

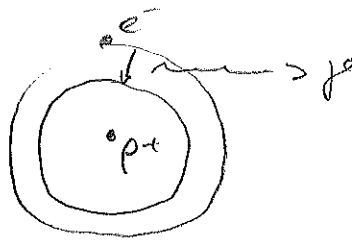
6. Das Wasserstoffatom

Unter normalen Bedingungen auf der Erde liegt Wasserstoff ^(H) immer als Molekül H_2 vor. Wasserstoff ist einer der wesentlichen Bestandteile der Sonne sowie der großen Gasplaneten des Sonnensystems, und macht einen Großteil seiner Masse aus. Seine Eigenschaften spielen jedoch nicht nur in der Astrophysik eine große Rolle. Die genaue Kenntnis seiner Spektrelinien hat immer wieder zur Vertiefung unseres Verständnisses der Naturgesetzte geführt. Im Folgenden werden wir die Schwingungslänge des atomaren Wasserstoff analysieren (siehe!).

Bohrsches Atommodell (1913):

e^- auf Kreisbahn um p^+

(Sommerfeld: Ellipsen,
Quantisierung von \vec{L})



• Rydberg-Formel \rightarrow Bohrsches Atommodell \rightarrow QM

• Feinstruktur \rightarrow Dirac-Gleichung \rightarrow Spin & relativistische QM

• Lamb-Shift \rightarrow Bethe, Salpeter \rightarrow Vakuum polarisation der Quantenelektrodynamik (QED)

• Hyperfeinstruktur \rightarrow Wechselwirkung mit dem Kernspin

* es gibt zum H-Atom analoge Systeme wie Positronium ($p^+ \rightarrow e^+$) oder Quarkonium aus Quark-Antiquark Paaren, die intensiv in der Teilchenphysik untersucht werden.

6.1. Zweikörperproblem und Radialgleichung [Münster 9.5, 10.1, Fließband IV 26]

Wir betrachten den Zwei-Teilchen Hamiltonoperator für p^+ und e^- (unrelativist. Teilchen!)

$$\hat{H} = \left\{ \frac{(\hat{p}_1^{(x)})^2}{2m_1} + \frac{(\hat{p}_2^{(x)})^2}{2m_2} + V\left(\frac{\hat{r}_1^{(x)}}{r}, \frac{\hat{r}_2^{(x)}}{r}\right) \right\} \hat{1} + \hat{H}_s\left(\frac{\hat{S}_1^{(x)}}{S}, \frac{\hat{S}_2^{(x)}}{S}\right)$$

wobei zunächst Spin-Effekte vernachlässigt werden. Es bezeichnen m_1, m_2 die Teilchenmassen, $\frac{\hat{p}_1^{(x)}}{r}, \frac{\hat{p}_2^{(x)}}{r}$ und $\frac{\hat{r}_1^{(x)}}{r}, \frac{\hat{r}_2^{(x)}}{r}$ die Impuls- und Ortsoperatoren.

Da Teilchen (1) und (2) unabhängig sind, vertauschen alle Operatoren (1) mit allen Operatoren (2), und die einzigen Kommutatoren, die $\neq 0$ sind lauten

$$[X_k^{(1)}, P_e^{(1)}] = i\hbar \delta_{ke} = [X_k^{(2)}, P_e^{(2)}]$$

• Relativ- und Schwerpunktskoordinaten:

Wie in der klassischen Mechanik des Zweikörperproblems führen wir ein:

$$\underline{\hat{R}} = \frac{1}{M} (m_1 \underline{\hat{r}}^{(1)} + m_2 \underline{\hat{r}}^{(2)}) \quad \text{Schwerpunktskoordinaten-Op.} \quad \boxed{\text{Gesamtmasse } M = m_1 + m_2}$$

$$\underline{\hat{r}} = \underline{\hat{r}}^{(1)} - \underline{\hat{r}}^{(2)} \quad \text{Relativkoordinaten-Op.}$$

sowie den Impulse:

$$\underline{\hat{P}} = \underline{\hat{p}}^{(1)} + \underline{\hat{p}}^{(2)} \quad \text{Gesamtimpuls-Op.}, \quad \underline{\hat{p}} = \frac{1}{M} (m_2 \underline{\hat{p}}^{(1)} - m_1 \underline{\hat{p}}^{(2)}) \quad \text{Relativimpuls-Op.}$$

$$\Rightarrow \left| \begin{aligned} \underline{\hat{p}}^{(1)} &= \frac{m_1}{M} \underline{\hat{P}} + \underline{\hat{p}} \\ \underline{\hat{p}}^{(2)} &= \frac{m_2}{M} \underline{\hat{P}} - \underline{\hat{p}} \end{aligned} \right| \quad \text{und es gilt:}$$

$$\frac{(\underline{\hat{p}}^{(1)})^2}{2m_1} + \frac{(\underline{\hat{p}}^{(2)})^2}{2m_2} = \dots = \frac{1}{2M} \underline{\hat{P}}^2 + \frac{1}{2\mu} \underline{\hat{p}}^2, \quad \text{wobei } \boxed{\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}}$$

durch Einsetzen $\begin{matrix} \nearrow \\ \searrow \end{matrix}$ $\begin{matrix} \underline{\hat{p}}^{(1)} \\ \underline{\hat{p}}^{(2)} \end{matrix}$ vertauschen die reduzierte Masse

(Bemerkung: für $m_1 \gg m_2$ gilt $M \approx m_1$, $\mu \approx m_2$ z.B. $m_e \approx m_p/2000$)

$$\text{Allgemein gilt also } \left| \hat{H} = \frac{\underline{\hat{P}}^2}{2M} + \frac{\underline{\hat{p}}^2}{2\mu} + V(\underline{\hat{R}}, \underline{\hat{r}}) \right|, \quad \text{mit}$$

Vertauschungsrelationen: $[\hat{X}_k, \hat{P}_e] = [\hat{X}_k^{(1)} - \hat{X}_k^{(2)}, \hat{P}_e^{(1)} + \hat{P}_e^{(2)}] = i\hbar (\delta_{ke} - \delta_{ke}) = 0$

$$[\hat{X}_k, \hat{p}_e] = \frac{1}{M} [m_1 \hat{X}_k^{(1)} + m_2 \hat{X}_k^{(2)}, m_2 \hat{p}_e^{(1)} - m_1 \hat{p}_e^{(2)}] \\ = \frac{1}{M^2} i\hbar (m_1 m_2 \delta_{ke} - m_2 m_1 \delta_{ke}) = 0$$

$$\text{und } [\hat{X}_k, \hat{P}_e] = \frac{1}{M} [m_1 \hat{X}_k^{(1)} - m_2 \hat{X}_k^{(2)}, m_2 \hat{p}_e^{(1)} - m_1 \hat{p}_e^{(2)}] = \frac{1}{M} i\hbar (m_1 \delta_{ke} + m_2 \delta_{ke}) \\ = i\hbar \frac{(m_1 + m_2)}{M} \delta_{ke}$$

$$\text{d.h. } [\hat{X}_{uc}, \hat{P}_c] = \frac{1}{M} [m_1 \hat{v}_u^{(1)} + m_2 \hat{v}_u^{(2)}, \hat{p}_c^{(1)} + \hat{p}_c^{(2)}] = \frac{1}{M} i\hbar (m_1 S_{uc} + m_2 S_{uc}) = \\ = i\hbar \frac{(m_1 + m_2)}{M} S_{uc}$$

Falls das Potential also nur von der Relativkoordinate \vec{r} abhängt, $V = V(\vec{r})$
wie z. B. im Coulombpotential, dann ist der Gesamtimpuls erhalten:

$$[\hat{H}, \hat{\vec{P}}] = \hat{0}$$

→ der Anteil der Schwerpunktsbewegung ist wie der eines freien Teilchens und interessiert uns nicht weiter ⇒ betrachte folgende zeitunabh. Schroding
für die Relativbewegung:

$$\left[\frac{\Delta^2}{2\mu} + V(\vec{r}) \right] |\psi\rangle = E |\psi\rangle \quad \text{bzw.} \quad \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \vec{\nabla}^2 + V(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r})$$

in Observablen der Relativkoordinate

Zentralkraft

Wie im Beispiel des Coulomb-Potentials $V(\vec{r}) = \frac{-ZZ'e^2}{|\vec{r}|}$, Z, Z' Ladung
hängt in vielen Fällen V nur vom Betrag $|\vec{r}| = r$ ab. Dann ist es vorteilhaft,
in Kugelkoordinaten zu rechnen:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right] + \frac{1}{2\mu r^2} \hat{L}^2 + V(r) \right\} \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r})$$

↑ hängt nur von θ und φ ab, s. S. 80

Ü 10.3: $[\hat{H}, \hat{L}_j] = \hat{0}$ für $j=1, 2, 3$ d.h. $\psi(\vec{r})$ kann als
gemeinsamer Eigenzustand von \hat{H} , \hat{L}^2 und \hat{L}_3 gewählt werden

⇒ Separationsansatz: $\psi(\vec{r}) = R(r) Y_{\ell m}(\theta, \varphi)$ bzw. $|\psi\rangle = |R\rangle |l, m\rangle$

⇒ Radialgleichung: da $\hat{L}^2 Y_{\ell m}(\theta, \varphi) = \hbar^2 \ell(\ell+1) Y_{\ell m}(\theta, \varphi)$ erhalten wir

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2\mu r^2} + V(r) \right\} R(r) Y_{\ell m}(\theta, \varphi) = E R(r) Y_{\ell m}(\theta, \varphi)$$

nimmt nicht mehr θ, φ , kürzen ($\neq 0$)

Normierung: $\int d^3v |\psi(\vec{v})|^2 = \int_0^\infty dv v^2 |R(v)|^2 \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \sin\theta |Y_{lm}(0, \phi)|^2 \stackrel{!}{=} 1$
 $\Rightarrow \int_0^\infty dv v^2 |R(v)|^2 = 1$

mit Randbedingungen für die Dgl 2. Ordnung: $R(v) \xrightarrow{v \rightarrow \infty} 0$, damit \int existiert

sonst $|\psi(\vec{v})|^2$ unendlich, d.h. $\lim_{v \rightarrow 0} R(v) < \infty$

(Es wäre auch noch $R(v) \sim \frac{1}{v}$ integrierbar, aber mit $\vec{\nabla}^2 \frac{1}{v} = -4\pi \delta^{(3)}(\vec{v})$ müßte dann V wie S -Funktion enthalten - das ist nicht der Fall!)

Entartung: In der Dgl. taucht die Quantenzahl $l \in \{0, 1, 2, \dots\}$ nicht auf, d.h. jede Energie ist $(2l+1)$ -mal entartet (dieses also für alle l in \mathbb{N}).

(historische) Notation: Elektronen mit Q -Zahl l heißen:

$l = 0, 1, 2, 3, 4, 5$
 S, P, D, F, G, H

* wir vereinfachen die Radialgl. durch Einführung von $u(v)$:

$R(v) \equiv \frac{u(v)}{v} \Leftrightarrow v R(v) = u(v) \Rightarrow$ Normierung $\int_0^\infty dv |u(v)|^2 = 1$

$\Rightarrow \partial_v R(v) = \frac{u'}{v} - \frac{u}{v^2}, \quad \partial_v^2 R(v) = \frac{u''}{v} - \frac{2u'}{v^2} + \frac{2u}{v^3}$

$\Rightarrow (\partial_v^2 + \frac{2}{v} \partial_v) R = \frac{u''}{v} - \frac{2u'}{v^2} + \frac{2u}{v^3} + \frac{2}{v} \left(\frac{u'}{v} - \frac{u}{v^2} \right) = \frac{u''}{v}$

\Rightarrow Radialgl: $-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{u''}{v} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu v^2} \frac{u}{v} + V(v) \frac{u}{v} = E \frac{u}{v} \quad | : u$

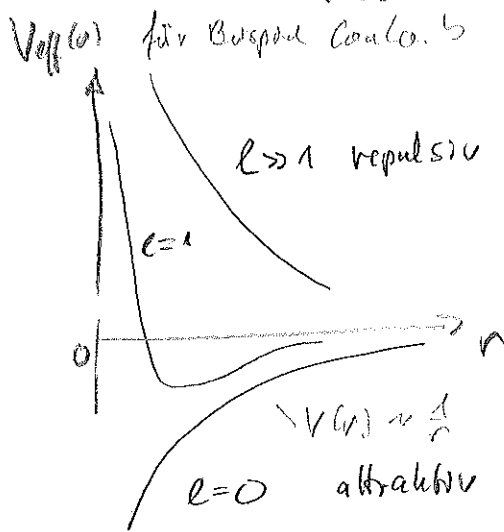
$\Rightarrow \left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \partial_v^2 + V_{\text{eff}}(v) \right\} u(v) = E u(v)$, mit

$V_{\text{eff}}(v) \equiv V(v) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu v^2}$ das effektive Potential

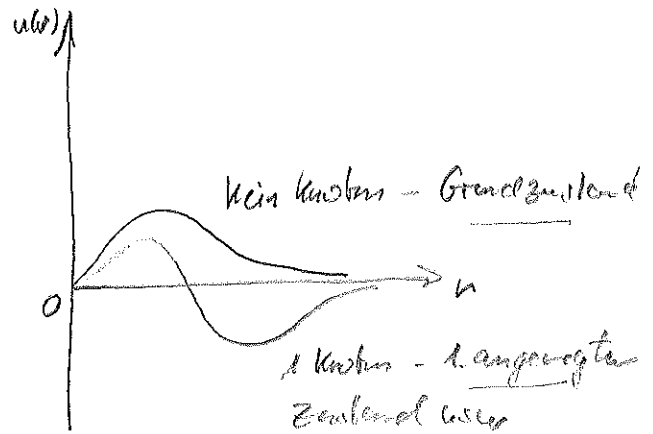
(Rotationsenergie, Drehimpulsbarriere)

Randbedingungen: $u(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} 0$ Integrierbarkeit, aus Normierung

$\lim_{r \rightarrow \infty} u(r) = 0$ oder $R(r)$ ändert



mit



6.2 Das Energiespektrum [Muster 13,1; Fließband 23]

Wir betrachten das Coulomb-Potential $V(r) = -\frac{ze^2}{r}$

mit $z=Z=1$ für das H-Atom, da e^- und p^+ einfach negativ bzw. positiv geladen sind (wir behalten Z f. mehrfache geladene Kerne).

\Rightarrow Radialgl: $\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} - \frac{ze^2}{r} \right\} u(r) = E u(r)$, $u(0) = 0 = u(\infty)$

• Was passiert bei großen Abständen $r \rightarrow \infty$?

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} u'' \approx E u \right]$$

$E > 0$ führt zu Oszillationen, wir brauchen Abfall f. $u(\infty) = 0$

$\Rightarrow E < 0$, def. ρ durch (parametrisiert E) $\left[E = -\frac{\hbar^2 \rho^2}{2\mu} \right] \Rightarrow u(r) \sim e^{-\rho r}$, nur "4" erfüllt $r \rightarrow \infty$

• dividiere Radialgl durch $\left(-\frac{\hbar^2 \rho^2}{2\mu} \right)$, def. $s = \rho r$, $\left[s_0 = \frac{ze^2}{\hbar^2 \rho} \right]$

$\frac{d}{dr} = \rho \frac{d}{ds}$
 \Rightarrow Radialgl $\left\{ \frac{\partial^2}{\partial s^2} - \frac{l(l+1)}{s^2} + \frac{s_0}{s} - 1 \right\} u(s) = 0$, mit $u(s) \sim e^{-s}$ $s \rightarrow \infty$

• Was passiert bei kleinen Abständen $s = \rho r \rightarrow 0$?