5.2 Energiespektrum [vgl. z.B. Münster, §13.1]

wir betrachten nun konkret das Coulomb-Potential

$V(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$; $Z = 1$ für Wasserstoff

$\Rightarrow$ Radialgleichung $\left\{-\frac{\hbar^2}{2\mu}\partial_r^2 + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}\right\} u(r) = E\, u(r)$,

Randbedingungen $u(0) = 0 = u(\infty)$

Lösung $u(r) = ?$ $\rightarrow$ gehe schrittweise vor:

(1) was passiert für sehr große r?

$$V_{\text{eff}}(r) \rightarrow 0 \Rightarrow -\frac{\hbar^2}{2\mu}u'' = Eu \quad \rightarrow \quad \text{falls } E > 0 : \underbrace{\text{Oszillationen}}_{\text{X zu } u(\infty)=0}$$
$$\Rightarrow \quad E < 0\,!$$

(2) Notation: $E \equiv -\frac{\hbar^2\kappa^2}{2\mu}$ $\Rightarrow$ $u(r) \sim e^{-\kappa r}$ für $r \rightarrow \infty$

(3) dimensionslose Variable $\rho \equiv \kappa r$ $\Rightarrow$ $\partial_r = \kappa\partial_\rho$; $\rho_0 \equiv \frac{Ze^2\kappa}{4\pi\epsilon_0 |E|}$

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

(4) asymptotisches Verhalten

- $\rho \rightarrow \infty$ $\Rightarrow$ $u(\rho) \sim e^{-\rho}$ (vgl.(2))
- $\rho \rightarrow 0$ $\Rightarrow$ $u'' \approx \frac{l(l+1)}{\rho^2}u(\rho)$

$$\begin{aligned} \text{Ansatz } u(\rho) \sim \rho^\alpha \;&\Rightarrow\; \alpha(\alpha-1)\rho^{\alpha-2} = l(l+1)\rho^{\alpha-2} \\ &\Leftrightarrow\; \alpha = l+1 \quad \text{oder} \quad \underbrace{\alpha = -l}_{\text{X zu } u(0)=0} \end{aligned}$$

(5) dies motiviert den **Ansatz** $u(\rho) = \rho^{l+1}e^{-\rho}w(\rho)$

$$\begin{aligned} \rightarrow u'(\rho) &= (l+1)\rho^l e^{-\rho}w - \rho^{l+1}e^{-\rho}w + \rho^{l+1}e^{-\rho}w' \\ \rightarrow u''(\rho) &= l(l+1)\rho^{l-1}e^{-\rho}w - (l+1)\rho^l e^{-\rho}w + (l+1)\rho^l e^{-\rho}w' \\ &\quad -(l+1)\rho^l e^{-\rho}w + \rho^{l+1}e^{-\rho}w - \rho^{l+1}e^{-\rho}w' \\ &\quad +(l+1)\rho^l e^{-\rho}w' - \rho^{l+1}e^{-\rho}w' + \rho^{l+1}e^{-\rho}w'' \\ &= \rho^l e^{-\rho}\left\{\left[\frac{l(l+1)}{\rho} - 2(l+1) + \rho\right]w + 2[l+1-\rho]w' + \rho w''\right\} \\ \Rightarrow \quad & [-2(l+1) + \rho_0]w + 2[l+1-\rho]w' + \rho w'' = 0 \end{aligned}$$

(6) Ansatz für $w(\rho)$: Potenzreihe!

$$
\begin{aligned}
w(\rho) &= \sum_k a_k \rho^k\,; \quad w' = \sum_k a_k k \rho^{k-1}\,; \quad w'' = \sum_k a_k k(k-1)\rho^{k-2} \\
&\Rightarrow \sum_k \left\{ [-2(l+1)+\rho_0] a_k \rho^k + 2(l+1) \underbrace{a_k k \rho^{k-1}}_{k\to k+1} - 2a_k k \rho^k + \underbrace{a_k k(k-1)\rho^{k-1}}_{k\to k+1} \right\} \\
&\Leftrightarrow \sum_k \left\{ [\rho_0 - 2(l+1+k)] a_k + (k+1)[2(l+1)+k] a_{k+1} \right\} \rho^k = 0
\end{aligned}
$$

muss $\forall\, \rho$ gelten $\Rightarrow \{\} = 0$: Rekursion für Koeff. a_k.

(7) Wähle $k = -1 \Rightarrow a_{-1} = 0$

und wegen $a_k = (k+1)\frac{2(l+1)+k}{2(k+l+1)-\rho_0} a_{k+1}$ ist $a_{-2} = 0 = a_{-3} = a_{-4} = \cdots$
$\Rightarrow \underline{k \geq 0}$ damit $a_k \neq 0$

(8) für $k \in \{0, 1, 2, \cdots\}$ gilt also $\frac{a_{k+1}}{a_k} = \frac{2(k+l+1)-\rho_0}{(k+1)(2l+k+2)}$

(9) betrachte $k \gg 1$: $\frac{a_{k+1}}{a_k} \approx \frac{2}{k} \quad \Rightarrow \quad a_k \sim \frac{2^k}{(k-1)!}$

dann ist $w(\rho) \sim \sum_k \frac{2^k \rho^k}{(k-1)!} = 2\rho \sum_k \frac{(2\rho)^{k-1}}{(k-1)!} \sim \underbrace{2\rho e^{2\rho}}_{\text{X zu } u(\rho) \overset{\rho\to\infty}{\sim} e^{-\rho}}$

(10) also **muss** die Reihe abbrechen!

$\rightarrow \exists\, n \in \{1, 2, \cdots\}$ so dass $\underline{\rho_0 = 2n}$ $\Rightarrow$ Energie ist wieder quantisiert!

$\rightarrow w(\rho)$ ist ein Polynom ("zugeordnetes Laguerre-Polynom")

$\rightarrow$ für eine gegebene "Hauptquantenzahl" n gilt:

$$k + l + 1 = n, \quad k \in \{0, 1, \cdots\}$$

$$\Rightarrow l = n - l - k \quad \Rightarrow l \in \{0, 1, \cdots, n-1\}$$

Zusammenfassung

- die Energie-Eigenzustände werden durch drei Quantenzahlen spezifiziert:

$$
\begin{aligned}
n &= 1, 2, 3, \ldots \\
l &= 0, 1, \ldots, n-1 \\
m &= -l, -l+1, \ldots, +l
\end{aligned}
$$

(dazu kommen noch die Spinquantenzahlen)

- die Energie-Eigenwerte sind also

$$\rho_0 = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0}\frac{\sqrt{\frac{2\mu|E|}{\hbar^2}}}{|E|} = 2n \quad\Leftrightarrow\quad \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0\hbar}\right)^2 \frac{2\mu}{|E|} = 4n^2$$

$$\Rightarrow\ E_n = -\frac{1}{2}\mu c^2\, Z^2 \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c}\right)^2 \frac{1}{n^2} \quad \mathrm{Rydberg-Formel}$$

- Entartung: $2^2\sum_{l=0}^{n-1}(2l+1) = 4n^2$ (2^2 von Spins (e^-, p^+))
- **Defs**

$$\mathrm{Feinstrukturkonstante} \equiv \alpha \equiv \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c} \approx \frac{1}{137,04}$$

$$\mathrm{Rydberg-Konstante} \equiv \frac{1}{2}m_e c^2\alpha^2 \approx 13,605\,\mathrm{eV}$$

$$\mathrm{Bohr-Radius} \equiv a_0 \equiv \frac{1}{\alpha}\frac{\hbar_c}{m_e c^2} \approx 0,53\mathring{A} \quad (1\mathring{A} = 10^{-10}m)$$

$$\mu = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p} \approx m_e(1 - \frac{m_e}{m_p} + \cdots) \approx m_e(1 - \frac{1}{2000} + \cdots) \text{ und } Z = 1$$

$$\Rightarrow\ E_n \approx -\frac{1}{2}m_e c^2 \cdot \frac{\alpha^2}{n^2} \approx -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0}\frac{1}{a_0}\frac{1}{n^2} \approx -\frac{13,6\,\mathrm{eV}}{n^2}$$

Bem.:

- eine genauere Betrachtung hebt die Entartung auf
  $\rightarrow$ Spin spielt dann auch eine Rolle
  Notation: nl_{j_l} mit $j_l = l \pm \frac{1}{2}$ ($\hat{=}$ Gesamt-Drehimpuls des e^-)
- z.B. Feinstruktur (relativistische Korrekturen aus Dirac-Gleichung)
  $\rightarrow E_n$ hängt von j_l ab: $|E_{2S_{1/2}} - E_{2P_{3/2}}| = |E_{2P_{1/2}} - E_{2P_{3/2}}| = \mathcal{O}(\alpha^4) \sim 10^{-5}\,\mathrm{eV}$
- z.B. Lamb-Shift (relativistische Korrekturen aus QED)
  $\rightarrow E_n$ hängt von l ab: $|E_{2S_{1/2}} - E_{2P_{1/2}}| = \mathcal{O}(\alpha^5 \ln\frac{1}{\alpha}) \sim 10^{-6}\,\mathrm{eV}$
- z.B. Hyperfeinstruktur (Korrekturen wegen Ww mit Proton-Spin)
  $\rightarrow E_n$ hängt vom Eigenwert von $\hat{\vec{S}}^{(1)} + \hat{\vec{S}}^{(2)}$ ab:
  $|E^{(0)}_{1S_{1/2}} - E^{(1)}_{1S_{1/2}}| = \mathcal{O}(\alpha^4 \frac{m_e}{m_p}) \sim 10^{-6}\,\mathrm{eV}$
  ($\sim$ Wellenlänge 21cm; grosse Bedeutung in Astrophysik)