Skript zur 14. Vorlesung "Quantenmechanik", Freitag den 3. Juni, 2011.

10.4.3 Teilchen im Coulomb-Potential: Wasserstoffatom

Wir besprechen nun ein vereinfachtes Modell für das Wasserstoffatom und für die "Ein-Elektron-Ionen" wie He^+, Li^{2+} usw. Die Vereinfachungen dieses Modells sind:

- Spin wird nicht berücksichtigt,
- es ist eine nicht-relativistische Theorie,
- die elektromagnetische Wechselwirkung wird durch das Coulomb-Potential ersetzt,
- die Protonenmasse $\to \infty$, so dass nur ein Teilchen (das Elektron) betrachtet werden muss.

Die Ladung des Atomkerns wird mit Ze bezeichnet. Mit diesen Vereinfachungen lautet der Hamilton Operator für das Elektron:

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^{\,2}}{2m} - \frac{Ze^2}{r}.$$

Das Potential $V(r) = -Ze^2/r$ ist Kugelsymmetrisch. Deshalb sucht man Energie-Eigenfunktionen der Form

$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{r} f(r) Y_{lm}(\theta, \phi),$$

wobei $f(r)$ der radialen Schrödinger-Gleichung genügt:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} - \frac{Ze^2}{r} \right\} f(r) = E f(r).$$

Die charakteristische Länge für dieses Problem ist der "Bohrsche Radius"

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2} \approx 0.53 \cdot 10^{-10}\,\mathrm{m}.$$

Die charakteristische Energie ist $e^2/a_0 \approx 27.2\,\mathrm{eV}$. Mithilfe von a_0 und $e^2/a_0 Z$ führen wir nun "atomare Dimensionen" ein:

$$\begin{aligned}
\widetilde{r} &= \frac{r}{a_0}, \\
\widetilde{E} &= \frac{E}{e^2/a_0}, \\
\widetilde{f} &= \sqrt{a_0} f.
\end{aligned}$$

Die Normierungsbedingung für die Funktion $\tilde{f}$ lautet nun:

$$\int_0^\infty d\widetilde{r} \left| \widetilde{f}(\widetilde{r}) \right|^2 = 1.$$

Die radiale Schrödingergleichung lautet

$$\left\{ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{d\widetilde{r}^2} + \frac{l(l+1)}{2\widetilde{r}^2} - \frac{Z}{\widetilde{r}} \right\} \widetilde{f} = \widetilde{E}\widetilde{f}.$$

Wir erwarten gebundene Zustände und diskrete Energie-Eigenwerte für $E < 0$, und nicht-gebundene Zustände und ein kontinuierliches Spektrum für $E > 0$. Wir beschränken uns hier auf das Spektrum und die Eigenzustände für $E < 0$. Zuerst fassen wir die wichtigsten Ergebnisse zusammen; die mathematische Herleitung folgt danach.

Die Lösung für die radialen Energie-Eigenfunktionen $\tilde{f}$ ist:

$$\widetilde{f}_{nl}(\widetilde{r}) = -\frac{1}{n} \left(\frac{2Z\widetilde{r}}{n} \right)^{l+1} \sqrt{\frac{Z(n-l-1)!}{((n+l)!)^3}} \mathcal{L}_{n+l}^{2l+1} \left(\frac{2Z\widetilde{r}}{n} \right) e^{-\widetilde{r}\frac{Z}{n}}$$

wobei $\mathcal{L}_r^s(x)$ das "zugeordnete Laguerre Polynom" vom Grad $r - s$ ist:

$$\mathcal{L}_r^s(x) = \frac{d^s}{dr^s} L_r(x),$$

mit $L_r(x)$ "Laguerre Polynom", und

$$n = 1, 2, \ldots, l+1$$

eine ganze Zahl. Die zugehörige Energie-Eigenwert $\tilde{E}_{nl} = -Z^2/2n^2$.

In physikalischen Einheiten:

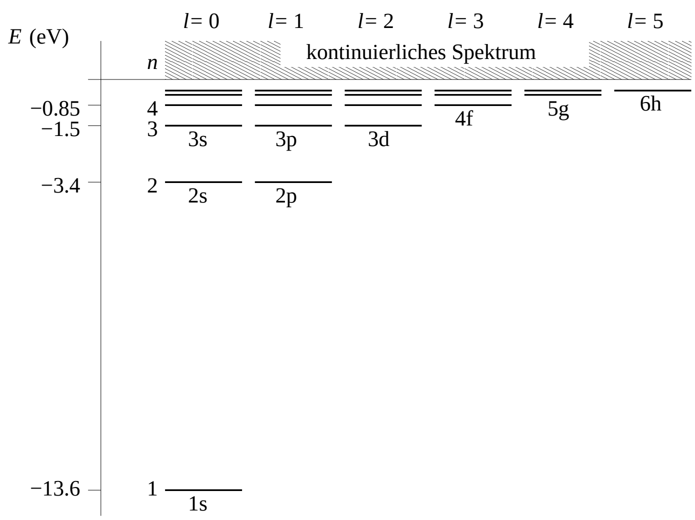
$$\begin{aligned}
\psi_{nlm}(\mathbf{r}) &= Y_{lm}(\theta, \phi) R_{nl}(r), \\
R_{nl}(r) &= -\frac{2a_0^{-\frac{3}{2}}}{n^2} \sqrt{\frac{Z^3(n-l-1)!}{((n+l)!)^3}} \left(\frac{2Zr}{na_0} \right)^l \mathcal{L}_{n+L}^{2l+1} \left(\frac{2Zr}{na_0} \right) e^{-\frac{rZ}{na_0}}, \\
E_n &= -\frac{(Ze)^2}{2a_0 n^2}.
\end{aligned}$$

Die drei auftretenden Quantenzahlen sind:

- n: "Hauptquantenzahl", $n = 1, 2, \ldots,$
- l: "Nebenquantenzahl", $l = 0, 1, \ldots, n-1,$
- m: "magnetische Quantenzahl", $m = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots, \pm l.$

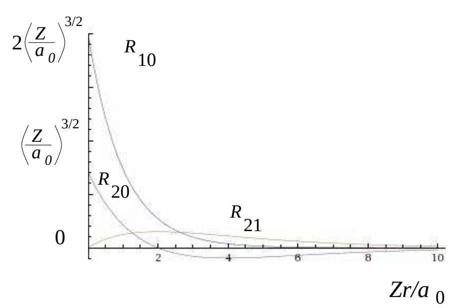
Die Energie-Eigenwerte E_n sind n^2-fach entartet: Zu jedem n gehören die l-Werte $l = 0, \ldots, n-1$. Zu jeem l gehören $2l+1$ m-Werte. Die Entartung ist dann $\sum_{l=0}^{n-1} 2l+1 = n^2$.

Die Energie-Eigenwerte des Wasserstoffatoms ($Z = 1$) werden schematisch so dargestellt ($e^2/2a_0 \approx 13.6$ eV):



Einfachste Beispiele der radialen Wellenfunktionen:

$$
\begin{aligned}
R_{10}(r) &= 2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{Zr}{a_0}}, \\
R_{20}(r) &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\left(1-\frac{Zr}{2a_0}\right) e^{-\frac{Zr}{2a_0}}, \\
R_{21}(r) &= \frac{1}{\sqrt{3}}\left(\frac{Z}{2a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{Zr}{a_0} e^{-\frac{Zr}{2a_0}}.
\end{aligned}
$$



Nun folgen die Beweise: Für $\widetilde{E} < 0$ führt man die Variable

$$x = 2\tilde{r}\sqrt{-2\widetilde{E}}$$

ein. Dann lautet die radiale Schrödinger-Gleichung:

$$\left\{ \frac{d^2}{dx^2} - \frac{l(l+1)}{x^2} + \frac{Z}{x\sqrt{-2\tilde{E}}} - \frac{1}{4} \right\} \tilde{f} = 0.$$

Wir suche Lösungen, die normierbar sind, und die regulär für $x \to 0$ sind. Diese beiden Anforderungen werden nun separat untersucht.

- Normierbarkeit wird durch das Verhalten der Lösungen für x gross bestimmt. Asymptotisch gilt, für $x \to \infty$:

  $$\left(\frac{d^2}{dx^2} - \frac{1}{4} \right) \tilde{f} = 0 \quad \Rightarrow \quad \tilde{f}(x) \sim Ae^{-\frac{1}{2}x} + Be^{\frac{1}{2}x},$$

  mit beliebigen Konstanten A und B. Da f normierbar sein muss, muss gelten, dass $B = 0$.

- Asymptotisch gilt, für $x \to 0$:

  $$\left(\frac{d^2}{dx^2} - \frac{1}{4} \right) \tilde{f} = 0 \quad \Rightarrow \quad \tilde{f}(x) \sim Cx^{l+1} + Dx^{-l}.$$

  Da f regulär sein muss für $x \to 0$, muss gelten, dass $D = 0$. [Bemerkung: Der Fall $l = 0$ ist spezial. Hier geht man zurück zur ursprünglichen Schrödingergleichung. Einsetzen von $R(r) = f(r)/r \propto 1/r$ gibt dann in der kinetischen Energie einen Beitrag $\Delta(1/r) \propto \delta(\mathbf{r})$, was eine Lösung der Eigenwertgleichung im Punkt $\mathbf{r} = 0$ ausschliesst.]

Das asymptotische Verhalten der Lösungen für x klein und x gross motiviert nun folgenden Ansatz:

$$\tilde{f}(x) = x^{l+1}\mathcal{L}(x)e^{-\frac{1}{2}x},$$

wobei $\mathcal{L}(x)$ eine Funktion von x ist mit endlichem Limes für $x \downarrow 0$ und die schnell genug klein wird bei grossem x, sodass die Normierung von f gewähleistet ist. Einsetzen in die radiale Schrödinger-Gleichung gibt:

$$\left\{ x\frac{d^2}{dx^2} + (2l+2)(-x)\frac{d}{dx} + \left(\frac{Z}{\sqrt{-2\tilde{E}}} - l - 1 \right) \right\} \mathcal{L}(x) = 0$$

Wir versuchen nun eine Lösung für $\mathcal{L}(x)$ zu finden, in der Form einer Potenzreihe,

$$\mathcal{L}(x) = \sum_{k=0}^{\infty} c_k x^k.$$

Das gibt dann die Rekursionsbeziehungen

$$c_{k+1} = c_k \frac{k - \left(\frac{Z}{\sqrt{-2\tilde{E}}} - l - 1 \right)}{(k+1)(2l+2+k)} \quad k = 0, 1, 2, \cdots$$

Wenn die Potenzreihe nicht bei endlichem k abbricht — sodass $\mathcal{L}(x)$ ein Polynom in x ist —, gilt asymptotisch für $k \to \infty$:

$$c_{k+1} \approx \frac{c_k}{k} \quad \Rightarrow \quad c_k \sim \frac{1}{k!}.$$

Dann $\mathcal{L}(x) \sim e^x$, und $f(x)$ ist nicht normierbar. Daher: Die Potenzreihe muss bei endlichem k abbrechen und $\mathcal{L}(x)$ ist ein Polynom.
Sei $n_r = 0, 1, 2, \ldots$ der Grad dieses Polynoms. Dann muss gelten, dass $c_{n_r} = 0$. Hieraus folgt, dass

$$n_r = \frac{Z}{\sqrt{-2\widetilde{E}}} - l - 1.$$

Solche Polynome werden, bei geeigneter Wahl des Koeffizienten c_0, "zugeordnete Laguerre Polynome" $\mathcal{L}^{2l+1}_{n_r+2l+1}$ genannt. Wenn wir einführen $n = n_r + l + 1$ mit $n = l+1, l+1, \cdots$, dann finden wir nun:

$$\widetilde{E} = -\frac{Z^2}{2n^2}, \qquad \mathcal{L}(x) \equiv \mathcal{L}^{2l+1}_{n+l}(x).$$