

6. Zentralpotential und Wasserstoffatom

6.1 Zentralpotential

Beachte Hamiltonoperator

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{V}^2 + V(\vec{x}) \quad \text{mit} \quad V(\vec{x}) \equiv V(r) \quad \text{und} \quad r = |\vec{x}|$$

→ 3-dimensionale Dreh-/Kugelsymmetrie, Zentralpotential

Offenbar sind

$$[H, L_z] = 0, \quad [H, \vec{L}^2] = 0, \quad [\vec{L}^2, L_z] = 0,$$

da H und \vec{L}^2 als skalare Operatoren rotationsinvariant sind.

→ wähle diese drei Operatoren als kompletten Satz zur Quantisierung. Eigenzustände $|E, l, m\rangle$

$$\begin{matrix} \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ H & \vec{L}^2 & L_z \end{matrix}$$

Laplace-Operator in Kugelkoordinaten:

$$x = r \sin \vartheta \cos \varphi, \quad y = r \sin \vartheta \sin \varphi, \quad z = r \cos \vartheta$$

$$\begin{aligned} \vec{V}^2 &= \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \\ &= \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \end{aligned}$$

Transformationen
aus Kapitel 5.4

Vgl. mit

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



$$H = -\frac{\hbar^2}{2mr^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\vec{L}^2}{2mr^2} + V(r)$$

zu lösen: $H \psi(r, \vartheta, \varphi) = E \psi(r, \vartheta, \varphi)$

Es treten keine gemischten Radial-/Winkelableitungsterme auf

$$\rightarrow \text{Separationsansatz } \psi(r, \vartheta, \varphi) = R(r) Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$$

Mit dem Spektrum von \vec{L}^2 (Kapitel 5.3) folgt:

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

Bringe dies auf die Form einer eindimensionalen Schrödinger-Gleichung mit $R(r) = \frac{u(r)}{r}$

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

$$= \frac{1}{r} \left(\underbrace{\frac{d^2}{dr^2} - 2 \frac{1}{r} \frac{d}{dr} + \frac{2}{r^2}}_{1. \text{ Term}} - \underbrace{\frac{2}{r^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr}}_{2. \text{ Term}} \right) u(r) = \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} u(r)$$

\rightarrow

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

Vergleich mit der klassischen Mechanik:

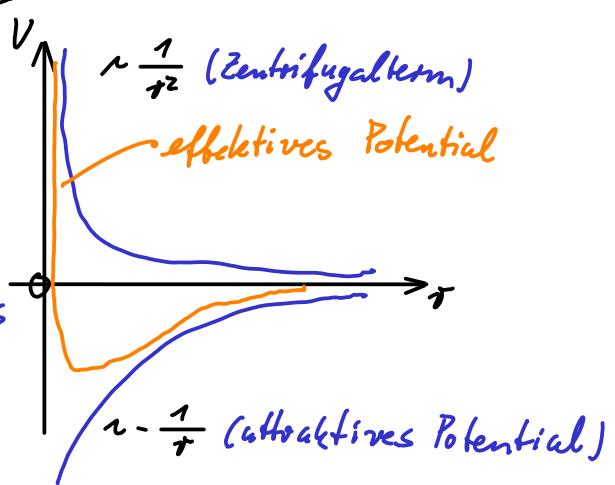
$$E = V(r) + E_{\text{kin}} = V(r) + \frac{m}{2} (r \dot{\varphi})^2 + \frac{m r^2}{2}$$

$$|\vec{L}| = m r^2 \dot{\varphi}$$

$$\rightarrow E = V(r) + \underbrace{\frac{\hbar^2}{2mr^2}}_{V_{\text{eff}}} + \frac{1}{2} m r^2$$

Am Beispiel des Coulomb-Potentials

$\propto -\frac{1}{r}$ sehen wir, daß sich auch in der Quantenmechanik gebundene Zustände finden lassen sollten.



Randbedingungen für $u(r)$:

1. Normierbarkeit:

$$\int d^3x |\psi(\vec{x})|^2 = \int_0^\infty r^2 dr \int_0^\pi \sin\vartheta d\vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi |Y_{lm}(\vartheta, \varphi)|^2 \frac{|u(r)|^2}{r^2}$$

Orthogonalität von
 Y_{lm} , Kapitel 5.4 \Rightarrow

$$= \int_0^\infty dr |u(r)|^2 = 1$$

$\rightarrow |u(r)|$ muss schnell genug fallen, genauer gesagt:

$$|u(r)| \leq \frac{a}{r^{\frac{1}{2} + \varepsilon}} \quad \text{für } r \rightarrow \infty$$

2. Verhalten bei $r=0$:

$$\vec{\nabla}^2 \psi = \vec{\nabla}^2 \frac{u(0)}{r} + \dots = u(0) \vec{\delta}^3(\vec{x}) + \dots$$

$$\rightarrow u(0)=0, \text{ es sei denn } V(\vec{x}) \sim \vec{\delta}^3(\vec{x})$$

Mit den Argumenten aus Kapitel 2.3 folgt, dass die Eigenwerte der Radialgleichung nicht entartet sind. In der Tat bilden also H, L_z, \vec{L}^2 also einen vollständigen Satz von Operatoren im Sinne der Definitionen aus Kapitel 5.1.

Wir spezialisieren noch auf Potentiale, für welche bei $r \rightarrow 0$ der Zentrifugalterm dominiert und $V(r \rightarrow \infty) = 0$ (also wie in obiger Skizze).

$r \rightarrow 0$:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} \right] u(r) = 0$$

\rightarrow allgemeine Lösung: $u(r) = A r^{l+1} + B r^{-l}$

Nach der Diskussion der Randbedingungen ist $B=0$.

→ $u(r)$ sollte sich im folgender Potenzreihen entwickeln lassen!

$$u(r) = r^{l+1} (a_0 + a_1 r + a_2 r^2 + \dots)$$

$r \rightarrow \infty$:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} u(r) = E u(r) \rightarrow u(r) = e^{\pm i\chi r} \text{ mit } \chi = \frac{\sqrt{-2mE}}{\hbar}$$

Normierbarkeit → $u(r) \sim C e^{-\chi r}$ für $r \rightarrow \infty$.

Wir drücken die Schrödinger-Gleichung für $u(r)$ noch in der dimensionslosen Variable $e = \chi r$ aus:

$$\left[\frac{d^2}{de^2} - \frac{l(l+1)}{e^2} - \frac{V(\frac{e}{\chi})}{|E|} - 1 \right] u(e) = 0$$

6.2 Coulomb-Potential

Potential für einzelnes Elektron mit Ladung $-e_0$ um Kern der Ladung $e_0 Z$:

$$V(r) = -\frac{e_0^2 Z}{r} = -\frac{\chi e_0^2 Z}{e} \text{ mit der Elementarladung } e_0$$

$$\text{Definiere: } e_0 = \frac{e_0^2 Z \chi}{|E|} = \sqrt{\frac{2m}{|E|}} \frac{Z e_0^2}{\hbar} \rightarrow \frac{V(\frac{e}{\chi})}{|E|} = -\frac{e_0}{e}$$

$$\rightarrow \left[\frac{d^2}{de^2} - \frac{l(l+1)}{e^2} + \frac{e_0}{e} - 1 \right] u(e) = 0$$

Entsprechend des asymptotischen Verhaltens substituieren wir:

$$u(e) = e^{l+1} e^{-e} w(e)$$

$$\frac{d}{de} u(e) = (l+1) e^l e^{-e} w(e) - e^{l+1} e^{-e} w'(e) + e^{l+1} e^{-e} \frac{d}{de} w(e)$$

$$\begin{aligned}
\frac{d^2}{de^2} u(e) &= l(l+1) e^{l-1} e^{-e} w(e) + e^{l+1} e^{-e} w(e) - 2(l+1) e^l e^{-e} w(e) \\
&\quad + 2(l+1) e^l e^{-e} \frac{d}{de} w(e) - 2 e^{l+1} e^{-e} \frac{d}{de} w(e) \\
&\quad + e^{l+1} e^{-e} \frac{d^2}{de^2} w(e) \\
&= e^l e^{-e} \left(e \frac{d^2}{de^2} + 2(l+1-e) \frac{d}{de} + l_0 - 2(l+1) \right) w(e) \\
&\quad + \underbrace{\frac{l(l+1)}{e^2} e^{l+1} e^{-e} w(e)}
\end{aligned}$$

→

$$\left[e \frac{d^2}{de^2} + 2(l+1-e) \frac{d}{de} + l_0 - 2(l+1) \right] w(e) = 0$$

Löse dies mit der gleichen Taktik wie für harmonischen Oszillator (analytische Methode, Kapitel 4.1)

Potenzreihenansatz: $w(e) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k e^k$

Einsetzen in obige Gleichung liefert:

$$\sum_{k=0}^{\infty} a_k \left[k(k-1) e^{k-1} + 2(l+1) k e^{k-1} - 2k e^k + (l_0 - 2(l+1)) e^k \right] = 0$$

$e > 0$ beliebig → die Koeffizienten jeder Potenz müssen verschwinden.

→ für e^k :

$$a_{k+1} [k(k+1) + 2(l+1)(k+1)] = a_k [2k + (2(l+1) - l_0)]$$

$$\rightarrow a_{k+1} = \frac{2(k+l+1) - l_0}{(k+1)(k+2l+2)} a_k$$

Wir untersuchen nun, unter welchen Umständen $u(r)$ die Randbedingungen für $r \rightarrow \infty$ erfüllt.

$$\text{Für } k \gg 1 : \frac{a_{k+1}}{a_k} = \frac{2}{k} + \dots$$

Dies entspricht der Exponentialreihe

$$e^{ze} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{z^k}{k!} e^k$$

$\rightarrow u(r) \sim e^{-\epsilon r} e^{ze} = e^c$ im Widerspruch zur Randbedingung,
es sei davon, die Reihe $\{a_n\}$ bricht nach dem N -ten
Glied ab: $a_{N+1} = a_{N+2} = \dots = 0$

$$\text{Abbrechbedingung: } \ell_0 = \sqrt{\frac{2m}{-E}} \frac{ze^2}{\hbar^2} = 2(N+\ell+1) \text{ mit } N=0,1,2,\dots$$

$$\rightarrow E = -\frac{m z^2 \ell_0^4}{2 \hbar^2 (N+\ell+1)^2} \quad (N \text{ wird radiale Quantenzahl genannt.})$$

$$\text{Hauptquantenzahl: } n = N + \ell + 1$$

$$E_n = -\frac{m z^2 \ell_0^4}{2 \hbar^2 n^2} \quad \text{mit } n=1,2,3,4,\dots$$

$$\text{Mit } N \geq 0 \Rightarrow \ell = 0, 1, 2, \dots, n-1$$

$$\text{Entartung von } E_n : \sum_{\ell=0}^{n-1} (2\ell+1) = 2 \frac{n(n-1)}{2} + n = n^2$$

Wir geben die möglichen Quantenzahlen für $n=1,2,3,4,\dots$

$n = 1$	$l = 0$ (<i>s</i> -Orbital)	$m = 0$	E_1 (1-fach)
$n = 2$	$l = 0$ (<i>s</i>)	$m = 0$	E_2 (4-fach)
	$l = 1$ (<i>p</i>)	$m = -1, 0, 1$	
$n = 3$	$l = 0$ (<i>s</i>)	$m = 0$	E_3 (9-fach)
	$l = 1$ (<i>p</i>)	$m = -1, 0, 1$	
	$l = 2$ (<i>d</i>)	$m = -2, -1, 0, 1, 2$	
$n = 4$	$l = 0$ (<i>s</i>)	$m = 0$	E_4 (16-fach)
	$l = 1$ (<i>p</i>)	$m = -1, 0, 1$	
	$l = 2$ (<i>d</i>)	$m = -2, -1, 0, 1, 2$	
	$l = 3$ (<i>f</i>)	$m = -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3$	

aus Schwabl

Konstruktion der Eigenfunktionen:

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

$$= (-2)^{k+1} a_0 \cdot \frac{n-(l+k+1)}{(k+1)(k+2l+2)} \cdot \frac{n-(l+k)}{k(k+2l+1)} \cdot \dots \cdot \frac{n-(l+1)}{1(2l+2)}$$

→

$$a_k = a_0 (-2)^k \frac{1}{k!} \frac{(2l+1)!}{(k+2l+1)!} \frac{(n-(l+1))!}{(n-(l+k+1))!}$$

→

$$w(e) = a_0 \sum_{k=0}^{n-(l+1)} (-2x^r)^k \frac{(2l+1)!(n-(l+k))!}{k!(k+2l+1)!(n-(l+k+1))!}$$

$$e_i = x^r$$

Identifikation mit den zugeordneten Laguerre-Polynomen:

$$L_r^s(x) = \sum_{k=0}^{r-s} (-1)^{k+s} \frac{(r!)^2}{k!(k+s)!(r-k-s)!} x^k$$

Mit $r = n+l$ und $s = 2l+1$:

$$L_{n+l}^{2l+1}(2x^r) = \sum_{k=0}^{n-(l+1)} \frac{(-1)^{2l+1} ((n+l)!)^2}{k!(k+2l+1)!(n-(l+k+1))!} (-2x^r)^k \propto w(e)$$

Eine andere Darstellung ergibt sich aus den Laguerre-Polynomen

$$L_r^s(x) = e^x \frac{d^s}{dx^s} e^{-x} x^r \quad \text{mit} \quad L_r^s(x) = \frac{d^s}{dx^s} L_r(x)$$

Leider sind die in der Literatur verwendeten Definitionen der Laguerre-Polynome unterschiedlich (Vorfaktoren, Bedeutung der Indizes). Insbesondere ist zu beachten, dass die hier verwendete „Physiker-Notation“ von der in den Integraltafeln von Gradshteyn & Ryzhik oder Abramowitz & Stegun abweicht.

Normierung (ohne Beweis):

$$\int_0^\infty dx x^{s+1} e^{-x} \left(L_r^s(x)\right)^2 = \frac{(2r-s+1)(r!)^3}{(r-s)!}$$

$$\int_0^\infty d\zeta e^{2rl\zeta^2} e^{-2\zeta} \left(L_{n+l}^{2l+1}(2\zeta)\right)^2 = \int_0^\infty \frac{d\zeta}{2} \left(\frac{\zeta}{2}\right)^{2l+2} e^{-\zeta} \left(L_{n+l}^{2l+1}(\zeta)\right)^2$$

$$= 2^{-2l-3} \frac{2^n ((n+l)!)^3}{(n-l-1)!}$$

→ Für $u(r) = N (xr)^{l+1} e^{-xr} L_{n+l}^{2l+1}(2xr)$

$$N = \left[\frac{1}{\lambda} 2^{-2l-2} \frac{n((n+l)!)^3}{(n-l-1)!} \right]^{-\frac{1}{2}}$$

(wegen $\int_0^\infty dr |u(r)|^2 = 1$)

$$R_{nl}(r) = \frac{u(r)}{r} = -\sqrt{\frac{(n-l-1)!(2x)^3}{2n((n+l)!)^3}} (2xr)^l e^{-xr} L_{n+l}^{2l+1}(2xr)$$

Dabei ist mit der Definition des Bohrschen Radius:

$$a_B = \frac{\tau^2}{me^2} = 0,529 * 10^{-8} \text{ cm}$$

$$x = \frac{\sqrt{2m|E|}}{\tau} = \frac{m Z e_0^2}{\tau^2 n} = \frac{Z}{na_B}$$

Insgesamt: $\Psi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$

Bei Konstruktion gilt die Orthonormalitätsrelation

$$\int d^3x \Psi_{nlm}^* \Psi_{nl'm'} = \delta_{nn'} \delta_{ll'} \delta_{mm'}$$

Genäß dem Knotensatz ist $N=n-l-1$ die Zahl der Nullstellen von $R_{nl}(r)$.

Die Energieniveaus lassen sich schreiben als:

$$E_n = -\frac{m Z^2 \ell_0^4}{2 t_1^2 n^2} = -\frac{(Z \ell_0)^2}{2 a_B n^2} = -\frac{mc^2}{2} \alpha^2 \frac{Z^2}{n^2}$$

mit der Sommerfeldkonstanten $\alpha = \frac{\ell_0^2}{t_1 c} \approx \frac{1}{137}$

Nützlich als typische Skala ist die Rydbergsenergie

$$E_1 \Big|_{Z=1} = -13,6 \text{ eV}$$

Wegen $\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin \vartheta d\vartheta |Y_{lm}(\vartheta, \varphi)|^2 = 1$ ist $\tau^2 |R_{nl}(r)|^2 dr$ die Wahrscheinlichkeit, das Elektron im Raum zwischen r und $r+dr$ zu finden.

Radiale Wellenfunktionen der niedrigsten Ordnung:

$n=1, l=0$: K-Schale, s-Orbital:

$$R_{10}(r) = 2 \left(\frac{Z}{a_B} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{Zr}{a_B}}$$

$n=2, l=0$: L-Schale, s-Orbital:

$$R_{20}(r) = 2 \left(\frac{Z}{2a_B} \right)^{\frac{3}{2}} \left(1 - \frac{Zr}{2a_B} \right) e^{-\frac{Zr}{2a_B}}$$

$n=2, l=1$: L-Schale, p-Orbital:

$$R_{21}(r) = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{2a_B} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{Zr}{a_B} e^{-\frac{Zr}{2a_B}}$$

$n=3, l=0$: M-Schale, s-Orbital:

$$R_{30}(r) = 2 \left(\frac{Z}{3a_B} \right)^{\frac{3}{2}} \left(1 - \frac{Zr}{3a_B} + \frac{2(Zr)^2}{27a_B^2} \right) e^{-\frac{Zr}{3a_B}}$$

$n=3, l=1$: M-Schale, p-Orbital:

$$R_{31}(r) = \frac{4\sqrt{2}}{3} \left(\frac{Z}{3a_B} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{Zr}{a_B} \left(1 - \frac{Zr}{6a_B} \right) e^{-\frac{Zr}{3a_B}}$$

$n=3, l=2$: M-Schale, d-Orbital:

$$R_{32}(r) = \frac{2\sqrt{2}}{27\sqrt{5}} \left(\frac{z}{3a_B} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{z+r}{a_B} \right)^2 e^{-\frac{z+r}{3a_B}}$$

Wir merken an, dass nur die $l=0$ Zustände nicht im Ursprung verschwinden.

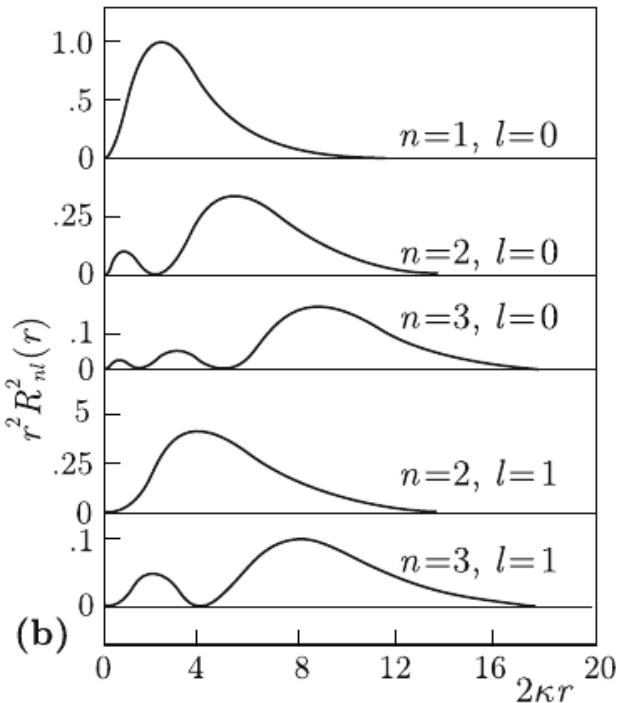
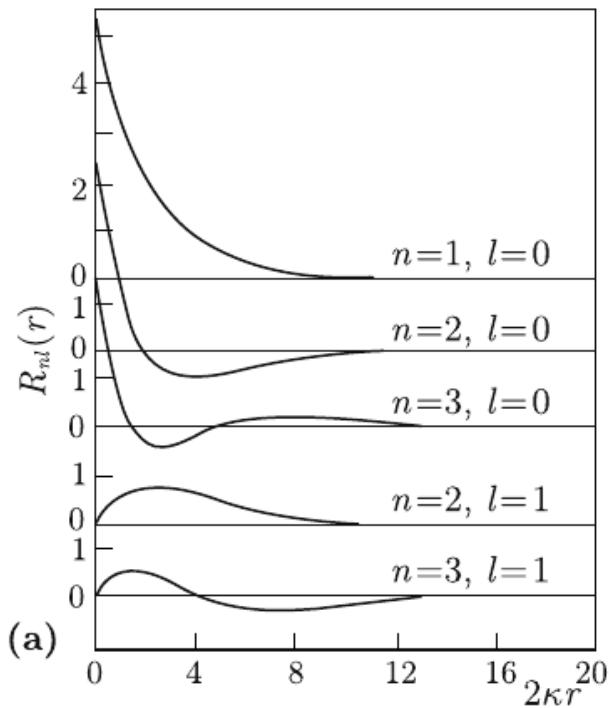


Abb. 6.3. Radiale Wellenfunktion $R_{nl}(r)$ für das anziehende Coulomb-Potential ($Z = 1$). (a) Radiale Wellenfunktion R_{nl} . (b) Radiale Wahrscheinlichkeitsdichte $r^2 R_{nl}^2$ aus Schwabl

Rekursionsrelationen für Laguerre-Polynome:

$$L_r(x) = e^x \frac{d^r}{dx^r} e^{-x} x^r$$

Behauptung: Es gilt eine Darstellung mit der erzeugenden Funktion

$$\frac{1}{1-t} e^{-x} \frac{t}{1-t} = \sum_{r=0}^{\infty} L_r(x) \frac{t^r}{r!} \quad (t < 1)$$

Beweis mit Hilfe der Cauchyschen Integralformel:

$$f(t) = \frac{1}{2\pi i} \oint \frac{f(z)}{(z-t)} dz \longrightarrow f^{(n)}(t) = \frac{n!}{2\pi i} \oint \frac{f(z)}{(z-t)^{n+1}} dz$$

Wähle aber $t=0$ und integriere um t auf beliebigem geschlossenen Pfad mit $|z|<1$:

$$L_r(x) = \frac{r!}{2\pi i} \oint dz \frac{e^{-x \frac{z}{1-z}}}{z^{r+1}(1-z)}$$

$$\text{Variablentransformation: } z = \frac{w-x}{w} \Leftrightarrow w = \frac{x}{1-z}$$

$$dz = \frac{w dw - (w-x) dw}{w^2} = \frac{x}{w^2} dw$$

$$\begin{aligned} L_r(x) &= \frac{r!}{2\pi i} \oint \frac{\frac{x}{w^2} dw}{\left(\frac{w-x}{w}\right)^{r+1} \left(1-\frac{w-x}{w}\right)} \exp\left\{-x \frac{w-x}{x}\right\} \\ &= \frac{r!}{2\pi i} e^x \oint dw e^{-w} \frac{w^r}{(w-x)^{r+1}} \\ &= e^x \frac{d^r}{dx^r} (x^r e^{-x}) \quad \text{was zu beweisen war.} \end{aligned}$$

Wir erinnern dabei an den Residuensatz (Pol n-ter Ordnung):

$$\text{Res}_x f(w) = \frac{1}{(n-1)!} \lim_{w \rightarrow x} \frac{d^{n-1}}{dw^{n-1}} (w-x)^n f(w)$$

$$\rightarrow \frac{1}{2\pi i} \oint dw f(w) = \text{Res}_x f(w) \quad (\text{einfache Windung um Pol})$$

Wir listen nun obige Formel partiell nach x ab:

$$\frac{-t}{(1-t)^2} e^{-x \frac{t}{1-t}} = -\frac{t}{1-t} \sum_{r=0}^{\infty} L_r(x) \frac{t^r}{r!} = \sum_{r=0}^{\infty} L'_r(x) \frac{t^r}{r!}$$

$$\rightarrow \sum_{r=0}^{\infty} L_r(x) \frac{t^r}{r!} = - \sum_{r=0}^{\infty} L'_r(x) \frac{t^{r-1}}{r!} + \sum_{r=0}^{\infty} L'_r(x) \frac{t^r}{r!}$$

Koeffizientenvergleich ergibt:

$$\frac{L_{r-1}}{(r-1)!} = -\frac{L'_r}{r!} + \frac{L'_{r-1}}{(r-1)!}$$

$$\Rightarrow L'_r(x) = r(L'_{r-1}(x) - L_{r-1}(x))$$

Partielle Ableitung nach t ergibt:

$$\left(\frac{1}{(1-t)^2} - \frac{x}{(1-t)^2} - \frac{xt}{(1-t)^3} \right) e^{-x \frac{t}{1-t}} = \frac{1-t-x}{(1-t)^3} e^{-x \frac{t}{1-t}}$$

$$= \frac{1-t-x}{(1-t)^2} \sum_{r=0}^{\infty} L_r(x) \frac{t^r}{r!} = \sum_{r=0}^{\infty} L_r \frac{t^{r-1}}{(r-1)!}$$

$$\rightarrow \sum_{r=0}^{\infty} \left\{ L_r \frac{t^r}{r!} - L_r \frac{t^{r+1}}{r!} - L_r \frac{xt^r}{r!} \right\}$$

$$= \sum_{r=0}^{\infty} \left\{ L_r \frac{t^{r+1}}{(r+1)!} - 2L_r \frac{t^r}{(r-1)!} + L_r \frac{t^{r+1}}{(r-1)!} \right\}$$

Vergleiche t^+ Koeffizienten:

$$\frac{L_r}{r!} - \frac{L_{r+1}}{(r+1)!} - \frac{xtL_r}{r!} = \frac{L_{r+1}}{r!} - \frac{2L_r}{(r-1)!} + \frac{L_{r-1}}{(r-2)!}$$

$$L_r - rL_{r+1} - xL_r = L_{r+1} - 2rL_r + rL_{r-1}$$

$$\Rightarrow L_{r+1} = (1+2r-x)L_r - r^2 L_{r-1}$$

Mittlerer radialer Abstand und Schwankungsquadrat:

gesucht sind die Erwartungswerte

$$\langle r^k \rangle_{nl} = \int_0^{\infty} dr r^{2+k} [R_{nl}(r)]^2 = \int_0^{\infty} dr r^k a_{nl}^2(r)$$

Wir rufen dazu folgende Formel her (Kramers-Relation):

$$\frac{k+1}{n^2} \langle r^k \rangle_{nl} - (2k+1) \frac{a_B}{z} \langle r^{k-1} \rangle_{nl} + \frac{k}{4} [(2l+1)^2 - k^2] \frac{a_B^2}{z^2} \langle r^{k-2} \rangle_{nl} = 0$$

mit $k+2l+1 > 0$.

Beweis:

Wir gehen aus von

$$\left[\frac{d^2}{de^2} - \frac{l(l+1)}{e^2} + \frac{e_0}{e} - 1 \right] u(e) = 0$$

und führen wieder ein $e = xr$, $x = \frac{\sqrt{-2mE}}{t_1} = \frac{z}{na_B}$ und
 $e_0 = \sqrt{\frac{2m}{|E|}} \frac{z e_0^2}{t_1} = \frac{e_0^2 z x}{|E|} \rightarrow x e_0 = \frac{e_0^2 z x^2}{|E|} = \frac{e_0^2 z^3}{n^2 a_B^2} \frac{2a_B n}{(ze_0)^2} = \frac{zz}{a_B}$

$$\rightarrow \left[\frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{zz}{a_B r} - \frac{z^2}{n^2 a_B^2} \right] u(r) = 0$$

Damit erhalten wir

$$\begin{aligned} \int_0^\infty dr u +^k u'' &= l(l+1) \langle r^{k-2} \rangle - \frac{2z}{a_B} \langle r^{k-1} \rangle + \frac{z^2}{n^2 a_B^2} \langle r^k \rangle \\ &= - \int_0^\infty dr u' r^k u' - k \int_0^\infty dr u r^{k-1} u' \end{aligned}$$

Den letzten Term formen wir folgendermaßen um:

$$\begin{aligned} \int_0^\infty dr r^{k-1} u u' &= - \int_0^\infty dr r^{k-1} u u' - (k-1) \int_0^\infty dr u^2 r^{k-2} \\ \rightarrow \int_0^\infty dr r^{k-1} u u' &= - \frac{k-1}{2} \langle r^{k-2} \rangle \quad \text{oder} \quad \int_0^\infty dr r^k u u' = - \frac{k}{2} \langle r^{k-1} \rangle \end{aligned}$$

Damit Umformung des ersten Terms rechts:

$$\begin{aligned} \int_0^\infty dr r^k u'^2 &= -2 \int_0^\infty dr \frac{r^{k+1}}{k+1} u' u'' \\ &= -2 \int_0^\infty dr \frac{r^{k+1}}{k+1} u' \left[\frac{l(l+1)}{r^2} - \frac{zz}{a_B r} + \frac{z^2}{n^2 a_B^2} \right] u \\ &= -\frac{2}{k+1} \left[-\frac{l(l+1)(k-1)}{2} \langle r^{k-2} \rangle + \frac{kz}{a_B} \langle r^{k-1} \rangle - \frac{(k+1)z^2}{2n^2 a_B^2} \langle r^k \rangle \right] \end{aligned}$$

Zusammen ergibt sich:

$$\int_0^\infty d\tau u + k u'' = \frac{z}{k+1} \left(-\frac{\ell(\ell+1)(k-1)}{2} \langle r^{k-2} \rangle + \frac{kz}{a_B} \langle r^{k-1} \rangle - \frac{(k+1)z^2}{2n^2 a_B^2} \langle r^k \rangle \right) \\ + \frac{k(k-1)}{2} \langle r^{k-2} \rangle \\ = \ell(\ell+1) \langle r^{k-2} \rangle - \frac{2z}{a_B} \langle r^{k-1} \rangle + \frac{z^2}{n^2 a_B^2} \langle r^k \rangle$$

Die Behauptung folgt dann aus dieser Gleichung nach Multiplikation mit $(k+1) \frac{a_B^2}{2z^2}$ und Umformung.

Wir schreiben nun die Kramers-Beziehung für $k=0, 1, 2$ auf:

$$\frac{k+1}{n^2} \langle r^k \rangle_{nl} - (2k+1) \frac{a_B}{z} \langle r^{k-1} \rangle_{nl} + \frac{1}{4} [(2\ell+1)^2 - k^2] \frac{a_B^2}{z^2} \langle r^{k-2} \rangle_{nl} = 0$$

$$\xrightarrow{k=0} \frac{1}{n^2} - \frac{a_B}{z} \langle r^{-1} \rangle_{nl} = 0 \iff \langle r^{-1} \rangle_{nl} = \frac{z}{n^2 a_B}$$

$$\xrightarrow{k=1} \frac{z}{n^2} \langle r \rangle_{nl} - \frac{3a_B}{z} + \frac{1}{4} [(2\ell+1)^2 - 1] \underbrace{\frac{a_B^2}{z^2} \langle r^{-1} \rangle_{nl}}_{= \frac{a_B}{n^2 z}} = 0 \\ \Rightarrow \langle r \rangle_{nl} = \frac{a_B}{2z} \left[3n^2 - \ell(\ell+1) \right]$$

$$\xrightarrow{k=2} \frac{3}{n^2} \langle r^2 \rangle_{nl} - 5 \frac{a_B}{z} \langle r \rangle_{nl} + \frac{1}{2} [(2\ell+1)^2 - 4] \frac{a_B^2}{z^2} = 0$$

$$\Rightarrow \langle r^2 \rangle_{nl} = \frac{n^2 a_B^2}{2z^2} \left[5n^2 - 3\ell(\ell+1) + 1 \right]$$

Schwenkungsquadrat:

$$\Delta r_{nl} = \sqrt{\langle r^2 \rangle_{nl} - \langle r \rangle_{nl}^2} = \frac{a_B}{2z} \sqrt{n^2(n^2+2) - \ell^2(\ell+1)^2}$$

Klassisch ist bei gegebener Energie der Radialimpuls auf einer Kreisbahn maximal. Darauf verschwindet das Schwenkungsquadrat.

Quantenmechanisch finden wir für maximales $\ell=n-1$:

$$\langle \tau \rangle_{n,n-1} = \frac{q_B}{2Z} (2n^2 + n), \quad \Delta \tau_{n,n-1} = \frac{q_B n}{2Z} \sqrt{2n+1}$$

$$\rightarrow \frac{\Delta \tau_{n,n-1}}{\langle \tau \rangle_{n,n-1}} = \frac{1}{\sqrt{2n+1}} \xrightarrow{n \rightarrow \infty} 0$$

Für große Quantenzahlen ergibt sich also klassisches Verhalten.

Das Korrespondenzprinzip gilt auch für den klassischen Virialsatz:

$$V(x) \propto x^q \Rightarrow \overline{E_{kin}} = \frac{q}{2} \overline{V}$$

mit $q=-1$ im Coulombpotential.

Fürs quantenmechanische Coulombpotential:

$$\langle V \rangle_{nl} = -e_0^2 Z \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle_{nl} = -\frac{e_0^2 Z^2}{n^2 a_B}$$

andererseits ist

$$\langle E_{kin} \rangle_{nl} = \bar{E}_n - \langle V \rangle_{nl} = -\frac{(Ze_0)^2}{2a_B n^2} + \frac{e_0^2 Z^2}{n^2 a_B} = \frac{1}{2} \frac{e_0^2 Z^2}{n^2 a_B} = -\frac{1}{2} \langle V \rangle_{nl}$$

6.3 Zweikörperproblem

Bisherige Annahme: ruhender Kern \rightarrow gute Näherung, da $m_p \gg m_e$

Die Mitbewegung des Kernes ist jedoch leicht zu berücksichtigen.

Hängt allgemein das Potential nur vom Abstandsvektor zweier Teilchen ab, dann können wir schreiben:

$$H = \frac{\vec{p}_1^2}{2m_1} + \frac{\vec{p}_2^2}{2m_2} + V(\vec{x}_1 - \vec{x}_2)$$

Definiere die reduzierte Masse: $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$

und Gesamtmasse: $M = m_1 + m_2$

Relativ- und Schwerpunktskoordinaten:

$$\vec{x}_r = \vec{x}_1 - \vec{x}_2, \quad \vec{P}_r = \mu(\vec{v}_1 - \vec{v}_2) = \frac{m_2 \vec{P}_1 - m_1 \vec{P}_2}{m_1 + m_2}$$

$$\vec{x}_s = \frac{m_1 \vec{x}_1 + m_2 \vec{x}_2}{m_1 + m_2}, \quad \vec{P}_s = \vec{P}_1 + \vec{P}_2$$

Mit $[x_{ri}, P_{sj}] = i\hbar \delta_{ij}$

Teilchenindex = Koordinatenindex
dizes 1,2 indices 1,2,3

$$\Rightarrow [x_{ri}, P_{rf}] = \frac{m_2}{m_1 + m_2} i\hbar \delta_{ij} + \frac{m_1}{m_1 + m_2} i\hbar \delta_{ij} = i\hbar \delta_{ij}$$

$$[x_{si}, P_{si}] = i\hbar \delta_{ij}$$

$$[x_{ri}, P_{si}] = 0$$

$$[x_{si}, P_{rf}] = \frac{m_1 m_2}{(m_1 + m_2)^2} i\hbar \delta_{ij} (1-1) = 0$$

→ Die Impulsoperatoren haben die Form

$$\vec{P}_r = \frac{i\hbar}{i} \vec{V}_r, \quad \vec{P}_s = \frac{i\hbar}{i} \vec{V}_s.$$

Hamiltonoperator in neuen Koordinaten:

$$\frac{\vec{P}_r^2}{2\mu} + \frac{\vec{P}_s^2}{2M} = \frac{m_2^2 \vec{P}_1^2 - 2m_1 m_2 \vec{P}_1 \cdot \vec{P}_2 + m_1^2 \vec{P}_2^2}{2 \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} (m_1 + m_2)^2} + \frac{\vec{P}_1^2 + 2\vec{P}_1 \cdot \vec{P}_2 + \vec{P}_2^2}{2(m_1 + m_2)}$$

$$= \frac{\frac{m_2}{m_1} + 1}{2(m_1 + m_2)} \vec{P}_1^2 + \frac{\frac{m_1}{m_2} + 1}{2(m_1 + m_2)} \vec{P}_2^2 = \frac{\vec{P}_1^2}{2m_1} + \frac{\vec{P}_2^2}{2m_2}$$

Die Wellenfunktionen hängt nun von beiden Koordinaten ab:

$$\psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2) \longrightarrow \psi(\vec{x}_r, \vec{x}_s)$$

Zeitabhängige Schrödinger-Gleichung:

$$\left[\frac{\vec{P}_r^2}{2\mu} + \frac{\vec{P}_s^2}{2M} + V(\vec{x}_r) \right] \psi(\vec{x}_r, \vec{x}_s) = E_{\text{tot}} \psi(\vec{x}_r, \vec{x}_s)$$

→ Separationsansatz: $\psi(\vec{x}_r, \vec{x}_s) = e^{i \vec{k}_s \cdot \vec{x}_s} \psi(\vec{x}_r)$

$$\rightarrow \left[\frac{\vec{P}_r^2}{2\mu} + V(\vec{x}_r) \right] \psi(\vec{x}_r) = E \psi(\vec{x}_r) \quad \text{mit} \quad E = E_{\text{tot}} - \frac{\hbar^2 \vec{k}_s^2}{2M} = E_{\text{tot}} - E_s$$

E_s entspricht dabei der kinetischen Energie der freien Schwerpunktsbewegung.

Die Schrödinger-Gleichung für $\psi(\vec{x}_r)$ entspricht genau der Gleichung ohne Berücksichtigung der Mitbewegung des Kerns, jedoch mit $m \rightarrow \mu$.

Beim Wasserstoffatom ist $\mu = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p} \approx m_e \left(1 - \frac{m_e}{m_p} + \dots\right)$ und $\frac{m_e}{m_p} \approx \frac{1}{2000}$. Die Korrektur ist also geringer als durch höhere Ordnungen in α (relativistische Effekte).