)\right]+V=E$$ formen etwas um

$$-\frac{\mathbf{h}^2}{2m}\cdot\left[\frac{1}{(r\cdot R)}\cdot\frac{\partial^2}{\partial r^2}(r\cdot R)\right]+V-E-\frac{\mathbf{h}^2}{2m}\cdot\frac{1}{r^2\cdot Y}\cdot\Lambda^2(Y)=0,$$ multiplizieren mit r^2 und erhalten:

(31)... $\boxed{\left[-\frac{\mathbf{h}^2}{2m}\cdot\frac{r^2}{(r\cdot R)}\cdot\frac{\partial^2}{\partial r^2}(r\cdot R)+V\cdot r^2-E\cdot r^2\right]-\frac{\mathbf{h}^2}{2m}\cdot\frac{1}{Y}\cdot\Lambda^2(Y)=0}$

Der Term in den eckigen Klammern hängt jetzt nur noch von r ab, der letzte Term nur von den Winkelkoordinaten. Da R und Y beliebige Werte annehmen können muss auch hier jeder der beiden Terme für sich gleich einer Konstanten sein. Die Gleichung ist somit separierbar.

Der Ausdruck $\Lambda^2(y)$ aus G.(31) ist uns bereits in Teil II, Seite 66, Gl.(114) begegnet, wobei dort $\Lambda^2(y) = -\frac{2mr^2}{\mathbf{h}^2} \cdot E \cdot y = -\frac{2IE}{\mathbf{h}^2} \cdot y$ war mit I als Massenträgheitsmoment und nach Teil II, Seite 67, Gl.(118) die Separation mit dem Produktansatz $y(j, J) = \Phi(j) \cdot \Theta(J)$ erfolgte, wobei in Teil II, Seite 68 zur Lösung der Differentialgleichung Gl.(121) die Substitution $\left(l \cdot (l+1) = \frac{2IE}{\mathbf{h}^2} \right)$ verwandt wurde. Hierbei war l die Nebenquantenzahl, womit

$l \cdot (l+1) \cdot y = \frac{2IE}{\mathbf{h}^2} \cdot y = -\Lambda^2 y$ ist.

Gemäß dem hier vorgenommenen Produktansatz $\Psi(r, J, j) = R(r) \cdot Y(J, j)$ ist sofort zu sehen, dass $Y(J, j) \equiv y(j, J)$ ist.

Daher gilt analog $\Lambda^2(Y) = -l \cdot (l+1) \cdot Y$ und wir können Gl.(34) schreiben als

$$\left[-\frac{\mathbf{h}^2}{2m} \cdot \frac{r^2}{(r \cdot R)} \cdot \frac{\partial^2}{\partial r^2}(r \cdot R) + V \cdot r^2 - E \cdot r^2 \right] - \frac{\mathbf{h}^2}{2m} \cdot \frac{1}{Y} \cdot \left(-l \cdot (l+1) \cdot Y\right) = 0 \qquad \text{bzw.}$$

nachdem sich im Term außerhalb der eckigen Klammer Y gerade heraushebt

$$\left[-\frac{\mathbf{h}^2}{2m} \cdot \frac{r^2}{(r \cdot R)} \cdot \frac{\partial^2}{\partial r^2}(r \cdot R) + V \cdot r^2 - E \cdot r^2 \right] + \frac{\mathbf{h}^2}{2m} \cdot l \cdot (l+1) = 0.$$

Dieser nach Herausheben von Y verbliebene Ausdruck ist das eigentlich neue in dieser unserer weiterführenden Berechnung. Er wird als **radiale Wellenfunktion** bezeichnet. Multiplizieren mit $\frac{(r \cdot R)}{r^2}$ ergibt

$$\left[-\frac{\mathbf{h}^2}{2m} \cdot \frac{\partial^2 (r \cdot R)}{\partial r^2} + V \cdot (r \cdot R) - E \cdot (r \cdot R) \right] + \frac{\mathbf{h}^2}{2m} \cdot l \cdot (l+1) \cdot \frac{(r \cdot R)}{r^2} = 0$$

Etwas umformen führt zu

$$-\frac{\mathbf{h}^2}{2m} \cdot \frac{\partial^2 (r \cdot R)}{\partial r^2} + [V - E] \cdot (r \cdot R) + \frac{\mathbf{h}^2}{2m} \cdot l \cdot (l+1) \cdot \frac{(r \cdot R)}{r^2} = 0 \text{ bzw.}$$

$$-\frac{\mathbf{h}^2}{2m} \cdot \frac{\partial^2 (r \cdot R)}{\partial r^2} + \left[V + \frac{\mathbf{h}^2}{2m} \cdot l \cdot (l+1) \cdot \frac{1}{r^2} \right] \cdot (r \cdot R) = E \cdot (r \cdot R)$$

Mit $\Pi(r) = r \cdot R(r)$ erhalten wir den Ausdruck

$$(32)\ldots \boxed{-\frac{\mathbf{h}^2}{2m} \cdot \frac{\partial^2 \Pi}{\partial r^2} + \left[V + \frac{\mathbf{h}^2}{2m} \cdot l \cdot (l+1) \cdot \frac{1}{r^2} \right] \cdot \Pi = E \cdot \Pi}$$

Damit haben wir nach dem Namen „Radiale Wellengleichung“ auch deren Form festgestellt. Es ist $\underline{\Pi(r) = r \cdot R(r)}$. Wir werden auf diese Form im Kapitel „Herleitung der Normierungsvorschrift“ zurück kommen

Damit sind Gl.(28) und Gl.(10) sowie Gl.(34) aus Teil I, Seite 36 formal <u>identisch</u> und wir bewegen uns immer noch auf bekanntem Gebiet. Es ist auch hier sofort zu sehen, dass die radiale Wellengleichung formal nichts anderes ist, als die Gleichung für die Bewegung <u>eines</u> Teilchens in einer Dimension mit dem „effektiven“ Potenzial V_{eff} gemäß

(33)... $\boxed{V_{eff} = V + \frac{\hbar^2}{2m} \cdot l \cdot (l+1) \cdot \frac{1}{r^2}}$ und mit dem Coulomb-Potenzial V, wenn man die Masse m eines Teilchens durch die reduzierte Masse $m = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$ beider Teilchen ersetzt.

Wie wir gerade festgestellt haben, ist die radiale Wellenfunktion das eigentlich neue an dieser weiterführenden quantenmechanischen Berechnung. Diese haben wir nun beschrieben.

Nun könnte man der Ansicht sein, dass nächste Aufgabe sozusagen auf der Hand liege, nämlich: Wie ist diese Gleichung zu lösen?

Diese Aufgabe wäre aber noch etwas verfrüht. Wir haben nämlich zwei wichtige Begriffe noch nicht erklärt: **Die Coulombenergie und die Gesamtenergie**. Dies wollen wir in den beiden nächsten Kapiteln tun.

7. Das Coulomb-Potenzial

Die Kraft, die eine beliebige Ladung Q im Nullpunkt eines Koordinatensystems auf eine Probeladung q ausübt, können wir in jedem Raumpunkt $\vec{r}$ messen. Wir sagen, dass die Ladung Q ein Kraftfeld $F(\vec{r})$ erzeugt, dessen Stärke noch von der Größe q der Probeladung abhängt. Es gilt:

(34)... $\boxed{\vec{F}(r) = \frac{q \cdot Q}{4\pi \cdot \varepsilon_0 \cdot r^2} \cdot \vec{r}}$

Der Quotient $\frac{F(\vec{r})}{q}$, den man definitionsgemäß mit elektrischer Feldstärke $E(\vec{r})$ bezeichnet, ist unabhängig von q. Es ist

(35)... $\boxed{\vec{E}(r) = \frac{Q}{4\pi \cdot \varepsilon_0 \cdot r^2} \cdot \vec{r}}$

Bringt man eine Ladung q im elektrischen Feld $\vec{E}$ von einem Punkt P1 im Abstand r1 zu einem Punkt P2 im Abstand r2, so ist die entsprechende Arbeit dazu:

$$W = \int_{r1}^{r2} \vec{F} \cdot dr = q \cdot \int_{r1}^{r2} \vec{E} \cdot dr = \frac{q \cdot Q}{4\pi \cdot \varepsilon_0} \cdot \int_{r1}^{r2} \frac{dr}{r^2} \text{ bzw.}$$

$$W = \frac{q \cdot Q}{4\pi \cdot \varepsilon_0} \cdot -\frac{1}{r}\bigg|_{r1}^{r2} = -\frac{q \cdot Q}{4\pi \cdot \varepsilon_0} \cdot \left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1}\right)$$

Im beliebigen Abstand r hat die Ladung q das sogen. „elektrostatische Potenzial“ $W \equiv V$ von

$$V(r) = -\frac{q \cdot Q}{4\pi \cdot \varepsilon_0} \cdot \frac{1}{r}.$$

Im Falle von Zwei-Teilchen-Systemen, das sind alle Ein-Elektron-Atome, wie z.B. das Wasserstoffatom (H), das einfach positiv geladene Heliumatom (He+) oder das doppelt positiv geladene Lithium (Li++), befindet sich in der Atomhülle stets nur ein Elektron mit der Ladung 1e, jedoch befinden sich im Atomkern des Li: Q=3e, beim He: Q=2e und beim H: Q=1e an elektrischer Ladung. Wir schreiben daher für die Kernladung $Q = Z \cdot e$ und für die Elektronladung e. Damit ergibt sich für das Coulomb-Potenzial der Ausdruck:

(36)... $\boxed{V(r) = -\frac{Z \cdot e^2}{4\pi \cdot \varepsilon_0} \cdot \frac{1}{r}}$

Damit haben wir diese Aufgabe erledigt und kommen nun zum Atom-Koordinatensystem.

8. Einbezug der Ergebnisse des Bohr-Atommodells

Bevor wir die Lösung der Radialgleichung Gl.(32) versuchen, ist noch ein wichtiger Begriff zu klären, nämlich die Gesamtenergie E. Dieser Begriff ist uns erstmals bei der quantenmechanischen Untersuchung der Bewegung eines Teilchens mit harmonischer Schwingung in Teil II, in Kapitel 6, Seite 22f begegnet.

Wir benötigen nun aber einen Ausdruck für die Gesamtenergie des Wasserstoffatoms oder wasserstoffähnlicher Atome. Glücklicherweise können wir hierzu auf die Ergebnisse des sogen. Bohr'schen Atommodells zurückgreifen. Der Einbezug dieser Ergebnisse ist nicht nur ohne weiteres zulässig, eben weil diese Ergebnisse bereits vor Einführung der QM bekannt waren. Vielmehr waren es Nils Bohr und gerade eben die von ihm gefundenen Ergebnisse, welche die Entwicklung der QM maßgeblich förderten.

Das Bohr'sche Atommodell betrachtet das Elektron als punktförmiges Teilchen, das von der entgegen gesetzten, elektrischen Ladung des Kerns angezogen wird. Diese elektrische Anziehungskraft lenkt die Bahn des Elektrons analog der Gesetze der klassischen Mechanik in Kreisbahnen.

Der Drehimpuls J eines Teilchens mit der Masse m und der Geschwindigkeit v auf einer Kreisbahn mit Radius r ist

$J = m \cdot v \cdot r$.

Auf das Teilchen wirkt die Zentripetalkraft (Fliehkraft

$F_{Zentr} = \frac{m \cdot v^2}{r} = \frac{m_e \cdot v^2}{r}$ mit m_e als Elektronmasse. Auf das Elektron mit der Elementarladung e im elektrischen Feld des Protons $Z \cdot e$ gilt nach dem Coulomb-Gesetz analog zu Gl.(34)

$\left|F_{el}(r)\right| = \frac{Z \cdot e^2}{4p \cdot e_0} \cdot \frac{1}{r^2}$. Die Zentripetalkraft, die das Teilchen auf der Kreisbahn hält, wird durch die Coulomb-Kraft aufgebracht, was heißt, dass beide gleich groß sind. Es gilt:

(37)... $\boxed{F_{el}(r) = F_{Zentr} = \frac{Z \cdot e^2}{4p \cdot e_0} \cdot \frac{1}{r^2} = \frac{m_e \cdot v^2}{r}}$

Dabei kann der Drehimpuls J nur ganzzahlige Vielfache des Plank'schen Wirkungsquantums annehmen gemäß

(37a) $\boxed{J = n \cdot \mathbf{h}}$. Es ist also $J = n \cdot \mathbf{h} = m_e \cdot v \cdot r$ bzw. die Bahngeschwindigkeit

(38)... $\boxed{v = \frac{n \cdot \mathbf{h}}{m_e \cdot r}}$. Einsetzen von Gl.(38) in Gl.(37) ergibt

$$\frac{Z \cdot e^2}{4p \cdot e_0} \cdot \frac{1}{r^2} = \frac{m_e}{r} \cdot \left(\frac{n \cdot \mathbf{h}}{m_e \cdot r}\right)^2 = \frac{m_e}{r} \cdot \frac{n^2 \cdot \mathbf{h}^2}{m_e{}^2 \cdot r^2} = \frac{n^2 \cdot \mathbf{h}^2}{m_e \cdot r^3}$$

Hieraus ergibt sich

$$(39)...\boxed{r = n^2 \cdot \left(\frac{4p \cdot e_0 \cdot}{Z \cdot e^2} \cdot \frac{\mathbf{h}^2}{m_e} \right) = n^2 \cdot \left(\frac{a_0}{Z} \right)}$$

Bei n=1 und Z=1 ist $r \cong 5{,}29 \cdot 10^{-11} m = 0{,}529°A = a_0$ der sogen. Bohr'sche Radius, das ist der Radius des Elektrons im Grundzustand des Wasserstoffatoms. Damit gilt für die potenzielle Energie im Coulomb-Feld des Kerns nach Gl.(36) $V_{pot}(r) = -\frac{Z \cdot e^2}{4p \cdot e_0} \cdot \left(\frac{1}{r} \right)$

$$(40)...\boxed{V_{pot}(r) = -\frac{Z \cdot e^2}{4p \cdot e_0} \cdot \left(\frac{Z}{n^2 \cdot a_0} \right) = -\frac{Z^2 \cdot e^2}{4p \cdot e_0} \cdot \left(\frac{1}{n^2 \cdot a_0} \right)}$$

Für die kinetische Energie des Elektrons ergibt sich mit

$E_{kin} = \frac{1}{2} \cdot m_e \cdot v^2 = \frac{1}{2} \cdot \frac{m_e \cdot v^2}{r} \cdot r$ und aus Gl.(37) mit $\frac{m_e \cdot v^2}{r} = \frac{Z \cdot e^2}{4p \cdot e_0} \cdot \frac{1}{r^2}$

$E_{kin} = \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{Z \cdot e^2}{4p \cdot e_0} \cdot \frac{1}{r^2} \right) \cdot r = \frac{1}{2} \cdot \frac{Z \cdot e^2}{4p \cdot e_0} \cdot \left(\frac{1}{r} \right)$ und mit $r = \frac{n^2}{Z} \cdot a_0$

$(41)...\boxed{E_{kin} = \frac{1}{2} \cdot \frac{Z^2 \cdot e^2}{4p \cdot e_0} \cdot \left(\frac{1}{n^2 \cdot a_0} \right) = -\frac{1}{2} \cdot V_{pot}}$. Die Gesamtenergie E ist

$(42)...\boxed{E = V_{pot} + E_{kin} = V_{pot} - \frac{1}{2} V_{pot} = +\frac{1}{2} V_{pot}}$. Mit Gl.(36) erhalten wir

$E = +\frac{1}{2} V_{pot} = -\frac{1}{2} \cdot Z^2 \cdot \frac{e^2}{4p \cdot e_0} \cdot \left(\frac{1}{n^2 \cdot a_0} \right)$ bzw. mit etwas umformen

$$E = -\frac{1}{2} \cdot Z^2 \cdot \frac{e^2}{4p \cdot e_0} \cdot \left(\frac{1}{n^2} \cdot \frac{1}{a_0} \right) \cdot \frac{\mathbf{h}^2}{\mathbf{h}^2} \cdot \frac{m_e}{m_e} = -\frac{1}{2} \cdot Z^2 \cdot \left[\frac{e^2 \cdot m_e}{4p \cdot e_0 \cdot \mathbf{h}^2} \right] \cdot \left(\frac{1}{n^2 \cdot a_0} \right) \cdot \frac{\mathbf{h}^2}{m_e}$$

$E = -\frac{1}{2} \cdot Z^2 \cdot \left[\frac{1}{a_0} \right] \cdot \left(\frac{1}{n^2 \cdot a_0} \right) \cdot \frac{\mathbf{h}^2}{m_e}$ und hieraus (43)...$\boxed{E = -\frac{\mathbf{h}^2}{2m_e} \cdot \left(\frac{Z^2}{n^2 \cdot a_0{}^2} \right)}$

Wie zu sehen, ist die Gesamtenergie nicht abhängig von r, sondern vom Zustand n. Sie ist für jeden Zustand konstant. Diese Erkenntnis aus dem Bohr'schen Atommodell erweist sich als großer Vorteil für unsere weitere Rechnung. Unsere nächste Aufgabe ist es, den Ausdruck für die Gesamtenergie aus Gl.(43) in die Differentialgleichung Gl.(32) einsetzen, um damit die Radialgleichung zu vervollständigen.

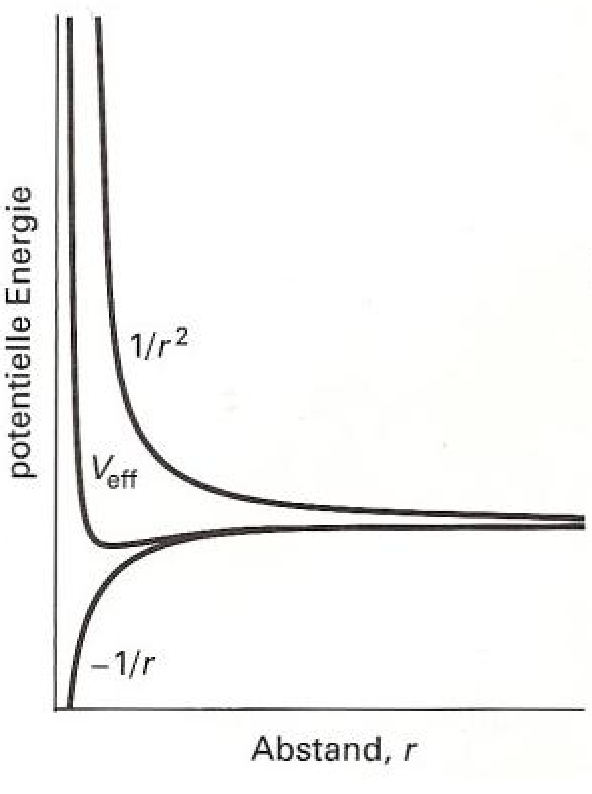
9. Bestimmung der Radialgleichung

Wenn wir den Term der effektiven potenziellen Energie V_{eff} betrachten, so können wir schon einige Aussagen über die Gestalt der Wellenfunktion machen. Es ist

(44)... $$\boxed{V_{eff} = -\frac{Z \cdot e^2}{4\pi \cdot \varepsilon_0} \cdot \frac{1}{r} + \frac{\hbar^2}{2m} \cdot l \cdot (l+1) \cdot \frac{1}{r^2}}$$

Der erste Term ist die Coulomb-Energie des Elektrons im elektrostatischen Feld des Kerns. Der zweite Term beschreibt eine Energie aufgrund einer Zentrifugalkraft, die das Elektron durch seinen Drehimpuls verspürt. Für $l = 0$ besitzt das Elektron keinen Drehimpuls, das effektive Potenzial ist dann das reine Coulomb-Potenzial und wirkt bei allen Abständen anziehend. Für $l \neq 0$ führt der Zentrifugalterm zu einem positiven Beitrag zur effektiven potenziellen Energie.

In der Nähe des Kerns (kleines r) dominiert dieser abstoßende Term über die anziehende Coulomb-Kraft, so dass das Elektron insgesamt vom Kern abgestoßen wird. Der Verlauf der effektiven potenziellen Energie unterscheidet sich für die Fälle $l = 0$ und $l \neq 0$ in der Nähe des Kerns nicht nur quantitativ, sondern auch qualitativ. Für große Entfernungen vom Kern wird das Potenzial in beiden Fällen jedoch identisch, da der Betrag des Zentrifugalterms schneller als der Coulomb-Anteil gegen null geht. Daher können wir erwarten, dass die Lösung für $l = 0$ und $l \neq 0$ sich in Kernnähe deutlich unterscheiden, die für große Abstände jedoch ähnlich sein werden.



Betrachten wir dazu wieder unsere Gl.(30), wobei wir nun nicht den Radius-operator $\frac{1}{r}\cdot\frac{\partial^2}{\partial r^2}(r\cdot R\cdot Y)$ verwenden, sondern den Radius-Operator nach Gl.(8) gemäß $\frac{1}{r^2}\cdot\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\cdot\frac{\partial}{\partial r}(\Psi)\right)=\frac{1}{r^2}\cdot\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\cdot\frac{\partial}{\partial r}(R\cdot Y)\right)$. Wir setzen nun diesen Ausdruck in Gl.(30) und führen die Separationsrechnung nochmals durch. Wir erhalten

$$-\frac{\mathbf{h}^2}{2m}\cdot\left[\frac{1}{r^2}\cdot\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\cdot\frac{\partial}{\partial r}(R\cdot Y)\right)+\frac{1}{r^2}\cdot\Lambda^2(R\cdot Y)\right]+V(r)\cdot(R\cdot Y)=E\cdot(R\cdot Y)$$

$$-\frac{\mathbf{h}^2}{2m}\cdot\left[\frac{Y}{r^2}\cdot\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\cdot\frac{\partial R}{\partial r}\right)+\frac{R}{r^2}\cdot\Lambda^2(Y)\right]+V(r)\cdot(R\cdot Y)=E\cdot(R\cdot Y)$$

$$-\frac{\mathbf{h}^2}{2m}\cdot\left[\frac{Y}{r^2}\cdot\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\cdot\frac{\partial R}{\partial r}\right)+\frac{R}{r^2}\cdot\Lambda^2(Y)\right]+V(r)\cdot(R\cdot Y)=E\cdot(R\cdot Y)$$

$$-\frac{\mathbf{h}^2}{2m}\cdot\left[\frac{1}{r^2\cdot R}\cdot\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\cdot\frac{\partial R}{\partial r}\right)\right]+V(r)-\frac{\mathbf{h}^2}{2m}\cdot\frac{1}{r^2\cdot Y}\cdot\Lambda^2(Y)-E=0$$

Nun differenzieren wir den ersten Term und verwenden $\Lambda^2(Y)=-l\cdot(l+1)\cdot Y$

$$-\frac{\mathbf{h}^2}{2m}\cdot\left[\frac{1}{r^2\cdot R}\cdot\left(2r\cdot\frac{\partial R}{\partial r}+r^2\cdot\frac{\partial^2 R}{\partial r^2}\right)\right]+V(r)+\frac{\mathbf{h}^2}{2m}\cdot\frac{1}{r^2\cdot Y}\cdot l\cdot(l+1)\cdot Y-E=0$$

$$-\frac{\mathbf{h}^2}{2m}\cdot\left[\frac{2r}{r^2\cdot R}\cdot\frac{\partial R}{\partial r}+\frac{r^2}{r^2\cdot R}\cdot\frac{\partial^2 R}{\partial r^2}\right]+\left(V(r)+\frac{\mathbf{h}^2}{2m}\cdot\frac{1}{r^2}\cdot l\cdot(l+1)-E\right)=0$$

Multiplizieren mit R ergibt

$$-\frac{\mathbf{h}^2}{2m}\cdot\left[\frac{2}{r}\cdot\frac{\partial R}{\partial r}+\frac{\partial^2 R}{\partial r^2}\right]+\left(V(r)+\frac{\mathbf{h}^2}{2m}\cdot\frac{1}{r^2}\cdot l\cdot(l+1)-E\right)\cdot R=0$$

$$\left[\frac{2}{r}\cdot\frac{\partial R}{\partial r}+\frac{\partial^2 R}{\partial r^2}\right]+\frac{2m}{\mathbf{h}^2}\left(E-V(r)-\frac{\mathbf{h}^2}{2m}\cdot\frac{1}{r^2}\cdot l\cdot(l+1)\right)\cdot R=0$$

(45)... $$\boxed{\left[\frac{\partial^2 R}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\cdot\frac{\partial R}{\partial r}\right]+\frac{2m}{\mathbf{h}^2}\left(E+\frac{Z\cdot e^2}{4p\cdot e_0}\cdot\frac{1}{r}-\frac{\mathbf{h}^2}{2m}\cdot\frac{1}{r^2}\cdot l\cdot(l+1)\right)\cdot R=0}$$

Gl.(45) ist zwar adäquat zu Gl.(32) unterscheidet sich jedoch dadurch, dass als radiale Wellenfunktion hier nicht $\Pi=r\cdot R(r)$ sondern einfach nur $R=1\cdot R(r)$ auftritt. Damit können wir als Aufgabe im nächsten Kapitel versuchen, für diese <u>einfachere</u> Radialfunktion $R(r)$ aus Gl.(45) einen geeigneten Lösungsansatz zu formulieren.

Zunächst führen wir jedoch die Aufgabe dieses Kapitels „Bestimmung der Radialgleichung“ zu Ende.

Dazu verwenden wir das aufgrund der nun möglichen Konkretisierung der Differentialgleichung sehr wertvolle Ergebnis des Bohr’schen Atommodells für die Gesamtenergie E und setzen den Ausdruck für E aus Gl.(43) in unsere Radialgleichung Gl.(45) ein. Es ist dann:

$$\left[\frac{\partial^2 R}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\cdot\frac{\partial R}{\partial r}\right]+\frac{2m}{\mathbf{h}^2}\left(-\frac{\mathbf{h}^2}{2m_e}\cdot\frac{Z^2}{n^2\cdot a_0{}^2}+\frac{Z\cdot e^2}{4p\cdot e_0}\cdot\frac{1}{r}\cdot\frac{m_e}{\mathbf{h}^2}\cdot\frac{\mathbf{h}^2}{m_e}-\frac{\mathbf{h}^2}{2m}\cdot\frac{1}{r^2}\cdot l\cdot(l+1)\right)\cdot R=0$$

Wir haben hier den zweiten Term in der runden Klammer geschickt erweitert, um nach Gl.(39) $\frac{4p\cdot e_0\cdot\mathbf{h}^2}{e^2\cdot m_e}=a_0$ zu substituieren, wobei hier Z herausgekürzt ist. Nach Gl.(39) kann hier noch nicht mit Z=1 gerechnet werden. Erst im Kapitel „Herleitung der Normierungskonstanten wird sich zeigen, dass dies zulässig ist. Daher erhalten wir:

$$\left[\frac{\partial^2 R}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\cdot\frac{\partial R}{\partial r}\right]+\frac{2m}{\mathbf{h}^2}\left(-\frac{\mathbf{h}^2}{2m_e}\cdot\frac{Z^2}{n^2\cdot a_0{}^2}+\frac{Z}{a_0}\cdot\frac{1}{r}\cdot\frac{\mathbf{h}^2}{m_e}-\frac{\mathbf{h}^2}{2m}\cdot\frac{1}{r^2}\cdot l\cdot(l+1)\right)\cdot R=0$$

Ausmultiplizieren ergibt

$$\left[\frac{\partial^2 R}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\cdot\frac{\partial R}{\partial r}\right]+\left(-\frac{m}{m_e}\cdot\frac{Z^2}{n^2\cdot a_0{}^2}+\frac{Z}{a_0}\cdot\frac{1}{r}\cdot\frac{2m}{m_e}-\frac{1}{r^2}\cdot l\cdot(l+1)\right)\cdot R=0$$

Nun substituieren wir noch $x=\frac{r}{a_0}$ und erhalten mit

(46)... $\boxed{r=a_0\cdot x}$ sowie nach Gl.(24a) mit $m\cong m_e$ den Ausdruck

$$\left[\frac{1}{a_0{}^2}\cdot\frac{\partial^2 R(x)}{\partial x^2}+\frac{2}{a_0\cdot x}\cdot\frac{1}{a_0}\frac{\partial R(x)}{\partial x}\right]+\left(-1\cdot\frac{Z^2}{n^2\cdot a_0{}^2}+\frac{1}{a_0\cdot x}\cdot\frac{Z}{a_0}\cdot 2-\frac{l\cdot(l+1)}{a_0{}^2\cdot x^2}\right)\cdot R(x)=0$$

Da hier nach x abgeleitet wird, konnte a_0 als Konstante jeweils vor den Operator gezogen werden. Nach Multiplikation mit $a_0{}^2$ lautet die zu lösende Radialgleichung mit $x=\frac{r}{a_0}$:

(47)... $$\boxed{\left[\frac{\partial^2 R(x)}{\partial x^2}+\frac{2}{x}\cdot\frac{\partial R(x)}{\partial x}\right]+\left(-\frac{Z^2}{n^2}+\frac{2\cdot Z}{x}-\frac{l\cdot(l+1)}{x^2}\right)\cdot R(x)=0}$$

In diesem Ausdruck ist nur noch die Radialwellenfunktion $R(x)$ selbst die zu suchende Unbekannte. Alle anderen Ausdrücke konnten geklärt werden.

Damit verlassen wir das Gebiet der Physik und bewegen wir uns ab hier nur noch im Gebiete der Mathematik. Sodann lautet die nächste Aufgabe: Mit welchen mathematischen Ansätzen kann diese Differentialgleichung gelöst werden?

10. Herleitung des Lösungsansatzes für die Radialgleichung

Wir gehen zurück auf Gl.(45) gemäß

$$\left[\frac{\partial^2 R}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\cdot\frac{\partial R}{\partial r}\right]+\frac{2m}{\hbar^2}\left(E+\frac{Z\cdot e^2}{4\pi\cdot\varepsilon_0}\cdot\frac{1}{r}-\frac{\hbar^2}{2m}\cdot\frac{1}{r^2}\cdot l\cdot(l+1)\right)\cdot R=0$$

Im Grenzfall $r\to\infty$ gehen alle Terme mit $\frac{1}{r}$ und $\frac{1}{r^2}$ gegen Null und es bleibt der Ausdruck übrig:

(48)... $\boxed{\frac{\partial^2 R(r)}{\partial r^2}=-\frac{2m\cdot E}{\hbar^2}\cdot R(r)=\underline{-k^2\cdot R(r)}}$ mit (49)... $\boxed{k^2=\frac{2m\cdot E}{\hbar^2}}$

Die Lösungen dieser übrig gebliebenen Differentialgleichung erfüllen alle das asymtotische Verhalten der Radialfunktion $R(r)$ für $r\to\infty$. Zur Lösung von Gl.(48) können wir den gleichen Weg beschreiten, wie bereits für Gl.(24b) bei der Schwerpunktsbewegung bzw. wie schon in Teil II, Seite 67 zur Lösung von Gl.(120). Wir erhalten natürlich auch in diesem Falle einen Lösungsansatz analog zu Teil II, Seite 68, Gl.(122) oder Teil II, Seite 6 und 7 gemäß:

(50)... $\boxed{R(r)=A\cdot e^{ikr}+B\cdot e^{-ikr}}$

<u>Beweis:</u>

$\frac{\partial R}{\partial r}=A\cdot ik\cdot e^{ikr}-B\cdot ik\cdot e^{-ikr}$ bzw. $\frac{\partial^2 R}{\partial r^2}=A\cdot i^2k^2\cdot e^{ikr}+B\cdot i^2k^2\cdot e^{-ikr}$ und

$\frac{\partial^2 R}{\partial r^2}=-k^2\cdot\left(A\cdot e^{ikr}+B\cdot e^{-ikr}\right)=\underline{-k^2\cdot R(r)}$ q.e.d.

Für E>0 wird k eine reelle Zahl und der erste Term $R_1(r)=A_1\cdot e^{ikr}$ stellt eine auslaufende Kugelwelle dar, welche ein Elektron beschreibt, das bei positiver Gesamtenergie den Kern verlassen und das Raumgebiet $r\to\infty$ erreichen kann. Für E>0 bleibt aber der erste und zweite Term imaginär, d.h. beide liefern keine Lösung.

Für E<0 gilt anstelle Gl.(49) ng. Gl.(51)

(51)... $\boxed{k^2=\frac{2m\cdot(-E)}{\hbar^2}=i^2\cdot\frac{2m\cdot E}{\hbar^2}}$ und anstelle Gl.(48) gilt Gl.(52)

(52)... $\boxed{\frac{\partial^2 R(r)}{\partial r^2}=-\frac{2m\cdot(-E)}{\hbar^2}\cdot R(r)=+\frac{2m\cdot E}{\hbar^2}=\underline{k^2\cdot R(r)}}$

Wir versuchen für diese Differentialgleichung den Lösungsansatz

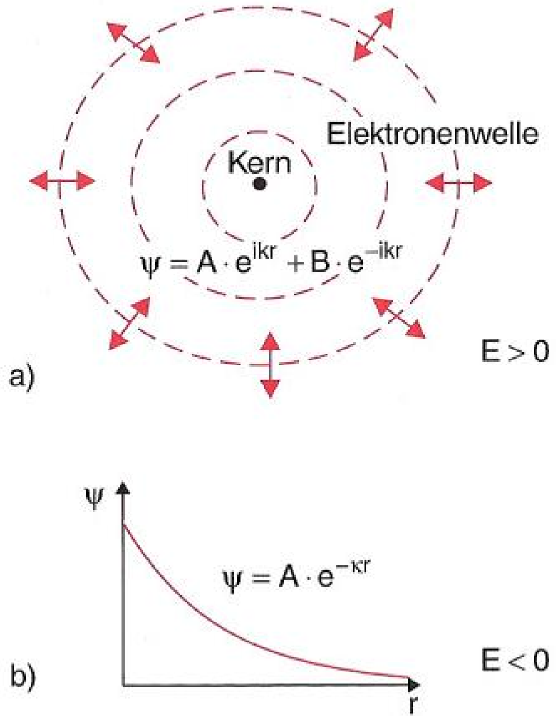
(53)... $\boxed{R(r) = A \cdot e^{-kr} + B \cdot e^{+kr}}$

<u>Beweis:</u>

$\frac{\partial R}{\partial r} = -A \cdot k \cdot e^{-kr} + B \cdot k \cdot e^{+kr}$ bzw. $\frac{\partial^2 R}{\partial r^2} = +A \cdot k^2 \cdot e^{-kr} + B \cdot k^2 \cdot e^{+kr}$ und

$\frac{\partial^2 R}{\partial r^2} = +k^2 \cdot \left(A \cdot e^{-kr} + B \cdot e^{+kr}\right) = \underline{k^2 \cdot R(r)}$ q.e.d.

Für E<0 entspricht der erste Term einer einlaufenden Kugelwelle, bei der das Elektron aus großer Entfernung kommt und sich dem Kern nähert (Stoßprozess). Der erste Term ist reell und liefert eine Lösung. Für E>0 ist aber auch der zweite Term reell. Er stellt jedoch keine Lösung dar, weil die Wellenfunktion normierbar sein muss. Dies ist nur der Fall, wenn auch für $r \to \infty$ die Radialfunktion $R(r)$ endlich bleibt, was beim zweiten Term nicht der Fall ist.



Zur Abbildung: a) Aus- und einlaufende Kugelwellen eines Elektrons im kugelsymmetrischen Potenzial mit positiver Gesamtenergie E<0 und b) exponentielle abklingender Amplitude der Wellenfunktion für E<0.

Damit haben wir mit Gl.(53) einen geeigneten Lösungsansatz gefunden. Es ist $R(r) = A \cdot e^{-kr}$. Anstelle des Vorfaktors A setzen wir eine allgemeine Erweiterung gemäß $A = u(r)$ an und <u>versuchen</u> als Lösungsansatz den Ausdruck:

(54)... $\boxed{R(r) = u(r) \cdot e^{-kr}}$

Aufgrund des Ergebnisses aus dem Bohr'schen Atommodell für die Gesamtenergie E können wir nun auch den Exponenten der Expotentialfunktion e^{-kr} in unserer vg. Lösungsformel exakt bestimmen.

In Gl.(51) war $k^2 = \frac{2m}{\hbar^2} \cdot [-E]$ und in Gl.(24a) $m \cong m_e$.

Wir schreiben daher $k^2 \cong -\frac{2m_e}{\hbar^2} \cdot [E]$ und erhalten mit E aus Gl.(43) gemäß $\left[E = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \cdot \frac{Z^2}{n^2 \cdot a_0{}^2}\right]$ den Ausdruck $k^2 \cong -\frac{2m_e}{\hbar^2} \cdot \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \cdot \frac{Z^2}{n^2 \cdot a_0{}^2}\right]$ bzw.

(55)... $\boxed{k \cong \frac{Z}{n \cdot a_0}}$ und (55a)... $\boxed{E = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \cdot k^2}$

Somit ist $-k \cdot r \cong -\frac{Z}{n \cdot a_0} \cdot r$ und mit Gl.(46) gemäß $r = a_0 \cdot x$ ergibt sich $-k \cdot r \cong -\frac{Z}{n \cdot a_0} \cdot a_0 \cdot x = -\frac{Z}{n} \cdot x$ also zusammenfassend

(55b)... $\boxed{-k \cdot r \cong -\frac{Z}{n \cdot a_0} \cdot r = -\frac{Z}{n} \cdot x = -\frac{1}{2} p}$

Damit lautet unser Lösungsansatz

(56)... $\boxed{R(x) = u(x) \cdot e^{-\frac{Z}{n} \cdot x}}$ wobei wir mit (56a)... $\boxed{u(x) = \sum_n a_n \cdot x^n}$

für $u(x)$ den Potenzreihenansatz <u>versuchen</u>. Damit setzen wir an:

(56b)... $\boxed{R(x) = e^{-\frac{Z}{n} \cdot x} \cdot \sum_n a_n \cdot x^n}$

Wie bereits festgestellt, befinden wir uns auf rein mathematischem Gebiet. Unsere nächste Aufgabe lautet also: Lösen der Radialgleichung mit diesem Ansatz.

Mit dem Wort „versuchen" ist gemeint, dass man fast immer die Lösung einer Differentialgleichung erraten muss und mit der Methode „**Versuch und Irrtum**" arbeitet. Daher benötigt man für die Lösung von Differentialgleichungen Glück, Geduld, Erfahrung und sehr oft auch Inspiration.

Mit dem hier getroffenen Ansatz werden wir allerdings keine solchen Probleme haben, denn dieser Ansatz ist schon fast 100 Jahre lang erprobt, d.h. er „funktioniert" wie wir gleich sehen werden.

11. Explizite Lösung der unnormierten Radialgleichung

Wir beginnen nun mit der Lösung der Radialgleichung Gl.(47) und führen dazu unseren Lösungsansatz explizit aus. Es ist:

$$R(x) = e^{-\frac{Z}{n}\cdot x}\cdot\sum_n a_n\cdot x^n = e^{-\frac{Z}{n}\cdot x}\cdot\left\{..+a_{-2}\cdot x^{-2}+a_{-1}\cdot x^{-1}+a_0\cdot x^0+a_1\cdot x^1+a_2\cdot x^2+...\right\}$$

Dabei ist der Summationsindex uneingeschränkt, d.h. er durchläuft den gesamten Wertebereich der ganzen Zahlen. Nun führen wir die erste Ableitung durch. Es ergibt sich:

$$\frac{\partial R(x)}{\partial x} = -\frac{Z}{n}\cdot e^{-\frac{Z}{n}\cdot x}\cdot\sum_n a_n\cdot x^n + e^{-\frac{Z}{n}\cdot x}\cdot\{...\}$$

$$\cdot\left\{..+a_{-2}\cdot(-2)\cdot x^{-3}+a_{-1}\cdot(-1)\cdot x^{-2}+a_0\cdot(0)\cdot 0+a_1\cdot(+1)\cdot x^0+a_2\cdot(+2)\cdot x^1+a3\cdot(+3)\cdot x^2..\right\}$$

Wie zu sehen, können wir diesen Ausdruck einfacher schreiben. Es ist:

$$\frac{\partial R(x)}{\partial x} = \left[-\frac{Z}{n}\cdot R(x)+\underbrace{e^{-\frac{Z}{n}\cdot x}}_{u}\cdot\underbrace{\sum_n n\cdot a_v\cdot x^{n-1}}_{v}\right]$$. Für die zweite Ableitung folgt:

$$\frac{\partial^2 R(x)}{\partial x^2} = -\frac{Z}{n}\cdot\frac{\partial R(x)}{\partial x}-\frac{Z}{n}\cdot e^{-\frac{Z}{n}\cdot x}\cdot\sum_n n\cdot a_n\cdot x^{n-1}+e^{-\frac{Z}{n}\cdot x}\cdot\sum_n n\cdot(n-1)\cdot a_n\cdot x^{n-2}$$

$$\frac{\partial^2 R(x)}{\partial x^2} = \left(-\frac{Z}{n}\right)\cdot\left[\frac{\partial R(x)}{\partial x}+e^{-\frac{Z}{n}\cdot x}\cdot\sum_n n\cdot a_n\cdot x^{n-1}\right]+e^{-\frac{Z}{n}\cdot x}\cdot\sum_n n\cdot(n-1)\cdot a_n\cdot x^{n-2}$$

Man sehe:

$$\left\{..+a_{-2}\cdot(-2)\cdot(-3)\cdot x^{-4}+a_{-1}\cdot(-1)\cdot(-2)\cdot x^{-3}+a_1\cdot(+1)\cdot(0)\cdot 0+a_2\cdot(2)\cdot(1)\cdot x^0+a_3\cdot(3)\cdot(2)\cdot x^1...\right\}$$

Nun können wir schon erkennen, wohin zunächst die Reise geht, nämlich die Terme R(x), R'(x) und R''(x) solange in Gl.(47) substituieren, bis in dieser Radialgleichung alle diese Ausdrücke verschwunden sind. Wir beginnen nun mit der etwas länglichen Rechnung mit Gl.(47) gemäß:

$$\left[\frac{\partial^2 R(x)}{\partial x^2}+\frac{2}{x}\cdot\frac{\partial R(x)}{\partial x}\right]+\left(-\frac{Z^2}{n^2}+\frac{2\cdot Z}{x}-\frac{l\cdot(l+1)}{x^2}\right)\cdot R(x)=0$$ und somit

$$\left(-\frac{Z}{n}\right)\cdot\left[\frac{\partial R(x)}{\partial x}+e^{-\frac{Z}{n}\cdot x}\cdot\sum_n n\cdot a_n\cdot x^{n-1}\right]+e^{-\frac{Z}{n}\cdot x}\cdot\sum_n n\cdot(n-1)\cdot a_n\cdot x^{n-2}+...$$

$$\ldots+\left(\frac{2}{x}\right)\cdot\left[-\frac{Z}{n}\cdot R(x)+e^{-\frac{Z}{n}\cdot x}\cdot\sum_n n\cdot a_v\cdot x^{n-1}\right]+\ldots$$

$$\ldots+\left(-\frac{Z^2}{n^2}+\frac{2Z}{x}-\frac{l\cdot(l+1)}{x^2}\right)\cdot e^{-\frac{Z}{n}\cdot x}\cdot\sum_n a_n\cdot x^n=0 \text{ bzw.}$$

$$\left(-\frac{Z}{n}\right)\cdot\left[-\frac{Z}{n}\cdot R(x)+e^{-\frac{Z}{n}\cdot x}\cdot\sum_n n\cdot a_v\cdot x^{n-1}+e^{-\frac{Z}{n}\cdot x}\cdot\sum_n n\cdot a_n\cdot x^{n-1}\right]+\ldots$$

$$\ldots+e^{-\frac{Z}{n}\cdot x}\cdot\sum_n n\cdot(n-1)\cdot a_n\cdot x^{n-2}+\ldots$$

$$\ldots+\left(\frac{2}{x}\right)\cdot\left[-\frac{Z}{n}\cdot e^{-\frac{Z}{n}\cdot x}\cdot\sum_n a_n\cdot x^n+e^{-\frac{Z}{n}\cdot x}\cdot\sum_n n\cdot a_v\cdot x^{n-1}\right]+\ldots$$

$$\ldots+\left(-\frac{Z^2}{n^2}+\frac{2Z}{x}-\frac{l\cdot(l+1)}{x^2}\right)\cdot e^{-\frac{Z}{n}\cdot x}\cdot\sum_n a_n\cdot x^n=0$$

Nun ist noch einmal R(x) zu substituieren und wir erhalten.

$$\left(-\frac{Z}{n}\right)\cdot\left[-\frac{Z}{n}\cdot e^{-\frac{Z}{n}\cdot x}\cdot\sum_n a_n\cdot x^n+e^{-\frac{Z}{n}\cdot x}\cdot\sum_n n\cdot a_v\cdot x^{n-1}+e^{-\frac{Z}{n}\cdot x}\cdot\sum_n n\cdot a_n\cdot x^{n-1}\right]+\ldots$$

$$\ldots+e^{-\frac{Z}{n}\cdot x}\cdot\sum_n n\cdot(n-1)\cdot a_n\cdot x^{n-2}+\ldots$$

$$\ldots+\left(\frac{2}{x}\right)\cdot\left[-\frac{Z}{n}\cdot e^{-\frac{Z}{n}\cdot x}\cdot\sum_n a_n\cdot x^n+e^{-\frac{Z}{n}\cdot x}\cdot\sum_n n\cdot a_v\cdot x^{n-1}\right]+\ldots$$

$$\ldots+\left(-\frac{Z^2}{n^2}+\frac{2Z}{x}-\frac{l\cdot(l+1)}{x^2}\right)\cdot e^{-\frac{Z}{n}\cdot x}\cdot\sum_n a_n\cdot x^n=0.$$

Ausmultiplizieren ergibt

$$\left[+\frac{Z^2}{n^2}\cdot e^{-\frac{Z}{n}\cdot x}\cdot\sum_n a_n\cdot x^n-\frac{Z}{n}\cdot e^{-\frac{Z}{n}\cdot x}\cdot\sum_n n\cdot a_v\cdot x^{n-1}-\frac{Z}{n}\cdot e^{-\frac{Z}{n}\cdot x}\cdot\sum_n n\cdot a_n\cdot x^{n-1}\right]+\ldots$$

$$\ldots+e^{-\frac{Z}{n}\cdot x}\cdot\sum_n n\cdot(n-1)\cdot a_n\cdot x^{n-2}+\ldots$$

$$\ldots+\left[-\frac{2}{x}\cdot\frac{Z}{n}\cdot e^{-\frac{Z}{n}\cdot x}\cdot\sum_n a_n\cdot x^n+\frac{2}{x}\cdot e^{-\frac{Z}{n}\cdot x}\cdot\sum_n n\cdot a_v\cdot x^{n-1}\right]+\ldots$$

$$\ldots+\left(-\frac{Z^2}{n^2}+\frac{2Z}{x}-\frac{l\cdot(l+1)}{x^2}\right)\cdot e^{-\frac{Z}{n}\cdot x}\cdot\sum_n a_n\cdot x^n=0$$

Wie zu sehen, enthält jeder Summand den Term $e^{-\frac{Z}{n}\cdot x}$ der sich somit herauskürzt und der Term $-\frac{Z}{n}\cdot\sum_n n\cdot a_n\cdot x^{n-1}$ ist zweimal vorhanden.

$$\left[+\frac{Z^2}{n^2}\cdot\sum_n a_n\cdot x^n-2\cdot\frac{Z}{n}\cdot\sum_n n\cdot a_\nu\cdot x^{n-1}\right]+\sum_n n\cdot(n-1)\cdot a_n\cdot x^{n-2}+\ldots.$$

$$\ldots+\left[-\frac{2}{x}\cdot\frac{Z}{n}\cdot\sum_n a_n\cdot x^n+\frac{2}{x}\cdot\sum_n n\cdot a_\nu\cdot x^{n-1}\right]+\ldots$$

$$\ldots+\left(-\frac{Z^2}{n^2}+\frac{2Z}{x}-\frac{l\cdot(l+1)}{x^2}\right)\cdot\sum_n a_n\cdot x^n=0$$

Die Terme mit $\frac{Z^2}{n^2}$ heben sich gerade heraus. Es bleibt

$$-2\cdot\frac{Z}{n}\cdot\sum_n n\cdot a_\nu\cdot x^{n-1}+\sum_n n\cdot(n-1)\cdot a_n\cdot x^{n-2}+\ldots$$

$$\ldots-\frac{2}{x}\cdot\frac{Z}{n}\cdot\sum_n a_n\cdot x^n+\frac{2}{x}\cdot\sum_n n\cdot a_\nu\cdot x^{n-1}+\ldots$$

$$\ldots+\frac{2Z}{x}\cdot\sum_n a_n\cdot x^n-\frac{l\cdot(l+1)}{x^2}\cdot\sum_n a_n\cdot x^n=0$$

Nun ziehen wir alle vor dem Summandenzeichen stehen x-Terme in den Summanden hinein und können schreiben:

$$\underbrace{-2\cdot\frac{Z}{n}\cdot\sum_n n\cdot a_\nu\cdot x^{n-1}}_{2}+\underbrace{\sum_n n\cdot(n-1)\cdot a_n\cdot x^{n-2}}_{5}+\ldots$$

$$\ldots\underbrace{-2\cdot\frac{Z}{n}\cdot\sum_n a_n\cdot x^{n-1}}_{3b}+\underbrace{2\cdot\sum_n n\cdot a_\nu\cdot x^{n-2}}_{1}+\ldots$$

$$\ldots+\underbrace{2Z\cdot\sum_n a_n\cdot x^{n-1}}_{3a}\underbrace{-l\cdot(l+1)\cdot\sum_n a_n\cdot x^{n-2}}_{4}=0$$

Schließlich fassen wir geschickt in der angegebenen Reihenfolge zusammen und erhalten

$$+2\cdot\sum_n n\cdot a_v\cdot x^{n-2}-2\cdot\frac{Z}{n}\cdot\sum_n n\cdot a_v\cdot x^{n-1}+2Z\cdot\sum_n a_n\cdot x^{n-1}-2\cdot\frac{Z}{n}\cdot\sum_n a_n\cdot x^{n-1}+\dots$$
$$-l\cdot(l+1)\cdot\sum_n a_n\cdot x^{n-2}+\sum_n n\cdot(n-1)\cdot a_n\cdot x^{n-2}=0$$

In der ersten Zeile können wir sogleich den dritten und vierten Term zusammenfassen. Damit ist

$$+2\cdot\sum_n n\cdot a_v\cdot x^{n-2}-2\cdot\frac{Z}{n}\cdot\sum_n n\cdot a_v\cdot x^{n-1}+\left(2Z-2\cdot\frac{Z}{n}\right)\cdot\sum_n a_n\cdot x^{n-1}+\dots$$
$$-l\cdot(l+1)\cdot\sum_n a_n\cdot x^{n-2}+\sum_n n\cdot(n-1)\cdot a_n\cdot x^{n-2}=0$$

Mit $2Z-\frac{2Z}{n}=2Z\cdot\left(1-\frac{1}{n}\right)=\frac{2Z\cdot(n-1)}{n}$ können wir schreiben

(57)... $\boxed{+2\cdot\sum_n n\cdot a_v\cdot x^{n-2}-\frac{2Z}{n}\cdot\sum_n n\cdot a_v\cdot x^{n-1}+\frac{2Z\cdot(n-1)}{n}\cdot\sum_n a_n\cdot x^{n-1}+\dots}$

$$\boxed{\dots-l\cdot(l+1)\cdot\sum_n a_n\cdot x^{n-2}+\sum_n n\cdot(n-1)\cdot a_n\cdot x^{n-2}=0}$$

Da der Summationsindex n den gesamten Wertebereich der ganzen Zahlen durchläuft, gilt:

(58)... $\boxed{\sum_n n\cdot a_n\cdot x^{n-1}=\sum_n (n-1)\cdot a_{n-1}\cdot x^{n-2}}$ bzw.

(59)... $\boxed{\sum_n a_n\cdot x^{n-1}=\sum_n a_{n-1}\cdot x^{n-2}}$

Die Richtigkeit dieser Transformationen können wir sofort leicht nachprüfen.

Für Gl.(58) gilt:

$$\sum_n n\cdot a_n\cdot x^{n-1}=\{..+(-2)\cdot a_{-2}\cdot x^{-3}+(-1)\cdot a_{-1}\cdot x^{-2}+(0)\cdot a_0\cdot x^{-1}+(1)\cdot a_1\cdot x^0+(2)\cdot a_2\cdot x^1+..$$
$$\sum_n (n-1)\cdot a_{n-1}\cdot x^{n-2}=\{..+(-3)\cdot a_{-3}\cdot x^{-4}+(-2)\cdot a_{-2}\cdot x^{-3}+(-1)\cdot a_{-1}\cdot x^{-2}+(0)\cdot a_0\cdot x^{-1}+\dots\}$$

Für Gl.(59) gilt:

$$\sum_n a_n\cdot x^{n-1}=\{..+a_{-2}\cdot x^{-3}+a_{-1}\cdot x^{-2}+a_0\cdot x^{-1}+a_1\cdot x^0+a_2\cdot x^1+a_3\cdot x^2+\dots\}$$

$$\sum_n a_{n-1}\cdot x^{n-2}=\{..+a_{-1}\cdot x^{-4}+a_{-2}\cdot x^{-3}+a_{-1}\cdot x^{-2}+a_0\cdot x^{-1}+a_1\cdot x^0+a_2\cdot x^1+\dots\}$$

Wie man durch dieses Hinschreiben sofort sieht, gehen die einzelnen Summanden nicht verloren, sondern werden lediglich um eine Position nach rechts verschoben. Aufgrund der unendlichen Anzahl der Summanden ändert sich nichts am Ergebnis der Gesamtsumme.

Mit Hilfe von Gl.(58) und Gl.(59) erreichen wir eine weitere Vereinfachung der Gl.(57) in dem alle Ausdrücke mit x^{n-1} in Ausdrücke nach x^{n-2} transformiert werden und erhalten

für $-\frac{2Z}{n}\cdot\sum_n n\cdot a_\nu\cdot x^{n-1}$ mit Gl.(58) $-\frac{2Z}{n}\cdot\sum_n (n-1)\cdot a_{\nu-1}\cdot x^{n-2}$

für $+\frac{2Z\cdot(n-1)}{n}\cdot\sum_n a_n\cdot x^{n-1}$ mit Gl.(59) $+\frac{2Z\cdot(n-1)}{n}\cdot\sum_n a_{n-1}\cdot x^{n-2}$

Wir verwenden dieses Transformationsergebnis und schreiben

$$+2\cdot\sum_n n\cdot a_\nu\cdot x^{n-2}-\frac{2Z}{n}\cdot\sum_n (n-1)\cdot a_{\nu-1}\cdot x^{n-2}+\frac{2Z\cdot(n-1)}{n}\cdot\sum_n a_{n-1}\cdot x^{n-2}+\ldots$$
$$\ldots-l\cdot(l+1)\cdot\sum_n a_n\cdot x^{n-2}+\sum_n n\cdot(n-1)\cdot a_n\cdot x^{n-2}=0$$

Jetzt können wir wegen des überall gleichen Bezugs auf x^{n-2} alle Summanden in eine Summenformel schreiben. Es ist:

$$\sum_n 2\cdot n\cdot a_\nu\cdot x^{n-2}-\sum_n\frac{2Z}{n}\cdot(n-1)\cdot a_{\nu-1}\cdot x^{n-2}+\sum_n\frac{2Z\cdot(n-1)}{n}\cdot a_{n-1}\cdot x^{n-2}+\ldots$$
$$\ldots+\sum_n -l\cdot(l+1)\cdot a_n\cdot x^{n-2}+\sum_n n\cdot(n-1)\cdot a_n\cdot x^{n-2}=0 \text{ bzw.}$$

$$\sum_n 2\cdot n\cdot a_\nu\cdot x^{n-2}-\frac{2Z}{n}\cdot(n-1)\cdot a_{\nu-1}\cdot x^{n-2}+\frac{2Z\cdot(n-1)}{n}\cdot a_{n-1}\cdot x^{n-2}+\ldots$$
$$\ldots-l\cdot(l+1)\cdot a_n\cdot x^{n-2}+n\cdot(n-1)\cdot a_n\cdot x^{n-2}=0$$

Wiederum ausmultiplizieren ergibt

$$\sum_n 2\cdot n\cdot a_\nu\cdot x^{n-2}-\frac{2Z\cdot n}{n}\cdot a_{\nu-1}\cdot x^{n-2}+\frac{2Z}{n}\cdot a_{\nu-1}\cdot x^{n-2}+\ldots$$
$$\ldots+2Z\cdot a_{n-1}\cdot x^{n-2}-\frac{2Z}{n}\cdot a_{n-1}\cdot x^{n-2}+\ldots$$
$$\ldots+\{n\cdot(n-1)-l\cdot(l+1)\}\cdot a_n\cdot x^{n-2}=0$$

Die Ausdrücke mit $\frac{2Z}{n}$ heben sich heraus. Die Ausdrücke mit $2Z$ ziehen wir zusammen und den 1.Term in die geschweifte Klammer. Somit ist

$$\sum_n +2\cdot Z\cdot\left(1-\frac{n}{n}\right)\cdot a_{\nu-1}\cdot x^{n-2}+\{2n+n\cdot(n-1)-l\cdot(l+1)\}\cdot a_n\cdot x^{n-2}=0$$

(60)... $\boxed{\sum_n\left[\{n\cdot(n+1)-l\cdot(l+1)\}\cdot a_n+2Z\cdot\left(1-\frac{n}{n}\right)\cdot a_{\nu-1}\right]\cdot x^{n-2}=0}$

Diese Summenformel ist für alle x nur dann stets null, wenn jeder einzelne Summand null ist. Somit gilt $\{n \cdot (n+1) - l \cdot (l+1)\} \cdot a_n + 2Z \cdot \left(1 - \frac{n}{n}\right) \cdot a_{v-1} = 0$

(61)... $\boxed{\{n \cdot (n+1) - l \cdot (l+1)\} \cdot a_n = 2Z \cdot \left(\frac{n}{n} - 1\right) \cdot a_{v-1}}$

Damit lässt sich a_n berechnen. Es gilt die Rekursionsformel

(62)... $\boxed{a_n = \frac{2Z \cdot \left(\frac{n}{n} - 1\right)}{n \cdot (n+1) - l \cdot (l+1)} \cdot a_{v-1}}$ mit $a_0 = 1$.

Wie zu sehen, enthält diese Formel die Hauptquantenzahl n und die Nebenquantenzahl l. Wir wissen, dass die Hauptquantenzahl n der Gesamtenergie nach Gl.(43) bzw. nach Teil II, Seite 13, Gl.(29) nur die ganzzahlige Werte $n = 1,2,3...$ annehmen kann und dass nach Teil II, Seite 70, in der Gl. $E = l \cdot (l+1) \cdot \frac{\mathbf{h}^2}{2m} \cdot \frac{1}{r^2}$ der Faktor l ebenfalls nur ganzzahlige Werte annehmen kann, allerdings beginnend mit Null, gemäß $l = 0,1,2,...$, womit $l < n$ ist bzw. gilt $l = 0,1,2,...(n-1) < n$. Damit haben diese beiden Quantenzahlen folgenden Einfluss auf den Koeffizienten a_v.

Erreicht der Summationsindex den Wert $n = n_{\max} = n$, dann gilt nach Gl.(61)

$\{n_{\max} \cdot (n_{\max} + 1) - l \cdot (l+1)\} \cdot a_{n\,\max} = 2Z \cdot \left(\frac{n_{\max}}{n} - 1\right) \cdot a_{v\max-1}$ bzw.

$$\{n \cdot (n+1) - l \cdot (l+1)\} \cdot a_n = 2Z \cdot \underbrace{\left(\frac{n}{n} - 1\right)}_{0} \cdot a_{n-1} \Rightarrow$$

(63) $\boxed{\{n \cdot (n+1) - l \cdot (l+1)\} \cdot a_n = 0}$

Da aber der Ausdruck in den geschweiften Klammern wg. $l < n$ nicht null sein kann, <u>muss</u> $a_n = 0$ sein. Dies ist eine wichtige Feststellung. Denn damit ergibt sich aus der Rekursionsformel Gl.(62) für alle auf a_n folgenden Koeffizienten $a_{n+i} = 0$, $i = 1,2,3,4,....$, denn alle folgenden Koeffizienten beziehen sich ja auf den jeweiligen Vorgänger und wenn einer zu null wurde, dann auch alle folgenden. Damit ergibt sich, dass die Summation nur bis $n = n_{\max} - 1 = n - 1$ durchgeführt werden muss, also bis a_{n-1}.

Erreicht der Summationsindex den Wert $n = n_{\min} = l$, dann gilt nach Gl.(61)

$\{n_{\min} \cdot (n_{\min} + 1) - l \cdot (l+1)\} \cdot a_{n\,\min} = 2Z \cdot \left(\frac{n_{\min}}{n} - 1\right) \cdot a_{v\min-1}$ bzw.

$$\{l\cdot(l+1)-l\cdot(l+1)\}\cdot a_l = 2Z\cdot\left(\frac{l}{n}-1\right)\cdot a_{l-1}$$

$$\{l\cdot(l+1)-l\cdot(l+1)\}\cdot a_l = 0 = 2Z\cdot\left(\frac{l}{n}-1\right)\cdot a_{l-1} \Rightarrow$$

$$(64)... \boxed{2Z\cdot\left\{\frac{l}{n}-1\right\}\cdot a_{l-1} = 0}$$

Da aber der Ausdruck in den geschweiften Klammern wiederum wg. $l<n$ nicht null sein kann, <u>muss</u> $a_{l-1}=0$ sein. Auch dies ist eine wichtige Feststellung. Denn damit ergibt sich aus der Rekursionsformel Gl.(62) für alle auf a_{l-1} vorangegangenen Koeffizienten -aus dem gleichen Grunde wie oben- $a_{l-1-i}=0$, $i=1,2,3,4,....$ Damit ergibt sich, dass die Summation erst ab $n=n_{\min}=l$ durchgeführt werden muss, also ab a_l.

Wir führen nun noch die Substitution $n=h+l$ durch. Es ist dann die untere Summationsgrenze $n=h+l=l$ also $h=0$, d.h. die Summation beginnt nicht mehr bei l, sondern bei Null. Für die obere Summationsgrenze ergibt sich $n=h+l=n-1$ also $h=n-l-1$ bzw. $h=n-(l+1)$. Der Koeffizient heißt dann $a_n=a_{h+l}$. Damit erhalten wir den Summationsausdruck

$$\sum_{n=l}^{n=n-1} a_\nu\cdot x^n = \sum_{h=0}^{h=n-(l+1)} a_{h+l}\cdot x^{h+l}$$

Nun können wir diesen Ausdruck analog zu Gl.(59) wie folgt umschreiben:

$$(65)... \boxed{\sum_{h=0}^{h=n-(l+1)} a_{h+l}\cdot x^{h+l} = \sum_{h=0}^{h=n-(l+1)} a_h\cdot x^h\cdot x^l = x^l\cdot\sum_{h=0}^{h=n-(l+1)} a_h\cdot x^h}$$

Selbstverständlich haben wir beim Umschreiben der Koeffizienten hier den Faktor x^l berücksichtigt. Dies ist ja gerade der Effekt dieser Substitution. Damit haben wir die Mathematik erfolgreich zu Ende gebracht und die Lösung der Radialgleichung lautet:

$$(66)... \boxed{R(x) = R_{n,l}(x) = e^{-\frac{Z}{n}\cdot x}\cdot x^l\cdot\sum_{h=0}^{h=n-(l+1)} a_h\cdot x^h}$$

Mit der Substitution $n=h+l$ ergibt sich die zugehörige Rekursionsformel

$$a_h = \frac{2Z\cdot\left(\frac{h+l}{n}-1\right)}{(h+l)\cdot(h+l+1)-l\cdot(l+1)}\cdot a_{h-1}$$

Hierbei zeigt der Index h des Koeffizienten nur den Summationsbereich an, nämlich, wie ν in Gl.(61). Er zeigt eben an, dass nun alle h durchlaufen werden, so wie vorher alle v durchlaufen wurden und so wie vorher a_v sich auf a_{v-1} bezog, so bezieht sich jetzt a_h auf a_{h-1}. Allein es sind dies nur Anzeigen, die keinen Einfluss auf das Summationsergebnis haben. Nur die Substitution in den runden Klammern wirkt sich auf das Ergebnis aus und muss daher in diesen Klammern auch ausgeführt werden. Es ergibt sich

$$a_h = Z \cdot -\frac{2}{n} \cdot \frac{\{n-(h+l)\}}{h^2 + hl + h + hl + l^2 + l - l^2 - l} \cdot a_{h-1}$$

$$a_h = Z \cdot -\frac{2}{n} \cdot \frac{\{n-(h+l)\}}{h \cdot (h+2l+1)} \cdot a_{h-1}$$

Nun ziehen wir den Faktor Z aus dem Ausdruck für a_h ganz heraus und verwenden als Rekursionsformel den Ausdruck <u>ohne</u> Z gemäß

(67)... $\boxed{a_h = -\frac{2}{n} \cdot \frac{\{n-(h+l)\}}{h \cdot (h+2l+1)} \cdot a_{h-1}}$ mit $a_0 = 1$.

Damit wurde Z sozusagen vor die Summenformel gezogen womit der Summenausdruck lautet $\left(Z \cdot \sum_{h=0}^{h=n-(l+1)} a_h \cdot x^h \right)$ und wir erhalten:

(68)... $\boxed{R_{n,l}(x) = x^l \cdot e^{-\frac{Z}{n} \cdot x} \cdot \left(Z \cdot \sum_{h=0}^{n-(l+1)} a_h \cdot x^h \right)}$, nun mit Koeffizient gem. Gl.(67).

Dies ist die vollständige Lösung der <u>unnormierten</u> radialen Wellenfunktion.

Unsere nächste Aufgabe lautet nun, die Normierungsvorschrift für diese Wellenfunktion herzuleiten, um danach die eigentliche Normierung durchführen zu können.

12. Herleitung der Normierungsvorschrift für die radiale Wellenfunktion

Die Wahrscheinlichkeit, das Elektron im Abstand $r = 0 ... bis ... r = \infty$ zu finden ist gleich eins. Nach der Kopenhagener Deutung der Quantenmechanik gilt:

$\int_{r=0}^{\infty} |\Psi(r)|^2 \cdot dr = 1$. In Teil I, Seite 31, Gl.(26) ergab sich für ein Teilchen, das nur kinetische Energie besitzt die Schrödinger-Gleichung in der Form $-\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{\partial^2 \Psi(x)}{\partial x^2} = E \cdot \Psi(x)$. In Teil I, Seite 36, Gl.(34) bzw. Teil II, Seite 5, Gl.(1) ergab sich für ein Teilchen im Potenzial V(x) mit Gesamtenergie $E_{ges} = E_{kin} + E_{pot}$ der Ausdruck $-\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{\partial^2 \Psi(x)}{\partial x^2} + V(x) \cdot \Psi(x) = E_{ges} \cdot \Psi(x)$. In Teil II, Seite 8 hatten wir dann, bezogen auf diese Wellenfunktion $\Psi(x)$, die Normierungsvorschrift $\int_{x=0}^{\infty} N^2 \cdot |\Psi(x)|^2 \cdot dx = 1$ mit N als Normierungskonstante angegeben und in Teil II, Gl.(31) auf ein Teilchen in einem kastenförmigen Potenzial angewandt. Mit Gl.(32) gemäß $-\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{\partial^2 \Pi}{\partial r^2} + V_{eff} \cdot \Pi = E \cdot \Pi$ haben wir eine mit Teil I, Seite 36, Gl.(34) bzw. Teil II, Seite 5, Gl.(1) identische Form der Schrödinger-Gleichung. Daher gilt in analoger Anwendung:

$\int_{r=0}^{\infty} N^2 \cdot |\Pi(r)|^2 \cdot dr = 1$ mit $\Pi(r) = r \cdot R(r)$ und es lautet die Normierung:

$\int_{r=0}^{\infty} N^2 \cdot |r \cdot R(r)|^2 \cdot dr = 1$ bzw.

(69)... $\boxed{\int_{r=0}^{\infty} r^2 \cdot R^2(r) \cdot dr = \frac{1}{N^2}}$

Bevor wir weiter rechen, führen wir noch eine wichtige Nebenrechnung aus, um zu zeigen, dass in der Radialgleichung Gl.(68) der Faktor Z vor dem Summenzeichen entfallen werden kann.

Mit $R_{n,l}(x) = Z \cdot x^l \cdot e^{-\frac{Z}{n} \cdot x} \cdot \sum_{h=0}^{n-(l+1)} a_h \cdot x^h$ aus Gl.(68) erhalten wir

$$\int_{r=0}^{\infty} \left| Z \cdot x^l \cdot e^{-\frac{Z}{n} \cdot x} \cdot r \cdot \sum_{h=0}^{n-(l+1)} a_h \cdot x^h \right|^2 \cdot dr = \frac{1}{N^2}$$

Einsetzen von $x = \frac{r}{a_0}$ aus Gl.(46) und $dr = a_0 \cdot dx$ ergibt

$$\int\limits_{r=0}^{\infty} x^{2l} \cdot e^{-\frac{2Z}{n} \cdot x} \cdot \left| \sum_{h=0}^{n-(l+1)} a_h \cdot x^h \right|^2 \cdot \underbrace{r^2}_{a_0^2 \cdot x^2} \cdot \underbrace{dr}_{a_0 \cdot dx} = \frac{1}{Z^2 \cdot N^2} \text{ bzw.}$$

$$\int\limits_{x=0}^{\infty} a_0^3 \cdot x^{2l} \cdot e^{-\frac{2Z}{n} \cdot x} \cdot \left| \sum_{h=0}^{n-(l+1)} a_h \cdot x^h \right|^2 \cdot x^2 \cdot dx = \frac{1}{Z^2 \cdot N^2}$$

Somit ist $N = \left[Z \cdot \int\limits_{r=0}^{\infty} .... \right]^{-1}$ und damit die <u>normierte</u> Radialgleichung:

$$R_{n,l}(x) = [N] \cdot Z \cdot (x)^l \cdot e^{-\frac{Z}{n} \cdot x} \cdot \sum_{h=0}^{n-(l+1)} a_h \cdot x^h \text{ bzw.}$$

$$R_{n,l}(x) = \left[Z \cdot \int\limits_{r=0}^{\infty} .... \right]^{-1} \cdot Z \cdot (x)^l \cdot e^{-\frac{Z}{n} \cdot x} \cdot \sum_{h=0}^{n-(l+1)} a_h \cdot x^h$$

Wie zu sehen, hebt sich der Faktor Z gerade heraus und es ergibt sich

$$\text{(70)...} \boxed{R_{n,l}(x) = \underbrace{\left[\int\limits_{r=0}^{\infty} .... \right]^{-1}}_{\substack{Normierungs- \\ konstante..ohne..Z}} \cdot \underbrace{(x)^l \cdot e^{-\frac{Z}{n} \cdot x} \cdot \sum_{h=0}^{n-(l+1)} a_h \cdot x^h}_{unnormierte..Radialfunktion..ohne..Z}}$$

Da sich also der Faktor Z gerade heraushebt, kann in den Ausdrücken für N und $R_{n,l}(x)$ auf diesen Faktor verzichtet werden. Wir rechnen weiter mit:

$$\text{(71)...} \boxed{\int\limits_{x=0}^{\infty} a_0^3 \cdot x^{2l} \cdot e^{-\frac{2Z}{n} \cdot x} \cdot \left| \sum_{h=0}^{n-(l+1)} a_h \cdot x^h \right|^2 \cdot x^2 \cdot dx = \frac{1}{N^2}}$$

, anstelle Gl.(68) mit

$$\text{(72)...} \boxed{R_{n,l}(x) = x^l \cdot e^{-\frac{Z}{n} \cdot x} \cdot \sum_{h=0}^{n-(l+1)} a_h \cdot x^h}$$

und mit Gl.(67) gemäß

$$\text{(73)...} \boxed{a_h = -\frac{2}{n} \cdot \frac{\{n - (h + l)\}}{h \cdot (h + 2l + 1)} \cdot a_{h-1}}$$

mit $a_0 = 1$

Mit Hilfe dieser Gleichungen werden wir nun die Berechnung der unnormierten Radialgleichung für die ersten Zustände explizit bestimmen.

13. Berechnung der unnormierten Radialgleichung für die ersten Zustände

Wir führen nun einige Rechenbeispiele durch, um die Summanden der ersten Zustände (Orbitale) zu ermitteln. Dazu verwenden wir die Ausdrücke:

$$\sum_{h=0}^{h=n-(l+1)} a_h \cdot x^h = +a_0 \cdot x^0 + a_1 \cdot x^1 + a_2 \cdot x^2 + a_3 \cdot x^3 + \ldots$$ und

$$a_h = -\frac{2}{n} \cdot \frac{\{n-(h+l)\}}{h \cdot (h+2l+1)} \cdot a_{h-1}$$ mit $a_0 = 1$ aus Gl.(73) und

$$R_{n,l}(x) = x^l \cdot e^{-\frac{Z}{n} \cdot x} \cdot \sum_{h=0}^{n-(l+1)} a_h \cdot x^h$$ aus Gl.(72).

Das Prinzip ist klar: n und l als Festwert in jeden Summenterm einsetzen, während h beginnend mit h=0 mit jedem Summenterm um eins erhöht wird. Auf diese Weise lassen sich nun die Summanden für alle Zustände berechnen.

1s Orbital, Zustand n=1, l=0: $h = n-(l+1) = 1-(0+1) = 0$

$$\sum_{h=0}^{0} a_h \cdot x^h = +a_0 \cdot x^0 = 1 \cdot x^0 = 1 \cdot 1 = \underline{\underline{1}}$$

$$\boxed{R_{n,l}(x) = 1 \cdot e^{-\frac{Z}{n} \cdot x}}$$

2s Orbital, Zustand n=2, l=0: $h = n-(l+1) = 2-(0+1) = 1$

$$\sum_{h=0}^{1} a_h \cdot x^h = +a_0 \cdot x^0 + a_1 \cdot x^1$$

$$= \underbrace{(+1)}_{a_0} \cdot x^0 + \underbrace{\underbrace{\left(-\frac{2}{2}\right) \cdot \frac{2-(1+0)}{1 \cdot (1+2 \cdot 0+1)}}_{Term\ für\ h=1} \cdot \underbrace{(+1)}_{a_0}}_{a_1 = -1 \cdot \frac{1}{2} \cdot 1 = -\frac{1}{2}} \cdot x^1$$

$$\underline{= 1 - \frac{1}{2} \cdot x = \frac{1}{2} \cdot (2-x) = \frac{1}{2} \cdot \left(2 - \frac{r}{a_0}\right)}$$

$$\boxed{R_{n,l}(x) = 1 \cdot e^{-\frac{Z}{n} \cdot x} \cdot \frac{1}{2} \cdot (2-x)}$$

2p Orbital, Zustand n=2, l=1: $h = n - (l+1) = 2 - (1+1) = 0$

$$\sum_{h=0}^{0} a_h \cdot x^h = +a_0 \cdot x^0 = 1 \cdot x^0 = 1 \cdot 1 = \underline{\underline{1}}$$

$$\boxed{R_{n,l}(x) = x \cdot e^{-\frac{Z}{n}\cdot x} \cdot 1}$$

3s Orbital, Zustand n=3, l=0: $h = n - (l+1) = 3 - (0+1) = 2$

$$\sum_{h=0}^{2} a_h \cdot x^h = +a_0 \cdot x^0 + a_1 \cdot x^1 + a_2 \cdot x^2$$

$$= \underbrace{\underbrace{(+1)}_{a_0} \cdot x^0 + \underbrace{\left(-\frac{2}{3}\right) \cdot \frac{3-(1+0)}{1 \cdot (1+2 \cdot 0+1)}}_{Term\ für\ h=1} \cdot \underbrace{(+1)}_{a_0}}_{a_1 = 1 \cdot -\frac{2}{3} \cdot \frac{2}{2} \cdot 1 = -\frac{2}{3}} \cdot x^1 + \underbrace{\underbrace{\left(-\frac{2}{3}\right) \cdot \frac{3-(2+0)}{2 \cdot (2+2 \cdot 0+1)}}_{Term\ für\ h=2} \cdot \underbrace{(-\frac{2}{3})}_{a_1}}_{a_2 = -\frac{2}{3} \cdot \frac{1}{6} \cdot -\frac{2}{3} = +\frac{2}{27}} \cdot x^1$$

$$= \underline{1 - \frac{2}{3} \cdot x + \frac{2}{27} \cdot x^2 = 1 - \frac{2}{3}\frac{r}{a_0} + \frac{2}{27}\frac{r^2}{a_0^2}}$$

$$\boxed{R_{n,l}(x) = 1 \cdot e^{-\frac{Z}{n}\cdot x} \cdot \left(1 - \frac{2}{3} \cdot x + \frac{2}{27} \cdot x^2\right)}$$

3p Orbital, Zustand n=3, l=1: $h = n - (l+1) = 3 - (1+1) = 1$

$$\sum_{h=0}^{1} a_h \cdot x^h = +a_0 \cdot x^0 + a_1 \cdot x^1$$

$$= \underbrace{(+1)}_{a_0} \cdot x^0 + \underbrace{\underbrace{\left(-\frac{2}{3}\right) \cdot \frac{3-(1+1)}{1 \cdot (1+2 \cdot 1+1)}}_{Term\ für\ h=1} \cdot \underbrace{(+1)}_{a_0}}_{a_1 = -\frac{2}{3} \cdot \frac{1}{4} \cdot 1 = -\frac{1}{6}} \cdot x^1$$

$$= \underline{1 - \frac{1}{6} \cdot x = \frac{1}{2} \cdot \left(2 - \frac{1}{3}x\right) = \frac{1}{2} \cdot \left(2 - \frac{1}{3}\frac{r}{a_0}\right)}$$

$$\boxed{R_{n,l}(x) = x \cdot e^{-\frac{Z}{n}\cdot x} \cdot \frac{1}{2} \cdot \left(2 - \frac{1}{3}x\right)}$$

3d Orbital, Zustand n=3, l=2: $h = n - (l+1) = 3 - (2+1) = 0$

$$\sum_{h=0}^{0} a_h \cdot x^h = +a_0 \cdot x^0 = 1 \cdot x^0 = 1 \cdot 1 = \underline{\underline{1}}$$

$$\boxed{R_{n,l}(x) = x^2 \cdot e^{-\frac{Z}{n} \cdot x} \cdot 1}$$

4s Orbital, Zustand n=4, l=0: $h = n - (l+1) = 4 - (0+1) = 3$

$$\sum_{h=0}^{2} a_h \cdot x^h = +a_0 \cdot x^0 + a_1 \cdot x^1 + a_2 \cdot x^2 + +a_3 \cdot x^3$$

$$= \underbrace{(+1)}_{a_0} \cdot x^0 + \underbrace{\underbrace{\left(-\frac{2}{4}\right) \cdot \frac{4-(1+0)}{1 \cdot (1+2 \cdot 0+1)}}_{Term..für..h=1} \cdot \underbrace{(+1)}_{a_0}}_{a_1 = -\frac{2}{4} \cdot \frac{3}{2} \cdot 1 = -\frac{3}{4}} \cdot x^1 + \underbrace{\underbrace{\left(-\frac{2}{4}\right) \cdot \frac{4-(2+0)}{2 \cdot (2+2 \cdot 0+1)}}_{Term..für..h=2} \cdot \underbrace{(-\frac{3}{4})}_{a_1}}_{a_2 = -\frac{2}{4} \cdot \frac{2}{6} \cdot -\frac{3}{4} = +\frac{1}{8}} \cdot x^1 + \ldots$$

$$\ldots + \underbrace{\underbrace{\left(-\frac{2}{4}\right) \cdot \frac{4-(3+0)}{3 \cdot (3+2 \cdot 0+1)}}_{Term..für..h=3} \cdot \underbrace{(\frac{1}{8})}_{a_1}}_{a_3 = -\frac{2}{4} \cdot \frac{1}{12} \cdot \frac{1}{8} = -\frac{1}{192}} \cdot x^1$$

$$\underline{= 1 - \frac{3}{4} x + \frac{1}{8} x^2 - \frac{1}{192} x^3}$$

$$\boxed{R_{n,l}(x) = 1 \cdot e^{-\frac{Z}{n} \cdot x} \cdot \left(1 - \frac{3}{4} x + \frac{1}{8} x^2 - \frac{1}{192} x^3\right)}$$

Auf diese Weise lässt sich die radiale Wellenfunktion für alle Zustände berechnen. Nun ist es noch erforderlich, die Normierung der Wellenfunktion durchzuführen. Der dazu erforderliche Rechengang ist uns bereits aus Teil II, Seite 8 bekannt.

Um bei den komplizierten höheren Orbitalen unnötigen Rechenaufwand zu vermeiden stellen wir diese Aufgabe noch zurück und beschäftigen uns zunächst mit den sogen. assoziierten Laguerre-Polynomen. Allerdings ist dazu einiges an Vorarbeit zu leisten.

14. Die Laguerre – Polynome

Die assoziierten Laguerre-Polynome lauten:

$$(74)...\boxed{L_h^{2l+1}(p)=(-1)^{2l+1}\cdot\frac{d^{2l+1}}{dp^{2l+1}}\left[L_{n+l}(p)\right]}$$

Hierbei ist $h=n-(l+1)$ aus Gl.(69) und ist nach Gl.(55b) $p=2kr$, $k=\frac{Z}{n\cdot a_0}$, $x=\frac{r}{a_0}$ und $p=\frac{2Z}{n}\cdot x$. Auch der Ausdruck $2l+1$ ist uns aus Teil II, Seite 70 bekannt. Dort hatten wir festgestellt, dass die Energie E quantisiert ist und nicht von der magnetischen Quantenzahl m_l abhängt. Da es $2l+1$ Wellenfunktionen zu jedem Wert von l gibt (eine für jedes m_l), ist das Energieniveau mit der Quantenzahl l gerade $(2l+1)$-fach entartet.

Der Ausdruck $L_{n+l}(p)$ bezeichnet die sogen. Laguerre-Polynome. Für diese gilt:

$$(75)...\boxed{L_{n+l}(p)=\frac{e^p}{(n+l)!}\cdot\frac{d^{n+l}}{dp^{n+l}}\left(p^{n+l}\cdot e^{-p}\right)}$$

Mit Gl.(74) und Gl.(75) wollen wir nun die assoziierten Laguerre-Polynome für die gleichen Zustände wie zuvor berechnen.

1s Orbital, Zustand n=1, l=0: $h=n-(l+1)=1-(0+1)=0$

Aus Gl.(75) folgt:

$$L_{n+l}(p)=\frac{e^p}{(n+l)!}\cdot\frac{d^{n+l}}{dp^{n+l}}\left(p^{n+l}\cdot e^{-p}\right)$$ bzw.

$$L_{n+l}(p)=\frac{e^p}{(1+0)!}\cdot\frac{d^{1+0}}{dp^{1+0}}\left(\underbrace{p^{1+0}}_{u}\cdot\underbrace{e^{-p}}_{v}\right)$$

$$L_{n+l}(p)=\frac{e^p}{(1+0)!}\cdot\frac{d^{1+0}}{dp^{1+0}}\left(\underbrace{p^{1+0}}_{u}\cdot\underbrace{e^{-p}}_{v}\right)$$

$$(u\cdot v)'=u'\cdot v+u\cdot v'$$

$$u=p \qquad v=e^{-p}$$

$$u'=1 \qquad v'=(-1)\cdot e^{-p}$$

$$(u\cdot v)'=\left(1\cdot e^{-p}+p\cdot(-1)\cdot e^{-p}\right)$$

$$L_{n+l}(p) = e^{p} \cdot e^{-p} \cdot (1-p)$$

$$\underline{L_{n+l}(p) = (1-p)}$$

Dies eingesetzt in Gl.(74) ergibt:

$$L_h^{2l+1}(p) = (-1)^{2l+1} \cdot \frac{d^{2l+1}}{dp^{2l+1}} L_{n+l}(p) \text{ bzw.}$$

$$L_h^{2l+1}(p) = (-1)^{2\cdot 0+1} \cdot \frac{d^{2\cdot 0+1}}{dp^{2\cdot 0+1}} (1-p)$$

$$L_h^{2l+1}(p) = (-1)^{1} \cdot \frac{d^{1}}{dp^{1}} (1-p)$$

$$L_h^{2l+1}(p) = (-1) \cdot (-1)$$

$$\boxed{L_h^{2l+1}(p) = 1}$$

Dies ist das gleiche Ergebnis wie bei Berechnung mit vg. Summenformel.

2s Orbital, Zustand n=2, l=0: $h = n - (l+1) = 2 - (0+1) = 1$

Aus Gl.(75) folgt:

$$L_{n+l}(p) = \frac{e^{p}}{(n+l)!} \cdot \frac{d^{n+l}}{dp^{n+l}} \left(p^{n+l} \cdot e^{-p}\right) \text{ bzw.}$$

$$L_{n+l}(p) = \frac{e^{p}}{(2+0)!} \cdot \frac{d^{2+0}}{dp^{2+0}} \left(\underbrace{p^{2+0}}_{u} \cdot \underbrace{e^{-p}}_{v} \right)$$

$$(u \cdot v)' = u' \cdot v + u \cdot v'$$

$$(u \cdot v)'' = u'' \cdot v + 2u' \cdot v' + u \cdot v''$$

$$u = p^{2} \qquad v = e^{-p}$$

$$u' = 2p \qquad v' = (-1) \cdot e^{-p}$$

$$u'' = 2 \qquad v'' = (+1) \cdot e^{-p}$$

$$(u \cdot v)'' = \left(2 \cdot e^{-p} + 2 \cdot 2p \cdot (-1) \cdot e^{-p} + p^{2} \cdot (+1) \cdot e^{-p}\right)$$

$$(u \cdot v)'' = e^{-p} \cdot \left(2 - 4p + p^{2}\right)$$

$$L_{n+l}(p) = \frac{1}{(1 \cdot 2)} \cdot e^{p} \cdot e^{-p} \cdot \left(2 - 4p + p^{2}\right)$$

$$\underline{L_{n+l}(p) = \frac{1}{2} \cdot \left(2 - 4p + p^2\right)}$$

Dies eingesetzt in Gl.(74) ergibt:

$$L_h^{2l+1}(p) = (-1)^{2l+1} \cdot \frac{d^{2l+1}}{dp^{2l+1}} L_{n+l}(p) \text{ bzw.}$$

$$L_h^{2l+1}(p) = (-1)^{2\cdot 0+1} \cdot \frac{d^{2\cdot 0+1}}{dp^{2\cdot 0+1}} \frac{1}{2} \cdot \left(2 - 4p + p^2\right)$$

$$L_h^{2l+1}(p) = (-1)^{1} \cdot \frac{d^{1}}{dp^{1}} \frac{1}{2} \cdot \left(2 - 4p + p^2\right)$$

$$L_h^{2l+1}(p) = (-1) \cdot \frac{1}{2} \cdot (-4 + 2p) \text{ mit } p = \frac{2Z}{n} \cdot x$$

$$\boxed{L_h^{2l+1}(p) = (2 - p) = \left(2 - \frac{2Z}{n} \cdot x\right) = \left(2 - \frac{2 \cdot 1}{2} \cdot x\right) = (2 - x)}$$

Bei der Berechnung mit vg. Summenformel ergab sich der gleiche Klammerwert, jedoch steht hier vor der Klammer der Faktor 1 während oben der Faktor $\frac{1}{2}$ stand. Dies ist bedeutet jedoch nicht, dass eine Abweichung vorliegt. Im Kapitel „Herleitung der Normierungsvorschrift der radialen Wellenfunktion" wird in den Anmerkungen zu Gl.(70) gezeigt, dass sich der Faktor Z bei der Normierung der Radialfunktion gerade heraushebt. Es ist sofort zu sehen, dass dies natürlich auch für Vorfaktoren gilt, die aus dem Laguerre-Polynom herausgezogen wurden. Daher ist dieses Ergebnis adäquat zur Berechnung mit vg. Summenformel.

2p Orbital, Zustand n=2, l=1: $h = n - (l + 1) = 2 - (1 + 1) = 0$

Aus Gl.(75) folgt:

$$L_{n+l}(p) = \frac{e^p}{(n+l)!} \cdot \frac{d^{n+l}}{dp^{n+l}} \left(p^{n+l} \cdot e^{-p}\right) \text{ bzw.}$$

$$L_{n+l}(p) = \frac{e^p}{(2+1)!} \cdot \frac{d^{2+1}}{dp^{2+1}} \left(\underbrace{p^{2+1}}_{u} \cdot \underbrace{e^{-p}}_{v}\right)$$

$$(u \cdot v)' = u' \cdot v + u \cdot v'$$

$$(u \cdot v)'' = u'' \cdot v + 2u' \cdot v' + u \cdot v''$$

$$(u \cdot v)''' = u''' \cdot v + 3u'' \cdot v' + 3u' \cdot v'' + u \cdot v'''$$

$$u = p^3 \qquad v = e^{-p}$$

$$u' = 3p^2 \qquad v' = (-1) \cdot e^{-p}$$

$$u'' = 6p \qquad v'' = (+1) \cdot e^{-p}$$

$$u''' = 6 \qquad v''' = (-1) \cdot e^{-p}$$

$$(u \cdot v)''' = \left(6 \cdot e^{-p} + 3 \cdot 6p \cdot (-1) \cdot e^{-p} + 3 \cdot 3p^2 \cdot (+1) \cdot e^{-p} + p^3 \cdot (-1) \cdot e^{-p}\right)$$
$$(u \cdot v)''' = e^{-p} \cdot \left(6 - 18p + 9p^2 - p^3\right)$$

$$L_{n+l}(p) = \frac{1}{(1 \cdot 2 \cdot 3)} \cdot e^{p} \cdot e^{-p} \cdot \left(6 - 18p + 9p^2 - p^3\right)$$

$$\underline{L_{n+l}(p) = \frac{1}{6} \cdot \left(6 - 18p + 9p^2 - p^3\right)}$$

Dies eingesetzt in Gl.(74) ergibt:

$$L_h^{2l+1}(p) = (-1)^{2l+1} \cdot \frac{d^{2l+1}}{dp^{2l+1}} L_{n+l}(p) \text{ bzw.}$$

$$L_h^{2l+1}(p) = (-1)^{2 \cdot 1+1} \cdot \frac{d^{2 \cdot 1+1}}{dp^{2 \cdot 1+1}} \frac{1}{6} \cdot \left(6 - 18p + 9p^2 - p^3\right)$$

$$L_h^{2l+1}(p) = (-1)^3 \cdot \frac{d^3}{dp^3} \frac{1}{6} \cdot \left(6 - 18p + 9p^2 - p^3\right)$$

$$\frac{d^1}{dp^1} = \frac{1}{6} \cdot \left(-18 + 18p - 3p^2\right)$$

$$\frac{d^2}{dp^2} = \frac{1}{6} \cdot (18p - 6p)$$

$$\frac{d^3}{dp^3} = \frac{1}{6} \cdot (-6) = -1$$

$$L_h^{2l+1}(p) = (-1)^3 \cdot (-1)$$

$$\boxed{L_h^{2l+1}(p) = 1}$$

Dies ist das gleiche Ergebnis wie bei Berechnung mit vg. Summenformel.

3s Orbital, Zustand n=3, l=0: $h = n - (l+1) = 3 - (0+1) = 2$

Aus Gl.(75) folgt:

$$L_{n+l}(p) = \frac{e^{p}}{(n+l)!} \cdot \frac{d^{n+l}}{dp^{n+l}} \left(p^{n+l} \cdot e^{-p}\right) \text{ bzw.}$$

$$L_{n+l}(p) = \frac{e^{p}}{(3+0)!} \cdot \frac{d^{3+0}}{dp^{3+0}} \left(\underbrace{p^{3+0}}_{u} \cdot \underbrace{e^{-p}}_{v} \right)$$

$$(u \cdot v)' = u' \cdot v + u \cdot v'$$

$$(u \cdot v)'' = u'' \cdot v + 2u' \cdot v' + u \cdot v''$$

$$(u \cdot v)''' = u''' \cdot v + 3u'' \cdot v' + 3u' \cdot v'' + u \cdot v'''$$

$$u = p^{3} \qquad v = e^{-p}$$

$$u' = 3p^{2} \qquad v' = (-1) \cdot e^{-p}$$

$$u'' = 6p \qquad v'' = (+1) \cdot e^{-p}$$

$$u''' = 6 \qquad v''' = (-1) \cdot e^{-p}$$

$$(u \cdot v)''' = \left(6 \cdot e^{-p} + 3 \cdot 6p \cdot (-1) \cdot e^{-p} + 3 \cdot 3p^{2} \cdot (+1) \cdot e^{-p} + p^{3} \cdot (-1) \cdot e^{-p}\right)$$

$$(u \cdot v)''' = e^{-p} \cdot \left(6 - 18p + 9p^{2} - p^{3}\right)$$

$$L_{n+l}(p) = \frac{1}{(1 \cdot 2 \cdot 3)} \cdot e^{p} \cdot e^{-p} \cdot \left(6 - 18p + 9p^{2} - p^{3}\right)$$

$$\underline{L_{n+l}(p) = \frac{1}{6} \cdot \left(6 - 18p + 9p^{2} - p^{3}\right)}$$

Dies eingesetzt in Gl.(74) ergibt:

$$L_{h}^{2l+1}(p) = (-1)^{2l+1} \cdot \frac{d^{2l+1}}{dp^{2l+1}} L_{n+l}(p) \text{ bzw.}$$

$$L_{h}^{2l+1}(p) = (-1)^{2 \cdot 0+1} \cdot \frac{d^{2 \cdot 0+1}}{dp^{2 \cdot 0+1}} \frac{1}{6} \cdot \left(6 - 18p + 9p^{2} - p^{3}\right)$$

$$L_{h}^{2l+1}(p) = (-1)^{1} \cdot \frac{d^{1}}{dp^{1}} \frac{1}{6} \cdot \left(6 - 18p + 9p^{2} - p^{3}\right)$$

$$\frac{d^{1}}{dp^{1}} = \frac{1}{6} \cdot \left(-18 + 18p - 3p^{2}\right)$$

$$L_{h}^{2l+1}(p) = (-1)^{1} \cdot \frac{1}{6} \cdot \left(-18 + 18p - 3p^{2}\right) \text{ mit } p = \frac{2Z}{n} \cdot x, \; Z = 1, \; n = 3$$

$$\boxed{L_{h}^{2l+1}(p) = \frac{3}{6} \cdot \left(6 - 6p + p^{2}\right) = \frac{3}{6} \cdot \left[6 - 6 \cdot \left(\frac{2 \cdot 1}{3} \cdot x\right) + \left(\frac{2 \cdot 1}{3} \cdot x\right)^{2}\right]} \text{ bzw.}$$

$$\boxed{L_{h}^{2l+1}(p) = \frac{3}{6} \cdot \left(6 - 4x + \frac{4}{9}x^{2}\right) = \left(3 - 2x + \frac{2}{9}x^{2}\right) = \frac{1}{3} \cdot \left(1 - \frac{2}{3}x + \frac{2}{27}x^{2}\right)}$$

Bei der Berechnung mit vg. Summenformel ergab sich der gleiche Klammerwert, jedoch steht hier vor der Klammer der Faktor $\frac{1}{3}$ während oben der Faktor 1 stand. Dies ist bedeutet jedoch nicht, dass eine Abweichung vorliegt. Im Kapitel „Herleitung der Normierungsvorschrift der radialen Wellenfunktion“ wird in den Anmerkungen zu Gl.(70) gezeigt, dass sich der Faktor Z bei der Normierung der Radialfunktion gerade heraushebt. Es ist sofort zu sehen, dass dies natürlich auch für Vorfaktoren gilt, die aus dem Laguerre-Polynom herausgezogen wurden. Daher ist dieses Ergebnis adäquat zur Berechnung mit vg. Summenformel.

3p Orbital, Zustand n=3, l=1: $h = n - (l+1) = 3 - (1+1) = 1$

Aus Gl.(75) folgt:

$$L_{n+l}(p) = \frac{e^p}{(n+l)!} \cdot \frac{d^{n+l}}{dp^{n+l}} \left(p^{n+l} \cdot e^{-p}\right)$$ bzw.

$$L_{n+l}(p) = \frac{e^p}{(3+1)!} \cdot \frac{d^{3+1}}{dp^{3+1}} \left(\underbrace{p^{3+1}}_{u} \cdot \underbrace{e^{-p}}_{v} \right)$$

$$(u \cdot v)' = u' \cdot v + u \cdot v'$$

$$(u \cdot v)'' = u'' \cdot v + 2u' \cdot v' + u \cdot v''$$

$$(u \cdot v)''' = u''' \cdot v + 3u'' \cdot v' + 3u' \cdot v'' + u \cdot v'''$$

$$(u \cdot v)'''' = u'''' \cdot v + 4u''' \cdot v' + 6u'' v'' + 4u' \cdot v''' + u \cdot v''''$$

$$u = p^4 \qquad v = e^{-p}$$

$$u' = 4p^3 \qquad v' = (-1) \cdot e^{-p}$$

$$u'' = 12p^2 \qquad v'' = (+1) \cdot e^{-p}$$

$$u''' = 24p \qquad v''' = (-1) \cdot e^{-p}$$

$$u'''' = 24 \qquad v'''' = (+1) \cdot e^{-p}$$

$$(u \cdot v)'''' = \left(24 \cdot e^{-p} + 4 \cdot 24p \cdot (-1) \cdot e^{-p} + 6 \cdot 12p^2 \cdot (+1) \cdot e^{-p} + 4 \cdot 4p^3 \cdot (-1) \cdot e^{-p} + p^4 \cdot (+1) \cdot e^{-p}\right)$$

$$(u \cdot v)'''' = e^{-p} \cdot \left(24 - 96p + 72p^2 - 16p^3 + p^4\right)$$

$$L_{n+l}(p) = \frac{1}{(1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 4)} \cdot e^p \cdot e^{-p} \cdot \left(24 - 96p + 72p^2 - 16p^3 + p^4\right)$$

$$\underline{L_{n+l}(p) = \frac{1}{24} \cdot \left(24 - 96p + 72p^2 - 16p^3 + p^4\right)}$$

Dies eingesetzt in Gl.(74) ergibt:

$$L_h^{2l+1}(p)=(-1)^{2l+1}\cdot\frac{d^{2l+1}}{dp^{2l+1}}L_{n+l}(p)\ \text{bzw.}$$

$$L_h^{2l+1}(p)=(-1)^{2\cdot1+1}\cdot\frac{d^{2\cdot1+1}}{dp^{2\cdot1+1}}\frac{1}{24}\cdot\left(24-96p+72p^2-16p^3+p^4\right)$$

$$L_h^{2l+1}(p)=(-1)^{3}\cdot\frac{d^{3}}{dp^{3}}\frac{1}{24}\cdot\left(24-96p+72p^2-16p^3+p^4\right)$$

$$\frac{d^1}{dp^1}=\frac{1}{24}\cdot\left(-96+144p-48p^2+4p^3\right)$$

$$\frac{d^2}{dp^2}=\frac{1}{24}\cdot\left(144-96p+12p^2\right)$$

$$\frac{d^3}{dp^3}=\frac{1}{24}\cdot\left(-96+24p\right)=\left(-4+p\right)$$

$$L_h^{2l+1}(p)=(-1)^{3}\cdot\left(-4+p\right)$$

$$L_h^{2l+1}(p)=\left(4-p\right)\ \text{mit}\ p=\frac{2Z}{n}\cdot x,\ Z=1,\ n=3$$

$$\boxed{L_h^{2l+1}(p)=\left(4-p\right)=\left(4-\frac{2\cdot1}{3}\cdot x\right)=\left(4-\frac{2}{3}x\right)=2\cdot\left(2-\frac{1}{3}x\right)}\ \text{bzw.}$$

Bei der Berechnung mit vg. Summenformel ergab sich der gleiche Klammerwert, jedoch steht hier vor der Klammer der Faktor 2 während oben der Faktor $\frac{1}{2}$ stand. Dies ist bedeutet jedoch nicht, dass eine Abweichung vorliegt. Im Kapitel „Herleitung der Normierungsvorschrift der radialen Wellenfunktion“ wird in den Anmerkungen zu Gl.(70) gezeigt, dass sich der Faktor Z bei der Normierung der Radialfunktion gerade heraushebt. Es ist sofort zu sehen, dass dies natürlich auch für Vorfaktoren gilt, die aus dem Laguerre-Polynom herausgezogen wurden. Daher ist dieses Ergebnis adäquat zur Berechnung mit vg. Summenformel.

3d Orbital, Zustand n=3, l=2: $h=n-(l+1)=3-(2+1)=0$

Aus Gl.(75) folgt:

$$L_{n+l}(p)=\frac{e^p}{(n+l)!}\cdot\frac{d^{n+l}}{dp^{n+l}}\left(p^{n+l}\cdot e^{-p}\right)\ \text{bzw.}$$

$$L_{n+l}(p)=\frac{e^p}{(3+1)!}\cdot\frac{d^{3+2}}{dp^{3+2}}\left(\underbrace{p^{3+2}}_{u}\cdot\underbrace{e^{-p}}_{v}\right)$$

$$(u \cdot v)' = u' \cdot v + u \cdot v'$$

$$(u \cdot v)'' = u'' \cdot v + 2u' \cdot v' + u \cdot v''$$

$$(u \cdot v)''' = u''' \cdot v + 3u'' \cdot v' + 3u' \cdot v'' + u \cdot v'''$$

$$(u \cdot v)'''' = u'''' \cdot v + 4u''' \cdot v' + 6u'' v'' + 4u' \cdot v''' + u \cdot v''''$$

$$(u \cdot v)''''' = u''''' \cdot v + 5u'''' \cdot v' + 10u''' v'' + 10u'' \cdot v''' + 5u' v'''' + u \cdot v'''''$$

$$u = p^5 \qquad v = e^{-p}$$

$$u' = 5p^4 \qquad v' = (-1) \cdot e^{-p}$$

$$u'' = 20p^3 \qquad v'' = (+1) \cdot e^{-p}$$

$$u''' = 60p^2 \qquad v''' = (-1) \cdot e^{-p}$$

$$u'''' = 120p \qquad v'''' = (+1) \cdot e^{-p}$$

$$u''''' = 120 \qquad v''''' = (-1) \cdot e^{-p}$$

$$(u \cdot v)^V = \Big(120 \cdot e^{-p} + 5 \cdot 120p \cdot (-1) \cdot e^{-p} + 10 \cdot 60p^2 \cdot (+1) \cdot e^{-p} + 10 \cdot 20p^3 \cdot (-1) \cdot e^{-p} + 5 \cdot 5p^4 \cdot (+1) \cdot e^{-p} + x^5 \cdot e^{-}$$

$$(u \cdot v)''''' = e^{-p} \cdot \left(120 - 600p + 600p^2 - 200p^3 + 25p^4 - p^5\right)$$

$$\boldsymbol{L}_{n+l}(p) = \frac{1}{(1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 4 \cdot 5)} \cdot e^p \cdot e^{-p} \cdot \left(120 - 600p + 600p^2 - 200p^3 + 25p^4 - p^5\right)$$

$$\underline{\boldsymbol{L}_{n+l}(p) = \frac{1}{120} \cdot \left(120 - 600p + 600p^2 - 200p^3 + 25p^4 - p^5\right)}$$

Dies eingesetzt in Gl.(74) ergibt:

$$\boldsymbol{L}_h^{2l+1}(p) = (-1)^{2l+1} \cdot \frac{d^{2l+1}}{dp^{2l+1}} L_{n+l}(p) \text{ bzw.}$$

$$\boldsymbol{L}_h^{2l+1}(p) = (-1)^{2 \cdot 2+1} \cdot \frac{d^{2 \cdot 2+1}}{dp^{2 \cdot 2+1}} \frac{1}{120} \cdot \left(120 - 600p + 600p^2 - 200p^3 + 25p^4 - p^5\right)$$

$$\boldsymbol{L}_h^{2l+1}(p) = (-1)^5 \cdot \frac{d^5}{dp^5} \frac{1}{120} \cdot \left(120 - 600p + 600p^2 - 200p^3 + 25p^4 - p^5\right)$$

$$\frac{d^1}{dp^1} = \frac{1}{120} \cdot \left(-600 + 1200p - 600p^2 + 100p^3 - 5p^4\right)$$

$$\frac{d^2}{dp^2} = \frac{1}{120} \cdot \left(1200 - 1200p + 300p^2 - 20p^3\right)$$

$$\frac{d^3}{dp^3} = \frac{1}{120} \cdot \left(-1200 + 600p - 60p^2\right)$$

$$\frac{d^4}{dp^4} = \frac{1}{120} \cdot (600p - 120p)$$

$$\frac{d^5}{dp^5} = \frac{1}{120} \cdot (-120) = (-1)$$

$$L_h^{2l+1}(p) = (-1)^5 \cdot (-1) = 1$$

Dies ist das gleiche Ergebnis wie bei Berechnung mit vg. Summenformel.

4s Orbital, Zustand n=4, l=0: $h = n - (l+1) = 4 - (0+1) = 0$

Aus Gl.(75) folgt:

$$L_{n+l}(p) = \frac{e^p}{(n+l)!} \cdot \frac{d^{n+l}}{dp^{n+l}} \left(p^{n+l} \cdot e^{-p} \right)$$ bzw.

$$L_{n+l}(p) = \frac{e^p}{(4+0)!} \cdot \frac{d^{4+0}}{dp^{4+0}} \left(\underbrace{p^{4+0}}_{u} \cdot \underbrace{e^{-p}}_{v} \right)$$

$$(u \cdot v)' = u' \cdot v + u \cdot v'$$

$$(u \cdot v)'' = u'' \cdot v + 2u' \cdot v' + u \cdot v''$$

$$(u \cdot v)''' = u''' \cdot v + 3u'' \cdot v' + 3u' \cdot v'' + u \cdot v'''$$

$$(u \cdot v)'''' = u'''' \cdot v + 4u''' \cdot v' + 6u'' v'' + 4u' \cdot v''' + u \cdot v''''$$

$$u = p^4 \qquad v = e^{-p}$$

$$u' = 4p^3 \qquad v' = (-1) \cdot e^{-p}$$

$$u'' = 12p^2 \qquad v'' = (+1) \cdot e^{-p}$$

$$u''' = 24p \qquad v''' = (-1) \cdot e^{-p}$$

$$u'''' = 24 \qquad v'''' = (+1) \cdot e^{-p}$$

$$(u \cdot v)'''' = \left(24 \cdot e^{-p} + 4 \cdot 24p \cdot (-1) \cdot e^{-p} + 6 \cdot 12p^2 \cdot (+1) \cdot e^{-p} + 4 \cdot 4p^3 \cdot (-1) \cdot e^{-p} + p^4 \cdot (+1) \cdot e^{-p} \right)$$

$$(u \cdot v)'''' = e^{-p} \cdot \left(24 - 96p + 72p^2 - 16p^3 + p^4 \right)$$

$$L_{n+l}(p) = \frac{1}{(1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 4)} \cdot e^p \cdot e^{-p} \cdot \left(24 - 96p + 72p^2 - 16p^3 + p^4 \right)$$

$$\underline{L_{n+l}(p) = \frac{1}{24} \cdot \left(24 - 96p + 72p^2 - 16p^3 + p^4 \right)}$$

Dies eingesetzt in Gl.(74) ergibt:

$$L_h^{2l+1}(p)=(-1)^{2l+1}\cdot\frac{d^{2l+1}}{dp^{2l+1}}L_{n+l}(p)$$ bzw.

$$L_h^{2l+1}(p)=(-1)^{2\cdot 0+1}\cdot\frac{d^{2\cdot 0+1}}{dp^{2\cdot 0+1}}\frac{1}{24}\cdot\left(24-96p+72p^2-16p^3+p^4\right)$$

$$L_h^{2l+1}(p)=(-1)^{1}\cdot\frac{d^{1}}{dp^{1}}\frac{1}{24}\cdot\left(24-96p+72p^2-16p^3+p^4\right)$$

$$\frac{d^1}{dp^1}=\frac{1}{24}\cdot\left(-96+144p-48p^2+4p^3\right)$$

$$L_h^{2l+1}(p)=(-1)^{1}\cdot\frac{1}{24}\cdot\left(-96+144p-48p^2+4p^3\right)$$

$$L_h^{2l+1}(p)=(-1)^{1}\cdot\frac{1}{6}\cdot\left(-24+36p-12p^2+p^3\right)$$ mit $p=\frac{2Z}{n}\cdot x$, $Z=1$, $n=4$

$$L_h^{2l+1}(p)=\frac{1}{6}\cdot\left(24-36\cdot\frac{2\cdot 1}{4}x+12\cdot\left(\frac{2\cdot 1}{4}x\right)^2-\left(\frac{2\cdot 1}{4}x\right)^3\right)$$

$$L_h^{2l+1}(p)=\frac{1}{6}\cdot\left(24-36\cdot\frac{2\cdot 1}{4}x+12\cdot\frac{1}{4}x^2-\frac{1}{8}x^3\right)$$

$$L_h^{2l+1}(p)=4\cdot\left(1-\frac{3}{4}x+\frac{1}{8}x^2-\frac{1}{192}x^3\right)$$

Bei der Berechnung mit vg. Summenformel ergab sich der gleiche Klammerwert, jedoch steht hier vor der Klammer der Faktor 4 während oben der Faktor 1 stand. Dies ist bedeutet jedoch nicht, dass eine Abweichung vorliegt. Im Kapitel „Herleitung der Normierungsvorschrift der radialen Wellenfunktion“ wird in den Anmerkungen zu Gl.(70) gezeigt, dass sich der Faktor Z bei der Normierung der Radialfunktion gerade heraushebt. Es ist sofort zu sehen, dass dies natürlich auch für Vorfaktoren gilt, die aus dem Laguerre-Polynom herausgezogen wurden. Daher ist dieses Ergebnis adäquat zur Berechnung mit vg. Summenformel.

Damit haben wir den Beweis erbracht, dass folgende Substitution möglich ist:

(76)... $\boxed{\sum_{h=0}^{n-(l+1)} a_h\cdot x^h = L_h^{2l+1}(2x)}$ mit a_h aus Gl.(73).

Es ist also vom Ergebnis her gesehen unerheblich, ob wir mit dem vg. Summenausdruck rechnen oder mit den **assoziierten Laguerre-Polynomen** $L_h^{2l+1}(2x)$, denn beides führt zu den gleichen normierten radialen Wellenfunktionen. Damit können wir für $R_{n,l}(r)$ aus Gl.(72) gemäß

$$R_{n,l}(x)=x^l\cdot e^{-\frac{Z}{n}\cdot x}\cdot\sum_{h=0}^{n-(l+1)} a_h\cdot x^h$$ auch schreiben

$$(77)\ldots\boxed{R_{n,l}(x)=x^l\cdot e^{-\frac{Z}{n}\cdot x}\cdot \boldsymbol{L}_h^{2l+1}(2x)}$$

Nun bringen wir den Exponenten der Exponentialfunktion in die gleiche Form wie in Gl.(54). Dazu substituieren wir anstelle von $x=\frac{r}{a_0}$ aus Gl.(46) nunmehr mit $z=\frac{Z}{n}x=\frac{Z}{n\cdot a_0}\cdot r=k\cdot r$ aus Gl.(55). Einsetzen ergibt:

$$(78)\ldots\boxed{R_{n,l}(x)=z^l\cdot e^{-z}\cdot \boldsymbol{L}_h^{2l+1}(2z)}$$

Nach Substitution $z=\left(\frac{Z}{n}x\right)$ erscheint anstelle von x^l nun z^l, was deswegen so ist, weil im Summationsterm Gl.(66) -eben aufgrund der Substitution- $\left(\frac{Z}{n}x\right)^l=z^l$ gilt, und es hat sich der Exponent der Exponentialfunktion vereinfacht, was ja auch Ziel dieser Substitution war. Im weiteren Schritt verwenden wir Gl.(55b) gemäß $p=2z=2\frac{Z}{n}x=2\frac{Z}{n\cdot a_0}\cdot r=2kr$ und erhalten

$$(79)\ldots\boxed{R_{n,l}(p)=\left(\frac{1}{2}p\right)^l\cdot e^{-\frac{1}{2}p}\cdot \boldsymbol{L}_h^{2l+1}(p)}\ \text{mit}\ p=2kr$$

Damit können wir die Normierungsvorschrift wie folgt umschreiben:

Nach Gl.(69) ist $\int\limits_{r=0}^{\infty}\left|r\cdot R(r)\right|^2\cdot dr=\frac{1}{N^2}$ bzw. mit Gl.(78)

$$\int\limits_{r=0}^{\infty}\left|r\cdot\left(\frac{1}{2}p\right)^l\cdot e^{-\frac{1}{2}p}\cdot \boldsymbol{L}_h^{2l+1}(p)\right|^2\cdot dr=\frac{1}{N^2}$$

$$\int\limits_{r=0}^{\infty}\left(\frac{1}{2}p\right)^{2l}\cdot e^{-\frac{1}{2}\cdot 2\cdot p}\cdot\left|\boldsymbol{L}_h^{2l+1}(p)\right|^2\cdot r^2\cdot dr=\frac{1}{N^2}$$

$$\int\limits_{r=0}^{\infty}\left(\frac{1}{2}p\right)^{2l}\cdot e^{-p}\cdot\left|\boldsymbol{L}_h^{2l+1}(p)\right|^2\cdot r^2\cdot dr=\frac{1}{N^2}\ \text{mit}\ p=2kr\ \text{ergibt sich}$$

$$(80)\ldots\boxed{\int\limits_{r=0}^{\infty}(kr)^{2l}\cdot e^{-2kr}\cdot\left|\boldsymbol{L}_h^{2l+1}(2kr)\right|^2\cdot r^2\cdot dr=\frac{1}{N^2}}\ \text{mit}\ k=\frac{Z}{n\cdot a_0},\ p=2kr$$

Wir wollen nun mit Gl.(80) im nächsten Kapitel die einzelnen Normierungskonstanten N explizit ermitteln.

15. Ermittlung Normierungskonstante und normierte Radialfunktion

1s Orbital, Zustand n=1, l=0: $h = n - (l+1) = 1 - (0+1) = 0$

$$\int_{r=0}^{\infty} (kr)^{2l} \cdot e^{-2kr} \cdot \left| L_h^{2l+1}(2kr) \right|^2 \cdot r^2 \cdot dr = \frac{1}{N^2} \text{ mit } l = 0$$

$L_h^{2l+1}(p) = 1$ ergibt

$$\int_{r=0}^{\infty} 1 \cdot e^{-2kr} \cdot |1|^2 \cdot r^2 \cdot dr = \frac{1}{N^2}$$

Es muss partiell integriert werden.

Aus $(u \cdot v)' = u' \cdot v + u \cdot v'$ ergibt sich $\int (u \cdot v)' = \int u' \cdot v + \int u \cdot v' = u \cdot v$

Also ist $\int u \cdot v' = u \cdot v - \int u' \cdot v$

Mit $u = r^2$ $\quad v' = e^{-2kr}$

$u' = 2r$ $\quad v = \left(-\frac{1}{2k}\right) \cdot e^{-2kr}$ ergibt sich

$$\int u \cdot v' = \left[r^2 \cdot \left(-\frac{1}{2k}\right) \cdot e^{-2kr} \right] - \int u' \cdot v$$

$$= -\left[2r \cdot \left(+\frac{1}{2k}\right)^2 \cdot e^{-2kr} \right] - \ldots$$

$$= + \left[2 \cdot \left(-\frac{1}{2k}\right)^3 \cdot e^{-2kr} \right] - 0 \Bigg|_{r=0}^{r=\infty} = \frac{1}{N^2}$$

Die Lösungsterme stehen jeweils in den eckigen Klammern. Es gelten die Integrationsgrenzen $r = \infty$ und $r = 0$. Für $r = \infty$ werden alle diese Ausdrücke jeweils für sich zu null wg. $e^{-\infty}$. Für $r = 0$ wird nur der letzte Term nicht null wg. $e^{-0} = 1$ und weil der Term vor der Exponentialfunktion nicht von r abhängt. Um uns Schreibarbeit zu ersparen, haben wir $\int u' \cdot v$ in die eckige Klammer des folgenden Lösungsterms geschrieben. Dies tun wir schrittweise solange, bis alle r im Term vor der Exponentialfunktion verschwunden sind. Dabei muss bei jedem Schritt der Vorzeichenwechsel vor der eckigen Klammer beachtet werden.

Wenn man etwas genauer hinschaut kann man erkennen, dass schrittweise nach r abgeleitet und die Exponentialfunktion schrittweise integriert wird und dass es genügt, nur für den letzten Term die Integrationsgrenzen einzusetzen. Es ergibt sich

$$=+\left[+2\cdot(-1)\cdot e^{-2kr}\right]_{r=0}^{r=\infty}=\frac{1}{N^2}\cdot(2k)^3$$ bzw.

$$=+\left[-2\cdot e^{-2kr}\right]_{r=0}^{r=\infty}=-2\cdot e^{-\infty}-\left(-2\cdot e^{0}\right)=0+2\cdot 1=\frac{1}{N^2}\cdot(2k)^3$$

Somit ist $2=\frac{1}{N^2}\cdot(2k)^3$. Wir merken uns den Faktor $(2k)^3$ auf der rechten Seite dieser Gleichung. Die Normierungskonstante ergibt sich zu:

$$\underline{N=\frac{1}{(2)^{1/2}}\cdot(2k)^{3/2}=2\cdot(2k)^{3/2}\cdot\left(\frac{n}{2}\right)^{3/2}}$$

Die normierte Radialwellenfunktion für das 1s-Orbital lautet ausgehend von Gl.(70) und Gl.(79) gemäß $R_{n,l}(p)=N\cdot\left(\frac{1}{2}p\right)^{l}\cdot e^{-\frac{1}{2}p}\cdot \boldsymbol{L}_h^{2l+1}(p)$

mit $p=2kr$, $k=\frac{Z}{n\cdot a_0}$, $l=0$, $n=1$, $\boldsymbol{L}_h^{2l+1}(p)=1$

$$\boxed{R_{n,l}(p)=2\cdot(2k)^{3/2}\cdot\left(\frac{n}{2}\right)^{3/2}\cdot(1)\cdot e^{-\frac{1}{2}p}\cdot 1}$$

2s Orbital, Zustand n=2, l=0: $h=n-(l+1)=2-(0+1)=1$

$\int\limits_{r=0}^{\infty}(kr)^{2l}\cdot e^{-2kr}\cdot\left|\boldsymbol{L}_h^{2l+1}(2kr)\right|^2\cdot r^2\cdot dr=\frac{1}{N^2}$ mit $l=0$ und

$\boldsymbol{L}_h^{2l+1}(p)=(2-p)$ mit $p=2kr$ ergibt

$$\int\limits_{r=0}^{\infty}1\cdot e^{-2kr}\cdot|2-2kr|^2\cdot r^2\cdot dr=\frac{1}{N^2}$$

Um auf die Schreibweise der rechten Gleichungsseite zu kommen, wie beim 1s-Orbital, erweitern wir mit $(2k)^3$ und erhalten:

$\int\limits_{r=0}^{\infty}(2k)^3\cdot e^{-2kr}\cdot\left|4-8kr+4k^2r^2\right|\cdot r^2\cdot dr=\frac{1}{N^2}\cdot(2k)^3$, Multiplikation mit r^2 ergibt

$$\int\limits_{r=0}^{\infty}\left[4r^2-8kr^3+4k^2r^4\right]\cdot(2k)^3\cdot e^{-2kr}\cdot dr=\frac{1}{N^2}\cdot(2k)^3$$

Auch hier muss partiell integriert werden und zwar jeder einzelne Term in der eckigen Klammer. Um unsere beim 1s-Orbital angewandte „gute“ Ordnung zu erhalten gehen wir alle Ausdrücke einzeln nacheinander durch.

<u>1. Ausdruck:</u> $\int_{r=0}^{\infty} 4r^2 \cdot (2k)^3 \cdot e^{-2kr} \cdot dr$

Zur Erinnerung: Die eckige klammer im ng. Startterm $\int u \cdot v'$ beinhaltet den Ausdruck $u \cdot v$ und damit über v bereits den Ausdruck $\left(-\frac{1}{2k}\right)$. Dieser ergibt sich aus der Integration der Exponentialfunktion gemäß $v' = e^{-2kr}$, die dann zu $v = \left(-\frac{1}{2k}\right)e^{-2kr}$ führt. Wir erhalten also folgenden Starterm:

$$\int u \cdot v' = \left[4r^2 \cdot (2k)^3 \cdot \left(-\frac{1}{2k}\right) \cdot e^{-2kr}\right] - \int u' \cdot v$$

$$= -\left[8r \cdot (2k)^3 \cdot \left(+\frac{1}{2k}\right)^2 \cdot e^{-2kr}\right] - \ldots$$

$$= +\left[8 \cdot (2k)^3 \cdot \left(-\frac{1}{2k}\right)^3 \cdot e^{-2kr}\right] - 0 \Bigg|_{r=0}^{r=\infty} = \frac{1}{N^2} \cdot (2k)^3$$

$$= +\left[-8 \cdot e^{-2kr}\right]_{r=0}^{r=\infty} = \frac{1}{N^2} \cdot (2k)^3 \text{ bzw.}$$

$$= +\left[-8 \cdot e^{-2kr}\right]_{r=0}^{r=\infty} = -8 \cdot e^{-\infty} - \left(-8 \cdot e^0\right) = 0 + 8 \cdot 1 = \frac{1}{N^2} \cdot (2k)^3$$

$$\underline{8 = \frac{1}{N^2} \cdot (2k)^3}$$

<u>2. Ausdruck:</u> $\int_{r=0}^{\infty} -8kr^3 \cdot (2k)^3 \cdot e^{-2kr} \cdot dr$

$$\int u \cdot v' = \left[-8kr^3 \cdot (2k)^3 \cdot \left(-\frac{1}{2k}\right) \cdot e^{-2kr}\right] - \int u' \cdot v$$

$$= -\left[-24kr^2 \cdot (2k)^3 \cdot \left(+\frac{1}{2k}\right)^2 \cdot e^{-2kr}\right] - \ldots$$

$$= +\left[-48kr \cdot (2k)^3 \cdot \left(-\frac{1}{2k}\right)^3 \cdot e^{-2kr}\right] - \ldots$$

$$= -\left[-48k \cdot (2k)^3 \cdot \left(+\frac{1}{2k}\right)^4 \cdot e^{-2kr}\right] - \ldots$$

$$= +\left[+48k \cdot (2k)^3 \cdot \left(+\frac{1}{2k} \right)^4 \cdot e^{-2kr} \right] - 0 \Bigg|_{r=0}^{r=\infty} = \frac{1}{N^2} \cdot (2k)^3$$

$$= +\left[+48k \cdot \left(\frac{1}{2k} \right)^1 \cdot e^{-2kr} \right]\Bigg|_{r=0}^{r=\infty} = \frac{1}{N^2} \cdot (2k)^3$$ bzw.

$$= +\left[+24 \cdot e^{-2kr} \right]_{r=0}^{r=\infty} = \frac{1}{N^2} \cdot (2k)^3$$

$$= +\left[+24 \cdot e^{-2kr} \right]_{r=0}^{r=\infty} = +24 \cdot e^{-\infty} - \left(+24 \cdot e^0 \right) = 0 - 24 \cdot 1 = \frac{1}{N^2} \cdot (2k)^3$$

$$-24 = \frac{1}{N^2} \cdot (2k)^3$$

<u>3. Ausdruck:</u> $\int\limits_{r=0}^{\infty} +4k^2 r^4 \cdot (2k)^3 \cdot e^{-2kr} \cdot dr$

$$\int u \cdot v' = \left[+4k^2 r^4 \cdot (2k)^3 \cdot \left(-\frac{1}{2k} \right) \cdot e^{-2kr} \right] - \int u' \cdot v$$

$$= -\left[+16k^2 r^3 \cdot (2k)^3 \cdot \left(+\frac{1}{2k} \right)^2 \cdot e^{-2kr} \right] - \ldots$$

$$= +\left[+48k^2 r^2 \cdot (2k)^3 \cdot \left(-\frac{1}{2k} \right)^3 \cdot e^{-2kr} \right] - \ldots$$

$$= -\left[+96k^2 r \cdot (2k)^3 \cdot \left(+\frac{1}{2k} \right)^4 \cdot e^{-2kr} \right] - \ldots$$

$$= -\left[+96k^2 \cdot (2k)^3 \cdot \left(-\frac{1}{2k} \right)^5 \cdot e^{-2kr} \right] - \ldots$$

$$= +\left[+96k^2 \cdot (2k)^3 \cdot \left(-\frac{1}{2k} \right)^5 \cdot e^{-2kr} \right] - 0 \Bigg|_{r=0}^{r=\infty} = \frac{1}{N^2} \cdot (2k)^3$$

$$= +\left[+96k^2 \cdot \left(-\frac{1}{2k} \right)^2 \cdot e^{-2kr} \right]\Bigg|_{r=0}^{r=\infty} = \frac{1}{N^2} \cdot (2k)^3$$ bzw.

$$= +\left[-24 \cdot e^{-2kr} \right]_{r=0}^{r=\infty} = \frac{1}{N^2} \cdot (2k)^3$$

$$= + \left[-24 \cdot e^{-2kr} \right]_{r=0}^{r=\infty} = -24 \cdot e^{-\infty} - \left(-24 \cdot e^{0} \right) = 0 + 24 \cdot 1 = \frac{1}{N^2} \cdot (2k)^3$$

$$\underline{24 = \frac{1}{N^2} \cdot (2k)^3}$$

Insgesamt lautet die Normierungskonstante für die drei Ausdrücke:

$8 - 24 + 24 = \frac{1}{N^2} \cdot (2k)^3$ bzw. $\underline{N = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{(2)^{1/2}} \cdot (2k)^{3/2} = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{(2)^{1/2}} \cdot (2k)^{3/2} \cdot \left(\frac{n}{2} \right)^{3/2}}$

Die normierte Radialwellenfunktion für das 2s-Orbital lautet ausgehend von Gl.(70) und Gl.(79) gemäß $R_{n,l}(p) = N \cdot \left(\frac{1}{2} p \right)^{l} \cdot e^{-\frac{1}{2}p} \cdot \boldsymbol{L}_h^{2l+1}(p)$

mit $p = 2kr$, $k = \frac{Z}{n \cdot a_0}$, $l = 0$, $n = 2$, $\boldsymbol{L}_h^{2l+1}(p) = (2 - p)$

$$\boxed{R_{n,l}(p) = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{(2)^{1/2}} \cdot (2k)^{3/2} \cdot \left(\frac{n}{2} \right)^{3/2} \cdot (1) \cdot e^{-\frac{1}{2}p} \cdot (2 - p)}$$

2p Orbital, Zustand n=2, l=1: $h = n - (l + 1) = 2 - (1 + 1) = 0$

$\int_{r=0}^{\infty} (kr)^{2l} \cdot e^{-2kr} \cdot \left| \boldsymbol{L}_h^{2l+1}(2kr) \right|^2 \cdot r^2 \cdot dr = \frac{1}{N^2}$ mit $l = 0$ und

$\boldsymbol{L}_h^{2l+1}(p) = 1$ mit $p = 2kr$ ergibt

$$\int_{r=0}^{\infty} (kr)^2 \cdot e^{-2kr} \cdot |1|^2 \cdot r^2 \cdot dr = \frac{1}{N^2}$$

Um auf die Schreibweise der rechten Gleichungsseite zu kommen, wie beim 1s-Orbital, erweitern wir mit $(2k)^3$ und erhalten:

$\int_{r=0}^{\infty} (kr)^2 \cdot (2k)^3 \cdot e^{-2kr} \cdot |1| \cdot r^2 \cdot dr = \frac{1}{N^2} \cdot (2k)^3$, Multiplikation mit r^2 ergibt

$$\int_{r=0}^{\infty} k^2 r^4 \cdot (2k)^3 \cdot e^{-2kr} \cdot dr = \frac{1}{N^2} \cdot (2k)^3$$

Auch hier muss partiell integriert werden. Wir haben nur einen Ausdruck.

$$\int_{r=0}^{\infty} k^2 r^4 \cdot (2k)^3 \cdot e^{-2kr} \cdot dr$$

Wir erhalten folgenden Starterm:

$\int u \cdot v' = \left[+k^2 r^4 \cdot (2k)^3 \cdot \left(-\frac{1}{2k} \right) \cdot e^{-2kr} \right] - \int u' \cdot v$ und daraus

$$= -\left[+4k^2 r^3 \cdot (2k)^3 \cdot \left(+\frac{1}{2k} \right)^2 \cdot e^{-2kr} \right] - \ldots$$

$$= +\left[+12k^2 r^2 \cdot (2k)^3 \cdot \left(-\frac{1}{2k} \right)^3 \cdot e^{-2kr} \right] - \ldots$$

$$= -\left[+24k^2 r \cdot (2k)^3 \cdot \left(+\frac{1}{2k} \right)^4 \cdot e^{-2kr} \right] - \ldots$$

$$= -\left[+24k^2 \cdot (2k)^3 \cdot \left(-\frac{1}{2k} \right)^5 \cdot e^{-2kr} \right] - \ldots$$

$$= +\left[+24k^2 \cdot (2k)^3 \cdot \left(-\frac{1}{2k} \right)^5 \cdot e^{-2kr} \right] - 0 \Bigg|_{r=0}^{r=\infty} = \frac{1}{N^2} \cdot (2k)^3$$

$$= +\left[+24k^2 \cdot \left(-\frac{1}{2k} \right)^2 \cdot e^{-2kr} \right] \Bigg|_{r=0}^{r=\infty} = \frac{1}{N^2} \cdot (2k)^3 \text{ bzw.}$$

$$= +\left[-6 \cdot e^{-2kr} \right]_{r=0}^{r=\infty} = \frac{1}{N^2} \cdot (2k)^3$$

$$= +\left[-6 \cdot e^{-2kr} \right]_{r=0}^{r=\infty} = -6 \cdot e^{-\infty} - \left(-6 \cdot e^0 \right) = 0 + 6 \cdot 1 = \frac{1}{N^2} \cdot (2k)^3$$

$\underline{6 = \frac{1}{N^2} \cdot (2k)^3}$ bzw. $\underline{N = \frac{1}{(6)^{1/2}} \cdot (2k)^{3/2} = \frac{1}{(6)^{1/2}} \cdot (2k)^{3/2} \cdot \left(\frac{n}{2} \right)^{3/2}}$

mit $k = \frac{Z}{n \cdot a_0}$, $n = 2$, $Z = 1$

Die normierte Radialwellenfunktion für das 2p-Orbital lautet ausgehend von Gl.(70) und Gl.(79) gemäß $R_{n,l}(p) = N \cdot \left(\frac{1}{2} p \right)^l \cdot e^{-\frac{1}{2} p} \cdot \boldsymbol{L}_h^{2l+1}(p)$

mit $p = 2kr$, $k = \frac{Z}{n \cdot a_0}$, $l = 1$, $n = 2$, $\boldsymbol{L}_h^{2l+1}(p) = 1$

$$\boxed{R_{n,l}(p) = \frac{1}{(6)^{1/2}} \cdot (2k)^{3/2} \cdot \left(\frac{n}{2} \right)^{3/2} \cdot \left(\frac{1}{2} p \right)^1 \cdot e^{-kr} \cdot 1}$$

Bevor wir nun weiterrechnen, sehen wir uns die vg. untersuchten Ausdrücke zum Integral $\int u \cdot v'$ nochmals an. Es ist zu sehen, dass sich in der eckigen klammer der Ausdruck $(2k)^3$ jeweils gerade heraushebt. Es führt also die Normierung auf $(2k)^3$ anstelle der üblichen Normierung auf 1 dazu, dass im Starterm für $\int u \cdot v'$ anstelle von e^{-2kr} einfach nur mit e^{-r} angesetzt werden kann und zugleich in der eckigen Klammer die Erweiterung $(2k)^3$ nicht mehr aufgeführt werden muss. Dies bedeutet, dass anstelle p einfach nur r angesetzt werden kann. Wir können daher anstelle von Gl.(80) gemäß

$$\int_{r=0}^{\infty} (kr)^{2l} \cdot e^{-2kr} \cdot \left| \boldsymbol{L}_h^{2l+1}(2kr) \right|^2 \cdot r^2 \cdot dr = \frac{1}{N^2}$$ auch einfacher rechnen mit

(81)... $$\boxed{\int_{r=0}^{\infty} \left(\frac{1}{2} r\right)^{2l} \cdot e^{-r} \cdot \left| \boldsymbol{L}_h^{2l+1}(r) \right|^2 \cdot r^2 \cdot dr = \frac{(2k)^3}{N^2}}$$

Damit werden die ganzen Berechnungen übersichtlicher und wir wollen mit diesem Ansatz noch das nächste Orbital berechnen.

3s Orbital, Zustand n=3, l=0: $h = n - (l+1) = 3 - (0+1) = 2$

$$\int_{r=0}^{\infty} \left(\frac{1}{2} r\right)^{2l} \cdot e^{-r} \cdot \left| \boldsymbol{L}_h^{2l+1}(r) \right|^2 \cdot r^2 \cdot dr = \frac{(2k)^3}{N^2}$$ mit $l = 0$ und

$$\boldsymbol{L}_h^{2l+1}(p) = \frac{3}{6} \cdot \left(6 - 6p + p^2\right)$$ mit $p = r$ ergibt

$$\int_{r=0}^{\infty} \left(\frac{1}{2} r\right)^{0} \cdot e^{-r} \cdot \left| \frac{3}{6} \cdot \left(6 - 6r + r^2\right) \right|^2 \cdot r^2 \cdot dr = \frac{(2k)^3}{N^2}$$ bzw.

$$\int_{r=0}^{\infty} (1) \cdot e^{-r} \cdot \left| \left(6 - 6r + r^2\right) \right|^2 \cdot r^2 \cdot dr = \frac{(2k)^3}{N^2} \cdot \left(\frac{6}{3}\right)^2$$

Quadrieren und Ausmultiplizieren ergibt:

$$\int_{r=0}^{\infty} e^{-r} \cdot \left| \left(36 - 36r + 6r^2 - 36r + 36r^2 - 6r^3 + 6r^2 - 6r^3 + r^4\right) \right| \cdot r^2 \cdot dr = \frac{(2k)^3}{N^2} \cdot \left(\frac{6}{3}\right)^2$$

$$\int_{r=0}^{\infty} e^{-r} \left| \left(36 - 72r + 48r^2 - 12r^3 + r^4\right) \right| \cdot r^2 \cdot dr = \frac{(2k)^3}{N^2} \cdot \left(\frac{6}{3}\right)^2$$

$$\int_{r=0}^{\infty} \left| \left(36r^2 - 72r^3 + 48r^4 - 12r^5 + r^6\right) \right| \cdot e^{-r} \cdot dr = \frac{(2k)^3}{N^2} \cdot \left(\frac{6}{3}\right)^2$$

Auch hier muss partiell integriert werden und zwar jeder einzelne Term in der eckigen Klammer. Um unsere beim 1s-, 2s- und 2p-Orbital angewandte „gute“ Ordnung auch hier zu erhalten gehen wir alle Ausdrücke einzeln nacheinander durch.

<u>1. Ausdruck:</u> $\int\limits_{r=0}^{\infty} 36r^2 \cdot e^{-r} \cdot dr$

Auch hier zur Erinnerung: Die eckige klammer im ng. Startterm $\int u \cdot v'$ beinhaltet den Ausdruck $u \cdot v$ und damit über v bereits den Ausdruck (-1). Dieser ergibt sich aus der Integration der Exponentialfunktion nun gemäß $v' = e^{-r}$, die dann zu $v = (-1)e^{-r}$ führt. Wir erhalten also folgenden Starterm:

$$\int u \cdot v' = \left[36r^2 \cdot (-1) \cdot e^{-r}\right] - \int u' \cdot v$$

$$= -\left[72r \cdot (2k)^3 \cdot (+1) \cdot e^{-r}\right] - \ldots$$

$$\underline{= +\left[72 \cdot (-1) \cdot e^{-r}\right] - 0}$$

$$= +\left[-72 \cdot e^{-r}\right] - 0\Big|_{r=0}^{r=\infty} = \frac{1}{N^2} \cdot (2k)^3 \cdot \left(\frac{6}{3}\right)^2$$

$$= +\left[-72 \cdot e^{-2kr}\right]_{r=0}^{r=\infty} = \frac{1}{N^2} \cdot (2k)^3 \cdot \left(\frac{6}{3}\right)^2 \text{ bzw.}$$

$$= +\left[-72 \cdot e^{-2kr}\right]_{r=0}^{r=\infty} = -72 \cdot e^{-\infty} - \left(-72 \cdot e^0\right) = 0 + 72 \cdot 1 = \frac{1}{N^2} \cdot (2k)^3 \cdot \left(\frac{6}{3}\right)^2$$

$$\underline{+72 = \frac{1}{N^2}} \cdot (2k)^3 \cdot \left(\frac{6}{3}\right)^2$$

<u>2. Ausdruck:</u> $\int\limits_{r=0}^{\infty} -72r^3 \cdot e^{-r} \cdot dr$

$$\int u \cdot v' = \left[-72r^3 \cdot (-1) \cdot e^{-r}\right] - \int u' \cdot v$$

$$= -\left[-216r^2 \cdot (+1) \cdot e^{-r}\right] - \ldots$$

$$= +\left[-432r \cdot (-1) \cdot e^{-r}\right] - \ldots$$

$$\underline{= -\left[-432 \cdot (+1) \cdot e^{-r}\right] - \ldots}$$

$$= +\left[+432 \cdot (+1) \cdot e^{-r}\right] - 0\Big|_{r=0}^{r=\infty} = \frac{1}{N^2} \cdot (2k)^3 \cdot \left(\frac{6}{3}\right)^2$$

$$= +\left[+432 \cdot e^{-r}\right]_{r=0}^{r=\infty} = \frac{1}{N^2} \cdot (2k)^3 \cdot \left(\frac{6}{3}\right)^2 \text{ bzw.}$$

$$=+\left[+432\cdot e^{-r}\right]_{r=0}^{r=\infty}=+432\cdot e^{-\infty}-\left(+432\cdot e^{0}\right)=0-432\cdot 1=\frac{1}{N^2}\cdot(2k)^3\cdot\left(\frac{6}{3}\right)^2$$

$$\underline{-432=\frac{1}{N^2}\cdot(2k)^3}\cdot\left(\frac{6}{3}\right)^2$$

<u>3. Ausdruck:</u> $\int\limits_{r=0}^{\infty}+48r^4\cdot e^{-r}\cdot dr$

$$\int u\cdot v'=\left[+48r^4\cdot(-1)\cdot e^{-r}\right]-\int u'\cdot v$$

$$=-\left[+192r^3\cdot(+1)\cdot e^{-r}\right]-\ldots$$

$$=+\left[+576r^2\cdot(-1)\cdot e^{-r}\right]-\ldots$$

$$=-\left[+1152r\cdot(+1)\cdot e^{-r}\right]-\ldots$$

$$\underline{=+\left[+1152\cdot(-1)\cdot e^{-r}\right]-0}$$

$$=+\left[+1152\cdot(-1)\cdot e^{-r}\right]-0\Big|_{r=0}^{r=\infty}=\frac{1}{N^2}\cdot(2k)^3\cdot\left(\frac{6}{3}\right)^2$$

$$=+\left[-1152\cdot e^{-r}\right]_{r=0}^{r=\infty}=\frac{1}{N^2}\cdot(2k)^3\cdot\left(\frac{6}{3}\right)^2$$ bzw.

$$=+\left[-1152\cdot e^{-r}\right]_{r=0}^{r=\infty}=-1152\cdot e^{-\infty}-\left(-1152\cdot e^{0}\right)=0+1152\cdot 1=\frac{1}{N^2}\cdot(2k)^3\cdot 4$$

$$\underline{+1152=\frac{1}{N^2}\cdot(2k)^3}\cdot\left(\frac{6}{3}\right)^2$$

<u>4. Ausdruck:</u> $\int\limits_{r=0}^{\infty}+12r^5\cdot e^{-r}\cdot dr$

$$\int u\cdot v'=\left[-12r^5\cdot(-1)\cdot e^{-r}\right]-\int u'\cdot v$$

$$=-\left[-60r^4\cdot(+1)\cdot e^{-r}\right]-\ldots$$

$$=+\left[-240r^3\cdot(-1)\cdot e^{-r}\right]-\ldots$$

$$=-\left[-720r^2\cdot(+1)\cdot e^{-r}\right]-\ldots$$

$$=+\left[-1440r\cdot(-1)\cdot e^{-r}\right]-\ldots$$

$$\underline{=-\left[-1440\cdot(+1)\cdot e^{-r}\right]-0}$$

$$=+\left[+1440\cdot(+1)\cdot e^{-r}\right]-0\Big|_{r=0}^{r=\infty}=\frac{1}{N^2}\cdot(2k)^3\cdot\left(\frac{6}{3}\right)^2$$

$$=+\left[+1440\cdot e^{-r}\right]_{r=0}^{r=\infty}=\frac{1}{N^2}\cdot(2k)^3\cdot\left(\frac{6}{3}\right)^2 \text{ bzw.}$$

$$=+\left[+1440\cdot e^{-r}\right]_{r=0}^{r=\infty}=+1440\cdot e^{-\infty}-\left(+1440\cdot e^{0}\right)=0-1440\cdot 1=\frac{1}{N^2}\cdot(2k)^3\cdot\left(\frac{6}{3}\right)^2$$

$$\underline{-1440=\frac{1}{N^2}\cdot(2k)^3\cdot}\left(\frac{6}{3}\right)^2$$

<u>5. Ausdruck:</u> $\int\limits_{r=0}^{\infty}+r^6\cdot e^{-r}\cdot dr$

$$\int u\cdot v'=\left[+r^6\cdot(-1)\cdot e^{-r}\right]-\int u'\cdot v$$

$$=-\left[+6r^5\cdot(+1)\cdot e^{-r}\right]-\ldots$$

$$=+\left[+30r^4\cdot(-1)\cdot e^{-r}\right]-\ldots$$

$$=-\left[+120r^3\cdot(+1)\cdot e^{-r}\right]-\ldots$$

$$=+\left[+360r^2\cdot(-1)\cdot e^{-r}\right]-\ldots$$

$$=-\left[+720r\cdot(+1)\cdot e^{-r}\right]-\ldots$$

$$\underline{=+\left[+720\cdot(-1)\cdot e^{-r}\right]-0}$$

$$=+\left[-720\cdot e^{-r}\right]-0\Big|_{r=0}^{r=\infty}=\frac{1}{N^2}\cdot(2k)^3\cdot\left(\frac{6}{3}\right)^2$$

$$=+\left[-720\cdot e^{-r}\right]_{r=0}^{r=\infty}=\frac{1}{N^2}\cdot(2k)^3\cdot\left(\frac{6}{3}\right)^2 \text{ bzw.}$$

$$=+\left[-720\cdot e^{-r}\right]_{r=0}^{r=\infty}=-720\cdot e^{-\infty}-\left(-720\cdot e^{0}\right)=0+720\cdot 1=\frac{1}{N^2}\cdot(2k)^3\cdot\left(\frac{6}{3}\right)^2$$

$$\underline{+720=\frac{1}{N^2}\cdot(2k)^3\cdot}\left(\frac{6}{3}\right)^2$$

Insgesamt lautet die Normierungskonstante für die fünf Ausdrücke:

$$72\underbrace{-432+1152-1440+720}_{0}=\frac{1}{N^2}\cdot(2k)^3\cdot\left(\frac{6}{3}\right)^2 \text{ bzw. } 72=\frac{1}{N^2}\cdot(2k)^3\cdot\left(\frac{6}{3}\right)^2 \text{ bzw.}$$

$$\underline{N=\left(\frac{6}{3}\right)\cdot\frac{1}{9}\cdot\frac{1}{(3)^{1/2}}\cdot(2k)^{3/2}\cdot\left(\frac{n}{2}\right)^{3/2}}$$

Die normierte Radialwellenfunktion für das 3s-Orbital lautet ausgehend von Gl.(70) und Gl.(79) gemäß $R_{n,l}(p) = N \cdot \left(\frac{1}{2}p\right)^{l} \cdot e^{-\frac{1}{2}p} \cdot L_h^{2l+1}(p)$

mit $p = 2kr$, $k = \frac{Z}{n \cdot a_0}$, $l = 0$, $n = 2$, $L_h^{2l+1}(p) = \frac{3}{6} \cdot \left(6 - 6p + p^2\right)$

$$R_{n,l}(p) = \left(\frac{6}{3}\right) \cdot \frac{1}{9} \cdot \frac{1}{(3)^{1/2}} \cdot (2k)^{3/2} \cdot \left(\frac{n}{2}\right)^{3/2} \cdot (1) \cdot e^{-\frac{1}{2}p} \cdot \frac{3}{6} \cdot \left(6 - 6p + p^2\right)$$

Wie zu sehen und in den Anmerkungen zum 2s-Orbital im Kapitel „Die Laguerre-Polynome" bereits erwähnt, heben sich die aus einem Laguerre-Polynom ausgeklammerten Faktoren durch die Normierung gerade heraus. In diesem Falle ist es der Faktor $\frac{3}{6}$. Die normierte Radialwellenfunktion für das 3s-Orbital lautet also:

$$\boxed{R_{n,l}(p) = \frac{1}{9} \cdot \frac{1}{(3)^{1/2}} \cdot (2k)^{3/2} \cdot \left(\frac{n}{2}\right)^{3/2} \cdot (1) \cdot e^{-\frac{1}{2}p} \cdot \left(6 - 6p + p^2\right)}$$

mit $p = 2kr$, $k = \frac{Z}{n \cdot a_0}$

Auf diese Weise lassen sich die normierten Radialwellenfunktionen aller Orbitale berechnen. Die Rechenergebnisse können wir der Literatur entnehmen.

3p Orbital, Zustand n=3, l=1: $h = n - (l + 1) = 3 - (1 + 1) = 1$

$$\boxed{R_{n,l}(p) = \frac{1}{9} \cdot \frac{1}{(6)^{1/2}} \cdot (2k)^{3/2} \cdot \left(\frac{n}{2}\right)^{3/2} \cdot (p) \cdot e^{-\frac{1}{2}p} \cdot (4 - p)}$$

3d Orbital, Zustand n=3, l=2: $h = n - (l + 1) = 3 - (2 + 1) = 0$

$$\boxed{R_{n,l}(p) = \frac{1}{9} \cdot \frac{1}{(30)^{1/2}} \cdot (2k)^{3/2} \cdot \left(\frac{n}{2}\right)^{3/2} \cdot (p)^2 \cdot e^{-\frac{1}{2}p} \cdot (1)}$$

4s Orbital, Zustand n=4, l=0: $h = n - (l + 1) = 4 - (0 + 1) = 3$

$$\boxed{R_{n,l}(p) = \frac{1}{96} \cdot (2k)^{3/2} \cdot \left(\frac{n}{2}\right)^{3/2} \cdot (1) \cdot e^{-\frac{1}{2}p} \cdot \left(24 - 36p + 12p^2 - p^3\right)}$$

Damit kommen wir zur Ermittlung der radialen Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

16. Ermittlung der radialen Aufenthaltswahrscheinlichkeit

Wir haben bereits gesehen, dass die Wahrscheinlichkeit (W), das Elektron am Ort r aufzufinden, durch das Betragsquadrat der Wellenfunktion $|\Psi|^2$ gegeben ist. Die Wahrscheinlichkeit, das Elektron des Einelektronenatoms im Volumenelement $dV = dx \cdot dy \cdot dz$ an der Stelle $r = (x, y, z)$ zu finden ist: $dW(r) = |\Psi|^2 \cdot dV$.

Gemäß Herleitung zu Gl.(29) bis Gl.(32) lautet die **Gesamtwellenfunktion** $\Psi(r, j, J) = |\Pi_{n,l}(r)| \cdot |Y_{l,m}(J, j)|$, wobei $Y_{l,m}(J, j) \equiv y(j, J) = \Phi(j) \cdot \Theta(J)$ den Kugelflächenfunktionen nach Teil II, Seite 67, Gl.(118) entspricht. Diese Funktionen waren bereits so normiert, dass die Integration über den vollen Raumwinkel eins ergab. Sie können daher bei der Betrachtung der radialen Aufenthaltwahrscheinlichkeit ignoriert werden. Somit können wir schreiben:

$$dW(r) = |\Pi_{n,l}|^2 \cdot dr$$

Gemäß Gl.(32) lautet die radiale Wellenfunktion $\Pi(r) = r \cdot R(r)$. Wir erhalten in analoger Vorgehensweise wie bei der Normierung der Gesamt-Aufenthaltswahrscheinlichkeit mit Gl.(69) gemäß

$$\int_{r=0}^{\infty} N^2 \cdot \left| r \cdot \underbrace{R_{n,l}(r)}_{\substack{\text{nicht..normierte} \\ \text{Radialfunktion}}} \right|^2 \cdot dr = 1$$

bei Ansatz der mit N normierten Radialfunktionen den radialen Verlauf Aufenthaltwahrscheinlichkeit W(r) gemäß

$$W(r) = \left| r \cdot \underbrace{R_{n,l}(r)}_{\text{normiert}} \right|^2 \cdot dr$$

Die Radialfunktionen haben wir im vorherigen Kapitel ermittelt. Setzt man z.B. die normierte Radialfunktion für das 1s-Orbital ein gemäß

$$R_{n,l}(p) = 2 \cdot (2k)^{3/2} \cdot \left(\frac{n}{2}\right)^{3/2} \cdot (1) \cdot e^{-\frac{1}{2}p} \cdot L_h^{2l+1}(p)$$

mit $p = 2kr$, $k = \dfrac{Z}{n \cdot a_0}$, $l = 0$, $n = 1$, $L_h^{2l+1}(p) = 1$

so ergibt sich:

$$W(r) = \left| r \cdot 2 \cdot (2k)^{3/2} \cdot \left(\frac{n}{2}\right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{1}{2}p} \cdot 1 \right|^2 \cdot dr \text{ bzw.}$$

$$W(r) = 4 \cdot (2k)^3 \cdot \left(\frac{n}{2}\right)^3 \cdot e^{-p} \cdot r^2 \cdot dr \text{ mit } k = \frac{Z}{n \cdot a_0}$$

$$W(r) = 4 \cdot \left(2 \cdot \frac{Z}{n \cdot a_0}\right)^3 \cdot \left(\frac{n}{2}\right)^3 \cdot e^{-p} \cdot r^2 \cdot dr \text{ mit } p = 2kr$$

(81)... $\boxed{W(r) = \frac{4Z^3}{a_0^3} \cdot r^2 \cdot e^{-2kr} \cdot dr}$

Dieser Verlauf ist im Bild "$r^2 \cdot R_{1,0} \cdot a_0$" dargestellt.

Ableitung bilden und Nullsetzen ergibt Stelle mit maximaler Aufenthaltswahrscheinlichkeit:

$$\frac{dW(r)}{dr} = \frac{4Z^3}{a_0^3} \cdot 2r \cdot e^{-2kr} + \frac{4Z^3}{a_0^3} \cdot r^2 \cdot (-2k) \cdot e^{-2kr} \text{ bzw.}$$

$$\frac{dW(r)}{dr} = \frac{4Z^3}{a_0^3} \cdot \left(2r - 2k \cdot r^2\right) \cdot e^{-2kr} \text{ mit } k = \frac{Z}{n \cdot a_0}$$

$$\frac{dW(r)}{dr} = \frac{4Z^3}{a_0^3} \cdot \left(2r - 2k \cdot r^2\right) \cdot e^{-2kr} = 0$$

Der Ausdruck wird null, wenn gilt:

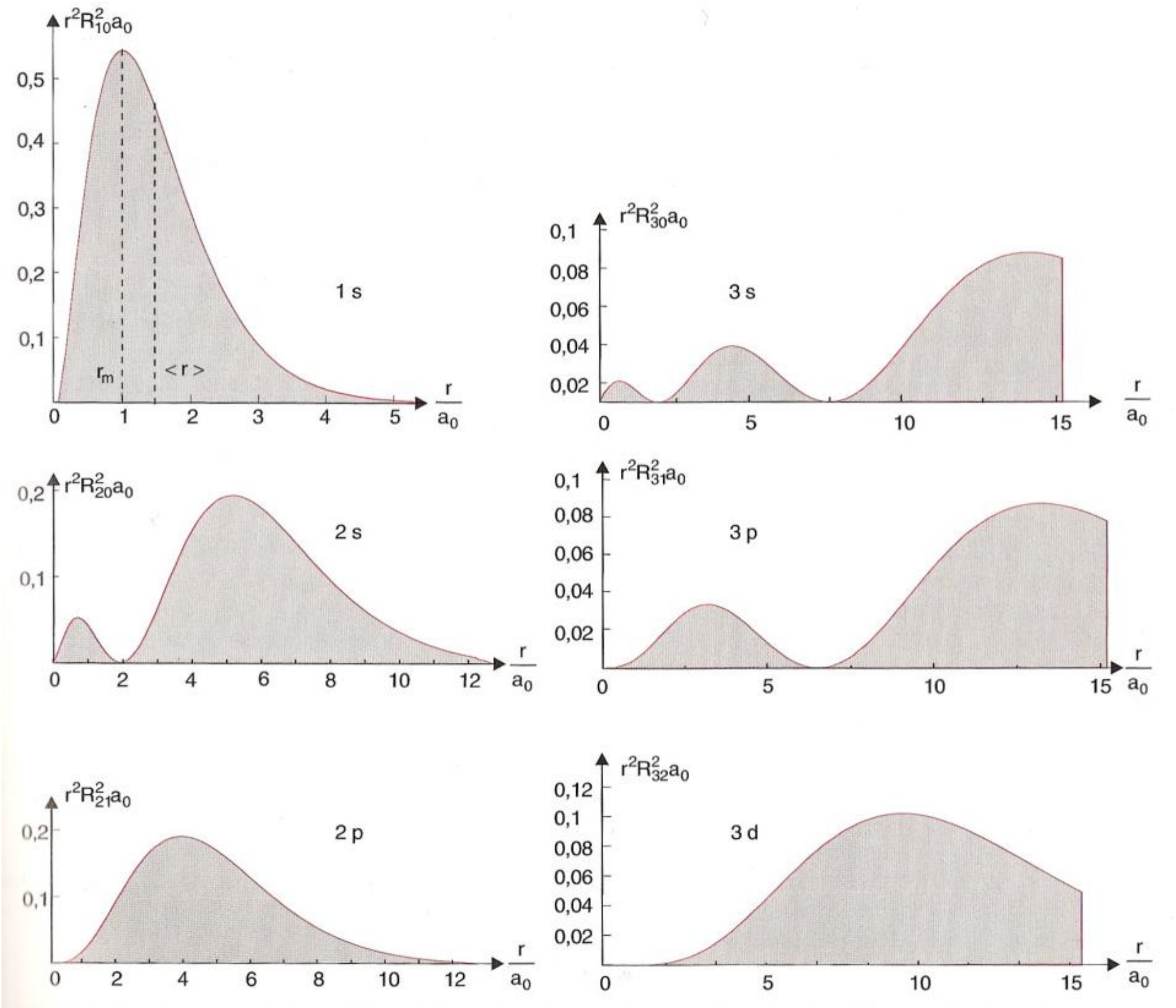
$0 = \left(2r - 2k \cdot r^2\right)$ bzw. $0 = 2 - 2k \cdot r$ bzw. $2k \cdot r = 2$ bzw. $k \cdot r = 1$ also

$$r = \frac{1}{k} = \frac{n \cdot a_0}{Z}$$

Im 1s-Orbital ist Z=1 und n=1. Daher ergibt sich $\boxed{r = a_0}$ als Stelle mit der maximalen Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die absolute Höhe der Wahrscheinlichkeit spielt keine Rolle.

Auf diese Weise lässt sich der radiale Verlauf der Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons für die verschiedenen Orbitale darstellen. Dies ist unsere letzte Aufgabe. Sie wird auf der nächsten Seite erfüllt.

17. Grafischer Verlauf der radialen Aufenthaltswahrscheinlichkeit



Beachte: Die Verläufe haben eine unterschiedliche Skalierung.

Auf diese Weise lässt sich der radiale Verlauf der Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons für alle Orbitale grafisch darstellen.

Damit haben wir nunmehr auch unsere letzte Aufgabe bzgl. der weiterführenden Berechnungen mit der Schrödinger-Gleichung erfüllt.

Wir sind am Ende des Teils III angekommen.