einen Faktor. Für $\begin{cases} E<0 \\ r\to\infty \end{cases}$ soll sie sich verhalten wie $e^{-\varkappa r}$ $\leadsto$ algebraische Gleichung $\leadsto$ diskretes Spektrum.

Für $\begin{Bmatrix} E>0 \\ r\to\infty \end{Bmatrix}$ alle Lösungen sind beschränkt $\leadsto$ kontinuierliches Spektrum.

12 Das Wasserstoffatom

$$V(r) = -\frac{\alpha}{r}, \quad \alpha = e^2.$$

Einheiten: $\hbar = 1$, $\mu = 1$, $\alpha = 1$

$$f_\ell'' + \left(\frac{2}{r} - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + 2E\right) f_\ell = 0$$

Diskretes Spektrum $E = -\varkappa^2/2 < 0$

Suchen nach Lösungen mit

$$f_\ell(r) \sim \begin{cases} e^{-\varkappa r}, & r \to +\infty \\ r^{\ell+1}, & r \to 0+ \end{cases},$$

in der Form

$$f_\ell(r) = r^{\ell+1} e^{-\varkappa r} \Lambda_\ell(r)$$

Einsetzen:

$$f_\ell''(r) = \left((\ell+1) r^\ell e^{-\varkappa r} \Lambda_\ell(r) - \varkappa r^{\ell+1} e^{-\varkappa r} \Lambda_\ell(r) + r^{\ell+1} e^{-\varkappa r} \Lambda_\ell'(r)\right)'$$

$$= (\ell+1)\ell\, r^{\ell-1} e^{-\varkappa r} \Lambda_\ell(r) - 2\varkappa(\ell+1) r^\ell e^{-\varkappa r} \Lambda_\ell(r) + 2(\ell+1) r^\ell e^{-\varkappa r} \Lambda_\ell'(r)$$
$$+ \varkappa^2 r^{\ell+1} e^{-\varkappa r} \Lambda_\ell(r) - 2\varkappa r^{\ell+1} e^{-\varkappa r} \Lambda_\ell'(r) + r^{\ell+1} e^{-\varkappa r} \Lambda_\ell''$$

$\leadsto$

$$\cancel{\frac{\ell(\ell+1)}{r^2} f_\ell} + \cancel{\varkappa^2 f_\ell} - 2\varkappa(\ell+1) r^\ell e^{-\varkappa r} \Lambda_\ell$$
$$+ 2(\ell+1) r^\ell e^{-\varkappa r} \Lambda_\ell' - 2\varkappa r^{\ell+1} e^{-\varkappa r} \Lambda_\ell' + r^{\ell+1} e^{-\varkappa r} \Lambda_\ell''$$
$$+ 2 r^\ell e^{-\varkappa r} \Lambda_\ell - \cancel{\frac{\ell(\ell+1)}{r^2} f_\ell} - \cancel{\varkappa^2 f_\ell} = 0$$

$$\Leftrightarrow \quad \Lambda_\ell'' + \left(\frac{2(\ell+1)}{r} - 2\varkappa\right)\Lambda_\ell' + \left(\frac{2}{r} - \frac{2\varkappa(\ell+1)}{r}\right)\Lambda_\ell = 0$$

Ansatz

$$\Lambda_\ell(r) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k r^k$$

$$\sum_{k=0}^{\infty}\Big(k(k-1)a_k r^{k-2} + 2(\ell+1)k a_k r^{k-2} - 2\varkappa k a_k r^{k-1} + 2a_k r^{k-1} - 2\varkappa(\ell+1)a_k r^{k-1}\Big) = 0$$

$$\Leftrightarrow \Big((k+1)k + (k+1)(2\ell+2)\Big)a_{k+1} = \big(2\varkappa(k+\ell+1) - 2\big)a_k$$

$$\Leftrightarrow \quad a_{k+1} = \frac{2\varkappa(k+\ell+1)-2}{(k+1)(k+2\ell+2)}\,a_k\,, \quad k = 0,1,\dots \quad (a_0 \neq 0)$$

Quotientenkriterium: $\lim_{k\to\infty} \frac{a_{k+1}}{a_k} = 0$, also Konvergenzradius $= \infty$. Wenn alle $a_k \neq 0$, d.h. $\varkappa \neq \frac{1}{k+\ell+1}$, so gilt $\lim_{k\to\infty} \frac{(k+1)a_{k+1}}{a_k} = 2\varkappa$

$$\Longrightarrow \frac{a_{k+1}}{a_k} \geq \frac{2\varkappa - \varepsilon}{k+1} \text{ für alle } k \geq k_0 \Longrightarrow$$

$$\Longrightarrow a_k \geq C\,\frac{(2\varkappa-\varepsilon)^k}{k!} \Longrightarrow \Lambda_\ell(r) \geq C e^{(2\varkappa-\varepsilon)r},$$

also $f_\ell \notin L^2(0,\infty)$. Für $\varkappa = \frac{1}{k+\ell+1}$ bricht die Reihe ab, Λ_ℓ wird zu einem Polynom, $f_\ell \in L^2(0,\infty)$.

Setzt man

$$n = k+\ell+1,$$

so sind die Eigenwerte

$$E_n = -\frac{1}{2n^2}, \quad n = 1,2,\dots \qquad (1$$

Vielfachheit: für ein gegebenes n kann man $\ell = 0,\dots,n-1$ nehmen (mit entspr. $k = n-\ell-1$), und für jedes ℓ hat man $2\ell+1$ orthogonale Eigenfunktionen $\frac{f_{k\ell}(r)}{r} Y_{\ell m}(\vec{n})$.

Also ist die Vielfachheit von E_n in der ursprünglichen Schrödinger-Gleichung

$$\sum_{l=0}^{n-1}(2l+1) = n^2.$$

(n – Hauptquantenzahl $> 2l+1$: zusätzliche Symmetrie, oder „zufällige" Entartung)

Polynome $\Lambda_{kl}(r)$ kann man durch sogenannte Laguerre-Polynome ausdrücken (orthogonale Polynome auf $(0,\infty)$ mit Gewicht $e^{-x}x^{2l+1}dx$).

In physikalischen Einheiten

$$E_n = -\frac{\mu e^4}{2\hbar^2 n^2},$$

für $n=1$ bekommt man $E_1 = -13,6$ eV – das ist die Energie, die man braucht, ein Elektron aus dem Wasserstoffatom zu entfernen (Ionisierungsenergie). Zur Erinnerung: Bohrsche Formel für Spektrallinien:

$$\hbar\omega_{mn} = E_n - E_m = \frac{\mu e^4}{2\hbar^2}\left(\frac{1}{m^2}-\frac{1}{n^2}\right),$$

erklärte die Daten, die lange vor Entstehung der Quantenmechanik gefunden wurden ($m=1$: Lyman'sche Reihe, $m=2$: Balmer'sche Reihe, $m=3$: Paschen'sche Reihe).

Kontinuierliches Spektrum: $E = k^2/2 > 0$

$$f_l'' + \left(\frac{2}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2} + k^2\right) f_l = 0$$

Einsetzen $f_l(r) = r^{l+1}e^{-ikr}F_l(r) \rightsquigarrow$

$$F_l'' + \left(\frac{2(l+1)}{r} - 2ik\right)F_l' + \left(\frac{2}{r} - \frac{2ik(l+1)}{r}\right)F_l = 0$$

$$F_l(r) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k r^k$$

$$a_{k+1} = \frac{2ik(k+l+1)-2}{(k+1)(k+2l+2)}\,a_k, \quad a_0 = 1$$

$$\Longrightarrow \quad a_n = \frac{\left(\ell+1+\frac{i}{k}\right)\left(\ell+2+\frac{i}{k}\right)\cdots\left(\ell+n+\frac{i}{k}\right)}{n!\,(2\ell+2)(2\ell+3)\cdots(2\ell+n+1)}\,(2ik)^n$$

Pochhammersymbol: $(\alpha)_n = \frac{\Gamma(\alpha+n)}{\Gamma(\alpha)} = \alpha(\alpha+1)\cdots(\alpha+n-1)$

$$\rightsquigarrow \quad a_n = \cancel{\sum} \frac{\left(\ell+1+\frac{i}{k}\right)_n}{(2\ell+2)_n}\,\frac{(2ik)^n}{n!}$$

$$F_\ell(r) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\left(\ell+1+\frac{i}{k}\right)_n}{(2\ell+2)_n}\,\frac{(2ikr)^n}{n!} =$$

$$= F\left(\ell+1+\frac{i}{k}; 2\ell+2; 2ikr\right);$$

hierbei ist

$$F(\alpha;\gamma;z) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(\alpha)_n}{(\gamma)_n}\,\frac{z^n}{n!}$$

die sogenannte konfluente hypergeometrische Funktion (Reihe) – die ganze (holomorphe in $\mathbb{C}$) Lösung der Differentialgleichung

$$F'' + \left(\frac{\gamma}{z}-1\right)F' - \frac{\alpha}{z}F = 0$$

Sie ist polynomial für $\alpha \in \{0,-1,-2,\dots\}$, $\gamma \in \{1,2,3,\dots\}$, ansonsten hat sie die folgende Asymptotik für $z \to \infty$

$\boxed{\text{VL 23, 25.01.2019}}$

$$F(\alpha,\gamma,z) = \frac{\Gamma(\gamma)}{\Gamma(\gamma-\alpha)}(-z)^{-\alpha}\left(1+O(z^{-1})\right) + \frac{\Gamma(\gamma)}{\Gamma(\alpha)}\,e^z z^{\alpha-\gamma}\left(1+O(z^{-1})\right)$$

$$F\left(\ell+1+\frac{i}{k}, 2\ell+2, 2ikr\right) \sim \frac{\Gamma(2\ell+2)}{\Gamma\left(\ell+1-\frac{i}{k}\right)}(-2ikr)^{-\ell-1-\frac{i}{k}} + \frac{\Gamma(2\ell+2)}{\Gamma\left(\ell+1+\frac{i}{k}\right)}\,e^{2ikr}(2ikr)^{-\ell-1+\frac{i}{k}}$$

$$r^{\ell+1} e^{-ikr} F(\ell+1+\tfrac{i}{k}, 2\ell+2, 2ikr) \sim$$

$$\sim \frac{\Gamma(2\ell+2)}{\Gamma(\ell+1-\frac{i}{k})} (2ik)^{-\ell-1-\frac{i}{k}} r^{-\frac{i}{k}} e^{-ikr} + \frac{\Gamma(2\ell+2)}{\Gamma(\ell+1+\frac{i}{k})} (2ik)^{-\ell-1+\frac{i}{k}} r^{\frac{i}{k}} e^{ikr}$$

$$= \frac{(2\ell+1)!}{|\Gamma(\ell+1+\frac{i}{k})|} (2k)^{-\ell-1} \Big[\left(e^{-\frac{i\pi}{2}}\right)^{-\ell-1-\frac{i}{k}} e^{-\frac{i}{k}\ln \cancel{2k} r - ikr} e^{-i\arg\Gamma(\ell+1-\frac{i}{k})} + \left(e^{\frac{i\pi}{2}}\right)^{-\ell-1+\frac{i}{k}} e^{+\frac{i}{k}\ln 2k r + ikr} e^{-i\arg\Gamma(\ell+1+\frac{i}{k})} \Big]$$

$$= \frac{(2\ell+1)!}{|\Gamma(\ell+1+\frac{i}{k})|} (2k)^{-\ell-1} \Big[e^{\frac{i\pi}{2}(\ell+1) - \frac{\pi}{2k} - \frac{i}{k}\ln(2k) r - ikr - i\arg\Gamma(\ell+1-\frac{i}{k})} + e^{-\frac{i\pi}{2}(\ell+1) - \frac{\pi}{2k} + \frac{i}{k}\ln(2k) r + ikr + i\arg\Gamma(\ell+1-\frac{i}{k})} \Big]$$

$$= \frac{(2\ell+1)!}{\Gamma(\ell+1+\frac{i}{k})} (2k)^{-\ell-1} e^{-\frac{\pi}{2k}} \cancel{2} \cos\Big(kr + \underbrace{\tfrac{1}{k}\ln(2kr)} - \tfrac{\pi}{2}(\ell+1) + \underbrace{\arg\Gamma(\ell+1-\tfrac{i}{k})}\Big)$$

solche Terme hat man nur für Potentiale mit Fernwechselwirkung

Phasenverschiebung

Versteckte Symmetrie

Klassisch: $\mu\ddot{x} = -\frac{\alpha x}{r^3}$, $x = \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix}^T$, $r = |x| = (x,x)^{1/2}$

In jedem Zentralfeld hat hat die Erhaltung von

$L = \mu x \times \dot{x}$, da $\dot{L} = \mu x \times \ddot{x} = 0$

(und die Erhaltung von $E = \frac{1}{2}\mu\dot{x}^2 - \frac{\alpha}{r}$).

Spezifisch für das Keplersche Problem:

Drei zusätzliche Erhaltungsgrößen - Komponenten von Runge-Lenz-Vektor

$$W = \dot{x} \times L - \frac{\alpha x}{r} = \mu \dot{x} \times (x \times \dot{x}) - \frac{\alpha x}{r}$$

In der Tat,

$$\dot{W} = \ddot{x} \times L - \frac{\alpha \dot{x}}{r} + \frac{\alpha (\dot{x}, x) x}{r^3}$$

$$= \mu \ddot{x} \times (x \times \dot{x}) - \frac{\alpha \dot{x}}{r} + \alpha \frac{(\dot{x}, x) x}{r^3} =$$

$$= (\mu \ddot{x}, \dot{x})\, x - (\mu \ddot{x}, x)\, \dot{x} - \frac{\alpha \dot{x}}{r} + \alpha \frac{(\dot{x}, x) x}{r^3}$$

$$= -\frac{\alpha (x, \dot{x}) x}{r^3} + \alpha \frac{(x, x) \dot{x}}{r^3} - \frac{\alpha \dot{x}}{r} + \alpha \frac{(\dot{x}, x) x}{r^3} = 0$$

Als Folgerung: alle Orbits sind geschlossene Kurven (Kegelschnitte)

Quantenmechanische Verallgemeinerung: sei

$$W = \frac{1}{2}(P \times L - L \times P) - \frac{\alpha Q}{r},$$

oder

$$W = P \times L - \frac{\alpha Q}{r} - i\hbar P$$
$$= -L \times P - \frac{\alpha Q}{r} + i\hbar P$$

(in der Tat,

$$\frac{1}{2}\left(P_2 L_3 - P_3 L_2 - L_2 P_3 + L_3 P_2\right) = P_2 L_3 - P_3 L_2 - i\hbar P_1$$
$$= -L_2 P_3 + L_3 P_2 + i\hbar P_1,$$

weil

$$P_2 L_3 - L_3 P_2 = P_2 (Q_1 P_2 - Q_2 P_1) - (Q_1 P_2 - Q_2 P_1) P_2$$
$$= -[P_2, Q_2] P_1 = i\hbar P_1 \,),$$

dann $[H, W_j] = 0$, $j = 1, 2, 3$.

Beweis. $[P_j, Q_j] = -i\hbar \Rightarrow [P_j, \frac{1}{r}] = -\frac{[P_j, Q_j]Q_j}{r^3} = i\hbar \frac{Q_j}{r^3}$

$$\left[\frac{P^2}{2} - \frac{\alpha}{r},\ P_2M_3 + M_3P_2 - P_3M_2 - M_2P_3 - 2\alpha\frac{Q_1}{r}\right] =$$

$$= -\alpha\left[P^2, \frac{Q_1}{r}\right] - \alpha\left[\frac{1}{r}, P_2M_3 - P_3M_2 + M_3P_2 - M_2P_3\right]$$

$[r, M_j] = 0$

$$\left[-\frac{\alpha}{r},\ P_2M_3 - P_3M_2 + M_3P_2 - M_2P_3\right] =$$

$$= -\alpha\left[\frac{1}{r}, P_2\right]M_3 - \alpha M_3\left[\frac{1}{r}, P_2\right] + \alpha\left[\frac{1}{r}, P_3\right]M_2 + \alpha M_2\left[\frac{1}{r}, P_3\right]$$

$$= \alpha\left[P_2, \frac{1}{r}\right]M_3 + \alpha M_3\left[P_2, \frac{1}{r}\right] - \alpha\left[P_3, \frac{1}{r}\right]M_2 - \alpha M_2\left[P_3, \frac{1}{r}\right]$$

$$= \alpha i\hbar\left(\frac{Q_2}{r^3}M_3 + M_3\frac{Q_2}{r^3} - \frac{Q_3}{r^3}M_2 - M_2\frac{Q_3}{r^3}\right)$$

$$= i\hbar\alpha\Big(\frac{Q_2}{r^3}(Q_1P_2 - Q_2P_1) - \frac{Q_3}{r^3}(Q_3P_1 - Q_1P_3)$$

$$+ (P_2Q_1 - P_1Q_2)\frac{Q_2}{r^3} - (P_1Q_3 - P_3Q_1)\frac{Q_3}{r^3}\Big)$$

$$= i\hbar\alpha\left(\frac{Q_1}{r^3}(Q_2P_2 + Q_3P_3) - \frac{Q_2^2 + Q_3^2}{r^3}P_1 + (P_2Q_2 + P_3Q_3)\frac{Q_1}{r^3} - P_1\frac{Q_2^2 + Q_3^2}{r^3}\right)$$

$$= i\hbar\alpha\left(\frac{Q_1}{r^3}(Q_1P_1 + Q_2P_2 + Q_3P_3) - \frac{1}{r}P_1 + (P_1Q_1 + P_2Q_2 + P_3Q_3)\frac{Q_1}{r^3} - P_1\frac{1}{r}\right)$$

$$\alpha\left[P^2, \frac{Q_1}{r}\right] = \alpha\sum_{j=1}^{3} P_j[P_j, Q_1]\frac{1}{r} + P_jQ_1\left[P_j, \frac{1}{r}\right]$$

$$+ \frac{1}{r}[P_j, Q_1]P_j + \left[P_j, \frac{1}{r}\right]Q_1P_j$$

$$= -i\hbar\alpha\left(\frac{1}{r}P_1 + P_1\frac{1}{r}\right) + i\hbar\alpha\sum_{j=1}^{3} P_jQ_1\frac{Q_j}{r^3} + \frac{Q_j}{r^3}Q_1P_j$$

Weiter geht es folgendermaßen:

Man beweist

$$W_1L_1 + W_2L_2 + W_3L_3 = L_1W_1 + L_2W_2 + L_3W_3 = 0 \qquad \text{und} \qquad (1)$$

$$W_1^2 + W_2^2 + W_3^2 = \alpha^2 + 2H(L_1^2 + L_2^2 + L_3^2) + 2\hbar^2 H \qquad \text{und} \qquad (2)$$

$$W^2 = \alpha^2 + 2HL^2 + 2\hbar^2 H$$

$$\left.\begin{aligned} [L_j, L_k] &= i\hbar\varepsilon_{jkl} L_l \\ [W_j, L_k] &= i\hbar\varepsilon_{jkl} W_l \\ [W_j, W_k] &= -2i\hbar\varepsilon_{jkl} \cancel{W_l} L_l H \end{aligned}\right\} \qquad (3)$$

Man betrachtet dann $\mathcal{H}_0 = P_H((-\infty, 0))\mathcal{H}$, also den Unterraum von $\mathcal{H}$ wo die Zustände mit $E<0$ leben. Da L_j und W_j mit H vertauschbar sind, ist $\mathcal{H}_0$ invarianter Unterraum, und darauf sind

$$J^\pm = \frac{1}{2}\left(L \pm (-2H)^{-1/2} W\right)$$

definiert. Jetzt die entscheidende Beobachtung:

$$[J_j^\pm, J_k^\pm] = i\hbar\varepsilon_{jkl} J_l^\pm \quad , \quad [J_j^+, J_k^-] = 0 \qquad (4)$$

und

$$(J^+)^2 = (J^-)^2 = -\frac{1}{4}\left(\hbar^2 I + \frac{\alpha^2}{2H}\right), \qquad (5)$$

oder

$$H = -\frac{\alpha^2}{2} \frac{1}{4(J^+)^2 + \hbar^2}$$

Eigenwerte von $(J^+)^2$ sind $\hbar^2 l_+(l_+ + 1)$, sodass die Eigenwerte von H sind $-\frac{\alpha^2}{2}\frac{1}{\hbar^2 n^2}$, $n = 2l_+ + 1 = 2l_- + 1$,

$l_+ = l_- \in \{0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots\}$, also $n \in \{1, 2, 3, \dots\}$

Beweise:

(5): $$(J^+)^2 = \frac{1}{4}\Big(L^2 + (-2H)^{-1/2}\underbrace{(L\cdot W + W\cdot L)}_{=0 \text{ nach } (1)} - (2H)^{-1}W^2\Big)$$
$$= \frac{1}{4}\left(L^2 - (2H)^{-1}W^2\right) = \frac{1}{4}\left(-\hbar^2 - (2H)^{-1}\alpha^2\right) \quad \text{nach } (2)$$

(4) $$[J_j^+, J_k^+] = \frac{1}{4}\left[L_j + (-2H)^{-1/2}W_j,\ L_k + (-2H)^{-1/2}W_k\right]$$
$$= \frac{1}{4}\Big([L_j, L_k] + (-2H)^{-1/2}\big([L_j, W_k] + [W_j, L_k]\big)$$
$$+ (-2H)^{-1}[W_j, W_k]\Big)$$
$$= \frac{1}{4}\Big(i\hbar\,\varepsilon_{jkl}L_l + (-2H)^{-1/2}\,2i\hbar\,\varepsilon_{jkl}W_l + (-2H)^{-1}(-2i\hbar)\varepsilon_{jkl}HL_l\Big)$$
$$= \frac{1}{4}(i\hbar\,\varepsilon_{jkl})\left(2L_l + (-2H)^{-1/2}\,2W_l\right) = J_l^+$$

$$[J_j^+, J_k^-] = 0$$

(1): $$W_1L_1 + W_2L_2 + W_3L_3 = (P_2L_3 - P_3L_2)L_1 +$$
$$+ (P_3L_1 - P_1L_3)L_2$$
$$+ (P_1L_2 - P_2L_1)L_3$$
$$- \frac{\alpha}{r}(Q_1L_1 + Q_2L_2 + Q_3L_3)$$
$$- i\hbar(P_1L_1 + P_2L_2 + P_3L_3)$$

$W = P\times L - i\hbar P - \frac{\alpha}{r}Q$

$$= P_1[L_2, L_3] + P_2[L_3, L_1] + P_3[L_1, L_2]$$
$$- i\hbar\cdot P_1L_1 - i\hbar P_2L_2 - i\hbar P_3L_3$$
$$- \frac{\alpha}{r}\big(Q_1(Q_2P_3 - Q_3P_2) + Q_2(Q_3P_1 - Q_1P_3) + Q_3(Q_1P_2 - Q_2P_1)\big)$$
$$= 0$$

$L_1W_1 + L_2W_2 + L_3W_3 = 0$ — analog mit $W = L\times P + i\hbar P - \frac{\alpha}{r}Q$

(3) $[L_1, W_2] = [L_1, P_3 L_1 - P_1 L_3 - \frac{\alpha}{r} Q_2 - i\hbar P_2]$

$= [L_1, P_3] L_1 - P_1 [L_1, L_3] - \frac{\alpha}{r} [L_1, Q_2] - i\hbar [L_1, P_2]$

$= \left([L_j, P_k] = i\hbar \varepsilon_{jkl} P_l , \quad [L_j, Q_k] = i\hbar \varepsilon_{jkl} Q_l \right)$

$= -i\hbar P_2 L_1 + i\hbar P_1 L_2 - \frac{i\hbar\alpha}{r} Q_3 - i\hbar P_3$

$= i\hbar \left(P_1 L_2 - P_2 L_1 - \frac{i\alpha}{3} Q_3 - i\hbar P_3 \right) = i\hbar W_3$ u.s.w.

$[W_1, W_2] = $ HA!