Das Wasserstoffatom

Da $m_p \gg m_e$, können wir die Annahme machen dass das Proton fest ist, und wir betrachten nur das Elektron welches sich im Coulomb-Potential des Protons bewegt

(Genauer: Da $m_p \gg m_e$, kann der Schwerpunkt mit der Position des Protons identifiziert werden)

Potential: $V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{r}$

- Das Potential ist rotationsinvariant
- $\lim_{r\to 0} r^2 V(r) = 0$
- Wir suchen gebundene Zustände $(E<0)$, und $\lim_{r\to\infty} V(r) = 0$

$\rightsquigarrow$ Die Eigenfunktionen haben die Form

$$\Psi_{Elm}(r,\theta,\varphi) = \frac{N_{El}(\rho)}{\rho}\rho^{l+1}e^{-\rho}Y_l^m(\theta,\varphi)$$

$$= N_{El}(\rho)\rho^{l}e^{-\rho}Y_l^m(\theta,\varphi)$$

mit

$$\frac{d^2 v_{El}}{d\rho^2} + 2\left(\frac{l+1}{\rho} - 1\right)\frac{d v_{El}}{d\rho} + \left(\frac{V(r)}{E} - 2\frac{l+1}{\rho}\right) v_{El} = 0$$

Es sei

$$\rho_0 = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{\kappa}{E} = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\kappa r \frac{1}{E}$$

$$= \frac{V(r)}{E}\rho \qquad (\text{Konstante!})$$

$$\Rightarrow \rho \frac{d^2}{d\rho^2} v_{El} + 2(l+1-\rho)\frac{d}{d\rho} v_{El} + (\rho_0 - 2(l+1)) v_{El} = 0$$

Potenzreihen Ansatz:

$$v_{El}(\rho) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k \rho^k$$

$$\Rightarrow \frac{d v_{El}}{d\rho} = \sum_{k=1}^{\infty} a_k k \rho^{k-1} = \sum_{k=0}^{\infty} a_{k+1}(k+1)\rho^k$$

$$\Rightarrow \rho \frac{d^2 v_{El}}{d\rho^2} = \rho \sum_{k=2}^{\infty} a_k k(k-1)\rho^{k-2}$$

$$= \sum_{k=2}^{\infty} a_k k(k-1)\rho^{k-1}$$

$$= \sum_{k=1}^{\infty} a_{k+1}(k+1) k \rho^k$$

Wir setzen dies in die Differentialgleichung ein, und schauen uns den Koeffizienten von ρ^k an

$$k(k+1)a_{k+1} + 2(\ell+1)(k+1)a_{k+1} - 2k a_k$$
$$+ (\rho_0 - 2(\ell+1))a_k = 0$$

$$(k+1)(2(\ell+1)+k)a_{k+1} = (2k - \rho_0 + 2(\ell+1))a_k$$

Nehmen wir an $a_k \neq 0 \quad \forall k$,

$$\frac{a_{k+1}}{a_k} = \frac{2k - \rho_0 + 2(\ell+1)}{(k+1)(2(\ell+1)+k)} \sim \frac{2}{k} \quad \text{wenn } k \to \infty$$

$$\Rightarrow \frac{a_{k+1}}{a_k} \to 0 \quad , \text{für } k \to \infty$$

$\rightsquigarrow$ die Reihe konvergiert für alle ρ!

Asymptotisches Verhalten:

Aus $\dfrac{a_{k+1}}{a_k} \simeq \dfrac{2}{k}$ für $k \gg 1$

folgt $a_k \simeq \dfrac{2^k}{k!}$ für $k \gg 1$

und somit, für $\rho \gg 1$

$$N_{E\ell}(\rho) \simeq e^{2\rho}$$

Aber dann

$$\Psi_{E\ell m}(r,\theta,\varphi) \simeq e^{-\rho} e^{2\rho} \rho^{\ell} = \rho^{\ell} e^{\rho} \quad \text{für } \rho \gg 1\text{!}$$

Und somit $\lim_{r\to\infty} \varphi_{E\ell m}(r,\theta,\varphi) = \infty$

$\Rightarrow$ $\varphi_{E\ell m}$ nicht quadrat-integrabel

Unmöglich

$\leadsto$ Die Annahme dass $a_k \neq 0$ für alle k muss also falsch sein

$\Rightarrow$ Es gibt ein $N \geq 0$ so dass

$$a_N \neq 0 \quad , \quad a_k = 0 \quad \forall\, k > N$$

Aber dann

$$(2N - \rho_0 + 2(\ell+1))a_N = (N+1)(2(\ell+1)+N)a_{N+1} = 0$$

$$\Rightarrow \quad 2N - \rho_0 + 2(\ell+1) = 0$$

$$\Rightarrow \quad \rho_0 = 2(N+\ell+1) =: 2n$$

Konsequenz:

1) $n = N+\ell+1 \Leftrightarrow N = n-\ell-1$

Aber da $N \geq 0$ mus $n \geq \ell+1 > \ell$

$\leadsto$ Es gibt nur Lösungen für

$$\ell < n$$

2) $\rho_0 = 2n \Rightarrow \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \frac{\kappa}{-E} = 2n$

$$K = \frac{\sqrt{2m_e(-E)}}{\hbar}$$

$$\Rightarrow \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \frac{\sqrt{2m_e}}{\hbar\sqrt{-E}} = 2n$$

$$\Rightarrow \quad E_n = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \frac{1}{a_0} \frac{1}{2n^2}$$

wobei $a_0 = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{m_e e^2}$ der Bohrsche Atomradius ist

Zusammenfassung Energiespektrum des Wasserstoffatoms

$$\boxed{\begin{aligned} &E_n = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{a_0}\frac{1}{2n^2} \simeq -\frac{13{,}6\,\mathrm{eV}}{n^2} \\ &n = 1, 2, 3, \dots \\ &l < n \\ &m = -l, \dots, l \end{aligned}}$$

Bemerkung: Energie-Eigenwerte hängen nicht von l ab!

Wir wissen nun:

$v(\rho)$ ist ein Polynom vom Grad $N = n - \ell - 1$

$$v(\rho) = a_0 + a_1\rho + a_2\rho^2 + \dots + a_{N-1}\rho^{N-1} + a_N\rho^N.$$

$\leadsto$ Die Koeffizenten erfüllen die Rekursion

$$a_{k+1} = \frac{2k - \rho_0 + 2(\ell+1)}{(k+1)(2(\ell+1)+k)}\, a_k$$

$$\underset{\rho_0 = 2n!}{=} \frac{2(k+\ell+1-n)}{(k+1)(2(\ell+1)+k)}\, a_k$$

Lösung: Zugeordnete Laguerre Polynome

$$L^p_{q-p}(z) := (-1)^p \frac{d^p}{dz^p} L_q(z)$$

wobei $L_q(z)$ die Laguerre Polynome vom Grad q sind:

$$L_q(z) := \frac{1}{q!} e^z \frac{d^q}{dz^q}\left(e^{-z} z^q\right)$$

Es gilt:

$$v(\rho) = L^{2\ell+1}_{n-\ell-1}(2\rho)$$

Zusammenfassung: Energie Eigenzustände des Wasserstoffatoms

$$\psi_{n\ell m}(r,\theta,\varphi) = N_{n\ell}\, e^{-\kappa r} (2\kappa r)^{\ell} L_{n-\ell-1}^{2\ell+1}(2\kappa r)\, Y_\ell^m(\theta,\varphi)$$

mit $$N_{n\ell} = \left(\frac{\left(\frac{2}{n a_0}\right)^3 (n-\ell-1)!}{2n \quad (n+\ell)!} \right)^{1/2}$$

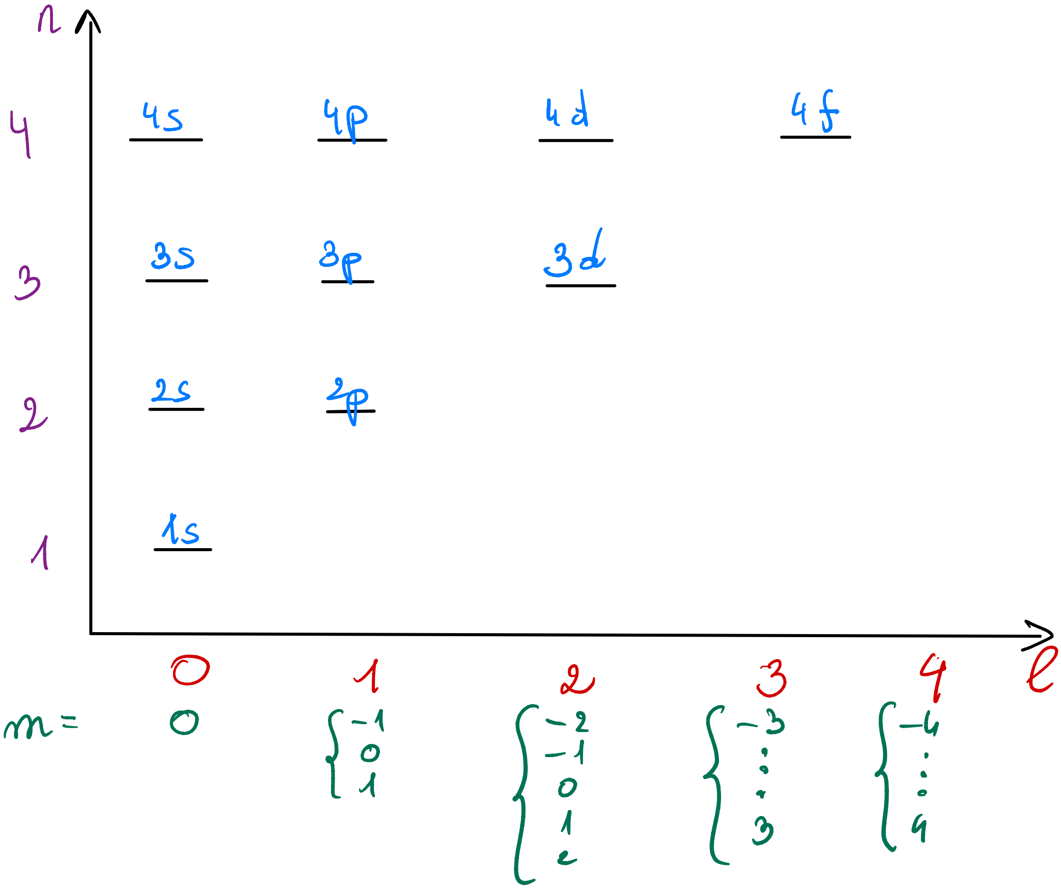
$$\kappa = \frac{\sqrt{2m_e(-E)}}{\hbar} = \frac{1}{a_0 n}$$

Die $\psi_{n\ell m}$ haben alle Energie E_n.

⇝ Die Energielevels sind degeneriert!

⇝ Grad der Degenerierung / Multiplizität von E_n:

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


n
4
3
2
1
4s
4p
4d
4f
3s
3p
3d
2s
2p
1s
ℓ
0
1
2
3
4
m =
0
-1 0 1
-2 -1 0 1 2
-3 : : 3
-4 : : 4