

Kapitel 4

Drehimpuls

4.1 Allgemeine Definitionen

In diesem Kapitel behandeln wir den Quantenmechanischen Drehimpuls \hat{L} . Aus der klassischen Mechanik sollte noch die Definition des Drehimpulses bekannt sein: $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$. Hier benutzen wir das Korrespondenzprinzip um den Quantenmechanischen Drehimpuls zu definieren:

$$\hat{L} = \hat{r} \times \hat{p} \quad (4.1)$$

Im Ortsraum sieht \hat{L} folgendermaßen aus:

$$\hat{L} = -i\hbar \vec{r} \times \vec{\nabla} \quad (4.2)$$

$$= -i\hbar \begin{pmatrix} y\partial_z - z\partial_y \\ z\partial_x - x\partial_z \\ x\partial_y - y\partial_x \end{pmatrix} \quad (4.3)$$

Außerdem erfüllen die Komponenten folgende Kommutatorrelationen:

$$[\hat{L}_k, \hat{L}_l] = i\hbar \epsilon_{klm} \hat{L}_m \quad (4.4)$$

(Die Relation 4.4 definiert eine Lie-Algebra)

wobei die Summenkonvention über gleiche Indizes zu beachten ist. Der ϵ -Tensor (oder Levi-Civita Symbol) ist folgendermaßen definiert:

$$\epsilon_{klm} = \begin{cases} 1 & \text{für } klm \text{ zyklisch} \\ -1 & \text{für } klm \text{ antizyklisch} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (4.5)$$

Beispielhaft soll hier der Kommutator zwischen der x - und y -Komponente berechnet werden.

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = -\hbar^2 ((y\partial_z - z\partial_y)(z\partial_x - x\partial_z) - (z\partial_x - x\partial_z)(y\partial_z - z\partial_y)) = \quad (4.6)$$

$$= -\hbar^2 (y\partial_x + yz\partial_z\partial_x - yx\partial_z^2 - z^2\partial_y\partial_x + zx\partial_y\partial_z) \quad (4.7)$$

$$- (zy\partial_x\partial_z - z^2\partial_x\partial_y - xy\partial_z^2 + x\partial_y + xz\partial_z\partial_y)) = \quad (4.8)$$

$$= -\hbar^2 (y\partial_x - x\partial_y) = i\hbar \hat{L}_z \quad (4.9)$$

Eine weiterer wichtige Kommutator ist der zwischen $\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2$ und den einzelnen Komponenten.

$$[\hat{L}^2, \hat{L}_x] = [\hat{L}^2, \hat{L}_y] = [\hat{L}^2, \hat{L}_z] = 0 \quad (4.10)$$

Da \hat{L}^2 mit seinen Komponenten vertauscht findet man jeweils unabhängig voneinander ein gemeinsames System an Eigenfunktionen. Aus Gründen die wir später verstehen werden, wählen wir die \hat{L}_z

Komponente als Quantisierungsachse.

Bildlich kann man sich vorstellen, dass man gleichzeitig die Länge und eine Projektion des Drehimpulses auf eine Achse messen kann. D.h. dass z.B. die L_x und L_y Komponente im Rahmen der Heisenberg'schen Unschärferelation nicht scharf messbar sind. Folglich wissen wir lediglich, dass der Drehimpulsvektor (bildlich) auf einer Kugeloberfläche liegen muss.

Weiter mit nützlichen Definitionen:

$$\hat{L}_{\pm} \equiv \hat{L}_x \pm i\hat{L}_y \quad (4.11)$$

es gilt:

$$[\hat{L}^2, \hat{L}_{\pm}] = 0 \quad (4.12)$$

$$[\hat{L}_z, \hat{L}_{\pm}] = \pm \hbar \hat{L}_{\pm} \quad (4.13)$$

$$\hat{L}_{\mp} \hat{L}_{\pm} = \hat{L}^2 - \hat{L}_z^2 \mp \hbar \hat{L}_z \quad (4.14)$$

Der Gradient und Laplaceoperator sollte in Kugelkoordinaten auch bekannt sein:

$$\begin{aligned} \Delta &= \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} = \\ &= \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \end{aligned} \quad (4.15)$$

$$\vec{\nabla} = \vec{e}_r \frac{\partial}{\partial r} + \vec{e}_{\theta} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + \vec{e}_{\phi} \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \quad (4.16)$$

mit:

$$\vec{e}_r = \begin{pmatrix} \cos \phi \sin \theta \\ \sin \phi \sin \theta \\ \cos \theta \end{pmatrix} \quad (4.17)$$

$$\vec{e}_{\theta} = \begin{pmatrix} \cos \phi \cos \theta \\ \sin \phi \cos \theta \\ -\sin \theta \end{pmatrix} \quad (4.18)$$

$$\vec{e}_{\phi} = \begin{pmatrix} -\sin \phi \\ \cos \phi \\ 0 \end{pmatrix} \quad (4.19)$$

Wobei θ der Polarwinkel und ϕ der Azimutwinkel ist.

Nun können wir auch \hat{L} und \hat{L}^2 in Kugelkoordinaten ausdrücken:

$$\hat{L} = -i\hbar \begin{pmatrix} -\sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \cos \phi \cot \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \\ \cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \sin \phi \cot \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \\ \frac{\partial}{\partial \phi} \end{pmatrix} \quad (4.20)$$

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) \quad (4.21)$$

vergleicht man obiges Ergebnis mit dem Laplaceoperator (Gleichung 4.15) so folgt daraus:

$$\Delta = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{\hat{L}^2}{\hbar^2 r^2} \quad (4.22)$$

4.2 Lösen des Winkelanteils im Hamiltonoperator

Erinnern wir uns an den Hamiltonoperator im Ortsraum:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{r}) = \quad (4.23)$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hat{L}^2}{2mr^2} + V(r, \theta, \phi) \quad (4.24)$$

Im folgenden gehen wir von einem kugelsymmetrischen Potential aus, d.h. $V(\vec{r}) = V(|\vec{r}|) = V(r)$. D.h., dass $V(r)$ mit \hat{L}^2 und \hat{L}_z vertauscht (da die Drehimpulsoperatoren nur auf die Winkel wirken). Folglich können wir den Hamiltonoperator in einen Radialen- und einen Winkelanteil aufteilen.

Wir suchen also ein gemeinsames System an Eigenfunktionen von \hat{L}^2 und \hat{L}_z . Dies ist möglich, da $[\hat{L}^2, \hat{L}_z] = 0$ ist. Wir wählen die z -Achse als Quantisierungsachse, da wie in Gleichung 4.20 erkenntlich, diese nur vom Winkel ϕ abhängt.

$$\hat{L}^2 Y_{lm}(\theta, \phi) = a_l Y_{lm}(\theta, \phi) = \hbar^2 l(l+1) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (4.25)$$

$$\hat{L}_z Y_{lm}(\theta, \phi) = b_m Y_{lm}(\theta, \phi) = \hbar m Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (4.26)$$

Die getroffenen Wahl für a_l und b_l wird sich später als äußerst praktisch erweisen.

Ausgehend von den schon vorher eingeführten Kommutator $[\hat{L}_z, \hat{L}_\pm] = \pm \hbar \hat{L}_\pm$ (vgl: 4.13) sollen nun die Eigenfunktionen hergeleitet werden:

$$\hat{L}_z(\hat{L}_\pm Y_{lm}) \stackrel{\text{vgl. 4.13}}{=} (\pm \hbar \hat{L}_\pm + \hat{L}_z \hat{L}_\pm) Y_{lm} = (m \pm 1) \hbar \hat{L}_\pm Y_{lm} \quad (4.27)$$

$$\Rightarrow Y_{l, m \pm 1} \propto \hat{L}_\pm Y_{lm} \quad (4.28)$$

nun zu \hat{L}^2 :

$$\hat{L}^2(\hat{L}_\pm Y_{lm}) = \hat{L}_\pm(\hat{L}^2 Y_{lm}) = l(l+1) \hbar^2 \hat{L}_\pm Y_{lm} \quad (4.29)$$

Somit gilt, dass die Auf- und Absteigeoperatoren nur auf die m -Quantenzahl wirken und diese um genau 1 erhöhen bzw. senken. Im nächsten Schritt wird die Norm von $\hat{L}_\pm Y_{lm}$ berechnet. Dies wird zu einem Zusammenhang zwischen l und m führen:

$$\|\hat{L}_\pm Y_{lm}\|^2 = (\hat{L}_\pm Y_{lm}, \hat{L}_\pm Y_{lm}) = (\hat{Y}_{lm}, \hat{L}_\mp \hat{L}_\pm Y_{lm}) \quad (4.30)$$

das letzte Gleichheitszeichen folgt aus der Hermizität von \hat{L}_x und \hat{L}_z , außerdem aus der Tatsache, $i^* = -i$ ist.

$$\stackrel{\text{vgl. 4.14}}{=} (\hat{Y}_{lm}, (\hat{L}^2 - \hat{L}_z^2 \mp \hbar \hat{L}_z) Y_{lm}) \stackrel{\substack{\text{einsetzen der Eigenwert-} \\ \text{gleichung 4.25 und 4.26}}}{=} (\hat{Y}_{lm}, (l(l+1)\hbar^2 - m^2\hbar^2 \mp \hbar^2 m) Y_{lm}) = \quad (4.31)$$

$$= (l(l+1) - m(m \pm 1)) \hbar^2 \underbrace{(Y_{lm}, Y_{lm})}_{\geq 0} \stackrel{!}{\geq} 0 \quad (4.32)$$

$$\Rightarrow l(l+1) - m(m \pm 1) \geq 0 \quad (4.33)$$

$$\Rightarrow l(l+1) \geq m(m \pm 1) \quad (4.34)$$

$$\Rightarrow l(l+1) \geq m(m+1) \text{ für } m > 0 \text{ auch für } - \text{ erfüllt} \quad (4.35)$$

$$l(l+1) \geq \underbrace{m(m-1)}_{\substack{=-m(-m+1) \\ =|m|(|m|+1)}} \text{ für } m < 0 \text{ auch für } + \text{ erfüllt} \quad (4.36)$$

$$\Rightarrow l(l+1) \geq |m|(|m|+1) \quad (4.37)$$

$$\Rightarrow l \geq |m| \quad (4.38)$$

Aus obigen Überlegung folgt sofort, dass l immer größer als Null ist. Außerdem kann man nun zu einem vorgegebenen l ein $M = m_{max}$ und ein $\mu = m_{min}$ wählen, für diese gilt:

$$\hat{L}_+ Y_{lM} = 0 \text{ da } \hat{L}_+ Y_{lM} \propto Y_{l, M+1} \text{ wdsprch zu } M = m_{max} \quad (4.39)$$

$$\hat{L}_- Y_{l\mu} = 0 \text{ da } \hat{L}_- Y_{l\mu} \propto Y_{l, \mu-1} \text{ wdsprch zu } \mu = m_{min} \quad (4.40)$$

Folglich muss auch die Norm von $\hat{L}_+ Y_{lM}$ und $\hat{L}_- Y_{l\mu}$ Null sein. Damit dies erfüllt ist, muss folgendes gelten:

$$l(l+1) = M(M+1) \quad l(l+1) = \mu(\mu-1) \quad (4.41)$$

$$\Rightarrow M = l \quad \mu = -l \quad (4.42)$$

$$\Rightarrow \hat{L}_- Y_{ll} = \hat{L}_- Y_{lM} \propto Y_{l,-l} \quad (4.43)$$

wiederhole so oft, bis $m = -l + 1$

$$\Rightarrow \hat{L}_- Y_{l,-l+1} \propto Y_{l,-l} = Y_{l\mu} \quad (4.44)$$

Damit kann durch eine endlichen Anzahl an Anwendungen von \hat{L}_- auf Y_{ll} $Y_{l,-l}$ erzeugt werden. D.h. das l ganz- oder halbzahlig sein muss.

$$l = 0, 1, 2, \dots \quad l = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \dots \quad (4.45)$$

$$-l \leq m \leq l \quad (4.46)$$

Ansonten könnte $-l$ nicht durch ganzzahlige Schritte erreicht werden.

Zur Veranschaulichung, ein kurzes Beispiel:

$$M = \frac{4}{3} \xrightarrow{-1} \frac{1}{3} \xrightarrow{-1} -\frac{2}{3} \xrightarrow{-1} -\frac{5}{3} \neq -\frac{4}{3} \quad (4.47)$$

Suche nach $Y_{lm}(\theta, \phi)$, zuerst den ϕ -Anteil:

$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} \quad (4.48)$$

$$\hat{L}_z Y_{lm}(\theta, \phi) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (4.49)$$

Separation des ϕ und θ -Anteil.

$$\Rightarrow Y_{lm}(\theta, \phi) = X_{lm}(\theta) Z_{lm}(\phi) \quad (4.50)$$

$$\Rightarrow \hat{L}_z Z_{lm}(\phi) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} Z_{lm}(\phi) = m\hbar Z_{lm}(\phi) \quad (4.51)$$

$$\Rightarrow \frac{\partial}{\partial \phi} Z_{lm}(\phi) = im Z_{lm}(\phi) \quad (4.52)$$

$$\Rightarrow Z_{lm}(\phi) = Z_m(\phi) = e^{im\phi} \quad (4.53)$$

$$\Rightarrow Y_{lm}(\theta, \phi) = X_{lm}(\theta) e^{im\phi} \quad (4.54)$$

Die Wellenfunktion muss stetig sein, d.h. $Y_{lm}(\theta, \phi) = Y_{lm}(\theta, \phi + 2\pi)$. Aus dieser Forderung muss gelten, dass $\exp(im\phi) = \exp(im(\phi + 2\pi))$, dies ist nur möglich falls $m \in \mathbb{Z} \Rightarrow l \in \mathbb{N}_0$. Damit muss der Bahndrehimpuls ganzzahlig sein.

Nun zu dem θ -Anteil:

$$\hat{L}^2 Y_{lm}(\theta, \phi) = \hat{L}^2 X_{lm}(\theta) e^{im\phi} = \quad (4.55)$$

$$= -\hbar^2 \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) X_{lm}(\theta) e^{im\phi} = \quad (4.56)$$

$$\stackrel{!}{=} \hbar^2 l(l+1) X_{lm}(\theta) e^{im\phi} \quad (4.57)$$

$$\Rightarrow - \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right) X_{lm}(\theta) = l(l+1) X_{lm}(\theta) \quad (4.58)$$

$$\Rightarrow \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} + l(l+1) \right) X_{lm}(\theta) = 0 \quad (4.59)$$

Die letzte Gleichung entspricht einer Legendre'schen Differentialgleichung, deren Lösung die "Assoziierten Legendre Funktionen" sind. Diese werden im Folgenden nur angegeben nicht hergeleitet:

$$X_{lm}(\theta) = P_{lm}(\cos \theta) \quad (4.60)$$

$$P_{l|m|}(x) = \frac{(-1)^{|m|}}{2^l l!} (1-x^2)^{\frac{|m|}{2}} \frac{d^{l+|m|}}{dx^{l+|m|}} (x^2-1)^l \quad (4.61)$$

Durch Normierung folgt:

$$Y_{lm}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} P_{l|m|}(\cos \theta) e^{im\phi} \quad (4.62)$$

Die Funktionen haben folgende Eigenschaften:

$$\text{Orthogonalität: } \int d\Omega Y_{l'm'}^*(\theta, \phi) Y_{lm}(\theta, \phi) = \delta_{ll'} \delta_{mm'} \quad (4.63)$$

$$\text{Vollständigkeit: } \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l Y_{lm}^*(\theta', \phi') Y_{lm}(\theta, \phi) = \frac{1}{\sin \theta} \delta(\theta - \theta') \delta(\phi - \phi') \quad (4.64)$$

$$Y_{l,-m}(\theta, \phi) = (-1)^m Y_{lm}^*(\theta, \phi) \quad (4.65)$$

$$\hat{P} Y_{lm}(\theta, \phi) = Y_{lm}(\pi - \theta, \phi + \pi) = (-1)^l Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (4.66)$$

Nun einige Beispiele:

$$Y_{0,0} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \quad Y_{1,0} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta \quad Y_{1,\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\phi} \quad (4.67)$$

Kapitel 5

Rotationssymmetrische Probleme

5.1 Zweikörperproblem

In den vorigen Abschnitten wurde behandelt, wie sich die Wellenfunktion bei kugelsymmetrischen Potentialen in Radial- und Winkelanteil aufspalten lässt und sich die Lösung des Problems auf die Berechnung des Radialanteils beschränkt. Auf den nachfolgenden Seiten soll nun explizit auf konkrete radialsymmetrische Probleme, wie das Wasserstoffatom und der isotrope dreidimensionale harmonische Oszillator eingegangen werden.

Als Vorbereitung dieser Diskussion soll die allgemeine Struktur einer Zweikörperbewegung im Zentralpotential untersucht werden. Solch ein System wird allgemein durch folgenden Hamiltonoperator beschrieben

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_1}\Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m_2}\Delta_2 + V(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) \quad (5.1)$$

wobei die Differentialoperatoren immer nur auf die durch den Index gekennzeichneten Teilchnekoordinaten wirken. Durch Einführung von Relativ- und Schwerpunktskoordinaten

$$\vec{R} = \frac{m_1\vec{r}_1 + m_2\vec{r}_2}{M} \quad \vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2 \quad (5.2)$$

sowie der Gesamt- und der reduzierten Masse

$$M = m_1 + m_2 \quad \mu = \frac{m_1m_2}{m_1 + m_2} \quad (5.3)$$

lässt sich das Zweikörperproblem auf eine effektive Einkörperbewegung reduzieren. Hierfür müssen die beiden Laplaceoperatoren in Abhängigkeit der neuen Koordinaten ausgedrückt werden:

$$\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} = \left(\frac{\partial X}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial X}\right)^2 + \left(\frac{\partial x}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial x}\right)^2 = \left(\frac{m_1}{M}\right)^2 \frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial x^2} \quad (5.4)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial x_2^2} = \left(\frac{m_2}{M}\right)^2 \frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial x^2} \quad (5.5)$$

Analoge Ergebnisse erhält man für die zweifachen Ableitungen nach den restlichen Koordinaten der beiden Körper. Mit diesen Ausdrücken berechnet sich die im Hamiltonoperator (5.1) vorkommende Summe der Laplaceoperatoren zu

$$\begin{aligned} & -\frac{\hbar^2}{2m_1} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2} \right) - \frac{\hbar^2}{2m_2} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_2^2} \right) = \\ & = \frac{m_1 + m_2}{2M^2} \left(\frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z^2} \right) + \left(\frac{1}{2m_1} + \frac{1}{2m_2} \right) \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) = \\ & = -\frac{\hbar^2}{2M} \Delta_{\vec{R}} - \frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_{\vec{r}} \end{aligned} \quad (5.6)$$

Dadurch spaltet sich der Hamiltonoperator in zwei separate Teile auf

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2M}\Delta_{\vec{R}} - \frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta_{\vec{r}} + V(|\vec{r}|) \quad (5.7)$$

wodurch als Ansatz für die Wellenfunktion ein Produkt aus Relativ- und Schwerpunktsanteil gerechtfertigt ist.

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \Phi(\vec{R})\psi(\vec{r}) \quad (5.8)$$

Setzt man diesen Separationsansatz in die zeitunabhängige Schrödingergleichung ein und fasst die Energie als Summe aus Relativ- und Schwerpunktsbewegungsenergie auf, spaltet sich die Gleichung in zwei unabhängige Teile auf.

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\Delta_{\vec{R}}\Phi(\vec{R}) = E_R\Phi(\vec{R}) \quad (5.9)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta_{\vec{r}}\psi(\vec{r}) + V(|\vec{r}|)\psi(\vec{r}) = E_r\psi(\vec{r}) \quad (5.10)$$

Durch die Gleichung (5.9) wird die freie Schwerpunktsbewegung des Systems behandelt. Hierfür ist die Lösung bekannt, weswegen wir diesen Teil des Problems in der weiteren Diskussion nicht mehr betrachten werden. Die interessanten Informationen sind in der zweiten Gleichung (5.10) enthalten. Sie beschreibt ein Körper der Masse μ im Einflussbereich des Potentials $V(|\vec{r}|)$. Es ist also gelungen durch Verwendung des neuen Koordinatensets, bestehend aus Relativ- und Schwerpunktskoordinaten, das Zweikörperproblem auf eine Einkörperbewegung zu reduzieren. Es sollte trotzdem berücksichtigt werden, dass um die volle Lösung zu erhalten, die Relativlösung ausgehend von Gleichung (5.8) noch mit der Schwerpunktsbewegung überlagert werden muss.

5.2 Bewegung im Coulombpotential - Wasserstoffatom

Als Anwendung dieses Konzepts des Koordinatenwechsels diskutieren wir die Bewegung einer Ladung im Coulombfeld, verursacht durch die punktförmige Ladung $Q = Ze$. Die zeitunabhängige Schrödingergleichung für die Relativbewegung dieses Problems lautet

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta - \frac{Ze^2}{r} \right] \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad (5.11)$$

Mit dem Separationsansatz

$$\psi(\vec{r}) = R(r)Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (5.12)$$

und dem Laplaceoperator in Kugelkoordinaten lässt sich die Schrödingergleichung auf folgende Form bringen

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\vec{L}^2}{2\mu r^2} - \frac{Ze^2}{r} - E \right] R(r)Y_{lm}(\theta, \phi) = 0 \quad (5.13)$$

Da der Drehimpulsoperator nur auf den winkelabhängigen Anteil der Wellenfunktion wirkt, kann diese Operation ausgeführt werden und danach nur noch der Radialanteil betrachtet werden.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} - \frac{Ze^2}{r} - E \right] R(r) = 0 \quad (5.14)$$

Durch eine zusätzliche Substitution $R(r) = \frac{u(r)}{r}$ kann der Radialanteil des Laplaceoperators noch weiter vereinfacht werden.

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) \frac{u(r)}{r} = \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} u(r) \quad (5.15)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} l(l+1) - \frac{Ze^2}{r} + |E| \right] u(r) = 0 \quad (5.16)$$

Hierbei haben wir uns schon auf die interessanten Bindungszustände, für die $E \leq 0$ gilt, beschränkt. Um diese Differentialgleichung zu lösen untersuchen wir zuerst das asymptotische Verhalten. Für $r \rightarrow \infty$ können alle Terme proportional zu $\frac{1}{r}$ oder von höherer Ordnung vernachlässigt werden. In diesem Grenzfall reduziert sich die Gleichung auf

$$\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} u(r) = |E| u(r) \quad (5.17)$$

die durch

$$u(r) \propto e^{-\kappa r} \quad \kappa = \sqrt{\frac{2\mu|E|}{\hbar^2}} \quad (5.18)$$

gelöst wird. Die weitere mögliche Lösung $\propto e^{\kappa r}$ wird aus Gründen der Normierbarkeit nicht berücksichtigt. Betrachtet man die Gleichung für sehr kleine Radien spielen nur die ersten beiden Terme eine Rolle

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} l(l+1) \right] u(r) = 0 \quad (5.19)$$

Die Gleichung kann durch einen Potenzansatz $u(r) \propto r^\alpha$ gelöst werden.

$$\alpha(\alpha-1)r^{\alpha-2} = l(l+1)r^{\alpha-2} \quad (5.20)$$

Der Exponent kann die Werte $\alpha = -l$ und $\alpha = l+1$ annehmen. Am Ort $r = 0$ muss die Funktion $u(r)$ verschwinden, da sonst der Radialanteil der Wellenfunktion an dieser Stelle divergieren würde.

$$\lim_{r \rightarrow 0} R(r) = \text{const} \quad \Rightarrow \quad \lim_{r \rightarrow 0} r^{\alpha-1} = \text{const} \quad (5.21)$$

$$\alpha \geq 1 \quad \Rightarrow \quad \alpha = l+1 \quad (5.22)$$

Nachdem nun das asymptotische Verhalten untersucht worden ist, soll die Lösung auf dem gesamten Definitionsbereich gefunden werden. Dazu führen wir der Übersicht halber dimensionslose Größen ein.

$$\rho = \kappa r \quad \kappa = \sqrt{\frac{2\mu|E|}{\hbar^2}} \quad (5.23)$$

$$\rho_0 = \sqrt{\frac{2\mu c^2}{|E|}} \frac{Ze^2}{\hbar c} \quad \frac{V(r)}{E} = \frac{\rho_0}{\rho} \quad (5.24)$$

Durch Verwendung dieser Größen erhält man für die Schrödingergleichung folgende einfache Form

$$\left[\frac{1}{\kappa^2} \frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} + \frac{\rho_0}{\rho} - 1 \right] u(\rho) = 0 \quad (5.25)$$

Unter Berücksichtigung des asymptotischen Verhaltens kann für $u(\rho)$ der Produktansatz

$$u(\rho) = \rho^{l+1} e^{-\rho} w(\rho) \quad (5.26)$$

konstruiert werden. Hierbei darf die Funktion $w(\rho)$ das bereits bestimmte asymptotische Verhalten nicht verändern. Einsetzen dieses Ansatzes in die Schrödingergleichung liefert nach einigen Umformungsschritten eine Bestimmungsgleichung für die Funktion $w(\rho)$.

$$\left[\rho \frac{d^2}{d\rho^2} + 2(l+1-\rho) \frac{d}{d\rho} + (\rho_0 - 2l - 2) \right] w(\rho) = 0 \quad (5.27)$$

Im folgenden Abschnitt soll diese Gleichung mit Hilfe eines Potenzreihenansatzes schrittweise gelöst werden

$$w(\rho) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k \rho^k \quad (5.28)$$

Nach Verwendung dieses Ansatzes kann eine Rekursionsvorschrift für die Koeffizienten a_k konstruiert werden.

$$\sum_{k=0}^{\infty} a_k \left[k(k-1)\rho^{k-1} + 2k(l+1)\rho^{k-1} - 2k\rho^k + (\rho_0 - 2l - 2)\rho^k \right] = 0 \quad (5.29)$$

Nun werden durch Indexverschiebung alle Terme auf die Ordnung ρ^k gebracht und zusammengefasst.

$$\sum_{k=0}^{\infty} ((k+1)ka_{k+1} + 2(k+1)(l+1)a_{k+1} + (\rho_0 - 2l - 2)a_k - 2ka_k) \rho^k = 0 \quad (5.30)$$

Da die Summe für alle ρ verschwinden soll, müssen die Koeffizienten der Summe verschwinden. Dadurch lässt sich für die a_k eine Rekursionsformel aufstellen.

$$a_{k+1}[(k+1)k + 2(k+1)(l+1)] = -a_k[\rho_0 - 2(k+l+1)] \quad (5.31)$$

$$\frac{a_{k+1}}{a_k} = \frac{2(k+l+1) - \rho}{(k+1)(k+2l+2)} \quad (5.32)$$

Für hohe Indizes k geht dieses Verhältnis gegen $\frac{2}{k}$. Damit weist die Funktion $w(\rho)$ in diesem Grenzbereich das gleiche Verhalten wie $\exp 2\rho$ auf.

$$e^{2r} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(2r)^k}{k!} \quad (5.33)$$

$$\frac{a_{k+1}}{a_k} = \frac{2^{k+1}}{(k+1)!} \frac{k!}{2^k} = \frac{2}{k+1} \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \frac{2}{k} \quad (5.34)$$

Dadurch würde im Grenzfall großer Radien die Funktion $w(\rho)$ nicht mehr das in (5.18) bestimmte Verhalten aufweisen und somit die Normierbarkeit verletzen

$$u(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} e^{-\rho} e^{2\rho} = \exp \rho \neq 0 \quad (5.35)$$

Nur durch ein Abbrechen der Potenzreihe bei einem endlichen maximalen Index N kann die Normierbarkeit sichergestellt werden. Dies bedeutet, dass für diesen Index der Zähler in der Rekursionsvorschrift verschwinden muss, was wiederum in eine Bedingung für die Energie von gebundenen Zuständen mündet.

$$\frac{a_{N+1}}{a_N} = 0 \quad \Rightarrow \quad 2(N+l+1) = \rho_0 \quad (5.36)$$

$$\sqrt{\frac{2\mu c^2}{|E|}} \frac{Z e^2}{\hbar c} = 2(N+l+1) \quad \Rightarrow \quad |E| = \frac{Z^2 e^4 \mu c^2}{2n^2 \hbar^2 c^2} \quad (5.37)$$

$$n = (N+l+1) \quad (5.38)$$

Wie bereits erwähnt, sind Bindungszustände durch negative Energieeigenwerte ausgezeichnet. Nach Einführen der Feinstrukturkonstante

$$\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \quad \text{in Si Einheiten : } \alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c} \quad (5.39)$$

ergibt sich letztendlich für die Bindungsenergie des Zustands, der durch die sogenannte Hauptquantenzahl n charakterisiert wird, der Ausdruck

$$E_n = -\frac{Z^2 \mu \alpha^2 c^2}{2n^2} \quad (5.40)$$

Speziell für das Wasserstoffatom kann die reduzierte Masse auf Grund $m_p \gg m_e$ durch die Elektronenmasse angenähert werden. Außerdem können die konstanten Faktoren im Energieausdruck zur Rydbergenergie R_y zusammengefasst werden.

$$R_y = \left(\frac{e^2}{\hbar}\right)^2 \frac{m_e}{2} = \frac{e^2}{2a_0} \quad \text{Bohr Radius } a_0 = \frac{\hbar^2}{m_e e^2} \quad (5.41)$$

$$E_n = -R_y \frac{1}{n^2} \quad R_y = 13.6 \text{ eV} \quad (5.42)$$

Nachdem nun die Energieeigenwerte identifiziert wurden, soll nun noch die Wellenfunktion in der endgültigen Form angegeben werden.

$$\psi_{nlm_l}(\vec{r}) = R_{nl}(r) Y_{lm_l}(\theta, \phi) \quad R_{nl}(r) = e^{-\kappa r} (2\kappa r)^l \mathcal{L}_{nl}(2\kappa r) \quad (5.43)$$

$$(5.44)$$

Der Radialanteil wurde bereits diskutiert und lässt sich unter Berücksichtigung der Normierung durch die assoziierten Laguerre Polynome $L_k^p(z)$ ausdrücken.

$$\mathcal{L}_{nl}(z) = N_{nl} L_{n+l}^{2l+1}(z) \quad (5.45)$$

$$L_k^p(z) = (-1)^k \sum_{\mu=0}^{p-k} (-1)^\mu \frac{(p!)^2}{(p-k-\mu)!(k+\mu)!\mu!} z^\mu \quad (5.46)$$

Für den Grundzustand und die ersten angeregte Zustände sieht die Radialwellenfunktion wie folgt aus.

$$n = 1 \quad l = 0 \quad R_{10}(r) = 2a^{-\frac{3}{2}} e^{-\frac{r}{a}} \quad (5.47)$$

$$n = 2 \quad l = 0 \quad R_{20}(r) = 2(2a)^{-\frac{3}{2}} \left(1 - \frac{r}{2a}\right) e^{-\frac{r}{2a}} \quad (5.48)$$

$$n = 2 \quad l = 1 \quad R_{21}(r) = \frac{1}{\sqrt{3}} (2a)^{-\frac{3}{2}} \left(\frac{r}{a}\right) e^{-\frac{r}{2a}} \quad (5.49)$$

$$\left(a \equiv \frac{a_0}{Z} = \frac{\hbar^2}{Ze^2 m_e}\right) \quad (5.50)$$

Da die Energieeigenwerte nur von der Hauptquantenzahl abhängen und diese sich aus der Bahndrehimpulsquantenzahl und einem willkürlichen Index N zusammensetzt, sind diese energetisch mehrfach entartet. Die Quantenzahl l lässt sich über $l = n - N - 1$ darstellen. Da N minimal null sein kann, darf l maximal den Wert $l_{max} = n - 1$ annehmen. In der Herleitung der Kugelflächenfunktion wurde gezeigt, dass m zwischen $-l$ und l verläuft und es damit $2l + 1$ mögliche Einstellungen der magnetischen Quantenzahl für ein gegebenes l gibt. Mit diesen Informationen kann nun der Entartungsgrad des n -ten Energiezustand berechnet werden.

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = n(n - 1) + n = n^2 \quad (5.51)$$

Am Ende der Diskussion des Wasserstoffatoms soll noch die Orthogonalität der Eigenfunktionen erwähnt werden.

$$\int d^3\vec{r} \phi_{nlm_l}^*(\vec{r}) \phi_{n'l'm'_l}(\vec{r}) = \int_0^\infty dr r^2 R_{nl}(r) R_{n'l'}(r) \int d\Omega Y_{lm_l}^*(\theta, \phi) Y_{l'm'_l}(\theta, \phi) = \quad (5.52)$$

$$= \delta_{nn'} \delta_{ll'} \delta_{m_l m'_l} \quad (5.53)$$

5.3 Dreidimensionaler isotroper harmonischer Oszillator

Ein weiteres Beispiel für ein einfaches rotationssymmetrisches Potential stellt der isotrope harmonische Oszillator in drei Dimensionen dar. Hierbei unterliegt der betrachtete Körper einem Potential der Form $V(|\vec{r}|) = \frac{1}{2}m\omega^2 r^2$. Dieses Problem lässt sich auch sehr einfach ohne explizite Ausnutzung der Rotationssymmetrie in kartesischen Koordinaten lösen (siehe Übungen). An dieser Stelle soll dieses Beispiel aber noch einmal bemüht werden, um weiter mit dem Umgang mit rotationssymmetrischen Potentialen vertraut zu werden. Die Vorgehensweise zur Lösung der Schrödingergleichung für dieses Problem entspricht der, die im vorigen Abschnitt bei der Berechnung der Wasserstoffeigenfunktionen angewendet wurde. Den Ausgangspunkt bildet wieder der Separationsansatz

$$\psi_{nlm_l}(\vec{r}) = R_{nl}(r) Y_{lm_l}(\theta, \phi) \quad (5.54)$$

für dessen Radialanteil die Schrödingergleichung wie folgt lautet:

$$\left[\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) - \frac{2m}{\hbar^2} \left[E - \frac{m\omega^2}{2} r^2 - \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} \right] \right] R(r) = 0 \quad (5.55)$$

Als nächstes wollen wir diese Gleichung für die beiden Grenzfälle $r \rightarrow \infty$ und $r \rightarrow 0$ lösen. Bei sehr großen Radien ist neben dem Ableitungsterm nur noch der Potentialausdruck relevant und es ergibt sich für $R(r)$ das asymptotische Verhalten von

$$R(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \text{const } e^{-\frac{r^2}{2b^2}} \quad b = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \quad (5.56)$$

Im Falle kleiner Radien kann die bereits für das Wasserstoffatom bestimmte asymptotische Lösung übernommen werden. Durch die Einführung von dimensionslosen Größen

$$\rho = \frac{r}{b} \quad \epsilon = \frac{E}{\hbar\omega} \quad (5.57)$$

und der Substitution $R(r) = \frac{u(\rho)}{r}$ erhält die Schrödingergleichung die Form

$$\left[\frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{(l+1)}{\rho^2} - \rho^2 + 2\epsilon \right] u(\rho) = 0 \quad (5.58)$$

In diese Gleichung wird der Ansatz $u(\rho) = \rho^{l+1} F(\rho) e^{-\frac{\rho^2}{2}}$, der das asymptotische Verhalten berücksichtigt und die Potenzreihe $F(\rho) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k \rho^k$ enthält, eingesetzt. Einige Umformungsschritte führen letztendlich auf

$$\sum_{k=0}^{\infty} a_{k+2} (k+1)(k+2) r^{k+1} + 2(l+1)(k+2) a_{k+2} r^{k+1} + (2\epsilon - 2l - 3 - 2k) a_k r^{k+1} = 0 \quad (5.59)$$

wodurch die Rekursionsbedingung

$$\frac{a_{k+2}}{a_k} = \frac{2k - 2(\epsilon - l - \frac{3}{2})}{(k+2)(\frac{k}{2} + l + \frac{3}{2})} \quad (5.60)$$

definiert wird. Hierbei wird ausdrücklich keine Beziehung zwischen geraden und ungeraden Koeffizienten hergestellt. Vielmehr handelt es sich hier um zwei separate Relationen für jeweils gerade und

ungerade Koeffizienten. Für große k nimmt das Verhältnis der Koeffizienten den Wert $\frac{2}{k}$ an, was dem Verhalten der Koeffizienten a_k und a_{k+2} aus der Taylorentwicklung von e^{ρ^2} im Limes $k \rightarrow \infty$ entspricht. Um die Normierbarkeit der Wellenfunktion zu gewährleisten und das bereits identifizierte asymptotische Verhalten für große Radien zu erhalten muss die Potenzreihe bei einem endlichen Index k_{max} abbrechen. Da bei diesem Index der Zähler der Rekursionsformel per Definition verschwindet, ergibt sich eine Bedingung für die Energie:

$$\epsilon = k_{max} + l + \frac{3}{2} \quad (5.61)$$

Damit ist gewährleistet, dass die ungeraden bzw. geraden Koeffizienten, je nach k_{max} ab diesem Index verschwinden. Durch die Festlegung von ϵ kann nun für die verbleibende Indexart kein maximaler Index \tilde{k} gefunden werden, ab dem die Rekursion zusammenbricht. Darum setzt sich die Potenzreihe entweder nur aus geraden oder ungeraden Ordnungen von ρ zusammen. Um das asymptotische Verhalten der Radialwellenfunktion $u(\rho)$ zu gewährleisten, muss für kleine Radien die Potenzreihe gegen einen konstanten Wert laufen. Dafür muss die Reihe einen Koeffizienten $a_0 \neq 0$ besitzen. Somit dürfen in der Potenzreihe nur gerade Potenzen vorkommen und der maximale Index k_{max} muss natürlich dann auch gerade sein. Aus diesen Gründen kann nun für die Energie folgende Bestimmungsgleichung aufgestellt werden

$$E = \epsilon \hbar \omega = \hbar \omega \left(2n + l + \frac{3}{2} \right) \quad n = 0, 1, 2 \dots \quad (5.62)$$

Die einzelnen diskreten Energiezustände sind wieder mehrfach entartet, wobei eine allgemeine Formel, die den Entartungsgrad angibt nur schwer zu finden ist. Hier soll nur exemplarisch die Entartung der ersten drei Zustände angegeben werden. Hierbei darf die Entartung in der magnetischen Quantenzahl m , von der die Energieeigenwerte nicht abhängen, nicht vergessen werden. Für den Grundzustand, $E = \frac{3}{2} \hbar \omega$ müssen die Hauptquantenzahl n und die Bahndrehimpulsquantenzahl l beide gleich null sein, weswegen der Grundzustand nicht entartet ist. Der erste angeregte Zustand besitzt die Energie $\frac{5}{2} \hbar \omega$. Hier muss wiederum $n = 0$ gelten und $l = 1$ sein. Für diesen Zustand kann m drei Werte annehmen, wodurch letztendlich der Entartungsgrad 3 entsteht. Analoge Überlegungen führen für den nächsthöheren Zustand auf eine 6-fache Entartung.

Die vollständige Wellefunktion $\psi_{nlm_l}(\vec{r}) = R_{nl}(r)Y_{lm_l}(\theta, \phi)$ lässt sich wie beim Wasserstoffatom auch durch die assoziierten Laguerre-Polynome darstellen:

$$R_{nl}(r) = \sqrt{\frac{2n!}{b^3(n+l+\frac{3}{2})}} \left(\frac{r}{b}\right)^l L_n^{l+\frac{1}{2}}\left(\frac{r^2}{b^2}\right) e^{-\frac{r^2}{2b^2}} \quad (5.63)$$

Zur Erinnerung:

$$b = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \quad L_n^{l+\frac{1}{2}}(z) = \sum_{k=0}^n \binom{n+l+\frac{1}{2}}{n-k} \frac{(-1)^k}{k!} z^k \quad (5.64)$$

Die Radialwellenfunktionen der niedrigsten Zustände lauten:

$$n = 0, l = 0 \quad R_{00}(r) = N_{00} e^{-\frac{r^2}{2b^2}} \quad (5.65)$$

$$n = 1, l = 0 \quad R_{10}(r) = N_{10} \left(1 - \frac{2r^2}{3b^2} \right) e^{-\frac{r^2}{2b^2}} \quad (5.66)$$

$$n = 0, l = 1 \quad R_{01}(r) = N_{01} \frac{r}{b} e^{-\frac{r^2}{2b^2}} \quad (5.67)$$

$$n = 0, l = 2 \quad R_{02}(r) = N_{02} \frac{r^2}{b^2} e^{-\frac{r^2}{2b^2}} \quad (5.68)$$