

Kapitel 7

Die Schrödingergleichung im Zentralfeld

7.1 Radial- und Drehimpulsanteil

Die zeitunabhängige Schrödingergleichung für ein quantenmechanisches Teilchen in einem kugelsymmetrischen Potential (Zentralfeld) lautet

$$\left(\frac{\hat{p}^2}{2m_e} + V(r) \right) \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r}) \quad (7.1)$$

Hierbei ist $r = \|\vec{r}\|$ die Norm des Ortsvektors und m_e die Masse des Teilchens.

In der klassischen Mechanik ist der Drehimpuls \vec{L} eine Erhaltungsgröße. Er ist durch die Anfangsbedingungen gegeben, und die Bewegungsgleichung des Teilchens reduziert sich in der klassischen Mechanik auf die Radialgleichung $\frac{dE}{dt} = 0$ mit $E = \frac{(m_e \dot{r})^2}{2m_e} + V_{eff}(r)$ in einem effektiven Potential

Übergang auf
Kugelkoordinaten ->

Für r-Anteil
effektives Potential

$$V_{eff}(r) = V(r) + \frac{\vec{L}^2}{2m_e r^2} \quad (7.2)$$

das sich aus dem ursprünglichen Potential und einem Zentrifugal-Beitrag zusammensetzt. Wir werden versuchen, auch die Schrödingergleichung auf ein Radialproblem zu reduzieren. Dazu brauchen wir den Zusammen-

7.1. Radial- und Drehimpulsanteil

hang zwischen den Operatoren \hat{p}^2 und \hat{L}^2 . Wir erhalten ihn durch Umformen von \hat{L}^2 :

$$\begin{aligned}
 \hat{L}^2 &= \left(\vec{r} \times \vec{p} \right)_\alpha \cdot \left(\vec{r} \times \vec{p} \right)_\alpha \\
 &= \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \varepsilon_{\alpha\beta'\gamma'} \hat{r}_\beta \hat{p}_\gamma \hat{r}_{\beta'} \hat{p}_{\gamma'} \\
 &= (\delta_{\beta\beta'} \delta_{\gamma\gamma'} - \delta_{\beta\gamma'} \delta_{\gamma\beta'}) \hat{r}_\beta \hat{p}_\gamma \hat{r}_{\beta'} \hat{p}_{\gamma'} \\
 &= \hat{r}_\beta \underbrace{\hat{p}_\gamma \hat{r}_\beta}_{\hat{r}_\beta \hat{p}_\gamma - i\hbar \delta_{\beta\gamma}} \hat{p}_\gamma - \hat{r}_\beta \hat{p}_\gamma \underbrace{\hat{r}_{\beta'} \hat{p}_{\gamma'}}_{\hat{p}_{\beta'} \hat{r}_{\gamma'} + i\hbar \delta_{\beta'\gamma'}} \\
 &= \hat{r}^2 \hat{p}^2 - i\hbar \vec{r} \vec{p} - \hat{r}_\beta \hat{p}_\gamma \hat{p}_\beta \hat{r}_\gamma - i\hbar \vec{r} \vec{p} \\
 &= \hat{r}^2 \hat{p}^2 - 2i\hbar \vec{r} \vec{p} - \hat{r}_\beta \hat{p}_\beta \cdot \underbrace{\hat{p}_\gamma \hat{r}_\gamma}_{\hat{r}_\gamma \hat{p}_\gamma - 3i\hbar}
 \end{aligned} \tag{7.3}$$

$$\hat{L}^2 = \hat{r}^2 \hat{p}^2 + i\hbar \vec{r} \vec{p} - (\hat{r} \vec{p})^2$$

\Rightarrow

$$\hat{p}^2 = \frac{\hat{L}^2 + (\hat{r} \vec{p})^2 - i\hbar (\hat{r} \vec{p})}{\hat{r}^2} \tag{7.4}$$

$$\tag{7.5}$$

(Bei $\hbar \rightarrow 0$ würde dies zur Beziehung aus der klassischen Mechanik.) Der Hamiltonoperator nimmt hiermit die folgende Gestalt an

$$\hat{H} = \underbrace{\frac{(\hat{r} \vec{p})^2 - i\hbar (\hat{r} \vec{p})}{2m_e \hat{r}^2}}_{\hat{T}} + V(r) + \frac{\hat{L}^2}{2m_e \hat{r}^2} \tag{7.6}$$

Man erkennt bereits, dass \hat{T} nur die Komponente von \vec{p} entlang \vec{r} enthält. Der Übergang in die Ortsdarstellung, mit der Zuordnung $\vec{r} \rightarrow \vec{r}$ und $\vec{p} \rightarrow -i\hbar \vec{\nabla}$, liefert

$$-\frac{2m_e}{\hbar^2} \hat{T} \rightarrow \frac{\left((\vec{r} \cdot \vec{\nabla})^2 + (\vec{r} \cdot \vec{\nabla}) \right)}{r^2}$$

In Kugelkoordinaten ist $\vec{r} = r \vec{e}_r$ und daher benötigen wir von $\vec{\nabla}$ nur die Komponente entlang \vec{e}_r :

$$\vec{r} \cdot \vec{\nabla} = r \frac{\partial}{\partial r}$$

also

$$\begin{aligned} \tilde{T} &\rightarrow \frac{-\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{r^2} \left(r \frac{\partial}{\partial r} r \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} r \frac{\partial}{\partial r} \right) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r} \left(\frac{\partial}{\partial r} r \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial}{\partial r} \right) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m_e r} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} r \right) \end{aligned}$$

und somit für den Hamiltonoperator

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_e r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + V(r)}_{\hat{A}(r)} + \frac{1}{2m_e} \frac{\vec{L}^2}{r^2} \quad (7.7)$$

Man kann hier den letzten Term als Zentrifugalbeitrag erkennen (s. (7.2)).

7.2 Produktansatz für die Schrödingergleichung

Trennung von Radial- und Winkelanteilen

In der Schrödingergleichung

$$\left(\hat{A}(r) + \frac{1}{2m_e} \frac{\hat{L}^2}{r^2} \right) \psi(r, \theta, \varphi) = E \psi(r, \theta, \varphi)$$

wirkt der erste Term nur auf r und der zweite nur auf θ und φ . Man kann daher beide gemeinsam diagonalisieren, d.h. ein Produkt

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \cdot Y(\theta, \varphi) \quad (7.8)$$

ansetzen.

Nach Multiplikation mit r^2 wird die Schrödingergleichung dann zu

$$R(r) \frac{\hat{L}^2}{2m_e} Y(\theta, \varphi) = Y(\theta, \varphi) r^2 (E - \hat{A}(r)) R(r).$$

Weitere Multiplikation mit $(R(r) \cdot Y(\theta, \varphi))^{-1}$ von links ergibt

$$\frac{1}{Y(\theta, \varphi)} \frac{\hat{L}^2}{2m_e} Y(\theta, \varphi) = \frac{1}{R(r)} \left(r^2 (E - \hat{A}(r)) R(r) \right) =: \kappa$$

7.2. Produktansatz für die Schrödingergleichung

Da die linke Seite nur θ und φ , die rechte Seite hingegen nur r enthält, muss κ eine Konstante sein und wir erhalten wie erwartet zwei in Winkel- und Radialanteil getrennte Differentialgleichungen

$$\frac{\vec{L}^2}{2m_e} Y_l^m(\theta, \varphi) = \kappa Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (7.9)$$

$$\left(\hat{A}(r) + \frac{\kappa}{r^2}\right) R(r) = E R(r) \quad (7.10)$$

Gl. (7.9) ist die bereits gelöste Eigenwertgleichung des Drehimpulsoperators, deren Eigenwerte den Parameter $\kappa = \frac{\hbar^2}{2m_e} l(l+1)$ mit der Drehimpulsquantenzahl in Verbindung bringen. Einsetzen in die Radialgleichung Gl. (7.10) ergibt

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} (r R(r)) + \left(V(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_e r^2} \right) R(r) = E R(r)$$

Multiplikation von links mit r und Verwendung der Abkürzung $\chi(r) := r R(r)$ liefert schließlich die

SCHRÖDINGERGLEICHUNG FÜR DEN RADIALTEIL DER WELLENFUNKTION

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2}{dr^2} \chi(r) + \underbrace{\left(V(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_e r^2} \right)}_{V_{eff}(r) \text{ vgl. (7.2)}} \chi(r) = E \chi(r) \quad (7.11)$$

Handwritten notes: "Masse" with arrows pointing to the $2m_e$ terms in the equation.

Die Lösung dieser Differentialgleichung hängt vom jeweiligen Potential ab. Die gesamte Wellenfunktion ψ ist dann

$$\psi_{lm}(r, \theta, \varphi) = \frac{1}{r} \chi(r) \cdot Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (7.12)$$

Handwritten note: " $\vec{a} \vec{z}$ " with an arrow pointing to the Y_l^m term.

wobei nur die Quantenzahlen des Drehimpulses explizit angegeben wurden. Quantenzahlen, die sich aus dem Radialanteil ergeben, werden später eingeführt. Allgemein können wir bereits erkennen, dass die Energien, wegen der Rotationsinvarianz in m , $(2l+1)$ -fach entartet sind. s.S. 221

$(2l+1)$ = Anzahl von Werten von m : $m=-l$ bis $m=l$

7.3 Wasserstoff und H-ähnliche Probleme

Das Wasserstoffatom H und seine Isotopen $^2\text{H} = \text{D}$ und $^3\text{H} = \text{T}$, sowie die Ionen He^+ , Li^{2+} , Be^{3+} sind die einfachsten atomaren Systeme. Ihre Kernladung ist ein ganzzahliges Vielfaches der Elementarladung und die Elektronenhülle besteht ausschließlich aus einem Elektron.

Ohne äußere Kräfte wirkt nur die Coulombwechselwirkung zwischen Kern und Elektron. Dies ist zunächst ein Zweikörperproblem, und kein einzelnes Teilchen in einem Zentralpotential. Wie in der klassischen Mechanik kann man aber Schwerpunktskoordinaten $\vec{R} \equiv m_1\vec{r}_1 + m_2\vec{r}_2$, $\vec{P} = \vec{p}_1 + \vec{p}_2$ und Relativkoordinaten $\vec{r} \equiv \vec{r}_1 - \vec{r}_2$, $\vec{p} = m_{red}(\frac{\vec{p}_1}{m_1} - \frac{\vec{p}_2}{m_2})$ einführen, wobei 1, 2 die Teilchen (Kern und Elektron) nummerieren, und $\frac{1}{m_{red}} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$ die reduzierte Masse gibt. Dies ist eine kanonische Transformation und man kann leicht zeigen, dass die korrekten Vertauschungsrelationen zwischen den zugehörigen Orts- und Impulsoperatoren erhalten bleiben. Der Vorteil ist, dass der Hamiltonoperator

$$\hat{H} = \frac{\hat{P}^2}{2(m_1 + m_2)} + \frac{\hat{p}^2}{2m_{red}} + V(\vec{r})$$

jetzt separiert und man getrennt die Bewegung des Schwerpunktes (freies Teilchen) und die der Relativbewegung lösen kann. Letztere beschreibt nun ein einzelnes Teilchen mit Masse m_{red} im Potential $V(r)$. Da die Kerne in Wasserstoff-ähnlichen Atomen viel schwerer sind als das einzelne gebundene Elektron, ist m_{red} im wesentlichen die Elektronmasse und wir werden im folgenden der Einfachheit halber die Elektronmasse m_e statt m_{red} schreiben.

Wir verwenden die Abkürzungen

$$\begin{aligned} m_e &= \text{Masse des Elektrons} \\ +Ze &= \text{Ladung des Kerns} \\ -e &= \text{Ladung des Elektrons} \end{aligned}$$

Die potentielle Energie (Coulombenergie) des Systems ist in Gaußschen

7.3. Wasserstoff und H-ähnliche Probleme

Einheiten¹ gegeben durch

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{r}$$

Die stationäre Schrödingergleichung wird dann zu

$$\hat{H}\psi(\vec{x}) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta + V(x)\right)\psi(\vec{x}) = E\psi(\vec{x})$$

Aus Gl. (7.12) wissen wir bereits, dass

$$\psi(\vec{x}) = \psi(r, \theta, \varphi) = \frac{\chi(r)}{r} \cdot Y_l^m(\theta, \varphi),$$

wobei $\chi(r)$ der Radialanteil der Schrödingergleichung ist, dessen Quantenzahlen noch nicht spezifiziert sind.

Aus der radialen Schrödingergleichung (7.11) wird

$$\begin{aligned} &-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2}{dr^2} \chi(r) + \left(-\frac{Ze^2}{r} + \frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{l(l+1)}{r^2}\right) \chi(r) = E \chi(r) \\ \Rightarrow &\chi''(r) + \left(\underbrace{\frac{Ze^2 2m_e}{\hbar^2}}_{=: \frac{2Z}{a_0}} \frac{1}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{2m_e E}{\hbar^2}\right) \chi(r) = 0 \end{aligned} \quad (7.13)$$

In dieser Gleichung tritt eine charakteristische Länge atomarer Systeme auf, der sogenannte Bohrsche Radius

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{m_e e^2} = 0.529 \text{ \AA} \quad (7.14)$$

Für $r \rightarrow \infty$ vereinfacht sich Gl. (7.13) zu

$$\chi''(r) = -\frac{2m_e E}{\hbar^2} \chi(r) \quad E < 0$$

Wir untersuchen hier gebundene Zustände, das sind solche mit negativer Energie. Wenn die Energie negativ ist, wird $E - V(r)$ für $r \rightarrow \infty$ negativ

¹Für mikroskopische Phänomene sind Gaußsche Einheiten bequemer als die SI-Einheiten, da viele Vorfaktoren einfacher werden.

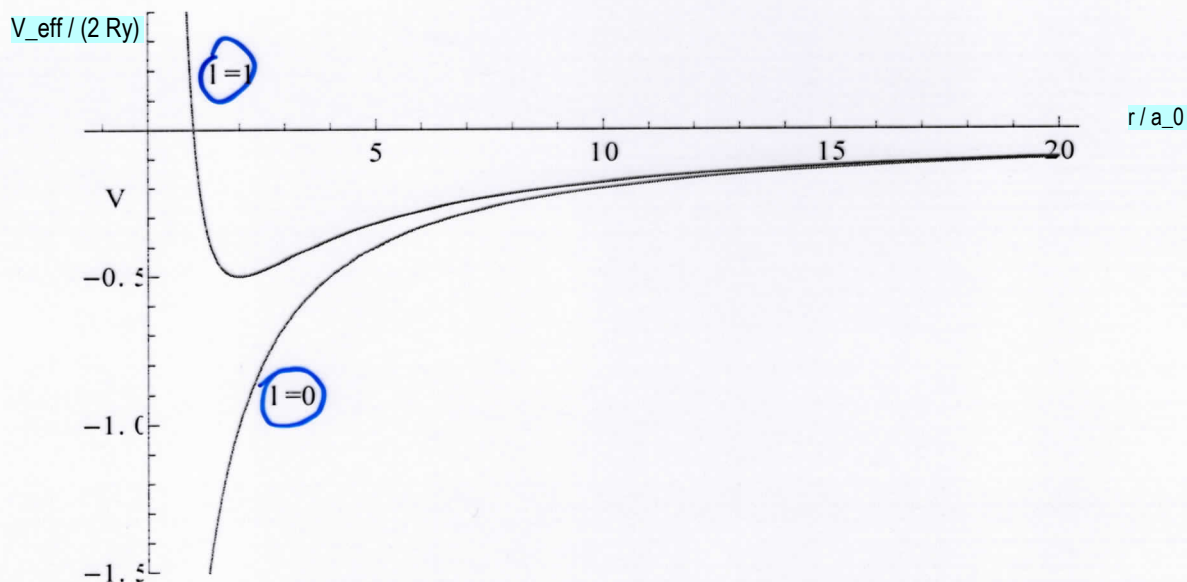


Abbildung 7.1: Effektives Coulomb-Potential $V_{eff}(r)$ (7.11) in atomaren Einheiten für $l = 0$ und $l = 1$. und $Z=1$. (Energieeinheit Ry : siehe Seite 224)

und die Schrödingergleichung führt zu einem exponentiellen Abfall der Wellenfunktion. (Neben den gebundenen Zuständen gibt es noch Streuzustände mit positiver Energie.) Für $r \rightarrow \infty$ lautet Gl. (7.13) nun

$$\chi''(r) = -\frac{2m_e E}{\hbar^2} \chi(r) =: -\gamma^2 \chi(r)$$

Die Lösung dieser Differentialgleichung ist bekanntlich

$$\chi(r) = ae^{-\gamma r} + be^{+\gamma r}$$

Der zweite Summand ist nicht normierbar. Er beschreibt also keinen gebundenen Zustand und wir setzen deshalb aus physikalischen Gründen $b = 0$.

Für beliebige r machen wir den Ansatz

$$\chi(r) = F(r) e^{-\gamma r} \tag{7.15}$$

und setzen ihn in Gl. (7.13) ein. Zusammen mit

$$\frac{d^2}{dr^2} \chi(r) = e^{-\gamma r} \left(F''(r) - 2\gamma F'(r) + \gamma^2 F(r) \right) \quad \text{aus Einsetzen von (7.15)}$$

7.3. Wasserstoff und H-ähnliche Probleme

erhalten wir

$$e^{-\gamma r} \left(F''(r) - 2\gamma F'(r) + \cancel{\gamma^2 F(r)} + \left(\frac{2Z}{a_0} \frac{1}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2} - \cancel{\gamma^2} \right) F(r) \right) = 0$$

$$F''(r) - 2\gamma F'(r) + \left(\frac{2Z}{a_0} r - l(l+1) \right) \frac{1}{r^2} F(r) = 0 \quad (7.16) \quad \checkmark$$

Die Lösung dieser Differentialgleichung lässt sich als eine verallgemeinerte Potenzreihe ansetzen

$$F(r) = r^\sigma \sum_{\mu=0}^{\infty} c_\mu r^\mu \quad (7.17)$$

$$= \sum_{\mu=0}^{\infty} c_\mu r^{\mu+\sigma},$$

wobei die führende Potenz σ herausgezogen wurde, so, dass $c_0 \neq 0$ gilt. Einsetzen in (7.16) ergibt

$$\sum_{\mu=0}^{\infty} c_\mu (\mu + \sigma)(\mu + \sigma - 1) r^{\mu+\sigma-2} - 2\gamma \sum_{\mu=0}^{\infty} c_\mu (\mu + \sigma) r^{\mu+\sigma-1}$$

$$+ \frac{2Z}{a_0} \sum_{\mu=0}^{\infty} c_\mu r^{\mu+\sigma-1} - l(l+1) \sum_{\mu=0}^{\infty} c_\mu r^{\mu+\sigma-2} = 0$$

Wir fassen Terme gleicher Potenz in r zusammen

$$c_0 (\sigma(\sigma - 1) - l(l+1)) r^{\sigma-2}$$

$$+ \sum_{\mu=0}^{\infty} \left\{ c_{\mu+1} (\mu + 1 + \sigma)(\mu + \sigma) - 2\gamma c_\mu (\mu + \sigma) \right. \quad (7.18)$$

$$\left. + \frac{2Z}{a_0} c_\mu - l(l+1) c_{\mu+1} \right\} r^{\mu+\sigma-1} = 0 \quad \mu \geq 0$$

Die Potenzen r^l müssen individuell verschwinden, da die Gleichung für beliebige Werte von r gelten muss und die $\{r^l\}$ ein vollständiges, linear unabhängiges Basissystem bilden. Zunächst folgt aus der Bedingung $c_0 \neq 0$ für σ die Bedingung

$$\underline{\sigma(\sigma - 1) = l(l+1)}$$

Kapitel 7. Die Schrödingergleichung im Zentralfeld

Hierfür gibt es zwei Lösungen $\sigma = l + 1$ und $\sigma = -l$. Man kann mit einiger Rechnung zeigen, dass die Wellenfunktion für die zweite Lösung bei $r = 0$ zu stark divergiert, so dass sie nicht normierbar ist (oder bei $l = 0$ die kinetische Energie divergiert). Wir können daher $\sigma = l + 1$ verwenden. Einsetzen in Gl. (7.18) liefert die Bestimmungsgleichungen der Koeffizienten c_μ . Für alle $\mu \geq 0$ gilt

bzw. dass ✓

$$\frac{c_{\mu+1}}{c_\mu} = \frac{2\gamma(\mu + l + 1) - 2\frac{Z}{a_0}}{(\mu + l + 2)(\mu + l + 1) - l(l + 1)} \quad (7.19)$$

Rekursion

c_0 am Ende aus der Normierung

Das Verhalten für $\mu \gg 1$ ist

$$\frac{c_{\mu+1}}{c_\mu} \xrightarrow{\mu \gg 1} \frac{2\gamma}{\mu + 1}$$

}

N.B.

✓

✓

✓

Das ist dasselbe Verhalten, das die Koeffizienten der Exponentialfunktion $e^{2\gamma r}$ haben

$$e^{2\gamma x} = \sum_{\mu=0}^{\infty} \frac{(2\gamma)^\mu}{\mu!} x^\mu$$

Da die hohen Potenzen $\mu \gg 1$ das Verhalten der Funktion für große r bestimmen, verhält sich χ für große r wie

$$\chi(r) = F(r) e^{-\gamma r} \approx r^{l+1} e^{2\gamma r} \cdot e^{-\gamma r} = r^{l+1} e^{\gamma r}$$

Wenn die Potenzreihe nicht abbricht, ^{Dann} divergiert $\chi(r)$ für $r \rightarrow \infty$ und beschreibt wieder keinen normierbaren, gebundenen Zustand. Wir müssen also erreichen, dass die Reihe abbricht. Es kann in der Tat erreicht werden, dass ein Koeffizient c_{μ^*+1} in Gl. (7.19), und somit alle nachfolgenden, verschwinden. Das ist genau dann der Fall, wenn der Zähler in (7.19) verschwindet, d.h. wenn

~ 2r/(na)
e

$$\gamma = \frac{\frac{2Z}{a_0}}{2(\mu^* + l + 1)} = \frac{Z}{a_0 \cdot (\mu^* + l + 1)} \quad ; \quad \mu^* \in \mathbb{N}_0 \text{ wegen (7.17)} \rightarrow \dots \rightarrow \gamma \sim$$

Für die Energie bedeutet das (s.S.221, Mitte, Def. von gamma)

$$E = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \gamma^2 = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{\frac{Z^2}{a_0^2}}{(\mu^* + l + 1)^2} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{m_e^2 e^4}{\hbar^4} \right) \frac{Z^2}{(\mu^* + l + 1)^2}$$

7.3. Wasserstoff und H-ähnliche Probleme

Die Energie ist also quantisiert. Es ist üblich, eine modifizierte Quantenzahl

$$n = \mu^* + l + 1 \quad \rightarrow l < n \quad (7.20)$$

anstelle von μ^* einzuführen. Aus $\mu^* \geq 0$ und $l \geq 0$ folgt $n \geq 1$ und die erlaubten Energien der gebundenen Zustände sind

$$E_n = -\frac{m_e e^4}{2\hbar^2} \frac{Z^2}{n^2} \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

$$E_n = -Ry \frac{Z^2}{n^2}$$

Die natürliche Einheit der Energie ist das

RYDBERG

$$1Ry = \frac{m_e e^4}{2\hbar^2} = 13,6 \dots \text{ eV} \quad (7.21)$$

Wegen $\mu + l + 1 = n$ sind bei gegebener *Hauptquantenzahl* n nur Drehimpulsquantenzahlen $l < n$ erlaubt.

Symbol	Name	erlaubte Werte
<u>n</u>	<u>Hauptquantenzahl</u>	<u>$n = 1, 2, 3, \dots$</u>
<u>l</u>	<u>Drehimpulsquantenzahl</u>	<u>$l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$</u>
<u>m</u>	<u>magnetische Quantenzahl</u>	<u>$m = \{-l, -l + 1, \dots, +l - 1, l\}$ $2l + 1$ mögliche Werte</u>

Tabelle 7.1: Quantenzahlen des H-Atoms mit Wertebereichen.

7.3.1 Entartung

Die Energie E_n hängt hier nur von der Hauptquantenzahl n ab. Zu festem n kann die Drehimpulsquantenzahl die Werte $l = 0, 1, \dots, n-1$ annehmen. Zu jedem l wiederum sind $2l + 1$ Werte für die magnetische Quantenzahl möglich. Die Anzahl der entarteten Zustände ist somit

$$\begin{aligned}\text{Entartung} &= \sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) \\ &= n + 2 \sum_{l=0}^{n-1} l \\ &= n + 2 \frac{n(n-1)}{2} = n^2\end{aligned}$$

(Der Elektronspin konnte bei der gesamten Rechnung ignoriert werden, denn er kommt in \hat{H} nicht vor. Für jedes der n^2 Orbitale gibt es 2 Spinzustände mit derselben Energie.)

- Aus der Rotationsinvarianz folgt allgemein, dass der Hamiltonoperator die Form (7.7) $\hat{A}(r) + \frac{1}{2m_e} \frac{\vec{L}^2}{r^2}$ hat. Die Energie kann deswegen von radialen Quantenzahlen und von der Bahndrehimpulsquantenzahl l abhängen, bei Rotationsinvarianz ganz allgemein aber nicht von der magnetischen Quantenzahl m . Die Rotationsinvarianz erklärt daher die entsprechende $(2l + 1)$ -fache Energieentartung.
- Die höhere Entartung beim Wasserstoff bedeutet, dass es hier eine weitere Erhaltungsgröße, nämlich den Runge-Lenz Vektor gibt. Er ist klassisch definiert als

$$\vec{N} = \vec{p} \times \vec{L} - e^2 Z m_e \vec{e}_r$$

Quantenmechanisch

$$\vec{N} = \frac{1}{2} (\vec{p} \times \vec{L} + \vec{L} \times \vec{p}) - e^2 Z m_e \vec{e}_r$$

Dieser Vektor ist nur im $\frac{1}{r}$ -Potential und auch nur bei der nichtrelativistischen Schrödingergleichung eine Erhaltungsgröße. Man spricht daher auch von zufälliger Entartung.

7.3. Wasserstoff und H-ähnliche Probleme

7.3.2 Energieschema des H-Atoms (Z=1)

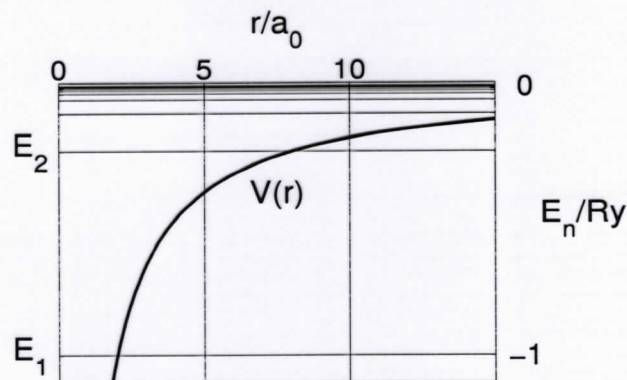


Abbildung 7.2: Coulombpotential (durchgezogene Kurve) und Energieniveaus des H-Atoms in Ry.

Das H-Atom definiert charakteristische Werte für Energie und Länge

$$1 \text{ Ry} = \frac{m_e e^4}{2\hbar^2} = 13.6 \text{ eV}$$

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{m_e e^2} = 0.529 \text{ \AA}$$

Das einfache Energieschema $E_n = -Ry/n^2$ des Wasserstoffatoms ist in Abb. 7.2 skizziert.

Die übliche Konvention zur Benennung von Atomorbitalen ist $n l_j$, z.B. $2p_{3/2}$, mit der Hauptquantenzahl n und der Quantenzahl j des Gesamtdrehimpulses. Der Bahndrehimpuls wird mit den Buchstaben s, p, d, f, \dots für $l = 0, 1, 2, 3, \dots$ geschrieben.

p: $l=1$
j: $3/2$ von Spin

Bei Bahndrehimpuls l und 1 Elektron gibt es zwei Möglichkeiten für Gesamtdrehimpulsquantenzahl j : $j = l+1/2$ und $l-1/2$ (Addition von Drehimpulsen: siehe Fortgeschr. QM)

7.3.3 Lichtemission

Nach den Gesetzen der klassischen Elektrodynamik strahlt beschleunigte Ladung Energie ab. Das hieße, daß ein Elektron, das klassisch auf einer Ellipsenbahn um den Kern kreisen würde, permanent Energie abstrahlen würde. Es müßte dadurch spiralförmig in den Kern stürzen. Das steht natürlich im Widerspruch zur Beobachtung stabiler Atome. Klassisch würde man zudem ein kontinuierliches Emissionsspektrum erwarten.

Man findet experimentell aber isolierte Spektrallinien, die den Ergebnissen der Quantenmechanik sehr gut entsprechen. Quantenmechanisch sind im Atom nur die Energien E_n erlaubt. Wenn ein Elektron einen Übergang $E_{n_i} \rightarrow E_{n_f}$ (initial \rightarrow final) macht, wird die freiwerdende Energie $E_{n_i} - E_{n_f}$ in Form eines Photons mit der Energie

$$\underline{E_{n_i} - E_{n_f} = \hbar\omega} = -\text{Ry}\left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2}\right) = \left(\frac{n_i^2 - n_f^2}{n_i^2 n_f^2}\right)\text{Ry}$$

emittiert. Experimentell wurden anfänglich drei Typen von Übergängen beobachtet, die *Lyman, Balmer und Paschen Serien*

Zur Erinnerung

$$E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda}$$

$$\Rightarrow \lambda = \frac{h \cdot c}{E}$$

$$h \cdot c = 1.2 \cdot 10^{-6} \text{ eV} \cdot \text{m}$$

Zusatzinformationen nach Seite 232

Lyman Serie ($n_f = 1$) :

$$\lambda = \frac{h \cdot c}{\text{Ry}} \left(\frac{n^2}{n^2 - 1} \right) \quad n = 2, 3, \dots$$

$$= 90 \dots 120 \text{ nm (UV)}$$

Balmer Serie ($n_f = 2$) :

$$\lambda = \frac{h \cdot c}{\text{Ry}} \left(\frac{n^2 \cdot 4}{n^2 - 4} \right) \quad n = 3, 4, \dots$$

$$= 360 \dots 660 \text{ nm (sichtbar)}$$

Paschen Serie ($n_f = 3$) :

$$\lambda = \frac{h \cdot c}{\text{Ry}} \left(\frac{n^2 \cdot 9}{n^2 - 9} \right) \quad n = 4, 5, \dots$$

$$= 800 \dots 1900 \text{ nm (Infrarot)}$$

7.3. Wasserstoff und H-ähnliche Probleme

Isotopeneffekt

Deuterium hat eine etwa doppelt so schweren Kern ($M \approx 2M_p$) wie normaler Wasserstoff ($M = M_p$). Da das Massenverhältnis

$$\frac{m_e}{M_p} \approx \frac{1}{1836}$$

sehr klein ist, kann man die effektive Masse m_{red} schreiben als

$$\underline{m_{red} \approx m_e \left(1 - \frac{m_e}{M}\right)}.$$

Dies führt zu einer nur geringen Modifikationen der Energien

$$\begin{aligned} E_n &= \frac{m_e \cdot e^2}{2\hbar \cdot n^2} \left(1 - \frac{m_e}{M}\right) \\ &= \frac{Ry}{n^2} \left(1 - \frac{m_e}{M}\right) \\ \Rightarrow \\ \Delta E_n &= E_n^D - E_n^H = \frac{Ry}{n^2} \left(\frac{m_e}{M_p} - \frac{m_e}{2M_p}\right) \\ &= \frac{Ry}{n^2} \cdot \underbrace{\frac{m_e}{2M_p}}_{2,7 \cdot 10^{-4}} \\ \Rightarrow \underline{\left| \frac{\Delta \lambda}{\lambda} \right|} &\stackrel{n=1}{\approx} 2,7 \cdot 10^{-4} \Rightarrow \underline{|\Delta \lambda| = O(1 \text{ \AA})} \end{aligned}$$

7.3.4 Wasserstoff-Wellenfunktion

(7.8): $\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R(r) Y_{lm}(\theta, \varphi)$

$\hookrightarrow = \frac{1}{r} F(r) e^{-\gamma r}$
(7.15)

Aufgrund von (7.20) hat der letzte nicht verschwindende Term in der Reihe ((7.17)) den Index $\mu^* = n - l - 1$. Die Reihe lautet daher

$$F(r) = r^{l+1} \sum_{\mu=0}^{n-l-1} c_{\mu} r^{\mu} \quad (7.22)$$

Die Funktion $F(r)$ ist somit ein Polynom n -ten Grades.

Die gesamte Wasserstoff-Wellenfunktion ist

$$\Psi_{nlm}(\vec{r}) = \frac{\chi_{nl}}{r} Y_l^m(\theta, \varphi)$$

Für den Radialteil der Wellenfunktion haben wir bisher gefunden

$$R_{nl}(r) = \frac{\chi_{nl}(r)}{r} = e^{-\gamma r} F_{nl}(r) \frac{1}{r} = e^{-\gamma r} r^l \sum_{\mu=0}^{n-l-1} c_{\mu} r^{\mu}$$

$$\gamma = \frac{Z}{na_0}$$

c_0 am Ende aus der Normierung

Die weitere Berechnung der Koeffizienten c_{μ} erfolgt über die Rekursionsgleichung (7.19). Dabei kommt man zu der sogenannten entarteten Hypergeometrischen Funktion

$${}_1F_1(-\nu, \alpha, 2\gamma r) := \sum_{\mu=0}^{\nu} \frac{-\nu(-\nu+1)\dots(-\nu+\mu-1)}{\alpha(\alpha+1)\dots(\alpha+\mu-1)} \frac{(2\gamma r)^{\mu}}{\mu!}$$

einem Polynom vom Grad ν . Sie hängt mit dem orthogonalen Laguerre-Polynom² $L_{\nu}^{\alpha-1}$ vom Grad ν zusammen

$$L_{\nu}^{\alpha-1}(x) = \binom{\nu + \alpha - 1}{\nu} {}_1F_1(-\nu, \alpha, 2\gamma r)$$

Man erhält schließlich den

² Es gibt in der Literatur zwei unterschiedliche Definitionen der Laguerre-Polynome. Zwischen der hier verwendeten Definition L_n^{α} und der anderen Definition \tilde{L} besteht die Beziehung $L_n^{\alpha} = \frac{(-1)^{\alpha}}{(n+\alpha)!} \tilde{L}_{n+\alpha}^{\alpha}$

7.3. Wasserstoff und H-ähnliche Probleme

ORTSANTEIL DER WASSERSTOFF-WELLENFUNKTIONEN

$$\begin{aligned}
 R(r) \equiv \frac{\chi_{nl}(r)}{r} &= (2\gamma)^{3/2} \left(\frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)!} \right)^{1/2} (2\gamma r)^l e^{-\gamma r} L_{n-l-1}^{2l+1}(2\gamma r) \\
 &= (2\gamma)^{3/2} \left(\frac{(n+l)!}{2n(n-l-1)!} \right)^{1/2} \frac{1}{(2l+1)!} (2\gamma r)^l e^{-\gamma r} \\
 &\quad \times {}_1F_1(l+1-n, 2l+2, 2\gamma r) .
 \end{aligned}$$

Beispiele s.u.

Normierung

Die Normierung der Wellenfunktion ist so gewählt, dass

$$\int_0^\infty \left(\frac{\chi_{nl}(r)}{r} \right)^2 r^2 dr = 1 \quad \cdot \quad \frac{\chi(r)}{r} = R(r) \quad (7.23)$$

Der Faktor r^2 stammt vom Volumenelement $d^3r = r^2 dr d\Omega$ und stellt sicher, dass die Wellenfunktionen zusammen mit dem Winkelanteil orthonormal sind.

Bohr-Sommerfeld

Interessant ist der Vergleich mit dem Bohr-Sommerfeld-Modell fester quantisierter Elektronbahnen, im Fall mit maximalem Drehimpuls $l = n - 1$. In diesem Fall ist ${}_1F_1(0, 2n; r) = 1$ und der Radialanteil der Wellenfunktion vereinfacht sich zu

$$\frac{\chi_{n,n-1}(r)}{r} = (2\gamma)^{3/2} \left(\frac{1}{2n(2n-1)!} \right)^{1/2} (2\gamma r)^{n-1} e^{-\gamma r} .$$

Die radiale Wahrscheinlichkeitsdichte ist

$$p(r) = |\chi_{n,n-1}(r)|^2 \propto (2\gamma r)^{2n} e^{-2\gamma r} = e^{-2\gamma r + (2n) \ln(2\gamma r)} .$$

Sie hat ein Maximum bei $r = \frac{n}{\gamma} = n^2 a_0$. Diese Werte stimmen mit dem Radius der Bohr-Sommerfeld-Theorie überein. Diese Übereinstimmung sollte aber nicht überbewertet werden, da die Elektronen nicht auf klassischen stationären Bahnen umlaufen.

Erwartungswerte

Mit der Wellenfunktion Ψ_{nlm} können z.B. folgende oft benötigte Erwartungswerte berechnet werden

$$\langle r \rangle = \frac{a_0}{2Z} \left(3n^2 - l(l+1) \right) \quad (7.24a)$$

$$\langle r^2 \rangle = \frac{a_0^2 n^2}{2Z^2} \left(5n^2 + 1 - 3l(l+1) \right) \quad (7.24b)$$

$$\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle = \frac{Z}{n^2 a_0} \quad (7.24c)$$

Wellenfunktionen

Für spätere Rechnungen benötigen wir die

GRUNDZUSTANDSWELLENFUNKTION DES H-ÄHNLICHEN ATOMS

$$\psi_{100}(r, \theta, \varphi) = \left(\frac{Z^3}{a_0^3 \pi} \right)^{1/2} e^{-Zr/a_0} \quad (7.25)$$

Das Maximum des Radialanteils der Aufenthaltswahrscheinlichkeit $|r^2 \psi(r)|^2$ liegt bemerkenswerterweise beim Radius a_0 , der auch aus dem Bohrschen Atommodell folgt.

Siehe auch Abbildungen im Anhang, S. A102

7.3. Wasserstoff und H-ähnliche Probleme

Weitere Radialwellenfunktionen R_{nl} (normiert nach (7.23)) sind

$$\begin{aligned} R_{10}(r) &= 2 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-Zr/a_0} \\ R_{20}(r) &= 2 \left(\frac{Z}{2a_0} \right)^{3/2} \left(1 - \frac{Zr}{2a_0} \right) e^{-Zr/(2a_0)} \\ R_{21}(r) &= \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{2a_0} \right)^{3/2} \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/(2a_0)}. \end{aligned} \quad (7.26)$$

s.a. Radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeiten auf S. A102

7.3.5 Korrekturen zum Wasserstoffspektrum

Die Schrödingergleichung enthält nicht die gesamte Physik des Wasserstoffatoms. Korrekturen ergeben sich aus:

- Relativistischer Einteilchenphysik (Dirac-Gleichung). Sie ist für das Wasserstoffatom exakt lösbar. Der Spin des Elektrons ist inhärent in der Dirac-Gleichung. Räumliche Rotationen werden vom Gesamtdrehimpulsoperator $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ erzeugt, wodurch die sogenannte Spin-Bahn-Kopplung entsteht. (Bei der Schrödingergleichung kann man sie von Hand hinzufügen). Die Energien des Wasserstoffatoms hängen nicht nur von n , sondern auch von l ab. Letzteres ist die Feinstruktur des Spektrums. $l = l \pm \frac{1}{2}$
- Relativistischer Vielteilchenphysik (Quantenelektrodynamik, QED), mit Elektronen, Positronen, und Photonen. Sie ergibt (störungstheoretisch berechnet) die sogenannte Lamb-Shift, z.B. eine Aufspaltung der Niveaus $^2s_{1/2}$ und $^2p_{1/2}$.
- Wechselwirkung des Elektrons-Spins mit dem Kernspin. Hieraus resultiert die (ebenfalls störungstheoretisch berechnete) Hyperfeinstruktur, mit weiteren Aufspaltungen gemäß der Quantenzahl des Gesamtdrehimpulses von Elektron und Kern. Die Aufspaltungen sind um einen Faktor $O(1000)$ kleiner als diejenigen der Feinstruktur.

Zusammen reproduzieren diese sehr genau berechenbaren quantenmechanischen Effekte das Spektrum von Wasserstoff-ähnlichen Atomen mit extrem hoher Genauigkeit.

Lichtemission: Wenn der Hamiltonian $H_{\text{Wasserstoff}}$ (7.1) exakt wäre, dann wären die Eigenzustände stabil. In Wirklichkeit **wechselwirken aber die Elektronen mit Photonen** (QED). Für den wirklichen Hamiltonian $H = H_{\text{Wasserstoff}} + H_{\text{Rest}}$ sind die Schrödingerzustände keine Eigenzustände; daher gibt es Übergänge.

H_{Rest} ist in der "Dipolnäherung" (s.u.) näherungsweise proportional zum sogenannten **Dipoloperator** $D = q_{\text{elektron}} \mathbf{r}$. Mit **Fermis goldener Regel** ist die **Übergangsrate** für Emission und auch für Absorption dann **proportional zu** $|\langle \psi_{\text{final}} | D | \psi_{\text{initial}} \rangle|^2$.

(Wie in den Übungen gezeigt wird, tragen dabei nur Zustände ψ_{final} bei, die sich im Drehimpuls um 1 hquer von ψ_{initial} unterscheiden. Dies korrespondiert zum Spin = 1 hquer eines Photons.)

Stimulierte Emission: Der "Störoperator" H_{Rest} ist auch proportional zur Stärke eines schon vorliegenden elektrischen Feldes bei ω . Daher ist die Übergangsrate proportional zum Quadrat des Feldes, d.h. zum Energieinhalt des Feldes (Anzahl der schon vorhandenen Photonen der Frequenz ω).

Linienbreite:

Aus der Übergangsrate folgt die Halbwertszeit und daraus die sogenannte "**spontane Linienbreite**".

Beispiel Wasserstoff: $n=2$ nach $n=1$: Halbwertszeit ca. 10^{-9} s --> Breite ca 10^8 Hz --> relative Breite $\Delta \nu / \nu = 10^{-7}$ (Kann aber für andere Atomübergänge sehr verschieden sein, siehe z.B. S.237.)

Sehr viel größere Verbreiterung durch thermische Bewegungen (**Dopplereffekt**), ca. 10^{-5} bei Raumtemperatur für Wasserstoff.

Dipol-Näherung der Wechselwirkung eines Atoms mit einem elektromagnetischen Feld: (nach Fitzpatrick, U. Austin) (Kurzform, elektromagnetisches Feld klassisch behandelt, Polarisationsvektoren u.a. weggelassen:)

Skript Seite 60, aus QED: $\mathbf{H} = (\mathbf{p} - e\mathbf{A})^2/2m + e\phi + V(\mathbf{r})$ mit der Ladung e . In Coulomb-Eichung: $\text{grad } \phi = 0$ (setze $\phi=0$)
 $H \text{ approx. } (\mathbf{p}^2 - 2e \mathbf{p} \cdot \mathbf{A})/2m + V(\mathbf{r}) = H_{\text{Wasserstoff}} - 2e \mathbf{p} \cdot \mathbf{A}$

Elektrom. Welle: $\mathbf{A} = \mathbf{A}_0 \exp(i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)$; el. Feld $\mathbf{E} = -d\mathbf{A}/dt$, d.h. $\mathbf{A}_0 \sim \mathbf{E}$ (elektr. Feldstärke)
 Näherung $\exp(i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) = 1$ (Wellenlänge viel größer als Atomdurchmesser)

In Fermis goldener Regel brauchen wir $|\langle \text{final} | e \mathbf{p} \cdot \mathbf{A} | \text{initial} \rangle|^2$.

Wegen $\mathbf{p} \sim [x, p^2] \sim [x, H_0]$ gibt dies $|\langle \text{final} | e \mathbf{A} [x, H_0] | \text{initial} \rangle|^2 \sim \omega_{fi} |\langle \text{final} | e \mathbf{x} | \text{initial} \rangle|^2$

Hyperfeinstruktur:

