• <u>Normierung:</u> $\int d\vec{r}^3\, |\psi(\vec{r})|^2 = \int_0^\infty dr\, r^2\, |R(r)|^2 \underbrace{\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} d\theta \sin\theta\, |Y_{\ell m}(\theta,\varphi)|^2}_{=1 \text{ s. S. 95}} \stackrel{!}{=} 1$

$$\Rightarrow \quad \underline{\int_0^\infty dr\, r^2\, |R(r)|^2 = 1}$$

mit <u>Randbedingungen für die Dgl 2. Ordnung:</u> $R(r) \xrightarrow[r\to\infty]{} 0$, damit $\int$ endlich

sowie $|\psi(\vec{r})|^2$ endlich, d.h. $\lim_{r\to 0} R(r) < \infty$

((es wäre auch noch $R(r) \underset{r\to 0}{\sim} \frac{1}{r}$ integrierbar, aber mit $\vec{\nabla}^2 \frac{1}{r} = -4\pi\, \delta^{(3)}(\vec{r})$ müßte dann V eine δ-Funktion enthalten – das ist nicht der Fall!))

• <u>Entartung:</u> In der Dgl. taucht die Quantenzahl $m \in \{-\ell, \ldots, \ell\}$ <u>nicht</u> <u>auf</u>, d.h. jede Energie ist $(2\ell+1)$-mal entartet (die selbe für alle diese m's).

(historische) <u>Notation:</u> Elektronen mit Q-Zahl ℓ heißen:

$$\begin{array}{cccccc} \ell = 0, & 1, & 2, & 3, & 4, & 5 \\ S & P & D & F & G & H \end{array}$$

* wir vereinfachen die Radialgl. durch Einführung von $u(r)$:

$\boxed{R(r) = \frac{u(r)}{r}} \Leftrightarrow r R(r) = u(r) \quad \Rightarrow$ <u>Normierung</u> $\int_0^\infty dr\, |u(r)|^2 = 1$

$$\Rightarrow \partial_r R(r) = \frac{u'}{r} - \frac{u}{r^2}, \quad \partial_r^2 R(r) = \frac{u''}{r} - \frac{2u'}{r^2} + \frac{2u}{r^3}$$

$$\Rightarrow \left(\partial_r^2 + \frac{2}{r}\partial_r\right) R = \frac{u''}{r} - \frac{2u'}{r^2} + \frac{2u}{r^3} + \frac{2}{r}\left(\frac{u'}{r} - \frac{u}{r^2}\right) = \frac{u''}{r}$$

$$\Rightarrow \text{Radialgl:} \; -\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{u''(r)}{r} + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2\mu r^2}\frac{u(r)}{r} + V(r)\frac{u(r)}{r} = E\,\frac{u(r)}{r} \qquad |\cdot r$$

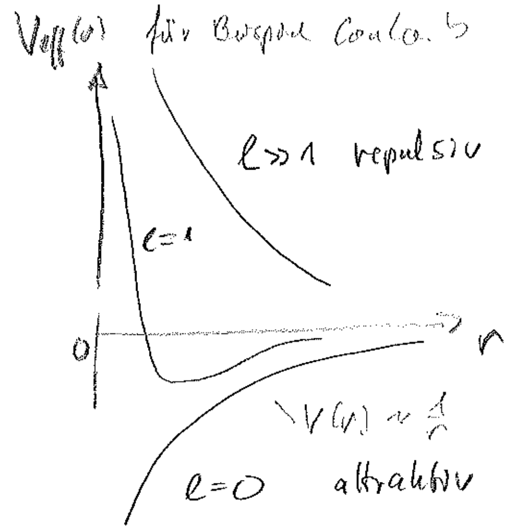
$$\Rightarrow \boxed{\left\{-\frac{\hbar^2}{2\mu}\partial_r^2 + V_{eff}(r)\right\} u(r) = E\, u(r)} \text{, mit}$$

$V_{eff}(r) \equiv V(r) + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2\mu r^2}$ den <u>effektiven Potential</u>

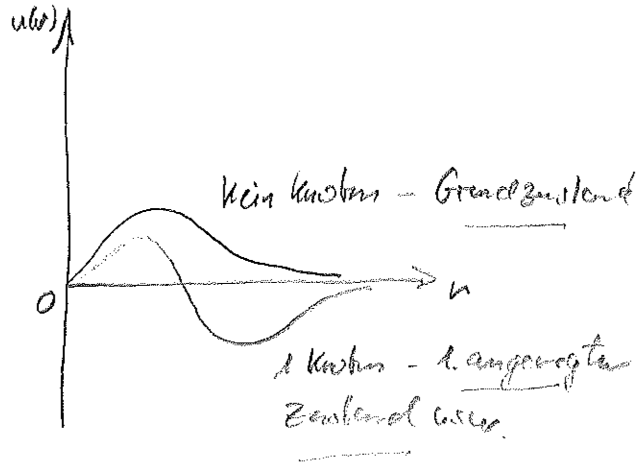
Rotationsenergie, Drehimpulsbarriere

Randbedingungen: $u(r) \xrightarrow[r\to\infty]{} 0$ Integrierbarkeit, aus Normierung

$\lim_{r\to\infty} u(r) = 0$ da $R(r)$ endlich



mit



6.2 Das Energiespektrum [Münster 13.1; Fließbach 29]

Wir betrachten das Coulomb-Potential $\boxed{V(r) = -\frac{Z Z' e^2}{r}}$

mit $Z = Z' = 1$ für das H-Atom, da

e^- und p^+ einfach negativ bzw. positiv geladen sind (wir behalten Z f. mehrfach geladene Kerne).

$\Rightarrow$ Radialgl.: $\boxed{\left\{-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2\mu r^2} - \frac{Z e^2}{r}\right\} u(r) = E\, u(r)}$, $u(0) = 0 = u(\infty)$

- Was passiert bei großen Abständen $r \to \infty$?

$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2\mu} u'' \approx E u}$, für $E > 0$ führt zu Oszillationen, wir brauchen Abfall f. $u(\infty) = 0$

$\Rightarrow E < 0$, def. $\varkappa$ durch (parametrisiert E) $\boxed{E = -\frac{\hbar^2 \varkappa^2}{2\mu}}$ $\Rightarrow u(r) \underset{r\to\infty}{\sim} e^{\ominus \varkappa r}$, nur "–" erfüllt

- dividiere Radialgl. durch $\left(-\frac{\hbar^2 \varkappa^2}{2\mu}\right)$, def. $\rho = \varkappa r$, $\boxed{\rho_0 = \frac{Z e^2}{\left(\frac{\hbar^2 \varkappa}{2\mu}\right)}}$

$\frac{\partial}{\partial r} = \varkappa \frac{\partial}{\partial \rho}$

$\Rightarrow$ Radialgl. $\left\{\frac{\partial^2}{\partial \rho^2} - \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} + \frac{\rho_0}{\rho} - 1\right\} u(\rho) = 0$, mit $u(\rho) \underset{\rho\to\infty}{\sim} e^{-\rho}$

- Was passiert bei kleinen Abständen $\rho = \varkappa r \to 0$?

$$\boxed{u''(\rho) - \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} u(\rho) \approx 0}$$, Potenzansatz $\underline{u(\rho) = c\rho^{\alpha}}$, $u'' = c\alpha(\alpha-1)\rho^{\alpha-2}$

$\Rightarrow \alpha(\alpha-1) = \ell(\ell+1)$ $\exists$ 2 Lösungen: $\begin{cases} 1.\ \alpha = \ell+1 & \ell = 0, 1, .. \\ 2.\ \alpha = -\ell & , \end{cases}$

wegen $u(0) = 0$ ist nur die 1. Lsg zulässig

- Ansatz für die Lösung für alle ρ: $\boxed{u(\rho) = \rho^{\ell+1} e^{-\rho} w(\rho)}$

wobei $w(\rho)$ die zu bestimmende Funktion, so daß die obige Asymptotik $u(\rho) \underset{\rho\to\infty}{\sim} e^{-\rho}$ und $u(\rho) \underset{\rho\to 0}{\sim} \rho^{\ell+1}$ erfüllt bleibt!

→ Einsetzen in die Radialgleichung:

$$u'(\rho) = (\ell+1)\rho^{\ell} e^{-\rho} w - \rho^{\ell+1} e^{-\rho} w + \rho^{\ell+1} e^{-\rho} w' = \rho^{\ell} e^{-\rho}\left((\ell+1)w - \rho w + \rho w'\right)$$

$$u''(\rho) = (\ell+1)\ell\rho^{\ell-1} e^{-\rho} w - 2(\ell+1)\rho^{\ell} \dots w + 2(\ell+1)\rho^{\ell} e^{-\rho} w' + \rho^{\ell+1} e^{-\rho} w - 2\rho^{\ell+1} e^{-\rho} w'$$
$$+ \rho^{\ell+1} e^{-\rho} w''$$
$$= \rho^{\ell} e^{-\rho}\left\{\left[\frac{\ell(\ell+1)}{\rho} - 2(\ell+1) + \rho\right] w + 2\left[\ell+1-\rho\right] w' + \rho w''\right\}$$

$$\Rightarrow u''(\rho) - \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2}\rho^{\ell+1} e^{-\rho} w + \frac{\rho_0}{\rho}\rho^{\ell+1} e^{-\rho} w - \rho^{\ell+1} e^{-\rho} w = 0$$

$e^{+\rho}\rho^{-\ell}$

$$\boxed{\left[-2(\ell+1) + \rho_0\right] w(\rho) + 2\left[\ell+1-\rho\right] w'(\rho) + \rho w''(\rho) = 0} \quad (\square)$$

Potenzreihenansatz: $\underline{w(\rho) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k \rho^k} = a_0 + a_1\rho + ..$, damit Asymptotik von $u(\rho) = \rho^{\ell+1} e^{-\rho} w(\rho)$ bei $\rho \to 0$ ok für $\ell = 0, 1, ..$

$$\Rightarrow w'(\rho) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k k \rho^{k-1}, \quad w''(\rho) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k k(k-1)\rho^{k-2}$$

$$\Rightarrow \sum_{k=0}^{\infty}\left\{(-2(\ell+1)+\rho_0)a_k\rho^k + 2(\ell+1)a_k k\rho^{k-1} - 2k a_k\rho^k + a_k k(k-1)\rho^{k-1}\right\} = 0$$

$\downarrow k-1 = k'$ $\qquad\qquad\qquad \downarrow$

Koeffizientenvergleich: $\quad 2(\ell+1)(k'+1)a_{k'+1}\rho^{k'} \qquad a_{k'+1}(k'+1)k'\rho^{k'}$

jeder Koeff vor ρ^k muß $= 0$, $\forall k$

$$\Rightarrow \quad \big(\varrho_0 - 2(l+k+1)\big)a_k + (k+1)\big(2(l+1)+k\big)a_{k+1} = 0 \quad \text{d.h. } \exists \text{ Rekursion für } k=0,1,2\ldots$$

• Verhalten für große $k \gg 1$:

$$\frac{a_{k+1}}{a_k} = \frac{2(k+l+1)-\varrho_0}{(k+1)(2l+2+k)} \underset{k\gg 1}{\approx} \frac{2k}{k^2} = \frac{2}{k} \text{ , d.h. asymptotisch } a_k \sim \frac{2^k}{k!}$$

asymptotisch würde dieses Verhalten zu $w(\varrho) \sim \sum_k \frac{2^k \varrho^k}{k!} = e^{2\varrho}$ führen,

dies widerspricht aber der Asymptotik von $u(\varrho) = \varrho^{l+1} e^{-\varrho} w(\varrho) \underset{\varrho\to\infty}{\sim} e^{-\varrho}$!

$\Rightarrow$ die Reihe muß abbrechen; das passiert wenn $\exists$ $k=N$ mit

$$\varrho_0 - 2(l+N+1) = 0 \quad \Rightarrow \quad a_{N+1} = 0$$

Fazit: $w(\varrho)$ ist ein Polynom vom Grad N

und wegen $\varrho_0 = 2(N+l+1) = 2n = \frac{Ze^2 2\mu}{\hbar^2 \varkappa}$ ist die Energie quantisiert:

$$E_n = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\varkappa^2 = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{Ze^2 2\mu}{\hbar^2 \varrho_0}\right)^2 = -\frac{Z^2 e^4 2\mu}{\hbar^2 \varrho_0^2} = -\frac{Z^2 e^4 2\mu}{\hbar^2 4n^2}$$

$$\Leftrightarrow \quad \boxed{E_n = -\frac{Z^2 e^4 \mu}{\hbar^2 2 n^2}} \qquad \text{Rydberg Formel} \quad n = 1,2,3,\ldots$$

(Balmer für $Z=1$)

mit Hauptquantenzahl n. Wegen $N+l+1 = n$ mit $N = 0,1,2\ldots$

gilt $l = n-1-N$, d.h. zu gegebenem n ist $l = 0,1,\ldots,n-1$ möglich.

• Wir betrachten nun noch einmal die Differentialgl. (II) auf S. 112 für w:

mit $t = 2\varrho$ und $\frac{\partial}{\partial\varrho} = 2\frac{\partial}{\partial t}$: $\cancel{4}^{2}\,\frac{t}{\cancel{2}}\ddot{w} + 2\left(l+1-\frac{t}{2}\right)2\dot{w} + \left(2n - 2(l+1)\right)w = 0$

erhalten wir die Laguerresche Dgl $\boxed{t\ddot{w}(t) + \underbrace{(2l+2-t)}_{\alpha+1-t}\dot{w} + \underbrace{(n-l-1)}_{n'} w = 0}$

Deren Lösung sind die zugeordneten (oder verallgemeinerten) Laguerre Polynome $L_{n'}^{(\alpha)}(t) = L_{n-l-1}^{(2l+1)}(t)$ vom Grad $n-l-1$.

Diese sind explizit bekannt, z.B. zu $l=0$: $L_{n-1}^{(1)}(t)$:

$L_0^{(1)}(t) = 1$. $n=1$

$L_1^{(1)}(t) = -t+2$ $n=2$

usw.