Differentialgleichung für $w(\rho)$, aus $R(r) = \frac{1}{\rho} e^{-\rho} \rho^{l+1} w(\rho)$:

$$\rho \frac{\partial^2}{\partial^2 \rho} w(\rho) + 2(l+1-\rho)\frac{\partial}{\partial \rho} w(\rho) + \left(-2(l+1)+\rho_0\right) w(\rho) = 0$$

d) Potenzreihenansatz

$$w(\rho) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k \rho^k \quad , \quad a_k \text{ gesucht.}$$

Ansatz einsetzen:

$$\sum_{k=0}^{\infty} a_k \left(k(k-1)\rho^{k-1} + 2(l+1)k\rho^{k-1} - 2k\rho^k + [\rho_0 - 2(l+1)]\rho^k \right) = 0$$

um einheitliche Potenz zu herstellen (ρ^k): Indexverschiebung in den ersten beiden Terme

$k \to k+1$

$$\sum_{\substack{k=-1 \\ \hat{=}\, k=0}}^{\infty} \left(a_{k+1} \left\{ (k+1)k\,\rho^k + 2(l+1)(k+1)\rho^k \right\} - 2k\rho^k a_k + [\rho_0 - 2(l+1)]\rho^k a_k \right) = 0$$

Koeffizienten vor ρ^k Null setzen:

$$a_{k+1} = a_k \frac{2(k+l+1) - \rho_0}{(k+1)(k+2l+2)} \quad \hat{=} \text{ Rekursion für } a_k\text{'s}$$

Frage: Konvergiert diese Reihe? Ist sie normierbar?

Kriterium: $\frac{a_{k+1}}{a_k} \xrightarrow[\text{große } k]{} \frac{2k}{k^2} = \frac{2}{k}$

Vergleich mit $e^{2\rho} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!}(2\rho)^k \quad \leadsto \quad \frac{a_{k+1}}{a_k} = \frac{2^{k+1}/(k+1)!}{2^k/k!} = \frac{2}{k+1} \to \frac{2}{k}$

diese Reihe zeigt dasselbe Konvergenzverhalten!

das bedeutet $R(r) \sim \frac{1}{\rho} e^{-\rho} \rho^{\ell+1} \cdot e^{2\rho}$ f. große ρ : $\underline{\underline{e^{+\rho}}}$

Wenn $w(\rho)$ Reihe aufsummiert wird, so wächst $w(\rho)$ exponentiell f. große ρ

damit ist die voll aufsummierte Reihe nicht normierbar.

3.2. Rettung: Einführung v. Abbruchbedingung

künstliche Abbrechen der Reihe nach dem N-ten Glied.

Forderung $a_M = 0$ für alle $M > N$

führt auf $R(\rho) \sim e^{-\rho} \cdot$ Polynom $\rightarrow$ normierbar!

$$a_{N+1} \stackrel{!}{=} 0 \quad \Rightarrow \quad 2(N+\ell+1) - \rho_0 = 0$$

was bedeutet das? $\rho_0 = \left(\frac{2\mu}{-E}\right)^{1/2} \frac{e^2}{\hbar 4\pi \varepsilon_0} = \rho_0(E)$

stellt also Bestimmungsgleichung f. E dar (viele E Werte mgl., $N = 0, 1, 2 \dots$)

$$\rho_0(E) = 2(N+\ell+1) \equiv 2n \quad \Rightarrow n = 1, 2, 3, \dots$$

$$E = -\frac{\mu e^4}{2\hbar^2 (4\pi\varepsilon_0)^2} \frac{1}{n^2} \equiv -\frac{E_{Ryd}}{n^2} \equiv \underline{E_n} < 0 \text{ : gebunden}$$

n bestimmt die Energie d. H-Atoms in Zuständen mit Quantenzahl n:

E

0

$E_3 = -E_{Ryd}/9$

$E_2 = -E_{Ryd}/4$

$E_1 = -E_{Ryd} = -13{,}6\,\text{eV} \;\hat{=}\;$ Ionisierungsenergie

3.3. Explizite Bestimmung d. Radialanteils

Ansätze zusammentragen und $R(r)$ berechnen

$$R_{Nl}(r) = \frac{e^{-\rho}}{\rho}\,\rho^{l+1}\sum_{k=0}^{N} a_k(l)\,\rho^k$$

N, l: sind die Quantenzahl v. $R(r)$

$N = N(n,l)$, $n = n(N,l)$

am Ende mit n formulieren, da $E = E_n$

$$= e^{-\rho}\sum_{k=0}^{N} a_k(l)\,\rho^{k+l} \quad , \text{ Ziel } \sum \cdots \rho^k \quad , \; k \to k-l$$

$$= e^{-\rho}\sum_{k=l}^{N+l} a_{k-l}(l)\,\rho^k \equiv e^{-\rho}\sum_{k=l}^{N+l} \underline{\underline{b_k}}(l)\,\rho^k \quad , \; b_k \text{ gesucht}$$

b_k's aus Rekursion bestimmen

$$a_{k+1} = a_k \frac{2(k+l+1) - \rho_0}{(k+1)(k+2l+2)} \qquad k \to k-l-1$$

$$a_{k-l} = a_{k-l-1}\frac{2k - \rho_0}{(k-l)(k+l+1)} \qquad \rho_0 = 2n$$

$$= a_{k-l-1}\frac{2k - 2n}{k^2+k-(l^2+l)}$$

$$\rightsquigarrow \quad b_k(l,n) = \frac{2(k-n)}{(k^2+k)-(l^2+l)}\,b_{k-1}(l,n)$$

mittels $n = N + \ell + 1$ findet man

$$R_{n\ell}(r) = e^{-\kappa_n r} \sum_{k=\ell}^{n-1} b_k(\ell, n)\,(\kappa_n r)^k \qquad \kappa_n = \frac{\sqrt{2\mu E_n}}{\hbar} \equiv a_n^{-1}$$

$$a_n = n\, a_B = \left(\frac{2\mu |E_{Ryd}|}{\hbar^2}\right)^{-1/2} n$$

$R_{n\ell}(r)$ muß in jedem Fall normiert werden!

$$a_B = \frac{1}{2}\,\mathring{A} = \frac{\hbar\, 4\pi\varepsilon_0}{\mu e^2}$$

Was sind die Werte von n und ℓ

$n = 1, 2, 3 \cdots$, $\ell = n - N - 1 = 0, 1, 2 \cdots, n-1$

$N = 0, 1, 2 \cdots$

ℓ wird durch n eingeschränkt ($N = 0$ ergibt größtmögl. n)

Beispiel: Grundzustand $n = 1$, $E_1 = -13{,}6\,eV$

$\ell = 0$

$m_\ell = 0$

$$R_{10}(r) = e^{-r/a_B} \sum_{k=0}^{0} b_k(1,0)\,(a_B r)^k = e^{-r/a_B}\, \underline{\underline{b_0(1,0)}}$$

b_0 durch Normierung bestimmen

$$b_0 = \frac{2}{a_B^{3/2}} \quad \text{aus:} \quad 1 = b_0^2 \int_0^\infty dr\, r^2\, e^{-r/a_B}$$

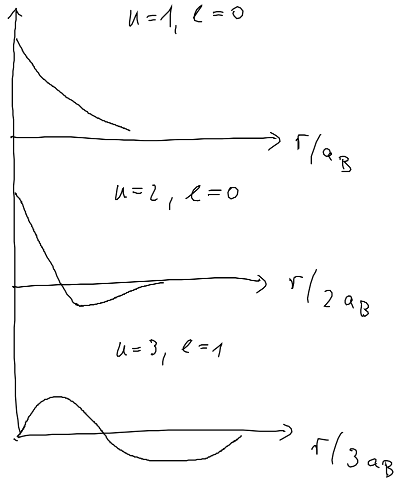
$$R_{10}(r) = \frac{2}{a_0^{3/2}}\, e^{-r/a_B}$$

Grundzustandswellenfunktion d. H-Atoms

$Y_{00} = 1/\sqrt{4\pi}$

3.4. Darstellung d. Radialanteils

$R_{nl}(r)$



$$\frac{2}{a_B^{3/2}} e^{-r/a_B}$$

$$\frac{2}{a_B^{3/2}} \left(1 - \frac{5r}{2a_B}\right) e^{-r/2a_B}$$

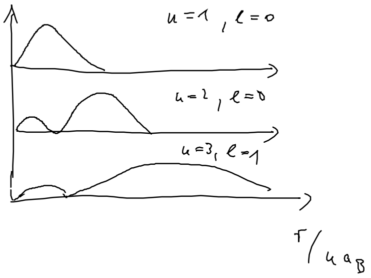
$N = 1$

$$\frac{4\sqrt{2}}{9} \left(\frac{1}{3a_B}\right)^{3/2} \frac{r}{a_B} \left(1 - \frac{r}{6a_B}\right) e^{-r/3a_B}$$

$N = 1$

- nur $l=0$ hat $R_{nl}(r=0) \neq 0$
- $\exists$ Darstellung über Laguerresche Polynome
- radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeit: $\rho_{rl}(r)\,dr = |R_{nl}(r)|^2 r^2\,dr$

ρ_{rl}



„Rydbergzustände"

3.5. Gesamtschau H-Atom

a) $H_{\text{relativ}} \, \psi_{nlm_l}(\vec{r}) = E_n \, \psi_{nlm_l}(\vec{r})$

$$\psi_{nlm}(\vec{r}) = \underbrace{Y_{lm}(\vartheta, \varphi)}_{\text{Kugelfkt.}} \underbrace{R_{nl}(r)}_{\text{Laguerrepolynom}}, \quad E_n = -\frac{E_{Ryd}}{n^2}$$

Haupt QZ: $n = 1, 2, 3 \cdots$

Drehimpuls QZ: $l = 0, 1, 2 \cdots n-1$

Magnet QZ: $m_l = -l, -l+1 \cdots, 0, 1 \cdots l-1, l$

mit Spin $\vec{\psi} = \vec{\chi}_{\pm}(\hat{s})\,\psi^{\pm}_{nlm_l}(\vec{r})$, weil $\hat{H} \hat{=}$ Einheitsmatrix

b) die Zustände sind „entartet": man hat mehrere Zustände die zu einem Eigenwert gehören

n-fest $\rightarrow$ wie viele Zustände gehören zu jedem n ?

es gilt $(2l+1)$ m_l's , für $l=0$ bis $n-1$, zusätzlich 2 Spins :

Zustandszahl im n-ten Energieniveau $= 2 \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = 2\left(2\,\frac{n(n-1)}{2} + n\right) = \underline{\underline{2n^2}}$

Es gibt $2n^2$ Zustände f. jedes E_n.

„Entartungsgrad" $= 2n^2$

Beispiele :

E_1 $n=1$ (K-Schale) $l=0$ (s-Orbital) $m_l=0$ — mit Spin 2 fach entartet

E_2 $n=2$ (L-Schale) $l=0$ (s-Orbital) $m_l=0$
$l=1$ (p-Orbital) $m_l=-1,0,+1$ — 8 fach entartet

E_3 $n=3$ (M-Schale) $l=0$ (s) $m_l=0$
$l=1$ (p) $m_l=-1,0,+1$
$l=2$ (d-Orbital) $m_l=-2,-1,0,+1,+2$ — 18 fach entartet