

## Kapitel 4

# Konservatives Zentralkraftfeldproblem

Ausgearbeitet von Günter Wolter und Wolfgang Stockhausen

Nachdem im letzten Kapitel die mathematischen Grundlagen der Quantenmechanik erarbeitet wurden, sollen hier nun einige Anwendungen zur Sprache kommen. Der Gegenstand unserer Betrachtung sei ein aus der klassischen Mechanik bekanntes Zentralkraftfeld, an dessen Eigenschaften hier noch kurz erinnert sei. Vorausgesetzt wird ein wirbelfreies Potential  $U(r)$ . Auf ein Teilchen an der Stelle  $\vec{r}$  wirkt die Kraft:

$$\vec{K} = -\vec{\nabla}U$$

Mit der Definition für die Energie:

$$E = \frac{p^2}{2m} + U$$

folgt hieraus die Erhaltung der Energie:

$$\frac{dE}{dt} = m \dot{\vec{r}} \ddot{\vec{r}} + \frac{dU}{dr} \dot{r} = \vec{K} \cdot \dot{\vec{r}} - \dot{\vec{r}} \cdot \vec{K} = 0$$

Wirkt die Kraft immer in die Richtung von einem Punkt weg oder zu einem Punkt hin, dann gilt Drehimpulserhaltung:

$$\begin{aligned} \vec{K} &= f(r) \cdot \vec{r} \\ \vec{J} &= \vec{r} \times \vec{p} \Rightarrow \dot{\vec{J}} = \dot{\vec{r}} \times \vec{p} + \vec{r} \times \dot{\vec{p}} = m \left( \dot{\vec{r}} \times \dot{\vec{r}} \right) + \left( \vec{r} \times \vec{K} \right) = 0 \\ \text{wegen} \quad \dot{\vec{r}} \times \dot{\vec{r}} &= 0 \quad \vec{r} \times \vec{K} = 0 \quad \text{da } \vec{r} \parallel \vec{K} \end{aligned}$$

Ein Kraftfeld, das zugleich konservativ und zentral gerichtet ist, muss also folgende Bedingung erfüllen:

$$K = f(|\vec{r}|) \cdot \vec{r} = -\nabla U(|\vec{r}|)$$

Beispiele hierfür sind das Gravitationspotential eines Massenpunktes oder das elektrische Feld einer Punktladung. Hatten wir bisher die Energie eines Teilchens auf einer Kreis- oder Ellipsenbahn als

$$E = \frac{1}{2} m \dot{r}^2 + \frac{1}{2} \frac{\vec{J}^2}{m r^2} + U(r)$$

angegeben, so werden wir auch hier keine wesentlich davon verschiedene Form erwarten. Insbesondere sollte der verallgemeinerte Impuls in Radialrichtung nur von  $r$  abhängen. Es wird sich im Verlauf des Kapitels noch zeigen, dass der Kommutator von  $H$  und  $J^2$  verschwindet und wir also simultane Eigenfunktionen dazu finden können. Uns bleibt zunächst noch die Frage nach den Eigenfunktionen des Drehimpulses, was nun in Angriff genommen werden soll.

## 4.1 Quantentheorie des Drehimpulses

Von der klassischen Definition des Drehimpulses

$$\vec{J} = \vec{r} \times \vec{p}$$

gelangen wir in der Ortsdarstellung der Quantenmechanik durch Ersetzen von  $\vec{p}$  durch  $\frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}$  zu dem Drehimpulsoperator:

$$\hat{J} = \frac{\hbar}{i} \vec{r} \times \vec{\nabla} \quad (4.1)$$

Für die einzelnen Komponenten gilt damit:

$$\begin{aligned} \hat{J}_x &= \frac{\hbar}{i} y \frac{\partial}{\partial z} - \frac{\hbar}{i} z \frac{\partial}{\partial y} \\ \hat{J}_y &= \frac{\hbar}{i} z \frac{\partial}{\partial x} - \frac{\hbar}{i} x \frac{\partial}{\partial z} \\ \hat{J}_z &= \frac{\hbar}{i} x \frac{\partial}{\partial y} - \frac{\hbar}{i} y \frac{\partial}{\partial x} \end{aligned} \quad (4.2)$$

Da die Operatoren für Ort und Impuls als kanonisch konjugierte Variable nicht vertauschen (Kapitel 2.1), ist auch nicht zu erwarten, dass zwei Drehimpulskomponenten vertauschen. Dies wird an dem Beispiel der beiden Komponenten  $\hat{J}_x$  und  $\hat{J}_y$  gezeigt:

$$\begin{aligned} [\hat{J}_x, \hat{J}_y] &= -\hbar^2 \left[ y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y}, z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right] \\ &= -\hbar^2 \left\{ \left( y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \left( z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \right. \\ &\quad \left. - \left( z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \left( y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \right\} \\ &= -\hbar^2 \left\{ y \frac{\partial}{\partial z} z \frac{\partial}{\partial x} - y \frac{\partial}{\partial z} x \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} z \frac{\partial}{\partial x} + z \frac{\partial}{\partial y} x \frac{\partial}{\partial z} \right. \\ &\quad \left. - z \frac{\partial}{\partial x} y \frac{\partial}{\partial z} + z \frac{\partial}{\partial x} z \frac{\partial}{\partial y} + x \frac{\partial}{\partial z} \frac{\partial}{\partial z} - x \frac{\partial}{\partial z} z \frac{\partial}{\partial y} \right\} \\ &= -\hbar^2 \left\{ y \frac{\partial}{\partial x} + y z \frac{\partial^2}{\partial z \partial x} - y x \frac{\partial^2}{\partial z^2} - z^2 \frac{\partial^2}{\partial y \partial x} + z x \frac{\partial^2}{\partial y \partial z} \right. \\ &\quad \left. - z y \frac{\partial^2}{\partial x \partial z} + z^2 \frac{\partial^2}{\partial x \partial y} + x y \frac{\partial^2}{\partial z^2} - x \frac{\partial}{\partial y} - x z \frac{\partial^2}{\partial z \partial y} \right\} \\ &= -\hbar^2 \left\{ y \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial y} \right\} = i\hbar \hat{J}_z \end{aligned}$$

Allgemein gilt für die Vertauschrelation:

$$[\hat{J}_i, \hat{J}_k] = i\hbar \epsilon_{ikl} \hat{J}_l \quad (4.3)$$

$$\epsilon_{ikl} = \begin{cases} +1 & \text{bei einer zyklischen Vertauschung von } x, y, z = ikl (i \neq k \neq l) \\ -1 & \text{bei einer antizyklischen Vertauschung von } ikl (i \neq k \neq l) \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

Da also der Kommutator von je zwei Komponenten des Drehimpulses nicht verschwindet, kann man die einzelnen Komponenten nie gleichzeitig scharf messen. Es gibt demnach keine simultanen Eigenfunktionen für die drei Drehimpulskomponenten. Eine Größe aber, die mit jeder einzelnen Drehimpulskomponente vertauscht und deshalb simultan mit einer Komponente gemessen werden kann, ist, wie im Folgenden gezeigt wird,  $\hat{J}^2$ . Um den Kommutator  $[\hat{J}^2, \hat{J}_i]$  auszurechnen, benötigen wir folgende allgemein gültige Kommutatorrelation:

$$[AB, C] = A[B, C] + [A, C]B \quad (4.4)$$

Da  $\hat{J}^2 = \sum_k \hat{J}_k^2$  ist, gilt:

$$[\hat{J}^2, \hat{J}_i] = \sum_{k=1}^3 [\hat{J}_k^2, \hat{J}_i]$$

Mit der Kommutatorrelation Gl. (4.4) wird daraus:

$$\sum_{k=1}^3 \left\{ \hat{J}_k [\hat{J}_k, \hat{J}_i] + [\hat{J}_k, \hat{J}_i] \hat{J}_k \right\} \quad (4.5)$$

Nach Gl. (4.3) ist:

$$\begin{aligned} [\hat{J}_i, \hat{J}_i] &= 0 \\ [\hat{J}_{i-1}, \hat{J}_i] &= i\hbar \hat{J}_{i+1} \\ [\hat{J}_{i+1}, \hat{J}_i] &= -i\hbar \hat{J}_{i-1} \end{aligned}$$

Aus Gl. (4.5) wird durch Einsetzen dieser Beziehungen:

$$i\hbar \cdot \left\{ \hat{J}_{i-1} \hat{J}_{i+1} + \hat{J}_{i+1} \hat{J}_{i-1} - \hat{J}_{i+1} \hat{J}_{i-1} - \hat{J}_{i-1} \hat{J}_{i+1} \right\}$$

Dieser Ausdruck verschwindet aber und es ist also:

$$[\hat{J}^2, \hat{J}_i] = 0 \quad (4.6)$$

Folglich kann man für den Betrag des Drehimpulses ( $\hat{J}^2$  ist ja das Betragsquadrat) und für eine Komponente gemeinsame Eigenfunktionen finden. Als Komponente wird allgemein üblich die  $z$ -Komponente gewählt. Damit können wir also zwei Eigenwertgleichungen wie folgt hinschreiben:

$$\begin{aligned} \text{a)} \quad \hat{J}^2 |J, M\rangle &= a\hbar^2 |J, M\rangle \\ \text{b)} \quad \hat{J}_z |J, M\rangle &= M\hbar |J, M\rangle \end{aligned} \quad (4.7)$$

wobei  $|J, M\rangle$  die gemeinsamen Eigenfunktionen sind. Die Eigenwerte  $a\hbar^2$  und  $M\hbar$  sollen im Folgenden bestimmt werden. Vorneweg werden zwei Operatoren, ähnlich dem Erzeugungsoperator  $b^+$ , bzw. dem Vernichtungsoperator  $b^-$  beim harmonischen Oszillator, definiert. Es sind dies der Aufsteigeoperator  $\hat{J}_+$  und der Absteigeoperator  $\hat{J}_-$  (in angelsächsischer Literatur: step-up- bzw. stop-down-Operator):

$$\begin{aligned} \hat{J}_+ &= \hat{J}_x + i\hat{J}_y \\ \hat{J}_- &= \hat{J}_x - i\hat{J}_y \end{aligned}$$

oder in einer Gleichung:

$$\hat{J}_\pm = \hat{J}_x \pm i\hat{J}_y \quad (4.8)$$

Die Drehimpulskomponenten  $\hat{J}_x$  und  $\hat{J}_y$  können nun, wie man leicht sieht, durch  $\hat{J}_+$  und  $\hat{J}_-$  dargestellt werden:

$$\begin{aligned} \hat{J}_x &= \frac{1}{2}(\hat{J}_+ + \hat{J}_-) \\ \hat{J}_y &= \frac{1}{2i}(\hat{J}_+ - \hat{J}_-) \end{aligned} \quad (4.9)$$

Außerdem wollen wir jetzt noch einige im späteren Rechengang nützliche Relationen zeigen:

1.

$$[\hat{J}_\pm, \hat{J}^2] = 0 \quad (4.10)$$

Diese Behauptung ist unmittelbar klar, da  $J_\pm$  aus den Komponenten  $\hat{J}_x$  und  $\hat{J}_y$  kombiniert ist, die ja wie in Gl. (4.6) bereits gezeigt, jeweils mit  $\hat{J}^2$  vertauschen.

2.

$$\hat{J}_\pm \hat{J}_\mp = \left( \hat{J}_x \pm i\hat{J}_y \right) \left( \hat{J}_x \mp i\hat{J}_y \right) = \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 \pm i \left( \hat{J}_y \hat{J}_x - \hat{J}_x \hat{J}_y \right)$$

Die Klammer im dritten Summanden beinhaltet gerade den negativen Kommutator von  $\hat{J}_x$  und  $\hat{J}_y$ , d.h.:  $-[\hat{J}_x, \hat{J}_y]$ . Das ist aber laut Gl. (4.3) gerade  $-i\hbar \hat{J}_z$ . Also folgt:

$$\hat{J}_\pm \hat{J}_\mp = \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 \pm \hbar \hat{J}_z$$

Da  $\hat{J}^2 = \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + \hat{J}_z^2$  ist, kann man auch schreiben:

$$\hat{J}_\pm \hat{J}_\mp = \hat{J}^2 - \hat{J}_z^2 \pm \hbar \hat{J}_z \quad (4.11)$$

Daraus erkennt man sofort die nützliche Kommutatorrelation:

$$[\hat{J}_+, \hat{J}_-] = 2\hbar \hat{J}_z \quad (4.12)$$

3. Mit Hilfe von Gl. (4.11) erhält man:

$$\hat{J}_+ \hat{J}_- + \hat{J}_- \hat{J}_+ = 2 \left( \hat{J}^2 - \hat{J}_z^2 \right)$$

und gelangt damit zu folgender Darstellung für  $\hat{J}^2$ :

$$\hat{J}^2 = \frac{1}{2} \left( \hat{J}_+ \hat{J}_- + \hat{J}_- \hat{J}_+ \right) + \hat{J}_z^2 \quad (4.13)$$

4. Wir bilden jetzt den Kommutator  $[\hat{J}_z, \hat{J}_\pm]$ :

$$\begin{aligned} [\hat{J}_z, \hat{J}_\pm] &= [\hat{J}_z, \hat{J}_x \pm i \hat{J}_y] = [\hat{J}_z, \hat{J}_x] \pm i [\hat{J}_z, \hat{J}_y] \\ &= i\hbar \hat{J}_y \pm i \left( -i\hbar \hat{J}_x \right) = \pm\hbar \left( \hat{J}_x \pm i \hat{J}_y \right) = \pm\hbar \hat{J}_\pm \end{aligned}$$

Also:

$$[\hat{J}_z, \hat{J}_\pm] = \pm\hbar \hat{J}_\pm \quad (4.14)$$

5. Der Kommutator  $[\hat{J}_z, \hat{J}_\pm^n]$  wird jetzt für den Fall  $n = 2$  berechnet. Nach der Operatorrelation Gl. (4.4) folgt für den Kommutator  $[\hat{J}_z, \hat{J}_\pm^2]$ :

$$[\hat{J}_z, \hat{J}_\pm^2] = [\hat{J}_z, \hat{J}_\pm] \hat{J}_\pm + \hat{J}_\pm [\hat{J}_z, \hat{J}_\pm]$$

Mit Hilfe von Gl. (4.14) folgt:

$$[\hat{J}_z, \hat{J}_\pm^2] = \pm\hbar \hat{J}_\pm \hat{J}_\pm + \hat{J}_\pm (\pm\hbar \hat{J}_\pm) = \pm 2\hbar \hat{J}_\pm^2$$

Mit Induktion kann man den allgemeinen Ausdruck zeigen. Dieser lautet:

$$[\hat{J}_z, \hat{J}_\pm^n] = \pm n\hbar \hat{J}_\pm^n \quad (4.15)$$

Jetzt wird erst mit der eigentlichen Eigenwertberechnung zu  $\hat{J}^2$  und  $\hat{J}_z$  begonnen. Gl. (4.7b) wird von links mit  $\hat{J}_\pm$  erweitert:

$$\hat{J}_\pm \hat{J}_z |J, M\rangle = \hbar M \hat{J}_\pm |J, M\rangle$$

Mit Kommutatorrelation Gl. (4.14) wird daraus:

$$\left( \hat{J}_z \hat{J}_\pm \mp \hbar \hat{J}_\pm \right) |J, M\rangle = \hbar M \hat{J}_\pm |J, M\rangle$$

Daraus wiederum ergibt sich:

$$\hat{J}_z \hat{J}_\pm |J, M\rangle = \hbar (M \pm 1) \hat{J}_\pm |J, M\rangle \quad (4.16)$$

Damit ist  $\hat{J}_\pm |J, M\rangle$  auch Eigenfunktion zu  $\hat{J}_z$ , nämlich die mit dem Eigenwert  $\hbar(M \pm 1)$ . Diese Eigenfunktion bezeichnen wir konsequenterweise mit  $|J, M \pm 1\rangle$ .

Damit ist auch die Bezeichnung Auf- und Absteigeoperator für  $\hat{J}_\pm$  als berechtigt erwiesen, denn die Anwendung von  $\hat{J}_\pm$  erhöht, bzw. erniedrigt die Quantenzahl  $M$  der Eigenvektoren um 1. Durch sukzessive Anwendung von  $\hat{J}_\pm$  von einer bekannten Eigenfunktion an kann man die anderen Eigenfunktionen erzeugen. Es gibt aber nicht beliebig vieler solcher Eigenfunktionen, sondern der Wert von  $M$  ist nach oben und unten beschränkt. Dieses wird nun gezeigt; der Erwartungswert von  $\hat{J}^2$  ist größer als Null:

$$\langle J, M | \hat{J}^2 | J, M \rangle \geq 0$$

Da die Erwartungswerte von  $J_x^2$  und  $J_y^2$  auch positiv sind, gilt folgende Ungleichung:

$$\langle J, M | \hat{J}^2 | J, M \rangle \geq \langle J, M | \hat{J}_z^2 | J, M \rangle \geq 0$$

Für  $\hat{J}^2$  und  $\hat{J}_z^2$  werden die Eigenwerte  $a\hbar^2$  und  $M^2\hbar^2$  eingesetzt. Daraus ergibt sich:

$$a\hbar^2 \geq M^2\hbar^2$$

oder:

$$\sqrt{a} \geq M \geq -\sqrt{a} \quad (4.17)$$

Damit ist  $M$  nach oben und nach unten beschränkt. Diese Schranken werden im Folgenden mit  $M_{max}$  und  $M_{min}$  bezeichnet. Nach Gl. (4.16) gilt:

$$\begin{aligned} \text{a) } \hat{J}_z \hat{J}_+ |J, M_{max}\rangle &= (M_{max} + 1)\hbar \hat{J}_+ |J, M_{max}\rangle \text{ und} \\ \text{b) } \hat{J}_z \hat{J}_- |J, M_{min}\rangle &= (M_{min} - 1)\hbar \hat{J}_- |J, M_{min}\rangle \end{aligned} \quad (4.18)$$

Die Gleichungen (4.18 a)) und (4.18 b)) führen zu unzulässigen Quantenzahlen  $(M_{max} + 1)$  bzw.  $(M_{min} - 1)$ , wenn wir nicht verlangen, dass  $\hat{J}_+ |J, M_{max}\rangle = 0$  und ebenso  $\hat{J}_- |J, M_{min}\rangle = 0$  ist.

Außerdem gilt laut Gl. (4.11):

$$\hat{J}_- \hat{J}_+ = \hat{J}^2 - \hat{J}_z^2 - \hbar \hat{J}_z$$

Also ist:

$$0 = \hat{J}_- \hat{J}_+ |J, M_{max}\rangle = \hat{J}^2 - \hat{J}_z^2 - \hbar \hat{J}_z |J, M_{max}\rangle$$

Das Einsetzen der Eigenwerte  $\hbar M_{max}$  und  $\hbar^2 a$  liefert:

$$\hbar^2 \left( a - M_{max}^2 - M_{max} \right) = 0$$

$a$  lässt sich also durch  $M_{max}$  ausdrücken:

$$a = M_{max} (M_{max} + 1) \quad (4.19)$$

Für den tiefsten Wert von  $M$  gelangt man analog zu:

$$a = M_{min} (M_{min} - 1) \quad (4.20)$$

Von dem Zustand  $|J, M_{max}\rangle$  gelangen wir durch mehrfache Anwendung von  $\hat{J}_-$  zu dem Zustand  $|J, M_{min}\rangle$ . Wir wollen annehmen, dass dazu  $n$  Schritte nötig sind:

$$\hat{J}_-^n |J, M_{max}\rangle = |J, M_{min}\rangle \quad (4.21)$$

Gl. (4.21) wird von links mit  $\hat{J}_z$  erweitert:

$$\hat{J}_z \hat{J}_-^n |J, M_{max}\rangle = \hat{J}_z |J, M_{min}\rangle \quad (4.22)$$

Nach der Relation Gl. (4.15) gilt:

$$\hat{J}_z \hat{J}_-^n |J, M_{max}\rangle = \left( \hat{J}_-^n \hat{J}_z - n\hbar \hat{J}_-^n \right) |J, M_{max}\rangle$$

Für  $\hat{J}_z$  wird jetzt der Eigenwert  $M_{max}$  eingesetzt. Damit ergibt sich:

$$\begin{aligned} \hat{J}_z \hat{J}_-^n |J, M_{max}\rangle &= \hbar (M_{max} - n) \hat{J}_-^n |J, M_{max}\rangle \\ &= \hbar (M_{max} - n) |J, M_{min}\rangle \end{aligned} \quad (4.23)$$

Andererseits gilt aber auch die Eigenwertgleichung (4.7b):

$$\hat{J}_z |J, M_{min}\rangle = \hbar M_{min} |J, M_{min}\rangle$$

Aus Gl. (4.22) und (4.23) folgt der Zusammenhang zwischen  $M_{max}$  und  $M_{min}$ :

$$M_{max} - n = M_{min} \quad (4.24)$$

Wegen Gl. (4.19), (4.29) und (4.24) ergibt sich:

$$M_{max} (M_{max} + 1) = M_{min} (M_{min} - 1) = (M_{max} - n)(M_{max} - n - 1)$$

Die Lösung dieser Gleichung ist:

$$M_{max} = \frac{n}{2} \quad (4.25)$$

Damit kann  $M_{max}$  halbzahlige oder ganzzahlige Werte annehmen, da  $n$  nur ganzzahlige annehmen kann.  $M_{max}$  wird ab jetzt mit  $J$  bezeichnet:

$$M_{max} = J$$

Wegen Gl. (4.19) gilt dann:

$$a = J(J + 1) \quad (4.26)$$

Und wegen Gl. (4.24) gilt:

$$M_{min} = -\frac{n}{2} = -J$$

Damit haben wir  $(2J + 1)$  mögliche Werte für  $M$  (Eigenwerte der  $z$ -Komponente des Drehimpulses, bis auf einen Faktor  $\hbar$ ):

$$M = J, J - 1, J - 2, \dots, 0, \dots, -J$$

Mit Gl. (4.26) schreiben wir jetzt noch einmal die Eigenwertgleichungen (4.7) auf:

$$\begin{aligned} \hat{J}^2 |J M\rangle &= J(J + 1)\hbar^2 |J, M\rangle \\ \hat{J}_z |J M\rangle &= M \hbar |J M\rangle \end{aligned} \quad (4.27)$$

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass zu einem gewissen Drehimpulsquadrat  $\hat{J}^2$ , d.h. zu einem Drehimpuls der Länge  $\hbar\sqrt{J(J+1)}$ ,  $(2J+1)$  verschiedene Einstellmöglichkeiten der Komponente  $J_z$  gehören. Dieses Phänomen bezeichnet man auch als Richtungsquantelung.

Der Drehimpuls kann damit nicht mehr, wie in der klassischen Darstellung, als Vektor dargestellt werden, sondern nur mit Hilfe der Länge und einer Komponente des Vektors. Alle so möglichen Vektoren liegen auf einem Kegelmantel um die durch die Komponente ausgezeichnete Richtung:

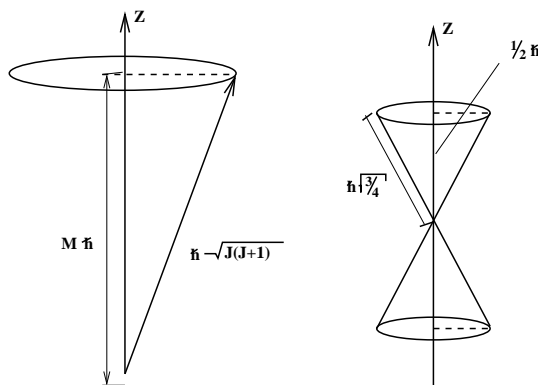


Abb. 4.1: allgemein z.N.:  $J = \frac{1}{2}$  (Spin)

Zum Abschluss der Betrachtungen über den Drehimpuls wollen wir das Eigenfunktionssystem zu  $\hat{J}^2$  und  $\hat{J}_z$  noch normieren. Wir fordern also:

$$\langle J' M' | J M \rangle = \delta_{J J'} \delta_{M M'}$$

Da  $J_{\pm}$  einen Zustand nächsthöherer bzw. tieferer Quantenzahl  $M$  erzeugt, gilt:

$$\hat{J}_{\pm} |J, M\rangle = C_{\pm} |J, M \pm 1\rangle \quad (4.28)$$

Um den Zustand  $|J, M \pm 1\rangle$  zu normieren, nehmen wir an, dass  $|J, M\rangle$  normiert ist und berechnen dann  $C_{\pm}$ . Gl. (4.28) wird mit dem konjugierten *bra* erweitert:

$$\langle J, M | \hat{J}_{\pm}^{\dagger} \hat{J}_{\pm} |J, M\rangle = |C_{\pm}|^2 \langle J, M \pm 1 | J, M \pm 1 \rangle$$

Da  $\hat{J}_{\pm}^{\dagger} = \hat{J}_{\mp}$  ist, gilt wegen Gl. (4.11):

$$\langle J, M | \hat{J}^2 - \hat{J}_z^2 \pm \hbar \hat{J}_z |J, M\rangle = |C_{\pm}|^2 \langle J, M \pm 1 | J, M \pm 1 \rangle$$

Für die linke Seite kann aufgrund der Eigenwertgleichung (4.27) geschrieben werden:

$$\hbar^2 \left( J(J+1) - M^2 \mp M \right) \langle J, M | J, M \rangle$$

Damit ist die Normierungsgröße  $C_{\pm}$  gegeben durch:

$$|C_{\pm}|^2 = \hbar^2 \left( J(J+1) - M^2 \mp M \right)$$

oder, da die rechte Seite dieser Gleichung reell ist, und somit  $C_{\pm}$  auch reell ist:

$$C_{\pm} = \hbar\sqrt{J(J+1) - M(M\pm 1)} = \hbar\sqrt{(J\mp M)(J\pm M+1)}$$

Damit können wir die Gl. (4.28), von der wir ausgegangen sind, schreiben als:

$$\hat{J}_{\pm}|J, M\rangle = \hbar\sqrt{(J\mp M)(J\pm M+1)}|J, M\pm 1\rangle \quad (4.29)$$

Gehen wir jetzt von dem Zustand der höchstmöglichen Quantenzahl  $M$  aus, können wir aus diesem normierten Zustand alle tieferen normierten Zustände durch mehrfache Anwendung des Operators  $\hat{J}_-$  erzeugen. Nach Gl. (4.29) gilt:

$$\begin{aligned} \hat{J}_-|J, J\rangle &= \hbar\sqrt{2J \cdot 1}|J, J-1\rangle \\ \hat{J}_-^2|J, J\rangle &= \hbar^2\sqrt{2J \cdot 1}\sqrt{(2J-1) \cdot 2}|J, J-2\rangle \\ &\vdots \\ \hat{J}_-^n|J, J\rangle &= \hbar^n\sqrt{2J \cdot (2J-1) \cdots (2J-n+1) \cdot n!}|J, J-n\rangle \\ &= \hbar^n\sqrt{\frac{(2J)!n!}{(2J-n)!}}|J, J-n\rangle \end{aligned}$$

Für  $n = J - M$  folgt damit:

$$\hat{J}_-^{(J-M)}|J, J\rangle = \hbar^{(J-M)}\sqrt{\frac{(2J)!(J-M)!}{(J+M)!}}|J, M\rangle$$

oder nach dem normierten Zustand  $|J, M\rangle$  aufgelöst:

$$|J, M\rangle = \sqrt{\frac{(J+M)!}{(2J)!(J-M)!}}\left(\frac{\hat{J}_-}{\hbar}\right)^{(J-M)}|J, J\rangle$$

In analoger Weise kann man auch alle normierten Zustände durch mehrfache Anwendung von  $\hat{J}_+$  auf  $|J, -J\rangle$ , den normierten Zustand mit der kleinsten Quantenzahl  $M$ , erzeugen. Dann gilt:

$$|J, M\rangle = \sqrt{\frac{(J-M)!}{(2J)!(J+M)!}}\left(\frac{\hat{J}_+}{\hbar}\right)^{(J+M)}|J, -J\rangle$$

## 4.2 Separation der Variablen

Bisher hatten wir den Hamiltonoperator in der Form

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(|\vec{r}|)$$

geschrieben, wobei  $\vec{p}^2$  in kartesischen Koordinaten als

$$\vec{p}^2 = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2$$

eingeführt worden war. Da aber das Potential häufig in Kugelkoordinaten beschrieben wird, wäre es vorteilhaft, ebenso mit  $\vec{p}^2$  zu verfahren. Dazu benötigen wir den Laplace-Operator in dieser Schreibweise. Einer mathematischen Formelsammlung (Bronnstein) entnehmen wir:

$$\Delta = \frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r + \frac{1}{r^2}\left\{\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\psi^2}\right\}$$

Unser quantenmechanischer Impuls  $\hat{p} = \frac{\hbar}{i}\nabla$  würde also in die Form

$$\hat{p}^2 = -\hbar^2\Delta = p_r^2 - \hbar^2 \frac{1}{r^2} \left\{ \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left( \sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\psi^2} \right\}$$

übergehen, wobei

$$p_r^2 = -\hbar^2 \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r \Rightarrow p_r = \frac{\hbar}{i} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r = \frac{\hbar}{i} \left( \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \right)$$

Es sieht so aus, als könnten wir den Term  $p_r$  mit einem Impuls in radialer Richtung verbinden, während der Rest eine Änderung der Winkel erfasst und dem Drehimpuls gleichgesetzt werden könnte. Um dies zu überprüfen, rechnen wir aus, wie groß das Drehimpulsquadrat quantenmechanisch ist.

$$\begin{aligned} \vec{L} &= \vec{r} \times \vec{p} \\ \vec{L}^2 &= (\vec{r} \times \vec{p}) \cdot (\vec{r} \times \vec{p}) \\ &= \vec{r}^2 \vec{p}^2 - (\vec{p} \cdot \vec{r})(\vec{r} \cdot \vec{p}) \quad (\text{s. Bronstein}) \end{aligned}$$

Hier wenden wir die Vertauschungsrelation für  $\vec{p} \cdot \vec{r}$  an:

$$[\vec{r}, \vec{p}] = \vec{r}\vec{p} - \vec{p}\vec{r} = \frac{\hbar}{i} \left( r \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\partial}{\partial r} r \right) = -\frac{\hbar}{i} = i\hbar$$

Setzen wir dies oben ein

$$\vec{L}^2 = \vec{r}^2 \vec{p}^2 - (\vec{r} \cdot \vec{p} - i\hbar)(\vec{r} \cdot \vec{p})$$

und rechnen nach, welchen Wert  $\vec{r} \cdot \vec{p}$  annimmt:

$$\begin{aligned} \vec{r} \cdot \vec{p} &= r \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial r} = r \underbrace{\frac{\hbar}{i} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}}_{p_r} r + i\hbar \\ &= r p_r + i\hbar \end{aligned}$$

So erhalten wir:

$$\vec{L}^2 = \vec{r}^2 \cdot \vec{p}^2 - (r p_r)(r p_r + i\hbar)$$

Nun benötigen wir noch den Kommutator:

$$\begin{aligned} [p_r, r] &= \frac{\hbar}{i} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r^2 - \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial r} r \\ &= \frac{\hbar}{i} 2 + \frac{\hbar}{i} r \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\hbar}{i} - \frac{\hbar}{i} r \frac{\partial}{\partial r} = \frac{\hbar}{i} = i\hbar \\ \Rightarrow \vec{L}^2 &= \vec{r}^2 \vec{p}^2 - (r r p_r p_r - i\hbar + i\hbar) \\ &= \vec{r}^2 \vec{p}^2 - r^2 p_r^2 \\ \Rightarrow \vec{p}^2 &= p_r^2 - \frac{\vec{L}^2}{r^2} \quad (r \neq 0) \end{aligned}$$

Setzen wir dieses Ergebnis in den Hamiltonoperator ein, so sieht man sofort die Übereinstimmung mit der klassischen Mechanik, wo die Gesamtenergie in einen Anteil  $\frac{p_r^2}{2m}$  der kinetischen sowie einen Anteil  $\frac{\vec{L}^2}{2mr^2}$  der Rotationsenergie zerfällt.

$$H = \frac{p_r^2}{2m} + \frac{\vec{L}^2}{2mr^2} + V(r)$$

Es führt aber auch ein anderer Weg zu diesem Ergebnis. Untersuchen wir den Drehimpulsoperator

$$\vec{L}^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2$$

und vergegenwärtigen wir uns, dass für die einzelnen Komponenten die Vertauschungsrelation

$$\left[ L_i, L_j \right] = i\hbar L_k$$

gilt, so ergibt sich bei Einführung der Kugelkoordinaten

$$\begin{aligned} x &= r \sin \theta \cos \psi \\ y &= r \sin \theta \sin \psi \\ z &= r \cos \theta \end{aligned}$$

und deren Ableitungen

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x} &= \sin \theta \cos \psi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos \theta \cos \psi}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{\sin \psi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \psi} \\ \frac{\partial}{\partial y} &= \sin \theta \sin \psi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos \theta \sin \psi}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\cos \psi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \psi} \\ \frac{\partial}{\partial z} &= \cos \theta \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin \theta}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \end{aligned}$$

für die Drehimpulskomponenten

$$\begin{aligned} L_x &= -i\hbar \left( -\sin \psi \frac{\partial}{\partial \theta} - \cos \theta \cos \psi \frac{\partial}{\partial \psi} \right) \\ L_y &= -i\hbar \left( \cos \psi \frac{\partial}{\partial \theta} - \cos \theta \sin \psi \frac{\partial}{\partial \psi} \right) \\ L_z &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial \psi} \end{aligned}$$

Bilden wir davon die entsprechenden Quadrate und multipliziert man dieses Ergebnis noch mit dem Faktor  $\frac{1}{r^2}$  und vergleicht es mit dem Laplace-Operator, so stellt man völlige Übereinstimmung mit den winkelabhängigen Komponenten fest. Wertvoll für den weiteren Fortgang der Rechnung wäre es noch, sich die besonders kurze Form des Drehimpulses in  $z$ -Richtung einzuprägen:

$$L_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \psi}$$

Erinnern wir uns jetzt wieder an die Ergebnisse aus Kapitel 4.1:

$$\begin{aligned} \hat{J}^2 |J, M\rangle &= \ell(\ell + 1)\hbar^2 |J, M\rangle \\ \hat{J}_z^2 |J, M\rangle &= m\hbar |J, M\rangle \end{aligned}$$

Da mittlerweile die Ortsdarstellung von  $J^2$  und  $J_z$  als  $L^2$  und  $L_z$  bekannt ist, können wir jetzt deren Eigenfunktionen errechnen:

$$\begin{aligned}\langle \Omega | \hat{J}^2 | J, M \rangle &= \int d\Omega' \underbrace{\langle \Omega | \hat{J}^2 | \Omega' \rangle}_{L^2 \delta(\Omega - \Omega')} \underbrace{\langle \Omega' | J, M \rangle}_{Y_{\ell m}(\Omega')} \\ &= L^2 \delta(\Omega - \Omega') \cdot Y_{\ell m}(\Omega')\end{aligned}$$

Die Eigenwertgleichung liefert uns aber auch:

$$\begin{aligned}\langle \theta, \psi | \hat{J}^2 | J, M \rangle &= \ell(\ell + 1) \hbar^2 Y_{\ell m}(\theta, \psi) \\ \Rightarrow L^2 Y_{\ell m}(\theta, \psi) &= \hbar^2 \ell(\ell + 1) Y_{\ell m}(\theta, \psi)\end{aligned}$$

Dies ist die Definition der Kugelflächenfunktion  $Y_{\ell m}(\theta, \psi)$ .

Bilden wir mit dieser Kugelflächenfunktion einen Produktansatz für die Wellenfunktion:

$$\psi(r, \theta, \psi) = R_\ell(r) Y_{\ell m}(\theta, \psi)$$

Die Darstellung der Schrödinger-Gleichung in Kugelkoordinaten ergibt dann:

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{\vec{L}^2}{2mr^2} + V(r) \right) R_\ell(r) Y_{\ell m}(\theta, \psi) = E R_\ell(r) Y_{\ell m}(\theta, \psi)$$

Auf  $Y_{\ell m}$  wirkt aber nur der Operator  $L^2$ , welcher den Eigenwert  $\ell(\ell + 1)$  liefert. Nach der Division durch  $Y_{\ell m}$ , was bis auf endlich viele Nullstellen der Funktion erlaubt ist, erhalten wir:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{\hbar^2 \ell(\ell + 1)}{2mr^2} + V(r) \right\} R_\ell(r) = E R_\ell(r)$$

Nach der Substitution

$$R_\ell(r) = \frac{U_\ell(r)}{r}$$

erhalten wir die Gleichung:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial r^2} U_\ell(r) + \left( \frac{\ell(\ell + 1)\hbar^2}{2mr^2} + V(r) - E \right) U_\ell(r) = 0$$

Wie die Lösungen dieser Differentialgleichung aussehen, wird im Folgenden festgestellt. Es sei zunächst noch eine explizite Darstellung der Kugelflächenfunktionen gegeben.

$$\begin{aligned}\vec{L}^2 Y_{\ell m}(\theta, \psi) &= \hbar^2 \ell(\ell + 1) Y_{\ell m}(\theta, \psi) \\ -\hbar^2 \left\{ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \psi^2} \right\} Y_{\ell m} &= \hbar^2 \ell(\ell + 1) Y_{\ell m}\end{aligned}$$

Der Eigenwert von  $-\frac{L_z^2}{\hbar^2}$  ergibt  $-m^2$ , womit die Differentialgleichung auf die Form

$$\left\{ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} + \ell(\ell + 1) \right\} Y_{\ell m} = 0$$

reduziert wird. Bei Benutzung der Eigenwertgleichung

$$\begin{aligned} L_z Y_{\ell m} &= \hbar m Y_{\ell m} \\ \Rightarrow \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \psi} Y_{\ell m} &= \hbar m Y_{\ell m} \end{aligned}$$

lässt sich sofort eine e-Funktion von  $Y_{\ell m}$  abspalten:

$$Y_{\ell m} = N_{\ell m} P_{\ell}^m(\cos \theta) e^{im\psi}$$

$N_{\ell m}$  ist ein Normierungsfaktor und  $P_{\ell}^m(\cos \theta)$  werden wir noch in eine Potenzreihe entwickeln. Die Abhängigkeit von  $\cos \theta$  erweist sich später als nützlich. Damit  $Y_{\ell m}$  eine eindeutige Funktion von  $\psi$  ist, muss  $m$  eine ganze Zahl sein:  $m = 0, \pm 1, \pm 2 \dots$ . Eine neuerliche Substitution liefert nun:

$$\begin{aligned} x &= \cos \theta \\ \frac{d}{d\theta} &= \frac{\partial x}{\partial \theta} \frac{d}{dx} = -\sin \theta \frac{d}{dx} \\ \Rightarrow &\left\{ \frac{\partial}{\partial x} (1-x^2) \frac{\partial}{\partial x} + \ell(\ell+1) - \frac{m^2}{1-x^2} \right\} P_{\ell}^m(x) = 0 \end{aligned}$$

Wie man sieht, enthält diese Gleichung an der Stelle  $s = \pm 1$  eine Singularität. Die allgemeine Lösung wird deshalb in der Form

$$P_{\ell}^m(x) = (1-x^2)^{\frac{m}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} a_n x^n$$

angegeben. Die Einsetzung in die obige Gleichung liefert dann:

$$\left\{ (1-x^2) \frac{\partial^2}{\partial x^2} - 2(m+1)x \frac{\partial}{\partial x} + \ell(\ell+1) - m(m+1) \right\} \sum_{n=0}^{\infty} a_n x^n = 0$$

Für die Koeffizienten  $a_n$  ergibt sich daraus die Rekursionsformel:

$$(n+1)(n+2)a_{n+2} = (m+n+\ell+1)(m+n-\ell)a_n$$

$$\begin{aligned} \tilde{N}_{\ell m} P_{\ell}^m(x) &= \frac{(-1)^{\ell+|m|}}{2^{\ell}} \sqrt{\frac{(2\ell+1) \cdot (\ell-m)!}{(\ell+|m|)!}} (1-x^2)^{\frac{m}{2}} \\ &\cdot \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(2n)!}{n!} \frac{(-1)^n x^{2n-\ell-|m|}}{\Gamma(\ell-n+1)(2n-\ell-|m|)!} \end{aligned}$$

Dieses Ergebnis lässt sich aber mittels der Legendre-Polynome, welche dem mathematischen Anhang entnommen werden können, wesentlich kürzer fassen:

$$\begin{aligned} P_{\ell}^m(x) &= (1-x^2)^{\frac{|m|}{2}} \frac{d^{|m|}}{dx^{|m|}} P_{\ell}(x) \\ P_{\ell}(x) &= \frac{1}{2^{\ell} \cdot \ell!} \frac{d^{\ell}}{dx^{\ell}} (x^2-1)^{\ell} \end{aligned}$$

Da auch von den Kugelflächenfunktionen eine Normierung gefordert werden muss, ergibt sich:

$$\int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} Y_{\ell m}^* Y_{\ell' m'} \sin \theta d\theta d\psi = \delta_{\ell, \ell'} \delta_{m, m'}$$

Der daraus resultierende Normierungsfaktor hat den Wert

$$N_{\ell m} = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{(\ell - |m|)!(2\ell + 1)}{(\ell + |m|)!}}$$

Weiterhin müssen wir von der Potenzreihe annehmen, dass sie bei irgendeinem Glied abbricht, was gleichbedeutend damit ist, dass ein Koeffizient  $a_n$  verschwindet. Diese Forderung ist aber nur dann zu erfüllen, wenn  $\ell$  ganzzahlig ist. Die Bahndrehimpulsquantenzahlen sind daher auf die Folge  $\ell = 0, 1, 2, 3, \dots$  beschränkt.

Die expliziten Formen der Kugelflächenfunktionen für die niedrigsten Quantenzahlen sind dem mathematischen Anhang zu entnehmen.

Damit ist nun die Möglichkeit zu einer Separation der Schrödinger-Gleichung gegeben, es sei aber noch kurz auf einige Eigenschaften der neuen Wellenfunktionen hingewiesen. Aufgrund der Tatsache, dass die Kugelflächenfunktion ein vollständiges System orthogonaler Funktionen bilden, kann jede quadratintegrale Funktion  $\Psi(\theta, \psi)$  in folgende Reihe entwickelt werden:

$$\begin{aligned} \Psi(\theta, \psi) &= \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{\ell} C_{\ell m} Y_{\ell m}(\theta, \psi) \\ \Rightarrow C_{\ell m} &= \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \Psi(\theta, \psi) Y_{\ell m}^*(\theta, \psi) \sin \theta \, d\theta \, d\psi \end{aligned}$$

Nachdem wir uns jetzt die Eigenfunktionen zu  $L^2$  und  $L_z$  beschafft haben, können wir nun nach den Lösungen für den gesamten Hamiltonoperator in Kugelkoordinaten suchen. Wir benutzen dazu den schon erwähnten Produktansatz

$$\Psi(r, \theta, \psi) = R_{\ell}(r) Y_{\ell m}(\theta, \psi)$$

und schreiben damit die Schrödinger-Gleichung:

$$\left\{ \frac{p_r^2}{2m} + \frac{L^2}{2mr^2} + V(r) \right\} R_{\ell}(r) Y_{\ell m}(\theta, \psi) = E_{\ell} R_{\ell}(r) Y_{\ell m}(\theta, \psi)$$

Die bisher gewonnenen Kenntnisse lassen uns die Gleichung in der folgenden Form zusammenfassen:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{\hbar^2 \ell(\ell + 1)}{2mr^2} + V(r) - E_{\ell} \right\} R_{\ell}(r) = 0$$

Machen wir noch die Substitution  $R_{\ell}(r) = \frac{U_{\ell}(r)}{r}$ , so erhalten wir eine Differentialgleichung für  $U_{\ell}(r)$ :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 U_{\ell}(r)}{dr^2} + \left( \frac{\hbar^2 \ell(\ell + 1)}{2mr^2} + V(r) - E_{\ell} \right) U_{\ell}(r) = 0$$

Diese Gleichung muss nun für ein speziell gegebenes Potential gelöst werden.

### 4.3 Das sphärische Kastenpotential

Wir haben jetzt ein Potential in folgender Form:

Da das Potential von den Winkeln unabhängig ist, betrachten wir mit  $V(r)$  eine potentialbehaftete Kugel in einem potentialfreien umgebenden Raum. Diese Potentialkugel stellt eine erste Näherung des Kernpotentials in einem Atom dar (der ungefähre Verlauf ist in dem Diagramm gestrichelt). Das Potential  $V(r)$  wird in die eben gefundene Differentialgleichung für  $U_{\ell}$  eingesetzt; dabei wird als spezieller Wert für  $V_0$  vorerst der Wert

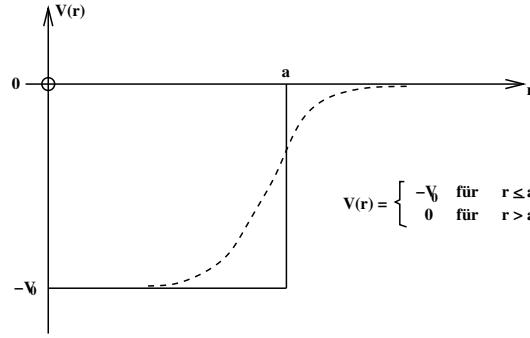


Abb. 4.2:

0 genommen. D.h. wir haben überall das Potential 0 und berechnen daher eine freie Bewegung mit einem konstanten Drehimpuls. Aus

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 U_\ell(r)}{dr^2} + \left( \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2mr^2} + V(r) \right) U_\ell(r) = E_\ell U_\ell(r)$$

wird mit  $V = 0$ :

$$U_\ell''(r) + \left( \frac{2m E_\ell}{\hbar^2} - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \right) U_\ell(r) = 0 \quad (4.30)$$

In dieser Differentialgleichung führen wir folgende Substitutionen ein:

$$k^2 = \frac{2m E_\ell}{\hbar^2} \quad (4.31)$$

$$U_\ell(r) = \sqrt{r} \chi_\ell(r) \quad (4.32)$$

Für  $U_\ell''(r)$  folgt damit:

$$\begin{aligned} U_\ell''(r) &= \left( \frac{1}{2\sqrt{r}} \chi_\ell(r) + \sqrt{r} \chi_\ell'(r) \right)' \\ &= \frac{-1}{4r^{\frac{3}{2}}} \chi_\ell(r) + \frac{1}{2\sqrt{r}} \chi_\ell'(r) + \frac{1}{2\sqrt{r}} \chi_\ell'(r) + \sqrt{r} \chi_\ell''(r) \\ &= \frac{-1}{4r^{\frac{3}{2}}} \chi_\ell(r) + \frac{1}{\sqrt{r}} \chi_\ell'(r) + \sqrt{r} \chi_\ell''(r) \end{aligned} \quad (4.33)$$

Die Substitution Gl. (4.31) und (4.33) überführen die Differentialgleichung (4.30) in die Folgende:

$$-\frac{1}{4r^{\frac{3}{2}}} \chi_\ell(r) + \frac{1}{\sqrt{r}} \chi_\ell'(r) + \sqrt{r} \chi_\ell''(r) + \left( k^2 - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \right) \sqrt{r} \chi_\ell(r) = 0$$

Dividieren durch  $\sqrt{r}$  und Zusammenfassen liefert:

$$\chi_\ell''(r) + \frac{1}{r} \chi_\ell'(r) + \left( k^2 - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} - \frac{1}{4r^2} \right) \chi_\ell(r) = 0$$

Die Klammer in dieser Gleichung ist zusammenzufassen als:

$$\frac{r^2 k^2 - (\ell + \frac{1}{2})^2}{r^2}$$

Als letzte Substitution führen wir jetzt noch dimensionslose Koordinaten ein:

$$k \cdot r = \rho$$

$\rho$  ist dimensionslos, da  $k$  ja die Dimension einer reziproken Länge hat. Wenn wir die Funktion  $\chi$  jetzt als  $\rho$ -abhängig hinschreiben wollen, so müssen wir die folgenden Beziehungen zwischen den Ableitungen von  $\chi(r)$  und den Ableitungen von  $\chi(\rho) = \chi(k \cdot r)$  beachten:

$$\frac{d\chi(\rho)}{d\rho} = \frac{1}{k} \chi'(r) \quad \text{und} \quad \frac{d^2\chi(\rho)}{d\rho^2} = \frac{1}{k^2} \chi''(r)$$

Einsetzen und Dividieren liefert uns jetzt die Bessel'sche Differentialgleichung:

$$\chi_\ell''(\rho) + \frac{1}{\rho} \chi_\ell'(\rho) + \left(1 - \frac{(\ell + \frac{1}{2})^2}{\rho^2}\right) \chi_\ell(\rho) = 0$$

Die Lösungen der Bessel'schen Differentialgleichung sind allgemein Linearkombinationen von Bessel- und Neumann-Funktionen. Multiplizieren wir die Bessel- oder Neumann-Funktion  $\chi_\ell$  mit  $\frac{1}{\sqrt{r}}$ , so gelangen wir zu den sphärischen Formen dieser Funktionen, die damit gleichzeitig die radiale Lösung  $R_\ell = \frac{1}{\sqrt{r}} \chi_\ell$  darstellen.

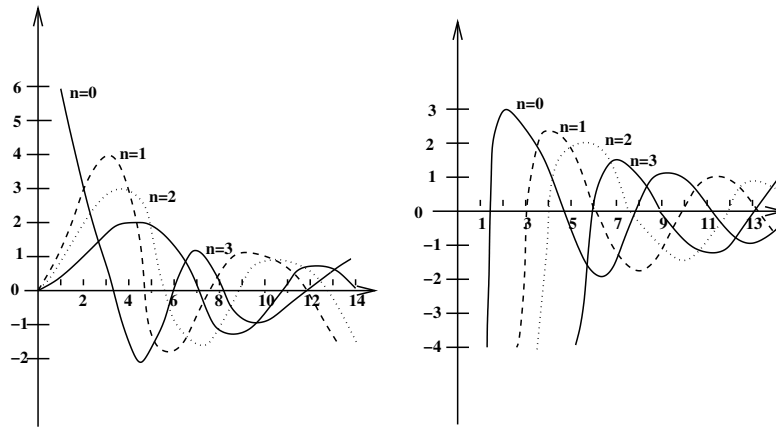


Abb. 4.3: Bild aus mathematischen Anhang C

Wie man der obigen graphischen Darstellung entnimmt, zeigen die Neumannfunktionen bei 0 alle eine Singularität und müssen wegen der Forderung nach normierbaren Lösungen ausgeschlossen werden, da der Punkt  $\rho = 0$  auch zum Bereich des vorgegebenen Potentials gehört. Damit haben wir als Lösung nach der Einschränkung durch die Normierbarkeitsforderung:

$$R_\ell(r) = a \cdot j_\ell(kr)$$

Hierbei sind  $j_\ell(kr)$  die sphärischen Bessel-Funktionen.

Damit können wir endlich die Wellenfunktion für den Fall  $V = 0$  hinschreiben, denn dazu braucht nur wieder der Winkelanteil in Form der Kugelflächenfunktionen anmultipliziert werden:

$$\psi_{\ell m}(r, \theta, \psi) = A_{\ell m} j_\ell(kr) Y_{\ell m}(\theta, \psi)$$

Diese Lösung für die freie Bewegung ( $V = 0$ ) entspricht den ebenen Wellen und es ist tatsächlich zu zeigen, dass die Entwicklung der ebenen Wellen  $C \cdot e^{i\vec{k}\vec{r}}$  in Kugelkoordinaten zu der oben gefundenen Lösung führt. Wie bereits früher gesehen, verschwindet hinter einer unendlich hohen Potentialwand die Wellenfunktion. Ein Potential der Form

$$V = \begin{cases} 0 & r \leq a \\ \infty & r > a \end{cases}$$

liefert also eine Wellenfunktion, die für  $r > a$  identisch verschwindet, und die für  $0 < r < a$  der vorhin diskutierten freien Bewegung entspricht. Da die Wellenfunktion stetig sein muss, folgt die Anschlussbedingung:

$$\psi_{\ell m}(r, \theta, \psi)_{r=a} = 0$$

Diese Bedingung reduziert sich, da wir die  $r$ -Abhängigkeit nur in der Besselfunktion  $j_\ell(kr)$  vorfinden, auf:

$$j_\ell(kr)_{r=a} = 0$$

Wenn wir die  $n$ -te Nullstelle der  $\ell$ -ten Besselfunktion mit  $\chi_{n\ell}$  bezeichnen, so ist:

$$k \cdot r = k \cdot a = \chi_{n\ell} \quad \text{oder:} \quad k = \frac{\chi_{n\ell}}{a}$$

Wenn wir uns jetzt an die Substitution Gl. (4.31) für  $k$  erinnern, so folgt für die Energiequantelung:

$$E_n = \frac{\hbar^2 \chi_{n\ell}^2}{2ma^2}$$

Die Quantenzahlen  $\ell$  werden aus historischen Gründen statt mit 0, 1, 2, 3, ... im Allgemeinen mit  $s, p, d, f, \dots$  bezeichnet. Folgende Tabelle gibt für die sechs tiefsten Energiewerte im unendlichen Potentialtopf die Werte für  $\chi_{n\ell}$ , die Besetzungszahl dieses Energiewertes, die Summen der Besetzungszahlen bis zur jeweiligen Energie und die so genannten magischen Zahlen an.

$n\ell$	$\chi_{n\ell}$	$2(2\ell + 1)$ Besetzung	Gesamtbesetzung $\sum 2(2\ell + 1)$	mag. Zahlen
$0s$	$\pi$	2	2	2
$0p$	4,49	6	8	8
$0d$	5,76	10	18	
$1s$	6,28	2	20	20
$0f$	6,98	14	34	
$1p$	7,72	6	40	50

Die magischen Zahlen wurden zunächst experimentell entdeckt. Sie bezeichnen Protonen- oder Neutronenzahlen, bei denen sich Kerneigenschaften, z.B. die Separationsenergie für ein Proton oder ein Neutron sprunghaft ändern.

Mit unserem Kastenpotential, das ja als eine erste Näherung für das Kernpotential gedacht war, können wir die ersten drei magischen Zahlen gut erklären: Bei einer magischen Zahl wird immer gerade eine Schale gleicher Energie mit Teilchen vollständig aufgefüllt. Das nächste Teilchen gelangt in die nächsthöhere Schale und kann dann relativ einfach separiert werden. Weil  $0d$  und  $1s$  fast identisch sind, kann die Zahl 20 auch noch als erklärt angesehen werden. Die Zahl 50 hingegen lässt mit unserem unendlich hohen Potentialtopf keine Erklärung zu. Der Grund dafür könnte in der unvollkommenen Näherung des Kernpotentials zu suchen sein, denn dieses ist sicherlich endlich und ein Teilchen mit einer hohen Eigenenergie wird den endlichen Rand spüren und sich nicht so verhalten, als wäre der Potentialwall unendlich hoch. Als Versuch, das Kernpotential besser zu nähern, wollen wir im Folgenden ein Kastenpotential nehmen.

Da wir uns bei den magischen Zahlen nur mit gebundenen Zuständen beschäftigen, betrachten wir nur negative Energien. Deshalb schreiben wir für die Teilchenenergie unmissverständlich:  $-|E|$ .

Im Bereich I haben wir wieder die freie Lösung, lediglich mit einem anderen  $k$ , nämlich:

$$k_I^2 = \frac{2m}{\hbar^2} (V_0 - |E|)$$

Als radialen Teil der Wellenfunktion haben wir damit:

$$R_{\ell I} f(k_I r) = a_\ell j_\ell(k_I r)$$

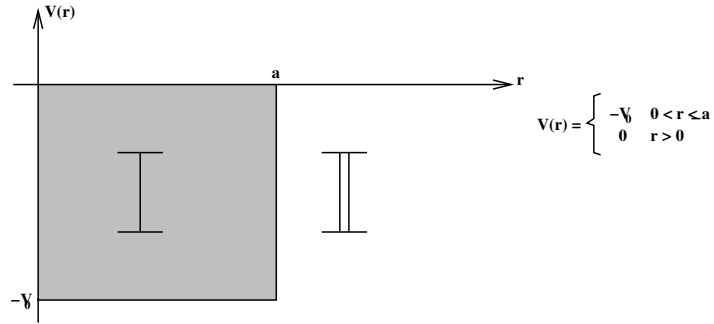


Abb. 4.4:

Im Bereich II haben wir wieder als Lösung die Linearkombination von Bessel- und Neumannfunktionen. Allerdings dürfen jetzt die Neumannfunktionen wegen ihrer Singularität bei 0 nicht ausgeschlossen werden, wie eben bei der freien Lösung, da 0 nicht im Bereich II liegt. Eine Linearkombination von Bessel- und Neumannfunktionen kann auch durch die Hankelfunktion beschrieben werden:

$$h_\ell^{(\pm)}(k_{II}r) = j_\ell(k_{II}r) \pm i n_\ell(k_{II}r)$$

wobei  $j_\ell$  die Besselfunktion und  $n_\ell$  die Neumannfunktion ist. Das Minuszeichen bei der Hankelfunktion ist auszuschließen, da es sich im Bereich II für das Teilchen nur um eine nach rechts auslaufende Welle handeln kann.

Die Hankelfunktion  $h^\pm$  nähert sich nämlich für große Argumente einer  $e$ -Funktion und zwar:

$$h_\ell^\pm(k_{II}r) \xrightarrow{k_{II}r \rightarrow \infty} -\frac{i}{k_{II}r} e^{(\pm i(k_{II}r) - \frac{1}{2}\ell\pi)} \left( 1 \pm i \frac{\ell(\ell+1)}{2\pi} \pm \dots \right)$$

Da aber  $k_{II}$  rein imaginär ist, weil im Bereich II

$$k^2 = \frac{-2m|E|}{\hbar^2}$$

nur negativ reell ist, kann auch geschrieben werden:

$$k_{II} = i\kappa$$

Damit ergibt sich für die Hankelfunktion:

$$h_\ell^\pm(k_{II}r) \xrightarrow{k_{II}r \rightarrow \infty} -\frac{1}{\kappa r} e^{(\mp \kappa r - \frac{1}{2}\ell\pi)} (1 + \dots)$$

Jetzt sieht man, dass, wie oben behauptet, das Minuszeichen bei  $h$  ausgeschlossen werden muss, da sonst eine divergente Lösung vorläge. Damit haben wir als radiale Lösung im Bereich II:

$$R_{II\ell}(k_{II}r) = B_\ell \cdot h_\ell^+(k_{II}r)$$

Die Stetigkeit der Wellenfunktion fordert:

$$\begin{aligned} \psi_{I r=a} &= \psi_{II r=a} \\ \psi'_{I r=a} &= \psi'_{II r=a} \end{aligned}$$

Die  $r$ -Abhängigkeit steckt nur in den Radiallösungen  $R_I$  und  $R_{II}$ . Damit ergeben sich die folgenden beiden Randbedingungen:

$$\begin{aligned} a_{\ell j_{\ell}}(k_I a) &= B_{\ell} h_{\ell}^{+}(k_I a) \\ a_{\ell j'_{\ell}}(k_I a) &= B_{\ell} h_{\ell}^{\prime+}(k_I a) \end{aligned}$$

Die Auswertung dieser Randbedingung, die etwas mühsam ist, (Davydov p. 128) liefert allerdings auch wieder nur eine Erklärung für die ersten drei der magischen Zahlen. Im folgenden Kapitel wird als nächster Versuch der Kernpotentialnäherung der harmonische Kugeloszillator betrachtet.

## 4.4 Der Kugeloszillator

Im vorherigen Kapitel haben wir gezeigt, dass die Approximation des Kernpotentials durch ein Kastenpotential die wahren Verhältnisse im Atome nicht beschreiben kann. Das wahre Potential wird nach Saxon-Woods durch die Gleichung

$$\begin{aligned} V(r) &= \frac{-V_0}{1 + \exp\left(\frac{r-R_0}{a}\right)} \\ \text{mit: } V_0 &\simeq -50 \text{ MeV} \\ R_0 &\simeq 1,2 A^{\frac{1}{3}} \text{ fm} \\ a &\simeq 0,65 \text{ fm} \end{aligned}$$

wiedergegeben. In weiten Bereichen können wir dieses Potential durch den harmonischen Oszillator ersetzen. Versuchen wir also, ob das Potential

$$V(r) = \frac{1}{2} m \omega^2 r^2$$

uns auf die experimentell gefundenen Energiewerte führt. Der Hamiltonoperator nimmt dann die Form

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(r) = \frac{p_r^2}{2m} + \frac{\vec{L}^2}{2mr} + \frac{1}{2} m \omega^2 r^2$$

an. Der schon bekannte Produktansatz für die Wellenfunktion

$$\psi(\vec{r}) = \frac{U(r)}{r} Y_{\ell m}(\theta, \psi)$$

führt uns dann auf die Differentialgleichung:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r \frac{U(r)}{r} + \left( \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2mr^2} + \frac{1}{2} m \omega^2 r^2 - E \right) \frac{U(r)}{r} = 0$$

Zur Vereinfachung machen wir noch einige Substitutionen:

$$b^2 = \frac{\hbar}{m\omega} \quad \rho = \frac{r}{b} \quad \epsilon_{n,\ell} = \frac{E_{n,\ell}}{\hbar\omega}$$

Dabei nimmt die obige Gleichung folgende Form an:

$$\begin{aligned} \left\{ \frac{d^2}{dr^2} - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + \frac{2mE_{n\ell}}{\hbar^2} - \frac{m^2\omega^2 r^2}{\hbar^2} \right\} U_{n,\ell}(r) &= 0 \\ \Rightarrow \left\{ \frac{d^2}{b^2 d\rho^2} - \frac{\ell(\ell+1)}{b^2 \rho^2} + \frac{2mE_{n\ell}}{\hbar^2} - \frac{r^2}{b^4} \right\} U_{n,\ell}(\rho) &= 0 \\ \left\{ \frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} + 2\epsilon_{n\ell} - \rho^2 \right\} U_{n\ell}(\rho) &= 0 \end{aligned}$$

Auch hier werden wir als Lösungsansatz eine Potenzreihe entwickeln. Vorher spalten wir jedoch die Teilchenfunktionen ab, welche für das Verhalten im Unendlichen, sowie am Ursprung verantwortlich sind.

a) Für  $\rho \rightarrow 0$  vereinfacht sich die Gleichung zu:

$$\left( \frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} \right) U(\rho) = 0$$

$$\Rightarrow U_1 \simeq \rho^{\ell+1} \quad U_2 \simeq \rho^{-\ell}$$

Die zweite Lösung lässt sich aber nicht verwenden, denn sie ist im Ursprung singulär.

b) Für  $\rho \rightarrow \infty$  erhalten wir:

$$\left( \frac{d^2}{d\rho^2} - \rho^2 \right) U = 0$$

$$\Rightarrow U_1 \simeq e^{\frac{\rho^2}{2}} \quad U_2 \simeq e^{-\frac{\rho^2}{2}}$$

Aus Gründen der Normierbarkeit müssen wir hier die erste Lösung ausschließen; sie würde für große Werte von  $r$  zu divergierenden Wellenfunktionen führen. Damit erhalten wir den Ansatz:

$$U(\rho) = \rho^{\ell+1} e^{-\frac{\rho^2}{2}} v(\rho)$$

$$U'(\rho) = \rho^{(\ell+1)} e^{-\frac{\rho^2}{2}} \left\{ v'(\rho) + \left( \frac{\ell+1}{\rho} - \rho \right) v \right\}$$

$$U''(\rho) = \rho^{\ell+1} e^{-\frac{\rho^2}{2}} \left\{ \rho^2 v - (2\ell+3)v + \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} v - 2\rho v' + \frac{2\ell+2}{\rho} v' + v'' \right\}$$

Für die darin auftauchende Potenzreihe  $v(\rho)$  ergibt sich folgende Differentialgleichung:

$$\left\{ \frac{d^2}{d\rho^2} + 2 \left( \frac{\ell+1}{\rho} - \rho \right) \frac{d}{d\rho} + 2 \left( \epsilon_{n\ell} - \left( \ell + \frac{3}{2} \right) \right) \right\} v(\rho) = 0$$

Hier sei eine letzte Substitution erlaubt:

$$x = \rho^2$$

$$\frac{d}{d\rho} = \frac{\partial x}{\partial \rho} \frac{d}{dx} = 2\rho \frac{d}{dx}$$

$$\frac{d^2}{d\rho^2} = \frac{d}{d\rho} 2\rho \frac{d}{dx} = 2 \frac{d}{dx} + 2\rho \frac{2x}{d\rho} \frac{d^2}{dx^2} = 2 \frac{d}{dx} + 4\rho^2 \frac{d^2}{dx^2}$$

$$\Rightarrow \left\{ x \frac{d^2}{dx^2} + \left( \ell + \frac{3}{2} - x \right) \frac{d}{dx} + \frac{\epsilon_{n\ell} - \ell - \frac{3}{2}}{2} \right\} v_{n\ell}(x) = 0$$

$v(x)$  sei eine Potenzreihe der Form:

$$v_{n\ell}(x) = \sum_{m=0}^{\infty} C_m x^{\nu+m} \quad c_0 \neq 0$$

Setzen wir all dies in die Differentialgleichung ein, so folgt daraus eine Rekursionsformel für die Koeffizienten  $C_m$ :

$$(\nu + m + 1)(2\nu + 2m + 2\ell + 3)C_{m+1} = \left(2\nu + 2m - \epsilon_{n\ell} + \ell + \frac{3}{2}\right)C_m$$

Für alle negativen Werte von  $m$  müssen die Koeffizienten der Potenzreihe verschwinden. Dies gilt dann natürlich auch für  $m = -1$ . Daraus folgt:

$$\begin{aligned} \nu(2\nu + 2\ell + 1) &= 0 \\ \Rightarrow \nu_1 &= 0 \quad \nu_2 = -\frac{1}{2}(\ell + 1) \end{aligned}$$

Die zweite Lösung würde daher in der Potenzreihe zu nicht zulässigen Singularitäten führen und ist deshalb auszuschließen. Übrig bleibt eine etwas einfachere Rekursionsformel:

$$C_{m+1} = -\frac{\epsilon_{n\ell} - 2m - \ell - \frac{3}{2}}{(m+1)(2\ell + 2m + 3)}C_m$$

Untersucht man diese Entwicklung für große Werte von  $m$ , so stellt man eine Asymptotik von  $\nu(x)$  gegen  $e^x = e^{\rho^2}$  fest. Unsere Radialfunktion

$$U_{n,\ell}(\rho) = \rho^{\ell+1} e^{-\frac{\rho^2}{2}} e^{\rho^2}$$

würde dann aber divergieren. Also muss eine Bedingung gefunden werden unter der die Potenzreihe abbricht. Dies ist der Fall, wenn für irgendein  $m$  gilt:

$$\begin{aligned} C_{m+1} &= 0 \\ \Rightarrow \epsilon_{n,\ell} - 2n - \ell - \frac{3}{2} &= 0 \\ \Rightarrow E_{n\ell} &= \hbar\omega \left(2n + \ell + \frac{3}{2}\right) \end{aligned}$$

Für den besseren Kenner von Differentialgleichungen sei der Hinweis gestattet, dass es sich bei dem behandelten Problem um eine hypergeometrische konfluente Differentialgleichung handelt. Die auf diese Weise gewonnenen Ergebnisse sind natürlich die gleichen, aber die Darstellung der Wellenfunktion ist einfacher:

$$\Psi_{n\ell}(r) = N_{n\ell} \rho' e^{-\frac{1}{2}\rho^2} {}_1F_1\left(-n, \ell + \frac{3}{2}, \rho^2\right) Y_{\ell m}(\theta, \psi)$$

Man vergleiche die Radialfunktion für die niedrigsten Werte von  $n$  und  $\ell$  im mathematischen Anhang.

Trägt man die Lösung graphisch auf, so fallen zwei wichtige Merkmale auf:

1. alle Energiestufen sind äquidistant,
2. da die Hauptquantenzahl  $N = 2n + \ell$  durch verschiedene Kombinationen von  $n$  und  $\ell$  erzeugt werden kann, sprechen wir von einer Entartung des Energieniveaus. Der Entartungsgrad  $g_n$ , gleichbedeutend mit der Anzahl der möglichen Besetzungen eines Energieniveaus, errechnet sich nach der Formel  $g_n = (N+1)(N+2)$ , falls der Spinfreiheitsgrad mitberücksichtigt wird.

Also erfüllt auch das Potential des harmonischen Oszillators nicht alle Bedingungen, die genügen würden, die Verhältnisse im Kern genau zu beschreiben. Wie Jensen und Goepfert-Mayer zeigten, ist zur Lösung der richtigen Niveaufolge noch ein Spin-Bahn-Term in den Hamiltonoperator einzufügen, der die Kopplung der Eigendrehung der Nukleonen (Spin) mit dem Bahndrehimpuls berücksichtigt. Jense und Maria Goepfert-Mayer erhielten dafür den Nobelpreis.

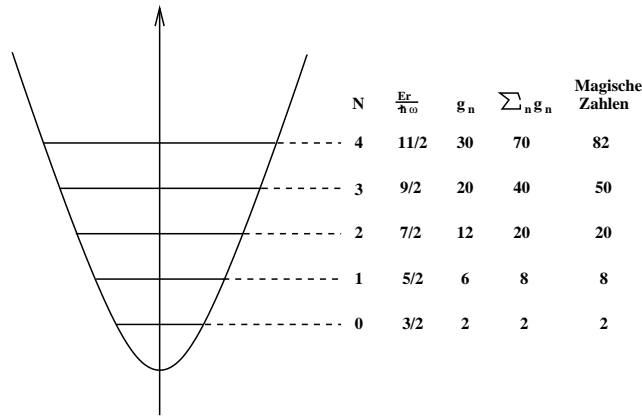


Abb. 4.5:

## 4.5 Das Wasserstoffatom

Sucht man Beispiele aus unserer physikalischen Vorstellungswelt, welche mit quantenmechanischen Mitteln einfach zu beschreiben sind, so stellt man sehr schnell fest, dass diesem Vorhaben enge Grenzen gesetzt sind. Ein- oder Zweikörperprobleme beugen sich noch unseren mathematischen Methoden, aber darüber hinaus müssen wir ein Vielkörperproblem betrachten, welches sich höchstens noch numerisch lösen lässt. Beschränken wir uns auf unsere bescheidenen Möglichkeiten, so ist das Wasserstoffatom, das doch das einfachste Atom darstellt, gleichzeitig auch schon der komplizierteste Fall, den wir mit den bisherigen Mitteln lösen können. Wenn wir dann noch annehmen, der Kern eines Atoms sei eine fest gefügte kugelförmige Masse, so lässt sich auch noch ein  $(Z - 1)$ -fach ionisiertes Atom beschreiben. Das Zweikörperproblem muss zunächst in Relativkoordinaten überführt werden:

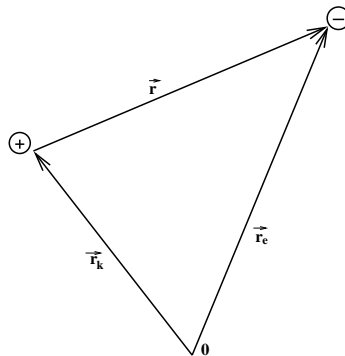


Abb. 4.6: Darin erhält das Coulombpotential die Form  $V(\vec{r}) = -\frac{e^2 Z}{|\vec{r}|}$

Die Schwerpunkt- und Relativkoordinaten lauten dann:

$$\begin{aligned} \vec{R} &= \frac{m_k \vec{r}_k + m_e \vec{r}_e}{m_k + m_e} & \mu &= \frac{m_e m_k}{m_e + m_k} \text{ (reduzierte Masse)} \\ \vec{r} &= \vec{r}_e - \vec{r}_k & M &= m_e + m_k \end{aligned}$$

Die in der Schrödinger-Gleichung benötigten Differentialoperatoren sind auch noch auszurechnen:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial \vec{r}_e} &= \frac{\partial \vec{R}}{\partial \vec{r}_e} \frac{\partial}{\partial \vec{R}} + \frac{\partial \vec{r}}{\partial \vec{r}_e} \frac{\partial}{\partial \vec{r}} = \frac{m_e}{m_k + m_e} \frac{\partial}{\partial \vec{R}} + \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \\
\frac{\partial}{\partial \vec{r}_k} &= \frac{\partial \vec{R}}{\partial \vec{r}_k} \frac{\partial}{\partial \vec{R}} + \frac{\partial \vec{r}}{\partial \vec{r}_k} \frac{\partial}{\partial \vec{r}} = \frac{m_k}{m_k + m_e} \frac{\partial}{\partial \vec{R}} - \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \\
\frac{\partial^2}{\partial \vec{r}_e^2} &= \left( \frac{m_e}{M} \right) \frac{\partial^2}{\partial \vec{R}^2} + \frac{\partial^2}{\partial \vec{r}^2} + \frac{2m_e}{M} \frac{\partial}{\partial \vec{R}} \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \\
\frac{\partial^2}{\partial \vec{r}_k^2} &= \left( \frac{m_k}{M} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial \vec{R}^2} + \frac{\partial^2}{\partial \vec{r}^2} - \frac{2m_k}{M} \frac{\partial}{\partial \vec{R}} \frac{\partial}{\partial \vec{r}}
\end{aligned}$$

Die uns bislang bekannte Schrödinger-Gleichung

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_k} \frac{\partial^2}{\partial \vec{r}_k^2} - \frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{\partial^2}{\partial \vec{r}_e^2} + V(|\vec{r}_k - \vec{r}_e|) \right\} \psi(\vec{r}_k, \vec{r}_e) = E \psi(\vec{r}_k, \vec{r}_e)$$

nimmt dann folgende Form an:

$$\begin{aligned}
&\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \left( \frac{m_e}{M} \frac{\partial^2}{\partial \vec{R}^2} + \frac{\partial^2}{\partial \vec{r}^2} + \frac{2m_e}{M} \frac{\partial}{\partial \vec{R}} \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \right) - \frac{\hbar^2}{2m_k} \right. \\
&\quad \left. \left( \frac{m_k}{M} \frac{\partial^2}{\partial \vec{R}^2} + \frac{\partial^2}{\partial \vec{r}^2} - \frac{2m_k}{M} \frac{\partial}{\partial \vec{R}} \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \right) - \frac{e^2 Z}{|\vec{r}|} \right\} \psi(\vec{r}, \vec{R}) = E \psi(\vec{r}, \vec{R}) \\
&\left\{ -\frac{\hbar^2}{2M} \frac{\partial^2}{\partial \vec{R}^2} - \frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{\partial^2}{\partial \vec{r}^2} - \frac{\hbar^2}{2m_k} \frac{\partial^2}{\partial \vec{r}^2} - \frac{e^2 Z}{|\vec{r}|} \right\} \psi(\vec{r}, \vec{R}) = E \psi(\vec{r}, \vec{R}) \\
&\quad \left\{ -\frac{\hbar^2}{2M} \frac{\partial^2}{\partial \vec{R}^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial \vec{r}^2} - \frac{e^2 Z}{|\vec{r}|} \right\} \psi(\vec{r}, \vec{R}) = E \psi(\vec{r}, \vec{R})
\end{aligned}$$

Hierbei haben wir eine unübliche Notation benutzt. Die Ableitung nach einem Vektor bezeichnet man in der Mathematik üblicherweise als Nabla  $\vec{\nabla}$ .

$$\frac{\partial}{\partial \vec{R}} = \vec{\nabla}_R; \quad \frac{\partial}{\partial \vec{r}_e} = \vec{\nabla}_{r_e}; \quad \frac{\partial}{\partial \vec{r}} = \vec{\nabla}_r$$

Hierin ist kein Kopplungsterm zwischen der Relativ- und Schwerpunktskoordinate vorhanden, also können wir mit einem gegebenen Ansatz die Wellenfunktion in zwei Anteile zerlegen. Der Ansatz

$$\psi(\vec{r}, \vec{R}) = e^{i\vec{k}\vec{R}} \chi(\vec{r})$$

führt zu der Gleichung:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial \vec{r}^2} - \frac{e^2 Z}{|\vec{r}|} \right\} \chi(\vec{r}) = \left\{ E - \frac{\hbar^2 k^2}{2M} \right\} \chi(\vec{r})$$

Die in der Mathematik übliche Notation ist:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_r - \frac{e^2 Z}{|\vec{r}|} \right\} \chi(\vec{r}) = \left\{ E - \frac{\hbar^2 k^2}{2M} \right\} \chi(\vec{r})$$

Hierbei ist:

$$\frac{\partial^2}{\partial \vec{r}^2} = \vec{\nabla}_r \cdot \vec{\nabla}_r = \Delta_r$$

Hier ergibt sich also eine Korrektur der Energie, die durch die Bewegung des Schwerpunktes mit dem Impuls  $\hbar$  entsteht. Wir wollen im Folgenden diese Korrektur vernachlässigen bzw. den Klammerausdruck auf der rechten Seite gleich  $E$  setzen. Übrig bleibt die uns schon geläufige Gleichung:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial \vec{r}^2} - \frac{e^2 Z}{|\vec{r}|} \right\} \chi(\vec{r}) = E \chi(\vec{r}) \quad (\text{bzw. in Kugelkoord. } r, \theta, \psi)$$

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{\hbar^2 \vec{L}^2}{2\mu r^2} - \frac{e^2 Z}{r} \right\} \frac{U(r)}{r} Y_{\ell m}(\theta, \psi) = E \frac{U(r)}{r} Y_{\ell m}(\theta, \psi)$$

$$\Rightarrow \frac{\partial^2}{\partial r^2} U(r) - \left( \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} - \frac{e^2 Z 2\mu}{\hbar^2 r} - \frac{2\mu}{\hbar^2} E \right) U(r) = 0$$

(Die Notation mit der Ableitung nach Vektoren ist in der Mathematik nicht üblich. Sie wurde jedoch hier von den Studenten, die die Vorlesung ausgearbeitet haben, konsistent benutzt.)

Zur vereinfachten Schreibweise werden nun noch einige Abkürzungen eingeführt, welche zum Teil dimensionslose Größen sind. Bohr'scher Bahnradius:

$$\rho = \frac{r}{a_0}; \quad a_0 = \frac{\hbar}{\mu e^2} = 0,529 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

Energie des Elektrons auf der innersten Bahn des Wasserstoffs:

$$\epsilon = -\frac{E}{E_0}; \quad E_0 = \frac{\mu e^4}{2\hbar^2} = \frac{e^2}{2a_0} = 13,55 \text{ eV}$$

Mit diesen Substitutionen lässt sich die Gleichung umformen, und wir erhalten die neue Form:

$$\frac{\partial^2}{\partial \rho^2} U(\rho) + \left( \frac{2Z}{\rho} - \epsilon - \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} \right) U(\rho) = 0$$

Dies ist wieder eine Differentialgleichung vom Fuchs'schen Typ. Suchen wir nun zunächst die Singularität der Lösung, also das Verhalten im Unendlichen wie im Ursprung.

a) Nahe dem Ursprung lässt sich die Gleichung zu

$$\frac{\partial^2}{\partial \rho^2} U(\rho) - \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} U(\rho) = 0$$

vereinfachen.

$$\Rightarrow \begin{aligned} U_1(\rho) &\simeq \rho^{\ell+1} \\ U_2(\rho) &\simeq \rho^{-\ell} \end{aligned}$$

Die zweite Lösung divergiert für  $\ell \neq 0$  am Ursprung. Für  $\ell = 0$  müssen wir  $U_2 = \text{const.}$  ebenfalls ausschließen, da die Hermitizität des Operators  $p_r$  nur für Funktionen besteht, für welche  $r \cdot \chi(r)$  am Ursprung verschwindet.

b) Im Unendlichen zeigt sich, dass aufgrund des veränderten Potentials die Lösung wesentlich vom harmonischen Oszillator verschieden ist.

$$\lim_{\rho \rightarrow \infty} \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} U(\rho) - \epsilon U(\rho) = 0$$

$$\Rightarrow \begin{aligned} U_1(\rho) &\simeq e^{-\sqrt{\epsilon} \rho} \\ U_2(\rho) &\simeq e^{\sqrt{\epsilon} \rho} \end{aligned}$$

Hier muss die zweite Lösung aus Gründen der Normierbarkeit ausgeschlossen werden. Spalten wir von unserer Radialfunktion  $U(\rho)$  zunächst nur den Teil ab, der für das Verhalten unserer Funktion im Unendlichen verantwortlich ist und machen für den Rest einen Potenzreihenansatz:

$$\begin{aligned} U(\rho) &= e^{-\sqrt{\epsilon}\rho} f(\rho) \\ f(\rho) &= \rho^{\ell+1} \sum_{\nu} a_{\nu} \rho^{\nu} \\ \Rightarrow \quad &\frac{\partial^2}{\partial \rho^2} f(\rho) - 2\sqrt{\epsilon} \frac{\partial f}{\partial \rho} + \left[ \frac{2Z}{\rho} - \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} \right] f(\rho) = 0 \end{aligned}$$

Löst man mit diesem Ansatz die Differentialgleichung, so erhält man eine Bestimmungsgleichung für die Koeffizienten  $a_{\nu}$ .

$$a_{\nu+1} = \frac{2\sqrt{\epsilon}(\nu + \ell + 1) - 2Z}{(\nu + \ell + 2)(\nu + \ell + 1) - \ell(\ell + 1)} a_{\nu}$$

Verfolgt man das Verhalten der Potenzreihe für große Werte von  $\nu$ , so stellt man fest, dass die Reihe schneller divergiert als  $e^{\sqrt{\epsilon}\rho}$ . Das würde aber bedeuten, dass die Radialfunktion  $U(\rho)$  im Unendlichen divergiert, also nicht normierbar ist. Folglich muss die Reihe vorher abbrechen; es werden also für ein  $\nu = n_r$  und alle folgenden Koeffizienten verschwinden:

$$\begin{aligned} \Rightarrow \quad &2\sqrt{\epsilon} \underbrace{(n_r + \ell + 1)}_n - 2Z = 0 \\ \epsilon &= \frac{Z^2}{n^2} \\ E_n &= -\frac{Z^2 \epsilon^4 \mu}{2\hbar^2} \cdot \frac{1}{n^2} \text{ mit } n = 1, 2, \dots \end{aligned}$$

Damit erhalten wir wiederum diskrete Energieniveaus für die gebundenen Zustände. Wir können die obige Dgl. auch direkt auf die konfluente hypergeometrische Dgl. zurückführen, und zwar mit dem Ansatz

$$U(\rho) = e^{-\sqrt{\epsilon}\rho} \cdot \rho^{\ell+1} F(\rho)$$

und der anschließenden Substitution  $\bar{\rho} = \sqrt{4\epsilon}\rho$ . Damit erhält man

$$\left\{ \bar{\rho} \frac{d^2}{d\bar{\rho}^2} + \left( 2(\ell+1) - \bar{\rho} \right) \frac{d}{d\bar{\rho}} + \left( \frac{Z}{\sqrt{\epsilon}} - \ell - 1 \right) \right\} F(\bar{\rho}) = 0$$

und durch Vergleich mit Anhang C findet man als Lösung:

$$F(\bar{\rho}) = C \cdot {}_1F_1 \left( -\frac{Z}{\sqrt{\epsilon}} + \ell + 1; 2\ell + 2, \bar{\rho} \right)$$

Die Normierbarkeitsbedingung führt uns nun auf die Laguerre'schen Polynome  $L_n^m(\bar{\rho})$ . Die Radialfunktionen haben somit folgendes Aussehen:

$$R_{n\ell}(r) = C_{n,\ell} \frac{U_{n,\ell}(r)}{r} = N_{n,\ell} \left( \frac{2r}{na} \right)^{\ell} e^{-\frac{r}{n \cdot a}} L_{n-\ell-1}^{2\ell+1} \left( \frac{2r}{n \cdot a} \right)$$

Der Normierungsfaktor  $N_{n\ell}$  ist wieder so zu bestimmen, dass

$$\int_0^{\infty} |R_{n,\ell}(r) \cdot r|^2 dr = 1$$

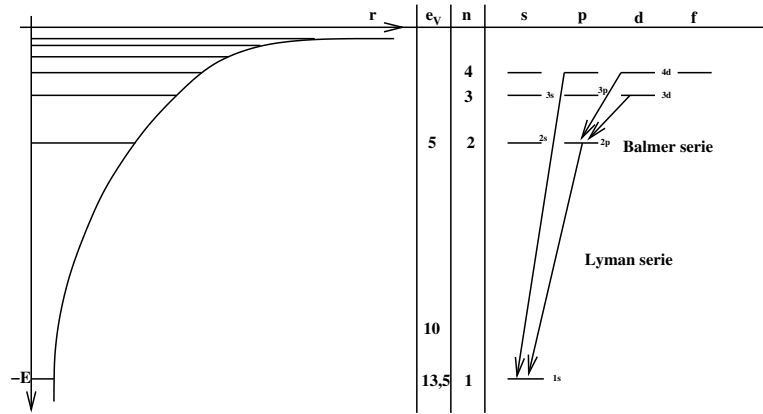


Abb. 4.7:

Aus der obigen Graphik sehen wir, dass bei vorgegebenen  $n$  die Niveaus zu verschiedenen Drehimpulsen entartet sind. Diese “ $\ell$ “-Entartung tritt nur beim Coulombpotential auf. Der Entartungsgrad ist:

$$g_n = \sum_{\ell=0}^{n-1} (2\ell + 1) = 2 \sum_{\ell=1}^{n-1} \ell + n = 2 \frac{n(n-1)}{2} + n = n^2$$

Mit wachsendem  $n$  liegen die Niveaus immer enger und für  $n \rightarrow \infty$  geht  $E_n \rightarrow 0$ . Dann folgt der Bereich des kontinuierlichen Spektrum  $E > 0$ . Die Ionisierungsenergie des Wasserstoffs ist somit die Energie des  $1s$ -Zustands:

$$I = -E_{1s} = \frac{\mu e^4}{2\hbar^2} = -13.53 \text{ [eV]}$$

In der Atomphysik beobachtet man nahezu ausschließlich Dipolübergänge, d.h. Übergänge, bei denen sich der Drehimpuls gerade um eine Einheit ändert:  $\Delta\ell = 1$ . Die ausgestrahlte Energie ist gerade die Energiedifferenz zwischen zwei Energieniveaus  $\hbar\omega = E_n - E_{n'}$ . Die Wellenzahlen der beobachtenden Wasserstofflinien  $k$  ergeben sich zu:

$$k = \frac{\omega}{2\pi C} = \frac{e^4 \mu}{4\pi \hbar^3 C} \left( \frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad n' < n$$

Den Vorfaktor nennt man die Rydbergkonstante:

$$R = \frac{e^4 \mu}{4\pi \hbar^3 C}$$

Für  $n' = 1$ , d.h. Übergänge in den Grundzustand, erhalten wir die Lyman-Serie, für  $n' = 2$  die Balmer-Serie, die bereits 1885 von Balmer entdeckt wurde.

$$k_{\text{Balmer}} = R \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad n = 3, 4 \dots$$

Die normierten Wellenfunktionen der zwei tiefsten  $s$ -Zustände und des  $1p$ -Zustands ergeben sich zu:

$$\begin{aligned} \chi_{1,0,0}(\vec{r}) &= 2 \sqrt{\frac{Z^3}{a_0^3}} e^{-\frac{Zr}{a_0}} Y_{00}(\theta, \psi) \\ \chi_{2,0,0}(\vec{r}) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{Z^3}{a_0^3}} e^{-\frac{Zr}{2a_0}} \left( 1 - \frac{Zr}{2a_0} \right) Y_{00}(\theta, \psi) \\ \chi_{2,1,m}(\vec{r}) &= \frac{1}{2\sqrt{6}} \sqrt{\frac{Z^3}{a_0^3}} \frac{Z \cdot r}{a_0} e^{-\frac{Zr}{2a_0}} Y_{1,m}(\theta, \psi) \end{aligned}$$

Wir berechnen nun die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für ein 1s-Elektron in einer Kugelschale zwischen  $r$  und  $r + dr$ :

$$\begin{aligned} W_{1s}(\vec{r})d\vec{r} &= \chi_{100}^*(\vec{r})\chi_{100}(\vec{r})d\vec{r} \\ &= \left(\frac{2}{a_0^{3/2}}\right)^2 e^{-\frac{2r}{a_0}} |Y_{00}|^2 r^2 dr d\Omega \end{aligned}$$

Wegen der Normierung der Kugelflächenfunktionen ergibt die Integration über die Winkel gerade 1 und die gesuchte Aufenthaltswahrscheinlichkeit ergibt sich zu:

$$W_{1s}(r) dr = \frac{4}{a_0^3} e^{-\frac{2Zr}{a_0}} r^2 dr$$

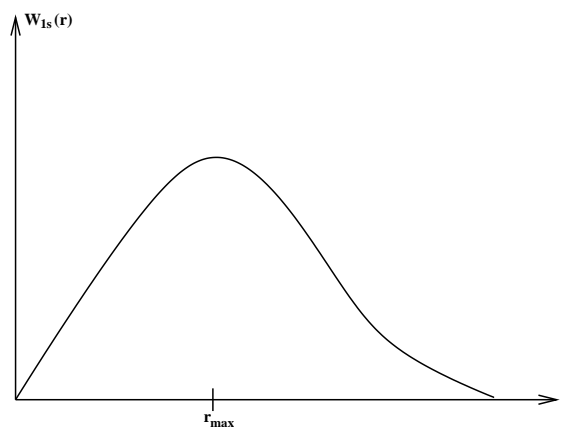


Abb. 4.8:

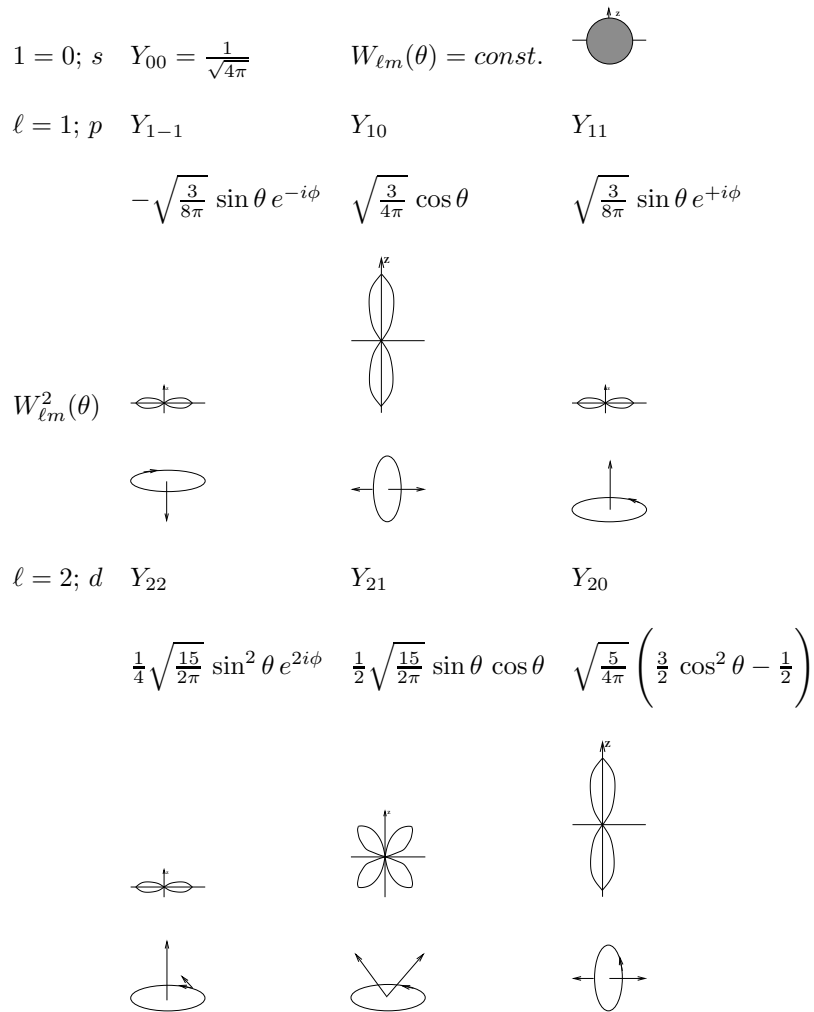
Der maximale Wert der Aufenthaltswahrscheinlichkeit ergibt sich an der Stelle  $r_{max}$  zu:

$$\begin{aligned} \frac{dW(r)}{dr} &= 0 \\ \left(2r - \frac{2Z}{a_0} r^2\right) e^{-\frac{2Zr}{a_0}} &= 0 \\ r_{max} = \frac{a_0}{Z} &= \frac{\hbar^2}{Z \cdot \mu \cdot e^2} \end{aligned}$$

Für  $Z = 1$  ist dieser Radius gerade identisch mit dem Bohr'schen Radius.

**Winkelverteilung:**

$$W_{\ell m}(\theta, \phi) d\Omega = |Y_{\ell m}(\theta, \phi)|^2 d\Omega = N_{\ell m}^2 \left[ P_{\ell}^{|m|}(\cos \theta) \right]^2 d\Omega$$



## 4.6 Das Bohr'sche Magneton

Aus der Elektrodynamik kennen wir die Magnetisierung, bzw. die Dichte des magnetischen Moments eines Kreisstromes:

$$\vec{\mu}(\vec{r}) = \frac{1}{2c} \vec{r} \times \vec{j}(\vec{r})$$

Das magnetische Moment entsteht daraus durch Integration über den gesamten Raum:

$$\vec{m} = \int \vec{\mu}(\vec{r}) d\tau$$

Diese Kenntnisse wollen wir nun auf die Verhältnisse im Atom anwenden und uns zunächst auf das Bohr'sche Atombild stützen. Demzufolge können wir, ausgehend von den festen Elektronenbahnen, die Stromverteilung angeben:

$$\begin{aligned}
\vec{j}(\vec{r}) &= \sum_i e_i \vec{v}_i \delta(r - r_i) \\
\vec{\mu}(\vec{r}) &= \frac{1}{2c} e \sum_i \vec{r}_i \times \vec{v}_i \delta(r - r_i) \\
&= \frac{e}{2m_e c} \sum_i \vec{r}_i \times \vec{p}_i \delta(r - r_i) \\
\Rightarrow \vec{m} &= \frac{e}{2m_e c} \vec{L} \\
\frac{|\vec{m}|}{|\vec{L}|} &= \frac{e}{2m_e c}
\end{aligned}$$

Der Quotient aus magnetischen und mechanischen Momenten ist also eine Konstante. Wir führen nun die gleiche Betrachtung quantenmechanisch durch. Dazu müssen wir die klassischen Größen in der obigen Gleichung quantisieren. Schon in einem der früheren Kapitel haben wir den Wahrscheinlichkeitsstrom kennengelernt. Durch Multiplikation mit der Ladung  $-e$  erhalten wir den Strom:

$$\begin{aligned}
\vec{j} &= -\frac{e\hbar}{2mi} \left\{ \psi_{n\ell m}^*(\vec{r}) \vec{\nabla} \psi_{n\ell m}(\vec{r}) - \psi_{n\ell m}(\vec{r}) \vec{\nabla} \psi_{n\ell m}^*(\vec{r}) \right\} \\
\Rightarrow \vec{\mu}(\vec{r}) &= -\frac{e\hbar}{4m_e c i} \left\{ \psi^*(\vec{r}) \vec{r} \times \vec{\nabla} \psi(\vec{r}) - \psi(\vec{r}) \vec{r} \times \vec{\nabla} \psi^*(\vec{r}) \right\}
\end{aligned}$$

Vergegenwärtigen wir uns noch einmal:

$$\begin{aligned}
\vec{L} &= \vec{r} \times \vec{p} = \frac{\hbar}{i} \vec{r} \times \vec{\nabla} \\
L_z \psi(\vec{r}) &= \hbar m \psi(\vec{r}) \\
L_z \psi^*(\vec{r}) &= -\hbar m \psi^*(\vec{r}) \\
\Rightarrow \vec{\mu}(\vec{r}) &= \frac{-e}{2m_e c} \frac{1}{2} \left\{ \psi^*(\vec{r}) \vec{L} \psi(\vec{r}) - \psi(\vec{r}) \vec{L} \psi^*(\vec{r}) \right\}
\end{aligned}$$

Legen wir ein Magnetfeld in  $z$ -Richtung an unser System an, so quanteln die Drehimpulse in eben dieser Richtung.

$$\begin{aligned}
\Rightarrow \mu_z &= \frac{-e}{2m_e c} \frac{1}{2} \left\{ m \hbar \psi^* \psi - (-m \hbar) \psi \psi^* \right\} \\
&= \frac{-em\hbar}{2m_e c} |\psi(\vec{r})|^2 \\
|\vec{m}| &= \int |\vec{\mu}| d\tau = \frac{-em\hbar}{2m_e c} \\
&= \frac{e}{2m_e c} \ell_z \\
\frac{|\vec{m}|}{\ell_z} &= -\frac{e}{2m_e c}
\end{aligned}$$

Das entstandene Verhältnis ist also das Gleiche wie bei der klassischen Betrachtung von Bohr. Welche praktischen Erkenntnisse können wir nun aus dieser Gleichung ziehen? Zunächst einmal ist das magnetische Moment quantisiert:

$$\begin{aligned}
m_z &= -\frac{e}{2m_e c} \hbar m = -M_B \cdot m \\
M_B &= 0,92732 \cdot 10^{-20} \text{ Gauss} \cdot \text{cm}^3
\end{aligned}$$

$M_B$  wird zur Ehre Bohr's Bohr'sches Magneton genannt.

Einen daraus resultierenden Effekt demonstriert der Einstein de Haas Versuch. Ein Metallzylinder wird an einem dünnen Draht aufgehängt. Ein Magnetfeld in der gleichen Richtung stellt die magnetischen Momente der Elektronen ein. Polt man das Feld um, so hat dies auch eine Umpolung der einzelnen magnetischen Momente zur Folge, was sich in einem makroskopischen Drehmoment äußert.

## 4.7 Rotations- und Vibrationsenergiebanden (ZK-Problem) eines zwei-atomigen Moleküls

Waren wir bislang von dem Idealbild eines Atoms ausgegangen, dass nämlich der Atomkern sich in Ruhe befindet und das Elektron die einzige Bewegung vollführt, so wollen wir nun davon abweichen und als Grundlage nur den Schwerpunkt des Systems als ruhend annehmen. Es ist anschaulich einsichtig, dass es dann zu Bewegungen der beiden Komponenten um diesen Schwerpunkt kommen wird.

Verfolgen wir also diesen Aspekt weiter und geben die Schrödinger-Gleichung in Relativ- und Schwerpunktskoordinaten an. Der Schwerpunkt separiert ab und die Schrödinger-Gleichung hängt nur von der Relativkoordinate  $\vec{r}$ , d.h. dem Abstand der beiden Atome, ab:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{\hbar^2 L}{2\mu r^2} + V(r) \right\} \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r})$$

Wir haben dabei angenommen, dass die beiden Atome starre Gebilde sind und wir haben die elektronischen Freiheitsgrade vernachlässigt. Mit dem Ansatz:

$$\psi(\vec{r}) = \frac{U(r)}{r} Y_{\ell m}(\theta, \psi)$$

erhalten wir:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2\mu r^2} + V(r) \right\} U_{\ell}(\vec{r}) = E U_{\ell}(\vec{r})$$

Hier erweist es sich als günstig, ein neues Potential einzuführen:

$$W_{\ell}(r) = V(r) + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2\mu r^2}$$

Da der letzte Term positiv ist, wird für große Werte von  $\ell$  keine feste Bindung mehr möglich sein, und das Molekül wird auseinanderbrechen. Das neue Potential läßt sich dann in Abhängigkeit von  $l$  wie folgt auftragen:

Der Gleichgewichtsabstand  $r_{\ell}$  der beiden Atome verschiebt sich für kleine Werte von  $\ell$  nur wesentlich zu größeren  $r$ . Der Gleichgewichtsabstand ergibt sich aus:

$$\frac{d}{dr} W_{\ell}(r) = 0 = \frac{\partial V(r)}{\partial r} - \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{\mu r^3}$$

Entwickeln wir die Funktion um diese Stelle, so erhalten wir:

$$W_{\ell}(r) = W_{\ell}(r_{\ell}) + \underbrace{\frac{dW_{\ell}(r_{\ell})}{dr}}_{=0} (r - r_{\ell}) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 W_{\ell}(r_{\ell})}{\partial r^2} (r - r_{\ell})^2 + \dots$$

Hier fügen wir nun einige Abkürzungen ein, die uns später nützlich sein werden:

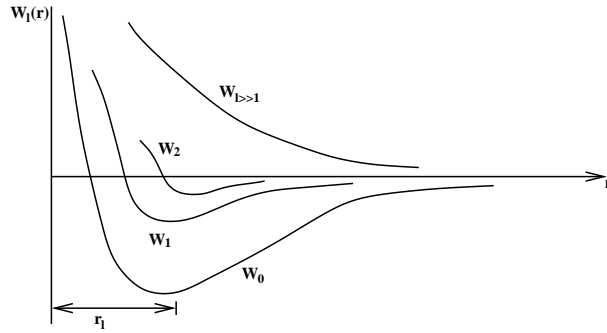


Abb. 4.9:

$$\begin{aligned}
 W_\ell(r_\ell) &= V(r_\ell) + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2\mu r_\ell^2} \\
 \frac{d^2 W_\ell(r)}{dr^2} \Big|_{r=r_\ell} &= \mu \omega_\ell^2 \\
 \mu r_\ell^2 &= \Theta_\ell \text{ (Trägheitsmoment)} \\
 r - r_\ell &= x
 \end{aligned}$$

Setzen wir dies in die Schrödinger-Gleichung ein, so ergibt sich:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 U_\ell(x)}{dx^2} + \left\{ V(r_\ell) + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2\Theta} + \frac{1}{2} \mu \omega_\ell^2 x^2 \right\} U_\ell(x) = E U_\ell(x)$$

Alle in dieser Gleichung konstanten Größen fassen wir zu einer neuen Energie zusammen:

$$\begin{aligned}
 E' &= E - V(r_\ell) - \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2\Theta_\ell} \\
 \Rightarrow -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} U_\ell(x) + \frac{1}{2} \mu \omega_\ell^2 x^2 U_\ell(x) &= E' U_\ell(x)
 \end{aligned}$$

Diese Differentialgleichung ist uns schon von der Beschreibung des harmonischen Oszillators bekannt. Deshalb lassen sich die Energieeigenwerte direkt angeben:

$$\begin{aligned}
 E' &= \hbar \omega_\ell \left( n + \frac{1}{2} \right) \\
 \Rightarrow \hbar \omega_\ell \left( n + \frac{1}{2} \right) &= E - V(r_\ell) - \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2\Theta_\ell} \\
 E_{n,\ell} &= \hbar \omega_\ell \left( n + \frac{1}{2} \right) + V(r_\ell) + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2\Theta_\ell}
 \end{aligned}$$

Die zugehörigen Lösungen für  $U(x)$  sind über die Hermiteschen Polynome definiert:

$$\begin{aligned}
 U(x) &= C_n H_n \left( \frac{x}{b} \right) \cdot e^{-\frac{1}{2} \left( \frac{x}{b} \right)^2} \\
 b &= \sqrt{\frac{\hbar}{\mu \omega_\ell}}
 \end{aligned}$$

Diese Molekülschwingungen bzw. Schwingungen jedes Zweikörpersystems werden natürlich nur für kleine Änderungen durch die obigen Lösungen exakt beschrieben.

Vergleichen wir nun das gewonnene Ergebnis mit den schon bekannten klassischen Energien einer Bewegung. Dabei können wir den Term

$$\frac{\hbar \ell(\ell + 1)}{2\Theta_\ell}$$

mit der Rotationsenergie und den Term  $\hbar\omega(n + \frac{1}{2})$  mit einer Vibrationsenergie identifizieren. Entsprechend nennt man die Zahlen  $n$  und  $l$  auch Vibrations- und Rotationsquantenzahlen. Wir wollen nun die so gewonnenen Kenntnisse an der Realität nachprüfen. Dazu eignet sich das Wasserstoffmolekül, dessen übriges Spektrum wir schon eingehend geprüft hatten. Rechnen wir nach, welche Energie nötig wäre, den niedrigsten Vibrationszustand  $\frac{1}{2}\hbar\omega$  anzuregen, so erhalten wir  $0,55 \text{ eV}$ . Verglichen mit der thermischen Energie von  $0,025 \text{ eV}$  bei Zimmertemperatur lässt sich sagen, dass Vibrationen nur mit äußerst geringer Wahrscheinlichkeit auftreten. Hingegen wird das unterste Rotationsenergieniveau sicher angeregt, weil  $E_{rot}(\ell = 1) = 0,0073 \text{ eV}$  ist.

Entsprechend findet man in den Spektren eine Aufspaltung, welche für kleine Werte von  $\ell$  gut mit unserer Lösung übereinstimmt, jedoch für wachsende  $l$  recht bald Abweichungen zeigt. Dies beruht auf der Vernachlässigung, die wir im Ansatz machten, dass nämlich der Gleichgewichtsabstand  $r_\ell$  konstant bleibe.

Die bisherigen Betrachtungen waren von der Vorstellung ausgegangen, man habe zwei Teilchen, welche frei im Raum beweglich einer gegenseitigen Wechselwirkung unterliegen würden. Die Realität liefert uns aber leider diesen Fall nicht. Betrachten wir zum Beispiel ein Wasserstoffmolekül, so sind Wechselwirkungen zwischen vier Partnern dabei möglich, d.h. in Wirklichkeit können auch die beiden Elektronen angeregt werden. Der Übergang eines Elektrons auf eine andere Bahn muss also durch Rotations- und Vibrationseffekte korrigiert werden. Emission von Lichtquanten erfolgt deshalb nach der Bohr'schen Frequenzbedingung:

$$\begin{aligned} \hbar\omega &= E_1 - E_2 \\ \Rightarrow \hbar\omega &= \Delta E_{\nu_1, \nu_2} + \hbar\omega(n_1 - n_2) + \frac{\hbar^2}{2\Theta} \left( \ell_1^2 + \ell_1 - \ell_2^2 - \ell_2 \right) \end{aligned}$$

Hier sind, wie man sieht, mannigfaltige Möglichkeiten zu einer Aufspaltung der einzelnen Niveaus gegeben. Tatsächlich findet man in einem Molekülspektrum wesentlich mehr Linien, als dies in einem atomaren Spektrum der Fall ist.

Die Quantelung der Energie eines Moleküls äußert sich auch in der spezifischen Wärme von Molekülen. Nach der klassischen Thermodynamik wird jeder Freiheitsgrad mit der Energie  $\frac{1}{2} kT$  besetzt. Danach gilt:

Bewegung	Zahl der Freiheitsgrade	Energie
Translation	3	$\frac{3}{2} kT$
Rotation	2	$\frac{2}{2} kT$
Vibration	1	$\frac{2}{2} kT = E_{kin} + E_{pot}$

Nach der klassischen Thermodynamik sollte man also eine spezifische Wärme von insgesamt  $\frac{7}{2} kT$  messen. Tatsächlich tritt aber bei Zimmertemperatur nur der Wert  $\frac{5}{2} kT$  auf, der für niedrige Temperaturen sogar auf  $\frac{3}{2} kT$  sinkt. Die Erklärung für diese Erscheinung wird erst durch die Quantisierung der Energie verständlich. Danach benötigen wir, um die Vibration anzuregen, ca.  $0,5 \text{ eV}$ , was einer Temperatur von ungefähr  $5000^0 \text{ K}$  entspricht. Die Rotation hingegen wird schon bei  $\frac{\hbar^2}{2\Theta} = 7 \times 10^{-3} \text{ eV}$  entsprechend  $70^0 \text{ K}$  angeregt. Bei Zimmertemperatur ist also die Verbindungsachse der Atome in einem Molekül als starr anzusehen. Folglich wird auch nur der Nachweis von fünf Freiheitsgraden (drei der Translation und zwei der Rotation) bei diesen niedrigen Temperaturen möglich sein. Frieren dann unterhalb von  $70^0 \text{ K}$  auch noch die Freiheitsgrade der Rotation ein, dann kann das Molekül nur noch die Gesamtenergie von  $\frac{3}{2} kT$  zeigen.

Vernachlässigt haben wir bisher noch die Tatsache, dass ja auch die Elektronen durch die zugeführte thermische Energie auf das nächsthöhere Niveaue angehoben werden können, da aber  $1 \text{ eV}$  ungefähr  $10^4 \text{ K}$  entspricht, sieht man direkt, dass Elektronenanregung bei unseren Betrachtungen nicht berücksichtigt werden müssen.

## 4.8 Elektronen im Kristallgitter

Im Folgenden wollen wir uns mit einem Elektron beschäftigen, das sich durch einen Bereich bewegt, in dem ein periodisches Potential vorliegt. Dies ist ein typisches Beispiel für die quantenmechanische Behandlung eines Problems aus dem Bereich der Festkörperphysik, denn ein solches periodisches Potential ist z.B. in einem Kristall einer salzartigen Ionenverbindung verwirklicht.

Als Beispiel sei an den kubischen  $NaCl$ -Kristall erinnert, der folgenden Schnitt parallel zu einer Elementarzellenoberfläche zeigt:

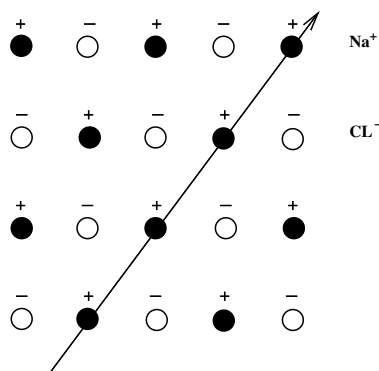


Abb. 4.10:

Wir werden aber das Problem nicht in der gesamten Ebene lösen, sondern wir greifen die durch den Pfeil bezeichnete Richtung heraus. Damit haben wir eine periodische positive Ladungsverteilung längs einer Achse, die im Folgenden als  $x$ -Achse bezeichnet wird. An den Stellen der  $x$ -Achse, wo die Ladungen sitzen, haben wir unendliches Potential. In der Mitte zwischen zwei Ladungen haben wir ein Potentialminimum. Das Potential hat etwa folgende Gestalt:

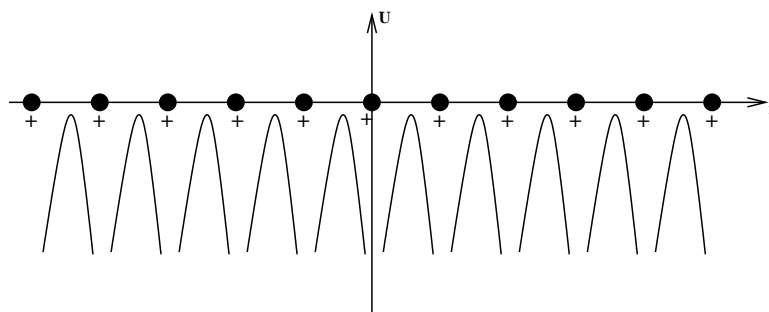


Abb. 4.11:

In diesem Potential muss nun die Schrödinger-Gleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x) + U(x) \psi(x) = E \psi(x)$$

gelöst werden, unter der Randbedingung:

$$U(x) = U(x + a) \tag{4.34}$$

Da das Potential eine periodische Funktion darstellt, kann es in eine Fourierreihe entwickelt werden. Wegen der Periodizitätsbedingung Gl. (4.34) wird die Entwicklung auf dem Periodizitätsintervall  $0 \leq x \leq a$  gemacht:

$$U(x) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} U_n e^{-i \frac{2\pi}{a} nx} = \sum_{n=-\infty}^{\infty} U_n \left( \cos \frac{2\pi}{a} nx - i \cdot \sin \frac{2\pi}{a} nx \right) \tag{4.35}$$

Da das Potential  $U$  reell ist, dürfen bei der Entwicklung keine komplexen Terme auftreten. Deshalb müssen wir die Zusatzforderung  $U_n^* = U_{-n}$  stellen, denn dadurch heben sich bei der Addition der komplexen sinus-Terme die Imaginärteile der Glieder mit  $U_n$  und  $U_{-n}$  gerade weg. (Beim Übergang von  $(-n)$  nach  $n$  ändert sich bei der Sinusfunktion das Vorzeichen, denn  $\sin(-nx) = -\sin(nx)$ .) Die Wellenfunktion  $\psi(x)$  entwickeln wir nach dem System der ebenen Wellen:

$$\psi(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} C(k) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{ikx} dk \quad (4.36)$$

Nach dem Einsetzen von Gl. (4.35) und (4.36) sieht die Schrödinger-Gleichung wie folgt aus:

$$\begin{aligned} & -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \int_{-\infty}^{+\infty} C(k) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{ikx} dk + \sum_{-\infty}^{+\infty} U_n \int_{-\infty}^{+\infty} dk C(k) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i(k - \frac{2\pi}{a} n)x} \\ & = E \int_{-\infty}^{+\infty} C(k) \cdot \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{ikx} dk \end{aligned} \quad (4.37)$$

Die zweifache Ableitung  $\frac{\partial^2}{\partial x^2}$  wird unter das Integralzeichen verschoben; außerdem wird die Schrödinger-Gleichung (4.37) von links mit

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-ikx}$$

multipliziert. Die Auswertung dieser Gleichung mit Hilfe des Normierungsintegrals für die ebenen Wellen

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{2\pi} e^{-ik'x} e^{ikx} dx = \delta(k - k')$$

und der Beziehung

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \delta(k - k') \cdot e(k) dk = c(k')$$

ergibt dann:

$$\frac{\hbar^2}{2m} k'^2 c(k') + \sum_{n=-\infty}^{+\infty} U_n c\left(k' + \frac{2\pi}{a} n\right) = E \cdot c(k') \quad (4.38)$$

Aus dieser Gleichung muss nun die Impulsverteilung  $c(k)$  für das Elektron bestimmt werden. Der Gleichung (4.38) sieht man an, dass für die Lösung zu einem bestimmten Impuls  $\hbar k$  nicht alle Impulse zu anderen Werten  $\hbar k'$  eine Rolle spielen, sondern nur Impulse, die die Bedingung erfüllen:

$$k' = k + \frac{2\pi}{a} q \text{ mit } q = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (4.39)$$

Da das Elektron sich im Innern des Kristalls befindet, und dieser für das Elektron eine so große Dimension hat, dass der Kristall als unendlich ausgedehnt scheint, können wir annehmen, dass keine Einwirkungen von Oberflächeneffekten auftreten. Die Lösung an einer Stelle  $k'$  nach Bedingung (4.39) muss dann den gleichen Energiewert liefern wie an der Stelle  $k$ . D.h.:

$$E_i(k) = E_i\left(k + \frac{2\pi}{a} q\right) \quad (4.40)$$

Wegen dieser Periodizitätsbedingung für die Energiewerte können wir uns auf ein Intervall der Länge  $\frac{2\pi}{a}$  für die Werte von  $k$  beschränken und dort Lösungen suchen. Gewöhnlich beschränkt man sich auf  $-\frac{\pi}{a} < k < \frac{\pi}{a}$ .

Dieses Intervall ist aus der Festkörperphysik als erste Brillouinzone bekannt. Noch eine weitere qualitative Aussage können wir über das Verhalten der Energieeigenwerte machen, wenn wir die Abhängigkeit von  $k$  genauer betrachten. Gl. (4.38) hängt nämlich von  $k^2$  ab und deshalb müssen wir fordern, dass die Lösung symmetrisch in  $k$  ist, d.h.:

$$E_j(k) = E_j(-k) \quad (4.41)$$

Insgesamt haben wir  $E_j(k)$  nun als symmetrische periodische Funktion erkannt. Da man eine solche Funktion in eine Fourierreihe entwickeln kann, in der nur  $\cos$ -Terme vorkommen (sin gäbe unsymmetrische Anteile), können wir schreiben:

$$E_j(k) = \sum_{r=0}^{\infty} E_{jr} \cos(r \cdot a \cdot k)$$

Diese Reihe für  $E_j(k)$  kann gliedweise differenziert werden und da der  $\cos$  eine stetig-differenzierbare Funktion ist, muss  $\frac{dE_j(k)}{dk}$  auch differenzierbar sein. Wegen der Symmetrieforderung Gl. (4.41) müssen deshalb bei  $-\frac{\pi}{a}$ ,  $0$  und  $\frac{\pi}{a}$  waagrechte Tangenten an die Funktion  $E_j(k)$  vorliegen. Ein vorläufiges Bild der Lösung, das die vorhin erwähnten Charakteristika enthält, sieht damit so aus:

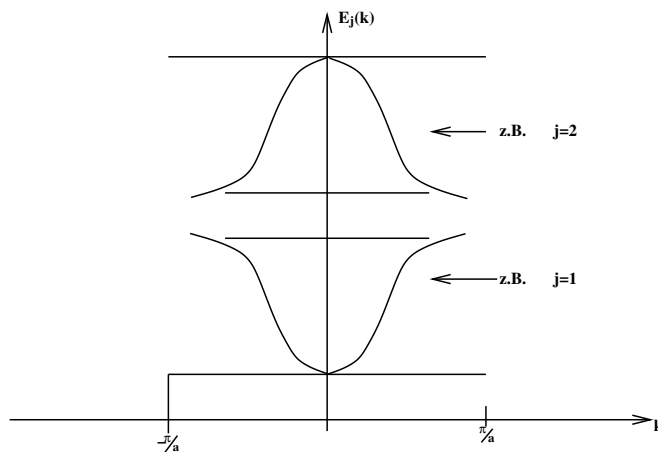


Abb. 4.12:

Da bei der Lösung von Gl. (4.38) nach  $c(k)$  nur Impulse  $k'$ , die die Bedingung Gl. (4.39) erfüllen, eine Rolle spielen, schreiben wir:

$$c_{jk}(k') = c_j(k') \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \delta\left(k + \frac{2\pi}{a}n - k'\right)$$

Für  $\psi_j$  gilt damit, wenn  $C_{jk}(k')$  in Gl. (4.36) eingesetzt wird:

$$\begin{aligned} \psi_j &= \int_{-\infty}^{+\infty} c_j(k') \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{ik'x} dk' \\ &= \sum_{n=-\infty}^{+\infty} c_j\left(k + \frac{2\pi}{a}n\right) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i(k + \frac{2\pi}{a}n)x} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{ikx} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} c_j\left(k + \frac{2\pi}{a}n\right) e^{i\frac{2\pi n}{a}x} \end{aligned} \quad (4.42)$$

Die Summe in Gl. (4.42) stellt eine Fourierreihe im Intervall  $0 \leq x \leq a$  bzw.  $0 \leq \frac{2\pi x}{a} \leq 2\pi$  dar und ist damit eine periodische Funktion  $u_j(r)$ :

$$\psi_j(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{ikx} u_j(x)$$

Das Elektron läuft also im Wesentlichen als freie Welle durch das Potential. Diese Welle jedoch ist periodisch modifiziert durch  $u_j(x)$ . Trotz dieser schon weitreichenden Aussage über  $\psi(x)$  bereitet die Lösung des Gleichungssystems (4.38) noch erhebliche Schwierigkeiten (es musste z.B. eine unendliche Determinante ausgerechnet werden, da die  $k$ -Werte kontinuierlich sind). Im Folgenden wird daher eine weitere Näherung gemacht: Das periodische Potential sei ein periodisches Kastenpotential der Form:

$$u(x) = \begin{cases} V_0 & -b < x < 0 \\ 0 & 0 < x < a \end{cases}$$

$$u(x) = u(x + \ell) \text{ wobei } \ell = a + b$$

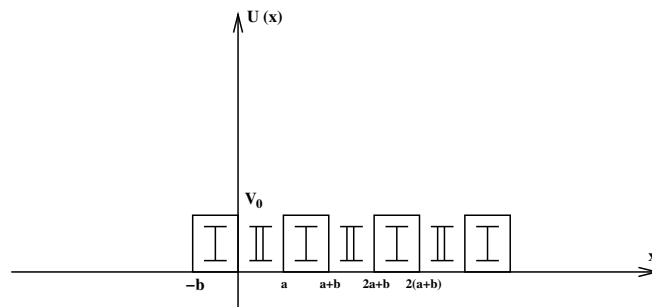


Abb. 4.13:

Das Elektron soll eine Energie  $E$  haben, die kleiner als  $V_0$  ist. Zwischen den Potentialbergen, also in den mit II bezeichneten Bereichen wird sich das Elektron als freie Welle bewegen. In den Bereichen I jedoch wird es eine Dämpfung erfahren. Wegen der unendlichen Ausdehnung der Periodizität längs der  $x$ -Achse sind zwar alle Bereiche I gleichberechtigt, ebenso alle Bereiche II. Aber trotzdem müssen wir, wenn wir die Lösung an der Stelle  $x$  kennen, dieser Lösung an einer Stelle  $x + \ell$  einen Dämpfungsfaktor voransetzen, da das Elektron einen oder mehrere Potentialwälle durchlaufen hat.

$$\psi(x + \ell) = \rho \psi(x)$$

Betrachtet man die Welle nach Durchlauf von  $n$  Potentialperioden, so ergibt sich:

$$\psi(x + n\ell) = \rho^n \psi(x)$$

Für  $|\rho| > 1$  würde damit die Lösung in positiver  $x$ -Richtung beliebig anwachsen; für  $|\rho| < 1$  dagegen in negativer  $x$ -Richtung. Als physikalisch sinnvoll bleibt also nur  $|\rho| = 1$ . Das bedeutet aber, dass  $\rho$  ein reiner Phasenfaktor  $e^{ik\ell}$  ist, wobei  $k$  die Wellenzahl des Elektrons darstellt. Jetzt lösen wir die Schrödinger-Gleichung im Bereich I:

$$\begin{aligned} \frac{p^2}{2m} \psi(x) + V_0 \psi(x) &= E \psi(x) \\ \Rightarrow \psi''(x) - \frac{2m}{\hbar^2} (V_0 - E) \psi(x) &= 0 \\ &= \psi''(x) - \kappa^2(E) \psi(x) = 0 \end{aligned}$$

Diese Gleichung hat bekanntlich folgende Lösung:

$$\psi_I(x) = A_1 e^{\kappa x} + B_1 e^{-\kappa x} \text{ für } -b < x < 0 \quad (4.43)$$

Im Bereich II haben wir die Schrödinger-Gleichung:

$$\psi''(x) + \frac{2m}{\hbar^2} E \psi(x) = 0$$

Deren Lösung ist:

$$\psi_{II}(x) = A_2 e^{ikx} + B_2 e^{-ikx} \quad \text{für } 0 < x < a \quad (4.44)$$

Da  $\psi$  stetig differenzierbar sein muss, können wir als Anschlussbedingung bei 0 und  $a$  hinschreiben:

$$\begin{aligned} \psi_I(0) &= \psi_{II}(0) & \psi'_I(0) &= \psi'_{II}(0) \\ \psi_I(a) &= \psi_{II}(a) & \psi'_I(a) &= \psi'_{II}(a) \end{aligned}$$

Die Lösungen der Gl. (4.43) und (4.44) eingesetzt, erhalten wir (Phasenfaktor  $\rho$  beachten!):

$$\begin{aligned} A_1 + B_1 &= A_2 + B_2 \\ \kappa(A_1 - B_1) &= i\kappa(A_2 - B_2) \\ e^{ik\ell}(A_1 e^{-\kappa b} + B_1 e^{+\kappa b}) &= A_2 e^{ika} + B_2 e^{-ika} \\ e^{ik\ell} \kappa(A_1 e^{-\kappa b} - B_1 e^{+\kappa b}) &= ik(A_2 e^{ika} - B_2 e^{-ika}) \end{aligned}$$

Diese vier Gleichungen stellen ein lineares Gleichungssystem für  $A_1, A_2, B_1, B_2$  dar. Damit dieses nicht eine triviale Lösung hat, muss die Determinante verschwinden.

$$\begin{vmatrix} 1 & 1 & -1 & -1 \\ \kappa & -\kappa & -ik & ik \\ -e^{ik\ell-\kappa b} & -e^{ik\ell+\kappa b} & e^{ika} & e^{-ika} \\ -\kappa e^{ik\ell-\kappa b} & \kappa e^{ik\ell+\kappa b} & ik e^{ika} & -ik e^{-ika} \end{vmatrix} \quad (4.45)$$

Das Ausrechnen dieser Determinante liefert folgende Gleichung:

$$\begin{aligned} \cos h(\kappa(E) \cdot b) \cdot \cos(k(E) \cdot a) + \frac{\kappa^2(E) - k^2(E)}{2\kappa k} \sin h(\kappa(E) \cdot b) \\ \cdot \sin(\kappa(E) \cdot a) = \cos k\ell \end{aligned}$$

Die linke Seite dieser Gleichung ist eine Funktion der Energie:  $F(E)$ . Von der rechten Seite wissen wir:  $|\cos k\ell| \leq 1$ . Sobald  $|F(E)|$  also größer als 1 wird, haben wir eine verbotene Energie für unser System. Die Funktion  $F(E)$  ist eine stetige Funktion, so dass die Bereiche mit  $|F(E)| < 1$  immer zusammenhängende Wertebereiche von  $E$  sind. Unser Energiespektrum erhält damit eine bandartige Struktur von erlaubten und verbotenen Energiebändern, wie schon in Abbildung 4.14 dargestellt.

Wir betrachten jetzt noch den Fall  $V_0 \rightarrow \infty$ . Das Elektron ist dann im Bereich von 0 bis  $a$  eingeschlossen, da es die unendlich hohen Potentialwände bei 0 und  $a$  nicht durchdringen kann.

$$\begin{aligned} \text{Bei } V_0 \rightarrow \infty \text{ gilt} \\ \kappa b \pm \infty \quad \kappa \gg k \end{aligned}$$

Aus diesen beiden Bedingungen folgt

$$\cos h(\kappa b) = \frac{e^{\kappa b} + e^{-\kappa b}}{2} \rightarrow \frac{e^{\kappa b}}{2}$$

und

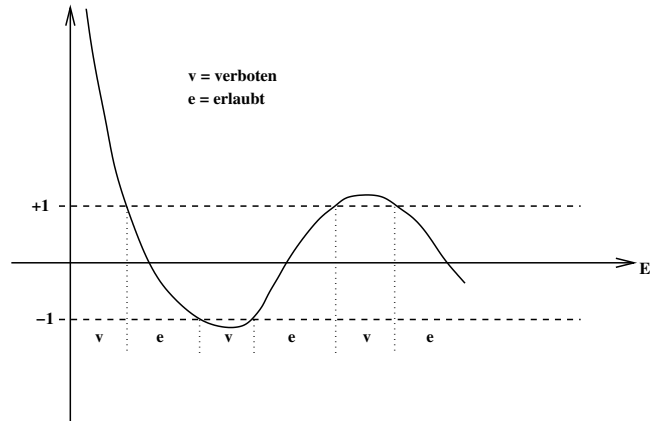


Abb. 4.14:

$$\sin h(\kappa b) = \frac{e^{\kappa b} - e^{-\kappa b}}{2} \rightarrow \frac{e^{\kappa b}}{2}$$

und

$$\frac{\kappa^2 - k^2}{2\kappa k} \rightarrow \frac{\kappa}{2k} \rightarrow \infty$$

Bei dem Grenzübergang wird damit aus der Determinanten-Gleichung (4.45):

$$|\cos(ka) + \frac{\kappa}{2k} \sin(ka)| < 2 \cdot e^{-\kappa b}$$

Da aber  $\frac{\kappa}{2k}$  gegen  $\infty$  läuft, muss  $\sin(ka)$  sicherlich 0 sein, damit die Gleichung überhaupt erst erfüllt werden kann. Mit  $\sin(ka) = 0$  haben wir wieder, wie zu erwarten war, die Bedingung für stehende Wellen im unendlichen Potentialtopf. Das bedeutet, dass für eine große Energie  $E$  die Bänder wieder zu scharfen Linien schrumpfen. Als anderer Grenzfall sei noch der Fall  $E \gg V_0$  betrachtet. Das Teilchen spürt aufgrund seiner hohen Energie nichts mehr von dem periodischen Potential und bewegt sich als praktisch freies Teilchen weit über den Potentialbergen  $V_0$ . Dann gilt  $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ , also  $\sqrt{E} \propto k$ .

Für große Werte von  $\sqrt{E}$  werden die verbotenen Zonen also immer schmaler und die Gerade  $\sqrt{E} = \sqrt{\frac{\hbar^2}{2m}} k$  wird durch die periodische Funktion immer besser approximiert:

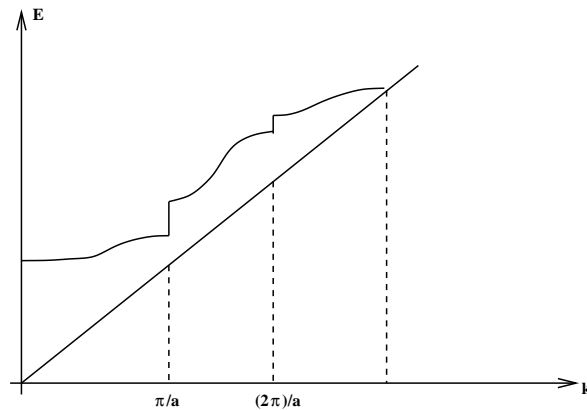


Abb. 4.15: