$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(r) \qquad \text{Ortsdarstellung} \quad r = |\underline{r}|$$

Laplace

zerfällt in zwei Anteile

1) Ableitung nach r $\Rightarrow$ Kann ausgedrückt werden durch $\hat{p}_r$

2) Ableitung 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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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:

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

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

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

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

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

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 $u(r) = r\,R(r)$

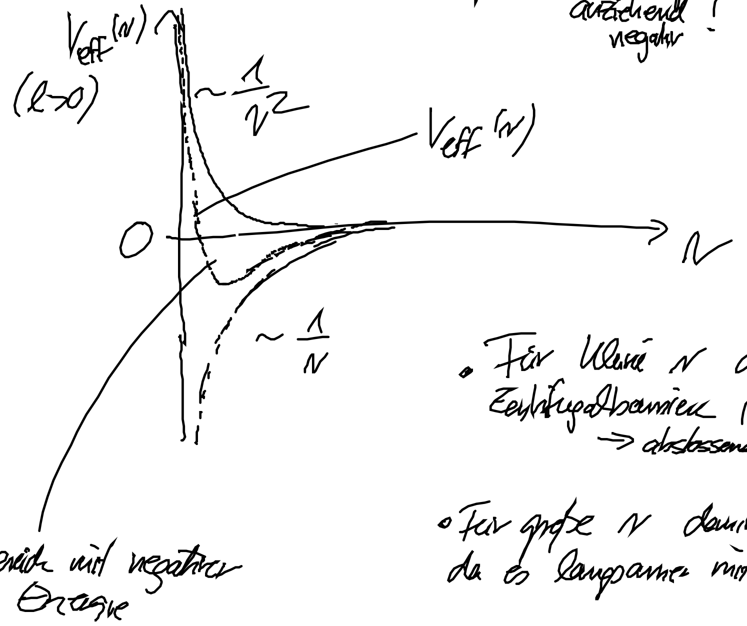
Sie sieht aus wie eine 1-dimensionale Schrödingergleichung mit dem effektiven Potential

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

Analogie zum klassischen Fall (Keplerproblem!)

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

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



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

- Für kleine r dominiert die Zentrifugalbarriere (falls $l > 0$!) → 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 $r \to \infty$) 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. $m = -l, \ldots, l$

$(2l+1)$-fach

($\hat{H}$ 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

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

$$< \infty \;!!$$

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

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

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

Betrachte den Grenzfall $r \to \infty$

$\Rightarrow V_{eff} \to 0 \;!!$

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

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

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

positiver Exponent scheidet aus, da Verletzung der Normierungsbedingung!

$$\Rightarrow u_{nl}(r) \sim e^{-x_{nl} r}$$

für große r $\quad$ mit $x_{nl} = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(-E_{nl})}$

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

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

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

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

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

Scheidet aus, da dann
$u_{nl} \sim r^{-l}$ für $r \to 0$

$$\Leftrightarrow R_{nl}(r) \sim r^{-l-1}$$

$\underline{\text{singulär}}$ bei $r=0$!!

nicht konsistent mit der Interpretation
als Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte!

Ergebnis:

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

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

Später machen wir den Ansatz:

$$\underline{u_{nl}(r) = e^{-\chi r} \, r^{l+1} \, w(r)}$$

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: $\underline{R} := \frac{1}{M}(m_1\underline{r}_1 + m_2\underline{r}_2)$, $M = m_1 + m_2$ $\qquad \underline{R} = \begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix}$

Schwerpunkt-Koordinate

$\underline{r} := \underline{r}_1 - \underline{r}_2$ Relativkoordinate $\qquad \underline{r} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$

und

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

Umschreiben der Ableitungen:

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

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-Ausdruck von $\underline{r}_1$

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

Man findet:

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

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

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

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

Wir sehen:

$\hat{H}_{1,2}$ separiert in einen Schwerpunkts-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:

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

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

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

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

$$+ E_{1,2} - V(r)$$

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 !!

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