

$$\begin{aligned}
& \left(1 - \frac{i}{\hbar} \varepsilon \hat{L}_x - \frac{1}{2\hbar^2} \varepsilon^2 \hat{L}_x^2\right) \left(1 - \frac{i}{\hbar} \varepsilon \hat{L}_y - \frac{1}{2\hbar^2} \varepsilon^2 \hat{L}_y^2\right) \\
& - \left(1 - \frac{i}{\hbar} \varepsilon \hat{L}_y - \frac{1}{2\hbar^2} \varepsilon^2 \hat{L}_y^2\right) \left(1 - \frac{i}{\hbar} \varepsilon \hat{L}_x - \frac{1}{2\hbar^2} \varepsilon^2 \hat{L}_x^2\right) \\
& = -\frac{\varepsilon^2}{\hbar^2} [\hat{L}_x, \hat{L}_y] + \mathcal{O}(\varepsilon^3) \\
& \stackrel{!}{=} \cancel{1} - \frac{i \hat{L}_z}{\hbar} \varepsilon^2 - \cancel{1} + \mathcal{O}(\varepsilon^3)
\end{aligned}$$

$$(336) \Rightarrow \boxed{[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar \hat{L}_z} \quad \square$$

D.h. wir erhalten exakt die Vertauschungsregeln des Drehimpulses! ← 01.06.

VI. Einteilchenquantenmechanik in 3 Dimensionen

6.1 Das freie Teilchen in 3D

Hamiltonoperator

$$(337) \quad \hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \quad \text{in Ortsdarstellung}$$

(A) Separation in kartesischen Koordinaten

Die stationäre SQL lautet (in Ortsdarstellung)

$$(338) \quad H\phi_E(\vec{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \phi_E(\vec{r}) \\ = E\phi_E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \phi_E$$

In Impulsdarstellung hätten wir eine algebraische Gleichung aber wir wollen hier bewusst die SQL lösen mithilfe eines Separationsansatzes

ϕ_E sei Linearkombination von

$$(339) \quad \phi_E(\vec{r}) = X(x) Y(y) Z(z)$$

Einschreiben in Gl. (338) liefert

$$-\frac{\hbar^2}{2m} (X'' Y Z + X Y'' Z + X Y Z'') = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} X Y Z$$

$$(340) \quad \frac{1}{XYZ} \left(\underbrace{\frac{X''(x)}{X(x)}}_{\text{nur Fkt. von } x} + \underbrace{\frac{Y''(y)}{Y(y)}}_{\text{nur Fkt. von } y} + \underbrace{\frac{Z''(z)}{Z(z)}}_{\text{nur Fkt. von } z} + k^2 = 0 \right)$$

$\Rightarrow$ Einzelne Terme müssen konstant sein!

D.h.

$$(341) \quad \frac{X''(x)}{X(x)} = -k_x^2 \quad \frac{Y''(y)}{Y(y)} = -k_y^2 \quad \frac{Z''(z)}{Z(z)} = -k_z^2$$

weil

$$(342) \quad k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 = k^2$$

Lösung von Gl. (341):

$$X(x) = a e^{ik_x x} \quad Y(y) = b e^{ik_y y} \quad Z(z) = c e^{ik_z z}$$

d.h.

$$(343) \quad \varphi_E(\vec{r}) = C e^{i(k_x x + k_y y + k_z z)} = C e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$$

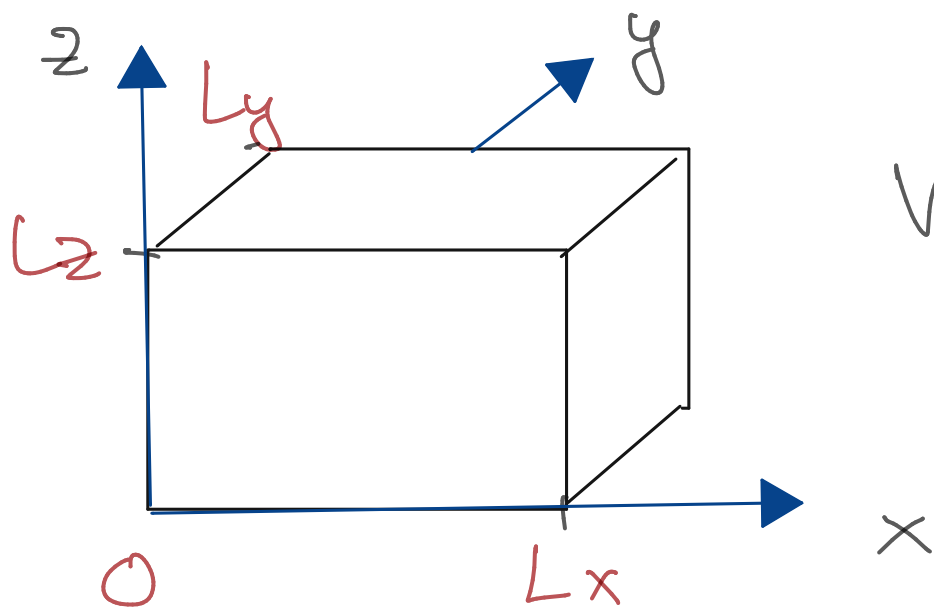
$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad k^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 \quad \forall \vec{k} \in \mathbb{R}^3$$

Für die zeitabhängige Wellenfunktion ergeben sich ebene Wellen. Da alle Superpositionen aus Lösungen (343) mit demselben Energiewert erlaubt sind gilt

$$(344) \quad \psi_E(\vec{r}, t) = \sum_{\substack{\vec{k} \\ |\vec{k}|=k}} C_{\vec{k}} e^{i\left(\vec{k} \cdot \vec{r} - \frac{\hbar^2 k^2}{2m} t\right)}$$

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

Kartesische Koordinaten sind vorteilhaft für Randwertprobleme mit entsprechender Symmetrie, z.B. Boxpotential



$$V(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & 0 \leq x \leq L_x \\ & 0 \leq y \leq L_y \\ & 0 \leq z \leq L_z \\ \infty & \text{sonst} \end{cases}$$

Randbedingungen

$$(345) \quad \phi_E(\vec{r}) = 0 \quad \text{für } \vec{r} = \begin{matrix} (0, y, z) & (L_x, y, z) \\ (x, 0, z) & (x, L_y, z) \\ (x, y, 0) & (x, y, L_z) \end{matrix}$$

oder $X(0) = X(L_x) = 0 \Rightarrow$ (1 dim. Problem)

$$(346) \quad X(x) = \sin\left(\frac{2\pi n}{L_x} x\right) \quad k_x = n \frac{2\pi}{L_x}$$

$$\text{analog } Y(0) = Y(L_y) = 0 \Rightarrow n \in \mathbb{Z}$$

$$(347) \quad Y(y) = \sin\left(\frac{2\pi m}{L_y} y\right) \quad k_y = m \frac{2\pi}{L_y}$$

$$m \in \mathbb{Z}$$

$$\text{und } Z(0) = Z(L_z) = 0$$

$$(348) \quad Z(z) = \sin\left(\frac{2\pi p}{L_z} z\right) \quad k_z = p \frac{2\pi}{L_z}$$

$$p \in \mathbb{Z}$$

aber $(n, m, p) \neq (0, 0, 0)$

D.h.

$$(349) \quad E_{n,m,p} = \frac{\hbar^2}{2m} \left[n^2 \left(\frac{2\pi}{L_x} \right)^2 + m^2 \left(\frac{2\pi}{L_y} \right)^2 + p^2 \left(\frac{2\pi}{L_z} \right)^2 \right]$$

$$(350) \quad \phi_{nmp}(\vec{r}) = C \sin\left(\frac{2\pi n x}{L_x}\right) \sin\left(\frac{2\pi m y}{L_y}\right) \sin\left(\frac{2\pi p}{L_z}\right)$$

und $(n, m, p) \in \mathbb{Z}^3 / (0, 0, 0)$

(B) Separation in sphärischen Polarkoordinaten

Hierzu erinnern wir uns zunächst an die klassische Mechanik:

$$(357) \quad \begin{aligned} \vec{L}^2 = L^2 &= \vec{L} \cdot \vec{L} = (\vec{r} \times \vec{p}) \cdot (\vec{r} \times \vec{p}) \\ &= r^2 p^2 - (\vec{r} \cdot \vec{p})^2 \end{aligned}$$

Damit war

$$(352) \quad H = \frac{p^2}{2m} = \frac{\vec{L}^2}{2mr^2} + \frac{(\vec{r} \cdot \vec{p})^2}{2mr^2}$$

(140)

(353) Hierbei war

$$p_r \equiv \frac{\vec{r} \cdot \vec{p}}{r}$$

der Radialimpuls

Für die Übersetzung in die Quantenmechanik müssen wir überlegen was ist

$$[\hat{L}^2, f(\hat{r})] = ?$$

wobei $\hat{r}$ der Operator des Radialabstandes ist

Für jede Funktion $f(r)$ (Abstandsfunktion) die nur vom Abstand r vom Ursprung abhängt gilt bei Drehung um eine beliebige Achse $\vec{n}$ durch den Ursprung

$$f(r) = \hat{D}_{\vec{n}}(\delta\varphi) f(r)$$

$$\hat{D}_{\vec{n}}(\delta\varphi) \cdot f(r) = \left(1 - i \delta\varphi \frac{\vec{n} \cdot \vec{\hat{L}}}{\hbar}\right) f(r) \stackrel{!}{=} f(r)$$

$$\Rightarrow \vec{n} \cdot \vec{\hat{L}} f(r) = 0 \quad \forall \vec{n}$$

Damit

(354)

$$\hat{L}_x f(r) = \hat{L}_y f(r) = \hat{L}_z f(r) = 0$$
$$\hat{L}^2 f(r) = 0$$

Somit gilt

$$[\hat{L}_j, f(\hat{r})] |\psi\rangle = \hat{L}_j (f(\hat{r}) |\psi\rangle) - f(\hat{r}) \hat{L}_j |\psi\rangle = 0$$

$$(355) \quad [\hat{L}_j, f(\hat{r})] = 0$$

und wir dürfen schreiben

$$(356) \quad H = \frac{\hat{p}_r^2}{2m} + \frac{\hat{L}^2}{2mr^2}$$

Wir hatten ja schon mal in Ortsdarstellung gefunden

$$(357) \quad H = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta = -\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right] + \frac{\hat{L}^2}{2mr^2}$$

Radialimpuls klassisch: $p_r = \frac{1}{r} \vec{r} \cdot \vec{p}$

quantenmechanisch müssen wir symmetrisieren

$$(358) \quad \hat{p}_r = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{r} \vec{r} \cdot \hat{\vec{p}} + \hat{\vec{p}} \cdot \vec{r} \frac{1}{r} \right) \quad \left(\hat{\vec{p}} = \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} \right. \\ \left. \text{Ortsdarstellung} \right)$$

$$\frac{1}{r} \vec{r} \cdot \hat{\vec{p}} = \frac{\hbar}{i} \frac{1}{r} \vec{r} \cdot \vec{\nabla} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial r}$$

$$\hat{\vec{p}} \cdot \vec{r} \frac{1}{r} = -i\hbar \vec{\nabla} \cdot \vec{e}_r \quad \left(\text{wobei } \vec{\nabla} \text{ auch auf Wellenfunktion dahinter wirkt} \right)$$

D.h.

$$\begin{aligned} \hat{p}_r \psi(\vec{r}) &= -\frac{i\hbar}{2} \left(\frac{\partial}{\partial r} + \vec{\nabla} \cdot \vec{e}_r \right) \psi(\vec{r}) \\ &= -\frac{i\hbar}{2} \left(\frac{\partial}{\partial r} \psi + \underbrace{\vec{e}_r \cdot \vec{\nabla} \psi(\vec{r})}_{=\frac{\partial}{\partial r} \psi} + \psi(\vec{r}) \underbrace{\vec{\nabla} \cdot \vec{e}_r}_{=\frac{2}{r}} \right) \\ &= -i\hbar \left(\frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{\psi}{r} \right) = -i\hbar \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \psi \end{aligned}$$

$\Rightarrow$
(359)

$$\hat{p}_r = -i\hbar \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r$$

(360)

$$\begin{aligned} \hat{p}_r^2 &= -\hbar^2 \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \right) = -\hbar^2 \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r \\ &= -\hbar^2 \left[\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right] = -\hbar^2 \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} \end{aligned}$$

In einer Übungsaufgabe wird gezeigt, daß

(361)

$$\begin{aligned} [\hat{p}_r^2, \hat{L}^2] &= 0 \\ [\hat{r}, \hat{p}_r] &= i\hbar \end{aligned}$$

Um später ein freies Teilchen mit kugelsymmetrischen Randbedingungen zu lösen wollen wir jetzt Eigenfunktionen des freien Teilchens in sphärischen Polarkoordinaten betrachten

$$(362) \quad \frac{1}{2m} \left(\hat{p}_r^2 + \frac{\hat{L}^2}{r^2} \right) \psi_E(\vec{r}) = E \psi_E(\vec{r})$$

da $[\hat{p}_r^2, \hat{L}^2] = 0$ sehen wir für die Winkelabhängigkeit eine Eigenfunktion des Drehimpulses an

$$(363) \quad \psi_E(\vec{r}) = R_{ke}(r) Y_l^m(\vartheta, \varphi)$$

$\Rightarrow$

$$\left[-\frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R_{ke}(r) = k^2 R_{ke}(r)$$

mit $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$. Reskalierung $x = kr$ liefert

$$\frac{d^2}{dx^2} R_{ke}(x) + \frac{2}{x} \frac{d}{dx} R_{ke}(x) + \left(1 - \frac{l(l+1)}{x^2} \right) R_{ke}(x) = 0$$

(364)

sphärische Besselsche Differentialgleichung

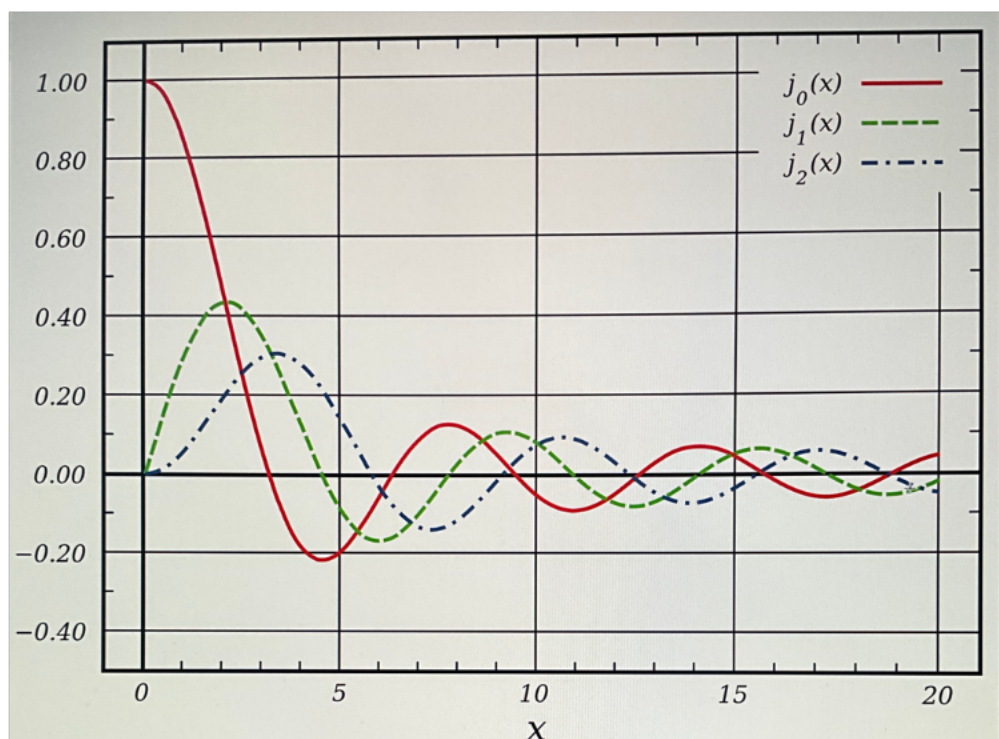
Fundamentalsystem von Lösungen

sphärische Besselfunktionen

$$j_0(x) = \frac{\sin x}{x}$$

$$j_1(x) = \frac{\sin x}{x^2} - \frac{\cos x}{x}$$

$$j_2(x) = \left(\frac{3}{x^2} - \frac{1}{x} \right) \sin x - \frac{3}{x^2} \cos x$$



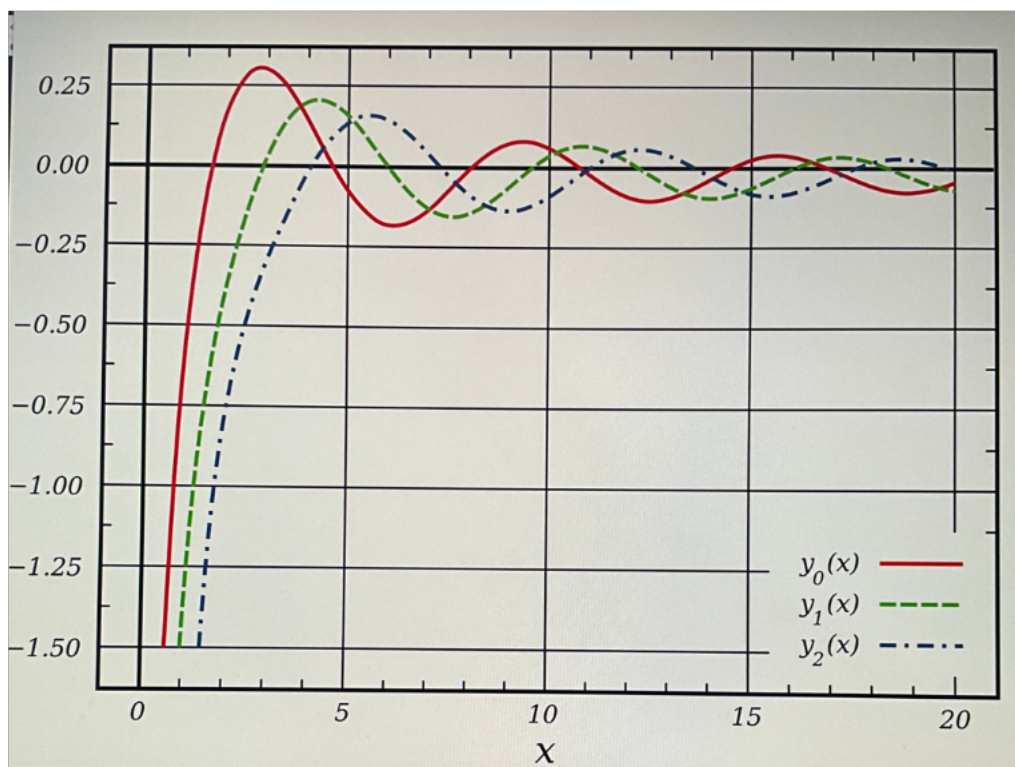
sphärische Neumannfunktionen

$$n_0(x) = -\frac{\cos x}{x}$$

$$n_1(x) = -\frac{\cos x}{x^2} - \frac{\sin x}{x}$$

$$n_2(x) = -\left(\frac{3}{x^2} - \frac{1}{x} \right) \cos x - \frac{3}{x^2} \sin x$$

divergent für $x \rightarrow 0$
unbrauchbar falls
 $x = 0$ im Def.-Bereich



(365)

$$\varphi_{k\ell m}(r, \vartheta, \varphi) = j_\ell(kr) Y_\ell^m(\vartheta, \varphi)$$

$$E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0}$$

Kugelwellen

m_0 : Masse

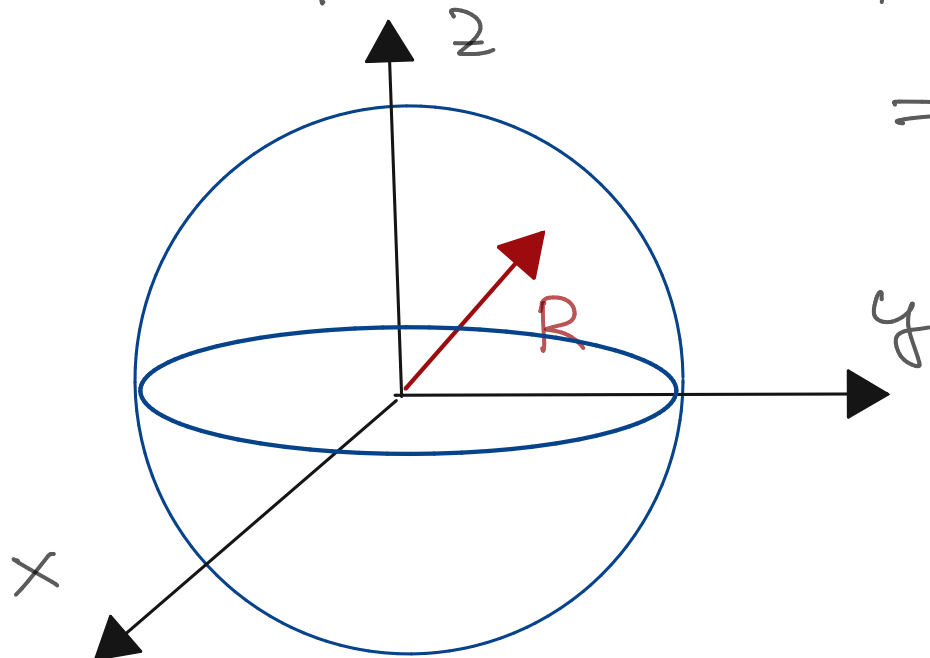
Bspl: $\ell = m = 0$

$$\varphi_k(r) = j_0(kr) = \frac{\sin kr}{r} = \frac{1}{2ik} \left(\frac{e^{ikr}}{r} - \frac{e^{-ikr}}{r} \right)$$

Superposition aus einlaufender und auslaufender Kugelwelle

Bspl: unendliches Kugelpotential
(sphärischer Quantenpunkt)

Randbed.: $\varphi_E(r=R, \vartheta, \varphi) \equiv 0$



$\Rightarrow$ Übungsaufgabe

6.2 Gebundene Zustände in einem Zentralpotential

Nun betrachten wir ein q.m. Teilchen in 3D in einem Zentralpotential

$$(366) \quad H = \frac{\hat{p}_r^2}{2m} + \frac{\hat{L}^2}{2mr^2} + V(r = |\vec{r}|)$$

Da gilt

$$(367) \quad [V(r), \hat{L}^2] = 0$$

Existiert ein Satz gemeinsamer Eigenzustände von H , $\hat{L}^2$ und $\hat{L}_z$. Dazu machen wir folgenden Ansatz

$$(368) \quad \varphi_E(\vec{r}) = \frac{u_{E,\ell}(r)}{r} Y_\ell^m(\vartheta, \varphi)$$

Der Faktor $1/r$ wurde zweckmäßig gewählt, da $\hat{p}_r^2 = -\hbar^2 \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r$.

(369) Einsetzen in die stationäre SGL liefert:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V(r) \right] u_{E,\ell}(r) = E u_{E,\ell}(r)$$

dies ist ein eindimensionales Problem im Halbraum $L^2([0, \infty))$

Wir erkennen darüberhinaus, daß der Drehimpulsbeitrag zusammen mit dem externen Potential $V(r)$ wie in der klassischen Mechanik ein effektives Potential liefert

$$(370) \quad V_{\text{eff}}(r) = V(r) + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\ell(\ell+1)}{r^2}$$

↑
Zentrifugalbarriere

Für die Lösungen gelten die allgemeinen Schlussfolgerungen des 1D Falls

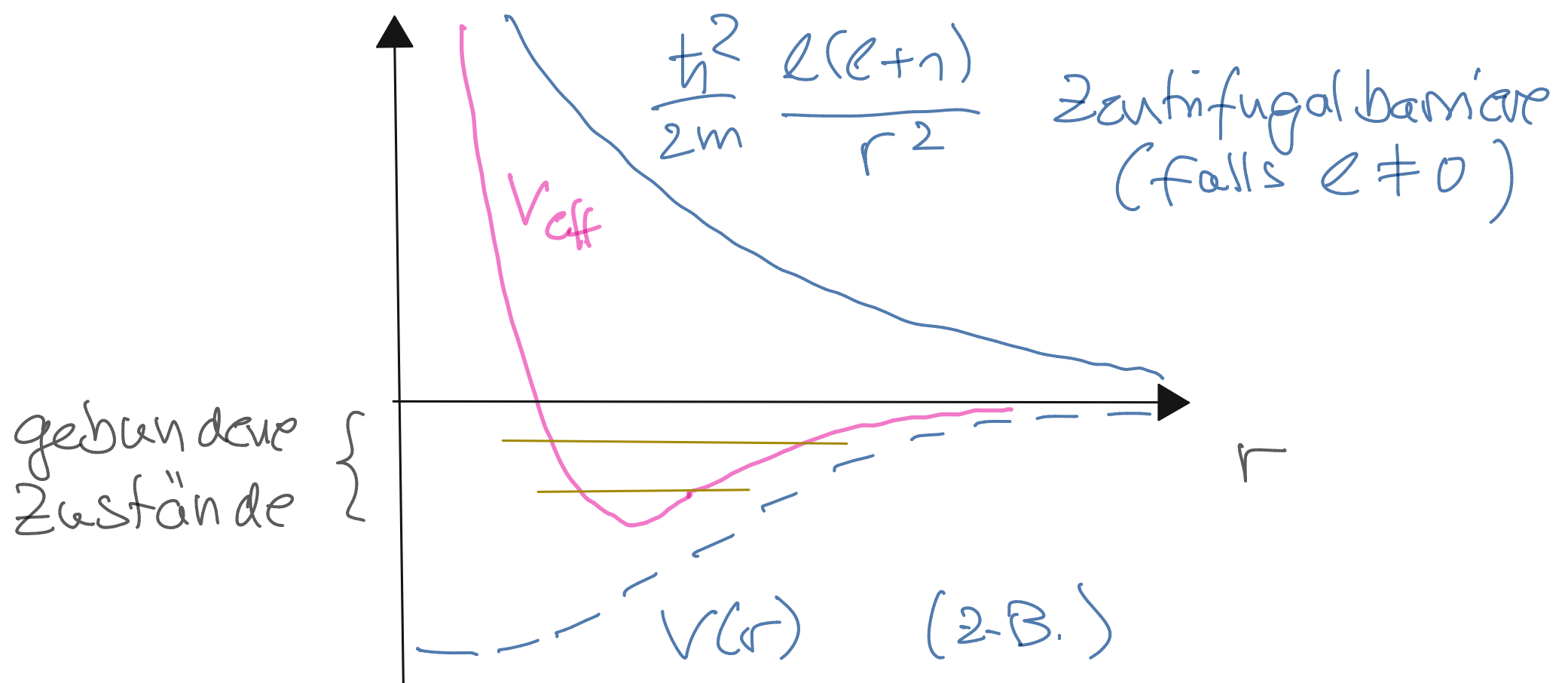
- Knotensatz (in r)
- $\psi_{E,\ell}(r)$ reell wählbar

Da V_{eff} explizit von ℓ , aber nicht von m abhängt erwarten wir

$$E \rightarrow E_\ell$$

$\Rightarrow (2\ell+1)$ fache Entartung ($m = -\ell, \dots, \ell$)
"natürliche Entartung"

Analog zur klassischen Mechanik:



Beispiele für Zentralpotentiale

$$V(r) = \frac{a}{r}$$

Coulomb

$$V(r) = \frac{a}{r} e^{-\mu r}$$

$\mu > 0$ Yukawa

$$V(r) = a e^{-\mu r}$$

$\mu > 0$ Exponential

$$V(r) = a r^2$$

isoharer Oszillator

Eine interessante Frage ist die nach der

Anzahl gebundener Zustände n_l

Bargmannsche Schranke

$$V(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} 0$$

$$(377) \quad n_e \leq \frac{1}{2\ell+1} \frac{2m}{\hbar^2} \int_0^\infty dr \, r |V(r)| \Theta(-V)$$

beschränkt Integral
auf Bereiche mit
 $V \leq 0$

Schlussfolgerungen:

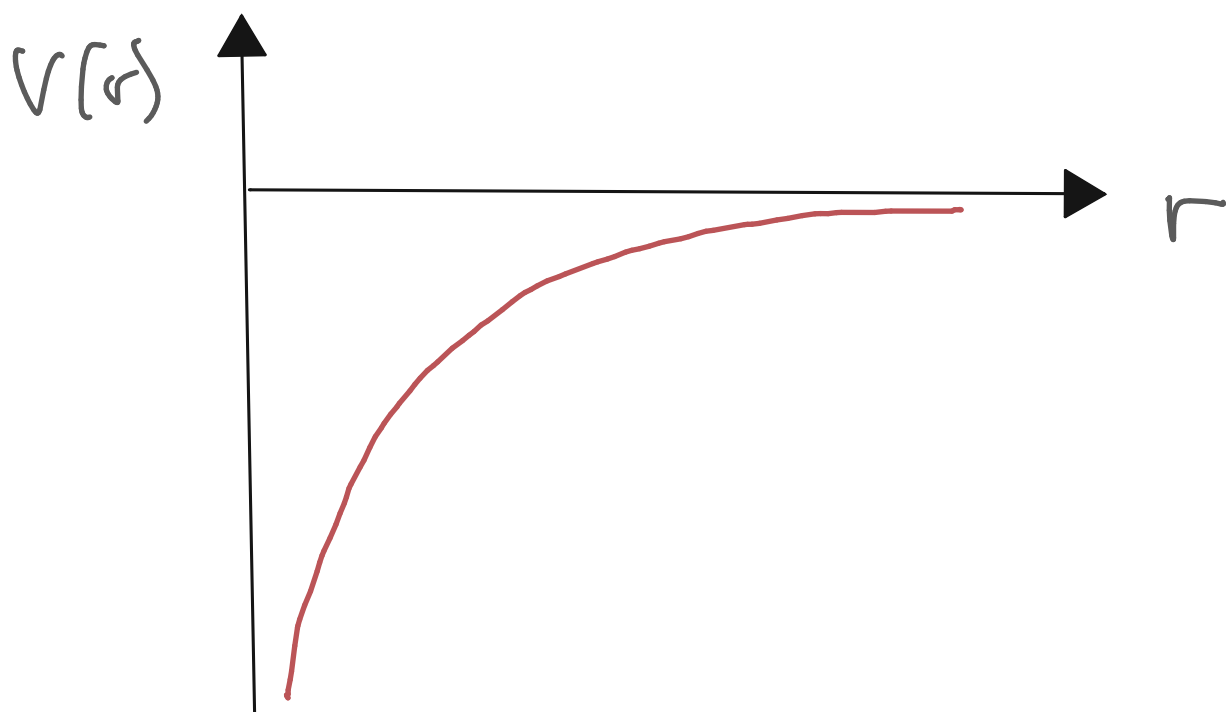
- falls Integral endlich, existiert ein maximaler Drehimpuls $\ell_{\max}$ für den es noch einen gebundenen Zustand gibt
- falls das Potential zu schwach ist, d.h. falls

$$\frac{2m}{\hbar^2} \int_0^\infty dr \, r |V(r)| \Theta(-V) < 1$$
 existiert kein gebundener Zustand
- Für das Coulomb und 3D-Oszillatorpotential existieren (abzählbar) unendlich viele gebundene Zustände

6.3 Das Coulomb-Potential

Jetzt betrachten wir das attraktive Coulombpotential
welches z.B. ein Elektron im elektrischen Feld
eines punktförmigen, unbeweglichen Kerns
beschreibt

$$(372) \quad V(r) = -\frac{Ze^2}{r} \quad Z \in \mathbb{N} \quad (\text{Kernladung})$$



Wir erwarten
gebundene und
Kontinuumszustände

(A) Gebundene Zustände

Radialanteil der stat. SGL, Gl. (386) und (387):

$$(373) \quad \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2} - \frac{Ze^2}{r} \right] u(r) = E u(r)$$

Gebundene Zustände $E = -|E| \leq 0$

$$(374) \quad \text{Skalierte Größen} \quad |E| = \frac{\hbar^2 \kappa^2}{2m} \quad \rho = 2\kappa r$$

$$(375) \Rightarrow \left[\frac{d^2}{ds^2} - \frac{\ell(\ell+1)}{s^2} + \frac{2Z}{ss_0} \right] u = \frac{1}{4} u$$

wobei

$$(376) \quad s_0 = 2\kappa a_0$$

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{e^2 m}$$

sog. Bohrsche Radius

Zur Lösung von (375) benutzen wir wieder die Sommerfeldsche Polynommethode

Grenzfälle

$$s \rightarrow \infty$$

$$\frac{d^2}{ds^2} u = \frac{1}{4} u$$

(377) liefert

$$u \sim A e^{-s/2} + \cancel{B e^{s/2}}$$

divergiert für $s \rightarrow \infty$

$$s \rightarrow 0$$

$$\frac{d^2}{ds^2} u - \frac{\ell(\ell+1)}{s^2} u = 0$$

liefert

$$(378) \quad u \sim \cancel{C s^{-\ell}} + D s^{\ell+1}$$

divergiert
für $s \rightarrow 0$

falls $\ell \neq 0$

D.h. wir machen den Ansatz:

$$(379) \quad u(s) = e^{-s/2} s^{\ell+1} F(s)$$

und fordern daß $F(s)$ nicht schneller als $e^{+s/2}$ gegen unendlich geht für $s \rightarrow \infty$

Für $F(s)$ findet man damit die DGL

$$(380) \quad s \frac{d^2 F}{ds^2} + (2\ell + 2 - s) \frac{dF}{ds} - \left(\ell + 1 - \frac{2Z}{s_0} \right) F = 0$$

Diese DGL ist aus natürlich als die
konfluent hypergeometrische DGL
bekannt (☺')

Mit dem Potenzreihenansatz

$$(381) \quad F(s) = \sum_{j=0}^{\infty} C_j s^j$$

und Koeffizientenvergleich bekommen wir die
Rekursion

$$(382) \quad C_{j+1} = \frac{(j + \ell + 1) - \frac{2Z}{s_0}}{(j+1)(j + 2\ell + 2)} C_j$$

Wir fordern wieder, daß die Rekursion abbricht,

d.h. für $j = j_{\max}$ soll

$$(383) \quad j_{\max} + l + 1 = \frac{2Z}{s_0} = \frac{Z}{\kappa a_0} = n \quad n \in \mathbb{N}_0$$

da dann $C_{j_{\max}+1} = C_{j_{\max}+2} = \dots \equiv 0$

Diese Bedingung liefert wieder die Quantisierung der Energie

$$|E| = \frac{\hbar^2 \kappa^2}{2m} \quad \kappa = \frac{Z}{a_0 n}$$

(384)

$$E_n = -|E_n| = -\frac{\hbar^2 \kappa_n^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{Z^2}{a_0^2 n^2} = -\frac{Z^2}{n^2} R$$

$$n = 1, 2, 3, 4, \dots$$

Hierbei ist

(385)

$$R \equiv \frac{\hbar^2}{2m a_0^2}$$

Rydberg-
konstante

Aus Gl. (383) folgt, daß für fixen n die Drehimpulsquantenzahl nach oben beschränkt ist:

(386)

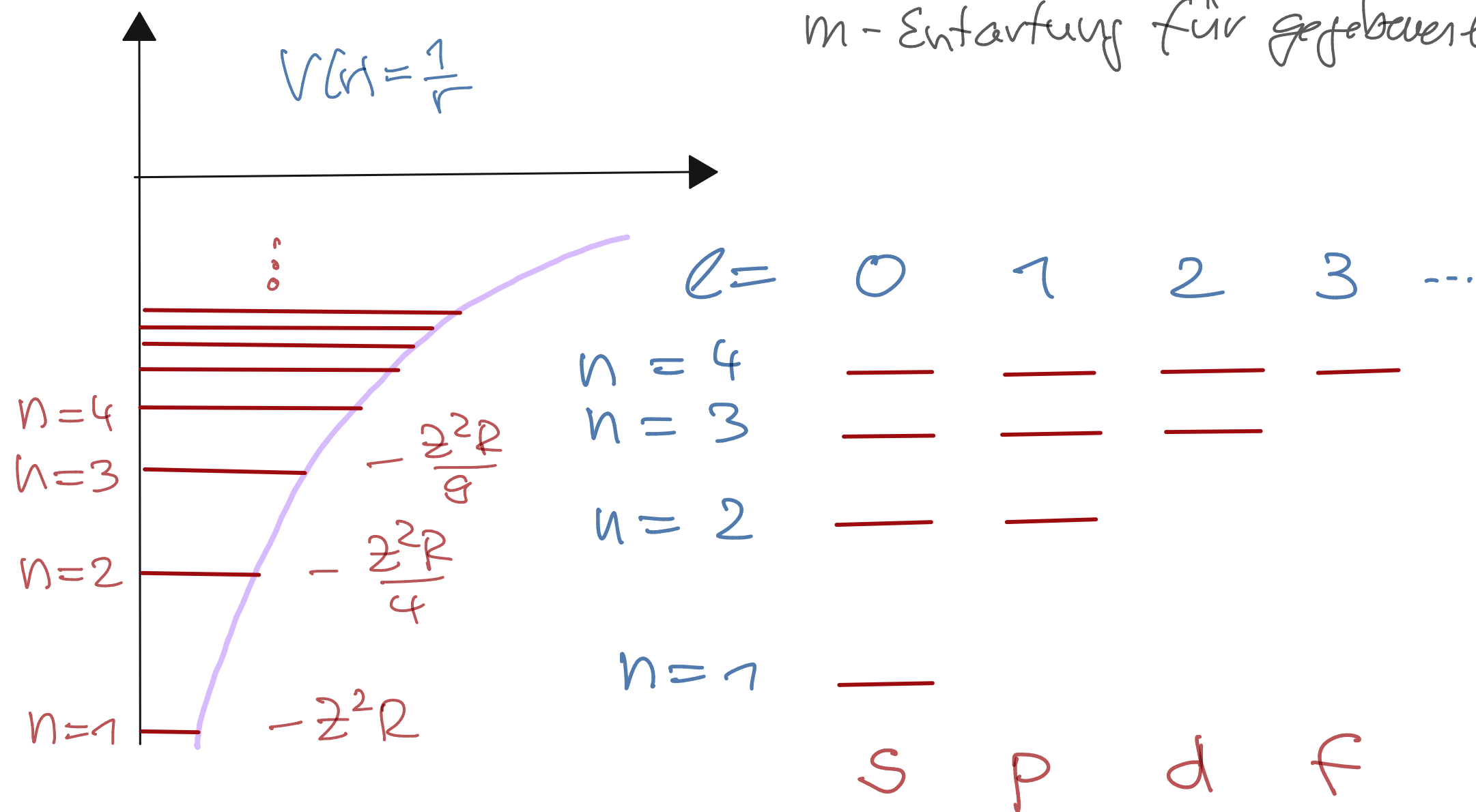
$$l \leq n-1$$

Wir sehen die Energie, Gl. (384), hängt auch nicht von l ab $\Rightarrow l$ und m Entartung!

Entartungsgrad (387)

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2$$

n -Entartung für gegebenes l



Eigenfunktionen $\Psi(r)$ sind die zugeordneten
Laguerrepolynome

(388) Laguerre Polynome

$$L_m(x) = \frac{e^x}{m!} \frac{d^m}{dx^m} (x^m e^{-x})$$

(389) zugeordnete Laguerrepolynome

$$L_m^q(x) = (-1)^q \frac{d^q}{dx^q} L_{m+q}(x)$$

$$L_0(x) = 1, L_1(x) = 1 - x, L_2(x) = \left(1 - 2x + \frac{x^2}{2}\right), \dots$$

Eigenschaften der Laguerre Polynome

(i) Orthogonalität

$$(390) \quad \int_0^{\infty} dx L_n(x) L_m(x) e^{-x} = \delta_{nm}$$

$$\int_0^{\infty} dx L_n^q(x) L_m^q(x) e^{-x} x^q = n! (n+q)! \delta_{nm}$$

(ii) explizite Darstellung:

$$(391) \quad L_n(x) = \sum_{j=0}^n (-1)^j \frac{n!}{(j!)^2 (n-j)!} x^j$$

(iii) erzeugende Funktion

$$(392) \quad (1-t)^{-1} e^{-xt/(1-t)} = \sum_{n=0}^{\infty} L_n(x) t^n$$

Eigenfunktionen des Coulombproblems

$$(393) \quad U_{nl}(s) \sim e^{-s/2} s^{l+1} L_{n-l-1}^{2l+1}(s)$$

$$\text{wobei} \quad s = 2\kappa r = \frac{2Z}{na_0} r$$

Speziell für $Z=1$ (Wasserstoff) ergeben sich die vollständigen Eigenfunktionen zu

$$(394) \quad \psi = \frac{u_{ne}}{r} Y_e^m(\vartheta, \varphi)$$

$$\psi_{nem}(r, \vartheta, \varphi) = N_{ne} e^{-\frac{r}{na_0}} r^e L_{n-e+1}^{2e+1}(r) Y_e^m(\vartheta, \varphi)$$

Exponentieller
Abfall auf
Länge na_0

Polynom in r

Eigenfunkt.
des Dreh-
impulses

Beispiel

Grundzustand (für $Z=1$)

$$(395) \quad \psi_{100}(r, \vartheta, \varphi) = \frac{e^{-r/a_0}}{(\pi a_0^3)^{1/2}}$$

(B)* Dynamische Symmetrie des Coulomb Problems

Wir hatten gesehen, daß der Entartungsgrad einer
Energiewertes $E_n = -\frac{Z^2}{n^2} R$

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2$$

ist und damit viel größer als erwartet. Wieso?

$\Rightarrow$ zusätzliche Symmetrie!

Aus der klass. Mechanik wissen wir, daß für ein Coulombpotential

$$V(r) = -\frac{\alpha}{r} \quad \alpha \in \mathbb{R}$$

eine zusätzliche Erhaltungsgröße existiert

$$(396) \quad \vec{F} = \frac{1}{m} (\vec{p} \times \vec{L}) - \frac{\alpha}{r} \vec{r} \quad \text{Runge-Lenz Vektor}$$

für den gilt

$$(397) \quad \vec{F} \cdot \vec{L} = 0$$

Quantenmechanisch können wir einen Vektoroperator einführen

$$(398) \quad \vec{\hat{F}} = \frac{1}{2m} (\vec{\hat{p}} \times \vec{\hat{L}} - \vec{\hat{L}} \times \vec{\hat{p}}) - \frac{\alpha}{r} \vec{\hat{r}}$$

für den gilt (Übungsaufgabe)

$$(399) \quad [\hat{H}, \vec{\hat{F}}] = 0$$

d.h. $\vec{\hat{F}}$ ist eine Erhaltungsgröße.

Man kann zeigen, daß im Unterraum der Ez von $\hat{H}$ zu einem fixen Eigenwert E gilt:

$$[\hat{L}_i, \hat{L}_j] = i\hbar \varepsilon_{ijk} \hat{L}_k \quad (\text{gilt immer})$$

$$(400) \quad [\hat{L}_i, \hat{F}_j] = i\hbar \varepsilon_{ijk} \hat{F}_k$$

$$[\hat{F}_i, \hat{F}_j] = i\hbar \varepsilon_{ijk} \left(-\frac{2E}{m}\right) \hat{L}_k$$

Das ist äquivalent zur Algebra zweier
unabhängiger Drehimpulse

$$(401) \quad \vec{J}_1 \equiv \frac{1}{2} \left(\vec{L} + \left(\frac{m}{-2E}\right)^{1/2} \vec{F} \right)$$

$$\vec{J}_2 \equiv \frac{1}{2} \left(\vec{L} - \left(\frac{m}{-2E}\right)^{1/2} \vec{F} \right)$$

mit den Vertauschungsregeln

$$[\hat{J}_{1i}, \hat{J}_{1j}] = i \varepsilon_{ijk} \hat{J}_{1k}$$

$$(402) \quad [\hat{J}_{2i}, \hat{J}_{2j}] = i \varepsilon_{ijk} \hat{J}_{2k}$$

$$[\hat{J}_{1i}, \hat{J}_{2j}] = 0$$

$$\text{Wegen } \vec{F} \cdot \vec{L} = \vec{L} \cdot \vec{F} = 0 \quad \text{gilt} \quad \vec{J}_1^2 = \vec{J}_2^2 \quad (403)$$

Ohne daß hier näher darauf eingegangen wird
kann man mit Hilfe von $\vec{J}_1$ und $\vec{J}_2$ das
Spektrum des Coulomb Problems rein algebraisch
bestimmen!

6.4 Das Wasserstoffatom, Teil 1

Das Wasserstoffatom besteht aus 2 Teilchen, ein Proton und ein Elektron, d.h. es handelt sich um ein Zweiteilchenproblem.

$$\text{Proton:} \quad \vec{r}_p, \vec{p}_p \quad q_p = e \quad m_p$$

$$\text{Elektron} \quad \vec{r}_e, \vec{p}_e \quad q_e = -e \quad m_e$$

Wechselwirkungspotential

$$(403) \quad V = V(\vec{r}_e - \vec{r}_p) = - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{r}_e - \vec{r}_p|}$$

Die Wellenfunktion ist eine zweiteilchenwellenfunktion

$$(404) \quad \psi = \psi(\vec{r}_e, \vec{r}_p)$$

Da Proton und Elektron unterschiedliche Teilchen sind gilt

$$(405) \quad \begin{aligned} [\hat{r}_p, \hat{r}_e] &= [\hat{p}_p, \hat{p}_e] = 0 \\ [\hat{r}_p, \hat{p}_e] &= [\hat{r}_e, \hat{p}_p] = 0 \end{aligned}$$

Da V nur vom Relativabstand abhängt, ist es sinnvoll zu Relativ- und Schwerpunktskoordinaten überzugehen

$$(406) \quad \vec{r} = \vec{r}_e - \vec{r}_p$$

Relativkoordin.

$$\vec{R} = \frac{m_e \vec{r}_e + m_p \vec{r}_p}{m_e + m_p}$$

Schwerpunkt

klassische Hamiltonfunktion in Relativ- und Schwerpunktkoordinaten

$$(407) \quad H = \frac{M}{2} \dot{\vec{R}}^2 + \frac{\mu}{2} \dot{\vec{r}}^2 + V(|\vec{r}|)$$

$$= \frac{1}{2M} \vec{p}_{sp}^2 + \frac{1}{2\mu} \vec{p}^2 + V(|\vec{r}|)$$

mit

$$M = m_e + m_p$$

und

(408)

$$\mu = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p} \approx m_e$$

reduzierte Masse

da $m_p \gg m_e$

und
(409)

$$\vec{p}_{sp} = M \dot{\vec{R}}$$

$$\vec{p} = \mu \dot{\vec{r}}$$

als kanonische Impulse des Schwerpunktes und der Relativbewegung. Es gilt

$$(410) \quad \vec{p}_{sp} = \vec{p}_p + \vec{p}_e$$

$$\vec{p} = \frac{m_p}{M} \vec{p}_e - \frac{m_e}{M} \vec{p}_p$$

$$\approx \vec{p}_e$$

$(\hat{\vec{r}}, \hat{\vec{p}})$ und $(\hat{\vec{R}}, \hat{\vec{P}}_{sp})$ bilden unabhängige Paare konjugierter Operatoren. Der Hamilton-Operator kann damit wie folgt geschrieben werden:

$$(411) \quad \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{\vec{R}} - \frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_{\vec{r}} + V(r)$$

kinetische Energie des Schwerpunkts
Problem im Relativkoordinatensystem

Es gilt

$$(412) \quad [\hat{H}, \hat{\vec{P}}_{sp}] = 0 \Rightarrow \hat{\vec{P}}_{sp} \text{ Erhaltungsgröße}$$

Damit können wir den Ansatz für eine stationäre Lösung machen

$$(413) \quad \psi_E(\vec{r}, \vec{R}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \phi_E(\vec{r})$$

was liefert

$$(414) \quad \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_{\vec{r}} + V(r) \right] \phi_E(\vec{r}) = \varepsilon \phi_E(\vec{r})$$

(415) mit

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

$\uparrow$
Coulombproblem