V) Mehrkörperprobleme mit Wechselwirkung:

Wasserstoffatom /-molekül, Drehimpulse

zu unterscheiden:

a) Keine WW zwischen Spin $\vec{s}$ und Bahn $(\vec{r}, \vec{L})$: $\vec{\psi} = \vec{\chi}_{\pm}(\vec{s})\, \varphi_n^{\pm}(\vec{r})$

(n muß festgelegt werden)

$\varphi^{\pm}$ genügen beide der Schrödingergleichung

Bsp.: Wasserstoffatom ohne Spin-Bahn Kopplung

b) Spin-Bahn Kopplung: $\vec{\psi}$ kann nicht mehr als Produkt v. Spin u. Bahn Funktion geschrieben werden

Bsp: $\vec{l} \cdot \vec{s}$ - Kopplung in H

1. Zweiteilchenproblem

Hamiltonfunktion: $H = T + V = \dfrac{\vec{p}_1^{\,2}}{2m_1} + \dfrac{\vec{p}_2^{\,2}}{2m_2} + V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)$

1,2: Indizes der beiden Teilchen, Paarwechselwirkung: $V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)$

Analog zum Keplerproblem: Schwerpunkts und Relativkoordinaten ($\vec{R}, \vec{r}$: Ort, $\vec{\Pi}, \vec{p}$: Impuls)

$$\vec{r} \equiv \vec{r}_1 - \vec{r}_2 \quad , \quad \vec{R} \equiv \frac{m_1 \vec{r}_1 + m_2 \vec{r}_2}{m_1 + m_2}$$

$$\vec{p} \equiv \frac{m_2 \vec{p}_1 - m_1 \vec{p}_2}{m_1 + m_2} \quad , \quad \vec{\Pi} \equiv \vec{p}_1 + \vec{p}_2$$

einsetzen in H mit diesen bereits geschickt gewählten Koeffizienten f. $\vec{\Pi}, \vec{p}$

$$\underline{H} = \frac{\vec{p}^{\,2}}{2\mu} + \frac{\vec{\Pi}^{\,2}}{2M} + V(\vec{r})$$

mit $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$, $M = m_1 + m_2$ als reduzierte / Gesamtmasse

In dieser Hamiltonfkt sind Schwerpunkt- und Relativbewegung separierbar.

Quantisierung: $H \to \underline{H} = \frac{\vec{p}^{\,2}}{2\mu} + \frac{\vec{\Pi}^2}{2M} + V(\vec{r})$

Ziel: Lösung der Schrödingergleichung $\underline{H}\,\psi_g(\vec{r}, \vec{R}) = E_g\,\psi_g(\vec{r}, \vec{R})$

g: gesamt , E_g : Gesamtenergie d. Zweiteilchenproblems

Ansatz f. Separation über freies Teilchen f. Schwerpunkt.

$\psi_g(\vec{r}, \vec{R}) = \frac{e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}}{\sqrt{V}}\,\psi(\vec{r})$, einsetzen:

$$\left(\frac{\vec{p}^{\,2}}{2\mu} + \frac{\vec{\Pi}^2}{2M} + V(\vec{r})\right)\left(e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}\,\psi(\vec{r})\right) = E_g\, e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}\cdot\psi(\vec{r})$$

$\vec{p} = \frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}_r$ $\quad \vec{\Pi} = \frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}_R$

$$\left(\frac{\vec{p}^{\,2}}{2\mu}\,\psi(\vec{r})\right)e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} + \frac{\hbar^2 k^2}{2M}\,\psi(\vec{r})\,e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} + V(\vec{r})\,\psi(\vec{r})\,e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} = E_g\,\psi(\vec{r})\,e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}$$

$$\left[\frac{\vec{p}^{\,2}}{2\mu} + V(\vec{r})\right]\psi(\vec{r}) = \left(E_g - \frac{\hbar^2 k^2}{2M}\right)\psi(\vec{r})$$

$$\underline{H}_{rel}\,\psi(\vec r) = E\,\psi(\vec r)\,, \quad \text{mit } E = E_g - \frac{\hbar^2 k^2}{2M}$$

<u>Bemerkungen:</u>

a) man erhält eine Schrödingergleichung f. Relativbewegung

b) Gesamtenergie ist Relativ + Schwerpunktsenergie: $E_g = E + \dfrac{\hbar^2 k^2}{2M}$

c) wenn $V(\vec r) = V(|\vec r|)$, so Verwendung v. Kugelkoordinaten

<u>2. Zweikörperproblem: Radialgleichung</u>

wenn $V(r)$ so sinnvoll: $\psi(\vec r) = Y_{lm}(\vartheta,\varphi)\,R(r)$, $R(r)$ ist gesucht!

$R(r)$: Radialanteil, verwenden von $\underline{T} = \dfrac{\vec{\underline{P}}^2}{2\mu}$ aus voriger VL, $m \to \mu$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{\underline{L}^2}{2\mu r^2} + V(r)\right) Y_{lm}(\vartheta,\varphi)\,R(r) = E\,Y_{lm}(\vartheta,\varphi)\,R(r)$$

$$\underline{L}^2 = \underline{L}^2(\vartheta,\varphi)$$

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

$l = 0, 1, 2, 3 \dots$ quantisiert

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{\hbar^2\,l(l+1)}{2\mu r^2} + V(r)\right) R(r) = E\,R(r)$$

$\hat{=}$ Eigenwertgleichung f. $R(r)$.

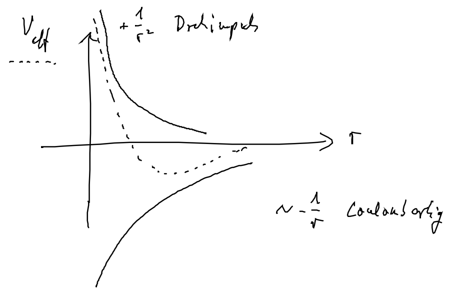
Ansatz $R = \frac{u(r)}{r}$ verwende u. Quotientenregel beachten, $u(r)$ gesucht

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2\mu r^2} + V(r) \right) u(r) = E\, u(r)$$

Analogie zu Keplerproblem:

a) effektives Potential $V_{eff} = V_{Drehimpuls} + V(r) = \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2\mu r^2} + V(r)$

b) Skizze f. Coulombpotential $V(r)$



c) es existieren gebundene und ungebundene Lösungen

3. Das Wasserstoffatom

- Proton (m_p), Elektron (m_{el}), Coulombpotential $V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$
- betrachte nur gebunden Zustand $E < 0$
- es existieren auch ungebundene Zustände, $E \geq 0$ (modifizierte Ebene Wellen)

3.1 Radialbewegung in Coulombfeld, Potenzreihenansatz zu lösen: $\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} - E \right) u(r) = 0$

<u>a/ dimensionslose Schrödingergleichung f. $u(r)$</u>

$\kappa \equiv \frac{1}{\hbar}\sqrt{2\mu(-E)}$, sinnvoll weil $E<0$, $[\kappa] = \frac{1}{\text{Meter}}$

dimensionslose Variable $\rho = \kappa r$

$$\rho_0 \equiv \frac{e^2}{\hbar}\frac{\sqrt{2\mu}}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{\sqrt{-E}}$$

verwende um Dgl. in ρ abzuleiten (ÜA) : $r \to \rho = \kappa r$

$$\Downarrow \quad \left(\frac{\partial}{\partial\rho^2} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} + \frac{\rho_0}{\rho} - 1 \right) u(\rho) = 0$$

<u>b/ Asymptotisches Verhalten von $u(\rho)$</u>

um Ansatz f. $u(\rho)$ zu bekommen, $\rho \to 0$ (i) , $\rho \to \infty$ (ii) ansehen

<u>i/ $\rho \to 0$:</u>

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial\rho^2} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right) u(\rho) = 0$$

$$u(\rho) = A\rho^{l+1} + B\rho^{-l} \quad \text{(2 unabhängige Lsg.)}$$

weil $R = \frac{u}{r}$ muß $u(r=0) \to 0$

daher nur ρ^{l+1} zugelassen, $B = 0$.

ii) $\rho \to \infty$

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial\rho^2} - 1\right) u(\rho) = 0$$

$$u(\rho) = A e^{-\rho} + B e^{+\rho}$$ (2 unabhängige Lösungen)

weil Normierung gewährleistet sein muß $\to B = 0$

c) Ansatz f. $u(\rho)$ mit asymptotischem Verhalten

$$u(\rho) = \rho^{\ell+1} \cdot e^{-\rho}\, w(\rho)$$

einsetzen in volle Dgl. f. $u(\rho)$ aus (a), Buchhaltung!

$\downarrow$ Dgl $w(\rho)$:

$$\rho \frac{\partial^2}{\partial\rho} w(\rho) + 2(\ell+1-\rho)\frac{\partial}{\partial\rho} w(\rho) + \left(-2(\ell+1) + \rho_0\right) w(\rho) = 0$$