12.2 Bindungszustände des H-Atoms

• $H\varphi(\underline{r}) = E\varphi(\underline{r})$ (12.7)

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

$$[H,L^2]=[H,L_i]=0 \longrightarrow \boxed{\varphi(\underline{r})=R(r)\,Y_{lm}(\vartheta,\varphi)} \quad (12.10)$$

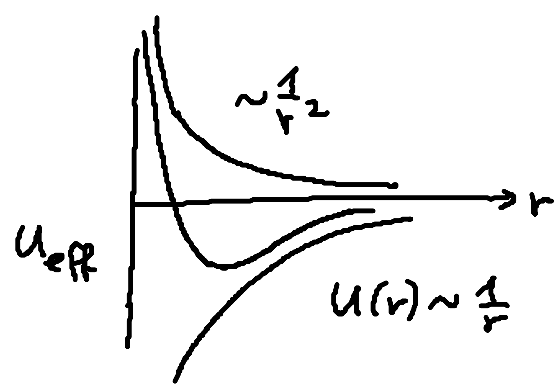
· radiale EW-Gl.:

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

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

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

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!

$$\boxed{\begin{array}{l} \text{charakt. Länge} = \text{Bohrsche Radius } a_B = \dfrac{\hbar^2 4\pi\varepsilon_0}{me^2} = 0{,}529\,\text{Å} \\ \quad " \qquad \text{Energie} = \text{Rydberg Konst. } R_y = \underbrace{\dfrac{1}{4\pi\varepsilon_0}\dfrac{e^2}{2a_B}}_{\text{Coulomb-Energie bei } 2a_B} = 13.55\,\text{eV} \end{array} \Bigg\} \begin{cases} \rho = \dfrac{r}{a_B} \\ \varepsilon = \dfrac{E}{R_y} \end{cases}} \quad (12.13)$$

$m \approx m_e$ … Masse e^-

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

c) Asymptotisches Verhalten:

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

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

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

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

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

(ii) klassisch: Hyperbelbahnen!

$$\varepsilon < 0: \quad u(\rho) \longrightarrow \underbrace{\cancel{c_1 e^{\sqrt{|\varepsilon|}\rho}}}_{\text{nicht normierbar}} + \underbrace{c_2 e^{-\sqrt{|\varepsilon|}\rho}}_{\text{gebundene Zustände mit diskretem } \varepsilon \text{ [s. Kap. 8.2a]}} \quad (12.6)$$

klassisch: Ellipsenbahnen

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

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

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

(ii) $l = 0$: keine Lsg

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

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

d) Energieeigenwerte:

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

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

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

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

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

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

- Auswertg der Randbed.:

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

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

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

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

$\longrightarrow$ Potenzreihe muß abbrechen!!

also: $a_{n_r+1} = a_{n_r+2} = \dots = 0 \longrightarrow l + 1 + n_r - \frac{1}{\alpha} = 0$

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

$$\xrightarrow[(12.15)]{(12.18)} \quad \boxed{\varepsilon = \frac{E}{Ry} = -\alpha^2 = -\frac{1}{(l+n_r+1)^2} \qquad n_r = 0, 1, \dots \text{ ... radiale Quantenzahl}} \qquad (12.23)$$

· Energieeigenwerte im Coulombpotential / H-Atom:

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

Entartung von E_n:

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1)\, 2 \overset{\text{Gauß}}{=} 2\left[2(n-1)+1+1\right]\frac{n}{2} = 2n^2$$

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

e) Radialteil der Energieeigenfktn.:

· Rekursionsformel (12.22) $\longrightarrow w(x) \xrightarrow[(12.18)]{\alpha = \frac{1}{n}} u(\varrho) = e^{-\frac{\varrho}{n}} \varrho^{l+1} w\left(x = \frac{2\varrho}{n}\right)$

$$\longrightarrow R(r) = \frac{u\left(\frac{r}{a_0}\right)}{r}$$

• „Mathematischer Weg":

(i) Laguerresche Polynome, Grad r:

$$\boxed{\begin{aligned} &L_r(x) = e^x \frac{d^r}{dx^r}\left(x^r e^{-x}\right) &&(12.25)\\ &\text{Dgl.: } \left[x\frac{d^2}{dx^2} + (1-x)\frac{d}{dx} + r\right] L_r(x) = 0 &&(12.26)\end{aligned}}$$

Eigenschaft.:

(1) VONS auf $[0,\infty)$
mit Gewichtsfkt. e^{-x}

(2) Orthonormierung:

$$\int_0^\infty dx\, e^{-x} L_r(x) L_s(x) = r!\,s!\,\delta_{rs}$$

(ii) Zugeordnete Laguerresche Polynome, Grad r−s

$$\boxed{\begin{aligned} &L_r^s(x) = \frac{d^s}{dx^s} L_r(x) &&(12.27)\\ &\text{Dgl.: } \left[x\frac{d^2}{dx^2} + (s+1-x)\frac{d}{dx} + (r-s)\right] L_r^s(x) = 0 \end{aligned}} \quad (12.28)$$

$\frac{d}{dx^s}$ (12.26)

Eigenschaften:

(1) r−s verschiedene, positive Nullstellen

(2) $$L_r^s(x) = \sum_{k=0}^{r-s} (-1)^{k+s} \frac{(r!)^2}{k!\,(k+s)!\,(r-k-s)!}\, x^k \qquad (12.29)$$

(3) Normierung:

$$\int_0^\infty dx\, x^{s+1} e^{-x} \left[L_r^s(x)\right]^2 = \frac{(2r-s+1)(r!)^3}{(r-s)!}$$

• vgl. (12.28) mit Dgl. (12.21) für $w(x)$ $\left[\alpha = \frac{1}{n}!\right]$

$$\boxed{\left.\begin{aligned} s &= 2l+1\\ r &= n+l\end{aligned}\right\}\; w(x) = L_{n+l}^{2l+1}(x)} \qquad (12.31)$$

f) Energieeigenfktn. des Coulomb-Potentials:

- mit (12.10), $R = \frac{u}{r}$, (12.18)

$$\boxed{\begin{aligned} &\varphi_{nlm}(r,\vartheta,\varphi) = R_{nl}(r)\, Y_{lm}(\vartheta,\varphi) \\ &\text{mit } R_{nl}(r) = \underbrace{-\frac{1}{a_B^{3/2}}\frac{2}{n^2}\sqrt{\frac{(n-l-1)!}{[(n+l)!]^3}}}_{\substack{\text{Normierungsfaktor:} \\ \int dr\, r^2 |R(r)|^2 = 1!}} \left(\frac{2r}{na_B}\right)^l e^{-\frac{r}{na_B}} L^{2l+1}_{n+l}\left(\frac{2r}{na_B}\right) \qquad (12.32) \\ &\text{Orthonormierung: } \int d^3x\, \varphi^*_{nlm}\varphi_{n'l'm'} = \delta_{nn'}\delta_{ll'}\delta_{mm'} \end{aligned}}$$

Bem: (i) R_{nl} mit $n-l-1$ positive Nullstellen (Knoten)

(ii) R_{nl} unabh. von m!