

Atome, Moleküle & Kerne

Sommersemester 2024

Vorlesung # 10a, 28.05.24

Thomas Müller, Institut für Experimentelle Teilchenphysik, Fakultät für Physik

Einschub aus früherer VL zum Kapitel

6. Das Wasserstoff-Atom

6.1 Quantenmechanik des H-Atoms

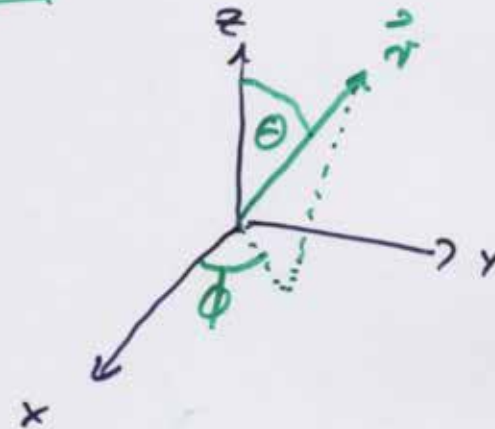
- Lösung der Schrödingergleichung im Coulomb-Potential

• Nehme Kugelkoordinaten

$$x = r \cdot \sin \Theta \cos \phi$$

$$y = r \cdot \sin \Theta \cdot \sin \phi$$

$$z = r \cdot \cos \Theta$$



• Berücksichtige, daß $m < \infty$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_1} \Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m_2} \Delta_2 \right) \psi + V(\vec{r}_{12}) \psi = E \psi$$

$$\vec{r}_{12} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2 \equiv \vec{r}$$

$$\mu \text{ oder } M \text{ oder } m = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$$

• Auch: $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$

$$= \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \Theta} \frac{\partial}{\partial \Theta} \left(\sin \Theta \cdot \frac{\partial}{\partial \Theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \Theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}$$

$$i) \psi(r, \theta, \phi) = R(r) \cdot Y(\theta, \phi)$$

separation möglich, da V nur von r abhängt.

$$= \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) \cdot Y + \frac{2m}{\hbar^2} (E - V(r)) R \cdot Y =$$

$$- \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) R - \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \phi^2} R$$

$$\times \frac{r^2}{R \cdot Y}$$

$$\Rightarrow \frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2m r^2}{\hbar^2} (E - V(r))$$

$$= -\frac{1}{Y} \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \phi^2} \right)$$

$$= \text{const.} = l(l+1)$$

ad hoc

$$ii) \quad \gamma(\theta, \phi) = T(\theta) \cdot F(\phi)$$

Separation möglich, da Potential isotrop.

$$-\frac{1}{T \cdot F} \left\{ \frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{dT}{d\theta} \right) \cdot F + \frac{1}{\sin^2 \theta} \left(\frac{d^2 F}{d\phi^2} \right) \cdot T \right\} = 0$$

$$\times -\sin^2 \theta$$

$$\Rightarrow \sin^2 \theta \left\{ \frac{1}{T \sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{dT}{d\theta} \right) + l(l+1) \right\} = -\frac{1}{F} \frac{d^2 F}{d\phi^2}$$

$$= \text{const.} = m^2 \quad (\text{ad hoc})$$

Ergebnis:

$$\bullet \quad \frac{d^2 F}{d\phi^2} + m^2 F = 0 \quad \text{Azimutalgleichung}$$

$$\bullet \quad \frac{1}{T \sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{dT}{d\theta} \right) + l(l+1) - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} = 0 \quad \text{Polargleichung}$$

$$\bullet \quad \frac{1}{n^2} \cdot \frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(n^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2m}{\hbar^2} (E - V(r)) - \frac{l(l+1)}{2m r^2} = 0 \quad \text{Radialgleichung}$$

i. Lösung der Azimutalgleichung

Azimutalgleichung:

$$\text{Ansatz: } \bar{F}_m = A \cdot e^{\pm i m \phi}$$
$$\text{Normierung: } \int_0^{2\pi} |\bar{F}_m|^2 d\phi \stackrel{!}{=} 1$$
$$= |A|^2 \cdot \int_0^{2\pi} d\phi = 2\pi |A|^2$$
$$\rightarrow \bar{F}_m = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i m \phi}$$
$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

↑ ↑ ↑
Eindeutigkeit

(Bsp: für $m = 7,3$:
 $e^{i \cdot 7,3 \phi} \neq e^{i 7,3(\phi + 2\pi)}$)

ii. Lösung der Polargleichung

Ansatz: Legendre-Polynome ($m=0$)
zugeordnete L-P ($m \neq 0$)

$$T_l^m(\theta) = \sqrt{\frac{2l+1}{2} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} P_l^m(\cos\theta)$$

$$|m| \leq l$$

Insgesamt:

$$\begin{aligned} Y_{lm}(\theta, \phi) &= T \cdot F \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} N e^m \cdot P_l^m \cdot e^{im\phi} \end{aligned}$$

Kugelflächenfunktion

unabhängig von $V(r)$

Voraussetzung:

- QM Wellen
- Quadrat integrierbar
- Eindeutigkeit
- Kugelsymmetrie

iii. Lösung der Radialgleichung

$$\frac{d^2 u}{dv^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E_n + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 v} - \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2mv^2} \right) u = 0$$

Ausatz: $u_{n\ell}(v) = v^{\ell+1} \cdot e^{-v/a_0 n} G_{\ell}(v)$

[wobei $a_0 = \frac{\hbar^2 \cdot 4\pi\epsilon_0}{e^2 m}$ Bohrscher Radius]

G Polynom mit n Elementen

Für $n \rightarrow \infty$: $\frac{d^2 u}{dv^2} + \frac{2m}{\hbar^2} E_n \cdot u = 0$

$\Rightarrow u(v) = A \cdot e^{-v/a_0 n}$

$$E_n = - \frac{me^4}{2\hbar^2 (4\pi\epsilon_0)^2} \cdot \frac{1}{n^2}$$

Für $r \rightarrow 0$ $\frac{d^2 u}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} u = 0$

$$\Rightarrow u(r) = B \cdot r^{l+1}$$

Generell:

$$R_{nl}(r) = \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{2n((n+l)!)^3}} \left(\frac{2}{n \cdot a_0}\right)^{3/2} \left(\frac{2r}{n a_0}\right)^l \cdot e^{-\frac{r}{n a_0}} \cdot \sum_{m=l}^{2l+1} \left(\frac{2r}{n a_0}\right)^m$$

Zugewordene Laguerre-Polynome

$$\psi_{n\ell m}(r, \theta, \phi) = R_{n\ell}(r) \cdot Y_{\ell m}(\theta, \phi)$$

$$n = 1, 2, \dots$$

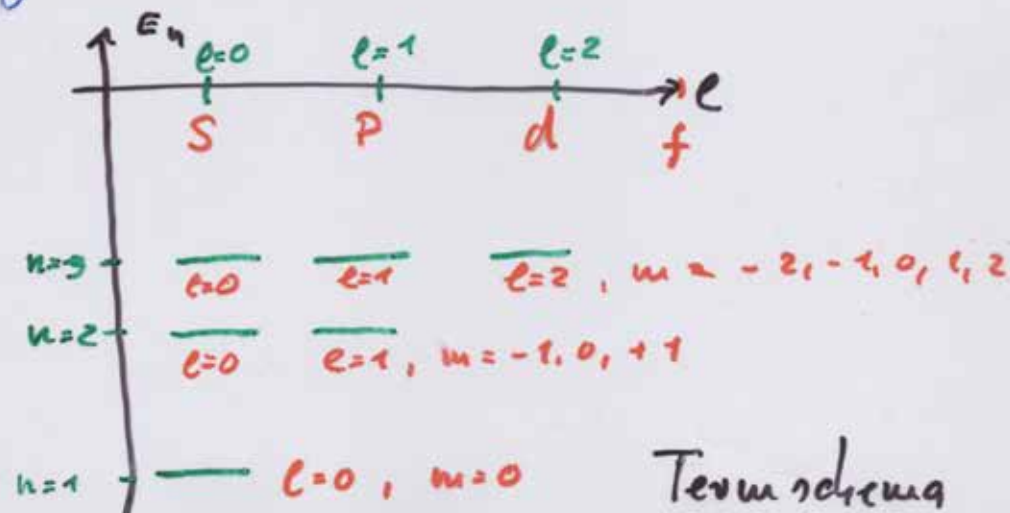
$$\ell = 0, 1, \dots, n-1$$

$$m = -\ell, -\ell+1, \dots, 0, 1, \dots, +\ell$$

Zu jeder Hauptquantenzahl n gibt es
 $\sum_{\ell=0}^{n-1} (2\ell+1) = n^2$ Wellenfunktionen
 $\ell=0$

$$E_n = -\frac{m e^4}{2\hbar^2 (4\pi\epsilon_0)^2} \cdot \frac{1}{n^2} \quad : \text{für } n^2 \text{ verschiedene Zustände!}$$

$\hat{=}$ System ist entartet.



Quantenzahlen			Eigenfunktionen $\psi_{n\ell m}(r, \vartheta, \varphi)$
n	ℓ	m	
1	0	0	$\psi_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-Zr/a_0}$
2	0	0	$\psi_{200} = \frac{1}{4\sqrt{2}\pi} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left(2 - \frac{Zr}{a_0} \right) e^{-Zr/2a_0}$
2	1	0	$\psi_{210} = \frac{1}{4\sqrt{2}\pi} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/2a_0} \cos \vartheta$
2	1	± 1	$\psi_{21\pm 1} = \frac{1}{8\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/2a_0} \sin \vartheta e^{\pm i\varphi}$
3	0	0	$\psi_{300} = \frac{1}{81\sqrt{3}\pi} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left(27 - 18 \frac{Zr}{a_0} + 2 \frac{Z^2 r^2}{a_0^2} \right) e^{-Zr/3a_0}$
3	1	0	$\psi_{310} = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left(6 - \frac{Zr}{a_0} \right) \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/3a_0} \cos \vartheta$
3	1	± 1	$\psi_{31\pm 1} = \frac{1}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left(6 - \frac{Zr}{a_0} \right) \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/3a_0} \sin \vartheta e^{\pm i\varphi}$
3	2	0	$\psi_{320} = \frac{1}{81\sqrt{6}\pi} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \frac{Z^2 r^2}{a_0^2} e^{-Zr/3a_0} (3 \cos^2 \vartheta - 1)$
3	2	± 1	$\psi_{32\pm 1} = \frac{1}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \frac{Z^2 r^2}{a_0^2} e^{-Zr/3a_0} \sin \vartheta \cos \vartheta e^{\pm i\varphi}$
3	2	± 2	$\psi_{32\pm 2} = \frac{1}{162\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \frac{Z^2 r^2}{a_0^2} e^{-Zr/3a_0} \sin^2 \vartheta e^{\pm 2i\varphi}$

