

12.2 Bindungszustände des H-Atoms

• $H\psi(r) = E\psi(r)$ (12.7)

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

$$[H, L^2] = [H, L_z] = 0 \rightarrow \psi(r) = R(r) Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$$
 (12.10)

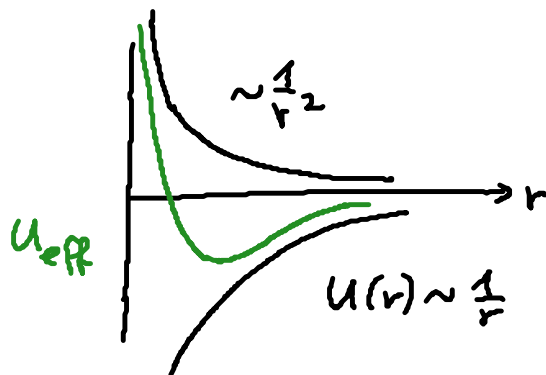
• radiale EW-Gl.:

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

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

$$\rightarrow \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + U(r) \right] R(r) = E R(r)$$
 (12.11)

1D Problem: radiale kinet. Energie $U_{\text{eff}} = \text{Zentrifugalpot.} + U(r)$ [vgl. klass. Mechanik]



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

... 1D-SG!

b) Coulomb-Potential des H-Atoms: $U(r) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r}$

• Skalierung!

(12.13) $\left. \begin{array}{l} \text{charakt. Länge} = \text{Bohrscher Radius } a_B = \frac{\hbar^2 4\pi\epsilon_0}{m_e e^2} = 0,529 \text{ \AA} \\ \text{Energie} = \text{Rydberg Konst. } R_y = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{2a_B} = 13,55 \text{ eV} \end{array} \right\} \begin{cases} \rho = \frac{r}{a_B} \\ \epsilon = \frac{E}{R_y} \end{cases}$

Coulomb-Energie bei $2a_B$

$m \approx m_e \dots$ Masse e^-

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

c) Asymptotisches Verhalten:

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

$R = \frac{u}{r} \rightarrow \int_0^\infty dr |u(r)|^2 = 1$ (12.15)

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

$\epsilon > 0$: $u(\rho) \xrightarrow{\rho \rightarrow \infty} e^{\pm i\sqrt{\epsilon}\rho} \rightarrow R = \frac{u}{r} \dots$ ein-/auslaufende Welle

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

(ii) klassisch: Hyperbelbahnen!

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

klassisch: Ellipsenbahnen

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

$$\rightarrow u(\rho) = c_1 \rho^{l+1} + \underbrace{c_2 \rho^{-l}}_{(i) l=1,2,\dots: \int d\rho \frac{1}{\rho^{2l}} = \infty \text{ ... nicht normierbar}} \quad (12.17)$$

(ii) $l=0$: keine Lsg

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

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

d) Energieeigenwerte:

• Die diskreten Energie-EW folgen aus der Normierbarkeit von $u(\rho)$, also der Randbedingung $u \rightarrow 0, \rho \rightarrow \infty$ (vgl. Kap. 8 10 Problem)

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

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

• Lsg: Potenzreihenansatz: $w(x) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k x^k$ in (12.21)

$$\rightarrow \sum_{k=0}^{\infty} \{ a_k k [k-1+2(l+1)] x^{k-1} + a_k (\frac{1}{\alpha} - l-1-k) x^k \} = 0$$

\rightarrow jeder Koeff. von x^m muß verschwinden.

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

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

• Auswertung der Randbed.:

$$m \rightarrow \infty: a_{m+1} \approx \frac{1}{m} [1 + O(\frac{1}{m})] a_m$$

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

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

$$\xrightarrow{(12.18)} u(s) \sim e^{\alpha s} \dots \text{nicht normierbar f\u00fcr } \alpha > 0$$

\rightarrow Potenzreihe w\u00e4\u00df abbrechen !!

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

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

(12.18)
(12.15)

$$\boxed{\varepsilon = \frac{E}{R_y} = -\alpha^2 = -\frac{1}{(l+n_r+1)^2} \quad n_r = 0, 1, \dots \quad \dots \text{radiale Quantenzahl}} \quad (12.23)$$

• Energieeigenwerte im Coulombpotential / H-Atom:

$$\text{Hauptquantenzahl: } n = l + n_r + 1 = \frac{1}{\alpha}$$

$$\text{festes } n: l = 0, 1, \dots, n-1 \text{ erlaubt}$$

$$\rightarrow E_n = -\frac{R_y}{n^2}, \quad n = 1, 2, \dots; \quad \text{Entartung: } 2n^2$$

Entartung von E_n :

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) \stackrel{\text{Gau\u00df}}{=} 2 \left[2(n-1) + 1 + 1 \right] \frac{n}{2} = 2n^2$$

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

e) Radialteil der Energieeigenfkt n..

$$\text{• Rekursionsformel (12.22) } \rightarrow w(x) \xrightarrow[\text{(12.18)}]{\alpha = \frac{1}{n}} u(s) = e^{-\frac{R_y}{n}} s^{l+1} w(x = \frac{2s}{n})$$

$$\rightarrow R(r) = \frac{u(\frac{r}{a_0})}{r}$$

• „Mathematischer Weg“:

(i) Laguerrende Polynome, Grad r :

$$L_r(x) = e^x \frac{d}{dx} (x^r e^{-x}) \quad (12.25)$$

$$\text{Dgl: } \left[x \frac{d^2}{dx^2} + (1-x) \frac{d}{dx} + r \right] L_r(x) = 0 \quad (12.26)$$

Eigenschaften:

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

(2) Orthogonalität:

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

(ii) Zugewordene Laguerrende Polynome, Grad $r-s$

$$L_r^s(x) = \frac{d^s}{dx^s} L_r(x) \quad (12.27) \quad (12.28)$$

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

$$\text{Dgl: } \left[x \frac{d^2}{dx^2} + (s+1-x) \frac{d}{dx} + (r-s) \right] L_r^s(x) = 0$$

Eigenschaften:

(1) $r-s$ verschiedene, positive Nullstellen

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

(3) Normierung:

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

• vgl. (12.28) mit Dgl. (12.21) für $\omega(x)$ [$\alpha = \frac{1}{2}$!]

$$\left. \begin{array}{l} s = 2l+1 \\ r = n+l \end{array} \right\} \omega(x) = L_{n+l}^{2l+1}(x) \quad (12.31)$$

f) Energieeigenfktn. des Coulomb-Potentials:

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

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

$$\text{mit } R_{nl}(r) = \underbrace{-\frac{1}{a_B^{3/2}} \frac{2}{n^2} \frac{(n-l-1)!}{[(n+l)!]^2}}_{\text{Normierungsfaktor:}} \left(\frac{2r}{na_B}\right)^l e^{-\frac{r}{na_B}} L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2r}{na_B}\right)$$

(12.32)

$$\text{Orthonormierung: } \int d^3x \varphi_{nlm}^* \varphi_{n'l'm'} = \delta_{nn'} \delta_{ll'} \delta_{mm'}$$

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

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