

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

wir betrachten nun konkret das Coulomb-Potential

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

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

$$u(0) = 0 = u(\infty) \quad \text{Randbedingungen}$$

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

(1) was passiert für sehr große  $r$ ?

$$V_{\text{eff}}(r) \rightarrow 0 \quad \Rightarrow \quad -\frac{\hbar^2}{2\mu} u'' = E u \quad \rightarrow \text{falls } E > 0: \text{ Oszillationen. } \checkmark \text{ zu } u(\infty) = 0$$

$$\Rightarrow E < 0!$$

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

(3) dimensionslose Variable  $s = \kappa r \Rightarrow \partial_r = \kappa \partial_s \quad ; \quad s_0 = \frac{Ze^2 \mu}{4\pi\epsilon_0 |E|}$

$$\Rightarrow \left\{ \partial_s^2 - \frac{l(l+1)}{s^2} + \frac{s_0}{s} - 1 \right\} u(s) = 0$$

(4) asymptotisches Verhalten

•  $s \rightarrow \infty \Rightarrow u(s) \sim e^{-s}$  (vgl. (2))

•  $s \rightarrow 0 \Rightarrow u'' \approx \frac{l(l+1)}{s^2} u(s)$

$$\text{Ansatz } u(s) \sim s^\alpha \Rightarrow \alpha(\alpha-1) s^{\alpha-2} = l(l+1) s^{\alpha-2}$$

$$\Leftrightarrow \alpha = l+1 \quad \text{oder} \quad \alpha = -l \quad \checkmark \text{ zu } u(0) = 0$$

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

$$\rightarrow u'(s) = (l+1) s^l e^{-s} w - s^{l+1} e^{-s} w + s^{l+1} e^{-s} w'$$

$$\rightarrow u''(s) = l(l+1) s^{l-1} e^{-s} w - (l+1) s^l e^{-s} w + (l+1) s^l e^{-s} w'$$

$$- (l+1) s^l e^{-s} w + s^{l+1} e^{-s} w - s^{l+1} e^{-s} w'$$

$$+ (l+1) s^l e^{-s} w' - s^{l+1} e^{-s} w' + s^{l+1} e^{-s} w''$$

$$= s^l e^{-s} \left\{ \left[ \frac{l(l+1)}{s} - 2(l+1) + s \right] w + 2[l+1-s] w' + s w'' \right\}$$

$$\Rightarrow [-2(l+1) + s_0] w + 2[l+1-s] w' + s w'' = 0$$

(6) Ansatz für  $w(s)$ : Potenzreihe!

$$w(s) = \sum_k a_k s^k ; w' = \sum_k a_k k s^{k-1} ; w'' = \sum_k a_k k(k-1) s^{k-2}$$

$$\Rightarrow \sum_k \left\{ [-2(l+1) + s_0] a_k s^k + 2(l+1) a_k k s^{k-1} - 2 a_k k s^k + a_k k(k-1) s^{k-2} \right\} = 0$$

$$\Leftrightarrow \sum_k \left\{ [s_0 - 2(l+1+k)] a_k + (k+1)[2(l+1)+k] a_{k+1} \right\} s^k = 0$$

muss  $\forall s$  gelten  $\Rightarrow \{ \} \stackrel{!}{=} 0$  : Rekursion für Koeff.  $a_k$ .

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

und wegen  $a_k = (k+1) \frac{2(l+1)+k}{2(k+1)-s_0} a_{k+1}$  ist  $a_{-2} = 0 = a_{-3} = a_{-4} = \dots$

$\Rightarrow \underline{k \geq 0}$  damit  $a_k \neq 0$

(8) für  $k \in \{0, 1, 2, \dots\}$  gilt also  $\frac{a_{k+1}}{a_k} = \frac{2(l+1)-s_0}{(k+1)(2l+k+2)}$

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

dann ist  $w(s) \sim \sum_k \frac{2^k s^k}{(k-1)!} = 2s \sum_k \frac{(2s)^{k-1}}{(k-1)!} \sim 2s e^{2s}$   
Exponentialfkt!  $\Downarrow u(s) \stackrel{s \rightarrow \infty}{\sim} e^{-s}$

(10) also muss die Reihe abbrechen!

$\rightarrow \exists n \in \{1, 2, \dots\}$  so dass  $s_0 = 2n$

$\Rightarrow$  Energie ist wieder quantisiert!

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

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

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

$$\Rightarrow l = n-1-k \Rightarrow \underline{\underline{l \in \{0, 1, \dots, n-1\}}}$$

### Zusammenfassung

• die Energie-Eigenzustände werden durch drei Quantenzahlen

spezifiziert:  $n = 1, 2, 3, \dots$

$l = 0, 1, \dots, n-1$

$m = -l, -l+1, \dots, +l$

(dazu kommen noch die Spinzustände)

- die Energie-Eigenwerte sind also

$$S_0 = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\sqrt{2\mu|E|}}{\hbar^2} = 2n$$

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

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

↳ Lichtgeschw.

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

- Defs: Fernstrukturkonstante  $\equiv \alpha \equiv \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c} \approx \frac{1}{137,04}$

Rydberg-Konst.  $\equiv \frac{1}{2} m_e c^2 \alpha^2 \approx 13,605 \text{ eV}$

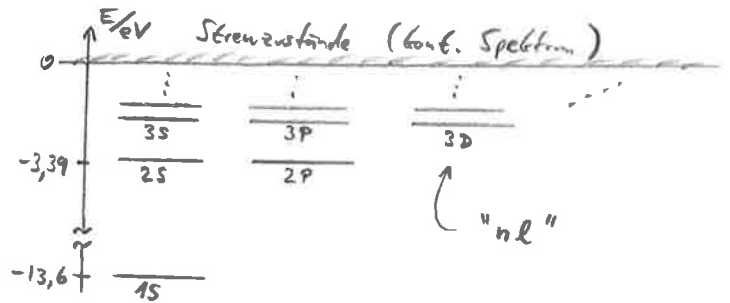
Bohr-Radius  $\equiv a_0 \equiv \frac{1}{\alpha} \frac{\hbar c}{m_e c^2} \approx 0,53 \text{ \AA} \leftarrow 10^{-10} \text{ m}$

$$\mu = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p} \approx m_e \left(1 - \frac{m_e}{m_p} + \dots\right) \approx m_e \left(1 - \frac{1}{2000} + \dots\right) \quad \text{und } Z=1$$

$$\Rightarrow E_n \approx -\frac{1}{2} m_e c^2 \cdot \frac{\alpha^2}{n^2}$$

$$\approx -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \frac{1}{a_0} \frac{1}{n^2}$$

$$\approx -\frac{13,6 \text{ eV}}{n^2}$$



Bem. • eine genauere Betrachtung hebt die Entartung auf

→ Spin spielt dann auch eine Rolle

Notation:  $n l j_e$  mit  $j_e = l \pm \frac{1}{2}$  ( $\hat{=}$  Gesamt-Drehimpuls des  $e^-$ )

- z.B. Fernstruktur (relativistische Korrektur aus Dirac-Glg.)

→  $E_n$  hängt von  $j_e$  ab:  $|E_{2S_{1/2}} - E_{2P_{3/2}}| = |E_{2P_{1/2}} - E_{2P_{3/2}}| = O(\alpha^4) \sim 10^{-5} \text{ eV}$

- z.B. Lamb-Shift (relativistische Korrektur aus QED)

→  $E_n$  hängt von  $l$  ab:  $|E_{2S_{1/2}} - E_{2P_{1/2}}| = O(\alpha^5 \ln \frac{1}{\alpha}) \sim 10^{-6} \text{ eV}$

- z.B. Hyperfernstruktur (Korrektur von Spin-Win mit Proton-Spin)

→  $E_n$  hängt vom Eigenwert von  $\hat{S}^{(1)} + \hat{S}^{(2)}$  ab:  $|E_{1S_{1/2}}^{(0)} - E_{1S_{1/2}}^{(1)}| = O(\alpha^4 \frac{m_e}{m_p}) \sim 10^{-6} \text{ eV}$

((  $\hat{=}$  Wellenlänge 21 cm ; große Bedeutung in Astronomie ))

## 6. Näherungsmethoden

- für harm. Osz. und H-Atom konnten wir S-Glg. exakt lösen  
 → dies waren eher Ausnahmefälle (z.B. erhaltener Runge-Lenz-Vektor)  
 (solche Systeme haben meist eine zusätzliche Symmetrie, die zur Lösbarkeit führt, und werden "integrierbar" genannt)
- für andere Systeme kann eine angenäherte analytische Lsg aber nützlich sein (neben einer "exakten" numerischen Lsg)

### 6.1 Rayleigh-Ritz Variationsprinzip

Sei  $\hat{H}$  ein Hamilton-Op., und  $\hat{H}|n\rangle = E_n|n\rangle$ ,  $E_0 \leq E_1 \leq E_2, \dots$   
 wobei die  $\{|n\rangle\}$  und  $\{E_n\}$  nicht bekannt sind.

Uns interessiert der Grundzustand:  $|0\rangle$  und  $E_0$ .

Sei  $|\varphi\rangle$  ein physikalisch sinnvoller Ansatz für  $|0\rangle$  ( $\langle\varphi|\varphi\rangle = 1$ )  
 $\Rightarrow$  dann ist  $E_\varphi \equiv \langle\varphi|\hat{H}|\varphi\rangle$  möglicherweise eine gute Näherung für  $E_0$ .

Behauptung:  $E_\varphi \geq E_0$

Beweis:  $\{|n\rangle\}$  ist eine vollständige Menge (Basis)

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

$$\Rightarrow E_\varphi = \sum_{n,n'=0}^{\infty} c_n^* c_{n'} \langle n|\hat{H}|n'\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} |c_n|^2 E_n$$

$$= E_0 + \underbrace{\sum_{n=0}^{\infty} |c_n|^2 (E_n - E_0)}_{\text{alle Terme } \geq 0} \geq E_0$$

(und Gleichheit  $E_\varphi = E_0$  gilt genau dann wenn  $|\varphi\rangle = |0\rangle$ )

das Variationsprinzip folgt, wenn wir den Ansatz  $|\varphi\rangle$  als Funktion von Parametern  $(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_N)$  schreiben, und  $E_\varphi$  in diesem Parameterraum minimieren:  $\partial_{\alpha_i} E_\varphi \stackrel{!}{=} 0$ ,  $\partial_{\alpha_i} \partial_{\alpha_j} E_\varphi > 0$   
 Das Minimum ist eine Näherung (obere Grenze) für  $E_0$ .