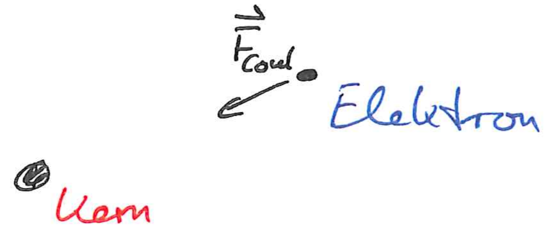
## 6.4 Wasserstoffatom

Das Wasserstoffatom ist ein wichtiges Beispiel für ein quantenmechanisches Problem mit rotationssymmetrischen Potential.

Wir haben das System




mit dem Hamiltonfkt.

$$\hat{H}_{ges} = \frac{\hat{\vec{P}}_K^2}{2m_K} + \frac{\hat{\vec{p}}_e^2}{2m_e} + V(|\hat{\vec{x}}_e - \hat{\vec{x}}_K|) \qquad (6.59)$$

Wir interessieren uns für das Spektrum des H-Atoms, aber nicht für die Schwerpunktbewegung mit der Schwerpunktkoordinate $\vec{x}_S$ mit

$$\vec{x}_S = \frac{m_e \vec{x}_e + m_K \vec{x}_K}{m_e + m_K} \qquad (6.60)$$

Die Relativkoordinate $\vec{x}$ & Relat. impuls $\vec{p}$

$$\vec{r} = \vec{x}_e - \vec{x}_K\,, \qquad \vec{p} = \frac{m_K \vec{p}_e - m_e \vec{p}_K}{m_e + m_K}$$

$$\mu = \frac{m_e m_K}{m_e + m_K} \qquad \left[ = \mu\left(\dot{\vec{x}}_e - \dot{\vec{x}}_K\right) \right] \qquad (6.61)$$

erlauben die Separation der beiden Bewegungen,

$$\hat{H}_{ges} = \underbrace{\frac{\hat{\vec{p}}^2}{2\mu} + V(\hat{\vec{r}})}_{\hat{H}} + \frac{\left(\hat{\vec{p}}_e + \hat{\vec{p}}_K\right)^2}{2(m_e + m_K)} \qquad (6.62)$$

mit Lösung $\quad \psi(\vec{r}, \vec{x}_S) = \psi(\vec{r}) \cdot \psi(\vec{x}_S) \qquad (6.63)$

mit

$$\boxed{\begin{aligned} \hat{H}\,\psi(\vec{r}) &= E\,\psi(\vec{r}) \\ \hat{H} &= \hat{\vec{p}}^2/2\mu + V(\hat{\vec{r}}) \end{aligned}} \qquad (6.64)$$

In unserem Fall ist $\mu$ durch

$$\mu = \frac{m_e m_K}{m_e + m_K} = \frac{m_e}{1 + m_e/m_K} = m_e\left(1 - \frac{m_e}{m_K} + O\left(\frac{m_e^2}{m_K^2}\right)\right) \qquad (6.65)$$

mit

$$m_e/m_K \simeq \frac{9{,}11 \cdot 10^{-31}\,\text{kg}}{1.67 \cdot 10^{-27}\,\text{kg}} = 5.46.. \, 10^{-4}$$

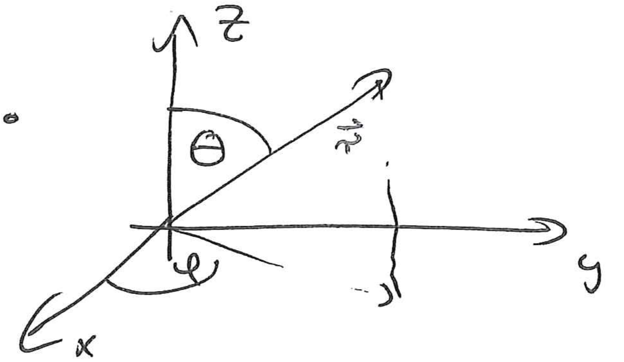
In der Ortsdarstellung haben wir

$$\hat{\vec{p}}^2/2\mu = -\,\hbar^2/2\mu \;\Delta \qquad (6.66)$$

mit

$$\Delta = \frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}\,r + \frac{1}{r^2}\underbrace{\left(\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right)}_{\hat{\vec{L}}^2/\hbar^2}$$

in Polarkoord.




mit $\hat{\vec{L}} = \hat{\vec{r}} \times \hat{\vec{p}}$

und das Potential

$$U(r) = -\,e^2/r \qquad (6.67)$$

Es folgt, daß Längen (Radius $r$) in

Bohrradius

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{\mu e^2} \simeq 5.3\cdot 10^{-2}\ \text{nm} \qquad (6.68)$$

und Energien in

$$E_{Ry.} = \frac{e^2}{2a_0} = 13.6\,\text{eV} = 2.18\cdot 10^{-18}\,\text{J} \qquad (6.69)$$

Die Schrödingergleichung Gl. (6.64) kann direkt durch den Produktansatz

$$\psi(\vec{r}) = \underbrace{\psi(r)}_{\text{Radialanteil}}\ \overbrace{Y(\theta,\varphi)}^{\text{Drehimpulsanteil}} \qquad (6.66)$$

und eine Entwicklung von $Y(\theta,\varphi)$ in Kugelflächenfkt. $Y_{lm}$ gelöst werden, die Eigenwerte der Drehimpulsoperatorsquadrat $\hat{L}^2$ sind

$$\hat{L}^2 |l\rangle = \hbar^2 l(l+1) |l\rangle \qquad (6.67)$$

und wir erhalten

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \underbrace{\overbrace{\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}}^{\text{Drehimpulsbarriere}} + V(r)}_{V_{eff}} \right) \psi(r) = E\psi(r) \qquad (6.68)$$

Wir werden hier jedoch analog zum harmonischen Oszillator vorgehen und das Wasserstoffatom algebraisch lösen.

Drehimpulsalgebra:

$$\boxed{[\hat L_i, \hat L_j] = i\hbar\, \varepsilon_{ijk} \hat L_j} \qquad (6.69)$$

mit dem Drehimpulsquadrat

$$\hat{\vec L}^2 = \underset{\overset{\shortparallel}{\hat L_x^2}}{\hat L_1^2} + \underset{\overset{\shortparallel}{\hat L_y^2}}{\hat L_2^2} + \underset{\overset{\shortparallel}{\hat L_z^2}}{\hat L_3^2} \qquad (6.70)$$

der mit allen Drehimpulskomponenten $\hat L_i$

vertauscht

$$[\hat{\vec L}^2, \hat L_i] = 0 \qquad (6.71)$$

(Stichwort Casimiroperatoren)

Wir möchten eine Basis bezüglich $\hat{\vec L}^2, \hat L_z = \hat L_3$ finden. Dies ist dann <u>keine</u> Eigenbasis bezüglich $\hat L_x, \hat L_y$, da $[\hat L_x, \hat L_z] \neq 0, [\hat L_y, \hat L_z] \neq 0$, siehe Gl. (6.69).

Wir können $\hat L_x, \hat L_y$ dazu verwenden, Leiteroperatoren (Erzeugungs/Vernichtungs op.) zu definieren, analog zum harmon. Oszillator.

Es sei

$$\hat{L}_\pm = \hat{L}_x \pm i \hat{L}_y \qquad (6.72)$$

mit

$$\hat{\vec{L}}^2 = \frac{1}{2}(\hat{L}_+ L_- + L_- L_+) + \hat{L}_z^2 \qquad (6.73)$$

$\hat{L}_x = \frac{1}{2}(\hat{L}_+ + \hat{L}_-)$, $\hat{L}_y = \frac{1}{2i}(\hat{L}_+ - \hat{L}_-)$

und

$$[\hat{L}_+, \hat{L}_-] = 2\hbar \hat{L}_z \qquad (6.74)$$

Wir finden insbesondere

$$\boxed{[\hat{L}_z, \hat{L}_\pm] = \pm \hbar \hat{L}_\pm} \qquad (6.75)$$

und damit auch

$$[\hat{L}_z, \hat{L}_\pm^n] = \pm n\hbar \hat{L}_\pm^n \qquad (6.76)$$

Wir benutzen nun die obige Algebra, um die Eigenwerte von $\hat{\vec{L}}^2$ und $\hat{L}_z$ analog zum harm. Osz. zu bestimmen.

Sei dazu

$$\hat{\vec{L}}^2 |\varphi\rangle = \hbar^2 \lambda |\varphi\rangle$$
$$\hat{L}_z |\varphi\rangle = \hbar m |\varphi\rangle \qquad (6.77)$$

Dann ist auch $\hat L_\pm^n|\varphi\rangle$ ein Eigenvektor zu $\hat{\vec L}^2, \hat L_z$

$$(1) \qquad \hat{\vec L}^2 \hat L_\pm^n|\varphi\rangle = L_\pm \hat{\vec L}^2|\varphi\rangle = \hbar^2\lambda\, \hat L_\pm^n|\varphi\rangle$$

$$(2) \qquad \hat L_z \hat L_\pm^n |\varphi\rangle = \underbrace{\pm n\hbar\, \hat L_\pm^n|\varphi\rangle}_{[L_z,\, L_\pm^n]} + \underbrace{L_\pm L_z|\varphi\rangle}_{\hbar m\, L_\pm^n|\varphi\rangle} \tag{6.78}$$

$$= \hbar(m\pm n)\, L_\pm^n|\varphi\rangle$$

d.h., der EW von $\hat{\vec L}^2$ ist invariant ($[\hat{\vec L}^2, \hat L_\pm]=0$), und der Eigenwert von $\hat L_z$ steigt/fällt mit $n\hbar$.

Aus
$$0 \le \|\hat L_z \hat L_\pm^n|\varphi\rangle\| \le \|\hat{\vec L}\, \hat L_\pm^n|\varphi\rangle\| \tag{6.79}$$

folgt

$\lambda \in \mathbb{R}^+$

$$\boxed{0 \le m^2 \le \lambda \Rightarrow -\lambda^{1/2} \le m \le \lambda^{1/2}} \tag{6.80}$$

und außerdem $\hat L_z|\varphi_{max}\rangle = m_{max}|\varphi_{max}\rangle$

$$\hat L_+|\varphi_{max}\rangle = 0 \leftarrow \hat L_z \hat L_+|\varphi_{max}\rangle$$
$$= \hbar(m_{max}+1)\, \hat L_+|\varphi_{max}\rangle$$

und damit

$$\hat L_- \hat L_+|\varphi_{max}\rangle = \left(\hat{\vec L}^2 - \hat L_z^2 - \hbar \hat L_z\right)|\varphi_{max}\rangle = 0 \tag{6.81}$$

was mit (6.77) zu

$$\hbar^2(\lambda - m_{max}^2 - m_{max}) = 0 \qquad (6.82)$$

$$\Rightarrow \boxed{\lambda = m_{max}(m_{max}+1)}$$

führt. Analog haben wir $L_- |\varphi_{min}\rangle = 0$

$$\underbrace{\hat{L}_+ \hat{L}_-}_{\hat{L}^{2} - \hat{L}_z^{2} + \hbar \hat{L}_z} |\varphi_{min}\rangle = \hbar^2(\lambda - m_{min}^2 + m_{min}) |\varphi_{min}\rangle = 0$$

$$\Rightarrow \lambda = m_{min}(m_{min}-1) \qquad (6.83)$$

und

$$L_+^n |\varphi_{min}\rangle \simeq |\varphi_{max}\rangle$$

$$\Downarrow$$

$$m_{max} = m_{min} + n \qquad (6.84)$$

Damit folgt aus

$$(m_{min}+n)(m_{min}+n+1) = m_{min}(m_{min}-1) \qquad (6.85)$$

$$\Rightarrow \boxed{m_{min} = -n/2}$$

Mit $j = n/2$ folgt

$$j = 0, 1/2, 1, 3/2, \ldots \qquad (6.86)$$
$$m = j, j-1, j-2, \ldots, -j$$

Algebraische Lösung des Wasserstoffatoms (Pauli '26)

Dazu suchen wir wieder nach Operatoren, die mit $\hat{H}$ in 6.64 vertauschen.

Dies ist zunächst der Drehimpuls, wie auf den Seiten 170, 171–171d diskutiert.

Eine weitere klassische Erhaltungsgröße ist der (Laplace-) Runge-Lenz Vektor (siehe Keplerproblem)

$$\vec{A} = \vec{p} \times L + m V(r)\, \vec{r} \qquad (6.87)$$

(keine Reihenfolge.)

Hier

$$V(r) = -e^2/r$$

Der Runge-Lenz Vektor ist zeitlich erhalten, $\dot{\vec{A}}=0$, (klassisch) und steht senkrecht auf dem Drehimpulsvektor

$$\vec{A} \cdot \vec{L} = 0 \qquad (6.88)$$

siehe auch Mechanik Skript S. 42 WS 06/07

Sein Quadrat ist

$$\vec{A}^2 = \underbrace{\vec{p}^2 \cdot \vec{L}^2}_{(\vec{p}\times\vec{L})^2 = \vec{p}^2\vec{L}^2 - (\vec{p}\cdot\vec{L})^2,\ (\vec{p}\cdot\vec{L})=0} + 2m V(r)\vec{L}^2 + m^2 V^2(r)\, r^2$$

$$= 2m\,\vec{L}^2\left(\vec{p}^2/2m + V(r)\right) + m^2 V^2(r)\, r^2$$

$$= 2m\,\vec{L}^2 H + m^2 V^2(r)\, r^2 \qquad (6.89)$$

Der zu $\vec{A}$ korrespondierende Operator ist im H-Atom

$$\hat{\vec{A}} = \frac{1}{2}\left(\hat{\vec{p}}\times\hat{\vec{L}} - \hat{\vec{L}}\times\hat{\vec{p}}\right) - \overset{m\to\mu}{\mu}\, e^2/\hat{r}\;\hat{\vec{r}} \qquad (6.90)$$

mit (analog zu $\frac{d}{dt}\vec{A} = 0$)

$$[\hat{H}, \hat{\vec{A}}] = 0 = [\hat{\vec{L}}, \hat{\vec{A}}] \qquad (6.91)$$

Das Quadrat des Runge-Lenz Operators ist

$$\hat{\vec{A}}^2 = 2\mu\,\hat{H}\,(\hat{\vec{L}}^2 + \hbar^2) + \mu^2 e^4 \qquad (6.92)$$

Die EW von $\hat{\vec{A}}^2$ sind mit denen von $\hat{\vec{L}}$ und $\hat{H}$ verbunden.

Analog zur Drehimpulsalg können wir das Spektrum mit Auf- und Absteigeoperatoren bestimmen. Die Algebra von $\hat{\vec{A}}$ und $\hat{\vec{L}}$ ist

$$[\hat{L}_i, \hat{A}_j] = i\hbar\, \varepsilon_{ijk} \hat{A}_k \qquad (6.93)$$

$$[\hat{A}_i, \hat{A}_j] = -2i\mu\hbar \hat{H}\, \varepsilon_{ijk} \hat{L}_k$$

oder mit $\bar{A} = \sqrt{-\frac{1}{2\mu \hat{H}}}\,\hat{\vec{A}}$ für gebundene Zustände $|\varphi\rangle$ mit $\hat{H}|\varphi\rangle = E|\varphi\rangle$, $E<0$:

$$[\hat{L}_i, \bar{A}_j] = i\hbar\, \varepsilon_{ijk} \bar{A}_k \qquad (6.94)$$

$$[\bar{A}_i, \bar{A}_j] = i\hbar\, \varepsilon_{ijk} \hat{L}_k$$

Wir definieren

$$\vec{N}_\pm = \frac{1}{2}(\hat{\vec{L}} \pm \bar{\vec{A}}) \qquad (6.95)$$

mit

$$[N_{\pm i}, N_{\pm j}] = i\hbar\, \varepsilon_{ijk} N_{\pm k} \qquad (6.96)$$

und
$$[N_{+i}, N_{-j}] = 0 \qquad (6.97)$$

und natürlich
$$[N_{\pm i}, \hat{H}] = 0 \qquad (6.98)$$
.

Die EW von $\vec{N}_+^2$ und $\vec{N}_-^2$ folgen analog zu denen von $\hat{\vec{L}}^2$, und wir haben damit

$$\vec{N}_\pm^2 |\psi\rangle = n_\pm(n_\pm+1)\hbar^2|\psi\rangle \qquad (6.99)$$

mit $n_\pm = 0, 1/2, 1, 3/2, \ldots$

Wegen $[\hat{\vec{L}}, \bar{A}] = 0$ und $\vec{L}\cdot\bar{A} = 0$ folgt
$$\vec{N}_\pm^2 = \frac{1}{4}(\hat{\vec{L}}^2 + \bar{A}^2) \quad \Rightarrow \boxed{n_+ = n_-} \qquad (6.100)$$

Nun ist aber $\quad \bar{A} = \sqrt{-\frac{1}{2m\hat{H}}}\,\hat{\vec{A}}$
$$\vec{N}_\pm^2 = \frac{1}{4}\left(\hat{\vec{L}}^2 - \frac{1}{2\mu\hat{H}}\hat{\vec{A}}^2\right) \underset{(6.92)}{=} -\frac{1}{4}\left(\hbar^2 + \frac{\mu}{2\hat{H}}e^4\right)$$

oder
$$\boxed{\hat{H} = -\frac{\mu e^4}{2(4\vec{N}_+^2 + \hbar^2)}} \qquad (6.101)$$

Damit folgen die Energieeigenwerte:

$$\boxed{E_n = -\frac{\mu e^4}{2(4n_\pm(n_\pm+1)+1)\hbar^2} = -\frac{m e^2}{2\hbar^2(2n+1)^2}}$$

mit

$$n = 2n_\pm + 1 = 1, 2, \ldots \qquad (6.102)$$

(Balmer-Formel)

$N_\pm$ haben den Entartungsgrad $(2n_\pm + 1)$ und damit ist der Entartungsgrad von $E_n$

$$\boxed{n^2} \qquad (6.103)$$

Der Drehimpuls EW ist mit $(E_n < 0)$

$$\hat{\vec{L}}^2 = 4\,\vec{N}_\pm^2 + \frac{1}{2m\hat{H}}\,\hat{\vec{A}}^2 \qquad (6.104)$$

$$\Rightarrow\ l(l+1) \leq 4n_\pm(n_\pm+1) = n^2 - 1 \ \Rightarrow\ \boxed{l \leq n-1}$$