$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(r)$$

Ortsdarstellung

$r = |\underline{r}|$

Laplace

zerfällt in zwei Anteile

1) Ableitungen nach r $\Rightarrow$ kann ausgedrückt werden durch $\hat{p}_r$

2) Ableitungen nach den Winkeln ϑ, φ $\Rightarrow$ Drehimpulsoperator $\underline{\hat{L}}$

$$\Rightarrow \boxed{\hat{H} = \frac{1}{2m}\left(\hat{p}_r^2 + \frac{\underline{\hat{L}}^2}{r^2}\right) + V(r)}$$

mit $\hat{p}_r^2 \ldots = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 \frac{\partial}{\partial r}\ldots\right)$

Für den Fall des Zentralpotentials gilt

$$[\hat{H}, \underline{\hat{L}}^2] = 0, \quad [\hat{H}, \hat{L}_z] = 0, \quad [\underline{\hat{L}}^2, \hat{L}_z] = 0$$

(beachte: Ableitungen nach r und ϑ, φ vertauschen miteinander!)

$\Rightarrow$ $\underline{\hat{L}}^2$, $\hat{L}_z$ sind Erhaltungsgrößen (siehe Ehrenfest-Theorem)

Konsistent mit ~~dem~~ Noether'schem Theorem:

Rotationssymmetrie $\Leftrightarrow$ Drehimpulserhaltung!

VI.4.2. Zeitunabhängige Schrödingergleichung für ein Teilchen im Zentralpotential

Ziel nun: Lösung

$\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle$ Ortsdarstellung

$|\psi\rangle \to \psi(\underline{r}) = \psi(r, \vartheta, \varphi)$

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)}_{\text{aus } \hat{p}_r^2} + \frac{1}{2mr^2}\hat{\underline{L}}^2 + V(r)$$

Beachte: $\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{L}_z$ haben ~~dieselben~~ denselben Satz von Eigenfunktionen!

Separationsansatz:

$$\psi(r,\vartheta,\varphi) = R(r) \underbrace{Y_{lm}(\vartheta,\varphi)}$$

Kugelflächenfunktion. Von diesen wissen wir bereits, dass ~~sich~~ sie Eigenfunktionen von $\hat{\underline{L}}^2$ und $\hat{L}_z$ sind!

$$\hat{\underline{L}}^2 Y_{lm}(\vartheta,\varphi) = \hbar^2 l(l+1) Y_{lm}(\vartheta,\varphi)$$

$$\hat{L}_z Y_{lm}(\vartheta,\varphi) = m\hbar\, Y_{lm}(\vartheta,\varphi)$$

Einsetzen in die SG

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\left(R(r)Y_{lm}(\vartheta,\varphi)\right)\right) + \frac{1}{2mr^2}\hat{\underline{L}}^2\left(R(r)Y_{lm}(\vartheta,\varphi)\right)$$

$$+ V(r)R(r)Y_{lm}(\vartheta,\varphi)$$

$$= E R(r) Y_{lm}(\vartheta,\varphi)$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}R(r)\right)\right)Y_{lm} + \frac{1}{2mr^2}R(r)\hat{\underline{L}}^2 Y_{lm}$$

$$+ V(r) R(r) Y_{lm} = E R(r) Y_{lm}$$

Benutze: $\hat{L}^2 Y_{lm}(\vartheta,\varphi) = \hbar^2 l(l+1) Y_{lm}(\vartheta,\varphi)$!

Die ganze Gleichung kann durch $Y_{lm}(\vartheta,\varphi)$ geteilt werden!

$$\Rightarrow \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + V(r)\right] R(r) = E R(r) \quad (*)$$

Führe folgende Vereinfachung ein:

$$u(r) = r R(r)$$

$$\frac{du(r)}{dr} = R(r) + r\frac{\partial R}{\partial r}$$

$$\frac{d^2u(r)}{dr^2} = \frac{\partial R}{\partial r} + \frac{\partial R}{\partial r} + r\frac{\partial^2 R}{\partial r^2} = 2\frac{\partial R}{\partial r} + r\frac{\partial^2 R}{\partial r^2}$$

$$\Rightarrow \frac{1}{r}\frac{d^2u}{dr^2} = \frac{2}{r}\frac{\partial R}{\partial r} + \frac{\partial^2 R}{\partial r^2}$$

$$= \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}R(r)\right)$$

nachrechnen!

einsetzen in (*) :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r}\frac{d^2u}{dr^2}+\left(\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}+V(r)\right)\frac{u(r)}{r}=E\frac{u(r)}{r}\quad\Big|\cdot r$$

$$\Rightarrow\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2u(r)}{dr^2}+\left(\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}+V(r)\right)u(r)=E\,u(r)}$$

„Radiale Schrödingergleichung" für die Funktion $u(r)=r\,R(r)$

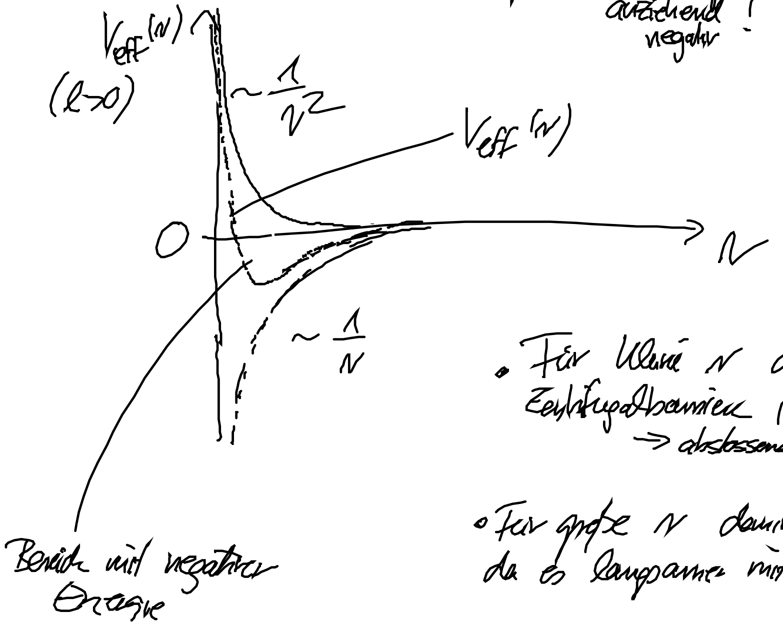
Sie sieht aus wie eine 1-dimensionale Schrödingergleichung mit dem effektiven Potential

$$V_{eff}(r)=V(r)+\underbrace{\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}}_{\text{Zentrifugalbarriere}}$$

Analogie zum klassischen Fall (Keplerproblem!)

Zentrifugalbarriere $\sim\frac{l^2_{klassisch}}{2mr^2}\longrightarrow\underbrace{\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}}_{QM}$

Illustration für den Fall $V(r) \sim \frac{1}{r}$ (Coulombpotential)
anziehend! negativ! Elektron ⊖ Kern



beachte:
$l = 0, 1, 2, \dots$
Bahndrehimpuls

- Für kleine r dominiert die Zentrifugalbarriere (falls $l>0$!)
  $\rightarrow$ abstossend

- Für große r dominiert das Coulombpotential, da es langsamer mit r abfällt
  anziehend

VI.4.3. Lösungsstruktur

Zur effektiven Gleichung $-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2u}{dr^2} + V_{eff}(r)\,u(r) = E\,u(r)$

- Betrachte allgemeine zentralsymmetrische Potentiale $V(r)$ mit:

  - Das Potential verschwindet (bei $r \rightarrow \infty$) mindestens mit $\frac{1}{r}$ oder schneller!
    (erfüllt durch das Coulomb-Potential)

• Potential divergiert für $r \to 0$ schwächer als r^{-2} (damit das abstoßende Zentralpotential dominiert)

auch das ist erfüllt durch das Coulombpotential!

• Sei $V(r) < 0$ für $0 < r < \infty$

$E > 0$: kontinuierliches Spektrum, ungebundene Zustände

$E < 0$: diskretes Spektrum, gebundene Zustände!

Schreibe: $E \to E_{nl}$ mit $n = 1, 2, \ldots$ zu jedem l

wird später konkretisiert am H-Atom

wegen Zentralsymmetrie: Jeder Zustand ist bzgl. m "entartet" d.h. $m = -l, \ldots, l$ $(2l+1)$-Werte

($\hat{H}$ enthält nur $\hat{L}^2$!!)

$\Rightarrow$ Wellenfunktion

$$\psi(r, \vartheta, \varphi) = R_{nl}(r)\, Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$$

$$= \frac{u_{nl}(r)}{r}\, Y_{lm}(\vartheta, \varphi) = \psi_{nlm}(\underline{r}) \quad (*)$$

• Eigenschaften von $u_{nl}(r)$

– Verhalten im Unendlichen ?? Betrachte dazu die Normierbarkeit

$$\int d\underline{r}\, |\psi_{nlm}(\underline{r})|^2 \overset{(*)}{=} \underbrace{\int_0^{2\pi} d\varphi \int_{-1}^{1} d(\cos\vartheta)\, |Y_{lm}|^2}_{1} \cdot \int_0^{\infty} dr\, r^2 \frac{|u_{nl}(r)|^2}{r^2}$$

$$\overset{!}{<} \infty$$

$$\Longleftrightarrow \int_0^{\infty} dr\, \cancel{r^2} \frac{|u_{nl}(r)|^2}{\cancel{r^2}} \overset{!}{<} \infty$$

$\Rightarrow$ $|u_{nl}(r)|$ muß für $r \to \infty$ schneller als $\frac{1}{\sqrt{r}}$ abfallen (damit Integral konvergiert!!

Genauer: betrachte die radiale SG $-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u_{nl}}{dr^2} + V_{eff}\, u_{nl}(r) = E u_{nl}(r)$

Betrachte den Grenzfall $r \to \infty$
$\Rightarrow V_{eff} \overset{!}{\to} 0$

also (näherungsweise): $\frac{-\hbar^2}{2m}\frac{d^2 u_{nl}}{dr^2} = E_{nl}\, u_{nl}(r)$
$(r \to \infty)$

sei $\chi^2 = \frac{2m}{\hbar^2}(-E_{nl})$ und betrachte $E_{nl} < 0$!!

$\Rightarrow u_{nl}(r) \sim e^{\pm \chi r}$

positiver Exponent scheidet aus, da Verletzung der Normierungsbedingung!!

$\Rightarrow u_{nl}(r) \sim e^{-\chi_{nl} r}$ mit $\chi_{nl} = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(-E_{nl})}$

für große r

<u>Verhalten von u_{nl} für $r \to 0$</u>

Da hier nach Voraussetzung die Zentrifugalbarriere dominiert, vereinfacht sich die Radialgleichung

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m}\frac{d^2 u_{nl}}{dr^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}\right)u_{nl}(r) = \underbrace{E_{nl}\, u_{nl}(r)}_{\to 0 \text{ für } r \to 0}$$

(Erinnerung: $u_{nl}(r) = r R_{nl}(r)$)

$= 0$

Ansatz: $u_{nl}(r) \sim r^s$

Einsetzen: $s(s-1)\, r^{(s-2)} - l(l+1)\, r^{(s-2)} = 0$

Solange r endlich, können wir durch $r^{(s-2)}$ dividieren

$$\Rightarrow s(s-1) - l(l+1) = 0$$

$$\Rightarrow s = l+1 \quad \text{oder} \quad \underline{s = -l}$$

Scheidet aus, da dann
$u_{nl} \sim r^{-l}$ für $r \to 0$
$\Leftrightarrow R_{nl}(r) \sim r^{-l-1}$
singulär bei $r=0$!!

nicht konsistent mit der Interpretation
als Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte!

Ergebnis:
$$u_{nl}(r) \xrightarrow[r \to 0]{} r^{l+1}$$

Dann gilt auch: $u_{nl}(r=0) = 0$ wie gefordert !!

Später machen wir den Ansatz:
$$u_{nl}(r) = e^{-\chi r} \, r^{l+1} \, w(r)$$

Zu bestimmen für konkretes Zentralpotential!

VI.5. Das Wasserstoffatom

physikalisch:
ein Elektron (Ladung $e^- = -e_0$) und ein Proton (Ladung $e^+ = +e_0$)
Elementarladung
wechselwirken über das Coulombpotential

$$V(|\underline{r}_1 - \underline{r}_2|) = \frac{e^+ e^-}{4\pi\varepsilon_0 |\underline{r}_1 - \underline{r}_2|} = -\frac{e_0^2}{4\pi\varepsilon_0 |\underline{r}_1 - \underline{r}_2|}$$

Zweiteilchenproblem mit Zentralkraft !!

Zugehöriger Hamiltonoperator (Ortsdarstellung)

$$\hat{H}_{1,2} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_1}\Delta_1}_{\text{Kinet. Energie des Elektrons}} \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_2}\Delta_2}_{\text{Kinet. Energie des Protons}} + \underbrace{V(|\underline{r}_1 - \underline{r}_2|)}_{\text{Coulomb-Wechselwirkung}}$$

entsprechende zeitunabhängige SG:

$$\boxed{\hat{H}_{1,2}\, \Psi(\underline{r}_1, \underline{r}_2) = E_{1,2}\, \Psi(\underline{r}_1, \underline{r}_2)}$$

Erinnerung klass. Mechanik:
Dort haben wir Zweikörperproblem mit Zentralkraft (Kepler-Problem) auf ein effektives Einteilchenproblem reduziert.

Das geht hier auch!

Führe:

$$\underline{R} := \frac{1}{M}(m_1 \underline{r}_1 + m_2 \underline{r}_2), \quad M = m_1 + m_2$$

Schwerpunkt-Koordinate

$$\underline{r} := \underline{r}_1 - \underline{r}_2 \quad \text{Relativkoordinate}$$

$$\underline{R} = \begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix}$$

$$\underline{r} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

und

$$\Psi(\underline{r}_1, \underline{r}_2) \longrightarrow \tilde{\Psi}(\underline{R}, \underline{r})$$

Umschreiben der Ableitungen:

benutze $\underline{r}_1 = \underline{R} + \frac{m_2}{M}\underline{r}$, $\underline{r}_2 = \underline{R} - \frac{m_1}{M}\underline{r}$
$= \underline{r}_1(\underline{R}, \underline{r})$ $\quad = \underline{r}_2(\underline{R}, \underline{r})$

Ableitungen → Kettenregel

$$\frac{\partial \Psi}{\partial x_1} = \frac{\partial \tilde{\Psi}}{\partial X}\frac{\partial X}{\partial x_1} + \frac{\partial \tilde{\Psi}}{\partial x}\frac{\partial x}{\partial x_1}$$

x-Koordinate von $\underline{r}_1$

$$= \frac{m_1}{M}\frac{\partial \tilde{\Psi}}{\partial X} + \frac{\partial \tilde{\Psi}}{\partial x}$$

Man findet:

$$\nabla_1 = \frac{m_1}{M}\nabla_{\underline{R}} + \nabla_{\underline{r}} \quad , \quad \nabla_2 = \frac{m_2}{M}\nabla_{\underline{R}} - \nabla_{\underline{r}}$$

und $$-\frac{\hbar^2}{2m_1}\Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m_2}\Delta_2 = -\frac{\hbar^2}{2M}\Delta_{\underline{R}} - \frac{\hbar^2}{2m}\Delta_{\underline{r}}$$

mit $\frac{1}{m} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$

reduzierte Masse

$$\Rightarrow \boxed{\begin{aligned}&\hat{H}_{1,2} = -\frac{\hbar^2}{2M}\Delta_{\underline{R}} - \frac{\hbar^2}{2m}\Delta_{\underline{r}} + V(r)\\ &\hat{H}_{1,2}\tilde{\Psi}(\underline{R}, \underline{r}) = E\,\tilde{\Psi}(\underline{R}, \underline{r})\end{aligned}}$$

$\boxed{\text{mit } r = |\underline{r}_1 - \underline{r}_2|}$

Wir sehen:

$\hat{H}_{1,2}$ separiert in einen $\overset{\text{Schwerpunkts}}{\vee}$ Anteil, der nur von $\underline{R}$ abhängt, und einen Relativ-Anteil, der nur von $\underline{r}$ abhängt

$\Rightarrow$ Ansatz für die Zweiteilchen-Wellenfunktion

$$\tilde{\Psi}(\underline{R},\underline{r}) = \chi(\underline{R})\,\psi(\underline{r})$$

Einsetzen in die SG:

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2M}\Delta_{\underline{R}}\,\chi(\underline{R})\right)\psi(\underline{r}) - \frac{\hbar^2}{2m}\left(\Delta_{\underline{r}}\,\psi(\underline{r})\right)\chi(\underline{R})$$

$$+ V(r)\,\chi(\underline{R})\,\psi(\underline{r})$$

$$= E_{1,2}\,\chi(\underline{R})\,\psi(\underline{r}) \quad \Big| : \chi(\underline{R})\psi(\underline{r})$$

$$\Leftrightarrow \frac{1}{\chi(\underline{R})}\left(\frac{-\hbar^2}{2M}\Delta_{\underline{R}}\,\chi(\underline{R})\right) = -\frac{1}{\psi(\underline{r})}\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_{\underline{r}}\,\psi(\underline{r})\right) + E_{1,2} - V(r)$$

Linke Seite hängt nur von $\underline{R}$, die rechte Seite nur von $\underline{r}$

Das soll für alle $\underline{R}$, $\underline{r}$ gelten!

$\Rightarrow$ Beide Seite müssen für sich genommen Konstant sein!
und gleich derselben Konstante λ !!

$$\Rightarrow \boxed{\begin{aligned} &(1)\quad -\frac{\hbar^2}{2M}\Delta_{\underline{R}}\,\chi(\underline{R}) = \lambda\,\chi(\underline{R}) \\ &(2)\quad \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_{\underline{r}} + V(\underline{r})\right)\varphi(\underline{r}) = \left(E_{1,2} - \lambda\right)\varphi(\underline{r}) \end{aligned}}$$