

KAPITEL VI

Quantenmechanische Probleme in drei Raumdimensionen

VI.1 Dreidimensionaler Kastenpotential

Der Vollständigkeit halber...

VI.2 Teilchen in einem Zentralpotential

In diesem Abschnitt werden die gebundenen Energie-Eigenzustände eines Teilchens mit Masse μ in einem dreidimensionalen Zentralpotential $V(|\vec{r}|)$ untersucht, entsprechend dem Hamilton-Operator

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + V(\hat{r}) \quad \text{mit} \quad V(\vec{r}) = V(|\vec{r}|). \quad (\text{VI.1})$$

In Abschn. VI.2.1...

In Abschn. VI.2.2...

VI.2.1 Allgemeine Ergebnisse

Dank der Kugelsymmetrie des Problems kommutieren der quadrierte Bahndrehimpulsoperator \hat{L}^2 und dessen z -Komponente \hat{L}_z mit dem Hamilton-Operator des Systems (§ VI.2.1 a). Demzufolge lassen sich die Bindungszustände als Produkt einer Kugelflächenfunktion mit einer Funktion der Radialkoordinate $r \equiv |\vec{r}|$ schreiben, wobei die letztere einer Differentialgleichung genügt, die die Eigenenergie des Systems bestimmt (§ VI.2.1 b, VI.2.1 c).

VI.2.1 a Kommutierende Observablen

Die Vertauschungsrelationen (V.40a) und (V.40b) führen jeweils zu den Kommutatoren

$$[\hat{L}_i, \hat{x}_j^2] = \hat{0} \quad \text{und} \quad [\hat{L}_i, \hat{p}_j^2] = \hat{0} \quad \forall i, j \in \{1, 2, 3\}. \quad (\text{VI.2})$$

Daraus folgert man zuerst

$$[\hat{L}_i, \hat{r}^2] = \hat{0} \quad \text{und} \quad [\hat{L}_i, \hat{p}^2] = \hat{0} \quad \forall i \in \{1, 2, 3\}, \quad (\text{VI.3a})$$

und in einem zweiten Schritt

$$[\hat{L}^2, \hat{r}^2] = \hat{0} \quad \text{und} \quad [\hat{L}^2, \hat{p}^2] = \hat{0}. \quad (\text{VI.3b})$$

Aus diesen Gleichungen folgt, dass die Observablen \hat{L}^2 und \hat{L}_z mit jeder Funktion der Operatoren \hat{r}^2 und \hat{p}^2 kommutieren, insbesondere mit dem Hamilton-Operator (VI.1). Dazu kommutieren diese Bahndrehimpulsoperatoren laut den Ergebnissen des Abschn. V.3.3 miteinander, so dass

$$\{\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{L}_z\} \quad (\text{VI.4})$$

ein Satz von kommutierenden Observablen ist, der für das System unter Betrachtung eigentlich vollständig ist. Deshalb werden hiernach Energie-Eigenzustände gesucht, die auch Eigenzustände der Operatoren \hat{L}^2 und \hat{L}_z sind.

Bemerkung: Da \hat{L}^2 und \hat{L}_z mit dem Hamilton-Operator kommutieren, sind ihre Erwartungswerte Konstanten der Bewegung.

VI.2.1 b Von der stationären Schrödinger-Gleichung zur Radialgleichung

Unter Nutzung des Ausdrucks (V.64) des Laplace-Operators in Kugelkoordinaten lässt sich die stationäre Schrödinger-Gleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta\psi_E(\vec{r}) + V(r)\psi_E(\vec{r}) = E\psi_E(\vec{r})$$

als

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}\right) - \frac{\hbar^2}{2\mu r^2}\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right] + V(r) \right\} \psi_E(r, \theta, \varphi) = E\psi_E(r, \theta, \varphi) \quad (\text{VI.5})$$

schreiben. Dabei können die partiellen Ableitungen nach der Radialkoordinate noch in der äquivalenten Form

$$\frac{\partial^2 f(r)}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial f(r)}{\partial r} = \frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}[rf(r)] \quad (\text{VI.6})$$

umgeschrieben werden.

Laut der Diskussion des § VI.2.1 a kann man Eigenfunktionen zu dieser Gleichung suchen, die gleichzeitig Eigenfunktionen der Ortsdarstellungen der Operatoren \hat{L}^2 und \hat{L}_z sind, s. § V.3.4 b. Daher wird für ψ_E der „Separationsansatz“

$$\psi_E(r, \theta, \varphi) = R(r)Y_{\ell,m}(\theta, \varphi) \quad (\text{VI.7})$$

mit $\ell \in \mathbb{N}$, $m \in \{-\ell, \ell+1, \dots, \ell\}$ und der zugehörigen Kugelflächenfunktion $Y_{\ell,m}$ gemacht. Dann gilt dank Gl. (V.65a)

$$\begin{aligned} \left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \right] \psi_E(r, \theta, \varphi) &= R(r) \left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \right] Y_{\ell,m}(\theta, \varphi) \\ &= -\ell(\ell+1)R(r)Y_{\ell,m}(\theta, \varphi). \end{aligned}$$

Das Einsetzen in die stationäre Schrödinger-Gleichung (VI.5) mit der Umschreibung (VI.6) ergibt

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r}Y_{\ell,m}(\theta, \varphi)\frac{d^2}{dr^2}[rR(r)] + \frac{\hbar^2\ell(\ell+1)}{2\mu r^2}R(r)Y_{\ell,m}(\theta, \varphi) + V(r)R(r)Y_{\ell,m}(\theta, \varphi) = ER(r)Y_{\ell,m}(\theta, \varphi).$$

Diese Gleichung muss für alle möglichen (r, θ, φ) gelten, insbesondere für Werte der Winkel, für die $Y_{\ell,m}(\theta, \varphi)$ ungleich Null ist. Nach Division durch $Y_{\ell,m}(\theta, \varphi)$ erhält man eine gewöhnliche Differentialgleichung zweiter Ordnung für $R(r)$:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r}\frac{d^2}{dr^2}[rR(r)] + \left[V(r) + \frac{\hbar^2\ell(\ell+1)}{2\mu r^2} \right] R(r) = ER(r), \quad (\text{VI.8})$$

die sog. *Radialgleichung*.

Von den vielen mathematisch gültigen Lösungen zu dieser Differentialgleichung werden im Fall $E < 0$ nur wenige „physikalisch akzeptabel“ sein. Insbesondere soll die Wellenfunktion ψ_E quadratintegrierbar (und deren Betragsquadrat auf 1 normiert) sein:

$$\int_{\mathbb{R}^3} |\psi_E(\vec{r})|^2 d^3\vec{r} = 1 = \int_0^\infty \left[\int_{\mathbb{S}^2} |R(r)Y_{\ell,m}(\theta, \varphi)|^2 d^2\Omega \right] r^2 dr,$$

wobei $d^2\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi$ das Raumwinkelelement auf der Einheitskugeloberfläche S^2 bezeichnet. Aus der Normierungseigenschaft (B.3) der Kugelflächenfunktion folgt dann für $R(r)$ die Bedingung

$$\int_0^\infty r^2 |R(r)|^2 dr = 1. \quad (\text{VI.9})$$

Demzufolge muss $R(r)$ zwei Randbedingungen erfüllen:

$$\left\{ \begin{array}{l} \lim_{r \rightarrow \infty} rR(r) = 0 \end{array} \right. \quad (\text{VI.10a})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \lim_{r \rightarrow 0} |rR(r)| < \infty \end{array} \right. \quad (\text{VI.10b})$$

In der Praxis wird die zweite Bedingung durch die stärkere Anforderung

$$\lim_{r \rightarrow 0} |R(r)| < \infty \quad (\text{VI.10c})$$

an die Radialfunktion $R(r)$ ersetzt.

Mit einer Funktion $R(r) \propto 1/r$ ist $r^2 |R(r)|^2$ zwar endlich und daher integrierbar in $r \rightarrow 0^+$. Wegen $\Delta(1/|\vec{r}|) \propto \delta^{(3)}(\vec{r})$ bedeutet $R(r) \propto 1/r$ aber, dass das Potential $V(\vec{r})$ eine Dirac-Distribution im Ursprungspunkt enthält, was einen sehr besonderen Fall darstellt, der mit der Randbedingung (VI.10c) ausgeschlossen wird.

Die „erlaubten“ Werte der Energie E werden durch die Radialgleichung (VI.8) bestimmt. Man sieht, dass die magnetische Quantenzahl m dabei keine Rolle spielt. Dementsprechend werden die Energie-Eigenwerte E unabhängig von m sein.

Dagegen dürfen die Werte von E von der Bahndrehimpulsquantenzahl ℓ abhängen: die zugehörigen Energieniveaus werden dann (mindestens⁽³⁵⁾) $(2\ell + 1)$ -mal entartet sein, d.h. es wird $2\ell + 1$ linear unabhängige Eigenzustände mit der gleichen Energie geben, die alle durch den gleichen Wert von ℓ und unterschiedliche Werte von m gekennzeichnet sind.

VI.2.1 c Vereinfachung der Radialgleichung

Die Radialgleichung (VI.8) kann unter Einführung einer neuen unbekanntenen Funktion

$$u(r) \equiv rR(r) \quad (\text{VI.11})$$

weiter vereinfacht werden: es gilt nämlich dann

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r} \frac{d^2 u(r)}{dr^2} + \left[V(r) + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2\mu r^2} \right] \frac{u(r)}{r} = E \frac{u(r)}{r},$$

d.h. nach Multiplikation mit r

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 u(r)}{dr^2} + \left[V(r) + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2\mu r^2} \right] u(r) = E u(r). \quad (\text{VI.12})$$

Für die Funktion $u(r)$ vereinfacht sich auch die Normierungsbedingung (VI.9) zu

$$\int_0^\infty |u(r)|^2 dr = 1, \quad (\text{VI.13})$$

während die Randbedingungen (VI.10) zu

$$\left\{ \begin{array}{l} \lim_{r \rightarrow \infty} u(r) = 0 \end{array} \right. \quad (\text{VI.14a})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \lim_{r \rightarrow 0} u(r) = 0 \end{array} \right. \quad (\text{VI.14b})$$

werden.

⁽³⁵⁾Das in Abschn. VI.2.2 dargelegte Coulomb-Potential stellt ein schlechtes Beispiel dar, da es eine zusätzliche Entartung gibt!

Bemerkung: Wie beim Zentralkraftproblem in der klassischen Mechanik kann man ein *effektives Potential* durch

$$V_{\text{eff}}(r) \equiv V(r) + \frac{\hbar^2 \ell(\ell + 1)}{2\mu r^2} \quad (\text{VI.15})$$

definieren, d.h. den Effekt des Bahndrehimpulses — klassisch: der Zentrifugalkraft — als Teil eines neuen Potentials betrachten, das die Radialbewegung bestimmt.

VI.2.2 Coulomb-Potential

In diesem Abschnitt werden die gebundenen Energie-Eigenzustände eines Teilchens im Coulomb-Potential

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + V(\hat{r}) \quad \text{mit} \quad V(\vec{r}) = -\frac{Ze^2}{|\vec{r}|} \quad (\text{VI.16})$$

untersucht.

VI.2.2a Physikalische Motivation

wasserstoffähnliches Ion: Z Protonen im Atomkern, ein Elektron.

μ : reduzierte Masse

Bemerkungen:

- * spinloses Elektron; spinloser Atomkern; magnetische Effekte werden vernachlässigt.
- * punktförmiger Atomkern

VI.2.2b Energiespektrum

Mit dem Coulomb-Potential $V(r) = -Ze^2/r$ lautet die Radialgleichung (VI.12)

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 u(r)}{dr^2} + \left[\frac{\hbar^2 \ell(\ell + 1)}{2\mu r^2} - \frac{Ze^2}{r} \right] u(r) = Eu(r). \quad (\text{VI.17})$$

Hiernach werden nur Bindungszustände mit $E < 0$ gesucht. Dementsprechend kann man E in der Form

$$E \equiv -\frac{\hbar^2 \kappa^2}{2\mu} \quad \text{mit} \quad \kappa > 0 \quad (\text{VI.18})$$

schreiben, wobei κ die Dimension eines Wellenvektors hat.

Um die Gleichung und deren Lösung zu vereinfachen, führt man dimensionslose Größen und Variablen ein:

$$\rho \equiv \kappa r \quad \text{und} \quad \varepsilon \equiv \frac{2\mu Ze^2}{\kappa \hbar^2} = -\frac{Ze^2 \kappa}{E}. \quad (\text{VI.19})$$

Mit deren Hilfe ist die Differentialgleichung (VI.17) äquivalent zu

$$\frac{d^2 u(\rho)}{d\rho^2} - \left[\frac{\ell(\ell + 1)}{\rho^2} - \frac{\varepsilon}{\rho} + 1 \right] u(\rho) = 0 \quad (\text{VI.20})$$

wobei die unbekannte Funktion wieder mit u bezeichnet wird.

Für jeden Wert von $\varepsilon \in \mathbb{R}_+$ hat diese Differentialgleichung zwei linear unabhängigen Lösungen. Damit eine davon normierbar ist, muss ε der Form

$$\varepsilon_n = 2n \quad \text{mit} \quad n \in \mathbb{N}^* \quad (\text{VI.21})$$

sein, wie hiernach in § VI.2.2c gezeigt wird. Die zugehörigen Lösungen der dimensionslosen Differentialgleichung (VI.20) lauten

$$u_{n,\ell}(\rho) = C_{n,\ell} \rho^{\ell+1} e^{-\rho} L_{n-\ell-1}^{2\ell+1}(2\rho) \quad \text{mit} \quad C_{n,\ell} \in \mathbb{C}, \quad (\text{VI.22})$$

wobei $\ell \in \{0, 1, \dots, n-1\}$. Dabei ist $L_{n-\ell-1}^{2\ell+1}$ ein *zugeordnetes Laguerre-Polynom*.⁽³⁶⁾ Beispielsweise lauten die zugeordneten Laguerre-Polynome vom Grad kleiner als 2

$$L_0^k(\rho) = 1 \quad , \quad L_1^k(\rho) = -\rho + k + 1 \quad , \quad L_2^k(\rho) = \frac{\rho^2}{2} - (k+2)\rho + \frac{(k+2)(k+1)}{2} \quad , \quad \forall k. \quad (\text{VI.23})$$

Kommt man nun zurück zu den dimensionsbehafteten Größen, so sind die Eigenenergien der gebundenen Zustände im Coulomb-Potential

$$E_n = -\frac{\mu Z^2 e^4}{2\hbar^2 n^2} = -\frac{Z e^2}{2a_z} \frac{1}{n^2} \quad \text{mit } n \in \mathbb{N}^*, \quad (\text{VI.24a})$$

wobei n *Hauptquantenzahl* heißt, während

$$a_z \equiv \frac{\hbar^2}{\mu Z e^2} \quad (\text{VI.24b})$$

der *Bohrsche Radius* ist. Die zugehörigen, auf 1 normierten Wellenfunktionen sind

$$\psi_{n,\ell,m}(\vec{r}) = R_{n,\ell}(r) Y_{\ell,m}(\theta, \varphi) = \left(\frac{2}{na_z}\right)^{3/2} \sqrt{\frac{(n-\ell-1)!}{2n(n+\ell)!}} \left(\frac{2r}{na_z}\right)^\ell e^{-r/na_z} L_{n-\ell-1}^{2\ell+1}\left(\frac{2r}{na_z}\right) Y_{\ell,m}(\theta, \varphi)$$

(VI.24c)

mit $\ell \in \{0, 1, \dots, n-1\}$ und $m \in \{-\ell, -\ell+1, \dots, \ell-1, \ell\}$. Somit werden diese Eigenzustände durch drei Quantenzahlen gekennzeichnet.

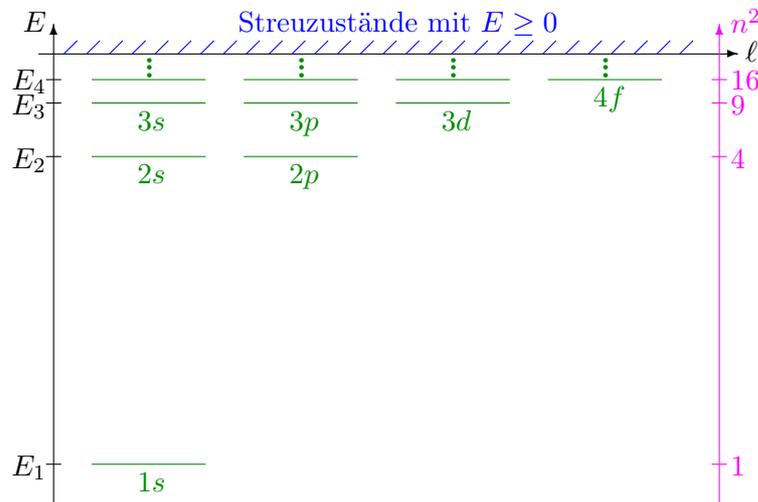


Abbildung VI.1 – Energieniveaus (VI.24a) im Coulomb-Potential. Rechts sind die Entartungsgrade der jeweiligen Niveaus aufgetragen.

Abbildung VI.1 zeigt die ersten Energieniveaus bis $n = 4$. Dabei wird die traditionelle Bezeichnung $n\ell$ benutzt, wobei anstatt der Werte von ℓ die Buchstaben s (für $\ell = 0$), p (für $\ell = 1$), d (für $\ell = 2$), f, g, h, \dots stehen.

⁽³⁶⁾ Einige Eigenschaften dieser Polynome werden im Anhang ?? dargelegt.

Entartung der Energieniveaus

Laut Gl. (VI.24a) hängen die Eigenenergien E_n nur von der Hauptquantenzahl n ab. Für jede n nimmt die Bahndrehimpulsquantenzahl ℓ die ganzzahligen Werte von 0 bis $n - 1$ an, und für jede ℓ gibt es $2\ell + 1$ Zustände mit unterschiedlichen magnetischen Quantenzahlen m . Somit ist das n -te Energieniveau durch

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

unterschiedliche (ℓ, m) -Zustände besetzt, d.h. das Niveau ist n^2 -mal entartet, wie in Abb. VI.1 gezeigt wird.

Wasserstoff-Atom

Für $Z = 1$ und $\mu = m_e$, d.h. für die Bewegung eines (spinlosen) Elektrons um ein unendlich massives Proton, entsprechend annähernd einem Wasserstoff-Atom, gelten

$$a \equiv \frac{\hbar^2}{m_e e^2} \simeq 0,53 \cdot 10^{-10} \text{ m} \equiv 0,53 \text{ \AA} \quad (\text{VI.25a})$$

und

$$E_n = -\frac{R_\infty}{n^2} \quad (\text{VI.25b})$$

mit der *Rydberg*^(af)-Konstante

$$R_\infty \equiv \frac{1}{2} \frac{e^2}{a} = \frac{m_e e^4}{2\hbar^2} \simeq 13,605 \text{ eV}. \quad (\text{VI.25c})$$

Unter Einführung der (dimensionslose) *Feinstrukturkonstante*

$$\alpha \equiv \frac{e^2}{\hbar c} \simeq \frac{1}{137,04} \quad (\text{VI.26})$$

lauten die Energie-Eigenwerte (VI.25b) noch

$$E_n = -\frac{\alpha^2}{2n^2} m_e c^2. \quad (\text{VI.27})$$

VI.2.2c Herleitung der normierbaren Lösungen

später! (Frobenius-Methode)

^(af) J. RYDBERG, 1854–1919