12. Tutorium

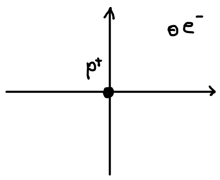
Samstag, 22. Januar 2022 17:14

Das Wasserstoffatom

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

- wir suchen eine Lösung der Schrödingergleichung für das Coulombpotential
- eigentlich 2-Körper Problem
  → Übergang zu Schwerpunktskoordinaten : $\vec{r}_S = \frac{1}{M} \cdot \sum_i r_i m_i$

  reduzierte Masse : $\mu = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p} \approx m_e$ $\qquad = \underbrace{\frac{m_e}{m_e + m_p}}_{\approx 0} \cdot r_e \approx 0$



- SGL : $\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(r)\right] \Psi(r,\vartheta,\varphi) = E\,\Psi(r,\vartheta,\varphi)$

- wir hatten schon festgestellt, dass wir eine Lösung in der gemeinsamen Eigenbasis von $\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{L}_z$ suchen
  → Idee : $\hat{L}^2$ in die Gleichung implementieren

$$\hat{L} = \hat{r} \times \hat{p} = -i\hbar\, \vec{r} \times \vec{\nabla} = -i\hbar \cancel{r}\, \vec{e}_r \times \Big[\underbrace{\vec{e}_r}_{=0} \frac{\partial}{\partial r} + \underbrace{\vec{e}_\vartheta}_{\vec{e}_r \times \vec{e}_\vartheta = \vec{e}_\varphi} \frac{\cancel{1}}{\cancel{r}} \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \underbrace{\vec{e}_\varphi}_{\vec{e}_r \times \vec{e}_\varphi = -\vec{e}_\vartheta} \frac{1}{\cancel{r}\sin\vartheta} \frac{\partial}{\partial \varphi}\Big]$$

Ortsdarstellung

$$= -i\hbar \left[\vec{e}_\varphi \frac{\partial}{\partial\vartheta} - \vec{e}_\vartheta \frac{1}{\sin\vartheta} \frac{\partial}{\partial\varphi}\right]$$

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 (\vec{r} \times \vec{\nabla}) \cdot (\vec{r} \times \vec{\nabla}) = -\hbar^2 \left[\vec{e}_\varphi \frac{\partial}{\partial\vartheta} - \vec{e}_\vartheta \frac{1}{\sin\vartheta} \frac{\partial}{\partial\varphi}\right] \cdot \left[\vec{e}_\varphi \frac{\partial}{\partial\vartheta} - \vec{e}_\vartheta \frac{1}{\sin\vartheta} \frac{\partial}{\partial\varphi}\right]$$

$$= \underbrace{\vec{e}_\varphi \frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\vec{e}_\varphi \frac{\partial}{\partial\vartheta}\right)}_{\frac{\partial^2}{\partial\vartheta^2}} - \underbrace{\vec{e}_\varphi \frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\vec{e}_\vartheta \frac{1}{\sin\vartheta} \frac{\partial}{\partial\varphi}\right)}_{= a\vec{e}_r + b\vec{e}_\vartheta \perp \vec{e}_\varphi \Rightarrow \text{verschwindet}}$$

$\frac{\partial \vec{e}_\varphi}{\partial\vartheta} = 0$, $\vec{e}_\varphi \frac{\partial^2}{\partial\vartheta^2}$; $\frac{\partial \vec{e}_\vartheta}{\partial\vartheta} = -\vec{e}_r$, $\sim \vec{e}_\vartheta$

$$\hat{\mathbf{r}} = \sin\theta\cos\varphi\,\hat{\mathbf{x}} + \sin\theta\sin\varphi\,\hat{\mathbf{y}} + \cos\theta\,\hat{\mathbf{z}},$$
$$\hat{\boldsymbol{\theta}} = \cos\theta\cos\varphi\,\hat{\mathbf{x}} + \cos\theta\sin\varphi\,\hat{\mathbf{y}} - \sin\theta\,\hat{\mathbf{z}},$$
$$\hat{\boldsymbol{\varphi}} = -\sin\varphi\,\hat{\mathbf{x}} + \cos\varphi\,\hat{\mathbf{y}}$$

~ fällt bei Skalarproduktbildung weg

$$- \frac{\vec{e}_\vartheta}{\sin\vartheta} \frac{\partial}{\partial\varphi}\left(\vec{e}_\varphi \frac{\partial}{\partial\vartheta}\right) + \frac{\vec{e}_\vartheta}{\sin\vartheta} \frac{\partial}{\partial\varphi}\left(\vec{e}_\vartheta \frac{1}{\sin\vartheta} \frac{\partial}{\partial\varphi}\right)$$

$\frac{\partial \vec{e}_\varphi}{\partial\varphi} = (-\sin\vartheta\, \vec{e}_r - \cos\vartheta\, \vec{e}_\vartheta)\frac{\partial}{\partial\vartheta}$, $\sim \vec{e}_\varphi$; $\frac{\partial \vec{e}_\vartheta}{\partial\varphi} = \cos\vartheta\, \vec{e}_\varphi$, $\frac{\vec{e}_\vartheta}{\sin\vartheta} \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}$

$$= \underbrace{\frac{\partial^2}{\partial\vartheta^2} + \frac{\cos\vartheta}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}}_{= \frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta \frac{\partial}{\partial\vartheta}\right)} + \frac{1}{\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}$$

$$\Rightarrow \hat{L}^2 = -\hbar^2 \left(\frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{\partial}{\partial\vartheta}\right) + \frac{1}{\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right)$$

wir können $\hat{L}^2$ in die SGL einsetzen :

$$\Delta = \underbrace{\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 \frac{\partial}{\partial r}\right)}_{\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2} r} - \frac{\hat{L}^2}{\hbar^2 r^2}$$

$$\Rightarrow \left(-\frac{\hbar^2}{2mr}\frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{\hat{L}^2}{2mr^2} + V(r)\right)\Psi(r,\vartheta,\varphi) = E\,\Psi(\vec{r}) \qquad \Big|\ \frac{1}{Y_\ell^m(\vartheta,\varphi)}$$

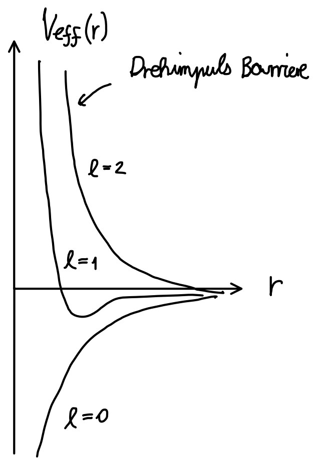
$$\Rightarrow \left(-\frac{\hbar^2}{2mr}\frac{d^2}{dr^2} r + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2mr^2} + V(r)\right) R_{k,\ell}(r) = E\, R_{k,\ell}(r)$$

$$\Rightarrow \left(-\frac{\hbar^2}{2mr}\frac{d^2}{dr^2}r + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2mr^2} + V(r)\right) R_{k,\ell}(r) = E\, R_{k,\ell}(r)$$

Parameter k unterscheidet zwischen verschiedenen Eigenwerten von $\hat{H}$ bei konstantem ℓ.

setze das Potential ein $V(r) = -\frac{e^2}{r}$ mit $e^2 = \frac{q^2}{4\pi\varepsilon_0}$ ersetze $U_{k,\ell}(r) = R_{k,\ell}(r)\cdot r$

$$\Rightarrow \left(-\frac{\hbar^2}{2mr}\frac{d^2}{dr^2}r + \underbrace{\frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2mr^2} - \frac{e^2}{r}}_{\text{effektives Potential } V_{eff}(r)} - E_{k\ell}\right) U_{k,\ell}(r) = 0 \quad \Big|\cdot \frac{a_0}{e^2}$$



die Lösungen haben nun folgende Form:

$$\Psi_{k,\ell,m}(\vec{r}) = \frac{1}{r} U_{k,\ell}(r)\, Y_\ell^m(\vartheta,\varphi)$$

- es bietet sich an die Gleichungen dimensionslos zu machen

- charakteristische Länge: Bohrradius: $a_0 = \frac{\hbar^2}{m_e e^2}$ $\Rightarrow \varrho := \frac{r}{a_0}$
- charakteristische Energie: Rydberg Energie

$$E_0 = \frac{m_e e^4}{2\hbar^2} = 13{,}6\,eV \quad \Rightarrow \lambda_{k,\ell}^2 = -\frac{E_{k,\ell}}{E_0}$$

$$= \frac{e^2}{2a_0} = \frac{1}{2}E_{Pot} \quad \text{(Bohrsche Bahn)}$$

klassisch: $E = \underbrace{E_{kin}}_{} + E_{Pot}$

(Virialsatz) $\frac{k}{2}E_{Pot} = -\frac{1}{2}E_{Pot}$

$\Rightarrow E = \frac{1}{2}E_{Pot} = \frac{1}{2}\frac{e^2}{a_0}$

$$\Rightarrow \left(-\frac{a_0^2}{2}\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{2\left(\frac{r^2}{a_0^2}\right)} - \frac{a_0}{r} - \frac{a_0}{e^2}E\right) U_{k\ell}(r) = 0 \quad \Big|\cdot(-2)$$

$$\Rightarrow \left(\frac{d^2}{d\varrho^2} - \frac{\ell(\ell+1)}{\varrho^2} + \frac{2}{\varrho} + \underbrace{\frac{E}{E_0}}_{-\lambda_{k\ell}^2}\right) U_{k\ell}(r) = 0$$

$$E_{\text{kin}}(a) = \frac{1}{2}m_e v^2 = \frac{1}{2}\frac{p^2}{m_e} = \frac{1}{2}\frac{1}{m_e}\left(\frac{\hbar}{a}\right)^2.$$

Die potentielle Energie ist gemäß dem Coulombschen Gesetz

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

woraus sich die Gesamtenergie ergibt:

$$E(a) = E_{\text{kin}}(a) + V(a) = \frac{\hbar^2}{2m_e a^2} - \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{a}.$$

- diese DGL muss noch gelöst werden, unter Beachtung von $U_{k\ell}(0) = 0$
- Asymptotische Lösung $\varrho \to \infty$

$$\left(\frac{d^2}{d\varrho^2} - \lambda_{k\ell}^2\right) U_{k\ell} = 0 \quad \Rightarrow U_{k\ell} \sim e^{-\lambda_{k\ell}\varrho}$$

- Potenzreihenansatz für restliche Lösung: $U_{k\ell}(r) = e^{-\lambda_{k\ell}\varrho}\cdot \varrho^s \sum_{q=0}^{\infty} C_q \varrho^q$

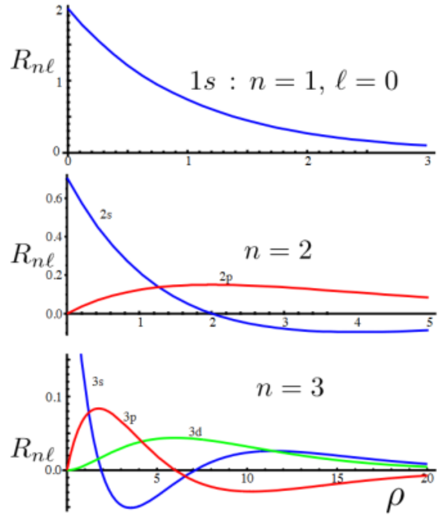
$\Rightarrow$ Lösung führt zu den Laguerre Polynomen

Folgerungen: $\lambda_{k\ell} = \frac{1}{k+\ell}$ mit $k = 1, 2, 3 \ldots$

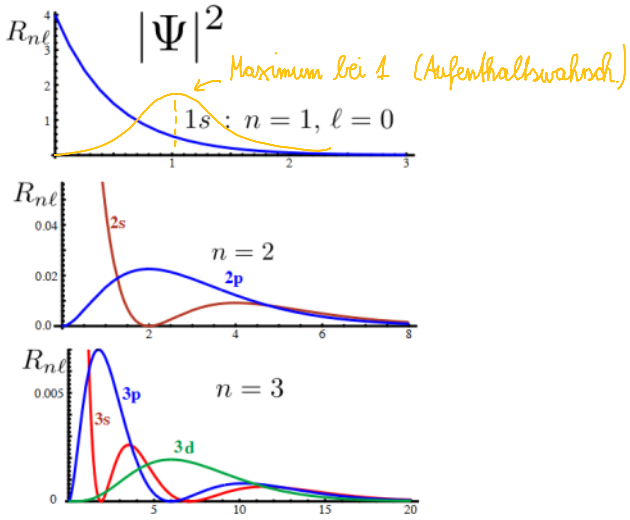
$$\Rightarrow E_{k\ell} = -\frac{E_0}{(k+\ell)^2} = -\frac{E_0}{n^2} \quad \text{mit } n = k+\ell \quad \text{zudem folgt } \boxed{\ell \leq n-1}$$

Radialfunktion:

$$\boxed{R_{n\ell}(\varrho) = \frac{2}{n^2}\sqrt{\frac{(n-\ell-1)!}{(n+\ell)!^3}}\, e^{-\frac{\varrho}{n}} \left(\frac{2\varrho}{n}\right)^\ell L_{n+\ell}^{2\ell+1}\left(\frac{2\varrho}{n}\right)}$$



Radialanteil der Kugelfunktionen



Quadrat der Radialfunktion

<u>Eigenschaften:</u>

- Potenzen von ρ laufen von 1 bis ℓ
- Funktionen besitzen $n-\ell$ Knoten (Nullstellen)
- Für die Aufenthaltswahrscheinlichkeit muss noch über eine Kugelschale integriert werden
  ↳ Multiplikation mit r^2