

## DAS WASSERSTOFFPROBLEM

Auszug aus der Vorlesung von Prof. K. Bleuler  
Quantenmechanik für Lehramtskandidaten  
gehalten im Wintersemester 1978/79 an der Universität Bonn

### Die Schrödingergleichung

Das Wasserstoffatom besteht aus einem Proton als Atomkern und einem Elektron, das die Atomhülle aufbaut und die Größe des Atoms bestimmt. Da das Elektron etwa 2000 mal leichter als das Proton ist, nehmen wir dieses als fest im Raum an, d.h. wir vernachlässigen die kleine Mitbewegung des Kerns, die dadurch entsteht, daß streng genommen nur der Schwerpunkt des Atoms als ruhend angenommen werden kann. Das Elektron bewegt sich daher in einem räumlich festen Coulombpotential, das zu dem mechanischen Potential

$$(1) \quad V(\vec{x}) = - \frac{e^2}{r}$$

führt. Die Grundlage für die quantenmechanische Behandlung dieses Problems der Elektronenbewegung ist die zeitunabhängige Schrödingergleichung

$$(2) \quad - \frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi - \frac{e^2}{r} \psi = E \psi$$

deren Lösungen  $\psi(\vec{x})$  die stationären Zustände des Elektrons beschreiben. Da wir uns hier nur für gebundene Zustände des Wasserstoffatoms, und nicht für das ionisierte Atom plus einem freien Elektron interessieren, muß die Energie  $E$  negativ sein. Vorweggreifend sei gesagt, daß dann Gleichung (2) nur für gewisse, diskrete Werte von  $E$  Lösungen besitzt. Es handelt sich damit um ein Eigenwertproblem. Mathematisch entsteht dieses dadurch, daß neben (2) die Wellenfunktion  $\psi(\vec{x})$  noch gewisse Randbedingungen erfüllen muß:  $\psi(\vec{x})$  muß normiert werden können,

$$(3) \quad \int |\psi(\vec{x})|^2 d^3\vec{x} = 1$$

und  $\psi(\vec{x})$  muß trotz der Singularität von  $V(\vec{x})$  im Nullpunkt stetig differenzierbar sein.

Der erste Schritt bei der Lösung von (2) besteht darin, zu dimensionslosen Größen überzugehen. Als dem Problem angepaßte natürliche Einheiten für Länge und Energie wählen wir

$$(4) \quad a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2}, \quad E_0 = \frac{me^4}{\hbar^2}$$

Diese beiden Größen treten schon in der alten Bohrschen Quantentheorie auf:  $a_0$  ist der sogenannte Bohrsche Radius und  $E_0$  ist die doppelte Rydbergkonstante (als Energie aufgefaßt). Wir gehen nun von  $\vec{x}$  und  $E$  zu den entsprechenden dimensionslosen Größen über, die wir hier der Einfachheit halber mit denselben Buchstaben bezeichnen. Man kann auch sagen, daß wir einfach  $a_0 = E_0 = 1$  setzen. Die Schrödingergleichung (2) lautet dann

$$(5) \quad \boxed{-\frac{1}{2} \Delta \psi - \frac{1}{r} \psi = E \psi}$$

### Die radiale Wellengleichung

Um die allgemeine Lösung von (5) zu ermitteln, suchen wir zuerst ganz spezielle Lösungen und gehen dann schrittweise zu erweiterten Funktionen über. Zunächst einmal sieht man, daß (5) ein zentralsymmetrisches Problem ist, d.h. ist  $\psi(\vec{x})$  eine Lösung, dann auch  $\psi(\vec{A}\vec{x})$ , wobei  $A$  eine räumliche Drehung beschreibt. Man kann daher im einfachsten Fall den Ansatz machen, daß  $\psi$  nur vom Abstand  $r$  und nicht von den Winkeln  $\theta$  und  $\varphi$  abhängt. Dies liefert eine Differentialgleichung zweiter Ordnung für  $\psi(r)$ , die sich auch lösen läßt, die wir aber jetzt nicht näher untersuchen. Vielmehr gehen wir sofort zu einem erweiterten Lösungsansatz

$$(6) \quad \boxed{\psi(\vec{x}) = f(r) P_\ell(\vec{x})}$$

über, der eine gewisse Winkelabhängigkeit beschreibt. Diese steckt in der Funktion  $P_\ell(\vec{x})$ , die an dieser Stelle aber noch nicht ganz festgelegt wird, sondern lediglich folgende Bedingungen erfüllen soll:

(7a)  $P_\ell(\vec{x})$  ist ein homogenes Polynom vom Grade  $\ell$

$$\text{d.h. } P_\ell(\vec{x}) = \sum_{\ell_1 + \ell_2 + \ell_3 = \ell} C_{\ell_1 \ell_2 \ell_3} x_1^{\ell_1} x_2^{\ell_2} x_3^{\ell_3} \quad (\ell_i \geq 0)$$

(7b)  $P_\ell(\vec{x})$  ist harmonisch, d.h.  $\Delta P_\ell = 0$ .

Wegen (7a) zerfällt  $P_\ell(\vec{x}) = r^\ell P_\ell(\theta, \varphi)$  in eine Potenz von  $r$  und eine Funktion  $P_\ell(\theta, \varphi)$ , die nur von den Winkeln abhängt. Indem wir dies in (6) einsetzen, und den Faktor  $r^\ell$  zu  $f(r)$  schlagen, sehen wir, daß wir im Grunde einen Separationsansatz in radialen Anteil und Winkelanteil gemacht haben. Die folgende Rechnung wird zeigen, daß aber gerade die Zerlegung (6) einfacher zu handhaben ist. Einsetzen von (6) in (5) liefert:

$$(8) \quad -\frac{1}{2} \Delta f \cdot P_\ell - \text{grad } f \cdot \text{grad } P_\ell - \frac{1}{2} f \Delta P_\ell - \frac{1}{r} f P_\ell = E f P_\ell$$

Der dritte Term verschwindet wegen Bedingung (7b). Der zweite Term ist das Skalarprodukt zweier Gradienten, von denen der erste in radialer Richtung liegt. Stellen wir uns  $P_\ell$  durch Polarkoordinaten ausgedrückt vor, dann gilt also:

$$\text{grad } f \cdot \text{grad } P_\ell = \frac{df}{dr} \frac{\partial P_\ell}{\partial r} = \frac{df}{dr} \ell r^{\ell-1} P_\ell(\theta, \varphi) = \frac{df}{dr} \frac{\ell}{r} P_\ell(\vec{x})$$

Schließlich benötigen wir noch die Formel  $\Delta f = f'' + (2/r)f'$ . Jetzt können wir (8) durch  $P_\ell$  dividieren:

$$(9) \quad \boxed{-\frac{1}{2} \frac{d^2 f}{dr^2} - \frac{1+\ell}{r} \frac{df}{dr} - \frac{1}{r} f = E f}$$

Dies ist eine Differentialgleichung zweiter Ordnung für  $f(r)$ , die man auch radiale Wellengleichung nennt. Sie stellt wegen des zusätzlichen Terms  $(\ell/r)f'$  offensichtlich eine Erweiterung der Differentialgleichung für einen rein kugelsymmetrischen Ansatz  $\psi(r)$  dar. Dieser ist als Spezialfall für  $\ell=0$  in (9) enthalten.

### Das Energiespektrum

Die Lösung der radialen Wellengleichung erfolgt nach einem bewährten Schema in zwei Schritten. Zuerst betrachten wir den Grenzfall großer  $r$ . Dort geht (9) näherungsweise in die Gleichung

$$(10) \quad -\frac{1}{2} \frac{d^2 f_\infty}{dr^2} = E f_\infty \quad (E < 0)$$

über. Diese besitzt die beiden Lösungen

$$f_\infty(r) = e^{\pm \sqrt{-2E} r}$$

Hiervon ist nur diejenige mit dem -Zeichen physikalisch sinnvoll, da die andere für große  $r$  gegen  $\infty$  geht und nicht normierbar ist. Im zweiten Schritt macht man für die strenge Lösung von (9) den Produktansatz

$$(11) \quad f(r) = Q(r) e^{-\sqrt{-2E} r}$$

und nimmt dabei lediglich an, daß  $Q(r)$  in eine Potenzreihe

$$(12) \quad Q(r) = \sum_{k=0}^{\infty} c_k r^k$$

entwickelt werden kann. Wir setzen (11) in (9) ein und dividieren gleichzeitig durch  $e^{-\sqrt{-2E} r}$ .

$$-\frac{1}{2} Q'' + Q' \sqrt{-2E} - \frac{1}{2} Q(-2E) - \frac{\ell+1}{r} Q' + \frac{\ell+1}{r} Q \sqrt{-2E} - \frac{1}{r} Q = EQ$$

Hier heben sich die Terme  $EQ$  weg und nach Einsetzen von (12) und Vergleich der Koeffizienten von  $r^{k-1}$  bleibt:

$$-\frac{1}{2}(k+1)kc_{k+1} + k\sqrt{-2E}c_k - (\ell+1)(k+1)c_{k+1} + (\ell+1)\sqrt{-2E}c_k - c_k = 0$$

$$(13) \quad \left(\frac{k}{2} + \ell + 1\right)(k+1)c_{k+1} = [(k+\ell+1)\sqrt{-2E} - 1]c_k$$

Es gibt nun die beiden Möglichkeiten, daß die Reihe (12) abbricht oder nicht. Im zweiten Fall untersuchen wir die Koeffizienten  $c_k$  näherungsweise für große  $k$ . Aus (13) folgt dann

$$c_{k+1} \approx \frac{2\sqrt{-2E}}{k+1} c_k$$

Dies ist die Rekursionsformel für die Koeffizienten der exp-Funktion  $e^{2\sqrt{-2E}r}$ . Eine solche Lösung für  $Q(r)$  würde zu einer nach außen ansteigenden Wellenfunktion führen, was der Normierbarkeit widerspricht. Wir kommen daher zu dem Schluß, daß die Potenzreihe (12) abbrechen muß, also ein Polynom ist. Bedeutet  $n$  den Grad dieses Polynoms, dann folgt aus der Rekursionsformel (13) für  $k=n$  zusammen mit der Bedingung  $c_{n+1}=0$  die Bedingung  $(n+\ell+1)\sqrt{-2E} - 1=0$ , oder

$$(14) \quad E_{n,\ell} = -\frac{1}{2} \frac{1}{(n+\ell+1)^2} \quad (n, \ell = 0, 1, 2, \dots)$$

Die zu diesem  $E$ -Wert gehörende Lösung, das Polynom  $Q(r)=Q_n(r)$  wird folgendermaßen konstruiert. Man definiert z.B.  $c_n=1$  und berechnet in absteigender Folge die  $c_{n-1}$ ,  $c_{n-2}$ , usw. nach der Rekursionsformel (13). Diese Berechnung führt wegen des Faktors  $k+1$  automatisch zu  $c_{-1}=0$ , wie dies dem Fehlen von negativen Potenzen in dem Reihenansatz (12) entspricht. Sowohl  $n$  als auch  $\ell$  treten als Grad von Polynomen in die Herleitung ein, weshalb sie die natürlichen Zahlen, einschließlich 0, durchlaufen.  $E_{n,\ell}$  hängt nur von  $N=n+\ell+1$  ab,

sodaß (14) auch als

$$(15a) \quad E_N = -\frac{1}{2} \frac{1}{N^2} \quad (N = 1, 2, \dots)$$

geschrieben werden kann. Dies ist das Energiespektrum des Wasserstoffatoms, gemessen in der angepaßten Energieeinheit  $E_0$ . Führt man diese wieder explizit ein, dann lauten die Energiewerte:

$$(15b) \quad E_N = -\frac{me^4}{2\hbar^2 N^2}$$

#### Definition von Drehimpulsoperatoren und Kugelfunktionen

Wir müssen nun wieder zu dem Produktansatz (6) für die Wellenfunktion zurückkehren. Dort hatten wir Funktionen  $P_\ell(\vec{x})$  eingeführt, welche die Bedingungen

(7a)  $P_\ell(\vec{x})$  ist ein homogenes Polynom vom Grad  $\ell$ ,

(7b)  $P_\ell(\vec{x})$  ist harmonisch, d.h.  $\Delta P_\ell = 0$ ,

erfüllen. Es muß aber noch gezeigt werden, daß solche Polynome überhaupt existieren, und man muß auch "alle" kennen. Zu dem letzteren Punkt beachten wir, daß die Funktionen  $P_\ell$ , die den Bedingungen (7a), (7b) genügen, einen linearen Raum bilden: Sowohl die Summe zweier  $P_\ell$  wie auch das skalare Vielfache sind wieder homogene Polynome vom Grad  $\ell$ . Außerdem sind sie wieder harmonisch, weil der Laplaceoperator ein linearer Operator ist. Aus diesem Grunde genügt es also, einen vollständigen Satz linear unabhängiger Polynome zu finden. Diese bilden dann eine Basis in dem spezifizierten linearen Funktionenraum.

Als ersten Versuch, Lösungen von (7a und b) zu finden, nehmen wir an, daß  $P_\ell$  nur von einer Koordinate, z.B.  $x_1$ , abhängt. Aus (7b) folgt sofort  $P_\ell = a + bx_1$ , was zusammen mit (7a) zu den Lösungen  $P_0 = \text{const.}$  und  $P_1 = x_1$  führt. Für die höheren Werte  $\ell=2, 3$  erhält man so keine Lösungen.

Als nächstes versuchen wir es mit Lösungen, die nur von  $x_1$  und  $x_2$  abhängen. Von nun an lassen wir auch komplexwertige Lösungen zu. Dies ist wie in der Elektrodynamik auch hier zunächst nur ein mathematischer Trick, um einfacher rechnen zu können. Denn da die Schrödingergleichung (2) eine lineare Differentialgleichung mit reellen Koeffizienten ist, gewinnt man aus einer komplexen Lösung sofort reelle Lösungen, wenn man zum Real- und Imaginärteil übergeht. Wenn also  $P_\ell$  nur von  $x_1$  und  $x_2$  abhängen soll, dann fassen wir  $x_1 + ix_2 = z$  als komplexe Variable und  $P_\ell$  als Funktion von  $z$  (und  $\bar{z}$ ) auf. Wie man aus der Funktionentheorie weiß, erfüllen die holomorphen oder komplex differenzierbaren Funktionen die Cauchy-Riemannschen Differentialgleichungen, und sind - als Folge hieraus - harmonische Funktionen. Sie genügen daher gerade der Bedingung (7b). Aufgrund von (7a) soll andererseits  $P_\ell$  auch ein homogenes Polynom in  $z$  und  $\bar{z}$  sein. Beide Eigenschaften lassen sich nur erfüllen, wenn  $P_\ell$  nicht von  $\bar{z}$  abhängt, also gleich der Potenz  $z^\ell$  ist. Somit haben wir eine spezielle Lösung der Bedingungen (7a und b) gewonnen, die wir mit  $P_{\ell,\ell}$  bezeichnen:

$$(16) \quad P_{\ell,\ell} = (x_1 + ix_2)^\ell$$

Als nächstes beachten wir, daß der Laplaceoperator ein skalarer Operator ist. Ist nämlich  $A$  eine Drehung im Ortsraum und  $f(\vec{x})$  eine Funktion, und bedeutet  $f_A(\vec{x}) = f(A^{-1}\vec{x})$  die gedrehte Funktion, dann gilt:

$$\Delta f_A = (\Delta f)_A.$$

Insbesondere geht eine harmonische Funktion durch Drehung in eine ebensolche über. Ferner bleibt ein homogenes Polynom nach einer Drehung homogen vom gleichen Grad. Aus diesen Gründen gewinnen wir aus der speziellen Lösung (16) weitere Lösungen durch Drehungen. Wir beschränken uns auf infinitesimale Drehungen um die drei Koordinatenachsen, die den partiellen

Ableitungen nach den Drehwinkeln entsprechen. Betrachten wir z.B. die  $x_3$ -Achse als Drehachse, dann führen wir Zylinderkoordinaten  $(\rho, \varphi, x_3)$  ein. Die Transformationsformeln sind

$$x_1 = \rho \cos \varphi, \quad x_2 = \rho \sin \varphi, \quad x_3 = x_3$$

Die partielle Ableitung nach  $\varphi$  ergibt nach der Kettenregel:

$$(17a) \quad \frac{\partial}{\partial \varphi} = \sum_{k=1}^3 \frac{\partial x_k}{\partial \varphi} \frac{\partial}{\partial x_k} = -x_2 \frac{\partial}{\partial x_1} + x_1 \frac{\partial}{\partial x_2} \equiv d_3^{\text{op}},$$

und liefert uns damit einen Operator  $d_3^{\text{op}}$ , den wir auf Funktionen von  $\vec{x}$  anwenden können. Entsprechend erhalten wir die zu der  $x_2$ - bzw.  $x_3$ -Achse gehörenden Operatoren

$$(17b) \quad d_1^{\text{op}} = x_2 \frac{\partial}{\partial x_3} - x_3 \frac{\partial}{\partial x_2}$$

$$(17c) \quad d_2^{\text{op}} = x_3 \frac{\partial}{\partial x_1} - x_1 \frac{\partial}{\partial x_3}.$$

(Die Operatoren  $-id_k^{\text{op}}$  heißen Drehimpulsoperatoren.  $d_1^{\text{op}}$ ,  $d_2^{\text{op}}$ ,  $d_3^{\text{op}}$ , bilden zusammen einen sogenannten Vektoroperator  $\vec{d}^{\text{op}}$ , der durch  $\vec{d}^{\text{op}} = \vec{x} \times \vec{\nabla}$  durch den Nablaoperator ausgedrückt werden kann). Ist also  $P_\ell$  ein harmonisches, homogenes Polynom von Grad  $\ell$ , dann ist auch  $d_k^{\text{op}} P_\ell$  ein solches. Dies kann man auch direkt verifizieren: Jeder Term in  $d_k^{\text{op}}$  besteht aus einer partiellen Differentiation, die den Grad um 1 erniedrigt (oder überhaupt 0 ergibt), und einer Multiplikation mit einer Koordinate, die den Grad wieder um 1 erhöht und damit zum ursprünglichen Grad zurückführt. Ferner kommutiert  $d_k^{\text{op}}$  mit  $\Delta$ :

$$\Delta d_1^{\text{op}} f = (\Delta x_2) \frac{\partial f}{\partial x_3} + 2 \frac{\partial x_2}{\partial x_2} \frac{\partial^2 f}{\partial x_2 \partial x_3} + x_2 \Delta \frac{\partial f}{\partial x_3} - \dots$$

(Die Pünktchen bedeuten dieselben Terme mit  $x_2$  und  $x_3$  vertauscht)



$$= 2 \frac{\partial^2 f}{\partial x_2 \partial x_3} + x_2 \frac{\partial}{\partial x_3} \Delta f - \dots = d_1^{\text{op}} \Delta f .$$

Wegen  $\Delta P_\ell = 0$  folgt also  $\Delta d_k^{\text{op}} P_\ell = d_k^{\text{op}} \Delta P_\ell = d_k^{\text{op}} (0) = 0$  .

Wir wenden nun die Operatoren  $d_k^{\text{op}}$  auf unsere spezielle Lösung  $P_{\ell, \ell}$  aus Gleichung (16) an und erhalten:

$$\begin{aligned} d_1^{\text{op}} P_{\ell, \ell} &= -x_3^\ell (x_1 + ix_2)^{\ell-1} i \\ d_2^{\text{op}} P_{\ell, \ell} &= x_3^\ell (x_1 + ix_2)^{\ell-1} \\ (18) \quad d_3^{\text{op}} P_{\ell, \ell} &= \frac{\partial}{\partial \varphi} (\rho e^{i\varphi})^\ell = \rho \frac{\partial}{\partial \varphi} e^{i\ell\varphi} = i\ell P_{\ell, \ell} \end{aligned}$$

Der Operator  $d_3^{\text{op}}$  bedeutet also nur eine Multiplikation mit der Konstanten  $i\ell$  und liefert daher keine neue, d.h. zu  $P_{\ell, \ell}$  linear unabhängige Lösung. Ferner gilt

$$(d_1^{\text{op}} + id_2^{\text{op}}) P_{\ell, \ell} = 0 ,$$

d.h. der kombinierte Operator

$$(19a) \quad d_+^{\text{op}} \equiv d_1^{\text{op}} + id_2^{\text{op}} ,$$

der ebenso wie die  $d_k^{\text{op}}$  zur Erzeugung neuer Lösungen zulässig ist, liefert bei Anwendung auf  $P_{\ell, \ell}$  ebenfalls keine neue Lösung. Als dritter linear unabhängiger Operator bleibt daher nur noch

$$(19b) \quad \boxed{d_-^{\text{op}} \equiv d_1^{\text{op}} - id_2^{\text{op}}}$$

zu betrachten. Dieser liefert in der Tat eine neue Lösung, nämlich

$$d_-^{\text{op}} P_{\ell, \ell} = -2i\ell (x_1 + ix_2)^{\ell-1} x_3 = -2i\ell \rho^{\ell-1} e^{i(\ell-1)\varphi} x_3$$

Vorausgesetzt,  $\ell$  ist ungleich 0, ist diese Funktion linear unabhängig zu  $P_{\ell,\ell}$ , wie das Auftreten von  $x_3$  unmittelbar zeigt. Wenden wir  $d_-^{\text{op}}$  noch einmal an, erhalten wir

$$\begin{aligned} (d_-^{\text{op}})^2 P_{\ell,\ell} &= (x_2 \frac{\partial}{\partial x_3} - x_3 \frac{\partial}{\partial x_2} - ix_3 \frac{\partial}{\partial x_1} + ix_1 \frac{\partial}{\partial x_3}) (-2i\ell(x_1+ix_2)^{\ell-1} x_3) \\ &= 2\ell(x_1+ix_2)^{\ell-2} \{x_1^2 + x_2^2 - 2(\ell-1)x_3^2\} \end{aligned}$$

In Zylinderkoordinaten lautet dies:

$$(d_-^{\text{op}})^2 P_{\ell,\ell} = 2\ell \rho^{\ell-2} e^{i(\ell-2)\varphi} \{\rho^2 - 2(\ell-1)x_3^2\}$$

Die wiederholte Anwendung von  $d_-^{\text{op}}$  können wir weiter fortsetzen. Allgemein erhalten wir auf diese Weise spezielle Polynome

$$(20) \quad \boxed{P_{\ell,m} = (d_-^{\text{op}})^{\ell-m} P_{\ell,\ell}} \quad (m = \ell, \ell-1, \ell-2, \dots)$$

Der zweite Index  $m$  wird also ausgehend von  $m=\ell$ , schrittweise um 1 erniedrigt. Beschränken wir  $\vec{x}$  auf  $|\vec{x}|=1$ , erhalten wir mit  $P_{\ell,m}(x) = P_{\ell,m}(\theta, \varphi)$ , bis auf einen Normierungsfaktor, die sogenannten Kugelfunktionen. Unsere "räumlichen Kugelfunktionen" erhalten wir, da es ja homogene Polynome vom Grad  $\ell$  sind, aus diesen durch Multiplikation mit  $|\vec{x}|^\ell = r^\ell$  zurück:  $P_{\ell,m}(\vec{x}) = r^\ell P_{\ell,m}(\theta, \varphi)$ . Es ist selbstverständlich möglich, die Kugelfunktionen explizit durch die räumlichen Winkel  $\theta$  und  $\varphi$  auszudrücken, jedoch ist die Definition (20) mit Hilfe der wiederholten Anwendung eines Operators,  $d_-^{\text{op}}$ , auf eine spezielle Ausgangsfunktion bei weitem einfacher zu handhaben. Darüberhinaus wird diese Methode der Erzeugung von speziellen Funktionen auch bei der quantenmechanischen Behandlung des harmonischen-Oszillators erfolgreich angewendet. Überhaupt spielen Operatoren in der Quantenmechanik eine wichtige, prinzipielle Rolle, die weit über ihre Verwendung als Rechenhilfsmittel, wie in diesem Falle, hinausgeht. Das

konkrete Aussehen der Operatoren in Form von Differentiationen und Multiplikationen mit Koordinaten wird allmählich in den Hintergrund treten, während die Relationen zwischen den Operatoren selbst besondere Bedeutung erlangen.

### Die Algebra der Drehimpulsoperatoren

Derartige Operatorrelationen sind auch schon in unserem Beispiel von praktischem Nutzen, wie sich gleich zeigen wird. Definiert man für zwei Operatoren A und B den sogenannten "Kommutator"  $[A,B] \equiv AB-BA$  (wobei das Produkt AB die Hintereinanderausführung der Operatoren A nach B bedeutet), dann verifiziert man durch explizite Rechnung leicht die folgenden "Vertauschungsrelationen"

$$(21) \quad [d_k^{\text{op}}, d_l^{\text{op}}] = - d_m^{\text{op}} \quad (k, l, m = 1, 2, 3 \text{ zyklisch})$$

Zum Beweis berechnen wir (mit  $\partial_k \equiv \partial/\partial x_k$ )

$$\begin{aligned} d_1^{\text{op}} d_2^{\text{op}} f &= (x_2 \partial_3 - x_3 \partial_2)(x_3 \partial_1 - x_1 \partial_3) f \\ &= x_2 \partial_3 (x_3 \partial_1 f) + \dots = x_2 \partial_1 f + \dots \end{aligned}$$

Die Punkte bedeuten Terme, die insgesamt symmetrisch in den Indices 1 und 2 sind. Das gleich gilt für

$$d_2^{\text{op}} d_1^{\text{op}} f = x_1 \partial_2 f + \dots$$

Also ist

$$\begin{aligned} [d_1^{\text{op}}, d_2^{\text{op}}] f &= d_1^{\text{op}} d_2^{\text{op}} f - d_2^{\text{op}} d_1^{\text{op}} f = x_2 \partial_1 f - x_1 \partial_2 f + \dots \\ &= x_2 \partial_1 f - x_1 \partial_2 f = - d_3^{\text{op}} f. \end{aligned}$$

Da die Definition der  $d_k^{\text{op}} = x_l \partial_m - x_m \partial_l$  ebenfalls mit zyklischen Indices formuliert werden kann, ergibt sich der Beweis für alle drei Fälle von (21) sofort. Durch Einsetzen von (19)

und Verwendung von (21) erhält man die Vertauschungsrelationen des Operatortripels  $\{d_+^{\text{op}}, d_-^{\text{op}}, d_3^{\text{op}}\}$  :

$$(22a) \quad [d_3^{\text{op}}, d_{\pm}^{\text{op}}] = \pm id_{\pm}^{\text{op}}$$

$$(22b) \quad [d_+^{\text{op}}, d_-^{\text{op}}] = 2id_3^{\text{op}}$$

Die beiden Sätze von Relationen (21) bzw. (22) sind völlig äquivalent. Man erhält nämlich (21) aus (22) wieder zurück.

### Kugelfunktionen als Eigenfunktionen von $d_3^{\text{op}}$

Lemma: Die  $P_{\ell,m}$  sind Eigenfunktionen des Operators  $d_3^{\text{op}}$  zum Eigenwert  $m$ . In Formeln bedeutet dies:

$$(23) \quad d_3^{\text{op}} P_{\ell,m} = m P_{\ell,m}$$

Beweis. Der Beweis wird durch vollständige Induktion über  $m$  geführt, wobei man mit  $m=\ell$  beginnt. Für diesen Fall ist (23) erfüllt, wie aus (18) sofort hervorgeht. Angenommen (23) gelte für ein bestimmtes  $m$ . Dann berechnen wir  $d_3^{\text{op}} P_{\ell,m-1}$ . Aus der Definition (20) folgt unmittelbar die Beziehung  $P_{\ell,m-1} = d_-^{\text{op}} P_{\ell,m}$ . Also gilt:

$$d_3^{\text{op}} P_{\ell,m-1} = d_3^{\text{op}} d_-^{\text{op}} P_{\ell,m} = d_-^{\text{op}} d_3^{\text{op}} P_{\ell,m} + [d_3^{\text{op}}, d_-^{\text{op}}] P_{\ell,m}$$

Nun verwenden wir im ersten Term die Induktionsvoraussetzung und im zweiten Term die Vertauschungsrelation:

$$\begin{aligned} &= d_-^{\text{op}} (m P_{\ell,m}) - id_-^{\text{op}} P_{\ell,m} = i(m-1) d_-^{\text{op}} P_{\ell,m} \\ &= i(m-1) P_{\ell,m-1} . \end{aligned}$$

Damit ist der Induktionsbeweis abgeschlossen.

Wir können jetzt auch leicht zeigen, daß die Folge der  $P_{\ell,m}$  bei  $m=-\ell$  abbricht. Wegen (23) gilt zunächst  $d_3^{\text{op}} P_{\ell,-\ell} = -i\ell P_{\ell,-\ell}$ . Gehen wir zu Zylinderkoordinaten um die  $x_3$ -Achse,  $(\rho, \varphi, x_3)$ , über, dann gilt also wegen (17a):

$$\frac{\partial}{\partial \varphi} P_{\ell,-\ell} = -i\ell P_{\ell,-\ell}$$

Die Lösung ist  $P_{\ell,-\ell} = e^{-i\ell\varphi} F(\rho, x_3)$ , die wegen  $x_1 - ix_2 = \rho e^{-i\varphi}$  auch als

$$P_{\ell,-\ell} = (x_1 - ix_2)^\ell \rho^{-\ell} F(\rho, x_3)$$

geschrieben werden kann. Da aber  $P_{\ell,-\ell}$  wie jedes  $P_{\ell,m}$  ein Polynom vom Grad  $\ell$  ist, kann  $\rho^{-\ell} F$  nur eine Konstante sein. Also ist

$$(24) \quad P_{\ell,-\ell} = \text{const.} (x_1 - ix_2)^\ell$$

Eine explizite Rechnung liefert:

$$d_-^{\text{op}} (x_1 - ix_2)^\ell = (-x_3 \partial_2 - ix_3 \partial_1) (x_1 - ix_2)^\ell = -ix_3 (\partial_1 - i\partial_2) (x_1 - ix_2)^\ell = 0$$

Der Index  $m$  kann somit auf die Werte

$$(25) \quad m = -\ell, -\ell+1, \dots, 0, 1, \dots, \ell-1, \ell$$

beschränkt werden.

Der Operator  $\vec{d}^2$

Weitere wichtige Resultate erhalten wir durch Verwendung des Operators

$$(26) \quad \vec{d}^2 \equiv \sum_{k=1}^3 (d_k)^2.$$

Aufgrund von (21) zeigt man leicht, daß  $\vec{d}^2$  mit allen  $d_k$ , und damit auch mit  $d_+$  und  $d_-$  kommutiert:

$$(27a) \quad [\vec{d}^2, d_k] = 0 \quad (k=1,2,3)$$

$$[\vec{d}^2, d_{\pm}] = 0$$

Indem wir in (26)  $d_{\pm}$  einführen und die Vertauschungsrelationen (22b) verwenden, erhalten wir

$$(28a) \quad \vec{d}^2 = d_- d_+ + d_3(d_3+i)$$

$$(28b) \quad \vec{d}^2 = d_+ d_- + d_3(d_3-i)$$

Wir wenden die Operatorgleichung (28a) auf  $P_{\ell,\ell}$  an und verwenden die Beziehung  $d_+ P_{\ell,\ell} = 0$  und (18):

$$\vec{d}^2 P_{\ell,\ell} = d_- \overbrace{d_+ P_{\ell,\ell}}^0 + d_3(d_3+i) P_{\ell,\ell} = -\ell(\ell+1) P_{\ell,\ell}$$

Wegen (27b) kommutiert  $\vec{d}^2$  auch mit jeder Potenz von  $d_-$ , woraus folgt:

$$\vec{d}^2 P_{\ell,m} = \vec{d}^2 d_-^{\ell-m} P_{\ell,\ell} = d_-^{\ell-m} \vec{d}^2 P_{\ell,\ell} = -\ell(\ell+1) d_-^{\ell-m} P_{\ell,\ell}$$

$$(29) \quad \boxed{\vec{d}^2 P_{\ell,m} = -\ell(\ell+1) P_{\ell,m}}$$

Auch diese Gleichung ist ebenso wie (23) vom Typ einer Eigenwertgleichung. Die  $P_{\ell,m}$  sind Eigenfunktionen des Operators  $\vec{d}^2$  zu den Eigenwerten  $-\ell(\ell+1)$ . Wir haben die Operatoren  $d_k$  als infinitesimale Erzeugende für Drehungen um die drei Koordinatenachsen eingeführt. Sie wirken daher nur auf die Winkel  $\theta$  und  $\varphi$  und nicht auf den Radius  $r$ , sodaß in der Zerlegung  $P_{\ell,m}(\vec{x}) = r^{\ell} P_{\ell,m}(\theta, \varphi)$  der Faktor  $r^{\ell}$  unverändert bleibt. Daher gelten die beiden Eigenwertgleichungen (23) und (29) ebensogut für die Kugelfunktionen  $P_{\ell,m}(\theta, \varphi)$ . Man kann beweisen, daß sie umgekehrt durch diese Gleichungen bis auf einen Faktor eindeutig festgelegt sind.

Die Beziehung (29) lässt sich auch auf eine andere Art beweisen, wenn wir eine Formel zugrundelegen, die ohnehin sehr wichtig ist, nämlich die Zerlegung des Laplaceoperators in radialen Anteil und Winkelanteil:

$$(30) \quad \boxed{r^2 \Delta = \left( r \frac{\partial}{\partial r} \right)^2 + r \frac{\partial}{\partial r} + \hat{d}^2}$$

Hier bedeutet  $\partial/\partial r$  die partielle Ableitung nach dem Radiusbetrag in Polarkoordinaten.

#### Beweis

Wir gehen von der rechten Seite von (30) aus und drücken sie durch kartesische Koordinaten, nicht durch Polarkoordinaten, aus. Dabei benutzen wir die Relation,

$$r \frac{\partial}{\partial r} = \sum_k x_k \partial_k$$

die sich z.B. leicht aus einer geometrischen Betrachtung ergibt. Außerdem formen wir die einfache Summe in  $\hat{d}^2 = \sum_k d_k^2$  in eine Doppelsumme um.

$$\begin{aligned} & \left( r \frac{\partial}{\partial r} \right)^2 + r \frac{\partial}{\partial r} + \hat{d}^2 = \\ &= \sum \sum x_k \partial_k x_\ell \partial_\ell + \sum x_k \partial_k + \frac{1}{2} \sum \sum (x_k \partial_\ell - x_\ell \partial_k)^2 \\ &= \sum \sum x_k \partial_k x_\ell \partial_\ell + \sum x_k \partial_k + \sum \sum x_k \partial_\ell x_k \partial_\ell - \sum \sum x_k \partial_\ell x_\ell \partial_k \\ &= \sum \sum x_k x_\ell \partial_k \partial_\ell + \sum x_k \partial_k + \sum x_k \partial_k + \sum \sum x_k^2 \partial_\ell^2 + \sum x_k \partial_k - \sum \sum x_k x_\ell \partial_\ell \partial_k \\ &\quad - 3 \sum x_k \partial_k \\ &= \sum \sum x_k^2 \partial_\ell^2 = r^2 \Delta \end{aligned}$$

Wenden wir nun (30) auf  $P_{\ell,m}$  an und beachten, daß  $P_{\ell,m}(\vec{x}) = r^\ell P_{\ell,m}(\theta, \varphi)$  gilt, so ist

$$r \frac{\partial}{\partial r} P_{\ell,m} = \ell P_{\ell,m}$$

Da außerdem  $P_{\ell,m}$  harmonisch ist, erhalten wir

$$0 = \ell^2 P_{\ell,m} + \ell P_{\ell,m} + \vec{d}^2 P_{\ell,m}$$

woraus sofort (29) folgt.

### Die lineare Unabhängigkeit der Kugelfunktionen

Der Operator  $d_-$  diente uns dazu, die Kugelfunktionen  $P_{\ell,m}$  sukzessive aus  $P_{\ell,\ell}$  aufzubauen. Hat der ähnlich gebaute Operator  $d_+$  eine entsprechende Bedeutung? Um dies zu ermitteln, wenden wir die Operatorgleichung (28b) auf  $P_{\ell,m+1}$  an

$$\vec{d}^2 P_{\ell,m+1} = d_+ d_- P_{\ell,m+1} + d_3 (d_3 - i) P_{\ell,m+1} ,$$

und verwenden (23) und (29):

$$- \ell(\ell+1) P_{\ell,m+1} = d_+ P_{\ell,m} - (m+1)m P_{\ell,m+1} .$$

$$(31) \quad P_{\ell,m+1} = \frac{1}{m(m+1) - \ell(\ell+1)} d_+ P_{\ell,m}$$

Diese Formel gilt aufgrund der Herleitung für  $m = -\ell \dots \ell-1$ . Der Operator  $d_+$  führt in der "Leiter" der Funktionen  $P_{\ell,m}$  ( $\ell$  fest) in der Tat von unten nach oben, jedoch tritt, im Gegensatz zu  $d_-$ , hier jedesmal ein Faktor hinzu, der noch von  $m$  abhängt. Aus (31) folgt übrigens auch, daß keine der Funktionen  $P_{\ell,m}(\vec{x})$  die 0-Funktion ist, denn anderenfalls wären alle höheren Stufen  $P_{\ell,m+1}, \dots$  bis hin zu  $P_{\ell,\ell}$  gleich 0. Dies steht aber im Widerspruch zu der expliziten Angabe von  $P_{\ell,\ell} = (x_1 + ix_2)^\ell \neq 0$ . Jetzt können wir auch beweisen, daß die  $P_{\ell,m}$  ( $m$  variabel) linear unabhängig sind. Angenommen, ein  $P_{\ell,m}$  sei eine Linearkombination von anderen  $P_{\ell,m}$  ( $m \in M$ ), die unter sich linear unabhängig sind:

$$(32) \quad P_{\ell,m_0} = \sum_{m \in M} c_m P_{\ell,m} , \quad m_0 \notin M$$



Wir wenden hierauf einerseits den Operator  $d_3$ , andererseits die Multiplikation mit  $im_0$  an und subtrahieren beide Gleichungen:

$$0 = \sum_{m \in M} c_m i(m-m_0) P_{\ell, m}$$

Da die hier auftretenden  $P_{\ell, m}$  als linear unabhängig vorausgesetzt worden waren, müssen die Koeffizienten verschwinden. Dies ist nur möglich, wenn die Indexmenge  $M$  aus dem einzigen Element  $m_0$  besteht, was im Widerspruch zu (32) steht. Damit ist die Unabhängigkeit aller  $P_{\ell, m}$  ( $\ell$  fest) bewiesen. Auch die  $P_{\ell, m}$  mit verschiedenem  $\ell$  sind linear unabhängig, weil es sich um Polynome von verschiedenem Grad handelt.

#### Das Wasserstoffatom

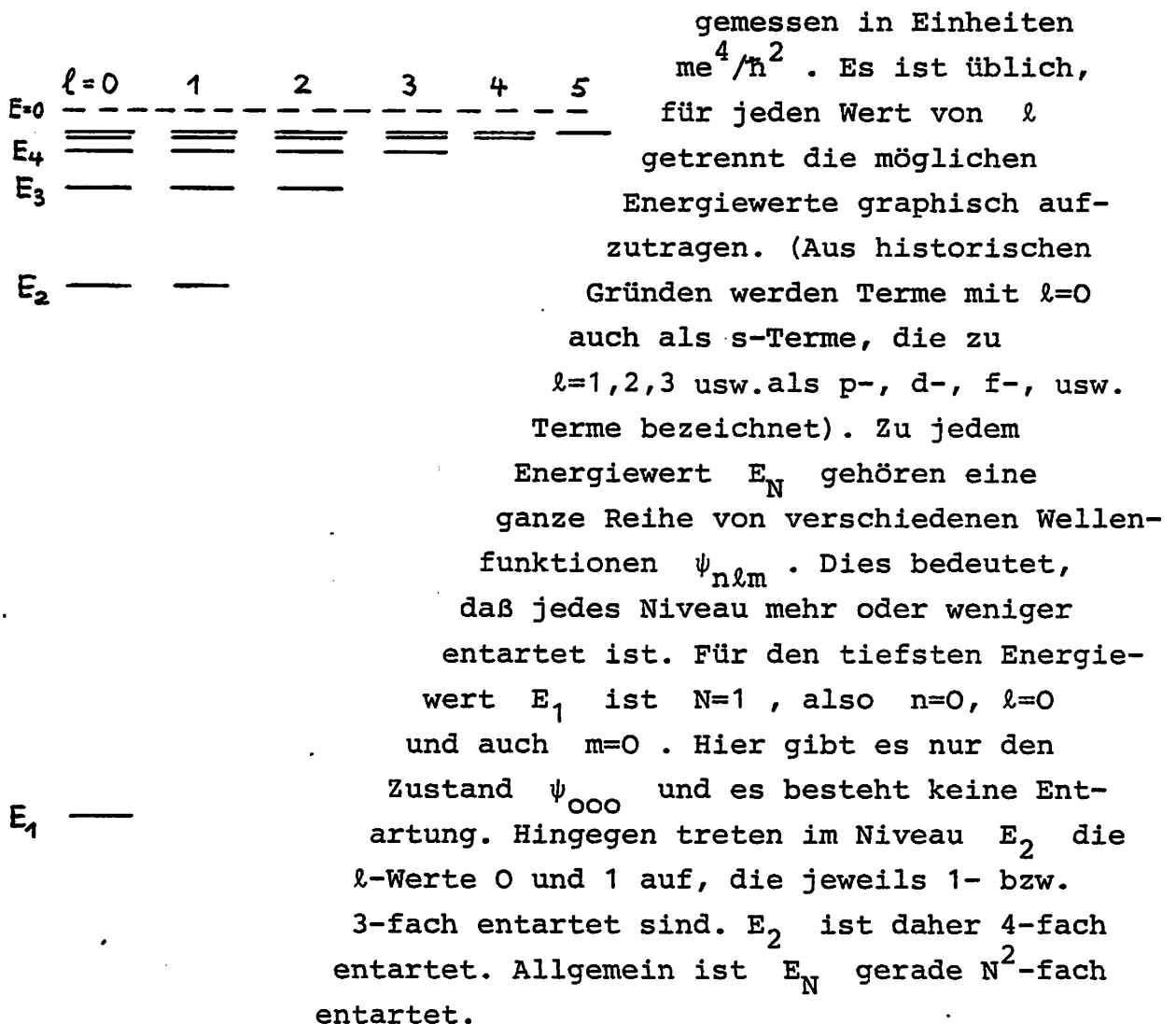
Wir kehren nun zum Problem des Wasserstoffatoms zurück und stellen noch einmal die Lösung der Schrödingergleichung (2) zusammenhängend dar. Zunächst führt der Ansatz (6), der in etwa als eine Separation in radiale und Winkelkoordinaten angesehen werden kann, zu getrennten Differentialgleichungen für  $f(r)$  und  $P_{\ell}(\vec{x})$ . Für jeden vorgegebenen Wert von  $\ell=0,1,2,\dots$  gibt es  $2\ell+1$  linear unabhängige (räumliche) Kugelfunktionen  $P_{\ell, m}(\vec{x})$ . Auf der anderen Seite spalten wir von der radialen Funktion  $f(r)$  in (11) einen exp-Faktor ab, der das Verhalten für  $r \rightarrow \infty$  beschreibt, und erhalten für die verbleibende Funktion  $Q(r)$  für jedes  $n=0,1,2,\dots$  ein Polynom vom Grade  $n$  als Lösung. Dieses Polynom  $Q_{\ell n}(r)$  hängt auch noch von  $\ell$  ab, wie man an der Rekursionsformel (13) explizit sieht. Die Bedingung, daß solche Polynomlösungen existieren, führt zu der Einschränkung des Energieeigenwertes  $E$  auf die diskreten Werte (15a). Zusammenfassend ist die Wellenfunktion also durch die drei Indices  $n, \ell$  und  $m$  charakterisiert und lautet

$$\psi_{n\ell m}(\vec{x}) = Q_{\ell n}(r) e^{-r/N} P_{\ell m}(\vec{x})$$

$$(N = n+\ell+1, n = 0,1,2,\dots, \ell = 0,1,2,\dots, m = -\ell \dots \ell)$$

Hier sind  $r$  und  $\vec{x}$  in Einheiten  $a_0$  (= Bohrscher Radius) gemessen. Will man zu den dimensionsbehafteten Variablen zurückkehren, muß man in obiger Gleichung  $r$  durch  $a_0 r$  und  $\vec{x}$  durch  $a_0 \vec{x}$  ersetzen. Das Energiespektrum ist nach (15a)

$$E_N = -\frac{1}{2N^2}, \quad (N = n+l+1)$$



Die Entartung bezüglich  $m$ , also  $2l+1$ -fach zu jedem  $l$ , entsteht durch die Kugelfunktionen  $P_{l,m}$  und ist bei jedem kugelsymmetrischen Potential stets vorhanden. Hingegen ist die Entartung bezüglich verschiedener  $l$ -Werte charakteristisch für

das Wasserstoff-Atom, d.h. das Coulomb-Potential. Atome, die ein einzelnes Valenzelektron außerhalb geschlossener Elektronenschalen besitzen, können in guter Näherung ebenfalls mit der hier verwendeten Einteilchen-Schrödingergleichung behandelt werden. Das Potential ist dann allerdings wegen der inneren Elektronen kein reines  $1/r$ -Gesetz mehr. Dies hat zur Folge, daß sich die Energiewerte für verschiedene  $l$ -Werte verschieben. Dieser Typ der Wasserstoff-Entartung (auch zufällige Entartung genannt) wird dann also aufgehoben.