

VII Zentralpotential - Wasserstoffatom

In diesem Kapitel widmen wir uns einem analytisch lösbaeren Standardproblem: dem Zweikörperproblem der Quantenmechanik und dem Wasserstoffatom als seiner prominentesten Realisierung.

1 Allgemeine Ansätze

Zunächst machen wir uns darüber Gedanken, was wir bereits wissen und wie wir das Problem lösen wollen. Als Startpunkt dient uns der Hamiltonoperator für die Relativdynamik nach Separation der Schwerpunktdynamik, d.h.

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2\mu} + V(r) \quad (\text{VII.1})$$

mit $\vec{p}^2 = -\hbar^2 \Delta$ und $\Delta = \partial_x^2 + \partial_y^2 + \partial_z^2$ sowie der reduzierten Masse μ .

- Erhaltungsgrößen:
 \vec{L}^2, L_i, H , d.h. $[\vec{L}^2, H] = [L_i, H] = [L_3, H] = 0$ (sowie dem Runge-Lenz-Vektoroperator als weiterer Erhaltungsgröße) ist ein vollständiger Satz kommutierender Operatoren (mit 5 Erhaltungsgrößen ist die Dynamik separabel).
- Ansatz: Ortsdarstellung in sphärischen Polarkoordinaten

$$\varphi_{klm}(\vec{r}) = R_{kl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (\text{VII.2})$$

$$= \frac{u_{kl}(r)}{r} Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (\text{VII.3})$$

$$\Rightarrow \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \underbrace{\left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} - \frac{\vec{L}^2}{\hbar^2 r^2} \right)}_{=\Delta} + V(r) \right] \varphi_{klm} = E_{kl} \varphi_{klm} \quad (\text{VII.4})$$

$$\langle \varphi_{klm} | \varphi_{klm} \rangle = 1 \Rightarrow \int_0^\infty dr r^2 R_{kl}(r)^2 = \int_0^\infty dr u_{kl}(r)^2 = 1 \quad (\text{VII.5})$$

$$\vec{L}^2 \varphi_{klm} = \hbar^2 l(l+1) \varphi_{klm} \quad (\text{VII.6})$$

$$L_3 \varphi_{klm} = \hbar m \varphi_{klm} \quad (\text{VII.7})$$

- Radiale Schrödingergleichung:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) + V(r) \right] R_{kl}(r) = E_{kl} R_{kl}(r) \quad (\text{VII.8})$$

$$\iff \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) + V(r) \right] u_{kl}(r) = E_{kl} u_{kl}(r) \quad (\text{VII.9})$$

- Für ein freies Teilchen erhält man

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) u_{kl}(r) = E_{kl} u_{kl}(r) \quad (\text{VII.10})$$

$$\text{bzw. } -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \Psi(x, y, z) = E \Psi(x, y, z) \quad (\text{VII.11})$$

Lösung in kartesischen Koordinaten: Ebene Welle

Lösung in Polarkoordinaten: Besselfunktion

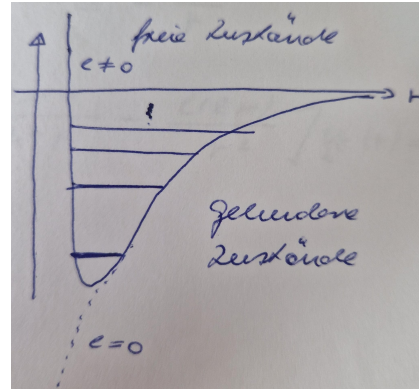
→ Zusammenhang ebene Wellen \longleftrightarrow Besselfunktion

- Für $V(r) \neq 0$ erhält man ein effektives, radiales Potenzial

$$V_{eff} = V(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} \quad (\text{VII.12})$$

$$l = 0 : \quad V_{eff}(r) = V(r)$$

Der Grundzustand ist hierbei bestimmt durch Grundzustandsfluktuationen entsprechend der Heisenbergschen Unschärferelation.



- Verhalten für $r \rightarrow 0$:

Annahme: $V(r)$ verhält sich für $r \rightarrow 0$ nicht singulärer als $1/r$

Ansatz: $u_{kl}(r) = r^s (1 + \dots)$, $s > 0$

Einsetzen liefert für $r \rightarrow 0$:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(s(s-1) - l(l+1) \right) r^{s-2} + O(r^{s-1}) = O(r^s) \quad (\text{VII.13})$$

$$\rightarrow s = l + 1 \text{ oder } s = -l \quad (\text{VII.14})$$

Die Lösung $u_{kl}(r) = 1/r^l$ für $r \rightarrow 0$ ist nicht normierbar auf $[0, \infty)$.

$$\rightarrow u_{kl}(r \rightarrow 0) \propto r^{l+1} \quad (\text{VII.15})$$

Physikalische Erklärung: Höherer Drehimpuls treibt das Elektron weiter vom Atomkern weg, d.h. die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte in Kernnähe sinkt.

2 Das Wasserstoffatom

- Im Coulombpotential hat man mit $\mu \approx m_e$ (Elektronenmasse \ll Protonenmasse)

$$V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \equiv -\frac{\alpha}{r} \quad (\text{VII.16})$$

$$\rightarrow \frac{d^2}{dr^2} u_{kl}(r) + \left[\frac{2\mu}{\hbar^2} E + \frac{2\mu\alpha}{\hbar^2 r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] u_{kl}(r) = 0 \quad (\text{VII.17})$$

mit $u_{kl}(r=0) = 0$.

- Skalierung:

$$\rho = \frac{\sqrt{8\mu |E|}}{\hbar} r \quad (\text{VII.18})$$

$$\lambda = \frac{\alpha}{\hbar} \sqrt{\frac{\mu}{2|E|}} \quad (\text{VII.19})$$

mit $\tilde{u}_{kl}(\rho) = u_{kl}(r)$ womit sich Gleichung VII.17 einfacher ausdrücken lässt als

$$\frac{d^2 \tilde{u}_{kl}(\rho)}{d\rho^2} + \left[\frac{\lambda}{\rho} - \frac{1}{4} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right] \tilde{u}_{kl}(\rho) = 0 \quad (\text{VII.20})$$

- Lösung (asymptotisches Verhalten):

$$\text{für } \rho \rightarrow 0 : \quad \tilde{u}_{kl}(\rho) \propto \rho^{l+1} \quad (\text{VII.21})$$

$$\text{für } \rho \rightarrow \infty : \quad e^{-\rho/2} \text{ wegen } \tilde{u}_{kl}'' - \frac{1}{4} \tilde{u}_{kl} = 0 \quad (\text{VII.22})$$

Ansatz: $\tilde{u}_{kl}(\rho) = \rho^{l+1} e^{-\rho/2} v_{kl}(\rho)$ führt auf

$$\rho v_{kl}'' + [2l+2-\rho] v_{kl}' - [l+1-\lambda] v_{kl} = 0 \quad (\text{VII.23})$$

Reihenansatz:

$$v_{kl}(\rho) = \sum_{k'=0}^{\infty} a_{k'} \rho^{k'} \quad (a_0 \neq 0) \quad (\text{VII.24})$$

$$\Rightarrow \sum_{k'=0}^{\infty} \{k'(k'-1) a_{k'} \rho^{k'-1} + (2l+2-\rho) k' a_{k'} \rho^{k'-1} + (\lambda-l-1) a_{k'} \rho^{k'}\} = 0 \quad (\text{VII.25})$$

Vergleich der Potenzen $\rho^{k'}$

$$(k'+1) k' a_{k'+1} + 2(l+1)(k'+1) a_{k'+1} - k' a_{k'} + (\lambda-l-1) a_{k'} = 0 \quad (\text{VII.26})$$

$$\Rightarrow \frac{a_{k'+1}}{a_{k'}} = \frac{k' - \lambda + l + 1}{(k'+1)(k'+2l+2)}; \quad k' = 0, 1, 2, \dots \quad (\text{VII.27})$$

Es gibt nun zwei Fälle zu betrachten: (a) Die λ so beschaffen, dass die Reihe für ein bestimmtes $n_r \equiv k'$ abbricht oder (b) die Reihe bricht für kein k' ab.

Zunächst (b): Dann hat man für $k' \gg \lambda, l, 1$

$$\frac{a_{k'+1}}{a_{k'}} \rightarrow \frac{1}{k'}, \quad \text{d.h. } u_{kl}(\rho) \propto e^{\rho} \quad (\text{VII.28})$$

Das führt offenbar auf eine nicht-normierbare Lösung für R_{kl} , die damit physikalisch nicht akzeptabel ist.

Daher fahren wir mit (a) fort und die Reihe bricht für ein bestimmtes $n_r = k' < \infty$ ab, d.h.

$$n_r + l + 1 - \lambda = 0; \quad n_r = 0, 1, 2, \dots \quad (\text{VII.29})$$

mit der radialen Quantenzahl n_r .

- Auflösen nach E liefert

$$E_n = -\frac{E_0}{(n_r + l + 1)^2} \equiv -\frac{E_0}{n^2} \quad (\text{VII.30})$$

mit der Hauptquantenzahl $n = n_r + l + 1$ und der Ionisierungsenergie (Rydbergkonstante)

$$E_0 = \frac{1}{2} \frac{e^2}{4 \pi \varepsilon_0 a_0} \cong 13.6 \text{ eV}, \quad (\text{VII.31})$$

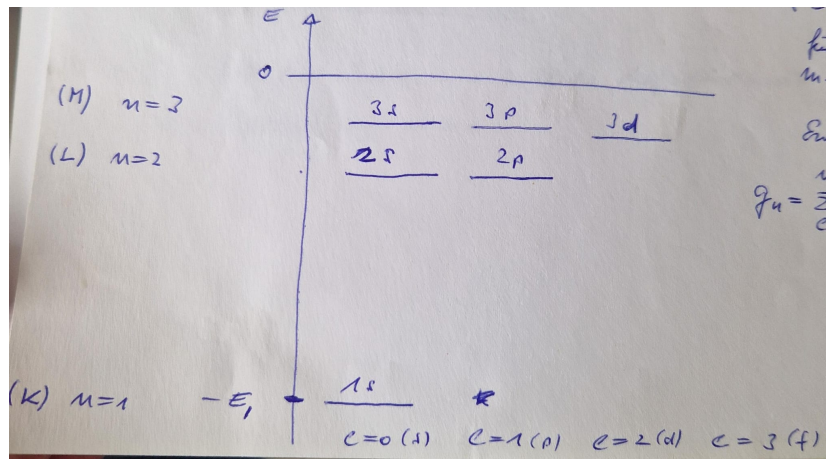
sowie dem Bohrradius

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{m_e \alpha} \sim 0.5 \text{ \AA}. \quad (\text{VII.32})$$

Damit gilt $0 \leq l \leq n - 1$. Beachte: Wir haben oben die Lösung mit $E < 0$ betrachtet, da wir hier nur die gebundenen Zustände untersuchen.

Die Eigenenergien hängen allein von n , aber nicht von l, m ab. Für jedes l gibt es hierbei $2l + 1$ m-Zustände, so dass sich für gegebenes n eine Entartung ergibt:

$$g_n = \sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = n^2 \quad (\text{VII.33})$$



- Wellenfunktion: Wir haben damit

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (\text{VII.34})$$

mit

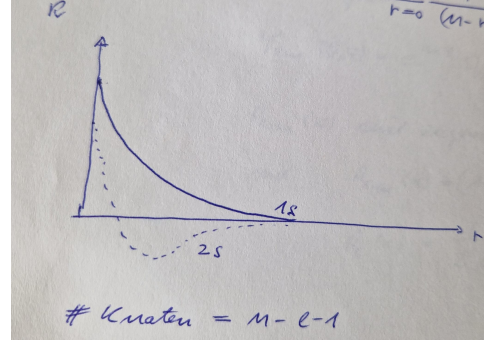
$$R_{nl}(r) = \frac{2}{a_0^{3/2} n^2} \left[\frac{(n-l-1)!}{(n+l)!} \right]^{1/2} \left(\frac{2\tilde{r}}{n} \right)^l e^{-\tilde{r}/n} L_{n-l-1}^{2l+1}(2\tilde{r}/n) \quad (\text{VII.35})$$

mit $\tilde{r} = r/a_0$. Dabei sind die $L_n^k(x)$ (verallgemeinerte) Laguerre-Polynome mit

$$L_n^k = \sum_{r=0}^n (-1)^r \frac{(n+k)!}{(n-r)!(k+r)!r!} x^r \quad (\text{VII.36})$$

$$\begin{aligned}\tilde{R}_{10}(\tilde{r}) &= 2 e^{-\tilde{r}} \\ \tilde{R}_{20}(\tilde{r}) &= \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-\tilde{r}/2} \left(1 - \frac{\tilde{r}}{2}\right)\end{aligned}$$

mit $\tilde{R} = a_0^{3/2} R$. Die Anzahl der Knoten (Nulldurchgänge von $R(r)$) beträgt $n-l-1$. s-Wellenfunktionen haben eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei $r = 0$.



Aus den obigen Energieeigenwerten lässt das sog. Termschema des Wasserstoffatoms ableiten (siehe Bild). Übergänge zwischen Energieniveaus können durch äußere Quellen wie Licht erzeugt werden. Die bereits Ende des 19. Jahrhunderts aufgenommenen "Spektralgesetze" von Balmer, Paschen et al. folgen so direkt aus der Quantenmechanik.

Zusatz: Vollständige Polynomsysteme

(i) Hermite Polynome

$$H_n(x) = (-1)^n e^{x^2} \frac{d^n}{dx^n} e^{-x^2}. \quad (\text{VII.37})$$

(ii) Legendre-Polynome tauchen auf in den Kugelflächenfunktionen

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = e^{im\varphi} P_{lm}(\cos\theta) N_{lm}, \quad (\text{VII.38})$$

wobei $P_{lm}(x)$ die zugeordneten Legendre Polynome sind, mit

$$P_{lm}(x) = (1-x^2)^{m/2} \frac{d^m}{dx^m} P_l(x) \quad (\text{VII.39})$$

$$P_l(x) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{dx^l} (1-x^2)^l \quad (\text{VII.40})$$

(iii) Laguerre Polynome treten auf im Radialanteil der Wellenfunktionen des Wasser-

stoffatoms: L_r^k zugeordnete Laguerre-Polynome mit

$$L_r^k(x) = (-1)^k \frac{d^k}{dx^k} L_{r+k}(x), \quad k = 0, 1, 2, \dots \quad (\text{VII.41})$$

$$L_r(x) = \frac{e^x}{r!} \frac{d^r}{dx^r} (e^{-x} x^r) \quad (\text{VII.42})$$

3 Wasserstoff im homogenen Magnetfeld

(i) Aus der klassischen Elektrodynamik wissen wir:

$$H = \frac{1}{2m} [\vec{p} - q\vec{A}]^2 + V(r) \quad (\text{VII.43})$$

mit

$$\vec{A}(r) = -\frac{1}{2} \vec{r} \times \vec{B}, \quad \vec{B} = \text{rot}(\vec{A}) \quad (\text{für homogenes Feld}) \quad (\text{VII.44})$$

$$[\vec{p} - q\vec{A}]^2 = p^2 + \frac{q^2}{4} [\vec{r}^2 \vec{B}^2 - (\vec{r} \cdot \vec{B})] \quad (\text{VII.45})$$

$$+ \frac{q}{2} \left[\underbrace{\vec{B} \cdot (\vec{p} \times \vec{r})}_{-\vec{L}} - \underbrace{(\vec{r} \times \vec{p}) \cdot \vec{B}}_{\vec{L}} \right] \quad (\text{VII.46})$$

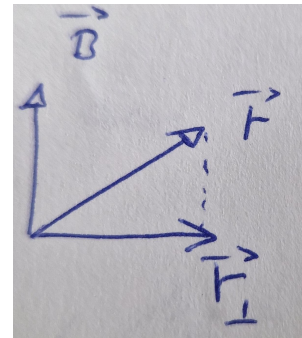
Daraus folgt

$$H = H_0 + H_1 + H_2$$

$$H_0 = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(r)$$

$$H_1 = -\frac{q}{2m} \vec{L} \cdot \vec{B}$$

$$H_2 = \frac{q^2}{8m} \vec{B}^2 r_{\perp}^2$$



wobei \vec{r}_{\perp} orthogonal zur Ausrichtung des Magnetfeldes ist.

Für ein Elektron mit $q = e$ erhalten wir somit

$$H_1 = -\frac{\mu_B}{\hbar} \vec{L} \cdot \vec{B}, \quad \mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} \quad (\text{VII.47})$$

(ii) Zeeman-Effekt:

Wegen $H_2 \ll H_1 \ll H_0$ für nicht zu starke Felder und nicht zu hoch angeregte

Zustände hat man

$$H \cong H_0 + H_1, \quad H_1 = -\frac{\mu_B}{\hbar} L_z B \text{ mit } \vec{B} = (0, 0, B) \quad (\text{VII.48})$$

→ teilweise Aufhebung der Entartung bzgl. m

4 Elektronenspin

Das magnetische Moment eines Elektrons resultierend aus dem Bahndrehimpuls ist

$$\vec{M}_L = \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{L}, \quad \mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} \quad (\text{VII.49})$$

Der intrinsische „Drehimpuls“ (= Spin) hingegen ist

$$\vec{M}_S = 2 \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{S} \quad (\text{VII.50})$$

mit S_1, S_2, S_3 proportional zu den Paulimatrizen entsprechend der $j = 1/2$ Darstellung von \hat{J} . Der Faktor 2 in Gleichung VII.50 ist der sog. *Landé-g-Faktor*.

Der Zustandsraum von Spin-1/2 Teilchen:

$$\langle \vec{r}, \sigma | \Psi_\sigma \rangle = \Psi_\sigma(\vec{r}) \quad \sigma = \pm, \quad (\text{VII.51})$$

womit wir den sog. *Spinor*

$$\tilde{\Psi}(\vec{r}) = \begin{pmatrix} \Psi_+(\vec{r}) \\ \Psi_-(\vec{r}) \end{pmatrix} \quad (\text{VII.52})$$

Das Skalarprodukt ist

$$\langle \tilde{\Psi} | \tilde{\phi} \rangle = \int d^3r \Psi^*(\vec{r}) \phi(\vec{r}) \quad (\text{VII.53})$$

$$= \sum_\sigma \int d^3r \Psi_\sigma^*(\vec{r}) \phi_\sigma(\vec{r}). \quad (\text{VII.54})$$

Z.B. erhält man für den Erwartungswert von S_3

$$\langle \tilde{\Psi} | S_3 | \tilde{\Psi} \rangle = \frac{\hbar}{2} \int d^3r \begin{pmatrix} \Psi_+(\vec{r})^* \\ \Psi_-(\vec{r})^* \end{pmatrix}^t \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Psi_+(\vec{r}) \\ \Psi_-(\vec{r}) \end{pmatrix} \quad (\text{VII.55})$$

$$= \frac{\hbar}{2} \int d^3r [|\Psi_+(\vec{r})|^2 - |\Psi_-(\vec{r})|^2] \quad (\text{VII.56})$$

Eine genauere Begründung/Formulierung des Spins im Rahmen der Lorentzgruppe gibt

es in der relativistischen Quantenmechanik (Mastervorlesung für Interessierte).

Beispiel: Der S_x Operator in $j = 1/2$ Darstellung:

$$S_x = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{VII.57})$$

$$\Rightarrow S_x \tilde{\Psi} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Psi_+(\vec{r}) \\ \Psi_-(\vec{r}) \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \Psi_-(\vec{r}) \\ \Psi_+(\vec{r}) \end{pmatrix} \quad (\text{VII.58})$$

Pauli verallgemeinerte die Schrödingergleichung in Anwesenheit eines Magnetfeldes, in dem er dem Hamiltonoperator ad hoc den Spinanteil hinzufügte, d.h.

$$H = \frac{1}{2m} [\vec{p} - q\vec{A}]^2 + V(r) - g \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{S} \vec{B} \quad (\text{VII.59})$$

Für homogene, schwache Magnetfelder $\vec{B} = (0, 0, B)$ hat man mit den vorherigen Resultaten daher

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(r) - \frac{\mu_B}{\hbar} L_z B - g \frac{\mu_B}{\hbar} S_z B \quad (\text{VII.60})$$

Vorausblick:

Quantenteilchen mit halbzahligem Spin bezeichnet man als Fermionen, solche mit ganzzahligem Spin (inklusive 0) als Bosonen (Spin-Statistik-Theorem). Fermionen eines Typs können nicht in allen Quantenzahlen gleich sein, die Wellenfunktion eines Quantensystems bzgl. der Vertauschung identischer Fermionen ist antisymmetrisch (Pauli-Ausschlussprinzip).