Übergang zur Quantenmechanik beim 2-Körperproblem:

$$H \rightarrow \underline{H}\left(\vec{p} = \frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}_r \,,\ \vec{\Pi} = \frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}_R \right)$$

$$\underline{H}\,\psi_{ges}(\vec{r},\vec{R}) = E_{ges}\,\psi_{ges}(\vec{r},\vec{R})$$

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

Schwerpunktsbewegung Relativbewegung

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

einsetzen in zeitunabhängige Schrödingergleichung:

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

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

$$= E_{ges} \, \psi(\vec{r}) \, e^{i\vec{K}\cdot\vec{R}}$$

K – Wellenzahl

$$\left(\frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r}) \right) \psi(\vec{r}) = \underbrace{\left(E_{ges} - \frac{\hbar^2 k^2}{2M} \right)}_{} \psi(\vec{r})$$

Gleichg. f. Relativbewegg.

E als Energie des Eigenwertproblems für die Relativbewegg.

$$E_{ges} = \frac{\hbar^2 k^2}{2M} + E$$

Energie der Schwerpunkts-bewegg.

3.2. Separationsansatz f. Relativbewegung

Idee: $V(\vec{r}) \xrightarrow{\text{wegen:}} V(|\vec{r}|) = V(r)$

sind Kugelkoordinaten günstig r, ϑ, φ

$$\frac{\vec{p}^2}{2\mu} = -\frac{\hbar^2 \Delta_r}{2\mu} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{r} \right) + \frac{L^2}{2\mu r^2}$$

Kugelkoordinaten

Methode der theoret. Physik

(Bilder)

dazu Drehimpuls benötigt:

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} \xrightarrow[QM]{} \underline{\vec{L}} = \underline{\vec{r}} \times \underline{\vec{p}} = \vec{r} \times \frac{\hbar}{i} \vec{\partial}_r$$

$$\underline{L}^2 = -\hbar^2 \left(\frac{1}{\sin\vartheta} \frac{\partial}{\partial\vartheta} \left(\sin\vartheta \frac{\partial}{\partial\vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2\vartheta} \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \right)$$

Drehimpulsquadrat in Kugelkoordinaten

$$\begin{array}{cc} \underline{\vec{L}} = \frac{\hbar}{i} \begin{pmatrix} -\sin\varphi\, \partial_\vartheta - \cos\varphi \cot\vartheta\, \partial_\varphi \\ \cos\varphi\, \partial_\vartheta - \sin\varphi \cot\vartheta\, \partial_\varphi \\ \partial_\varphi \end{pmatrix} & \begin{array}{c} L_x \\ L_y \\ L_z \end{array} \end{array}$$

zur Erinnerung: in Übungen gezeigt

ij

$$[\underline{L}_i, \underline{L}_j] = i\hbar\, \varepsilon_{ijk} \underline{L}_k$$

$$[\underline{L}^2, L_i] = 0 \rightarrow \text{gemeinsame Messbarkeit}$$

wählen: L_z und $\underline{L}^2$ haben beide gemeinsamen Satz von Eigenfkt.

$$\frac{\partial}{\partial\varphi} Y_{lm}(\vartheta,\varphi) = i m\, Y_{lm}(\vartheta,\varphi)$$

$$\underbrace{\left[\frac{1}{\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} + \frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\,\frac{\partial}{\partial\vartheta}\right)\right] Y_{lm}(\vartheta,\varphi) = -l(l+1)\,Y(\vartheta,\varphi)}_{\text{Siehe Mathe}}$$

<u>bzw QM</u>:

$$\boxed{\begin{aligned} L_z Y_{lm} &= \hbar m\, Y_{lm} \\ \underline{L}^2 Y_{lm} &= \hbar^2 l(l+1)\, Y_{lm} \end{aligned}}$$

Eigenfunktionen sind Kugelfunktionen Y

l, m nummerieren die Kugelfunktion Y_{lm}

$l: 0, 1, 2, 3 \ldots\,;\quad m = m(l) = m_l = -l, -l+1, \ldots, 0, l-1, +l$

Y_{lm} kann über assoziierte (zugeordnete) Legendrepolynome definiert werden

<u>Ansatz</u>: $\psi(\vec r) = Y_{lm}(\vartheta,\varphi)\, R(r)$

Dgl. f. $R(r)$

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

Y_{lm} kann dann gekürzt werden

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

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

1d. Dgl! nur noch r als Variable

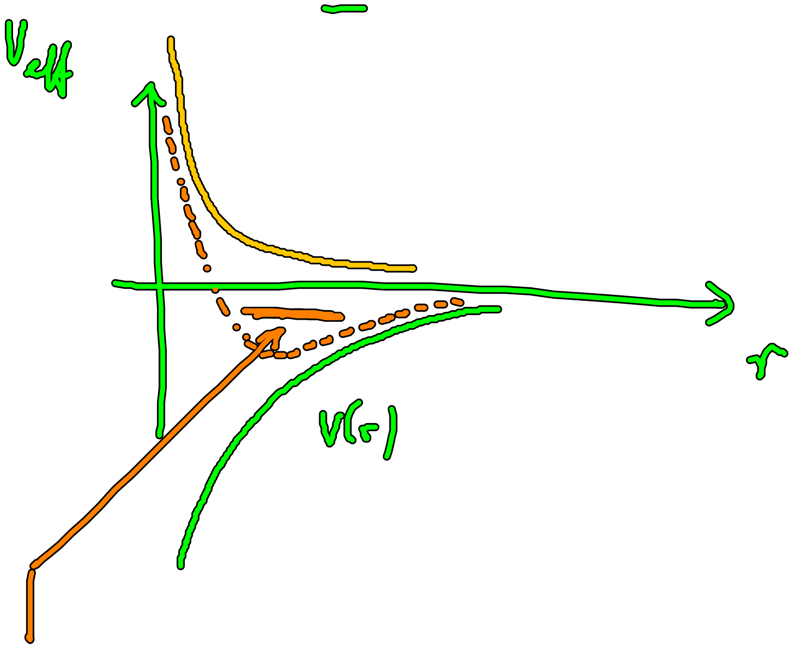
$R(r)$ ist gesucht

<u>Ansatz:</u> $R(r)=\frac{u(r)}{r}$ um Analogie zu Mechanik herzustellen

in $*$ einsetzen: $\quad * R = \frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}u(r)$

$\downarrow$ Dgl. f. $u(r)$

$$\underbrace{\left(\underbrace{-\frac{\hbar}{2\mu}\frac{\partial^2}{\partial r^2}}_{\text{kinetische En.}} + \underbrace{\frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2\mu r^2} + V(r)}_{\text{effektives Potential (1d)}}\right)}_{\underline{H}} u(r) = E\, u(r)$$



$V(r) \sim -\frac{1}{r}$

$V_{Drehimpuls} \sim \frac{1}{r^2}$

$V_{eff} \sim \frac{1}{r^2} - \frac{1}{r}$

gebundener Zustand ?

$E < 0$ gebundene Zustände

$E > 0$ ungebundene Zustände

3.3. Das Wasserstoffatom

$$V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

Proton: e

Elektron: $-e$

3.3.1. Radialbewegung (r) und Abbruchbedingungen

r normiere in der Dgl. für $u(r)$, suche $E<0$ (gebunden)

$r \to \rho = \kappa r$ = dimensionslos

$$[\kappa] = \frac{1}{m}, \quad \kappa = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2\mu\underbrace{(-E)}_{>0}}$$

in Dgl $u(r)$ überall $r \to \rho$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\partial^2}{\partial r^2} \quad \text{z.B} \quad \longrightarrow \quad -\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\partial^2}{\partial(\kappa r)^2}\kappa^2$$

$$\downarrow$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{\hbar^2}2\mu(-E)\frac{\partial^2}{\partial\rho^2} = E\frac{\partial^2}{\partial\rho^2}$$

für alle Terme:

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

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

asymptotisch Verhalten:

$u(\rho)$ für klein ρ $(\rho \to 0)$ und groß ρ $(\rho \to \infty)$

untersuchen!

$\rho \to 0$ $\qquad \frac{1}{\rho^2} \gg \frac{1}{\rho} \qquad {}^{\prime\prime} \, {}' \, {}^{\prime\prime} \equiv \partial_\rho$

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

Dgl. 2. Ordng, Lösung ist bekannt:

$$u = A \rho^{l+1} + B \rho^{-l}$$ (2 Lösungen, A, B – Konstante)

$\rho \to 0$: divergente Wellenfunktion ρ^{-l} nicht interpretierbar nach Born

$\to B = 0$

$$u \xrightarrow[\rho \to 0]{} \rho^{l+1}$$

$\rho \to \infty$ $\qquad \frac{1}{\rho} \gg \frac{1}{\rho^2}$

$$u'' - u = 0$$

$$u = A e^{+\rho} + B e^{-\rho}$$

$e^{+\rho}$ ist nicht normierbar $\rightarrow A = 0$

$$u \xrightarrow[\rho \to \infty]{} e^{-\rho}$$

Ansatz f. Dgl. von $u(\rho)$ als:

$$u(\rho) = \underbrace{\rho^{l+1} e^{-\rho}}_{\text{Stellt das asymptotische Verhalten sicher}} \underbrace{w(\rho)}_{\text{gesucht}}$$

Einsetzen in Dgl. $u(\rho)$ und Dgl. $w(\rho)$ herleiten

mit Produktregel, Buchhaltg. und Durchstehvermögen

1/2 Seite:

$$\rho w'' + 2(l+1-\rho) w' + (-2(l+1) + \rho_0) w = 0$$

Dgl. f. $w(\rho)$. kann durch eine Potenzreihe gelöst werden

$$w(\rho) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k \rho^k$$ a_k ist gesucht

Einsetzen in w'' :

$$\sum_{k=0}^{\infty} a_k \Big(k(k-1)\rho^{k-1} + 2(l+1)k\,\underline{\rho^{k-1}} - 2k\rho^k + (\rho_0 - 2(l+1))\,\underline{\rho^k} \Big) = 0$$

Rekursionsformel f. a_k ?

$$\sum_{k=0}^{\infty} \underbrace{(\quad)}_{0} \rho^k$$

in den ersten Term Indexverschiebung $k \to k+1$

$$a_{k+1}\left\{(k+1)k + 2(l+1)(k+1)\right\} + a_k\left\{-2k + \rho_0 - 2(l+1)\right\} = 0$$

$$a_{k+1} = a_k \frac{2(k+l+1) - \rho_0}{(k+1)(k+2l+2)}$$

alle a_k können bei einem vorgegeben a_k bestimmt werden bei Aufsummation muß sichergestellt werden daß Reihe konvergiert

Kriterium f. Konvergenz:

$$\frac{a_{k+1}}{a_k} \xrightarrow[k \to \text{groß}]{} \frac{2k}{k^2} \to \frac{2}{k}$$

vergleich diese Konvergenzeigenschaft mit:

$$e^{2\rho} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} (2\rho)^k$$

$$\frac{b_{k+1}}{b_k} = \frac{2^{k+1} / (k+1)!}{2^k / k!} = \frac{2}{k+1} \to \frac{2}{k}$$

weil $u \sim e^{-\rho} \rho^{l+1} w \sim \underline{\underline{e^{\rho}}}$

u ist dann nicht normierbar!

es sieht so aus als finden wir <u>keine</u> normierbare Lösg.

<u>Rettung</u> künstlich Abbrechen der Reihe nach dem N-ten Glied $\sum_0^\infty \to \sum_0^N$ und $a_{N+1} = 0$

alle höheren a_k mit $k > N$ sind Null.

die entstehenden Polynome sind weiter Lösg. f. w

aus der Rekursion folgt für $k = N$

$$\underset{\substack{\| \\ 0}}{a_{N+1}} = a_N \, \frac{2(N+l+1) - \rho_0}{(N+1)(N+2l+2)}$$

$$\Rightarrow \underbrace{2(N+l+1) - \rho_0 = 0}_{\text{wenn man das fordert, so ist auch } a_{N+1} = 0}$$

was bedeutet diese Fordg. physikalisch?

$$\underbrace{\rho_0 = \left(\frac{2\mu}{|E|}\right)^{1/2} \frac{e^2}{\hbar \, 4\pi\varepsilon_0} = 2(N+l+1)}_{\text{muß gelten damit Wellenfunktion normierbar.}}$$

$$|E| = \frac{2\mu e^4}{\underbrace{\hbar^2 \, 4 (4\pi\varepsilon_0)^2}_{\text{Naturkonstanten}} \, \underbrace{(N+l+1)^2}_{n^2}}$$

Bedingg. f. Energie, $N = 0, 1, 2, 3 \ldots$

N wird unabhängige QZ

$\ell = 0, 1, 2 \ldots$

$$E_n = -E_{Ryd} \cdot \frac{1}{n^2}$$

neue QZ

gebunden

$n : 1, 2, 3 \ldots$

$13{,}6\ \text{eV} = E_{Ryd}$

Energieeigenwerte d. H-Atoms

n wird Haupt-QZ genannt