

Wasserstoffatom

volle Hamiltonian:

$$\hat{H}_{1,2} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_1} \Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m_2} \Delta_2}_{\text{kinetische Energie}} + \underbrace{V(|\underline{r}_1 - \underline{r}_2|)}_{\substack{-e^2 \\ 4\pi\epsilon_0 |\underline{r}_1 - \underline{r}_2| \\ \text{Coulombpotential}}}$$

Zweitkörperproblem:

$$\hat{H}_{1,2} \tilde{\Psi}(\underline{r}_1, \underline{r}_2) = E_{1,2} \tilde{\Psi}(\underline{r}_1, \underline{r}_2)$$

Zweitkörper-Wellenfkt.

Reduktion auf ein effektives Ein-Teilchenproblem

$$\underline{R} := \frac{1}{M} (m_1 \underline{r}_1 + m_2 \underline{r}_2), \quad M = m_1 + m_2 \quad \text{Schwerpunkt-Koordinate}$$

$$\underline{r} = \underline{r}_1 - \underline{r}_2 \quad \text{Relativ Koordinate} \quad \frac{1}{m} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$$

Idee: $\tilde{\Psi}(\underline{r}_1, \underline{r}_2) = \tilde{\Psi}(\underline{R}, \underline{r})$

$$\Rightarrow \dots \boxed{\hat{H}_{\underline{R}, \underline{r}} = -\frac{\hbar^2}{2M} \Delta_{\underline{R}} - \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{\underline{r}} + V(r)}$$

mit $r = |\underline{r}| = |\underline{r}_1 - \underline{r}_2|$

$$\hat{H}_{\underline{R}, \underline{r}} \tilde{\Psi}(\underline{R}, \underline{r}) = E_{1,2} \tilde{\Psi}(\underline{R}, \underline{r}) \quad \textcircled{*}$$

Separation in Schwerpunkt- und Relativanteil !:

$$\Rightarrow \text{Ansatz } \tilde{\Psi}(\underline{R}, \underline{r}) = \chi(\underline{R}) \psi(\underline{r})$$

Faktorisiere!

Einsetzen in (*) und dividieren durch $\chi(R)\psi(r)$

$$\Rightarrow \frac{1}{\chi(R)} \left(-\frac{\hbar^2}{2M} \Delta_R \chi(R) \right) = -\frac{1}{\psi(r)} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_r \psi(r) \right) + E_{1,2} - V(r)$$

Linke Seite hängt nur von R ab,

rechte Seite nur von r und der Konstante $E_{1,2}$

\Rightarrow Beide Seiten müssen gleich derselben Konstante sein!
Wir nennen diese Konstante λ

$$\Rightarrow \textcircled{1} \quad \frac{1}{\chi(R)} \left(-\frac{\hbar^2}{2M} \Delta_R \chi(R) \right) = \lambda \quad | \cdot \chi(R)$$

$$\Leftrightarrow \boxed{-\frac{\hbar^2}{2M} \Delta_R \chi(R) = \lambda \chi(R)} \quad \textcircled{1}$$

$$\textcircled{2} \quad -\frac{1}{\psi(r)} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_r \psi(r) \right) + E_{1,2} - V(r) = \lambda \quad | \cdot \psi(r)$$

$$\Leftrightarrow \boxed{\textcircled{2} \quad \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_r \psi(r) + V(r) \right) \psi(r) = (E_{1,2} - \lambda) \psi(r)}$$

Zu $\textcircled{1}$:

Das ist die zeitunabh. SG für den Schwerpunkt

Sie entspricht der ems freien Teilchens!

$$\chi(R) \sim e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \quad \text{ebene Welle}$$

$$l = \frac{\hbar^2 k^2}{2M} \quad \text{und } \hbar \mathbf{k} = \underline{\mathbf{p}} = M \underline{\mathbf{v}}$$

Schwerpunktimpuls

Zu ②: „Relativ-SG“

definiere: $E = E_{1,2} - l$

$$\Rightarrow \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_{\underline{r}} + V(\underline{r}) \right) \psi(\underline{r}) = E \psi(\underline{r})$$

Diese SG entspricht dem ersten Teilchen
im Zentralpotential!!

$$\text{mit } V(r) = -\frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

$$E = E_{1,2} - \frac{\hbar^2 k^2}{2M}$$

Wir können unsere früheren Ergebnisse zu Teilchen im Zentralpotential sofort nutzen!

Ansatz: $\psi(\underline{r}) = R_{nl}(r) \underbrace{Y_{lm}(r, \varphi)}$

Kugelharmonischen:

Ortsdarstellungen der
Eigenzustände von $\hat{L}^2, \hat{L}_z!$

$$\psi(\underline{r}) = \frac{u_{nl}(r)}{r} Y_{lm}(r, \varphi)$$

Frage: • Wie sieht $u_{nl}(r)$ Verhalten für das Coulombpotential aus?

• Welche Eigenwerte ergeben sich?
(E)

Einsetzen des Ansatzes $\psi(r) = \frac{u_{nl}(r)}{r} Y_{lm}(r, \vartheta)$
in die effektive SG und Betrachtung des Radialanteils liefert:

$$\Rightarrow \left(\underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m}}_{u_{nl}''(r)} \frac{d^2 u_{nl}(r)}{dr^2} + \underbrace{\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m r^2} - \frac{e_0^2}{4\pi \epsilon_0 r}}_{\text{effektives Potential}} \right) u_{nl}(r) = E u_{nl}(r)$$

Zentrifugalbarriere

$$\Leftrightarrow \textcircled{*} \left(u_{nl}''(r) - \left(\frac{l(l+1)}{r^2} - \frac{Zm e_0^2}{\hbar^2 4\pi \epsilon_0 r} - \frac{Zm E}{\hbar^2} \right) u_{nl}(r) = 0 \right)$$

Wir beschränken uns auf "gebundene Zustände", also $E < 0$

Umschreiben von $\textcircled{*}$ mit neuen Variablen:

$$\rho = 2\kappa r \quad \text{mit} \quad \kappa = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m|E|}$$

$$\gamma = \frac{Zm e_0^2}{\hbar^2 4\pi \epsilon_0} \frac{1}{2\kappa} \sim \frac{1}{\sqrt{|E|}}$$

an (*)

$$u_{nl}''(r) - \left((2\kappa)^2 \frac{l(l+1)}{\rho^2} - (2\kappa)^2 \frac{\gamma}{\rho} + \kappa^2 \right) u_{nl}(r) = 0$$

Schreibe noch: $u_{nl}(r) \rightarrow u_{nl}(\rho)$

$$u_{nl}''(r) = \frac{d^2 u_{nl}(r)}{dr^2} = \frac{d^2 u_{nl}(\rho)}{d\rho^2} \left(\frac{d\rho}{dr} \right)^2 \\ = (2\kappa)^2 u_{nl}''(\rho)$$

Gleichung kann durch $(2\kappa)^2$ geteilt werden

$$u_{nl}''(\rho) - \left(\frac{l(l+1)}{\rho^2} - \frac{\gamma}{\rho} + \frac{1}{4} \right) u_{nl}(\rho) = 0 \quad (**)$$

Lösungsansatz:

Aus Kap. VI.4. wissen wir:

$$u_{nl}(r) \sim r^{l+1} \quad \text{für } r \rightarrow 0$$

$$u_{nl}(r) \sim e^{-\kappa r} \quad \text{für } r \rightarrow \infty \quad [\rho = 2\kappa r]$$

$$\Rightarrow \text{Setze } u_{nl}(\rho) = e^{-\rho/2} \rho^{l+1} w(\rho)$$

Einsetzen in (**)

Es ergibt sich:

$$\textcircled{*} w''(\rho) + \left(\frac{2(l+1)}{\rho} - 1 \right) w'(\rho) + \frac{\delta - l - 1}{\rho} w(\rho) = 0$$

Potenzreihenansatz:

$$w(\rho) = \sum_{\mu=0}^{\infty} a_{\mu} \rho^{\mu} \quad \left(= \sum_{\mu=0}^{\infty} a_{\mu} (z r)^{\mu} r^{-\mu} \right)$$

Strategie: Einsetzen in $\textcircled{*}$ und Sortieren nach Potenzen von ρ . Um die Gleichung zu erfüllen, muss jeder Summand, der sich nach dem Sortieren ergibt, verschwinden.

Daraus ergibt sich folgende „Rekursionsformel“

$$\textcircled{*} \quad a_{\mu+1} = a_{\mu} \frac{\mu + l + 1 - \delta}{(\mu + 1)(\mu + 2l + 2)}, \quad \mu = 0, 1, 2, \dots$$

Problem:

Mit diesem Ansatz für $w(\rho)$ als unendliche Reihe ist die Wellenfunktion $u_{nl}(r)$ nicht normierbar!

Denn:

Für sehr hohe Potenzen liefert die Rekursionsformel $\textcircled{*}$

$$\frac{a_{\mu+1}}{a_{\mu}} \xrightarrow{\mu \rightarrow \infty} \frac{1}{\mu} \Leftrightarrow a_{\mu+1} = \frac{1}{\mu} a_{\mu}$$

$$= \frac{1}{\mu} \frac{1}{(\mu-1)} a_{\mu-1} \dots$$

$$\sim \frac{1}{\mu!} a_1$$

Dasselbe Verhalten findet man die Koeffizienten der Exponentialfunktion !!

$$e^S = \sum_{\mu=0}^{\infty} \beta_{\mu} S^{\mu} \text{ mit } \beta_{\mu} = \frac{1}{\mu!}$$

$$\Leftrightarrow \frac{\beta_{\mu+1}}{\beta_{\mu}} = \frac{1}{\mu}$$

Schlussfolgerung:

$w(S)$ verhält sich für $S \rightarrow \infty$ wie e^S !!

$$\Rightarrow u_{nl}(S) \sim e^{-S/2} S^{l+1} e^S = e^{S/2} S^{l+1}$$

divergiert für $S \rightarrow \infty$!!

Damit ist gezeigt:

mit dem Ansatz als unendliche Potenzreihe ist u_{nl} nicht normierbar!

Lösung:

Die unendliche Reihe muss abgebrochen werden bei einem endlichen $\mu = \mu_0 (\in \mathbb{N}_0)$

Aus der Rekursionsformel $a_{\mu+1} = a_{\mu} \frac{\mu + l + 1 - \gamma}{(\mu+1)(\mu+2l+2)}$
 ergibt man daraus die Bedingung:

$$\boxed{\mu_0 + l + 1 - \gamma \stackrel{!}{=} 0} \quad \Rightarrow a_{\mu_0+1} = 0$$

Man erkennt ^{Zunächst} folgendes: Bedingungsparameter quantisiert
 $\mu_0 \in \mathbb{N}_0, l \in \mathbb{N}_0$

$$\Rightarrow \boxed{\gamma = \mu_0 + l + 1} \text{ muss auch ganzzahlig sein} \\ \text{und größer Null!} \\ (\text{denn } l \geq 0, \mu_0 \geq 0 \text{ !})$$

Wir erinnern uns nun:

$$\gamma = \frac{Zm}{\hbar^2} \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{ZK} \quad \text{mit } K = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m|E|} \\ = \frac{Zm}{\hbar^2} \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\hbar}{2\sqrt{2m|E|}}$$

Folgerung für die Energie-Eigenwerte

$$E = - \frac{\hbar^2 K^2}{2m} = \frac{m e_0^4}{2\hbar^2 (4\pi\epsilon_0)^2} \frac{1}{\gamma^2}$$

$$\boxed{E = -R_H \frac{1}{n^2} = E_n}$$

mit $n = \gamma$ Hauptquantenzahl

$$R_H = \frac{m e_0^4}{2 \hbar^2 (\hbar^2 \epsilon_0)^2} \quad \text{Rydberg-Energie}$$

beachte. $n = \gamma = 1, 2, 3, \dots$

Zusammenfassung / Bemerkungen

• Die Energien E_n hängen nur von der Hauptquantenzahl n ab, $E_n = -\frac{R_H}{n^2}$, $n=1, 2, \dots$

• $n \in \mathbb{N}$ \Rightarrow Energie-Diskretisierung!! (Gebundene Zustände)

Abstände zwischen den Energieniveaus werden mit wachsender n immer kleiner!

• Es gibt eine endliche Grundzustandsenergie:

$$(n=1) : E_1 = -R_H$$

• Entartung der Energieniveaus

Wir haben ja drei Quantenzahlen für die Wellenfkt.: n, l, m

$$\psi(\underline{r}) = \frac{u_{nl}(r)}{r} Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

i) Zu jedem Wert von n durchläuft die Bahndrehimpuls-Quantenzahl l die Werte

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

Grund: Wir hatten die Abbruchbedingung:

$$\mu_0 + l + 1 - n = 0$$

$$\Rightarrow l = n - 1 - \mu_0$$

$$\leq n-1 \quad \left((\mu_0)_{\min} = 0 \right)$$

Beachte: Diese Entartung bzgl. l ist eine Besonderheit des Coulombpotentials ($\propto \frac{1}{r}$)

i.A. ergeben sich für Zentralpotentiale Energieeigenwerte der Form E_{nl} !!

Physikalischer Hintergrund: Für das Coulombpotential gibt es neben \vec{L}^2, L_z eine weitere Erhaltungsgröße, den sog. Lenz'sche Vektor

(i) Zu jedem l durchläuft die "magnetische" Quantenzahl m die Werte $m = -l, \dots, l$

(Drehimpulsproblem!)

(i), (ii) \Rightarrow Gesamter Entartungsgrad der Energieeigenwerte zu festem n

$$\text{ist: } \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2$$

die Grundzustand ist nicht entartet, aber alle höheren Niveaus!

• Bisher noch nicht behandelt: Spin des Elektronen

Drehimpuls \hat{L}_S mit Quantenzahl $l_S = \frac{1}{2}$

$\Rightarrow m_S = \pm \frac{1}{2}$

Theorie dazu später!

\Rightarrow voller Entartungsgrad: $2n^2$ für festes n

(aber: Spin-Bahn-Wechselwirkung \rightarrow Feinstruktur)

Nach dem Energiespektrum des Wasserstoffatoms (für ECG) betrachte wir nun die n -abhängige Eigenfunktion zu den gebundenen Zuständen

wir hatten:
$$\psi(r) = \frac{u_{nl}(r)}{r} Y_{lm}(r, \varphi)$$

$R_{nl}(r)$

mit $u_{nl}(r) = e^{-\kappa r} r^{l+1} w_{nl}(r)$

$$u_{nl}(r) = \sum_{\mu=0}^{\mu_0} a_{\mu} (2\kappa)^{\mu} r^{\mu}$$

$\mu_0 = n - l - 1$

Rekursionsformel bekannt

Man kann zeigen (siehe z.B. Schweszl)

$$W_{nl}(r) = D_{nl} \underbrace{L_{n+l}^{2l+1}(\rho)}_{\text{Faktor}} \quad \text{mit } \rho = 2\kappa r$$

"zugeordnete Laguerre-Polynome"

⇒ Normierte Eigenfunktionen

$$\psi_{nlm}(r) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$$

$$\text{mit } R_{nl}(r) = \sqrt{\frac{(n-l-1)!(2\kappa)^3}{2n((n+l)!)^3}} (2\kappa r)^l e^{-\kappa r}$$

\nearrow
 $L_{n+l}^{2l+1}(2\kappa r)$