

Ü. 4.2. Schrödingergleichung.

Ziel: Lösung der zeitunabh. S. G.

$$H\psi = E\psi(x)$$

mit $\psi(\underline{r}) = \psi(r, \theta, \varphi)$

$$\text{und } \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \partial_r (r^2 \partial_r) + \frac{\hat{L}^2}{2mr^2} + V(r) \quad (6. \text{ Übung})$$

Separationsansatz:

$$\psi(\underline{r}) = R(r) Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

denk wir wissen:

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

→ gemeinsame Eig. funktionen

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

$$\hat{L}_z Y_{lm} = \hbar m Y_{lm}$$

einsetzen in (*):

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \partial_r (r^2 \partial_r R(r)) Y_{lm} + (\hat{L}^2 Y_{lm}) \frac{R(r)}{2mr^2} = (E - V) R(r) Y_{lm}$$

↓ : Y_{lm}

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \partial_r (r^2 \partial_r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + V(r) \right] R(r) = ER(r)$$

Vereinfacht mit $u(r) = rR(r)$:

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

$$\frac{d^2 u(r)}{dr^2} = 2 \frac{dR}{dr} + r \frac{d^2 R}{dr^2} = \frac{1}{r} \partial_r (r^2 \partial_r R)$$

multipliziert mit r

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

„Radiale Schrödingergleichung“

1-dim S.G. mit eff. Potential

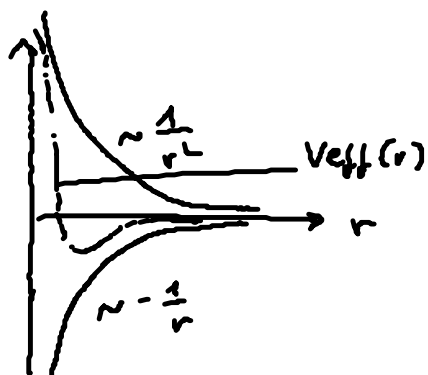
$$V_{\text{eff}}(r) = V(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}$$

analy. der Kl. Mechanik



Zentrifugalbarriere

z.B. $V(r) \sim -\frac{1}{r}$ (Coulomb-Pot.)



VI. 4.3. Lösungsstruktur

betrachte Potentiale mit:

(i). $\lim_{r \rightarrow \infty} rV(r) = 0, = \text{konst}$ (V verschwindet mind. mit $1/r$)

(ii). $\lim_{r \rightarrow 0} r^2 V(r) = 0$ (V divergiert schwächer als $1/r^2$)

Sei $V(r) < 0$ für $0 < r < \infty$ (erfüllt für $V = -\frac{\alpha}{r}$)

$\Rightarrow E > 0$: kontinuierliches Spektrum, ungebundene Zustände

$E < 0$: diskretes Spektrum, gebundene Zustände

$$E_{n\ell m}: n = 0, 1, 2, \dots$$

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

\hookrightarrow entartet bzgl. $m = -l, \dots, +l$

da \hat{H} nicht von L_z abhängt

\Rightarrow Wellenfunktionen: $\psi(\underline{r}) = \frac{u_{n\ell}(r)}{r} Y_{\ell m}(\theta, \varphi) \equiv \psi_{n\ell m}(\underline{r})$

Verhalten für $r \rightarrow \infty$:

$$\int |\psi(\underline{r})|^2 d^3r = \underbrace{\int d\varphi \int d\theta \sin\theta |Y_{\ell m}(\theta, \varphi)|^2}_{=1} \int_0^\infty dr r^2 \frac{|u_{n\ell}(r)|^2}{r^2}$$

$$= \int_0^\infty dr |u_{n\ell}(r)|^2 < \infty$$

→ |u(r)| muss für $r \rightarrow \infty$ schneller als $\frac{1}{r^2}$ verschwinden

eff. Potential: $V_{\text{eff}}(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} 0$:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u(r)}{dr^2} = E u(r)$$

Annahme: $E < 0$

→ Lösung: $u(r) \sim e^{\pm kr}$, $k = \frac{2m}{\hbar^2} (-E) > 0$

pos. Vorzeichen scheidet aus, da nicht normierbar.

→ $u(r) \sim e^{-kr}$.

Verhalten für $r \rightarrow 0$:

$V(r)$ divergiert schwächer als $\frac{1}{r^2}$ und auch als Zentrifugalterm

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

= 0 denn: $\lim_{r \rightarrow 0} u(r) = 0$
sowt nicht normierbar

Ansatz: $u(r) \sim r^s$

→ $s(s-1) = l(l+1)$ (r endlich)

→ $s = l+1, \quad \underline{s = -l}$

$u \sim r^{-l}, \quad R u \sim r^{-l-1}$

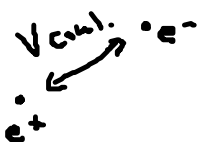
$l \in \mathbb{N}_0 \Rightarrow R u$ singulär bei $r=0$

→ Lösung: $u(r) \sim r^{l+1}$

$u(0) = 0$

→ Lösungsansatz: $u(r) = r^{l+1} e^{-kr} \underbrace{w(r)}_?$

VI.6. Das Wasserstoffatom



Elektron $e^- = -e_0$

Proton $e^+ = +e_0$

($e_0 > 0$)

$$V(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) = \frac{e^+ e^-}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \rightarrow \text{Zentralpotential}$$

beachte: 2-Teilchen-Problem

$$\hat{H}_{1,2} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_1} \Delta_1}_{\text{kin. En. Teilchen 1}} - \underbrace{\frac{\hbar^2}{2m_2} \Delta_2}_{\text{Teilchen 2}} + V(|\underline{r}_1 - \underline{r}_2|)$$

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

Reduktion auf 1-Teilchen-Problem

Schwerpunkt $\underline{R} := \frac{m_1 \underline{r}_1 + m_2 \underline{r}_2}{M}$, $M := m_1 + m_2$

Relativ Koord: $\underline{r} := \underline{r}_1 - \underline{r}_2$

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

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

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

$$\frac{\partial}{\partial x_1} = \frac{\partial X}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial X} + \frac{\partial x}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial x} = \frac{m_1}{M} \frac{\partial}{\partial X} + \frac{\partial}{\partial x} \dots$$

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

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

← reduzierte Masse $\frac{1}{m} := \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$

$$\Rightarrow \hat{H}_{1,2} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2M} \Delta_{\underline{R}}}_{f(\underline{R})} - \underbrace{\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{\underline{r}}}_{f(\underline{r})} + V(r)$$

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

Ansatz für Wellenfunktion

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

Einsetzung:

$$-\frac{\hbar^2}{2M} (\Delta_{\underline{R}} \chi(\underline{R})) \psi(\underline{r}) - \frac{\hbar^2}{2m} (\Delta_{\underline{r}} \psi(\underline{r})) \chi(\underline{R}) + V(r) \chi(\underline{R}) \psi(\underline{r}) = E \chi(\underline{R}) \psi(\underline{r})$$

$$\Downarrow : \chi(\underline{R}) \psi(\underline{r})$$

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{\Delta_{\underline{R}} \chi(\underline{R})}{\chi(\underline{R})} = +\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\Delta_{\underline{r}} \psi(\underline{r})}{\psi(\underline{r})} + (E - V(r)) = \lambda$$

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

freies Teilchen: $\lambda = \frac{\hbar^2 k^2}{2M}$, $\hbar \underline{k} = \underline{p} = M \underline{\dot{R}}$
 $\chi(\underline{R}) = e^{i \underline{k} \cdot \underline{R}}$

Relativkoordinat: $E := E_{1,2} - \lambda$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{\underline{r}} + V(r) \right] \psi(\underline{r}) = E \psi(\underline{r})$$

$$V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r}, \quad \bar{E} = E_{1,2} - \frac{\hbar^2 k^2}{2M}$$

→ Erdrechenung aus Kap. VI.4.

$$\psi(\underline{r}) = \frac{u_{kl}(r)}{r} Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

$$\hookrightarrow -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u_{kl}(r)}{dr^2} + \left(\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} - \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} \right) u_{kl}(r) = E u_{kl}(r)$$

Sei $E < 0$:

Definitionen: $\rho = 2\kappa r$, $\kappa = \frac{2m|E|}{\hbar^2}$

$$\gamma := \frac{2m}{\hbar^2} \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2\kappa} \sim \frac{1}{\sqrt{|E|}}$$

$$u_{kl}(r) = u_{kl}(\rho), \quad \frac{d^2 u_{kl}(r)}{dr^2} = (2\kappa)^2 u_{kl}(\rho)$$

$$\Downarrow : (2\kappa)^2 u_{kl}(\rho) - \left(\frac{l(l+1)}{\rho^2} - \frac{\gamma}{\rho} + \frac{1}{\rho^2} \right) u_{kl}(\rho) = 0 \quad (*)$$

Lösungsansatz: $u_{kl}(\rho) = e^{-\gamma/2 \rho} \rho^{l+1} w(\rho)$

einsetzen in (*):

$$w''(\rho) + \left(\frac{2(l+1)}{\rho} - 1 \right) w'(\rho) + \frac{\gamma - l - 1}{\rho} w(\rho) = 0$$

Potenzreihenansatz: $w(\rho) = \sum_{\mu=0}^{\infty} a_{\mu} \rho^{\mu}$

$$\hookrightarrow a_{\mu+1} = a_{\mu} \frac{\mu + l + 1 - \gamma}{(\mu+1)(\mu+2l+2)} \quad | \mu = 0, 1, 2, \dots$$

Problem: nicht normierbar

$$\frac{a_{\mu+1}}{a_{\mu}} \xrightarrow{\mu \rightarrow \infty} \frac{1}{\mu}, \quad a_{\mu+1} = \frac{1}{\mu} a_{\mu} = \frac{1}{\mu} \cdot \frac{1}{\mu-1} a_{\mu-1} \\ = \dots = \frac{1}{\mu!} a_0$$
$$\sum_{\mu} a_{\mu} g^{\mu} \underset{\mu \text{ groß}}{\sim} \underset{g \rightarrow \infty}{e^g}$$

$$\rightarrow \text{Une}(g) = e^{-g/2} g^{l+1} e^g \\ = e^{g/2} g^{l+1} \\ \underline{\underline{=}} \\ \hookrightarrow \text{nicht normierbar}$$

Lsg: unendliche Reihe muss abbrechen bei $\mu = \mu_0$:

$$\boxed{\mu_0 + l + 1 - g = 0}$$

$$\mu_0 \in \mathbb{N}_0 \\ l \in \mathbb{N}_0$$

$$\Rightarrow \left. \begin{array}{l} g \in \mathbb{N} \\ g \sim \frac{1}{\sqrt{E}} \end{array} \right\} \rightarrow E \sim \frac{1}{g^2} \sim \frac{1}{u^2}, u \in \mathbb{N}$$