Wasserstoffatom

Das Wasserstoffatom ist das einfachste cheminsche Element. Es besteht aus einem Proton und einem Elektron. Isotope enthalten zusätzlich Neutronen im Kern. Aus quanenmechanischer Sicht ist das H-Atom einzige Element das exakt beschrieben werden kann.
Der Hamilton-Operator allgemein lautet:

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

Wir wollen den Hamilton in Schwerpunktskoordinaten ausdrücken.

$$\vec{R} = \frac{m_e\vec{r}_e + m_p\vec{r}_p}{m_e + m_p} \qquad \vec{r} = \vec{r}_e - \vec{r}_p \tag{2}$$

Für den Gradienten im Schwerpunkssystem gilt ebenfalls die Impulserhaltung:

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

Mit

$$M = m_p + m_e \qquad \mu = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p} \tag{4}$$

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

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

Hamilton-Operator in die Schrödinger-Gleichung eingesetzt:

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

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

$$\tag{8}$$

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

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

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

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

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:

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

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

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

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

Mit der Zugehörigen Energie

$$E_R = \frac{\hbar^2 k^2}{2M} \tag{14}$$

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 Schröginger-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:

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

Und der Drehimpulsoperator zum Quadrat sieht wie folgt aus:

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

Gleichung (16) in (15) eingesetzt:

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

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

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

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

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

Eingesetzt in (18):

$$\begin{aligned}
\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{r}\frac{d^2}{dr^2}r + \frac{L^2}{2\mu r^2} - \frac{e^2}{r}\right]R(r)\cdot Y(\phi,\theta) &= E_r R(r)\cdot Y(\phi,\theta) && (20)\\
-Y\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{r}\frac{d^2}{dr^2}rR(r) + R(r)\frac{L^2}{2\mu r^2}Y - Y\frac{e^2}{r}R(r) &= E_r R(r)\cdot Y(\phi,\theta) \quad \text{mit } L^2 Y = l(l+1)\hbar^2 Y && (21)\\
-Y\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{r}\frac{d^2}{dr^2}rR(r) + R(r)\frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}Y - Y\frac{e^2}{r}R(r) &= E_r R(r)\cdot Y(\phi,\theta) \quad |:Y && (22)\\
-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{r}\frac{d^2}{dr^2}rR(r) + R(r)\frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} - \frac{e^2}{r}R(r) &= E_r R(r) && (23)\\
\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{r}\frac{d^2}{dr^2}r + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} - \frac{e^2}{r}\right]R(r) &= E_r R(r) && (24)
\end{aligned}$$

Wir sind zu einer Eigenwert-Gleichung gelangt die nur vom Radialanteil abhängt. Als weitere Vereinfachung der Gleichung (24) können wir sie von links mit r durchmultiplizieren:

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

Nun können wir einen neuen Ansatz Einführen $u(r) = rR(r)$:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dr^2} + \underbrace{\frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}}_{\text{Zentrifugalpotential}} - \frac{e^2}{r}\right] u(r) = E_r u(r) \tag{26}$$

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

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

Zu Verdeutlichung eine kleine Umformung:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dr^2} + \underbrace{\frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}}_{\text{stark gegen } \infty} \overbrace{-\frac{e^2}{r}}^{\text{weniger stark gegen } \infty} - E_r\right] u(r) = 0 \tag{27}$$

Für $r \to 0$ dominiert das Zentrifugalpotentail, deshalb können wir schreiben:

$$r \to 0: \quad \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}\right] u(r) = 0 \tag{28}$$

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

$$u(r) = Ar^{l+1} + Br^{-l} \tag{29}$$

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

$$u(r) = Ar^{l+1} \tag{30}$$

Betrachte nun die Randbedinung $u(r \to \infty) = 0$.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dr^2} + \underbrace{\frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}}_{\to 0} \underbrace{-\frac{e^2}{r}}_{\to 0} - E_r\right] u(r) = 0 \tag{31}$$

Somit ergibt sich folgende DGL:

$$r \to \infty: \quad \left[\frac{d^2}{dr^2} - \kappa^2\right] u(r) = 0 \qquad \text{mit } \kappa = \sqrt{\underbrace{\frac{2\mu}{\hbar^2}(-E)}_{>0}} \tag{32}$$

Mit der Lösung:

$$u(r) = Ce^{\kappa r} + De^{-\kappa r} \tag{33}$$

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

$$u(r) = De^{-\kappa r} \tag{34}$$

Die Gesamtlösung für $u(r)$ kann kombiniert werden aus (30) und (34):

$$u(r) = r^{l+1} f(r) e^{-\kappa r} \tag{35}$$

Wobei $f(r)$ eine noch zu bestimmende Funktion ist.
Wir setzen $u(r)$ in (27) 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\}&\\
-\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\}&\\
-\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.&\\
+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)+&\\
\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\}&\\
-\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)lr^{l-1}+\right.&\\
+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)+&\\
\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^2e^{-\kappa r}\right\}&\\
-\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)lr^{-2}+\right.&\\
+\frac{d}{dr}f(r)(l+1)r^{-1}-\kappa\frac{d}{dr}f(r)+\frac{d^2}{dr^2}f(r)+&\\
\left.-f(r)\kappa(l+1)r^{-1}-\kappa\frac{d}{dr}f(r)+f(r)\kappa^2\right\}&\\
-\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)lr^{-2}-2\kappa\frac{d}{dr}f(r)+\right.&\\
\left.+\frac{d^2}{dr^2}f(r)+f(r)\kappa^2\right\}&\\
-\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\left((l+1)r^{-1}-\kappa\right)\frac{d}{dr}-2\kappa(l+1)r^{-1}+\cancel{(l+1)lr^{-2}}+\cancel{\kappa^2}\right\}f(r)&\\
-\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\left((l+1)r^{-1}-\kappa\right)\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:

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + 2\left(\frac{l+1}{r} - \kappa\right)\frac{d}{dr} + 2\left(-\kappa(l+1) + \frac{\mu e^2}{\hbar^2}\right)\frac{1}{r}\right] f(r) = 0 \tag{36}$$

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

$$f(r) = \sum_{k=0}^{\infty} b_k r^k \tag{37}$$

Einsetzen in Gleichung (36):

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

Somit erhalten wir:

$$eq:34 \sum_{k=0}^{\infty}\left[(k+2l+1)b_k k r^{k-2} + 2\left(-\kappa(k+l+1) + \frac{\mu e^2}{\hbar^2}\right) b_k r^{k-1}\right] = 0 \tag{38}$$

Aus der Gleichung (38) ergibt sich folgende Rekursionsformel, indem man im letzten Term k durch $k-1$ ersetzt:

$$k(k+2l+1)b_k = 2\left[\kappa(k+l) - \frac{\mu e^2}{\hbar^2}\right] b_{k-1} \tag{39}$$

Nun betrachten wir den Quotient von b_k und Limes:

$$\begin{aligned}
\frac{b_k}{b_{k-1}} &= \frac{2[\kappa(k+l) - \frac{\mu e^2}{\hbar^2}]}{k(k+2l+1)} = \frac{2k[\kappa(1+\frac{1}{k}) - \frac{\mu e^2}{\hbar^2 k}]}{k(k+2l+1)} = \frac{2[\kappa(1+\frac{1}{k}) - \frac{\mu e^2}{\hbar^2 k}]}{(k+2l+1)} = \frac{2\kappa + \frac{2\kappa}{k} - \frac{2\mu e^2}{\hbar^2 k}}{k(1+\frac{2l}{k}+\frac{1}{k})} \\
&\xrightarrow{k\to\infty} \frac{2\kappa + \cancel{\frac{2\kappa}{k}} - \cancel{\frac{2\mu e^2}{\hbar^2 k}}}{k(1+\cancel{\frac{2l}{k}}+\cancel{\frac{1}{k}})} \\
&\xrightarrow{k\to\infty} \frac{2\kappa}{k}
\end{aligned} \tag{40}$$

Gleichung (40) können wir mit Ausnutzung der Rekursion schreiben:

$$b_k = \frac{2\kappa}{k} \cdot b_{k-1} = \frac{2\kappa}{k} \cdot \frac{2\kappa}{k-1} b_{k-2} = \frac{2\kappa}{k} \cdot \frac{2\kappa}{k-1}\frac{2\kappa}{k-2} \cdots \frac{2\kappa}{1} \cdot b_0 \tag{41}$$

$$b_k = \frac{2^k \kappa^k}{k!} \cdot b_0 \tag{42}$$

Eingesetzt in unseren Potenzreihen-Ansatz (37)

$$f(r) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{2\kappa^k}{k!} \cdot b_0 r^k = b_0 \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(2\kappa r)^k}{k!} = b_0 e^{2\kappa r} \tag{43}$$

Unser Ansatz (35) lautet nun:

$$u(r) = b_0 r^{l+1} e^{\kappa r} \tag{44}$$

Für $r \to \infty$ wird $u(r)$ ebenfalls unendlich, was der zweiten Randbedinung widerspricht! Das kann vermieden werden, wenn wir die Potentzreihe bei einem festen N abbricht bzw. alle Therme $> N$ verschwinden. Damit lautet unsere neue Potenz-Reihen Ansatz:

$$f(r) = \sum_{k=0}^{N} b_k r^k \tag{45}$$

Betrachten wir nun erneut unsere Rekursionsformel (39) mit $k \to k+1$:

$$k(k+2l+1)b_{k+1} = 2\left[\kappa(k+l+1) - \frac{\mu e^2}{\hbar^2}\right] b_k \tag{46}$$

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

$$N(N+2l+1)\underbrace{b_{N+1}}_{\overset{!}{=}0} = 2\left[\kappa(N+l+1) - \frac{\mu e^2}{\hbar^2}\right] b_N \tag{47}$$

$$\Rightarrow 0 = 2\left[\kappa(N+l+1) - \frac{\mu e^2}{\hbar^2}\right] b_N \tag{48}$$

$$\Leftrightarrow \kappa\underbrace{(N+l+1)}_{\equiv n} = \frac{\mu e^2}{\hbar^2} \tag{49}$$

$$\Leftrightarrow \kappa = \frac{\mu e^2}{\hbar^2 n} \tag{50}$$

$$\tag{51}$$

Einsetzen in (32)

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

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

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

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

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

$$n = N + l + 1 \tag{55}$$