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.

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

$m = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ … reduzierte Masse

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

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

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

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

kanonische VR für Teilchen 1,2 — kanonische VR für Relativ- und Schwerpkt. Bewegung

• EW-Problem im Ortsraum:

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

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

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

... 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.

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

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

• Kommutatoren:

$$\left.\begin{array}{l} [H, \underline{L}^2] = 0 \\ [H, L_i] = 0 \end{array}\right\} \longleftrightarrow$$

(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]

NB: $[\underline{L}^2, L_i] = 0$ & $\frac{\partial}{\partial r} L_i = 0$

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

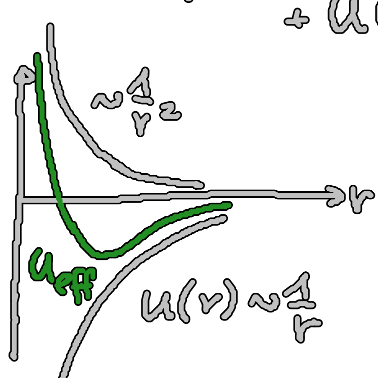
• radiale EW-Gl.:

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

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

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

1D Problem: [vgl. klass. Mechanik]



• mit $\boxed{R(r) = \frac{u(r)}{r}}$: $(12.11) \xrightarrow[\text{o.B.}]{} \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + U(r)\right] u(r) = E\, u(r)$ (12.12)

... 1D SG!

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

• Skalierung:

$$\boxed{\begin{aligned} &\text{charakt. Länge = Bohrscher Radius} \quad a_B = \frac{\hbar^2 4\pi\varepsilon_0}{me^2} = 0{,}529\,Å \\ &\text{" Energie = Rydberg Konst.} \quad Ry = \underbrace{\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{2a_B}}_{\text{Coulomb-Energie bei } 2a_B} \underset{R}{=} 13{,}55\,\text{eV} \end{aligned} \quad \left\{ \begin{aligned} \rho &= \frac{r}{a_B} \\ \varepsilon &= \frac{E}{Ry} \end{aligned} \right.} \quad (12.13)$$

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

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

• $\boxed{\rho \to \infty}$ $\quad |\varepsilon| \gg \frac{1}{\rho}, \frac{1}{\rho^2}$: (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!

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

klassisch: Ellipsenbahnen

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

$$\longrightarrow u(\rho) = c_1 \rho^{l+1} + \cancel{c_2 \rho^{-l}} \quad (12.17)$$

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

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

$\xrightarrow{(12.16)/(12.17)}$ Ansatz für $\varepsilon < 0$ (o.B.d.A.):

$$\boxed{u(\rho) = e^{-\alpha\rho} \rho^{l+1} w(\rho) \quad \text{mit } \alpha = \sqrt{|\varepsilon|}} \quad (12.18)$$

d) Energieeigenwerte (12.19)

- $\boxed{\text{Die diskreten Energie-EW folgen aus der Normierbarkeit von } u(\rho)\text{, also der Randbed. } u \to 0,\ \rho \to \infty}$ (vgl. Kap 8, 1D-Probleme)
- Gl. für $w(\rho)$: (12.18) in (12.14) & neue Koord. $\boxed{x = 2\alpha\rho = 2\sqrt{|\varepsilon|}\,\rho}$

$$\xrightarrow{\text{o.K.}} \boxed{x \frac{d^2}{dx^2} w(x) + [2(l+1) - x] \frac{d}{dx} w(x) + \left(\frac{1}{\alpha} - l - 1\right) w(x) = 0} \quad (12.20) \ (12.21)$$

- 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:

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

- Auswertung der Randbed.:

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

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

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

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

$\longrightarrow$ Potenzreihe muß abbrechen !!

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

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

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

- Energieeigenwerte im Coulombpotential/H-Atom:

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

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 $s = l = \frac{1}{2}$

$\rightarrow m_s = \pm \frac{1}{2}$