

θ -Anteil

$$\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial v(\theta)}{\partial \theta} \right) + (\lambda \sin^2 \theta - m^2) v(\theta) = 0$$

Subst. : $x = \cos \theta \Rightarrow \frac{d}{dx} = -\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta}$

$$\hookrightarrow (1-x^2) v'' - 2xv' + \left(\lambda - \frac{m^2}{1-x^2} \right) v = 0$$

"Legendre'sche DGL"

Einschränkung:

Lösungen müssen im Intervall $x \in [-1, 1]$
(d.h. $0 \leq \theta \leq \pi$) endlich bleiben.

Man kann zeigen, dass das an den Grenzen nur dann der Fall ist, wenn für λ gilt

$$\lambda = l(l+1), \quad l = 0, 1, 2, \dots$$

2. Lösungen: $v \sim P_l^m(x)$

$$P_l^m(x) = (1-x^2)^{|m|/2} \left(\frac{d}{dx} \right)^{|m|} P_l(x)$$

"zugeordnete Legendre - Polynome"

mit

$$P_l(x) = \frac{1}{2^l l!} \left(\frac{d}{dx} \right)^l (x^2 - 1)^l$$

"Legendre - Polynome"

Bemerkungen:

- $P_l(x)$: Polynom l -ten Grades
- l (un-)gerade $\Rightarrow P_l(x)$ (un-)gerade Funktion von x
- Konvention: $P_l(x=1) = 1$ (daher der Faktor $\frac{1}{2^l l!}$)
- Orthogonalität: $\int_{-1}^1 dx P_l(x) P_{l'}(x) = \frac{2}{2l+1} \delta_{ll'}$
- $P_l^m(x)$: $\sim |m|$ -te Ableitung von P_l
 $2, = 0$, falls $|m| > l$

2,

$$l = 0, 1, 2, \dots; \quad m = -l, -l+1, \dots, 0, \dots, l-1, l$$

einige Beispiele:

$$P_0^0(x) \equiv P_0(x) = 1$$

$$P_1^0(x) \equiv P_1(x) = x = \cos \theta$$

$$P_1^{\pm 1}(x) = (1-x^2)^{\frac{1}{2}} \frac{d}{dx} x = (1-x^2)^{\frac{1}{2}} = \sin \theta$$

$$P_2^0(x) \equiv P_2(x) = \frac{1}{2}(3x^2-1) = \frac{1}{2}(3\cos^2\theta - 1)$$

$$P_2^{\pm 1}(x) = (1-x^2)^{\frac{1}{2}} \cdot 3x = 3 \sin \theta \cos \theta$$

$$P_2^{\pm 2}(x) = (1-x^2) \cdot 3 = 3 \sin^2 \theta$$

vollständiger Winkelanteil : $Y(\theta, \varphi) = v(\theta) \omega(\varphi)$

$$2) Y_l^m(\theta, \varphi) = \epsilon \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{4\pi(l+|m|)!}} P_l^m(\cos\theta) e^{im\varphi}$$

mit $\epsilon = \begin{cases} (-1)^m & m \geq 0 \\ 1 & m \leq 0 \end{cases}$

"Kugelflächenfunktionen"

- Die Y_l^m sind auf der Kugeloberfläche orthonormiert:

$$\int_0^\pi \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi Y_l^{m*}(\theta, \varphi) Y_{l'}^{m'}(\theta, \varphi) = \delta_{ll'} \delta_{mm'}$$

- Vollständigkeit:

$$\sum_{l=0}^\infty \sum_{m=-l}^l Y_l^{m*}(\theta, \varphi) Y_l^m(\theta', \varphi') = \delta(\cos\theta - \cos\theta') \delta(\varphi - \varphi')$$

- $\epsilon = \pm 1$ ist Konvention (ergibt sich, wenn man die Y_l^m mit Auf- und Absteigeoperatoren konstruiert (s. später))

Beispiele:

$$Y_0^0 = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

$$Y_1^0 = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta, \quad Y_1^{\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\theta e^{\pm i\varphi}$$

$$Y_2^0 = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3\cos^2\theta - 1), \quad Y_2^{\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin\theta \cos\theta e^{\pm i\varphi},$$

$$Y_2^{\pm 2} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2\theta e^{\pm 2i\varphi}$$

4.1.2 Die Radialgleichung

Erinnerung:

Der Separationsansatz $\psi(r) = R(r) Y(\theta, \phi)$

hatte ergeben:

$$\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) - \frac{2m r^2}{\hbar^2} (V - E) R = A R,$$

wobei $A = l(l+1)$.

Subst.: $R(r) = \frac{u(r)}{r}$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) &= \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \left[\frac{1}{r} \frac{\partial u}{\partial r} - \frac{u}{r^2} \right] \right) \\ &= \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial u}{\partial r} - u \right) = \frac{\partial u}{\partial r} + r \frac{\partial^2 u}{\partial r^2} - \frac{\partial u}{\partial r} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + V(r) + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2} \right] u(r) = E u(r)$$

↳ gleiche Gestalt wie die eindim. SG

mit effektivem Potential

$$V_{\text{eff}}(r) = V(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m r^2}$$

• Vergleich mit effektivem Potential bei Zentralkräften in der klass. Mechanik (z.B. Keplerproblem):

$$V_{\text{eff}} = V + \frac{\vec{L}^2}{2m r^2}, \quad \vec{L} = \text{Drehimpuls}$$

$$\Rightarrow \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m r^2} \hat{=} \frac{\vec{L}^2}{2m r^2} = \text{Zentrifugalterm}$$

(Im nächsten Kapitel werden wir sehen, dass $\hbar^2 l(l+1)$ in der Tat die Eigenwerte des Drehimpulsoperators \hat{L}^2 sind.)

Beachte: Die Radialgleichung hängt von l ab, aber nicht von m . Zu gegebenem l gibt es aber in der Regel mehrere Lösungen \rightarrow weitere Quantenzahl n .

$$2) \quad \Psi_{nlm}(\vec{x}) = \frac{u_{nl}(r)}{r} Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

Normierung:

$$\begin{aligned} 1 &\stackrel{!}{=} \int d^3x \Psi_{nlm}^*(\vec{x}) \Psi_{nlm}(\vec{x}) \\ &= \int_0^\infty r^2 dr \int_0^\pi \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \left(\frac{u_{nl}(r)}{r} Y_{lm}(\theta, \varphi) \right)^* \left(\frac{u_{nl}(r)}{r} Y_{lm}(\theta, \varphi) \right) \\ &= \int_0^\infty dr u_{nl}^*(r) u_{nl}(r) \underbrace{\int_0^\pi \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi Y_{lm}^*(\theta, \varphi) Y_{lm}(\theta, \varphi)}_{=1 \quad (\text{s. S. 71})} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \int_0^\infty dr u_{nl}^*(r) u_{nl}(r) \stackrel{!}{=} 1$$

4.2 Elektron im Coulomb-Potenzial

Wasserstoff-Atom:

Elektron und Proton mit Coulomb-Potenzial

$$V(|\vec{x}_e - \vec{x}_p|) = - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{x}_e - \vec{x}_p|}$$

Wie beim Kepler-Problem in der klass. Mechanik, lässt sich das Zweiteilchenproblem auch in der QM auf ein effektives Einteilchenproblem reduzieren, bei dem sich ein Teilchen mit

reduzierte Masse $\mu = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p}$

im Potenzial $V(r) = - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$

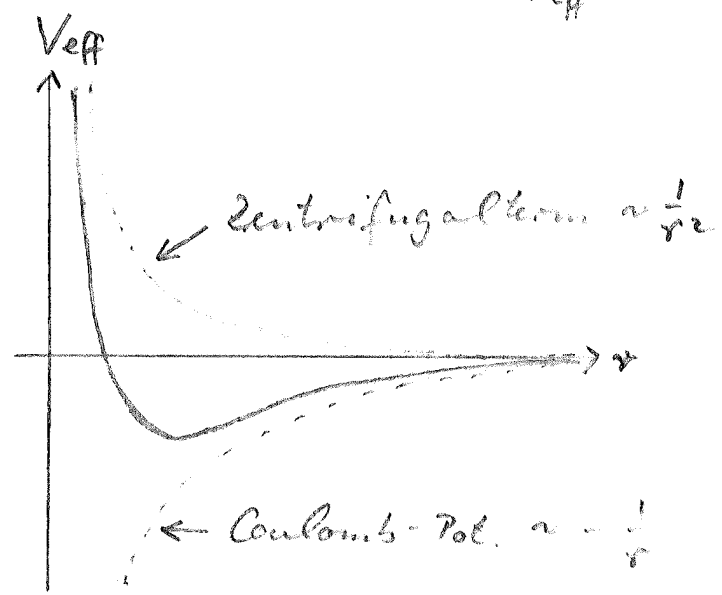
wobei $\vec{r} = \vec{x}_e - \vec{x}_p$ die Relativkoordinate ist
(-> Übung).

$m_p \approx 1840 m_e \Rightarrow \mu \approx m_e$

2) Im Folgenden schreiben wir einfach m statt μ .

2) Radialgleichung:

$$\left[- \frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} - \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2}}_{V_{eff}(r)} - E \right] u(r) = 0$$



2) Klassisch erwarten wir gebundene Lösungen mit $\min(V_{eff}) < E < 0$.

Wir beschränken uns daher auf den Fall $l=0$.

Führe neue Variable ein:

| | |
|--|---------------------|
| $a_B := \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m e^2} \approx 0,53 \text{ \AA}$ | "Bohr'scher Radius" |
| $E_R := \frac{\hbar^2}{2m a_B^2} \approx 13,6 \text{ eV}$ | "Rydberg-Energie" |

$\rho := \frac{r}{a_B}$ (dimensionslos) $\Rightarrow \frac{\partial}{\partial r} = \frac{1}{a_B} \frac{\partial}{\partial \rho}, \dots$

2) Radialgleichung:

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{2}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} + \frac{E}{E_R} \right) u(\rho) = 0$$

Asymptotisches Verhalten:

1.) $r \rightarrow 0$

Der Zentrifugalkern überwiegt den Coulomb-Term $\frac{2}{\rho}$ und $\frac{E}{E_R}$:

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial \rho^2} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right) u(\rho) \approx 0$$

2) $u(\rho) = A \rho^{l+1} + B \rho^{-l}$

Randbedingung: $u(0) < \infty \Rightarrow B = 0$ *

| |
|---|
| $\Rightarrow u(\rho) = A \rho^{l+1}$ für $\rho \rightarrow 0$ |
|---|

* Das Argument gilt nicht für $l=0$. Das Ergebnis ist aber trotzdem richtig, da für $u(\rho \rightarrow 0) = B$ der Erwartungswert der pot. Energie $\langle V \rangle \sim \int dr u^* \frac{1}{r} u$ divergieren würde.