

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 Productansatz lautet:

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

Eingesetzt in (18):

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

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

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

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

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

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:

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

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

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

Die Lösung $u(r)$ muss folgende Randbedinungen 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.

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

$$r \rightarrow 0 : \quad \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} \right] u(r) = 0 \quad (27)$$