12. Wasserstoff-Problem

– Bewegung im Zentralpotential

12.1. Zweikörperproblem

- Variable: $\underline{r}_\alpha$ ... Ortsoperator Teilchen $\alpha = 1, 2$

  $\underline{p}_\alpha$ ... Impuls " " "

  m_α ... Masse " "

  $U(\underline{r}_1 - \underline{r}_2)$ ... Ww potential

$$\longrightarrow \boxed{H = \frac{\underline{p}_1^2}{2m_1} + \frac{\underline{p}_2^2}{2m_2} + U(\underline{r}_1 - \underline{r}_2)} \quad (12.1)$$

- Führe ein:

$\underline{r} = \underline{r}_1 - \underline{r}_2$ ... Operator der Rel. Koord.

$\underline{R} = \dfrac{m_1 \underline{r}_1 + m_2 \underline{r}_2}{m_1 + m_2}$ ... " " Schwerpkt. Koord.

$m = \dfrac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ ... reduzierte Masse

$$(12.2) \left\{ \begin{array}{ll} M = m_1 + m_2 & \text{... Gesamtmasse} \\ \underline{p} = \dfrac{m_2 \underline{p}_1 - m_1 \underline{p}_2}{m_1 + m_2} & \text{... Operator des Rel. impulses} \\ \underline{P} = \underline{p}_1 + \underline{p}_2 & \text{.. " . Gesamtimpulses} \end{array} \right.$$

$$(12.1) \xrightarrow{\text{o.B.}} \boxed{H = \frac{\underline{P}^2}{2M} + \frac{\underline{p}^2}{2m} + U(\underline{r})} \quad (12.3)$$

• Vertauschungsrelationen: $\underline{r} = \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix}$, $\underline{R} = \begin{pmatrix} X_1 \\ X_2 \\ X_3 \end{pmatrix}$

$$\boxed{\left.\begin{aligned} &[x_{\alpha i}, p_{\beta j}] = i\hbar\, \delta_{\alpha\beta}\delta_{ij} \\ &[x_{\alpha i}, x_{\beta j}] = [p_{\alpha i}, p_{\beta j}] = 0 \\ &\alpha,\beta = 1,2 \;,\; i,j = 1,2,3 \end{aligned}\right\} \xleftrightarrow{\text{o.B.}} \left\{\begin{aligned} &[x_i, p_j] = i\hbar\,\delta_{ij} \\ &[X_i, P_j] = i\hbar\,\delta_{ij} \\ &[\ldots, \ldots] = 0 \text{ sonst} \end{aligned}\right.} \quad (12.4)$$

kanonischen VR für Teilchen 1,2 — kanonische VR für Relativ- und Schwerpkts. bewegung

• EW-Problem im Ortsraum:

$$\boxed{\begin{aligned} &\left[\frac{\underline{P}^2}{2M} + \frac{\underline{p}^2}{2m} + U(\underline{r})\right]\Psi(\underline{r},\underline{R}) = E_{ges}\,\Psi(\underline{r},\underline{R}) \\ &\text{mit} \quad \underline{p} = \frac{\hbar}{i}\underline{\nabla}_{\underline{r}} \;,\; \underline{P} = \frac{\hbar}{i}\underline{\nabla}_{\underline{R}} \end{aligned}} \quad (12.5)$$

• Lösung:

freie Bewegung des Schwerpkts.

$\longrightarrow$ Separationsansatz: $\Psi(\underline{r},\underline{R}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{\frac{i}{\hbar}\underline{P}\cdot\underline{R}}\,\varphi(\underline{r})$

mit $\underline{P} = \hbar\underline{K}$ ... EW von $\underline{P}$

in (12.5) $\quad \left[\frac{\underline{P}^2}{2M} + \frac{\underline{p}^2}{2m} + U(\underline{r})\right]\cancel{\frac{1}{(\ldots)} e^{\frac{i}{\hbar}\underline{P}\cdot\underline{R}}}\,\varphi(\underline{r}) = E_{ges}\cancel{\frac{1}{(\ldots)} e^{\frac{i}{\hbar}\underline{P}\cdot\underline{R}}}\,\varphi(\underline{r})$

$$\boxed{\left[\frac{\underline{p}^2}{2m} + U(\underline{r})\right]\varphi(\underline{r}) = E\,\varphi(\underline{r}) \quad \text{mit } E = E_{ges} - \frac{\underline{P}^2}{2M}} \quad (12.6)$$

... Einkörperproblem für die Relativbew.!

12.2. Bindungszustände des H-Atoms

a) Radiale EW-Gleichung des Zentralpotentials:

• Ausgangsgl.:

$$H\varphi(\underline{r}) = E\,\varphi(\underline{r}) \quad \text{mit } H = \frac{\underline{p}^2}{2m} + U(r) = -\frac{\hbar^2}{2m}\underline{\nabla}^2 + U(r) \quad (12.7)$$

• Kugelkoord.: o.B.

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2} = \frac{\partial^2}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}-\frac{L^2}{\hbar^2 r^2} \qquad (12.8)$$

$$(12.7) \longrightarrow \boxed{H = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{L^2}{2mr^2}+U(r)} \qquad (12.9)$$

• Kommutatoren:

$$\underbrace{\left.\begin{array}{l}[H,\underline{L}^2]=0\\ [H,L_i]=0\end{array}\right\}}_{\text{NB: } [\underline{L}^2, L_i]=0 \ \& \ \frac{\partial}{\partial r}L_i = 0} \longleftrightarrow$$

(i) $p^2, U(r)$ ... drehinvariante Operatoren! [vgl. Kap. 11a)]

(ii) $H, \underline{L}^2, L_z$ ... gemeinsamer Satz von EV [vgl. Kap. 10.2]

also: $\boxed{\text{Separationsansatz: } \varphi(\underline{r}) = R(r)\, Y_{lm}(\vartheta,\varphi)}$ (12.10)

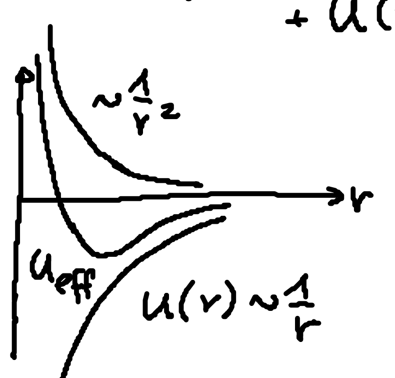
• radiale EW-Gl:

(12.10) in (12.7) mit (12.9) und $\underline{L}^2 Y_{lm} = \hbar^2 l(l+1) Y_{lm}$ (11.43)

$$H\varphi(\underline{r}) = \left(\ldots\ \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + \ldots\right) R(r)\cancel{Y_{lm}(\vartheta,\varphi)} = E\,R(r)\cancel{Y_{lm}(\vartheta,\varphi)}$$

$$\longrightarrow \boxed{\Big[\underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}\right)}_{\text{radiale kinet. Energie}} + \underbrace{\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}+U(r)}_{U_{eff} = \text{Zentrifugalpot.} + U(r)}\Big] R(r) = E\,R(r)} \qquad (12.11)$$

1D Problem: radiale kinet. Energie; U_{eff} = Zentrifugalpot. + $U(r)$ [vgl. klass. Mechanik]



• mit $\boxed{R(r) = \frac{u(r)}{r}}$: $(12.11) \xrightarrow[\text{o.B.}]{} \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dr^2}+\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}+U(r)\right]u(r) = E\,u(r)$

... 1D SG! (12.12)

b) Coulomb-Potential des H-Atoms: $U(r) = -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{r}$

(12.13)

· Skalierung:

$$\left.\begin{array}{l} \text{charakt. Länge = Bohrscher Radius } a_B = \frac{\hbar^2 4\pi\varepsilon_0}{m e^2} = 0{,}529\,Å \\ \text{" Energie = Rydberg Konst. } Ry = \underbrace{\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{2a_B}}_{\text{Coulomb-Energie bei } 2a_B} \underset{\uparrow}{=} 13{,}55\,eV \end{array}\right\} \boxed{\begin{array}{l} \rho = \frac{r}{a_B} \\ \varepsilon = \frac{E}{Ry} \end{array}}$$

$m = m_e$ ... Masse des e^-

$$(12.12) \xrightarrow[\text{o.B.}]{} \boxed{\left[\frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} + \varepsilon\right] u(\rho) = 0} \qquad (12.14)$$

c) Asymptotisches Verhalten

· Normierung: $1 = \langle\varphi|\varphi\rangle = \int d^3r\, |\varphi(\underline{r})|^2 \overset{\text{Kugelkoord.}}{=} \int d\Omega\, dr\, r^2 \underbrace{|Y_{lm}(\vartheta,\varphi)|^2}_{=1} |R(r)|^2$

$$\xrightarrow{R = \frac{u}{r}} \boxed{\int_0^\infty dr\, |u(r)|^2 = 1} \qquad (12.15)$$

· $\boxed{\rho \to \infty}$ $|\varepsilon| \gg \frac{1}{\rho}, \frac{1}{\rho^2}$: (12.14) $\left(\frac{d^2}{d\rho^2} + \varepsilon\right) u(\rho) = 0$

$\varepsilon > 0$: $u(\rho) \xrightarrow[\rho\to\infty]{} e^{\pm i\sqrt{\varepsilon}\rho} \longrightarrow R = \frac{u}{r}$ ... ein-/auslaufende Kugelwelle

(i) Streuzustände von e^- an Proton p mit kont. ε [s. Kap. 8.2a)]

(ii) klassisch: Hyperbelbahnen!

$$\varepsilon < 0: \quad u(\rho) \longrightarrow \underbrace{c_1 e^{+\sqrt{|\varepsilon|}\rho}}_{\text{nicht normierbar}} + \underbrace{c_2 e^{-\sqrt{|\varepsilon|}\rho}}_{\text{gebundene Zustände mit diskretem } \varepsilon \text{ [s. Kap. 8.2a)]}} \qquad (12.16)$$

klassisch: Ellipsenbahnen

· $\boxed{\rho \to 0}$: $\frac{1}{\rho^2} \gg \frac{1}{\rho}, |\varepsilon|$: (12.14) $\longrightarrow \left(\frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{l(l+1)}{\rho^2}\right) u(\rho) = 0$

$$\longrightarrow u(\varrho) = c_1 \varrho^{l+1} + \underbrace{c_2 \varrho^{-l}}_{\ldots} \quad (12.17)$$

(i) $l = 1, 2, \ldots$ $\int_0^\infty d\varrho \frac{1}{\varrho^{2l}}$ "$=\infty$" ... nicht normierbar

(ii) $l=0$: keine Lsg.

(12.16) / (12.17) $\Rightarrow$ Ansatz für $\varepsilon < 0$ (o.B.d.A): $\boxed{u(\varrho) = e^{-\alpha\varrho} \varrho^{l+1} w(\varrho) \quad \text{mit } \alpha = \sqrt{|\varepsilon|}}$ (12.18)

d) Energieeigenwerte

- Die diskreten Energie-EW folgen aus der Normierbarkeit von $u(\varrho)$, also der Randbed. $u \to 0$, $\varrho \to \infty$ (vgl. Kap 8, 1D-Problem) (12.19)

- Gl. für $w(\varrho)$: (12.18) in (12.14) & neue Koord. $\boxed{x = 2\alpha\varrho = 2\sqrt{|\varepsilon|}\varrho}$ (12.20)

$$\xrightarrow{\text{o.B.}} \boxed{x \frac{d^2}{dx^2} w(x) + [2(l+1) - x] \frac{d}{dx} w(x) + \left(\frac{1}{\alpha} - (-1)\right) w(x) = 0} \quad (12.21)$$

- Lsg. Potenzreihenansatz: $w(x) = \sum_{k=0}^\infty a_k x^k$ (12.21)

$$\longrightarrow \sum_{k=0}^\infty \left\{ a_k k [k - 1 + 2(l+1)] x^{k-1} + a_k \left(\frac{1}{\alpha} - l - 1 - k\right) x^k \right\} = 0$$

$\longrightarrow$ jeder Koeff von x^m muß verschwinden:

$$a_m \left(\frac{1}{\alpha} - l - 1 - m\right) + a_{m+1} (m+1)(m+2l+2) = 0$$

$\longrightarrow$ Rekursionsformel: $\boxed{a_{m+1} = \frac{l + 1 + m - \frac{1}{\alpha}}{(m+1)(m+2l+2} a_m}$ (12.22)

- Auswertung der Randbed:

$m \to \infty$: $\quad a_{m+1} \approx \frac{1}{m} \left[1 + O\left(\frac{1}{m}\right)\right] a_m$

$$\longrightarrow a_m \sim \frac{1}{m!} \left[1 + O\left(\frac{1}{m}\right)\right]$$

$$\longrightarrow \omega(x) \sim \sum \frac{1}{m!} x^m = e^x = e^{2\alpha\varrho}$$
(12.20)

$$\xrightarrow{(12.18)} u(\varrho) \sim e^{\alpha\varrho} \quad \text{... nicht normierbar für } \alpha > 0$$

$\longrightarrow$ Potenzreihe muß abbrechen !!

also: $a_{n_r+1} = a_{n_r+2} = \dots = 0 \xrightarrow[m=n_r]{(12.22)} l+1+n_r - \frac{1}{\alpha} = 0$

$$\longrightarrow \alpha = \frac{1}{l+n_r+1}$$

$$\xrightarrow[(12.13)]{(12.18)} \boxed{\varepsilon = -\frac{E}{Ry} = -\alpha^2 = -\frac{1}{(l+n_r+1)^2}, \quad n_r = 0, 1, \dots \text{ ... radiale Quantenzahl}} \quad (12.23)$$

- Energieeigenwerte im Coulombpotential/H-Atom:

$$\boxed{\begin{array}{l} \text{Hauptquantenzahl: } n = l + n_r + 1 = \frac{1}{\alpha} \\ \qquad \text{festes } n\text{: } l = 0, 1, \dots, n-1 \text{ erlaubt} \\ \longrightarrow E_n = -\frac{Ry}{n^2}, \quad n = 1, 2, \dots; \text{ Entartung: } 2n^2 \end{array}} \quad (12.24)$$

Entartung E_n: $\sum_{l=0}^{n-1} \underbrace{(2l+1)}_{\text{verschiedene } m\text{-Werte}} \; 2 \; \underset{\text{Gauß}}{\overset{(*)}{=}} 2\left[2(n-1)+1+1\right]\frac{n}{2} = 2n^2$

e^--Spin
mit $s = l = \frac{1}{2}$
$\rightarrow m_s = \pm\frac{1}{2}$