

Wasserstoffatom

Das Wasserstoffatom ist das einfachste chemische Element. Es besteht aus einem Proton und einem Elektron. Isotope enthalten zusätzlich Neutronen im Kern. Aus quantenmechanischer Sicht ist das H-Atom einzige Element das exakt beschrieben werden kann.

Der Hamilton-Operator allgemein lautet:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_p}\nabla_p^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_e^2 - \frac{e^2}{|\vec{r}_p - \vec{r}_e|} \quad (1)$$

Wir wollen den Hamilton in Schwerpunktskoordinaten ausdrücken.

$$\vec{R} = \frac{m_e\vec{r}_e + m_p\vec{r}_p}{m_e + m_p} \quad \vec{r} = \vec{r}_e - \vec{r}_p \quad (2)$$

Für den Gradienten im Schwerpunkssystem gilt ebenfalls die Impulserhaltung:

$$\frac{1}{2m_e}\nabla_e^2 + \frac{1}{2m_p}\nabla_p^2 = \frac{1}{2M}\nabla_R^2 + \frac{1}{2\mu}\nabla_r^2 \quad (3)$$

Mit

$$M = m_p + m_e \quad \mu = \frac{m_em_p}{m_e + m_p} \quad (4)$$

Der Hamilton-Operator (1) sieht nach Ersetzung wie folgt aus:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_R^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_r^2 - \frac{e^2}{r} \quad (5)$$

Hamilton-Operator in die Schrödinger-Gleichung eingesetzt:

$$H\Psi(\vec{R}, \vec{r}) = E\Psi(\vec{R}, \vec{r}) \quad (6)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_R^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_r^2 - \frac{e^2}{r} \right] \Psi(\vec{R}, \vec{r}) = E\Psi(\vec{R}, \vec{r}) \quad (7)$$

$$(8)$$

Es ist günstig ein Produktansatz für die beiden Relativkoordinaten \vec{R}, \vec{r} anzusetzen:

$$\Psi(\vec{R}, \vec{r}) = \Phi(\vec{R}) \cdot \psi(\vec{r}) \quad (9)$$

Eingesetzt in (6) erhalten wir die Relativkoordinaten \vec{R}, \vec{r} separiert in zwei Summanden:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M}\frac{1}{\Phi(\vec{R})}\nabla_R^2\Phi(\vec{R}) \right] + \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{\psi(\vec{r})}\nabla_r^2\psi(\vec{r}) - \frac{e^2}{r} \right] = E_R + E_r \quad (10)$$

Da erste Klammer nur von \vec{R} und die zweite Klammer von \vec{r} abhängt und beide \vec{R}, \vec{r} voneinander unabhängige Vektoren sind, müssen beide Klammern unabhängig voneinander einer Konstanten entsprechen. Somit bekommen wir zwei Gleichungen:

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\frac{1}{\Phi(\vec{R})}\nabla_R^2\Phi(\vec{R}) = E_R\Phi(\vec{R}) \quad (11)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_r^2 - \frac{e^2}{r} \right] \psi(\vec{r}) = E_r\psi(\vec{r}) \quad (12)$$

Aus der Gleichung (11) sieht man dass der Schwerpunkt sich wie ein freies Teilchen verhält mit der Lösung der Ebenen Wellen:

$$\Phi(\vec{R}) = \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \right)^3 e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \quad (13)$$

Mit der Zugehörigen Energie

$$E_R = \frac{\hbar^2 k^2}{2M} \quad (14)$$

Da die Gleichung (12) ein fiktives Teilchen mit der Masse μ beschreibt, das sich in einem Zentralen Potential $-\frac{e^2}{r}$ bewegt wird in den meisten Fällen nur diese Gleichung bei Zentralpotentialproblemen wie dem H-Atom betrachtet.

Lösung der Schrödinger-Gleichung für ein Zentralpotential

Es geht nun darum die Gleichung (11) zu lösen. Da es sich um ein Zentralsymmetrisches Problem handelt ist es zweckmäßig den Hamilton-Operator in Kugelkoordinaten auszudrücken. Der Laplace Operator in Kugelkoordinaten lautet:

$$\nabla^2 = \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \left(\sin \theta \frac{d}{d\theta} \sin \theta \frac{d}{d\theta} + \frac{d^2}{d\phi^2} \right) \quad (15)$$

Und der Drehimpulsoperator zum Quadrat sieht wie folgt aus:

$$\bar{L}^2 = -\frac{\hbar^2}{\sin^2 \theta} \left(\sin \theta \frac{d}{d\theta} \sin \theta \frac{d}{d\theta} + \frac{d^2}{d\phi^2} \right) \quad (16)$$

Gleichung (16) in (15) eingesetzt:

$$\nabla^2 = \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} r - \frac{L^2}{\hbar^2 r^2} \quad (17)$$

Diese Gleichung (17) in die Schrödinger Gleichung (12) eingesetzt:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{L^2}{2\mu r^2} - \frac{e^2}{r} \right] \psi(\vec{r}) = E_r \psi(\vec{r}) \quad (18)$$

Da wir die Eigenwerte von L^2 kennen, zerlegen wir das Problem in ein Radialanteil und ein Winkelanteil. Der Producttansatz lautet:

$$\psi(\vec{r}) = R(r) \cdot Y(\phi, \theta) \quad (19)$$

Eingesetzt in (18):

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{L^2}{2\mu r^2} - \frac{e^2}{r} \right] R(r) \cdot Y(\phi, \theta) = E_r R(r) \cdot Y(\phi, \theta) \quad (20)$$

$$-Y \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} r R(r) + R(r) \frac{L^2}{2\mu r^2} Y - Y \frac{e^2}{r} R(r) = E_r R(r) \cdot Y(\phi, \theta) \quad \text{mit } L^2 Y = l(l+1)\hbar^2 Y \quad (21)$$

$$-Y \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} r R(r) + R(r) \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} Y - Y \frac{e^2}{r} R(r) = E_r R(r) \cdot Y(\phi, \theta) \quad | : Y \quad (22)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} r R(r) + R(r) \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} - \frac{e^2}{r} R(r) = E_r R(r) \quad (23)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} r + \underbrace{\frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} - \frac{e^2}{r}}_{\equiv V_{eff}(r)} \right] R(r) = E_r R(r) \quad (24)$$

Wir sind zu einer Eigenwert-Gleichung gelangt die nur vom Radialanteil abhängt. Das effektive Potential ist in der Abbildung 1 dargestellt.

Als weitere Vereinfachung der Gleichung (24) können wir sie von links mit r durchmultiplizieren:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} \underbrace{r R(r)}_{u(r)} + \left[\frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} - \frac{e^2}{r} \right] \underbrace{r R(r)}_{u(r)} = E_r \underbrace{r R(r)}_{u(r)} \quad (25)$$

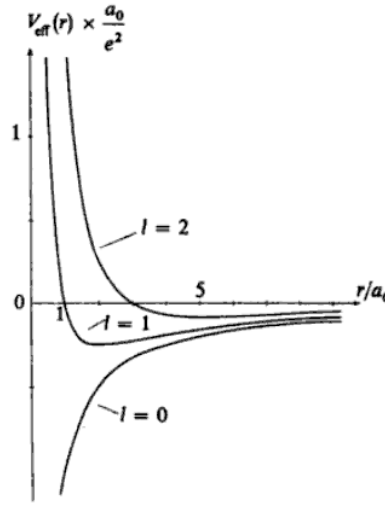


Figure 1: H-Atom Effektives Potential. Form des effektiven Potentials $V_{eff}(r)$ für die ersten Werte von l für ein Coulomb-Potential $V(r) = -\frac{e^2}{r}$. Für $l = 0$ entspricht $V_{eff}(r)$ einfach dem Coulomb-Potential. Für $l = 1, 2, \text{ect.}$ erhält man $V_{eff}(r)$, indem man das Zentrifugalpotential $\frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}$, das für $r \rightarrow 0$ wie $\frac{1}{r^2}$ gegen $+\infty$ läuft, zu $V(r)$ addiert. Quelle: Cohen-Tannoudji Band 2

Nun können wir einen neuen Ansatz Einführen:

$$u(r) = rR(r) \quad (26)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + \underbrace{\frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}}_{\text{Zentrifugalpotential}} - \frac{e^2}{r} \right] u(r) = E_r u(r) \quad (27)$$

Die Lösung $u(r)$ muss folgende Randbedingungen erfüllen:

- $u(r \rightarrow 0) = 0$ Für sehr kleine r sollte die Lösung verschwinden und nicht divergieren, da sonst der Hamilton-Operator $\rightarrow \infty$ divergiert.
- $u(r \rightarrow \infty) = 0$ da das Coulombpotential im Unendlichen verschwindet.

Zu Verdeutlichung eine kleine Umformung:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + \underbrace{\frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}}_{\text{stark gegen } \infty} \overbrace{\left[-\frac{e^2}{r} - E_r \right]}^{\text{weniger stark gegen } \infty} \right] u(r) = 0 \quad (28)$$

Für $r \rightarrow 0$ dominiert das Zentrifugalpotential, deshalb können wir schreiben:

$$r \rightarrow 0 : \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} \right] u(r) = 0 \quad (29)$$

Dies ist eine Eulerische DGL 2-er Ordnung. Der Lösungsansatz für diese Art der DGL ist:

$$u(r) = Ar^{l+1} + Br^{-l} \quad (30)$$

Da $u(r)$ an der Stelle $r = 0$ verschwinden muss, muss die Konstante $B = 0$ sein. Somit reduziert sich der Ansatz auf:

$$u(r) = Ar^{l+1} \quad (31)$$

Betrachte nun die Randbedingung $u(r \rightarrow \infty) = 0$.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + \underbrace{\frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}}_{\rightarrow 0} - \underbrace{\frac{e^2}{r}}_{\rightarrow 0} - E_r \right] u(r) = 0 \quad (32)$$

Somit ergibt sich folgende DGL:

$$r \rightarrow \infty : \quad \left[\frac{d^2}{dr^2} - \kappa^2 \right] u(r) = 0 \quad \text{mit } \kappa = \sqrt{\underbrace{\frac{2\mu}{\hbar^2}(-E)}_{>0}} \quad (33)$$

Mit der Lösung:

$$u(r) = C e^{\kappa r} + D e^{-\kappa r} \quad (34)$$

Durch die Randbedingung muss $C = 0$ sein somit:

$$u(r) = D e^{-\kappa r} \quad (35)$$

Die Gesamtlösung für $u(r)$ kann kombiniert werden aus (31) und (35):

$$u(r) = r^{l+1} f(r) e^{-\kappa r} \quad (36)$$

Wobei $f(r)$ eine noch zu bestimmende Funktion ist.

Wir setzen $u(r)$ in (28) ein:

$$\begin{aligned}
& \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} - \frac{e^2}{r} + \frac{\hbar^2 \kappa^2}{2\mu} \right] r^{l+1} f(r) e^{-\kappa r} = 0 \\
& \left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} - \frac{2\mu}{\hbar^2} \frac{e^2}{r} + \kappa^2 \right] r^{l+1} f(r) e^{-\kappa r} = 0 \\
& \frac{d}{dr} \left\{ f(r) e^{-\kappa r} \frac{d}{dr} r^{l+1} + r^{l+1} e^{-\kappa r} \frac{d}{dr} f(r) + r^{l+1} f(r) \frac{d}{dr} e^{-\kappa r} \right\} \\
& \quad - \left[\frac{l(l+1)}{r^2} - \frac{2\mu}{\hbar^2} \frac{e^2}{r} + \kappa^2 \right] r^{l+1} f(r) e^{-\kappa r} = 0 \\
& \frac{d}{dr} \left\{ f(r) e^{-\kappa r} (l+1) r^l + r^{l+1} e^{-\kappa r} \frac{d}{dr} f(r) - r^{l+1} f(r) \kappa e^{-\kappa r} \right\} \\
& \quad - \left[\frac{l(l+1)}{r^2} - \frac{2\mu}{\hbar^2} \frac{e^2}{r} + \kappa^2 \right] r^{l+1} f(r) e^{-\kappa r} = 0 \\
& \left\{ e^{-\kappa r} (l+1) r^l \frac{d}{dr} f(r) + f(r) \frac{d}{dr} e^{-\kappa r} (l+1) r^l + f(r) e^{-\kappa r} (l+1) \frac{d}{dr} r^l + \right. \\
& \quad + e^{-\kappa r} \frac{d}{dr} f(r) \frac{d}{dr} r^{l+1} + r^{l+1} \frac{d}{dr} f(r) \frac{d}{dr} e^{-\kappa r} + r^{l+1} e^{-\kappa r} \frac{d^2}{dr^2} f(r) + \\
& \quad \left. - f(r) \kappa e^{-\kappa r} \frac{d}{dr} r^{l+1} - r^{l+1} \kappa e^{-\kappa r} \frac{d}{dr} f(r) - r^{l+1} f(r) \kappa \frac{d}{dr} e^{-\kappa r} \right\} \\
& \quad - \left[\frac{l(l+1)}{r^2} - \frac{2\mu}{\hbar^2} \frac{e^2}{r} + \kappa^2 \right] r^{l+1} f(r) e^{-\kappa r} = 0 \\
& \left\{ e^{-\kappa r} (l+1) r^l \frac{d}{dr} f(r) - \kappa f(r) e^{-\kappa r} (l+1) r^l + f(r) e^{-\kappa r} (l+1) l r^{l-1} + \right. \\
& \quad + e^{-\kappa r} \frac{d}{dr} f(r) (l+1) r^l - \kappa r^{l+1} \frac{d}{dr} f(r) e^{-\kappa r} + r^{l+1} e^{-\kappa r} \frac{d^2}{dr^2} f(r) + \\
& \quad \left. - f(r) \kappa e^{-\kappa r} (l+1) r^l - r^{l+1} \kappa e^{-\kappa r} \frac{d}{dr} f(r) + r^{l+1} f(r) \kappa^2 e^{-\kappa r} \right\} \\
& \quad - \left[\frac{l(l+1)}{r^2} - \frac{2\mu}{\hbar^2} \frac{e^2}{r} + \kappa^2 \right] r^{l+1} f(r) e^{-\kappa r} = 0 : r^{l+1} : e^{-\kappa r} \\
& \left\{ (l+1) r^{-1} \frac{d}{dr} f(r) - \kappa f(r) (l+1) r^{-1} + f(r) (l+1) l r^{-2} + \right. \\
& \quad + \frac{d}{dr} f(r) (l+1) r^{-1} - \kappa \frac{d}{dr} f(r) + \frac{d^2}{dr^2} f(r) + \\
& \quad \left. - f(r) \kappa (l+1) r^{-1} - \kappa \frac{d}{dr} f(r) + f(r) \kappa^2 \right\} \\
& \quad - \left[\frac{l(l+1)}{r^2} - \frac{2\mu}{\hbar^2} \frac{e^2}{r} + \kappa^2 \right] f(r) = 0 \\
& \left\{ 2(l+1) r^{-1} \frac{d}{dr} f(r) - 2\kappa f(r) (l+1) r^{-1} + f(r) (l+1) l r^{-2} - 2\kappa \frac{d}{dr} f(r) + \right. \\
& \quad \left. + \frac{d^2}{dr^2} f(r) + f(r) \kappa^2 \right\} \\
& \quad - \left[\frac{l(l+1)}{r^2} - \frac{2\mu}{\hbar^2} \frac{e^2}{r} + \kappa^2 \right] f(r) = 0 \\
& \left\{ \frac{d^2}{dr^2} + 2((l+1) r^{-1} - \kappa) \frac{d}{dr} - 2\kappa (l+1) r^{-1} + \cancel{(l+1) l r^{-2}} + \cancel{\kappa^2} \right\} f(r) \\
& \quad - \left[\cancel{\frac{l(l+1)}{r^2}} - \frac{2\mu}{\hbar^2} \frac{e^2}{r} + \cancel{\kappa^2} \right] f(r) = 0 \\
& \left\{ \frac{d^2}{dr^2} + 2((l+1) r^{-1} - \kappa) \frac{d}{dr} - 2\kappa (l+1) r^{-1} + \frac{2\mu}{\hbar^2} \frac{e^2}{r} \right\} f(r) = 0
\end{aligned}$$

und erhalten schlussendlich:

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + 2 \left(\frac{l+1}{r} - \kappa \right) \frac{d}{dr} + 2 \left(-\kappa (l+1) + \frac{\mu e^2}{\hbar^2} \right) \frac{1}{r} \right] f(r) = 0 \quad (37)$$

Für $f(r)$ versuchen wir ein Potenzreihen-Ansatz:

$$f(r) = \sum_{k=0}^{\infty} b_k r^k \quad (38)$$

Einsetzen in Gleichung (37):

$$\begin{aligned} \sum_{k=0}^{\infty} \left[k(k-1)b_k r^{k-2} + 2 \left(\frac{l+1}{r} - \kappa \right) b_k k r^{k-1} + 2 \left(-\kappa(l+1) + \frac{\mu e^2}{\hbar^2} \right) \frac{1}{r} b_k r^k \right] &= 0 \\ \sum_{k=0}^{\infty} \left[k(k-1)b_k r^{k-2} + 2(l+1)b_k k r^{k-2} - 2\kappa b_k k r^{k-1} + 2 \left(-\kappa(l+1) + \frac{\mu e^2}{\hbar^2} \right) b_k r^{k-1} \right] &= 0 \\ \sum_{k=0}^{\infty} \left[(k+2l+1)b_k k r^{k-2} + 2 \left(-k\kappa - \kappa(l+1) + \frac{\mu e^2}{\hbar^2} \right) b_k r^{k-1} \right] &= 0 \end{aligned}$$

Somit erhalten wir:

$$\sum_{k=0}^{\infty} \left[(k+2l+1)b_k k r^{k-2} + 2 \left(-\kappa(k+l+1) + \frac{\mu e^2}{\hbar^2} \right) b_k r^{k-1} \right] = 0 \quad (39)$$

Aus der Gleichung (39) ergibt sich folgende Rekursionsformel, indem man im letzten Term k durch $k-1$ ersetzt:

$$k(k+2l+1)b_k = 2 \left[\kappa(k+l) - \frac{\mu e^2}{\hbar^2} \right] b_{k-1} \quad (40)$$

Nun betrachten wir den Quotient von b_k und Limes:

$$\begin{aligned} \frac{b_k}{b_{k-1}} &= \frac{2[\kappa(k+l) - \frac{\mu e^2}{\hbar^2}]}{k(k+2l+1)} = \frac{2k[\kappa(1 + \frac{1}{k}) - \frac{\mu e^2}{\hbar^2 k}]}{k(k+2l+1)} = \frac{2[\kappa(1 + \frac{1}{k}) - \frac{\mu e^2}{\hbar^2 k}]}{(k+2l+1)} = \frac{2\kappa + \frac{2\kappa}{k} - \frac{2\mu e^2}{\hbar^2 k}}{k(1 + \frac{2l}{k} + \frac{1}{k})} \\ &\xrightarrow{k \rightarrow \infty} \frac{2\kappa + \cancel{\frac{2\kappa}{k}} - \cancel{\frac{2\mu e^2}{\hbar^2 k}}}{k(1 + \cancel{\frac{2l}{k}} + \cancel{\frac{1}{k}})} \\ &\xrightarrow{k \rightarrow \infty} \frac{2\kappa}{k} \end{aligned} \quad (41)$$

Gleichung (41) können wir mit Ausnutzung der Rekursion schreiben:

$$b_k = \frac{2\kappa}{k} \cdot b_{k-1} = \frac{2\kappa}{k} \cdot \frac{2\kappa}{k-1} b_{k-2} = \frac{2\kappa}{k} \cdot \frac{2\kappa}{k-1} \frac{2\kappa}{k-2} \cdots \frac{2\kappa}{3} \frac{2\kappa}{2} \frac{2\kappa}{1} \cdot b_0 \quad (42)$$

$$b_k = \frac{2^k \kappa^k}{k!} \cdot b_0 \quad (43)$$

Eingesetzt in unseren Potenzreihen-Ansatz (38)

$$f(r) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{2\kappa^k}{k!} \cdot b_0 r^k = b_0 \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(2\kappa r)^k}{k!} = b_0 e^{2\kappa r} \quad (44)$$

Unser Ansatz (36) lautet nun:

$$u(r) = b_0 r^{l+1} e^{\kappa r} \quad (45)$$

Für $r \rightarrow \infty$ wird $u(r)$ ebenfalls unendlich, was der zweiten Randbedingung widerspricht!

0.1 Quantisierung der Energie

Das Problem, das für $r \rightarrow \infty$ $u(r) \rightarrow \infty$ kann vermieden werden, wenn wir die Potenzreihe bei einem festen N abbricht bzw. alle Terme $> N$ verschwinden. Damit lautet unsere neue Potenz-Reihen Ansatz:

$$f(r) = \sum_{k=0}^N b_k r^k \quad (46)$$

Betrachten wir nun erneut unsere Rekursionsformel (40) mit $k \rightarrow k+1$:

$$k(k+2l+1)b_{k+1} = 2 \left[\kappa(k+l+1) - \frac{\mu e^2}{\hbar^2} \right] b_k \quad (47)$$

und setzen die maximal Zahl N ein, welche das Verschwinden der b_{N+1} Terme fordert:

$$N(N+2l+1) \underbrace{b_{N+1}}_{\stackrel{!}{=0}} = 2 \left[\kappa(N+l+1) - \frac{\mu e^2}{\hbar^2} \right] b_N \quad (48)$$

$$\Rightarrow 0 = 2 \left[\kappa(N+l+1) - \frac{\mu e^2}{\hbar^2} \right] b_N \quad (49)$$

$$\Leftrightarrow \kappa \underbrace{(N+l+1)}_{\equiv n} = \frac{\mu e^2}{\hbar^2} \quad (50)$$

$$\Leftrightarrow \kappa = \frac{\mu e^2}{\hbar^2 n} \quad (51)$$

Einsetzen in (33)

$$\frac{\mu e^2}{\hbar^2 n} = \sqrt{\frac{2\mu}{\hbar^2} (-E)} \quad (52)$$

$$\Leftrightarrow E = -\frac{\mu e^4}{2\hbar^2 n^2} \quad (53)$$

Wir erhalten also die Energienivous für das Wasserstoffatom mit dem Bohr-Radius $a_0 = \frac{\hbar^2}{\mu e^2}$:

$$\boxed{E_n = -\frac{\mu e^4}{2\hbar^2 n^2} = -\frac{e^2}{2a_0} \frac{1}{n^2}} \quad (54)$$

Klein n ist unsere Haupt-Energie-Quantenzahl, und groß N ist die Radial-Quanten-Zahl und l ist Drehimpuls-Quanten-Zahl.

$$n = N + l + 1 \quad (55)$$

Zu bemerken ist, da $N = 0, 1, 2, 3, \dots$ die erlaubten Werte von n sind positive ganzen Zahlen $n = l+1, l+2, l+3, l+4, \dots$. Daraus folgt, dass für ein gegeben Wert für n , die Orbital-Quanten-Zahl l kann folgende Werte annehmen $l = n-1, n-2, n-3, n-4, \dots, 2, 1, 0$.

0.2 Radiale Wellenfunktion

Nun können wir mit Hilfe der Gleichungen (26),(36),(46) ... die radiale Wellenfunktion zusammensetzen:

$$R(r) = \frac{1}{r} r^{l+1} e^{-\kappa r} \sum_{k=0}^N b_k r^k \quad (56)$$

$$= r^l e^{-\kappa r} \sum_{k=0}^N b_k r^k \quad (57)$$

$$(58)$$

Um die radiale Wellenfunktion normieren zu können, führen wir noch eine Normierungskonstante A_{nl} . Damit sieht unsere radiale Wellenfunktion wie folgt aus:

$$R_{n,l}(r) = A_{nl} r^l e^{-\kappa r} \sum_{k=0}^N b_k r^k \quad (59)$$

Mit $\kappa = \frac{1}{a_0 n}$ lautet die Gleichung (59) wie folgt:

$$R_{n,l}(r) = A_{nl} r^l e^{-\frac{r}{a_0 n}} \sum_{k=0}^N b_k r^k \quad (60)$$

Mit der Gleichung (60) können wir nun die radiale Wellenfunktion bestimmen, indem wir für n, l bestimmte Quantenzahlen einsetzen. Z.B. $n = 1$ und $l = 0$. Und mit Hilfe der Gleichung (55) folgt für $N = 0$. Eingesetzt in (60):

$$R_{1,0}(r) = A_{10} r^0 e^{-\frac{r}{a_0 \cdot 1}} \sum_{k=0}^0 b_k r^k \quad (61)$$

$$= A_{10} e^{-\frac{r}{a_0}} b_0 \quad (62)$$

$$(63)$$

Die Konstanten werden durch die Normierungsbedingung bestimmt:

$$1 = \int_{-\infty}^{\infty} |R_{1,0}(r)|^2 d^3 r = \int_0^{\infty} r^2 |R_{1,0}(r)|^2 dr \quad (64)$$

$$= |A_{10} b_0|^2 \int_0^{\infty} r^2 e^{-2\frac{r}{a_0}} \quad (65)$$

$$= |A_{10} b_0|^2 \frac{a_0^3}{4} \quad (66)$$

Daraus folgt, dass

$$A_{10} b_0 = \sqrt{\frac{4}{a_0^3}} = \frac{2}{\sqrt{a_0^3}} \quad (67)$$

Die radial Funktion lautet dann:

$$R_{1,0}(r) = \frac{2}{\sqrt{a_0^3}} e^{-\frac{r}{a_0}} \quad (68)$$

So ist es möglich durch einsetzen der Quantenzahlen sukzessive alle radialen Zustände bestimmen.

Laguerre Polynome

Den Radialanteil kann man auch mittels der zugeordneten Laguerre Polynome ausdrücken. Sie lauten:

$$L_k^N(r) = \frac{d^N}{dr^N} L_k(r) \quad \text{mit } L_k(r) = e^r \frac{d^k}{dr^k} (r^k e^{-r}) \quad (69)$$

Sie lösen folgende Differentialgleichung:

$$r \frac{d^2}{dr^2} L_k^N(r) + (N+1-r) \frac{d}{dr} L_k^N(r) + (k-N) L_k^N(r) = 0 \quad (70)$$

D.h. wir müssen die Gleichung (37) in die Form (70) bringen.

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + 2 \left(\frac{l+1}{r} - \kappa \right) \frac{d}{dr} + 2 \left(-\kappa(l+1) + \frac{\mu e^2}{\hbar^2} \right) \frac{1}{r} \right] f(r) = 0 \quad | \cdot \frac{r}{2\kappa} \quad (71)$$

$$\left[\frac{r}{2\kappa} \frac{d^2}{dr^2} + ((2l+1) + 1 - 2\kappa r) \frac{1}{2\kappa} \frac{d}{dr} + (-l-1 + \frac{\mu e^2}{\hbar^2 \kappa}) \right] f(r) = 0 \quad \text{mit (51)} \quad n = \frac{\mu e^2}{\hbar^2 \kappa} \quad (72)$$

$$\left[\frac{r}{2\kappa} \frac{d^2}{dr^2} + ((2l+1) + 1 - 2\kappa r) \frac{1}{2\kappa} \frac{d}{dr} + (n-l-1) \right] f(r) = 0 \quad (73)$$

$$\left[\frac{r}{2\kappa} \frac{d^2}{dr^2} + ((2l+1) + 1 - 2\kappa r) \frac{1}{2\kappa} \frac{d}{dr} + (n-l-1+l-l) \right] f(r) = 0 \quad (74)$$

$$\left[\frac{r}{2\kappa} \frac{d^2}{dr^2} + ((2l+1) + 1 - 2\kappa r) \frac{1}{2\kappa} \frac{d}{dr} + [(n+l) - (2l+1)] \right] f(r) = 0 \quad (75)$$

$$(76)$$

Substituiere r durch eine dimensionslose Variablen $\rho = 2\kappa r$. Daraus ergeben sich auch Substitutionen für die erste und zweite Ableitung:

$$\rho = 2\kappa r \quad \Leftrightarrow \quad r = \frac{\rho}{2\kappa} \quad (77)$$

$$\frac{d}{dr} = \frac{d}{dr} \frac{d\rho}{d\rho} = \frac{d\rho}{dr} \frac{d}{d\rho} = 2\kappa \frac{d}{d\rho} \quad (78)$$

$$\frac{d^2}{dr^2} = \frac{d}{dr} \frac{d\rho}{d\rho} \frac{d}{dr} \frac{d\rho}{d\rho} = \frac{d\rho}{dr} \frac{d}{d\rho} \frac{d\rho}{dr} \frac{d}{d\rho} = (2\kappa)^2 \frac{d^2}{d\rho^2} \quad (79)$$

Setze nun die Substitutionen (77) und (78) in (76) ein:

$$\left[\frac{\rho}{(2\kappa)^2} \frac{d^2}{d\rho^2} + ((2l+1) + 1 - \rho) \frac{1}{2\kappa} \frac{d}{d\rho} + [(n+l) - (2l+1)] \right] f(r) = 0 \quad (80)$$

$$\left[\rho \frac{d^2}{d\rho^2} + \underbrace{((2l+1) + 1)}_{\equiv N} - \rho \frac{d}{d\rho} + \underbrace{[(n+l) - (2l+1)]}_{\equiv k} \right] f(r) = 0 \quad (81)$$

Vergleiche mit der Laguerre DGL (70) ist die Lösung der (80) folgender Laguerre Polynom:

$$L_{n+l}^{2l+1}(\rho) = L_{n+l}^{2l+1}(2\kappa r) \quad (82)$$

Damit können wir die Radialgleichung (60) in Laguerre Polynomen ausdrücken:

$$R_{n,l}(r) = A_{nl} r^l e^{-\frac{r}{a_0 n}} L_{n+l}^{2l+1}(2\kappa r) \quad (83)$$

bzw.

$$R_{n,l}(r) = N_{nl} \left(\frac{2r}{na_0} \right)^l e^{-\frac{r}{a_0 n}} L_{n+l}^{2l+1} \left(\frac{2r}{na_0} \right) \quad (84)$$

Aus der Normalisierungsbedingung

$$\int_0^\infty r^2 R_{nl}^2(r) dr = 1 \quad (85)$$

ergibt sich :

$$N_{nl} = - \left(\frac{2}{na_0} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{2n[(n+1)!]^3}} \quad (86)$$

Die Konstante (86) eingesetzt in (84) erhalten wir die Radialwellenfunktion:

$$R_{n,l}(r) = - \left(\frac{2}{na_0} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{2n[(n+1)!]^3}} \left(\frac{2r}{na_0} \right)^l e^{-\frac{r}{a_0 n}} L_{n+l}^{2l+1} \left(\frac{2r}{na_0} \right) \quad (87)$$

Die Gesamtwellenfunktion (19) lautet schlussendlich:

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r) \cdot Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (88)$$