

Kapitel 2

Exakte Lösungen einfacher Schrödingergleichungen

2.1 Teilchen im Kasten

In unserem ersten Beispiel betrachten wir ein Teilchen in einer Dimension in einem Potential, das Null ist in einem Bereich und dann abrupt zu unendlich wechselt. Der Hamilton-Operator dieses Systems ist

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \quad V(x) = \begin{cases} 0 & \text{für } 0 \leq x \leq L \\ \infty & \text{sonst} \end{cases}$$

Die Wellenfunktion $\Psi(x)$ muss an der Stelle, an der das Potential unendlich ist, verschwinden. Sonst würde der Beitrag von $V(x)\Psi(x)$ unendlich werden und damit müsste auch die Energie des Teilchens unendlich sein. Daraus folgt, dass die Wellenfunktion nur in dem Bereich von Null verschieden ist, in dem das Potential verschwindet. In diesem Bereich ist der Hamilton-Operator

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} ,$$

gleich dem Hamilton-Operator eines Teilchens mit freier translatorischer Bewegung. Die zeitunabhängige Schrödingergleichung für diesen Fall lautet

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi(x) = E\Psi(x) .$$

Die allgemeine Lösung dieser Gleichung kann einfach gefunden werden

$$\Psi(x) = A \cos kx + B \sin kx , \quad k = \left(\frac{2mE}{\hbar^2} \right)^{1/2} .$$

Die Werte für die Parameter A und B müssen aus den Anfangsbedingungen, bzw. den Randwertbedingungen bestimmt werden. Diese Funktionen sind nicht quadratintegabel und deshalb in ihrer allgemeinsten Form keine physikalischen Lösungen. Mit diesem Problem werden wir uns später befassen. In unserem Fall hier ist das aber kein Problem, da die Form der Lösung nur innerhalb der Wände (von 0 bis L) gelten soll und die Lösung ausserhalb dieses Bereiches $\Psi(x) = 0$ ist. Damit ergeben sich die folgenden Randbedingungen für unser Problem

$$\Psi(0) = 0 \quad , \quad \Psi(L) = 0 \quad .$$

Für die erste Bedingung erhalten wir

$$\Psi(0) = A \times 1 + B \times 0 = A = 0 \quad ,$$

und aus der zweiten Bedingung

$$\Psi(L) = B \sin kL = 0 \quad .$$

Die Lösung $B = 0$ ist nicht erlaubt, da sonst die Wellenfunktion überall verschwinden würde und die Wahrscheinlichkeitsinterpretation verletzt wäre. Daraus folgt, dass wir $\sin kL = 0$ erfüllen müssen. Dies ist der Fall für

$$k = \frac{n\pi}{L} \quad n = 1, 2, \dots$$

Wiederum muss der Fall $n = 0$ ausgeschlossen werden. Die Lösungen sind also quantisiert mit der Quantenzahl n . Die erlaubten Energien sind

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi(x) &= E\Psi(x) \quad , \\ -\frac{\hbar^2}{2m} (-k^2) \Psi(x) &= E\Psi(x) \quad , \end{aligned}$$

und wir finden leicht

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m} k^2 = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{n^2 \pi^2}{L^2} \quad ,$$

oder

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2} \quad n = 1, 2, \dots$$

Zuletzt müssen wir noch den Wert für die Konstante B bestimmen. Dies geschieht über die Wahrscheinlichkeitsinterpretation der Wellenfunktion. Das

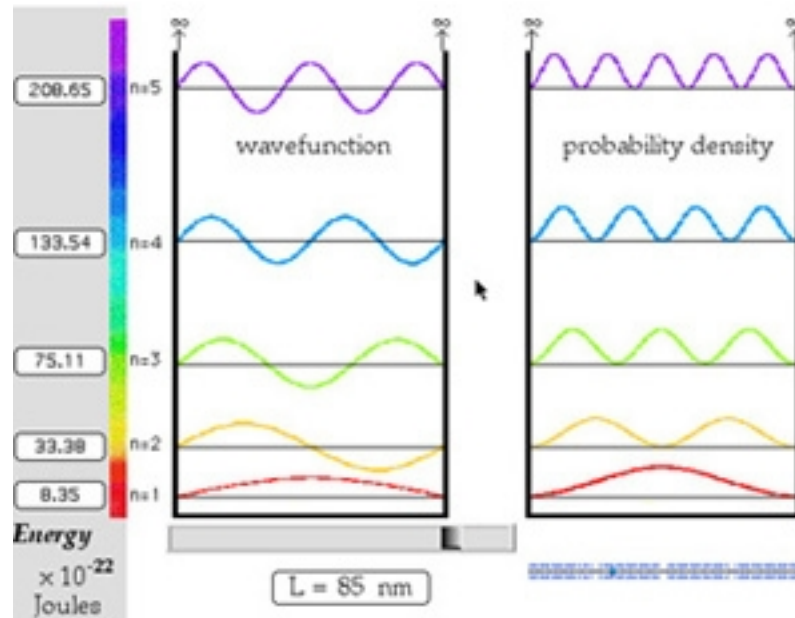
Integral über den gesamten Raum des Quadrates der Wellenfunktion muss eins ergeben, da wir sicher sind das Teilchen irgendwo anzutreffen. Also ist

$$1 = \int_0^L B^2 \sin^2\left(\frac{n\pi x}{L}\right) dx = \frac{1}{2}LB^2$$

und somit $B = \sqrt{2/L}$. Die vollständige Lösung des Problems lautet damit

$$\Psi(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$$

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2} \quad n = 1, 2, \dots$$



2.2 Der harmonische Oszillator

Die klassische Hamiltonfunktion eines harmonischen Oszillators lautet

$$H = \frac{1}{2m}p^2 + \frac{1}{2}m\omega^2 q^2$$

Wir übersetzen diese Funktion in die quantenmechanische Sprache für eine Dimension und erhalten ($q = x$) für die zeitunabhängige Schrödingergleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \Psi + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \Psi = E\Psi .$$

Wir führen die folgenden dimensionslosen Grössen ϵ, y ein

$$E = \hbar\omega\epsilon; \quad y = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x .$$

Dann gilt für $u(y) = \Psi$

$$-u'' + y^2u = 2\epsilon u .$$

Wir betrachten zuerst das Verhalten der Funktion u für $y \rightarrow \infty$.

$$-u''_{\infty} + y^2u_{\infty} = 0 .$$

wobei wir den Term $2\epsilon u$ gegenüber y^2u vernachlässigt haben. Diese Gleichung hat die Lösungen $u_{\infty}(y) = \exp[\pm\frac{1}{2}y^2]$. Da die Wellenfunktion beschränkt sein muss und die allgemeine Lösung asymptotisch gegen $u_{\infty}(y)$ streben sollte, machen wir den Ansatz

$$u(y) = e^{-\frac{1}{2}y^2}w(y) .$$

Einsetzen ergibt

$$\frac{d^2w}{dy^2} - 2y\frac{dw}{dy} + (2\epsilon - 1)w = 0 .$$

Für $w(y)$ setzen wir eine Potenzreihe an

$$w(y) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k y^k ,$$

und erhalten aus der obigen Gleichung für die Terme von y^k die Rekursion

$$(k+2)(k+1)a_{k+2} - 2ka_k + (2\epsilon - 1)a_k = 0$$

und somit

$$a_{k+2} = \frac{2k - (2\epsilon - 1)}{(k+2)(k+1)}a_k, \quad k = 0, 1, \dots$$

Falls die Folge der Koeffizienten a_k nicht abbricht, erhält man für grosse k

$$a_{k+2} \approx \frac{2}{k}a_k$$

Die Reihenentwicklung konvergiert also für alle y , und für grosse y erhält man $w(y) \approx e^{y^2}$, somit $u(y) \approx e^{y^2/2}$. Deshalb muss die Reihe für physikalische Lösungen abbrechen und $w(y)$ wird zu einem Polynom.

Die Reihenentwicklung bricht genau dann entweder für die geraden oder ungeraden Werte von k ab, wenn

$$\epsilon = n + \frac{1}{2}, \quad n = 0, 1, \dots$$

Setzt man die Werte für die jeweils andere Folge gleich Null, so erhält man für $w(y)$ ein Polynom n -ten Grades für $\epsilon = n + \frac{1}{2}$. Die zugehörige Lösung ist

$$u_n(y) = e^{-\frac{1}{2}y^2} \times H_n(y)$$

wobei $H_n(y)$ ein Polynom n -ten Grades ist. Nach Einsetzen in die Differentialgleichung für w erhalten wir

$$H_n'' - 2yH_n' + 2nH_n = 0$$

Dies ist die Differentialgleichung der Hermite Polynome

$$H_n(y) = e^{y^2} \left(-\frac{d}{dy} \right)^n e^{-y^2}$$

(siehe z.B. M. Abramowitz and I.A. Stegun, Handbook of Mathematical Functions, Kapitel 22).

Tabelle 2.1: Hermite Polynome

n	$H_n(y)$
0	1
1	$2y$
2	$4y^2 - 2$
3	$8y^3 - 12y$
4	$16y^4 - 48y^2 + 12$
5	$32y^5 - 160y^3 + 120y$
6	$64y^6 - 480y^4 + 720y^2 - 120$
7	$128y^7 - 1344y^5 + 3360y^3 - 1680y$
8	$256y^8 - 3584y^6 + 13440y^4 - 13440y^2 + 1680$

Differentialgleichung: $H_n'' - 2yH_n' + 2nH_n = 0$

Rekursion: $H_{n+1} = 2yH_n - 2nH_{n-1}$

Orthogonalität: $\int_{-\infty}^{\infty} H_n H_{n'} e^{-y^2} dy = 0$ für $n \neq n'$

Normierung: $\int_{-\infty}^{\infty} H_n^2 e^{-y^2} dy = \sqrt{\pi} 2^n n!$

Die vollständige normierte Lösung lautet damit

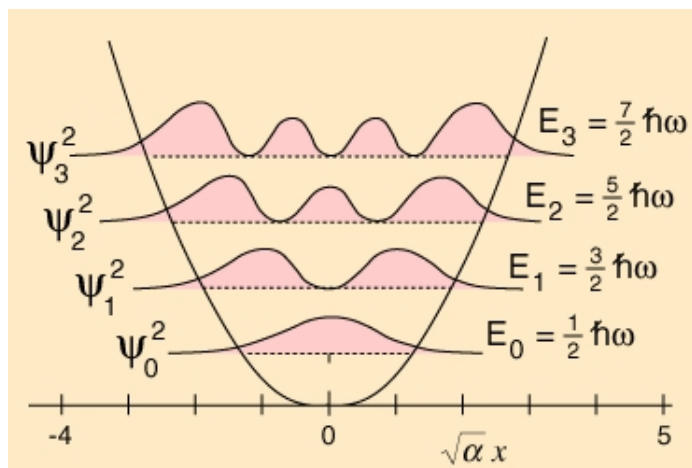
$$E_n = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right); \quad n = 0, 1, \dots$$

$$u_n(y) = \pi^{-\frac{1}{4}} 2^{-\frac{n}{2}} \frac{1}{\sqrt{n!}} e^{-\frac{1}{2}y^2} H_n(y)$$

$$y = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x$$

2.2.1 Eigenschaften der Lösung

Abbildung 2.1: Eigenwerte und Wellenfunktionen der ersten vier Lösungen des harmonischen Oszillators



Die wichtigste Eigenschaft der Lösungen des harmonischen Oszillators ist, dass die Eigenwerte in konstantem Abstand auftreten. Dies steht in direktem Zusammenhang mit der Symmetrie der Orts- und Impulsvariablen, die beide als x^2 , bzw. p^2 auftreten.

Der Abstand zwischen den Energieniveaus ist linear in der Frequenz des Oszillators. Der Abstand ist gross für Systeme mit grosser Kraftkonstante $k = \omega^2 m$ und geht gegen Null für Systeme mit sehr kleiner Kraftkonstante. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit zeigt die gleichen Knoten wie die Wellenfunktion. Je grösser die Quantenzahl desto mehr verschiebt sich die Wahrscheinlichkeit das Teilchen zu finden gegen die klassischen Umkehrpunkte. Für grosse Quantenzahlen steigt auch die Wahrscheinlichkeit das Teilchen in der klassisch verbotenen Zone zu finden.

Wir können ein zweiatomiges Molekül als einen harmonischen Oszillator betrachten. Die Kraftkonstante k der Bindung ist dann mit der charakteristischen Frequenz ω verbunden

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m_r}},$$

wobei m_r die reduzierte Masse ist

$$m_r = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}.$$

Abbildung 2.2: Der harmonische Oszillator als Modell für die Schwingungen eines zweiatomigen Moleküls.

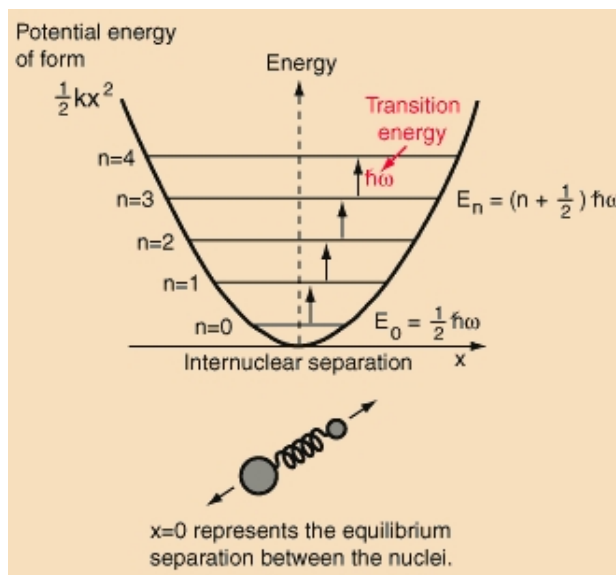
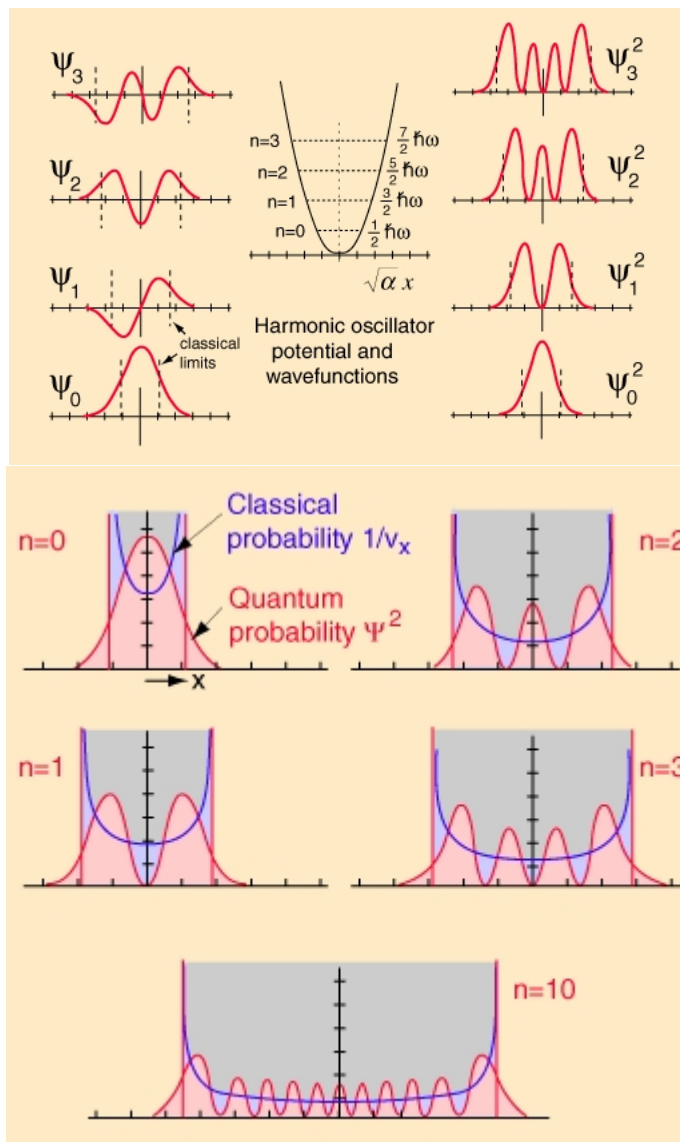


Tabelle 2.2: Einige Übergangsfrequenzen für die $n = 0$ zu $n = 1$ Schwingungen in zweiatomigen Molekülen und die dazugehörigen Kraftkonstanten. Die Kraftkonstanten wurden nicht mit dem harmonischen, sondern mit dem Morse Potential gerechnet, welches im Bereich des Minimums gut mit einem harmonischen Potential übereinstimmt. Deshalb gilt hier nicht genau $(2\pi\nu)^2 m_r = k$.

Molekül	Frequenz [10^{13} Hz]	Kraftkonstante [N/m]
HF	8.72	970
HCl	8.66	480
HBr	7.68	410
HI	6.69	320
CO	6.42	1860
NO	5.63	1530

Abbildung 2.3: Obere Abbildung: Eigenwerte, Wellenfunktionen und Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der ersten vier Lösungen des harmonischen Oszillators. Untere Abbildung: Vergleich der Aufenthaltswahrscheinlichkeit für ein Quantenteilchen und ein klassisches Teilchen mit der selben Energie.



2.2.2 Das Virialtheorem

Wir betrachten einen Operator $\hat{\Omega}$, der nicht explizit von der Zeit abhängt

$$\frac{\partial \hat{\Omega}}{\partial t} = 0 .$$

Die Ableitung des Erwartungswertes nach der Zeit ergibt

$$\frac{d\langle \Omega \rangle}{dt} = \frac{d}{dt} \langle \Psi | \hat{\Omega} | \Psi \rangle = \int \left(\frac{\partial \Psi}{\partial t} \right)^* \hat{\Omega} \Psi d\tau + \int \Psi^* \hat{\Omega} \left(\frac{\partial \Psi}{\partial t} \right) d\tau .$$

Unter Verwendung der Schrödingergleichung erhalten wir

$$\int \Psi^* \hat{\Omega} \left(\frac{\partial \Psi}{\partial t} \right) d\tau = \int \Psi^* \hat{\Omega} \left(\frac{1}{i\hbar} \right) \hat{H} \Psi d\tau = \left(\frac{1}{i\hbar} \right) \int \Psi^* \hat{\Omega} \hat{H} \Psi d\tau$$

und

$$\int \left(\frac{\partial \Psi}{\partial t} \right)^* \hat{\Omega} \Psi d\tau = - \int \left(\frac{1}{i\hbar} \right) (\hat{H} \Psi)^* \hat{\Omega} \Psi d\tau = - \left(\frac{1}{i\hbar} \right) \int \Psi^* \hat{H} \hat{\Omega} \Psi d\tau ,$$

wobei wir davon gebrauch gemacht haben, dass der Hamilton-Operator Hermitesch ist (also $\hat{H}^* = \hat{H}$ gilt). Somit erhalten wir

$$\begin{aligned} \frac{d\langle \Omega \rangle}{dt} &= - \left(\frac{1}{i\hbar} \right) (\langle \hat{H} \hat{\Omega} \rangle - \langle \hat{\Omega} \hat{H} \rangle) \\ &= \frac{i}{\hbar} \langle [\hat{H}, \hat{\Omega}] \rangle \end{aligned}$$

Betrachten wir nun den Operator $\hat{\Omega} = p \cdot r$ erhalten wir

$$\frac{d}{dt} \langle p \cdot r \rangle = \frac{i}{\hbar} \langle [\hat{H}, p \cdot r] \rangle .$$

In einer Dimension (es ist leicht, das gleich Resultat auch in drei Dimensionen herzuleiten) ist somit

$$\frac{d}{dt} \langle p_x x \rangle = 2\langle T \rangle - \left\langle x \frac{dV}{dx} \right\rangle ,$$

wobei wir von den Kommutatoreigenschaften der kinetischen und potentiellen Energieoperatoren gebrauch gemacht haben. Der Zeitmittelwert ist

$$\frac{1}{\tau} \int_0^\tau \frac{d}{dt} \langle p_x r \rangle dt = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau \left(2\langle T \rangle - \left\langle x \frac{dV}{dx} \right\rangle \right) dt .$$

Der Integrand der rechten Seite ist unabhängig von der Zeit und das Zeitmittel der linken Seite verschwindet, deshalb gilt

$$\langle p_x r \rangle|_0^\tau = 2\langle T \rangle - \left\langle x \frac{dV}{dx} \right\rangle = 0 \quad ,$$

und wir erhalten

$$2\langle T \rangle = \left\langle x \frac{dV}{dx} \right\rangle = -\langle x F_x \rangle \quad .$$

Das entsprechende Resultat in drei Dimensionen ist

$$2\langle T \rangle = \langle r \cdot F \rangle \quad ,$$

wobei wir die Kraft F als Ableitung des Potentials nach dem Ort definiert haben. Wenn das Potential von der Form $V = ax^s$ ist, ergibt sich

$$\langle T \rangle = \frac{1}{2} s \langle V \rangle \quad .$$

2.3 Drehimpuls-Operatoren

2.3.1 Definitionen

Der klassische Drehimpuls-Vektor ist folgendermassen definiert:

$$\begin{aligned} \vec{l} &= \vec{r} \times \vec{p} = (l_x, l_y, l_z) \\ l_x &= yp_z - zp_y \\ l_y &= zp_x - xp_z \\ l_z &= xp_y - yp_x \end{aligned}$$

Nach dem Äquivalenzprinzip konstruieren wir die quantenmechanischen Operatoren in der Ortsdarstellung:

$$\begin{aligned} \hat{l}_x &= \frac{\hbar}{i} \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \\ \hat{l}_y &= \frac{\hbar}{i} \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \\ \hat{l}_z &= \frac{\hbar}{i} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \end{aligned}$$

Für das Betragsquadrat des Gesamtdrehimpuls erhalten wir klassisch:

$$|\vec{l}|^2 = \vec{l} \cdot \vec{l} = l_x^2 + l_y^2 + l_z^2$$

und quantenmechanisch:

$$\hat{l}^2 = \hat{l}_x^2 + \hat{l}_y^2 + \hat{l}_z^2 = \hat{l}_x \hat{l}_x + \hat{l}_y \hat{l}_y + \hat{l}_z \hat{l}_z$$

2.3.2 Vertauschungsrelationen

Für zwei Komponenten:

$$\begin{aligned}\hat{l}_x \hat{l}_y f &= -\hbar^2 \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) f \\ &= -\hbar^2 \left(yz \frac{\partial^2 f}{\partial z \partial x} + y \frac{\partial f}{\partial x} - yx \frac{\partial^2 f}{\partial z^2} - z^2 \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} + zx \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial z} \right) \\ \hat{l}_y \hat{l}_x f &= -\hbar^2 \left(zy \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial z} + x \frac{\partial f}{\partial y} - xy \frac{\partial^2 f}{\partial z^2} - z^2 \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} + xz \frac{\partial^2 f}{\partial z \partial y} \right)\end{aligned}$$

Differenzen

$$\begin{aligned}(\hat{l}_x \hat{l}_y - \hat{l}_y \hat{l}_x) f &= -\hbar^2 \left(y \frac{\partial f}{\partial x} - x \frac{\partial f}{\partial y} \right) \\ &= i\hbar \frac{\hbar}{i} \left(x \frac{\partial f}{\partial y} - y \frac{\partial f}{\partial x} \right) \\ &= i\hbar \hat{l}_z f\end{aligned}$$

Kommutator-Gleichungen:

$$[\hat{l}_z, \hat{l}_x] = i\hbar \hat{l}_y$$

Für eine Komponente und das Betragsquadrat:

$$\begin{aligned}[\hat{l}_x, \hat{l}^2] &= \hat{l}_x \hat{l}^2 - \hat{l}^2 \hat{l}_x \\ &= \hat{l}_x (\hat{l}_x \hat{l}_x + \hat{l}_y \hat{l}_y + \hat{l}_z \hat{l}_z) - (\hat{l}_x \hat{l}_x + \hat{l}_y \hat{l}_y + \hat{l}_z \hat{l}_z) \hat{l}_x \\ &= (\hat{l}_x \hat{l}_y) \hat{l}_y + (\hat{l}_x \hat{l}_z) \hat{l}_z - \hat{l}_y (\hat{l}_y \hat{l}_x) - \hat{l}_z (\hat{l}_z \hat{l}_x) \\ &= (i\hbar \hat{l}_z + \hat{l}_y \hat{l}_x) \hat{l}_y + (-i\hbar \hat{l}_y + \hat{l}_z \hat{l}_x) \hat{l}_z - \hat{l}_y (-i\hbar \hat{l}_z + \hat{l}_x \hat{l}_y) - \hat{l}_z (i\hbar \hat{l}_y + \hat{l}_x \hat{l}_z) \\ &= 0\end{aligned}$$

$$[\hat{l}_x, \hat{l}^2] = [\hat{l}_y, \hat{l}^2] = [\hat{l}_z, \hat{l}^2] = 0$$

Weil das Betragsquadrat des Drehimpulses jeweils mit einer Komponente vertauscht, gilt keine Unschärferelation zwischen den beiden und es ist möglich das Betragsquadrat und eine ausgewählte Komponente gleichzeitig scharf zu messen. Zwei Komponenten können dagegen jedoch nie gleichzeitig scharf gemessen werden, weil die entsprechenden Operatoren nicht vertauschen.

Zentralfeldprobleme: Das Potential $V(r)$ ist kugelsymmetrisch und hängt nur von dem Abstand r vom Ursprung ab. Dann gilt

$$\begin{aligned} [\hat{l}_x, \hat{T}] &= [\hat{l}_y, \hat{T}] = [\hat{l}_z, \hat{T}] = 0 \\ [\hat{l}_x, \hat{V}(r)] &= [\hat{l}_y, \hat{V}(r)] = [\hat{l}_z, \hat{V}(r)] = 0 \\ [\hat{l}_x, \hat{H}] &= [\hat{l}_y, \hat{H}] = [\hat{l}_z, \hat{H}] = 0 \\ [\hat{l}^2, \hat{H}] &= 0 \end{aligned}$$

Bei Zentralfeldproblemen haben \hat{H}, \hat{l}^2 und \hat{l}_z einen gemeinsamen Satz von Eigenfunktionen. Jeder stationäre Zustand ist durch scharfe Erwartungswerte für \hat{H}, \hat{l}^2 und \hat{l}_z gekennzeichnet.

2.3.3 Drehimpuls-Operatoren und Hamilton-Operator in Kugelkoordinaten

Aufgrund ihrer sphärischen Symmetrie werden Zentralfeldprobleme am besten in Kugelkoordinaten (R, θ, ϕ) gelöst, wobei die Operatoren entsprechend transformiert werden müssen:

$$(x, y, z) \longrightarrow (R, \theta, \phi) .$$

Dabei sind die Regeln der Differentialrechnung zu beachten, insbesondere die Kettenregel.

Ergebnisse (ohne Herleitung):

$$\begin{aligned} \hat{l}_z &= \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \phi} \\ \hat{l}^2 &= -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] \\ \hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right] + \frac{\hat{l}^2}{2mr^2} + V(r) \end{aligned}$$

Demnach ist

$$\left. \begin{array}{l} \hat{l}_z \\ \hat{l}^2 \\ \hat{H} \end{array} \right\} \text{eine Funktion von } \left\{ \begin{array}{l} \phi \\ \theta, \phi \\ r, \theta, \phi \end{array} \right.$$

Das heisst wir können einen gemeinsamen Satz von Eigenfunktionen $\Psi(r, \theta, \phi)$ zu diesen drei Operatoren finden. Dabei ist

$$\left. \begin{array}{l} \phi \\ \theta \\ r \end{array} \right\} \text{ein unabhängiger Anteil aus einem Eigenwertproblem für } \left\{ \begin{array}{l} \hat{l}_z \\ \hat{l}^2 \\ \hat{H} \end{array} \right.$$

und wir können wieder einen Separationsansatz wählen

$$\Psi(r, \theta, \phi) = R(r) \underbrace{\Theta(\theta) \underbrace{\Phi(\phi)}_{\hat{l}_z}}_{\hat{l}^2} \underbrace{\hspace{10em}}_{\hat{H}}$$

2.3.4 Eigenwertproblem für den Operator \hat{l}_z

$$\hat{l}_z \Phi(\phi) = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \phi} \Phi(\phi) = l_z \Phi(\phi)$$

Die Eigenfunktionen $\Phi(\phi)$ lassen sich leicht angeben:

$$\begin{aligned} \Phi(\phi) &= C e^{im\phi} && \text{Konstanten } C, m \\ \hat{l}_z \Phi(\phi) &= \frac{\hbar}{i} im C e^{im\phi} = m\hbar \Phi(\phi) && \text{Eigenwert } m\hbar \end{aligned}$$

Randbedingungen:

$$\begin{aligned} \Phi(\phi) &= \Phi(\phi + 2\pi) && \text{Periodizität} \\ C e^{im\phi} &= C e^{im(\phi+2\pi)} = C e^{im\phi} e^{im2\pi} \\ e^{im2\pi} &= 1 && m \text{ ganzzahlig} \end{aligned}$$

Normierung:

$$\begin{aligned} \int_0^{2\pi} \Phi^* \Phi d\phi &= C^2 \int_0^{2\pi} e^{-im\phi} e^{im\phi} d\phi = C^2 \int_0^{2\pi} d\phi = 2\pi C^2 = 1 \\ C &= (2\pi)^{-1/2} \\ \Phi(\phi) &= (2\pi)^{-1/2} e^{im\phi} \end{aligned}$$

Die z- Komponente des Drehimpulses kann die Werte $m\hbar$ annehmen (m ganzzahlig).

2.3.5 Eigenwertproblem für den Operator \hat{l}^2

Eigenfunktionen $Y(\theta, \phi)$ und Eigenwerte $\lambda\hbar^2$

$$\begin{aligned} \hat{l}^2 Y(\theta, \phi) &= -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] Y(\theta, \phi) \\ &= \lambda\hbar^2 Y(\theta, \phi) \\ Y(\theta, \phi) &= \Theta(\theta) \Phi(\phi) \end{aligned}$$

Im Produktansatz sind die Eigenfunktionen $\Phi(\phi)$ von \hat{l}_z bekannt. Einsetzen liefert:

$$\frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \Phi(\phi) = -m^2 \Phi(\phi)$$

$$-\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] \Theta(\theta) \Phi(\phi) = \lambda \hbar^2 \Theta(\theta) \Phi(\phi)$$

$\Phi(\phi)$ lässt sich kürzen, da der Operator nicht mehr von ϕ abhängt. Man erhält eine Differentialgleichung für Θ , die sich ähnlich wie die Gleichung für den harmonischen Oszillator lösen lässt.

- Substitution $x = \cos \theta$
- Potenzreihenansatz
- Rekursionsformel
- Konvergenzuntersuchung, i.a. treten Divergenzen auf
- Divergenzen lassen sich nur bei bestimmten Werten von λ vermeiden, Abbruch der Potenzreihe.

Wir erhalten $\lambda = l(l+1)$ mit ganzzahligem $l \geq 0$ und $l \geq |m|$. Das Betragssquadrat des Drehimpulses kann nur die Werte $l(l+1)\hbar^2$ annehmen ($l = 0, 1, 2, 3, \dots$ und $l \geq |m|$).

2.3.6 Drehimpuls-Eigenfunktionen $Y_l^m(\theta, \phi)$

Kugelfunktionen $Y_l^m(\theta, \phi)$ in Produktschreibweise:

$$Y_l^m(\theta, \phi) = \Theta(\theta) \Phi(\phi)$$

Der θ -abhängige Anteil $\Theta(\theta)$ ist proportional zu den Legendreschen Polynomen P_l für $m = 0$ und den assoziierten Legendreschen Funktionen $P_l^{|m|}$ für $m \neq 0$.

Es gilt:

$$x = \cos \theta$$

$$P_l(x) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{dx^l} (x^2 - 1)^l \quad (l = 0, 1, \dots)$$

$$P_l^{|m|}(x) = (1 - x^2)^{|m|/2} \frac{d^{|m|}}{dx^{|m|}} P_l(x) \quad (|m| = 0, 1, 2, \dots, l)$$

Eigenwert-Gleichungen:

$$\begin{aligned}\hat{l}^2 Y_l^m(\theta, \phi) &= l(l+1)\hbar^2 Y_l^m(\theta, \phi) & (l = 0, 1, \dots) \\ \hat{l}_z Y_l^m(\theta, \phi) &= m\hbar Y_l^m(\theta, \phi) & (-l \leq m \leq l)\end{aligned}$$

Kugelfunktionen:

$$Y_l^m(\theta, \phi) = \left[\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \right]^{1/2} P_l^{|m|}(\cos \theta) e^{im\phi}$$

Einige spezielle Kugelfunktionen

$$\begin{aligned}Y_0^0 &= \left(\frac{1}{4\pi} \right)^{1/2} & s \\ Y_1^0 &= \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/2} \cos \theta & p \\ Y_1^{\pm 1} &= \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{1/2} \sin \theta e^{\pm i\phi} & p \\ Y_2^0 &= \left(\frac{5}{16\pi} \right)^{1/2} (3 \cos^2 \theta - 1) & d \\ Y_2^{\pm 1} &= \left(\frac{15}{8\pi} \right)^{1/2} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\phi} & d \\ Y_2^{\pm 2} &= \left(\frac{15}{32\pi} \right)^{1/2} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\phi} & d\end{aligned}$$

Linearkombinationen von komplexen Kugelfunktionen Y_l^m zu reellen Kugelfunktionen $S_l^{(m)}$.

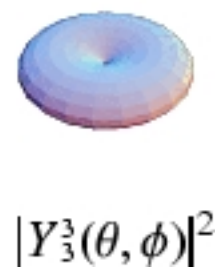
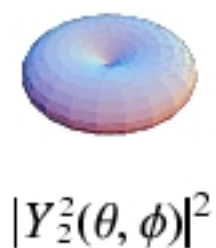
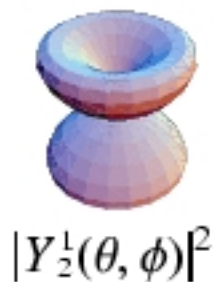
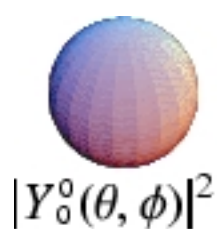
$$S_l^{(m)}(\theta, \phi) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{2}} [Y_l^{-m}(\theta, \phi) + Y_l^m(\theta, \phi)] & m > 0 \\ \frac{1}{i\sqrt{2}} [Y_l^{-m}(\theta, \phi) - Y_l^m(\theta, \phi)] & m < 0 \end{cases}$$

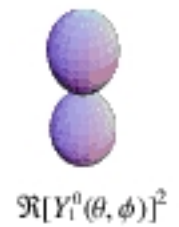
Das Paar Y_l^m, Y_l^{-m} unterscheidet sich ausschliesslich durch den Faktor $e^{im\phi}, e^{-im\phi}$.
Anwendung der Eulerschen Formeln:

$$\begin{aligned}\cos m\phi &= \frac{1}{\sqrt{2}} [e^{-im\phi} + e^{im\phi}] & m > 0 \\ \sin m\phi &= \frac{1}{i\sqrt{2}} [e^{-im\phi} - e^{im\phi}] & m < 0\end{aligned}$$

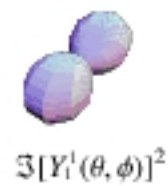
liefert dann unter der Berücksichtigung der Definitionsgleichung für Y_l^m die reellen Funktionen

$$S_l^{(m)}(\theta, \phi) = N_{lm} P_l^{(|m|)}(\cos \theta) \begin{cases} \cos m\phi & m > 0 \\ \sin m\phi & m < 0 \end{cases}$$





real part



imaginary part

2.3.7 Starrer Rotator

Hamilton-Operator in Kugelkoordinaten

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right] + \frac{\hat{l}^2}{2mr^2} + V(r)$$

Starrer Rotator: Keine Radialbewegung ($r = R$, konstant), kräftefrei ($V = 0$). Der erste und dritte Term fallen daher weg:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{rot}} &= \frac{\hat{l}^2}{2mr^2} = \frac{\hat{l}^2}{2I} \\ I &= mR^2 \quad \text{Trägheitsmoment} \end{aligned}$$

Das Eigenwertproblem für \hat{H}_{rot} ist bereits gelöst, da \hat{H}_{rot} proportional zu \hat{l}^2 ist:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{rot}} Y_l^m(\theta, \phi) &= E_{\text{rot}} Y_l^m(\theta, \phi) \\ E_{\text{rot}} &= \frac{l(l+1)\hbar^2}{2I} \end{aligned}$$

Quantenzahlen l und m , wobei E_{rot} nur von l abhängt: $(2l+1)$ -fache Entartung der Energien, wegen $-l \leq m \leq +l$.

2.4 Wasserstoffatom

Das Wasserstoffatom besteht aus einem Proton der Masse m_p und einem Elektron der Masse m_e . Reduktion des Zweiteilchenproblems auf ein Einteilchenproblem durch Abseparation der Schwerpunktsbewegung:

- 3 Schwerpunktskoordinaten (Translation)
- 3 innere Koordinaten (Relativbewegung)

Als Folge dieser Separation gilt für die Relativbewegung die reduzierte Masse:

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{m_e m_p}{m_e + m_p} = 0.999456 m_e \approx m_e \\ \hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V(r) \end{aligned}$$

Formulierung der Relativbewegung in Kugelkoordinaten (r, θ, ϕ) , Zentralfeldproblem, Coulomb-Potential:

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{r}$$

Kernladungszahl $Z = 1$ beim Wasserstoffatom
 Allgemeiner Ansatz:

$$\begin{aligned}\hat{H}(r, \theta, \phi)\Psi(r, \theta, \phi) &= E\Psi(r, \theta, \phi) \\ \Psi(r, \theta, \phi) &= R(r)Y_l^m(\theta, \phi)\end{aligned}$$

Der Winkelanteil der Eigenfunktionen ist durch die Kugelfunktionen $Y_l^m(\theta, \phi)$ gegeben. Einsetzen des Ansatzes für die Wellenfunktion in die Schrödingergleichung und unter Berücksichtigung der Eigenwertgleichung für \hat{l}^2 liefert die radiale Schrödingergleichung für das Wasserstoffatom

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

Lösung der radialen Schrödingergleichung

- Einführung einer neuen Radialfunktion

$$\begin{aligned}u(r) &= rR(r) \\ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 u(r)}{dr^2} + \left[\frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} - \frac{Ze^2}{r} \right] u(r) &= Eu(r)\end{aligned}$$

- Untersuchung des asymptotischen Verhaltens für $r \rightarrow \infty$ und $r \rightarrow 0$ führt zu folgendem Ansatz

$$\begin{aligned}u(r) &= (\kappa r)^{l+1} e^{-\kappa r} w(\kappa r) \\ \kappa &= \sqrt{\frac{-2\mu E}{\hbar^2}}\end{aligned}$$

κ ist reell für $E < 0$.

- Einsetzen dieses Ansatzes in die radiale Schrödingergleichung ergibt die Laguerresche Differentialgleichung für $w(\kappa r)$.
- Lösung dieser Differentialgleichung durch einen Potenzreihenansatz (Rekursionsformel).
- Die Potenzreihe divergiert nur für bestimmte Werte von E nicht: Quantelung der Energie.

$$\frac{Ze^2 \kappa}{2|E|} = k + l + 1 = n$$

k, l, n ganzzahlig; $k \geq 0, l \geq 0, n > l$

- Auflösen nach E

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

$n \geq 1$ ganzzahlig, $n > l$

Energien

$$E_n = -\frac{Z^2 e^2}{2a} \frac{1}{n^2} \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$$

$$a = \frac{\hbar^2}{\mu e^2} \quad \text{Bohrscher Radius} = 0.529 \text{ \AA}$$

Es gibt unendlich viele gebundene Zustände mit $E_n < 0$.

$E = 0$ entspricht Proton und Elektron in unendlicher Entfernung.

$E > 0$ sind ungebundene Zustände mit zusätzlicher kinetischer Energie.

Grundzustand im Wasserstoffatom ($Z = 1, n = 1$):

$$E_1 = -\frac{e^2}{2a} \approx -13.6 \text{ eV}$$

Angeregte Zustände im Wasserstoffatom ($Z = 1, E_n \propto -\frac{1}{n^2}$):

$$E_2 \approx -3.4 \text{ eV}, \quad E_3 \approx -1.5 \text{ eV}, \quad E_4 \approx -0.85 \text{ eV}$$

Jeder Zustand Ψ_{nlm} wird durch drei Quantenzahlen charakterisiert, die Energie hängt jedoch nur von n ab.

n	l	m	Notation	Zustände	Entartung
1	0	0	1s	1	1
2	0	0	2s	1	4
	1	-1,0,1	2p	3	
3	0	0	3s	1	9
	1	-1,0,1	3p	3	
	2	-2,-1,0,1,2	3d	5	

Die Energien sind n^2 -fach entartet.

2.4.1 Radialfunktionen beim Wasserstoffatom

$$R_{nl}(r) = - \left[\frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3} \left(\frac{2Z}{na} \right)^3 \right]^{1/2} \left(\frac{2Zr}{na} \right)^l e^{-\frac{Zr}{na}} L_{n+l}^{2l+1} \left(\frac{2Zr}{na} \right)$$

Laguerresche Polynome

$$L_p(x) = e^x \frac{d^p}{dx^p} (x^p e^{-x})$$

Verallgemeinerte Laguerresche Polynome

$$L_p^q(x) = \frac{d^q}{dx^q} L_p(x)$$

Explizite Formeln

$$\rho = \frac{Zr}{na}$$

$$R_{10} = 2 \left(\frac{Z}{a} \right)^{3/2} e^{-\rho} \quad 1s$$

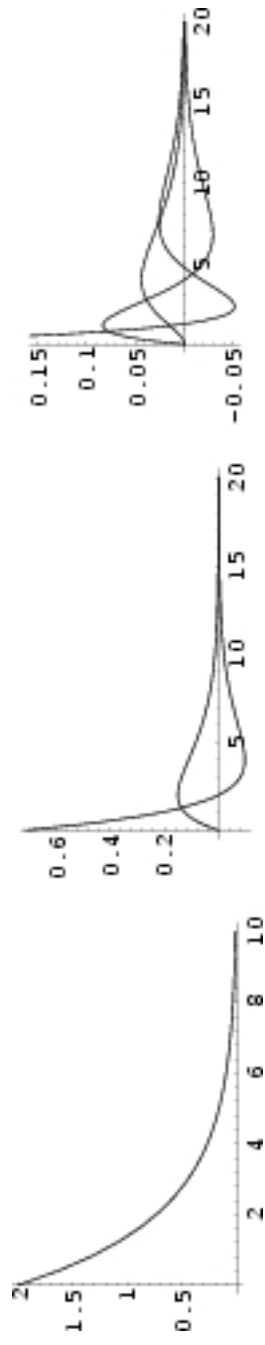
$$R_{20} = 2^{-1/2} \left(\frac{Z}{a} \right)^{3/2} (1 - \rho) e^{-\rho} \quad 2s$$

$$R_{21} = 6^{-1/2} \left(\frac{Z}{a} \right)^{3/2} \rho e^{-\rho} \quad 2p$$

$$R_{30} = \frac{2}{9\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{3/2} (3 - 6\rho + 2\rho^2) e^{-\rho} \quad 3s$$

$$R_{31} = \frac{4}{9\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{3/2} (2\rho - \rho^2) e^{-\rho} \quad 3p$$

$$R_{32} = \frac{4}{9\sqrt{30}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{3/2} \rho^2 e^{-\rho} \quad 3d$$



Elektronendichteverteilung:

Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Volumenelement $d\tau$:

$$\Psi_{nlm}^* \Psi_{nlm} d\tau = \Psi_{nlm}^*(r, \theta, \phi) \Psi_{nlm}(r, \theta, \phi) r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$$

Wahrscheinlichkeit, ein Elektron zwischen r und $r + dr$ anzutreffen, unabhängig von Winkel (θ, ϕ) :

$$P_{nl}(r) dr = R_{nl}^* R_{nl} r^2 dr \int \int Y_l^{m*}(\theta, \phi) Y_l^m(\theta, \phi) \sin \theta d\theta d\phi$$

Das Integral ist gleich Eins (Normierung). Für reelle R_{nl} erhält man für die radiale Wahrscheinlichkeitsdichte

$$P_{nl}(r) = R_{nl}^2 r^2$$

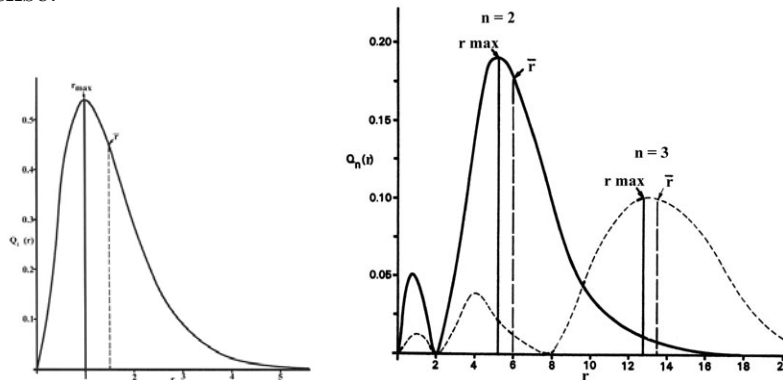
Wahrscheinlichkeit ein Elektron im Raumwinkel $d\Omega$ (zwischen θ und $\theta + d\theta$, ϕ und $\phi + d\phi$) anzutreffen, unabhängig vom Abstand (r):

$$W_{nl}(\theta, \phi) d\Omega = Y_l^{m*}(\theta, \phi) Y_l^m(\theta, \phi) d\Omega \int R_{nl}(r) r^2 dr$$

Das Integral ist gleich Eins (Normierung). Mit den bekannten Formeln für die Kugelfunktionen Y_l^m folgt:

$$W_{nl}(\theta, \phi) = N_{lm}^2 [P_l^{|m|}(\cos \theta)]^2 = W_{lm}(\theta)$$

Die Winkelverteilung der Wahrscheinlichkeitsdichte ist bei den Eigenfunktionen des Wasserstoffatoms unabhängig von ϕ und daher rotationssymmetrisch zur z-Achse.



Grösse	Einheit	Werte in a.u.	Werte in SI-Einheiten
Ladung	Elementarladung	$e = 1$	$e = 1.602189 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
Masse	Elektronenmasse	$m_e = 1$	$m_e = 9.109534 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$
Drehimpuls	Plancksche Konstante \hbar	$\hbar = 1$	$\hbar = 1.054589 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$
Länge	Bohrscher Radius	$a_0 = \frac{\hbar^2}{m_e e^2} = 1$	$a_0 = 0.529177 \cdot 10^{-10} \text{ m}$
Energie	$2 E_1(H) $ mit $\mu = m_e$	Hartree = $\frac{m_e e^4}{\hbar^2} = 1$	Hartree = $4.359814 \cdot 10^{-18} \text{ J}$