

## 10. Wasserstoff-Atom (H-Atom)

Motivation: Die theoretische Deutung der umfangreichen experimentellen Daten zu den Atomspektren war einer der ersten wichtigen Erfolge der QM.

Beim H-Atom wechselwirken ein Elektron ( $m_e, -e$ ) und ein Proton ( $m_p, e$ ) über das abstandsabhängige Coulomb-Potenzial miteinander (äußere Felder werden vernachlässigt). Der qm Zustand des Systems wird (in Ortsdarstellung) durch die WF

$$\tilde{\Psi}(\underline{r}_e, \underline{r}_p, t) = \Psi(\underline{r}_e, \underline{r}_p) e^{-\frac{i}{\hbar} E t} \quad \text{beschrieben, wobei} \quad \int |\Psi(\underline{r}_e, \underline{r}_p)|^2 d^3 r_e d^3 r_p \quad (10.1)$$

die Wahrscheinlichkeit angibt, das  $e^-$  und das  $p$  in infinitesimalen Volumenelementen um die Ort  $\underline{r}_e$  bzw.  $\underline{r}_p$  zu finden  $\rightarrow$  2-Körperproblem.

Wie in der KM, werden wir das 2-Körperproblem auf eine eindimensionale Bewegung im Zentralfeld zurückführen. Danach nutzen wir die Ergebnisse aus Kap. 9 und bestimmen die Bindungszustände im Fall des anziehenden Coulomb-Potenzials, indem wir Glg. (9.8) für

$$U(\underline{r}) = -\frac{\alpha}{r}, \quad \alpha := \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \quad (10.2)$$

lösen. Die erhaltenen Ergebnisse entsprechen der nichtrelativistischen Behandlung des H-Atoms ohne Spin.

Aus  $H(\underline{p}_e, \underline{p}_p, \underline{r}_e, \underline{r}_p) = \underline{p}_e^2 / 2m_e + \underline{p}_p^2 / 2m_p + U(|\underline{r}_p - \underline{r}_e|)$  ergibt sich mit der Korrespondenzregel die zu lösend stationäre SG

$$\hat{H} \Psi(\underline{r}_e, \underline{r}_p) = \tilde{E} \Psi(\underline{r}_e, \underline{r}_p), \quad \text{mit} \quad \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_p} \nabla_p^2 + U(|\underline{r}_p - \underline{r}_e|). \quad (10.3)$$

## 10.1 Schwerpunkts- und Relativbewegung

Wie in der KM führen wir Schwerpunkts- und Relativkoordinaten  $\underline{R}$  bzw.  $\underline{r}$  ein:

$$\underline{R} := \frac{m_e \underline{r}_e + m_p \underline{r}_p}{M}, \quad \underline{r} := \underline{r}_p - \underline{r}_e \quad (10.4)$$

Im Fall des H-Atoms ist  $m_e/m_p \sim 1/2000 \sim 5 \cdot 10^{-4}$ , also ist die  $\rightarrow$  Gesamtmasse  $M$  in guter Näherung gleich der Protonenmasse und die  $\rightarrow$  reduzierte Masse  $\mu$  stimmt in gleicher Näherung mit der Elektronenmasse überein

$$M := m_e + m_p = m_p \left( 1 + \frac{m_e}{m_p} \right) \approx m_p, \quad \mu := \frac{m_e m_p}{m_e + m_p} = \frac{m_e}{\frac{m_e}{m_p} + 1} \approx m_e.$$

Aus (10.4) folgt  $\nabla_e = \frac{m_e}{M} \nabla_{\underline{R}} - \nabla_{\underline{r}}$ ,  $\nabla_p = \frac{m_p}{M} \nabla_{\underline{R}} + \nabla_{\underline{r}}$  und wegen  $\underbrace{[\nabla_{\underline{R}}, \nabla_{\underline{r}}]} = 0$

$$\begin{aligned} & -\frac{\hbar^2}{2m_e} \left( \frac{m_e}{M} \nabla_{\underline{R}} - \nabla_{\underline{r}} \right)^2 - \frac{\hbar^2}{2m_p} \left( \frac{m_p}{M} \nabla_{\underline{R}} + \nabla_{\underline{r}} \right)^2 = \\ & = \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\underline{R}}^2 - \frac{\hbar^2}{2} \left( \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_p} \right) \nabla_{\underline{r}}^2 + \underbrace{\frac{\hbar^2}{2m_e} \left( \frac{m_e}{M} \nabla_{\underline{R}} \nabla_{\underline{r}} \right)}_{\dots\dots\dots} - \underbrace{\frac{\hbar^2}{2m_p} \left( \frac{m_p}{M} \nabla_{\underline{r}} \nabla_{\underline{R}} \right)}_{\dots\dots\dots} \end{aligned}$$

Also hat die SG (10.3) bei Verwendung von Schwerpunkts- und Relativkoordinaten die Form

$$\hat{H} \Psi(\underline{R}, \underline{r}) = \tilde{E} \Psi(\underline{R}, \underline{r}), \quad \text{mit} \quad \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\underline{R}}^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\underline{r}}^2 + U(\underline{r}).$$

Mit dem Separationsansatz  $\Psi(\underline{R}, \underline{r}) = \psi_{\underline{R}}(\underline{R}) \psi(\underline{r})$  folgt

$$\underbrace{\frac{-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\underline{R}}^2 \psi_{\underline{R}}(\underline{R})}{\psi_{\underline{R}}(\underline{R})}}_{\text{unabh. von } \underline{r} \rightarrow \text{setze gleich } E_R} + \underbrace{\frac{\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\underline{r}}^2 + U(\underline{r}) \right] \psi(\underline{r})}{\psi(\underline{r})}}_{\text{unabhängig von } \underline{R} \rightarrow \text{setze gleich } E} = \tilde{E} \quad \text{wobei} \quad \tilde{E} =: E_R + E.$$

Der erste Term führt auf die Gleichung  $-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\underline{R}}^2 \psi_{\underline{R}}(\underline{R}) = E_R \psi_{\underline{R}}(\underline{R})$ , aus der wir

$$\psi_{\underline{R}}(\underline{R}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{i \underline{P} \cdot \underline{R}} \quad (10.5)$$

finden, wobei  $E_R = \frac{\underline{P}^2}{2M} = \frac{\hbar^2 k^2}{2M}$  und  $\underline{P} = M \dot{\underline{R}}$ .  $\psi_{\underline{R}}(\underline{R})$  ist EF des Operators des Gesamtimpulses  $\hat{\underline{P}}$  (der Schwerpunkt bewegt sich geradlinig gleichförmig  $\leftrightarrow$  "freies Teilchen").

Aus dem zweiten Term ergibt sich die SG der Relativbewegung

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\underline{r}}^2 + U(\underline{r}) \right] \psi(\underline{r}) = E \psi(\underline{r}) \quad (10.6)$$

die in sphärischen Koordinaten die Form (9.8) annimmt, vgl. Kap. 9.2.

**FAZIT:** Wie in der KM entkoppelt die freie ( $\rightarrow$  da keine äußeren Felder)

Translationsbewegung des Schwerpunkts von der U-abhängigen Relativbewegung.

Das 2-Körper-Problem der WW zwischen Proton und Elektron reduziert sich auf die Bewegung eines qm Teilchens mit der Masse  $\mu$  im zentralsymmetrischen Potenzial (10.2).

Damit sind die Resultate aus Kapitel 9 für die Winkelanteile der WF übertragbar.

## 10.2 Energiespektrum des H-Atoms

Wir wissen aus Kap. 9, dass bei Verwendung von der Symmetrie des Problems angepassten sphärischen Koordinaten für die WF

$$\psi(\underline{r}) \rightarrow \psi_{n\ell m}(r, \vartheta, \varphi) = \frac{\chi_{n\ell}(r)}{r} Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi)$$

gilt, wobei  $\chi_{n\ell}(r)$  Lösung der Gleichung (vgl. (9.8))

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 \chi_{n\ell}}{dr^2} + \left[ -\frac{\alpha}{r} + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2\mu r^2} \right] \chi_{n\ell}(r) = E \chi_{n\ell}(r), \quad \chi_{n\ell}(r=0) = 0 \quad (10.7)$$

ist. Diese Gleichung beschreibt die eindimensionale Bewegung im effektiven Potenzial (vgl. 9.9)

$$U_{\text{eff}}^{(\text{qm})}(r) = -\frac{\alpha}{r} + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2\mu r^2}, \quad \alpha > 0. \quad (10.8)$$

Wir erwarten also diskrete Energieniveaus im Fall  $E < 0$ . Zur Lösung von Glg. (10.7) führen wir die neue unabhängige Variable  $\zeta$  und den E-abhängigen Parameter  $\beta$  ein

$$\zeta := \left( -\frac{8\mu E}{\hbar^2} \right)^{\frac{1}{2}} r, \quad \beta := \frac{\alpha}{4E} \frac{\sqrt{-8\mu E}}{\hbar} = \sqrt{-\frac{8\mu}{16E}} \frac{\alpha}{\hbar} = \sqrt{-\frac{\mu}{2E}} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar}. \quad (10.9)$$

Das führt auf die Gleichung  $\left( ' \leftrightarrow \frac{d}{d\zeta} \right)$

$$\chi''(\zeta) - \frac{l(l+1)}{\zeta^2} \chi(\zeta) + \left( \frac{\beta}{\zeta} - \frac{1}{4} \right) \chi(\zeta) = 0, \quad (10.10)$$

die wir analog der Vorgehensweise im Fall des HO mit der Sommerfeld'schen Polynommethode lösen:

Asymptote für  $\zeta \rightarrow \infty$ :  $\chi''(\zeta) - \frac{1}{4} \chi(\zeta) = 0 \rightarrow \chi(\zeta) \sim e^{-\frac{\zeta}{2}}$  (mögliche Lösung  $e^{\frac{\zeta}{2}}$  nicht normierbar)

Abspaltung der Asymptote:  $\chi(\zeta) = F(\zeta) e^{-\frac{\zeta}{2}} \rightarrow F'' - F' - l(l+1) \frac{F}{\zeta^2} + \beta \frac{F}{\zeta} = 0$ .

Potenzreihenansatz:  $F(\zeta) = \sum_{k=1}^{\infty} a_k \zeta^k$ . (10.11)

Mit

$$F'(\zeta) = \sum_{k=1}^{\infty} k a_k \zeta^{k-1}, \quad F''(\zeta) = \sum_{k=1}^{\infty} k(k-1) a_k \zeta^{k-2} = \sum_{k=1}^{\infty} (k+1)k a_{k+1} \zeta^{k-1}, \quad \frac{F}{\zeta^2} = \sum_{k=1}^{\infty} a_k \zeta^{k-2} = \frac{a_1}{\zeta} + \sum_{k=1}^{\infty} a_{k+1} \zeta^{k-1}$$

folgt

$$\sum_{k=1}^{\infty} (k+1)k a_{k+1} \zeta^{k-1} - \sum_{k=1}^{\infty} k a_k \zeta^{k-1} - l(l+1) \frac{a_1}{\zeta} - l(l+1) \sum_{k=1}^{\infty} a_{k+1} \zeta^{k-1} + \beta \sum_{k=1}^{\infty} a_k \zeta^{k-1} = 0 \quad \text{bzw.}$$

$$-l(l+1) \frac{a_1}{\zeta} + \sum_{k=1}^{\infty} \zeta^{k-1} [(k+1)k a_{k+1} - k a_k - l(l+1) a_{k+1} + \beta a_k] = 0.$$

Damit ist der Ansatz (10.11) nur dann Lösung von (10.10), wenn die Koeffizienten  $a_k$  der Potenzreihe der Rekursionsformel

$$a_{k+1} = \frac{k-\beta}{k(k+1)-l(l+1)} a_k \quad \text{und} \quad a_1 = 0, \quad \text{falls} \quad l \neq 0 \quad (10.12)$$

genügen.

Folgerungen aus der Rekursionsformel:

(i) Es muss  $\underline{a_l = 0}$  sein, denn für  $a_l \neq 0$  wären  $a_{l+1}, a_{l+2}$  usw. unendlich und die WF nicht normierbar. Daraus folgt  $\underline{a_{l-1} = a_{l-2} = \dots = a_0 = 0}$ .

(ii) Für große  $k$  haben wir  $a_{k+1} \cong \frac{1}{k} a_k$  also  $a_k \cong \frac{1}{k!}$ . Damit wüchse  $F(\zeta)$  asymptotisch wie

$e^\zeta$ , woraus  $\chi(\zeta \rightarrow \infty) \sim e^{\frac{\zeta}{2}}$  folgen würde, wieder unter Verletzung der

Normierungsbedingung. Also muss die Potenzreihe bei einem bestimmten  $k > l$  abbrechen.

Für diese natürliche Zahl  $k = n$  muss gelten

$$k = n = \beta > l \quad . \quad (10.13)$$

Für die WF bedeutet das

$$F(\zeta) \rightarrow F_{n\ell}(\zeta) = \sum_{k=\ell+1}^n a_k \zeta^k \quad \text{mit} \quad \beta = n > \ell \quad \text{und} \quad \text{Rekursionsformel} \quad (10.12) \quad (10.14)$$

Außerdem stellt die Forderung  $n = \beta > \ell$  unter Berücksichtigung der Definition von  $\beta$  (10.9) eine **Quantisierungsbedingung für die Energie des Elektrons** dar

$$E_{n(\ell)} = -\frac{\mu e^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2} \frac{1}{n^2}, \quad n = \ell + 1, \ell + 2, \dots \quad \text{und} \quad \ell = 0, 1, 2, \dots \quad (10.15)$$

→ diskretes Energiespektrum. Die Energieeigenwerte/Energieniveaus hängen nur von der → **Hauptquantenzahl n** ab. Zu vorgegebenem n sind Bahndrehimpulsquantenzahlen → **Nebenquantenzahlen**  $\ell = 0, 1, 2, \dots, n - 1$  möglich. Jedem  $\ell$ -Wert entsprechen  $2\ell + 1$  verschiedene Werte der → **Magnetquantenzahl m**. Damit ergibt sich eine  $n^2$ -fache Entartung der Energieniveaus im H-Atom, denn (arithmetische Reihe)

$$\sum_{\ell=0}^{n-1} (2\ell + 1) = 2 \frac{n(n-1)}{2} + n = n^2.$$

Unter Berücksichtigung des Faktors für die Spin-Entartung des Elektrons von  $2s + 1 = 2 \times \frac{1}{2} + 1 = 2$  finden wir insgesamt einen **Entartungsgrad** von  **$g_n = 2 n^2$** .

### Zuordnung der Quantenzahlen zu den Energiewerten

$n = 1$   $l = 0$  (für "s-Orbital" 1s)  $m = 0$   $E_1$  → nicht entartet, mit Spin 2-fach entartet,

$n = 2$   $\left. \begin{array}{l} l = 0 \quad (2s) \quad m = 0 \\ l = 1 \quad (2p) \quad m = -1, 0, 1 \end{array} \right\} E_2 \rightarrow 4\text{-fach entartet, mit Spin } 8\text{-fach entartet,}$

$n = 3$   $\left. \begin{array}{l} l = 0 \quad (3s) \quad m = 0 \\ l = 1 \quad (3p) \quad m = -1, \\ l = 2 \quad (3d) \quad m = -2, -1, 0, 1, 2 \end{array} \right\} E_3 \rightarrow 9\text{-fach entartet, mit Spin } 18\text{-fach,}$

$$\left. \begin{array}{l} n = 4 \quad l = 0 \quad (4s) \\ \quad \quad \quad l = 1 \\ \quad \quad \quad l = 2 \\ \quad \quad \quad l = 3 \end{array} \right\} E_4 \rightarrow 16\text{-fach entartet, mit Spin 32-fach.}$$

- **(Emissions- und Absorptions-) Spektrum des H-Atoms.**  
**Qm Begründung des Ritz'schen Kombinationsprinzips**

Die Wechselwirkung des  $e^-$  mit einem äußeren Feld, z.B. dem Feld einer eingestrahnten em Welle, kann Übergänge zwischen zwischen den diskreten Energieniveaus  $E_n$  (Index  $l$  unterdrückt) auslösen (vgl. Kap. zeitabhängige Störungstheorie). Bei Übergängen von  $E_m$  nach  $E_n$  sind folglich (abgesehen von der  $\rightarrow$  natürlichen Linienbreite) scharfe Spektrallinien zu erwarten.

Vor der QM wurde anstelle von (10.15) die empirische Formel  $E_n = -2\pi\hbar c R_0 \frac{1}{n^2}$  mit der (nun durch die qm Rechnung bestätigten)  $1/n^2$  Abhängigkeit und der Rydberg-Konstanten  $R_0$  verwendet. Daraus folgt

$$\hbar\omega_{mn} = E_m - E_n = 2\pi\hbar c R_0 \left( -\frac{1}{m^2} + \frac{1}{n^2} \right) \rightarrow \text{Ritz'sches Kombinationsprinzip (1905) (10.16)}^{\text{Exp}}$$

Die bekanntesten Spektralserien des H-Atoms (Charakterisierung auf Basis der Endzustände  $n$ ) sind:

Übergänge auf :

|         |               |                                   |                                      |
|---------|---------------|-----------------------------------|--------------------------------------|
| $n = 1$ | $\rightarrow$ | Lyman-Serie, $p \rightarrow s$    | $\sim 100$ nm (UV),                  |
| $n = 2$ | $\rightarrow$ | Balmer-Serie, $s \rightarrow p$   | $\sim 400 - 600$ nm (UV – sichtbar), |
| $n = 3$ | $\rightarrow$ | Paschen-Serie, $d \rightarrow p$  | $\sim 1000 - 7000$ nm (infrarot),    |
| $n = 4$ | $\rightarrow$ | Brackett-Serie, $f \rightarrow d$ | $\sim 1000 - 7000$ nm (infrarot),    |

Zum Vergleich zwischen Theorie und Experiment: Aus (10.15) folgt

$$\hbar\omega_{nn'} = E_n - E_{n'} \quad \text{mit} \quad \omega_{nn'} = \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{\mu e^4}{2\hbar^3} \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right). \quad (10.16)^{\text{QM}}$$

mit

$$R_0 = \frac{\mu e^4}{4\pi c (4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^3} \stackrel{e, \epsilon_0}{=} 1.069\,775\,7(95) \cdot 10^7 \text{ m}^{-1} \leftrightarrow R_0^{\text{Exp}} = 1,096\,775\,9(1) \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}.$$

Aufgrund dieser hervorragenden **quantitativen** Übereinstimmung ist die Quantentheorie atomarer Spektren einer der Ausgangspunkte für die experimentelle Bestimmung der universellen Naturkonstanten.

Nicht berücksichtigt wurden die → Feinstruktur der Spektrallinien als Folge der Spin-Bahn-WW und die Hyperfeinstruktur der Spektrallinien infolge der WW zwischen Elektronen und Kernspin (→ Quantenmechanik II).

### 10.3 Wellenfunktionen und Aufenthaltswahrscheinlichkeiten

$$\Psi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi) = \underbrace{\frac{\chi_{nl}(r)}{r}}_{\substack{\text{Radialanteil} \\ \text{U-abhängig}}} \underbrace{Y_{lm}(\vartheta, \varphi)}_{\substack{\text{Winkelanteil der WF} \\ \text{für alle Zentralpotenziale}}}$$

- **Radialanteil der WF**

$$R_{n\ell}(r) = \frac{\chi_{n\ell}(r)}{r} = \frac{F_{n\ell}(\zeta)}{r} e^{-\frac{\zeta}{2}}$$

mit

$$F_{n\ell}(\zeta) = \sum_{k=\ell+1}^n a_k \zeta^k, \quad a_{k+1} = \frac{k-\beta}{k(k+1)-\ell(\ell+1)} a_k \quad \text{und} \quad a_1 = 0, \quad \text{falls } \ell \neq 0 \quad \text{sowie} \quad \zeta := \left(-\frac{8\mu E}{\hbar^2}\right)^{\frac{1}{2}} r \quad (10.17).$$

Man kann zeigen, dass die über (10.17) definierten Polynome  $F_{n\ell}$  (10.17)



mit den  $\rightarrow$  Laguerre-Polynomen  $F_{n\ell}(\zeta) = L_{n+1}^{2\ell+1}(\zeta)$  zusammenhängen,

wobei  $L_k(\zeta) := e^\zeta \frac{d^k}{d\zeta^k} (e^{-\zeta} \zeta^k) \rightarrow$  Laguerre-Polynome der Ordnung  $k$ ,

$L_k^p(\zeta) = \frac{d^p L_k(\zeta)}{d\zeta^p} \rightarrow$  assoziierte Laguerre-Polynome der Ordnung  $p$  sind.

In unseren Fall ist  $k = n + 1$  und  $p = 2\ell + 1$  zu setzen ( $\rightarrow$  prüfen).

In Kugelkoordinaten wird entsprechend

$$\int d^3r |\Psi_{n\ell m}(\mathbf{r})|^2 = \int_0^\infty dr r^2 \underbrace{|R_{n\ell}(r)|^2}_{|\chi_{nr}(r)|^2} \underbrace{\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\vartheta \sin \vartheta}_{=1 \rightarrow \text{Mittelung über alle Richtungen}} |Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi)|^2$$

normiert.

- **WF der fünf energetisch niedrigsten Zustände des H-Atoms**

Das Ergebnis (10.15) lässt sich einfach auf andere zentralsymmetrische „1-Elektronenprobleme“ verallgemeinern, indem im Potenzial (10.2) die Protonenladung  $e$  durch  $Ze$  ersetzt ( $Z \rightarrow$  Kernladungszahl) wird. Für das H-Atom ist  $Z_H = 1$ ; die Ergebnisse gelten aber auch für ionisierte Atome mit nur einem Elektron, z.B.  $Z_{He^+} = 2$ ,  $Z_{Li^{2+}} = 3$  usw.

### Grundzustand (1s)

$$\Psi_{100}(r, \vartheta, \varphi) = \frac{Z^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{\pi a_B^3}} e^{-\frac{Zr}{a_B}}, \quad a_B := \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{\mu e^2} = 0.529177 \cdot 10^{-10} \text{ m} \rightarrow \text{Bohr'scher Radius.}$$

Der Bohr'scher Radius definiert die atomare Längeskala; in der "alten" Quantentheorie (1913) war das der "Radius der ersten strahlungslosen Bahn des  $e^-$ ". Die AWD ist rotationssymmetrisch ("s-Orbital"). man überzeugt sich leicht davon, dass das Maximum von  $r^2 \exp(-2r/a_B)$  bei  $a_B$  liegt.

Erste angeregte Zustände ( 2s und 2p )

$$\Psi_{200}(r, \vartheta, \varphi) = \frac{Z^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{8\pi a_B^3}} \left(1 - \frac{Zr}{2a_B}\right) e^{-\frac{Zr}{2a_B}} \rightarrow 2s - \text{Zustand}$$

$$\left. \begin{aligned} \Psi_{210}(r, \vartheta, \varphi) &= \frac{Z^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{32\pi a_B^3}} \frac{Zr}{2a_B} e^{-\frac{Zr}{2a_B}} \cos \vartheta \\ \Psi_{210}(r, \vartheta, \varphi) &= \mp \frac{Z^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{32\pi a_B^3}} \frac{Zr}{8a_B} e^{-\frac{Zr}{2a_B}} \sin \vartheta e^{\pm i\varphi} \end{aligned} \right\} \rightarrow 2p - \text{Zustände}$$

Bitte überzeugen Sie sich, dass

$$(i) R_{n\ell}(r) \sim \begin{cases} r^{\ell} & \text{für kleine } r \rightarrow \text{Fliehkraftbarriere} \\ \exp\left(-\frac{r}{na_B}\right) & \text{für große } r \rightarrow \text{Normierung} \end{cases}$$

→ mit wachsendem n verschieben sich die AWD zu größeren Werten von r.

(ii)  $R_{n\ell}$  hat (aufgrund der Eigenschaften der assoziierten Laguerre-Polynome)  $N = n - \ell - 1$  Knoten (positive Nullstellen,  $r = 0$  und  $r = \infty$  nicht mitgerechnet).

(iii) Zustände zu  $\ell = 0$  sind im Ursprung endlich, Zustände mit  $\ell \geq 1$  verschwinden im Ursprung.

## 10.4 AWD und "Elektronenwolke"

Die Nullstellen der radialen AWD  $|\chi_{nl}(r)|^2 = 0$  bestimmen die Radien von Kugelflächen, auf denen die AWD des  $e^-$  gleich Null ist (diese Nullstellen kommen aus  $r^2 R_{ln}^2$  bzw. den Eigenschaften der Laguerre-Polynome). Zwischen den  $n - \ell - 1$  Knoten gibt es  $n - \ell$  lokale Maxima, die in der Nähe der Bohr'schen Bahnen liegen.

Für  $\ell = n - 1$ , also die maximale Nebenquantenzahl, erhalten wir

$$R_{n,n-1}(r) = \left(\frac{2Z}{\pi a_B}\right) \frac{1}{\sqrt{(2n)!}} \left(\frac{2Zr}{n a_B}\right)^{n-1} e^{-\frac{Zr}{2a_B}} = \begin{cases} r^{n-1}, & r \rightarrow 0 \\ \exp\left(-\frac{Zr}{n a_B}\right), & r \rightarrow \infty, \text{ d.h. } |\chi_{n\ell}(r)|^2 \sim r^{2n} e^{-\frac{2Zr}{n a_B}}. \end{cases}$$

WF und radiale AWD besitzen keine Knoten; das einzige Maximum der AWD liegt bei

$$r_{\max} = \frac{n^2 a_B}{Z} \sim n^2. \text{ Für die relativen Schwankungen des Abstands des } e^- \text{ vom Kern folgt}$$

$$\frac{\sqrt{\langle r^2 \rangle_{n,n-1} - \langle r \rangle_{n,n-1}^2}}{\langle r \rangle_{n,n-1}} = \frac{1}{\sqrt{2n-1}} \xrightarrow{n \rightarrow \infty} 0 \text{ (Prüfen!).}$$

→ Bohr'sches Korrespondenzprinzip.

- **Winkelanteil der AWD**

Integriere die volle AWD  $|\psi_{nlm}(\underline{r})|^2$  über alle  $r$

$$d\Omega \int_0^\infty dr r^2 |\psi_{nlm}(\underline{r})|^2 = d\Omega \int_0^\infty dr r^2 |R_{nl}(r) Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi)|^2 = d\Omega \underbrace{|Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi)|^2}_{1} \int_0^\infty dr |\chi_{nl}(r)|^2 := d\Omega w_{\ell m}(\vartheta)$$

→ der Winkelanteil der AWD ist rotationssymmetrisch bezüglich der z-Achse.

Zur anschaulichen Darstellung der Winkelverteilungen werden sogenannte

→ **Polardiagramme** verwendet. Dabei wird  $w_{\ell m}(\vartheta) = |Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi)|^2$  als Radiusvektor in ebenen Polarkoordinaten  $(w_{\ell m}, \vartheta)$  aufgetragen;  $w_{\ell m}(\vartheta)$  gibt also die AWD in Richtung von  $\vartheta$  an. Durch explizite Ausrechnung der Kugelflächenfunktionen finden wir

■  $\ell = 0, m = 0$ :  $w_{00}(\vartheta) = \frac{1}{4\pi} \rightarrow$  s – Zustände/Orbitale, kugelsymmetrisch      Skizze

■  $\ell = 1, m = 0, \pm 1$ :  $w_{10}(\vartheta) = \frac{3}{4\pi} \cos^2 \vartheta$ ,  $w_{1,\pm 1}(\vartheta) = \frac{3}{8} \sin^2 \vartheta \rightarrow$  p – Zustände/Orbitale,

Skizze

Skizze

→ eine Richtung ist ausgezeichnet

■  $\ell = 2, m = 0, \pm 1, \pm 2$ : → d – Zustände/Orbitale,

$w_{20}(\vartheta) = \frac{5}{16\pi} (3 \cos^2 \vartheta - 1)^2$       Skizze

$w_{2,\pm 1}(\vartheta) = \frac{15}{8\pi} \sin^2 \vartheta \cos^2 \vartheta$       Skizze

$w_{2,\pm 2}(\vartheta) = \frac{15}{32\pi} \sin^4 \vartheta$       Skizze

## 11. Näherungsverfahren in der QM (qm Störungstheorie)

Motivation: Wir haben gesehen, dass die Schrödinger-Gleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi\rangle = \hat{H} |\psi\rangle \quad \text{bzw.} \quad \hat{H} |\psi_n\rangle = E_n |\psi_n\rangle \quad (11.1)$$

nur in Ausnahmefällen exakt lösbar ist (erst recht im Fall von Vielteilchensystemen). Häufig liegt jedoch folgende "störungstheoretische Ausgangssituation" vor:

$$\hat{H} = \underbrace{\hat{H}_0}_{\substack{\text{ungestörtes} \\ \text{qm System}}} + \lambda \underbrace{\hat{V}}_{\substack{\text{Stör-} \\ \text{operator}}} \quad \text{und EWP} \quad \hat{H}_0 |\psi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |\psi_n^{(0)}\rangle \quad \text{gelöst.} \quad (11.2)$$

In (11.2) bezeichnen  $\hat{H}_0$  den Hamilton-Operator des ungestörten Systems, dessen EF  $|\psi_n^{(0)}\rangle$  und EW  $E_n^{(0)}$  bekannt seien,  $\hat{V}$  den Operator der Störung und  $\lambda \ll 1$  einen kleiner Parameter. Wir betrachten Situationen, in denen unter dem Einfluss der Störung kleine Korrekturen bei den EF und den Energieniveaus (Verschiebung, Aufspaltung infolge der Aufhebung eventuell vorhandener Entartung, ...) auftreten, etwa im Sinne von

$$\lim_{\lambda \rightarrow 0} E_n(\lambda) = E_n^{(0)}, \quad \lim_{\lambda \rightarrow 0} |\psi_n(\lambda)\rangle = |\psi_n^{(0)}\rangle,$$

und entwickeln die entsprechenden Verfahren.

### ■ Beispiele

→ schwach anharmonische Schwingungen um eine stabile Gleichgewichtslage

$$\hat{H} = \underbrace{\frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{m\omega_0^2}{2} \hat{q}^2}_{\hat{H}_0} + \lambda \underbrace{\frac{\hat{q}^4}{4}}_{\hat{V}}$$

→ H-Atom in schwachen äußeren elektromagnetischen Feldern (s.u.)

## 11.1 Zeitunabhängige Störungstheorie für nichtentartete Zustände (Schrödinger)

Wir wollen die stationäre SG

$$\hat{H}|\psi_n\rangle = (\hat{H}_0 + \lambda \hat{V})|\psi_n\rangle = E_n |\psi_n\rangle, \quad \lambda \ll 1 \quad (11.3)$$

unter folgenden drei Voraussetzungen/Annahmen lösen: (i)  $\hat{H}$  sei nicht explizit zeitabhängig, (ii) die EF  $|\psi_n^{(0)}\rangle$  und EW  $E_n^{(0)}$  aus  $\hat{H}_0|\psi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)}|\psi_n^{(0)}\rangle$  seien bekannt und (iii) der betrachtete Energieeigenwert  $E_n^{(0)}$  gehöre zum diskreten Spektrum und sei nicht entartet.

Wir versuchen Potenzreihenansätze für  $|\psi_n\rangle$  und  $E_n$  gemäß

$$\begin{aligned} |\psi_n\rangle &= |\psi_n(\lambda)\rangle = |\psi_n^{(0)}\rangle + \lambda |\psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\psi_n^{(2)}\rangle + \dots \\ E_n &= E_n(\lambda) = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots \end{aligned} \quad (11.4)$$

und klammern alle Fragen im Zusammenhang mit der Konvergenz der Reihen oder eventueller nichtanalytischer Abhängigkeiten von  $\lambda$  aus.

Zweckmäßigerweise normieren wir die gesuchten EF nicht wie üblich gemäß  $\langle \psi_n | \psi_n \rangle = 1$ , sondern verwenden die Normierungsbedingung  $\langle \psi_n^{(0)} | \psi_n \rangle = 1$ , woraus wegen  $\langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle = 1$  unter Berücksichtigung der Potenzreihenentwicklung für  $|\psi_n\rangle$  die sehr nützlichen Relationen

$$\langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(i)} \rangle = 0, \quad i \geq 1 \quad (11.5)$$

folgen.

Der Lösungsansatz (11.4) führt eingesetzt in (11.3) auf

$$\begin{aligned} &(\hat{H}_0 + \lambda \hat{V}) \left( |\psi_n^{(0)}\rangle + \lambda |\psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\psi_n^{(2)}\rangle + \dots \right) = \\ &= \left( E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots \right) \left( |\psi_n^{(0)}\rangle + \lambda |\psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\psi_n^{(2)}\rangle + \dots \right) \end{aligned}$$

bzw. nach Potenzen von  $\lambda$  geordnet ( $\rightarrow$  Identitätssatz für Potenzreihen)

$$\lambda^0: \hat{H}_0 |\psi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |\psi_n^{(0)}\rangle \quad (11.6)$$

$$\lambda^1: \hat{H}_0 |\psi_n^{(1)}\rangle + \hat{V} |\psi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |\psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(1)} |\psi_n^{(0)}\rangle \quad (11.7)$$

$$\lambda^2: \hat{H}_0 |\psi_n^{(2)}\rangle + \hat{V} |\psi_n^{(1)}\rangle = E_n^{(0)} |\psi_n^{(2)}\rangle + E_n^{(1)} |\psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(2)} |\psi_n^{(0)}\rangle \quad (11.8)$$

usw.

Die 0. Ordnung der Störungstheorie (ST) reproduziert das bereits gelöste EWP für  $\hat{H}_0$  (11.6).

In 1. Ordnung ST erhalten wir durch Projektion der  $\lambda^1$ -Gleichung auf  $|\psi_n^{(0)}\rangle$

$$\langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}_0 | \psi_n^{(1)} \rangle + \langle \psi_n^{(0)} | \hat{V} | \psi_n^{(0)} \rangle = E_n^{(0)} \underbrace{\langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle}_0 + E_n^{(1)} \underbrace{\langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle}_1 \quad \text{und wegen}$$

$$\langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}_0 | \psi_n^{(1)} \rangle = \left\langle \underbrace{\hat{H}_0^+}_{\hat{H}_0 = \hat{H}_0} \psi_n^{(0)} \middle| \psi_n^{(1)} \right\rangle \stackrel{(11.6)}{=} \langle \hat{H}_0 \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle = \underbrace{E_n^{(0)}}_{\text{reell}} \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle \stackrel{(11.5)}{=} 0 \quad \text{schließlich}$$

$$\underline{E_n^{(1)} = \langle \psi_n^{(0)} | \hat{V} | \psi_n^{(0)} \rangle} \quad (11.9)$$

$\rightarrow$  die Korrektur 1. Ordnung ST zum ungestörten Energieniveau  $E_n^{(0)}$  ist gleich dem qm

EWV des Störoperators im ungestörten Zustand  $|\psi_n^{(0)}\rangle$ .

Es kann vorkommen, dass dieses Matrixelement/EVV identisch Null ist (meist aus Symmetriegründen). In diesen Fällen wird  $E_n^{(2)}$  benötigt. Projizieren wir die  $\lambda^2$ -Gleichung (11.8) auf  $|\psi_n^{(0)}\rangle$  folgt

$$\langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}_0 | \psi_n^{(2)} \rangle + \langle \psi_n^{(0)} | \hat{V} | \psi_n^{(1)} \rangle = E_n^{(0)} \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(2)} \rangle + E_n^{(1)} \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle + E_n^{(2)} \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle.$$

Der erste Term auf der linken Seite und der zweite und dritte Term auf der rechten Seite der Gleichung sind Null, d.h.

$$\langle \Psi_n^{(0)} | \hat{V} | \Psi_n^{(1)} \rangle = E_n^{(2)}.$$

Wir stellen  $|\Psi_n^{(1)}\rangle$  als Linearkombination zur Basis  $\{|\Psi_n^{(0)}\rangle\}$  dar

$$|\Psi_n^{(1)}\rangle = \sum_{k \neq n} c_{nk} |\Psi_n^{(0)}\rangle, \quad c_{nk} := \langle \Psi_k^{(0)} | \Psi_n^{(1)} \rangle. \quad (11.10)$$

In dieser Entwicklung fehlt der n-te Summand, da  $c_{nn} = \langle \Psi_n^{(0)} | \Psi_n^{(1)} \rangle \stackrel{(11.5)}{=} 0$ . Zur Berechnung der Entwicklungskoeffizienten  $c_{nk}$  setzen wir (11.10) in die  $\lambda^1$ -Gleichung (11.7) ein, finden

$$\hat{H}_0 \sum_{k \neq n} c_{nk} |\Psi_n^{(0)}\rangle + \hat{V} |\Psi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} \sum_{k \neq n} c_{nk} |\Psi_n^{(0)}\rangle + E_n^{(1)} |\Psi_n^{(0)}\rangle$$

und nach Projektion auf  $|\Psi_m^{(0)}\rangle$  bei  $m \neq n$  unter Berücksichtigung der Orthogonalität der EF  $|\Psi_n^{(0)}\rangle$  von  $\hat{H}_0$

$$E_m^{(0)} c_{nm} + \langle \Psi_m^{(0)} | \hat{V} | \Psi_n^{(0)} \rangle = E_n^{(0)} c_{nm}, \quad \text{also} \quad c_{nm} = \frac{\langle \Psi_m^{(0)} | \hat{V} | \Psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}. \quad (11.11)$$

Der Nenner von (11.11) ist ungleich Null, da das betrachtete Energieniveau  $E_n^{(0)}$  als nicht entartet vorausgesetzt wurde. Aus (11.10/11) ergibt sich die WF in 1. Ordnung ST zu

$$|\Psi_n^{(1)}\rangle = \sum_{m \neq n} \frac{\langle \Psi_m^{(0)} | \hat{V} | \Psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} |\Psi_m^{(0)}\rangle \quad (11.12)$$

und für die Korrektur 2. Ordnung ST zum Energieniveau  $E_n^{(0)}$  erhalten wir ( $\hat{V}$  hermitesch)



$$\underline{E_n^{(2)}} = \langle \psi_n^{(0)} | \hat{V} | \psi_n^{(1)} \rangle = \sum_{m \neq n} \underbrace{\frac{\langle \psi_m^{(0)} | \hat{V} | \psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}}_{\text{Zahlen}} \underbrace{\langle \psi_n^{(0)} | \hat{V} | \psi_m^{(0)} \rangle}_{(\langle \psi_m^{(0)} | \hat{V} | \psi_n^{(0)} \rangle)^*} = \sum_{m \neq n} \frac{|\langle \psi_m^{(0)} | \hat{V} | \psi_n^{(0)} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}. \quad (11.13)$$

**Fazit:** Der qm Erwartungswert des Störoperators  $\hat{V}$  im Eigenzustand  $|\psi_n^{(0)}\rangle$  des ungestörten Systems bestimmt die Korrektur 1. Ordnung ST zum Energieniveau  $E_n^{(0)}$  entsprechend (11.9). Die Matrixelemente  $\langle \psi_n^{(0)} | \hat{V} | \psi_m^{(0)} \rangle$  des Störoperators  $\hat{V}$  bestimmen die Korrektur 1. Ordnung ST zur WF  $|\psi_n^{(0)}\rangle$  und die Korrektur 2. Ordnung ST zum Energieniveau  $E_n^{(0)}$  entsprechend (11.12) bzw. (11.13).

Die Korrektur 2. Ordnung ST zur Grundzustandsenergie ist offenbar stets negativ.