

⇒ allgemeine Lösung $\psi_n(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi)$ mit

$$R_{nl}(r) = \frac{U_{nl}(r)}{r} = \frac{C}{r} \left(\frac{2\mu r}{\hbar^2} \right)^{l+1} e^{-\frac{\mu r}{\hbar^2}} \sum_{k=0}^{n-l-1} (2\mu r)^k$$

Bsp $n=1, l=0$
 $R_{10}(r) = \text{const} \cdot e^{-\frac{\mu r}{\hbar^2}}$

Zusammenfassung:

• die Energieeigenzustände sind durch 3 Quantenzahlen charakterisiert

- $n = 1, 2, 3, \dots$ Hauptquantenzahl, diese bestimmt die Energie E_n
- $l = 0, 1, \dots, n-1$ Drehimpuls $l \hbar$ von $\sum \vec{L}^2$
- $m = -l, -(l-1), \dots, +l$ Quantenzahl von $\sum L_z$ (Projektion auf z-Achse)

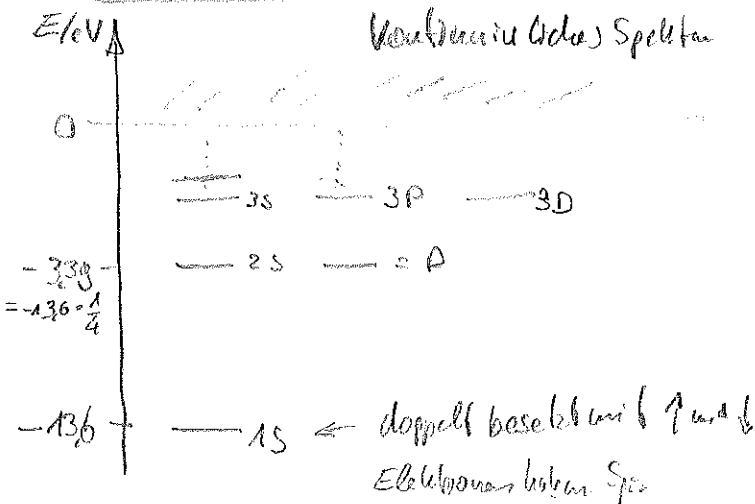
d.h. die obige Wellenfunktion wird durch (n, l, m) charakterisiert

(* hinzu kommt, daß Elektronen e^- Fermionen mit Spin $\frac{1}{2}$ sind)

Entartung: $\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = \dots = n^2$ pro E_n
mögliche m-Werte

Bsp	S (l=0)	P (l=1)	D (l=2)	Entartung n^2
1,0,0				1
2,0,0		2,1,-1		4
		2,1,0		
		2,1,+1		
3,0,0		3,1,-1	3,2,-2	9 usw
		3,1,0	3,2,-1	
		3,1,+1	3,2,0	
			3,2,+1	
			3,2,+2	

⇒ Energiespektrum



Feinstrukturkonstante $\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \approx \frac{1}{137}$

Rydberg-Konstante:
 $E_n = -\frac{1}{2} \mu c^2 \left(\frac{e^2}{\hbar c} \right)^2 \frac{1}{n^2} \approx \frac{13,6 \text{ eV}}{n^2}$

mit $\mu = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p} \approx m_e \left(1 - \frac{m_e}{m_p} \right) \approx m_e$
 $\frac{1}{1836}$

die Rydberg-Formel lässt sich auch durch den Bohr-Radius a

ausdrücken:
$$a = \frac{1}{\alpha} \frac{\hbar c}{m c^2} \approx 0,53 \text{ \AA} = 0,53 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

$$\Rightarrow E_n = -\frac{e^2}{2a} \cdot \frac{1}{n^2}$$

Bei genauere Betrachtung wird die Erhebung auf gehoben, u.a. durch

*, Elektronenspin: Notation n, l, j mit $j = l \pm \frac{1}{2}$, Gesamtdrehimpuls des Elektrons

- Finestruktur (relativistische Korrekturen - Dirac-Gl) [S.S. 107]

$$|E_{2s_{1/2}} - E_{2p_{3/2}}| = \mathcal{O}(\alpha^4)$$

(*) - Lambshift (Korrektur aus der QED)

$$| \quad \quad \quad | = \mathcal{O}(\alpha^5 \log \frac{1}{\alpha})$$

- Hyperfeinstruktur (wegen Spin des Protons)

$$|E_{1s_{1/2}}^{(p)} - E_{1s_{1/2}}^{(n)}| = \mathcal{O}(\alpha^4 \frac{m_e}{m_p})$$

$\stackrel{\Delta}{\approx}$ Wellenlänge $\lambda = 21 \text{ cm}$, wichtig in der Astronomie.

7. Näherungsmethoden

(*) Exakt lösbare Schröding (harmonischer Oszillator, H-Atom) sind die Ausnahme. Grund für die Lösbarkeit sind oft zusätzliche Symmetrien, z.B. der Runge-Lenz-Pauli Vektor im H-Atom [\rightarrow Muster 13.2].

Im folgenden lernen wir einige Näherungsverfahren kennen.

7.1. Rayleigh-Ritz-Variationsverfahren [Fließbuch VII 44]

Sei \hat{H} ein Hermitescher Op, mit $\hat{H}|n\rangle = E_n |n\rangle$, $n=0,1,\dots$

wobei die Energien $E_0 \leq E_1 \leq E_2 \dots$ und die Eigenzustände

$\{|n\rangle\}_{n=0,1,\dots}$ unbekannt seien.

• Näherung für den Grundzustand $|0\rangle$ und für E_0 :

Sei $|\varphi\rangle$ ein guter, näherungsweise Ansatz für $|0\rangle$, mit $\langle\varphi|\varphi\rangle = 1$ normiert.

Dann gilt daß $E_\varphi = \langle\varphi|\hat{H}|\varphi\rangle \geq E_0$ (und wenn gut gewählt eine gute Näherung ist).

Beweis: $\{|n\rangle\}$ bilden eine vollständige ONB: $\langle n|m\rangle = \delta_{nm}$

$$\Rightarrow |\varphi\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} c_n |n\rangle, \quad \langle\varphi|\varphi\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} |c_n|^2 = 1$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow E_\varphi &= \langle\varphi|\hat{H}|\varphi\rangle = \langle\varphi|\sum_{n=0}^{\infty} c_n E_n |n\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} E_n |c_n|^2 \geq E_0 \\ &= E_0 + \underbrace{\sum_{n=0}^{\infty} |c_n|^2 (E_n - E_0)}_{\geq 0}, \quad \text{d.h. } E_\varphi \geq E_0. \end{aligned}$$

Ferner gilt für einen nicht entarteten Grundzustand ($E_1 > E_0$), daß $E_\varphi = E_0 \Leftrightarrow |\varphi\rangle = |0\rangle$.

Variationsprinzip = Ansatz z.B. für R_{00} , der von mehreren Parametern $\alpha_1, \alpha_2, \dots$ abhängt:

$$\text{z.B. } \tilde{R}_{00}(v) = C(\alpha_1, \alpha_2) e^{-\alpha_1 v - \alpha_2 v^2}, \quad C(\alpha_1, \alpha_2) = \int_0^{\infty} dv v^2 (e^{-\alpha_1 v - \alpha_2 v^2})^2$$

ist normiert und sei ein Ansatz für die wahre Radialwellenfkt. $R_{00}(v)$ im Grundzustand

$$\Rightarrow E_\varphi(\alpha_1, \alpha_2) = \int_0^{\infty} dv v^2 \tilde{R}_{00}(v) \hat{H} \tilde{R}_{00}(v) = \int_0^{\infty} dv v^2 \tilde{R}_{00}(v) \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\partial_v^2 + \frac{2}{v} \partial_v \right) + V(v) \right) \tilde{R}_{00}(v)$$

Damit $E_\varphi \geq E_0$ möglichst gut den wahren Grundzustand annähert, müssen wir minimieren bzgl. α_1, α_2 :

Optimales $\tilde{E}_\varphi = \min_{\alpha_1, \alpha_2} E_\varphi(\alpha_1, \alpha_2)$, z.B. indem wir

$$\text{verlangen, daß } \frac{\partial}{\partial \alpha_1} E_\varphi = 0 = \frac{\partial}{\partial \alpha_2} E_\varphi.$$

- manchmal läßt sich dies nur numerisch bewerkstelligen.

Bemerkungen: a) in der Regel kann E_0 besser approximiert werden als 10 .

Sei $|\varphi\rangle = |0\rangle + \varepsilon|\psi\rangle$, mit $\langle 0|\varphi\rangle = 0$, d.h. Fehler = $O(\varepsilon)$
 (Wir kennen $|0\rangle$ nicht, aber das ist eine theoretische Abschätzung)

$$\begin{aligned} \Rightarrow \underline{E_\varphi} &= \langle \varphi | \hat{H} | \varphi \rangle = (\langle 0 | + \varepsilon \langle \psi |) (E_0 | 0 \rangle + \varepsilon \hat{H} | \psi \rangle) \\ &= \langle 0 | E_0 | 0 \rangle + \langle 0 | \varepsilon_0 \varepsilon | \psi \rangle + \varepsilon E_0 \langle \psi | 0 \rangle + \varepsilon^2 \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle \\ &= \underline{E_0 + \varepsilon^2 \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle} \quad \text{d.h. Fehler} = \underline{O(\varepsilon^2)} \end{aligned}$$

b) Prinzipiell können genauso auch höhere angeregte Zustände und deren Energien per Ansatz approximiert werden:

Seien $|0\rangle, \dots, |N-1\rangle$ bekannt. Mache Ansatz $|\varphi\rangle$ für $|N\rangle$, mit $\langle \varphi | \varphi \rangle = 1$ und $\langle \varphi | n \rangle = 0$ für $n=0, 1, \dots, N-1$

$$\Rightarrow |\varphi\rangle = \sum_{n=N}^{\infty} c_n |n\rangle, \quad \langle \varphi | \varphi \rangle = \sum_{n=N}^{\infty} |c_n|^2$$

$$\begin{aligned} \text{und } E_\varphi &= \langle \varphi | \hat{H} | \varphi \rangle = \langle \varphi | \sum_{n=N}^{\infty} c_n E_n |n\rangle = \sum_{n=N}^{\infty} E_n |c_n|^2 \geq E_N \\ &= E_N + \underbrace{\sum_{n=N}^{\infty} |c_n|^2 (E_n - E_N)}_{\geq 0} \geq E_N \end{aligned}$$

7.2 Zeitunabhängige Störungstheorie [Münster 17.2, Fließbach III 38]

"Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie", gilt für nicht entartete Zustände!

Sei $\hat{H} = \hat{H}_0 + g\hat{V}$ gegeben, mit $|g| \ll 1$, $g\hat{V}$ ist die Störung.

Es seien Eigenzustände und Energien zu H_0 bekannt (z.B. H-Atom)

$$\hat{H}_0 |\varphi_n\rangle = E_{0n} |\varphi_n\rangle, \quad \text{gesucht sind } \underline{\hat{H} |\varphi_n\rangle = E_n |\varphi_n\rangle}.$$

Annahmen: (i) das Spektrum bleibt für $g \neq 0$ diskret

(ii) die $|\varphi_n\rangle$ sind nicht entartet und bilden vollständige ONB

(iii) $|\varphi_n\rangle$ und E_n als Potenzreihen in g entwickelt

werden

- später mit Entartung

\Rightarrow Ansatz: $|\Psi_n\rangle = \sum_{m=0}^{\infty} g^m |\Psi_n^{(m)}\rangle$ mit $|\Psi_n^{(0)}\rangle = |\Psi_n\rangle$ (m-te Ordnung)
 und $E_n = \sum_{m=0}^{\infty} g^m E_n^{(m)}$ mit $E_n^{(0)} = E_{cn}$

\Rightarrow Schwächl $\hat{H}|\Psi_n\rangle = E_n |\Psi_n\rangle$ ergibt

$$\sum_{m=0}^{\infty} g^m \hat{H}_0 |\Psi_n^{(m)}\rangle + \sum_{m=0}^{\infty} g^{m+1} \hat{V} |\Psi_n^{(m)}\rangle = \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} g^{p+m} E_n^{(p)} |\Psi_n^{(m)}\rangle$$

$m' = m+1$

$$g^{m'+1} \hat{V} |\Psi_n^{(m)}\rangle$$

$m' = p+m, m = m' - p$

benutze Cauchy'sche Produkt-Formel \rightarrow

$$\sum_{m'=0}^{\infty} g^{m'} \sum_{p=0}^{m'} E_n^{(p)} |\Psi_n^{(m-p)}\rangle$$

* Gleichheit muß in jeder Ordnung in g gelten (in Ordnung g^0 bereits erfüllt!)

$$\Rightarrow (1) \left[\hat{H}_0 |\Psi_n^{(m)}\rangle + \hat{V} |\Psi_n^{(m-1)}\rangle = \sum_{p=0}^m E_n^{(p)} |\Psi_n^{(m-p)}\rangle \right], m \geq 1$$

* die komplette Lsg $|\Psi_n\rangle$ soll normiert sein:

$$\langle \Psi_n | \Psi_n \rangle = \sum_{m=0}^{\infty} g^{m'} \sum_{p=0}^{m'} \langle \Psi_n | \Psi_n \rangle^{(m'-p)} \stackrel{!}{=} 1$$

da die 0-te Ordnung g^0 in $m'=p=0$ bereits = 1 liefert, $\langle \Psi_n | \Psi_n \rangle^{(0)} = \langle \Psi_n | \Psi_n \rangle = 1$,
 muß der Rest der Summe Ordnung für Ordnung verschwinden

$$\Rightarrow (2) \left[\sum_{p=0}^m \langle \Psi_n | \Psi_n \rangle^{(m-p)} = 0 \right] \text{ für alle } m \geq 1$$

Lösung: ($m=0$ $\hat{H}_0 |\Psi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |\Psi_n^{(0)}\rangle$ bereits erfüllt, per Def.)

$$m=1: (1) \left\{ \begin{aligned} \hat{H}_0 |\Psi_n^{(1)}\rangle + \hat{V} |\Psi_n^{(0)}\rangle &= E_n^{(0)} |\Psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(1)} |\Psi_n^{(0)}\rangle \\ \langle \Psi_n | \Psi_n \rangle^{(1)} + \langle \Psi_n | \Psi_n \rangle^{(0)} &= \langle \Psi_n | \Psi_n \rangle^{(1)} + \langle \Psi_n | \Psi_n^{(0)*} \rangle = 0 \end{aligned} \right. \left| \cdot \langle \Psi_n | \right.$$

$\langle \Psi_n |$

$$\Rightarrow \langle \Psi_n | E_n^{(0)} |\Psi_n^{(1)}\rangle + \langle \Psi_n | \hat{V} |\Psi_n^{(0)}\rangle = \langle \Psi_n | E_n^{(0)} |\Psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(1)} \langle \Psi_n | \Psi_n^{(0)} \rangle$$

$$\Rightarrow \boxed{E_n^{(1)} = \langle \Psi_n | \hat{V} |\Psi_n \rangle} \text{ 1. Ord. Störungstheorie u. } \langle \Psi_n | \Psi_n \rangle^{(0)} \in \mathbb{R}$$