VII Zentralpotentiale / Wasserstoffatom

Bla

A Zentralpotentiale $V(\vec{r}) = V(r)$

1) allg. Überlegungen

klass. $E_{kin} = \frac{\mu}{2} v_r^2 + \frac{L}{2\mu r^2}$

$$E = \frac{1}{2\mu} p_r^2 + \frac{L^2}{2\mu r^2} + V(r)$$

QM stat. SGL in Ortsdarstellung

$$\left[\frac{1}{2\mu} \vec{p}^{\,2} + V(r)\right] \varphi(\vec{r}) = E\, \varphi(\vec{r})$$

$\vec{p} = \begin{pmatrix} p_x \\ p_y \\ p_z \end{pmatrix}$

p_r nur Radialanteil

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta + V(x)\right] \varphi = E\, \varphi$$

Δ in Kugelkoord.

$$\Delta = \frac{1}{r} \partial_r^2 r + \frac{1}{r^2}\left(\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial}{\partial\varphi}\right)$$

$$\boxed{\Rightarrow H = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \partial_r^2 r + \frac{1}{2\mu r^2} \vec{L}^2 + V(r)}$$

2) Separation der Variablen

Wegen $[H, \vec{L}] = 0 \Rightarrow [H, \vec{L}^2] = 0$

und $[H, L_z] = 0$

$H, \vec{L}^2, L_z$ können gleichzeitig diagonalisiert werden.

$\Leftrightarrow$ Zustände können nach E, l, m klassifiziert werden.
(Es gibt eine Basis aus Eigenfkt., die vollständig ist)

Ansatz (siehe Ex 4)

$$\varphi(\vec{r}) = R(r)\, Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

$$\Rightarrow \left(-\frac{\hbar}{2\mu} \frac{1}{r} \partial_r^2 r + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r} + V(r)\right) R(r) = E\, R(r)$$

Die Energie ist unabhängig von der L_z-Komponente des Drehimpulses

$\Rightarrow$ Es gibt $2l+1$ Zustände zu jeder Energie.

Forderung

$$\rho(\vec{r}) = |\varphi|^2 = |R(r)|^2\, |Y_{lm}|^2 \quad \text{integrabel}$$

$\Rightarrow$ $|R(r)|^2 r^2$ integrabel bzgl dr

wegen $d\vec{r} = r^2 dr\, d\Omega$ und $\int |Y_{lm}|^2 d\Omega = 1$

(mit anderen Worten: $R(\infty) = 0$)

Energie hängt ab von l und einem weiteren diskreten (für Bindung) bzw. kontinuierlich (für Streuung) Index.

E_{nl} oder E_{kl}

Übergang von $R(r)$ zu $u(r)$, $R(r) = \frac{1}{r} u(r)$

$$\frac{1}{r} \partial_r^2 r \frac{1}{r} u(r) = \frac{1}{r} \partial_r^2 u(r)$$

somit:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\partial_r^2 + \underbrace{\hbar^2\frac{\ell(\ell+1)}{2\mu r^2} + V(r)}_{V_{eff}}\right] u_{k\ell}(r) = E_{k\ell}\, u_{k\ell}(r)$$

entspricht eindim. SGL mit eff. Pot.

$$V_{eff}(r) = \hbar^2\frac{\ell(\ell+1)}{2\mu r^2} + V(r)$$

repulsive Zentrifugalbarriere

Verhalten von $u(r)$ bei kleinem r:

Annahme: $V(r)$ sei bei $r=0$ regulär oder zumindest weniger singulär als $\frac{1}{r^2}$

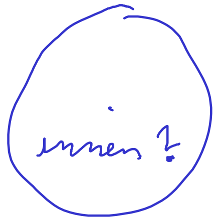
(für kleine r: $\partial_r^2 + \frac{1}{r^2}$ ist dominant)

Ansatz: $u(r) \sim r^s$

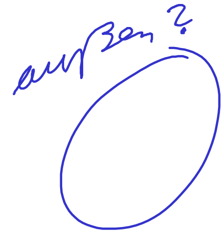
$$\underbrace{\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}s(s-1)\,r^{s-2} + \frac{\hbar^2\,\ell(\ell+1)}{2\mu}r^{s-2}\right.}_{\text{dominant } (r\to 0)} + V(r)\,r^s = E r^s$$

$$\Rightarrow\ s(s-1) = \ell(\ell+1) \ \Rightarrow\ \begin{array}{l} s = \ell+1 \\ s = -\ell \end{array}$$

Vgl E-dynamik:



$s = \ell + 1$



$r = -\ell$

z.B. Multipolentwicklung

$\Rightarrow \quad s = l + 1$

$R(r) = \frac{u(r)}{r}$ ist bei Null regulär

$s = -l$

$R(r) = \frac{u(r)}{r}$ bei Null singulär

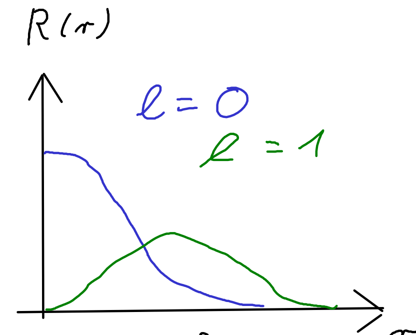
(für $l = 0$ wäre zwar $s = 0$ noch integrabel aber wegen $\Delta \frac{1}{r} = -4\pi\,\delta(r)$ keine Lsg. der SGL bei $r = 0$)

also $l = 0$ und $s = 0$ keine Lösung

$u(r)$ verschwindet wie r^{l+1}

$R(r)$ " " r^{l}

für $l = 0 \Rightarrow R(r) = \text{const}$



wegen Drehimpulsbarriere

$u(r)$ ist nun für $r \geq 0$ def.
und geht $\to 0$ bei $r = 0$.
also ∞ hohe Barriere bei $r = 0$ (e^- stürzt nicht in den Kern)

Normierungsbed.:

$$\int_{-\infty}^{\infty} |R(r)|^2 r^2\, dr = \int_0^{\infty} |u(r)|^2\, dr = 1$$

Für kontin. Spektrum (Streuzust.)

$$\int_0^{\infty} u_k^*(r)\; u_{k'}(r)\, dr = 1$$

Bezeichnungen: k = radiale, l = orbitale (azimuthal)
m = magnet. Quantenzahl

Zustand $|k, l, m\rangle$

B Wasserstoff - Atom

1) Ansatz und Lösung des Eigenwertproblems

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

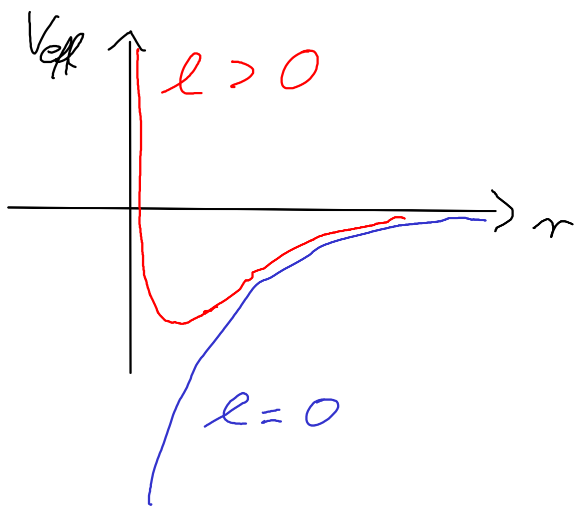
reduzierte Masse $\mu = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p} \approx m_e\left(1 - \frac{m_e}{m_p}\right) \approx m_e$

$$\left[-\frac{\hbar}{2\mu}\partial_r^2 + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} - \frac{e^2}{r}\right]U_{kl}(r) = E_{kl}\, U_{kl}(r)$$

und $U_{kl}(0) = 0$

diskretes Spektrum von H für $E < 0$

Kontinuierliches " " H " $E > 0$



dividiere Gl. durch $\frac{\mu e^4}{2\hbar^2} = E_I$ die Ionisierungsenergie

wähle als dimensionslose Variable $\rho = \frac{r}{a_0}$, $a_0 = \frac{\hbar^2}{\mu e^2}$

Bohrscher Radius

$$\lambda_{kl} = \sqrt{\frac{-E_{kl}}{E_I}}$$

$$\left[\frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} + \frac{2}{\rho} - \lambda_{kl}^2\right]U_{kl}(\rho) = 0$$

DGL 1

Lösung: Verhalten für große ϱ:

$$\left(\frac{d^2}{d\varrho^2} - \lambda_{\kappa\ell}\right) u_{\kappa\ell}(\varrho) = 0 \qquad [HO: (\partial_x^2 + \omega)\,\varphi(x) = 0$$

$$\Rightarrow \quad u(\varrho) \sim e^{\pm \lambda_{\kappa\ell}\varrho} \qquad u(\infty) = 0$$

Modulierung der Struktur durch Polynom:

Ansatz:

$$u = e^{-\lambda_{\kappa\ell}\varrho}\, y_{\kappa\ell}(\varrho) \qquad \text{eingesetzt in DGL 1}$$

$$\left[\frac{d^2}{d\varrho^2} - 2\lambda_{\kappa\ell}\frac{d}{d\varrho} + \underline{\lambda_{\kappa\ell}^2} - \frac{\ell(\ell+1)}{\varrho^2} + \frac{2}{\varrho} - \underline{\lambda_{\kappa\ell}^2}\right] y_{\kappa\ell}(\varrho) = 0$$

und $y_{\kappa\ell}(0) = 0$, genauer: $y_{\kappa\ell}(\varrho) \sim \varrho^{\ell\ell}$ für $\varrho \to 0$

Ansatz: $y_{\kappa\ell}(\varrho) = \varrho^{s} \sum_{q=0}^{\infty} c_q \varrho^q$, $s = \ell + 1$, $c_0 \neq 0$

$\Rightarrow$ Rekursionsbeziehung für c_q durch Koeff. vgl.

$$q(q + 2\ell + 1)\, c_q = 2\left[(q+1)\lambda_{\kappa\ell} - 1\right] c_{q-1}$$

DGL 2ter Ordnung, dennoch nur $c_q \sim c_{q-1}$

Verhalten für große q:

$$c_q = \frac{c_{q-1}}{q}\, 2\, \frac{(q+\ell)\lambda_{\kappa\ell} - 1}{q + 2\ell + 1} \xrightarrow{q\to\infty} \frac{c_{q-1}}{q}\, 2\lambda_{\kappa\ell}$$

$\Rightarrow$ die Reihe konvergiert mit Konv. rad. ∞

und nähert sich

$$c_0 \sum \frac{(2\lambda_{\kappa\ell}\varrho)^q}{q!} = e^{2\lambda_{\kappa\ell}\varrho}$$

zusammen: $u(\varrho) \sim e^{-\lambda\varrho}\, e^{+2\lambda\varrho}$ wächst exponentiell, das ist schlecht, da nicht normierbar.

<u>Ausweg</u>: die Reihe bricht ab.

$\Rightarrow$ $\exists\, q \geq 1$ so, dass $(q+1)\lambda_{kl} - 1 = 0$

da q und $l \in \mathbb{Z}$ $\Rightarrow$ Bedingung an λ:

Erlaubte Werte: $\lambda_{kl} = \dfrac{1}{(k+l)}$