

9. Wasserstoff-Atom

9.1. Allgemeines Zentralpotential

Hamilton-Operator (Ortsdarstellung):

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2M} \vec{\nabla}^2 + V(r) \quad \text{mit } V(\vec{r}) \equiv V(|\vec{r}|) \text{ rotations-symmetrisch}$$

Laplace-Operator (Kugelkoordinaten):

$$\vec{\nabla}^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \underbrace{\frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}}_{= -\frac{1}{\hbar^2 r^2} \hat{L}^2}$$

Also:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2M} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hat{L}^2}{2Mr^2} + V(r)$$

Kommutatoren:

$$[\hat{H}, \hat{L}_z] = 0$$

$$[\hat{H}, \hat{L}^2] = 0$$

$$[\hat{L}^2, \hat{L}_z] = 0$$

$\Rightarrow \hat{H}, \hat{L}^2, \hat{L}_z$ können gleichzeitig diagonalisiert werden.

Stationäre Schrödinger-Gleichung:

(90)

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hat{L}^2}{2Mr^2} + V(r) \right) \Psi(\vec{r}) = E \Psi(\vec{r})$$

Separationsansatz:

$$\Psi(\vec{r}) = R(r) Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

mit

$$\hat{L}^2 Y_{lm}(\theta, \varphi) = \hbar^2 l(l+1) Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

$$\hat{L}_z Y_{lm}(\theta, \varphi) = \hbar m Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

und

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) + V_l^{\text{eff}}(r) \right) R(r) = E R(r) \quad \text{"Radialgleichung"}$$

Effektives Potential:

$$V_l^{\text{eff}}(r) = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2Mr^2} + V(r)$$

↑
"Zentrifugalpotential"

Radialfunktion

$$u(r) := r R(r)$$

mit

$$u'(r) = r R'(r) + R(r)$$

$$u''(r) = 2 R'(r) + r R''(r)$$

Also:

$$\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) = 2r R'(r) + r^2 R''(r) = r u''(r)$$

Radialgleichung:

$$-\frac{\hbar^2}{2M} u''(r) + V_e^{\text{eff}}(r) u(r) = E u(r)$$

Radialgleichung entspricht eindimensionales Schrödinger-Gleichung im effektiven Potential $V_e^{\text{eff}}(r)$

Randbedingungen (gebundene Zustände):

- $|\psi(\vec{r})|^2 < \infty \Rightarrow \lim_{r \rightarrow 0} u(r) = 0$
- $\int_0^\infty d^3\vec{r} |\psi(\vec{r})|^2 < \infty \Rightarrow \lim_{r \rightarrow \infty} (r^{3/2} u(r)) = 0$

Lösung:

$$\Psi_{n\ell m}(\vec{r}) = R_{n\ell}(r) Y_{\ell m}(\theta, \varphi) \quad \text{mit} \quad R_{n\ell}(r) = \frac{u_{n\ell}(r)}{r}$$

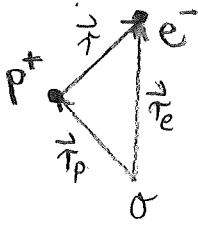
Eigenwertgleichung:

$$\hat{H} \Psi_{n\ell m}(\vec{r}) = E_{n\ell} \Psi_{n\ell m}(\vec{r})$$

Nebenquantenzahl
↑
Hauptquantenzahl ← magn. Quantenzahl

9.2. Anwendung auf das Wasserstoff-Atom

Wasserstoff-Atom:



Reduzierte Masse (Separation von Schwerpunkt- und Relativbewegung):

$$M = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p} \approx m_e \quad \text{da} \quad m_p \gg m_e$$

Coulomb-Potential:

$$V(r) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r} \quad \text{mit Kernladungszahl } Z = \begin{cases} 1 & \text{H} \\ 2 & \text{He}^+ \\ 3 & \text{Li}^{2+} \\ \vdots & \end{cases}$$

Gebundene Zustände:

$$E < 0 \quad \text{da} \quad \lim_{r \rightarrow \infty} V(r) = 0$$

Radialgleichung:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{d^2}{dr^2} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2Mr^2} - E_n \right) u_{nl}(r) = 0$$

↑
"Hauptquantenzahl"

Lösung (Diskussion für $\rho \rightarrow 0$, $\rho \rightarrow \infty$ und Potenzreihenansatz):

$$R_{nl}(\rho) = \frac{u_{nl}(\rho)}{\rho} = \underbrace{\left(\frac{Z}{a_B}\right)^{3/2} \frac{2}{n^2(n-l)!} \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{(n+l)!}}}_{\text{Normierungsfaktor}} \left(\frac{2Z}{na_B}\rho\right)^l e^{-\frac{Z}{na_B}\rho} \underbrace{L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2Z}{na_B}\rho\right)}_{\substack{\uparrow \\ \text{Laguerre-Polynom} \\ (\text{Grad } n-l-1)}}$$

mit

$$a_B = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{e^2 M} \approx 0,529 \text{ \AA}$$

"Bohr-Radius"

Verallgemeinerte Laguerre-Polynome:

$$L_p^k(x) = (-1)^k \sum_{\mu=0}^{p-k} (-1)^\mu \frac{(p!)^2}{(p-k-\mu)!(k+\mu)!\mu!} x^\mu \quad \text{für } p, k \in \mathbb{N}_0 \text{ mit } p \geq k$$

Quantenzahlen:

$n = 1, 2, 3, \dots$	"Hauptquantenzahl"
$l = 0, 1, 2, \dots, n-1$	"Nebenquantenzahl"
$m = -l, -(l-1), \dots, l-1, l$	"magnetische Quantenzahl"

Eigenenergien:

$$E_n = - \frac{Z^2 \hbar^2}{2Ma_B^2} \frac{1}{n^2} \equiv - \frac{Z^2 E_R}{n^2}$$

mit $E_R = \frac{\hbar^2}{2Ma_B^2} \approx 13,6 \text{ eV}$ "Rydberg-Energie"

Bemerkungen:

- Eigenenergien hängen nur von n ab: $E = E_n$
- Relativistische Quantenmechanik liefert kleine (!) Korrekturen, die von l abhängen

Beispiele:

• $n=1, l=0$: $\psi_{100}(\vec{r}) = R_{10}(r) Y_{00}(\theta, \varphi)$ "1s-Orbital"
 mit $R_{10}(r) = 2 \left(\frac{Z}{a_B}\right)^{3/2} e^{-\frac{Zr}{a_B}}$

• $n=2, l=0$: $\psi_{200}(\vec{r}) = R_{20}(r) Y_{00}(\theta, \varphi)$ "2s-Orbital"
 mit $R_{20}(r) = 2 \left(\frac{Z}{a_B}\right)^{3/2} \left(1 - \frac{Zr}{2a_B}\right) e^{-\frac{Zr}{2a_B}}$

• $n=2, l=1$: $\psi_{21m}(\vec{r}) = R_{21}(r) Y_{1m}(\theta, \varphi)$, $m=-1, 0, 1$ "2p-Orbital"
 mit $R_{21}(r) = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{a_B}\right)^{3/2} \frac{Zr}{a_B} e^{-\frac{Zr}{2a_B}}$

(3s, 3p, 3d)

(4s, 4p, 4d, 4f)

⋮

⋮