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

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

<u>d) Potenzreihenansatz</u>

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

Ansatz einsetzen:

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

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

$k \to k+1$

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

Koeffizient vor ρ^k Null setzen:

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

<u>Frage</u>: Konvergiert diese Reihe? <u>Ist sie normierbar?</u>

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

künstliches 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!

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

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., $N = 0, 1, 2 \ldots$)

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

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

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

$$E$$

$$0 \uparrow$$

$$E_3 = -E_{Ryd}/9$$

$$E_2 = -E_{Ryd}/4$$

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

3.3. Explizite Bestimmung d. Radialanteils

Ansätze zusammenlegen und $R(r)$ berechnen

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

N, ℓ: sind die Quantenzahl v. $R(r)$

$N = N(n,\ell)$, $n = n(N,\ell)$

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

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

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

b_k's aus Rekursion bestimmen

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

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

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

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

mittels $n = N + l + 1$ findet man

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

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

$R_{nl}(r)$ 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

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

$N = 0, 1, 2 \cdots$

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

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

$l = 0$

$m_l = 0$

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

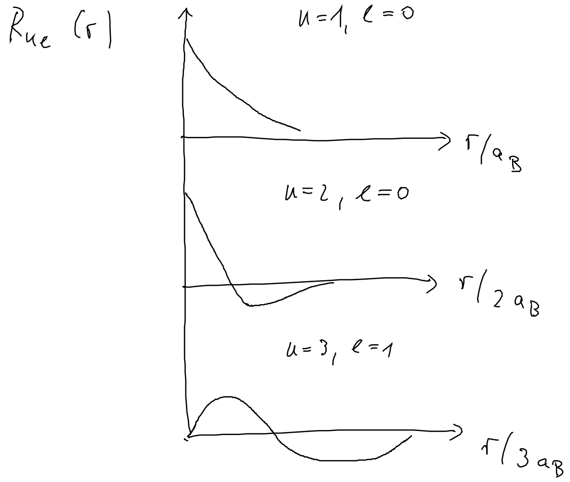
b_0 durch Normierung bestimmen

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

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

Grundzustandswellenfunktion d. H-Atoms
$Y_{00} = 1/\sqrt{4\pi}$

3.4. Darstellung d. Radialanteils



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

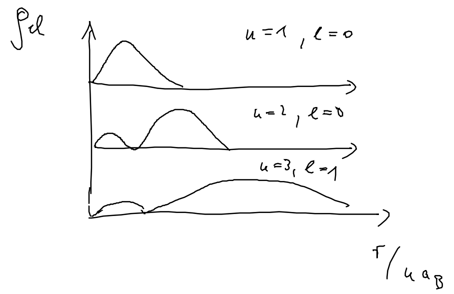
$$\frac{2}{a_B^{3/2}} \left(1 - \frac{5r}{2a_B}\right) e^{-r/2a_B}$$

$N=1$

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

$N=1$

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



„Rydbergzustände"

3.5. Gesamtschau H-Atom

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

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

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

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

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

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

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

n-fest → 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“ $= 2n^2$

<u>Beispiele:</u>

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

E_2 $\quad n=2$ (L-Schale) $\quad l=0$ (s-Orbital) $\quad m_l = 0$

$\qquad\qquad l=1$ (p-Orbital) $\quad m_l = -1, 0, +1$ $\quad$ 8 fach entartet

E_3 $\quad n=3$ (M-Schale) $\quad l=0$ (s) $\quad m_l = 0$

$\qquad\qquad l=1$ (p) $\quad m_l = -1, 0, +1$

$\qquad\qquad l=2$ (d-Orbital) $\quad m_l = -2, -1, 0, +1, +2$ $\quad$ 18 fach entartet