VI.4.2. Schrödingergleichung.

Ziel: Lösung der zeitunabh. S. G.

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

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

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

Separationsansatz:

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

denn wir wissen:

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

$\rightarrow$ 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 (*):

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

$\Downarrow$: Y_{lm}

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

vereinfacht mit $u(r) = r\,R(r)$:

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

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

multiplizieren mit r

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

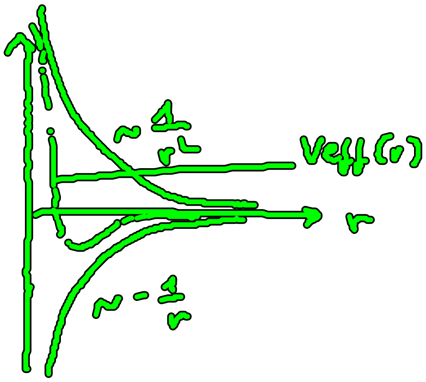
„Radiale Schrödingergleichung"

1-dim S.G. mit eff. Potential

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

analog der kl. Mechanik $\uparrow$ Zentrifugalbarriere

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



VI.4.3. Lösungsstruktur

betrachte Potentiale mit:

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

(ii). $\lim_{r\to 0} r^2 V(r) = 0$ (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

$E_{nl(m)}$: $n = 0, 1, 2, \dots$

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

$\hookrightarrow$ entartet bzgl. $m = -l, \dots, +l$ da $\hat{H}$ nicht von L_z abhängt

$\Rightarrow$ Wellenfunktionen: $\psi(\underline{r}) = \frac{u_{nl}(r)}{r} Y_{lm}(\theta, \varphi) = \psi_{nlm}(\underline{r})$

Verhalten für $r \to \infty$:

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

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

$\longrightarrow |u_{nl}(r)|$ muss für $r \to \infty$ schneller als $\frac{1}{\sqrt{r}}$ verschwinden

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

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2u(r)}{dr^2} = E_{nl}\, u_{nl}(r)$$

Annahme: $E<0$

$\rightarrow$ Lösung: $u_{nl}(r) \sim e^{\pm kr}$, $k^2 = \frac{2m}{\hbar^2}(-E_{nl}) > 0$

pos. Vorzeichen scheidet aus, da nicht normierbar.

$\longrightarrow u_{nl}(r) \sim e^{-kr}$.

Verhalten für $r \to 0$:

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

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2}\right)u_{nl}(r) = E_{nl}\, u_{nl}(r)$$

$= 0$ denn: $\lim_{r\to 0} u_{nl}(r) = 0$

sonst nicht normierbar

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

$\longrightarrow s(s-1) = l(l+1)$ (r endlich)

$\longrightarrow s = l+1$, $\underbrace{s=-l}_{u_{nl}\sim r^{-l},\ R_{nl}\sim r^{-l-1}}$

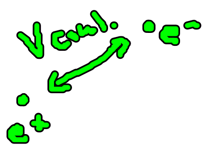
$l \in \mathbb{N}_0 \Rightarrow R_{nl}$ singulär bei: $r=0$ ↯

$\longrightarrow$ Lösung: $u_{nl}(r) \sim r^{l+1}$

$u_{nl}(0) = 0$

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

VI.5. Das Wasserstoffatom



Elektron $e^- = -e_0$ ($e_0 > 0$)

Proton $e^+ = +e_0$

$$V(|\underline{r}_1 - \underline{r}_2|) = \frac{e^+e^-}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{|\underline{r}_1-\underline{r}_2|} \longrightarrow \text{Zentralpotential}$$

beachte: 2-Teilchen-Problem

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

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

Reduktion auf 1-Teilchen-Problem

Schwerpunkt $\underline{R} := \dfrac{m_1\underline{r}_1 + m_2\underline{r}_2}{M}$, $M := m_1+m_2$ $\qquad \underline{R} = \begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix}$

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

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

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

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

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

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

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

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

Ansatz für Wellenfunktion

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

Einsetzung:

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

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

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

① $-\frac{\hbar^2}{2M}\Delta_{\underline{R}}\,\chi(\underline{R}) = \lambda\,\chi(\underline{R})$ ② $\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_{\underline{r}} + V(r)\right]\psi(\underline{r}) = (E_{12}-\lambda)\,\psi(\underline{r})$

freies Teilchen: $\lambda = \frac{\hbar^2 K^2}{2M}$, $\hbar\underline{K} = \underline{P} = M\dot{\underline{R}}$

$\chi(\underline{R}) = e^{i\underline{K}\cdot\underline{R}}$

Relativkoord.: $E := E_{12} - \lambda$

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

$$V(r) = \frac{-e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{r}, \quad E = E_{12} - \frac{\hbar^2K^2}{2M}$$

$\rightarrow$ Erkenntnisse aus Kap. VI.4.

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

$$\hookrightarrow \quad -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2u_{nl}(r)}{dr^2} + \left(\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} - \frac{e_0^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{r}\right)u_{nl}(r) = E\,u_{nl}(r)$$

Sei: $E<0$:

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

$$\gamma := \frac{2m}{\hbar^2}\frac{e_0^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{2\kappa} \sim \frac{1}{\sqrt{E}}$$

$$u_{nl}(r) = u_{nl}(\rho), \quad \frac{d^2u(r)}{dr^2} = (2\kappa)^2\,u''_{nl}(\rho)$$

$\Downarrow$ $:(2\kappa)^2$

$$u''_{nl}(\rho) - \left(\frac{l(l+1)}{\rho^2} - \frac{\gamma}{\rho} + \frac{1}{4}\right)u_{nl}(\rho) = 0 \qquad (**)$$

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

einsetzen in (**):

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

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

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

Problem: nicht normierbar

$$\frac{a_{\mu+1}}{a_\mu} \xleftrightarrow{\mu\to\infty} \frac{1}{\mu} \quad , \quad a_{\mu+1} = \frac{1}{\mu} a_\mu = \frac{1}{\mu}\cdot\frac{1}{\mu-1} a_{\mu-1}$$

$$= \dots = \frac{1}{\mu!} a_0$$

$$\sum_\mu a_\mu \rho^\mu \underset{\rho\to\infty}{\overset{\mu \text{ groß}}{\sim}} e^\rho$$

$$\to u_{nl}(\rho) = e^{-\rho/2} \rho^{l+1} e^\rho$$

$$= \underline{\underline{e^{\rho/2}}} \rho^{l+1}$$

↯ nicht normierbar

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

$$\boxed{\mu_0 + l + 1 - \gamma \overset{!}{=} 0}$$

$$\left.\begin{array}{l} \mu_0 \in \mathbb{N}_0 \\ l \in \mathbb{N}_0 \end{array} \Longrightarrow \begin{array}{l} \gamma \in \mathbb{N} \\ \gamma \sim \frac{1}{\sqrt{E}} \end{array}\right\} \Longrightarrow E \sim \frac{1}{\gamma^2} \sim \frac{1}{n^2} \quad , n \in \mathbb{N}$$