6 Zentralpotential I

Wir behandeln hier die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung eines Teilchens im Zentralpotential und wenden dies auf das Coulomb-Potential an (Wasserstoff-Atom).

6.1 Schrödinger-Gleichung in Kugelkoordinaten

6.2 Asymptotisches Verhalten

6.3 Coulomb-Potential

Wir betrachten nun wasserstoffartige Atome, d.h. heißt einen Kern mit Kernladungszahl Z und ein Elektron. Dann ist unser Potential

$$V(r) = -\frac{Ze_0^2}{r} \tag{337}$$

Gehen wir mit

$$\rho = \kappa r, \quad \kappa = \frac{\sqrt{-2mE}}{\hbar} \tag{338}$$

auf die dimensionslose Variable ρ über, so folgt aus

$$\frac{1}{E}\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} - \frac{Ze_0^2}{r} - E\right) u = 0 \tag{339}$$

die Differentialgleichung

$$\left(\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}\rho^2} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} + \frac{\rho_0}{\rho} - 1\right) u = 0 \tag{340}$$

mit

$$\rho_0 = \frac{Ze_0^2\kappa}{-E} = \frac{Ze_0^2}{\hbar}\sqrt{\frac{2m}{-E}} \tag{341}$$

Setzen wir nun

$$u = \rho^{l+1}\mathrm{e}^{-\rho} w(\rho), \tag{342}$$

so folgt

$$\rho\frac{\mathrm{d}^2 w}{\mathrm{d}\rho^2} + 2(l+1-\rho)\frac{\mathrm{d}w}{\mathrm{d}\rho} + (\rho_0 - 2(l+1))w = 0. \tag{343}$$

Wir können diese Gleichung mittels einer Taylor-Entwicklung lösen

$$w(\rho) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k \rho^k \tag{344}$$

und finden

$$\sum_{k=0}^{\infty} a_k \left((k(k-1)\rho^{k-1} + 2(l+1)k\rho^{k-1} - 2k\rho^k + (\rho_0 - 2(l+1))\rho^k\right) = 0. \tag{345}$$

Sammeln wir alle Koeffizienten von ρ^k, so folgt

$$(k+1)(k+2l+2)a_{k+1} + (-2k + \rho_0 - 2(l+1))a_k = 0 \tag{346}$$

d.h. Ende 26.5.04

$$a_{k+1} = \frac{2(k+l+1) - \rho_0}{(k+1)(k+2l+2)} a_k \tag{347}$$

Für großes k erhalten wir

$$\frac{a_{k+1}}{a_k} \sim \frac{2}{k}. \tag{348}$$

Nun hat man aber auch für

$$e^{2\rho} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!}(2\rho)^k \quad \frac{a_{k+1}}{a_k} = \frac{2^{k+1}/(k+1)!}{2^k/k!} \sim \frac{2}{k}, \tag{349}$$

sodass $w(\rho) \sim e^{2\rho}$, $u \sim e^{\rho}$ divergiert, es sei denn die Reihe bricht nach dem ρ^N-Term ab, d.h. $\rho_0 = 2(N+l+1)$ mit $N = 0, 1, 2, ...$ Dann folgt

$$E = -\frac{2m(Ze_0^2)^2}{4\hbar^2(N+l+1)^2} = -\frac{Ry\, Z^2}{n^2} \tag{350}$$

mit der Rydberg-Konstanten

$$Ry = \frac{me_0^4}{2\hbar^2} = 13.6\text{eV}, \quad n = N + l + 1 = 1, 2, 3, ... \tag{351}$$

Für vorgegebenes n hat man dann Beiträge der Drehimpulse $l = 0, 1, ...n-1$. Berücksichtigt man,dass $m = -l, -l+1, ... + l$, so findet man

$n=1$	$l=0$	$m=0$	1 Zustand
$n=2$	$l=0$	$m=0$	
	$l=1$	$m=-1,0,+1$	4 Zustände
$n=3$	$l=0$	$m=0$	
	$l=1$	$m=-1,0,+1$	
	$l=2$	$m=-2,-1,0,+1,+2$	9 Zustände

(352)

Zur Energie $E = -\frac{Ry\,Z^2}{n^2}$ gehören $n^2 = 1 + 3 + ... + (2n-1)$ Zustände (später kommt wegen des Elektronen-Spins noch ein Faktor 2 hinzu.)

Wir kommen nun auf das Polynom $w(\rho)$ zurück. Aus der Rekursionsformel 347 finden wir mit $\rho_0 = 2(N+l+1)$

$$a_k = \frac{-2(N-k+1)}{k(k+2l+1)} a_{k-1} = \frac{(-2)^k}{k!(k+2l+1)!(N-k)!} c, \tag{353}$$

d.h.

$$w(\rho) = c \sum_{k=0}^{N} \frac{(-2\rho)^k}{k!(k+2l+1)!(N-k)!}. \tag{354}$$

Man kann sich davon überzeugen, dass es sich um die Laguerre-Polynome

$$\begin{aligned} L_n^{(\alpha)}(z) &= \frac{\mathrm{e}^z z^{-\alpha}}{n!}\frac{\mathrm{d}^n}{\mathrm{d}z^n}(z^{n+\alpha}\mathrm{e}^{-z}) \\ &= \frac{\mathrm{e}^z z^{-\alpha}}{n!}\sum_{k=0}^{n}\binom{n}{k}\frac{\mathrm{d}^k\mathrm{e}^{-z}}{\mathrm{d}z^k}\frac{\mathrm{d}^{n-k}z^{n+\alpha}}{\mathrm{d}z^{n-k}} = \sum_{k=0}^{n}\frac{(-)^k(n+\alpha)!z^k}{k!(n-k)!(k+\alpha)!} \end{aligned} \tag{355}$$

handelt. Achtung: Wir folgen nicht der Definition der Laguerre-Polynome bei Schwabl. Unsere Definition stimmt überein mit der in M. Abramowitz, I. Stegun, Handbook of Mathematical Functions und Jahnke, Emde, Lösch, Tafeln höherer Funktionen. Man findet

$$w(\rho) = c' L_N^{(2l+1)}(2\rho), \quad c' = \frac{c}{(N+2l+1)!} \tag{356}$$

Normierung

$$\begin{aligned} \int \mathrm{d}r u^2(r) &= \frac{1}{\kappa}\int_0^\infty \mathrm{d}\rho\rho^{2l+2}\mathrm{e}^{-2\rho}w^2(\rho) \\ &= \frac{c'^2}{\kappa}\int_0^\infty \mathrm{d}\rho\rho^{2l+2}\mathrm{e}^{-2\rho}(L_N^{(2l+1)}(2\rho))^2 \\ &= \frac{c'^2 2^{-2l-3}}{\kappa}\int_0^\infty \mathrm{d}z z^{2l+2}\mathrm{e}^{-z}(L_N^{(2l+1)}(z))^2 \end{aligned} \tag{357}$$

mit $z = 2\rho$.

Wir betrachten nun zunächst das Integral

$$I_{N,M} = \int_0^\infty \mathrm{d}z z^\alpha \mathrm{e}^{-z} L_N^{(\alpha)}(z) L_M^{(\alpha)}(z) = \frac{1}{N!}\int_0^\infty \frac{\mathrm{d}^N}{\mathrm{d}z^N}\left(z^{N+\alpha}\mathrm{e}^{-z}\right) L_M^{(\alpha)}(z). \tag{358}$$

Wir führen nun N mal eine partielle Integration durch. Der Integrand verschwindet jeweils an der oberen Grenze wegen des exponentiellen Abfalls, an der unteren Grenze, da die höchsten $n-1$-fache Ableitung für ein mindesten mit $z^{\alpha+1}$ anwachsendes Verhalten bei kleinem z sorgt (für $\alpha > -1$). Dann bleibt

$$I_{N,M} = \frac{(-)^N}{N!}\int_0^\infty \mathrm{d}z z^{N+\alpha}\mathrm{e}^{-z}\frac{\mathrm{d}^N}{\mathrm{d}z^N}L_M^{(\alpha)}(z) \tag{359}$$

Falls $M < N$, verschwindet die N-te Ableitung von L_M. Falls $M > N$ braucht man in der Argumentation nur M und N vertauschen. Daher ergibt das Integral nur etwas nicht Verschwindendes für $M = N$. Aus der Darstellung (355) folgt die Ableitung

$$\frac{\mathrm{d}^N}{\mathrm{d}z^N}L_N^{(\alpha)}(z) = (-)^N, \tag{360}$$

so dass wir

$$I_{N,M} = \delta_{M,N}\frac{1}{N!}\int \mathrm{d}z z^{N+\alpha}\mathrm{e}^{-z} = \delta_{M,N}\frac{(N+\alpha)!}{N!} \tag{361}$$

erhalten. Man kann nun weiter zeigen, dass die Rekursions-Formeln

$$
\begin{aligned}
zL_N^{(\alpha)}(z) &= (2N+\alpha+1)L_N^{(\alpha)}(z) - (N+1)L_{N+1}^{(\alpha)}(z) - (N+\alpha)L_{N-1}^{(\alpha)}(z) && (362)\\
z\frac{\mathrm{d}L_N^{(\alpha)}(z)}{\mathrm{d}z} &= NL_N^{(\alpha)}(z) - (N+\alpha)L_{N-1}^{(\alpha)}(z) && (363)
\end{aligned}
$$

gilt, indem man sie in die Entwicklung (355) einsetzt. Damit ergibt sich

$$
\begin{aligned}
&\int_0^\infty \mathrm{d}z z^{\alpha+1}\mathrm{e}^{-z}(L_N^{(\alpha)}(z))^2 = \int_0^\infty \mathrm{d}z z^{\alpha+1}\mathrm{e}^{-z}L_N^{(\alpha)}(z)\\
\times\; & [(2N+\alpha+1)L_N^{(\alpha)}(z) - (N+1)L_{N+1}^{(\alpha)}(z) - (N+\alpha)L_{N-1}^{(\alpha)}(z)]\\
=\; & \frac{(N+\alpha)!(2N+\alpha+1)}{N!} \qquad (364)
\end{aligned}
$$

und damit

$$
\int \mathrm{d}r u^2(r) = \frac{c'^2 2(N+l+1)(N+2l+1)!}{2^{2l+3}\kappa N!} = \frac{c'^2 n(n+l)!}{2^{2l+2}\kappa(n-l-1)!} \qquad (365)
$$

sodass wir die normierte Wellenfunktion

$$
\psi_{nlm}(\mathbf{x}) = \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{(n+l)!n}}2\kappa^{3/2}(2\kappa r)^l L_{n-l-1}^{(2l+1)}(2\kappa r)\mathrm{e}^{-\kappa r}Y_{lm}(\theta,\phi) \qquad (366)
$$

erhalten.

Die Radialwellenfunktion hat $N = n-l-1$ Nullstellen (Knoten) im Bereich $0 < r < \infty$. Wir finden

$$
\kappa = \frac{mZe_0^2}{\hbar^2 n} = \frac{Z}{an} \text{ mit } a = \frac{\hbar^2}{me_0^2} = 0.529\cdot 10^{-8}\text{cm}. \qquad (367)
$$

Letzteres ist der Bohrsche Radius.

6.4 Das Zweikörperproblem