DER HARMONISCHE OSZILLATOR

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

Klassische Theorie und Bohrsche Quantentheorie

Immer wenn in der Physik Schwingungsphänomene auftreten, spielt bei der mathematischen Beschreibung der harmonische Oszillator eine wichtige Rolle. Dies reicht von einem einfachen Pendel in der klassischen Mechanik bis zur Theorie des Lichtes in der Quantenelektrodynamik. Meistens muß man sich freilich auf kleine Amplituden beschränken (sonst hat man es mit dem anharmonischen Oszillator zu tun). Andererseits ist es dann oft möglich, die Schwingungen formal zu entkoppeln und damit das Problem auf eine Dimension zu reduzieren (Normalschwingungen eines Festkörpers). Aus all diesen Gründen kommt gerade der quantenmechanischen Beschreibung des linearen harmonischen Oszillators eine besondere Bedeutung zu.

Standardbeispiel für einen harmonischen Oszillator ist ein Massenpunkt der Masse m, der unter dem Einfluß einer rücktreibenden Kraft (gemäß dem Hookeschen Gesetz) um eine Ruhelage $(x=0)$ schwingt. Es handelt sich um ein konservatives Kraftfeld mit dem Potential

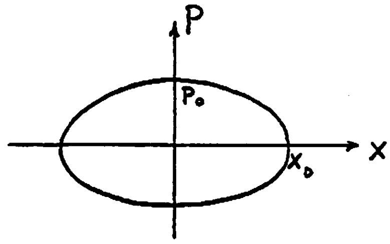
$$V(x) = \frac{1}{2} m\omega^2 x^2 .$$

Der hier eingeführte Parameter ω erweist sich dabei genau als die Frequenz der Schwingung, wenn man das Problem nach der klassischen Mechanik löst. Die Hamiltonfunktion lautet

$$H(p,x) = \frac{1}{2m} p^2 + \frac{1}{2} m\omega^2 x^2 . \tag{1}$$

Für jede Lösungskurve ist $H(p(t), x(t))=E$ zeitlich konstant. Stellt man die Bahnen im Phasenraum graphisch dar, erhält man also konzentrische Ellipsen mit den Halbachsen

$$p_o = \sqrt{2mE} \quad ; \quad x_o = \sqrt{\frac{2E}{m\omega^2}}$$



Wir können die verschiedenen Bahnen (Ellipsen) anstatt durch E auch durch das Wirkungsintegral

$$I = \oint p dx$$

indizieren. (Es ist zu bemerken, daß I ein koordinatenunabhängiger Ausdruck ist).
Die Integration ist im Sinne eines Wegintegrals im $\mathbb{R}^2$ über die gesamte geschlossene Bahn auszuführen. Gleichzeitig ist aber I genau die Fläche der Ellipse. Nach der Formel für den Flächeninhalt folgt daher:

$$(2) \qquad I = \pi p_o x_o = \frac{2\pi E}{\omega}$$

Der Übergang von der klassischen Mechanik zur alten Bohrschen Quantenmechanik besteht nun lediglich darin, daß das Wirkungsintegral nur diskrete Werte annehmen darf, die ganzzahlige Vielfache des Planckschen Wirkungsquantums h sind:

$$(3) \qquad \oint p dx = nh \qquad (n = 0,1,2...)$$

Aus (2) und (3) folgt somit, daß auch die Energie gequantelt ist:

$$E_n = \frac{1}{2\pi} I\omega = n\hbar\omega$$

Dieses Energiespektrum stimmt aber nicht mit dem Experiment überein, da alle Terme um $\hbar\omega/2$ zu niedrig liegen. Wir wenden uns daher jetzt der richtigen quantenmechanischen Behandlung des harmonischen Oszillators zu.

Die Schrödingergleichung

Die optisch mechanische Analogie liefert uns für das räumliche Verhalten eines Massenpunktes im Potential $V(\vec{x})$ ohne Berücksichtigung des zeitlichen Ablaufs die Schrödingergleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi + V\psi = E\psi$$

für das Materiewellenfeld $\psi(\vec{x})$. In unserem Fall der eindimensionalen Bewegung reduziert sich der Laplaceoperator auf die zweite Ableitung, und wir erhalten, indem wir V einsetzen:

$$(4) \qquad -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2}(x) + \frac{1}{2}m\omega^2x^2\psi(x) = E\psi(x)$$

Es ist zweckmäßig, auf dimensionslose Größen umzurechnen. Die Einheiten für Länge und Energie, a_o bzw. $\bar{E}$, legen wir durch die Forderung fest, daß die Koeffizienten aller drei Terme in (4) gleich sind (ohne Faktor 1/2):

$$\frac{\hbar^2}{m}\frac{1}{a_o^2} = m\omega^2a_o^2 = \bar{E}$$

Hieraus ergeben sich:

$$(5) \qquad a_o = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \quad ; \quad \bar{E} = \hbar\omega$$

Ersetzen wir nun x und E durch ihre Maßzahlen in den Einheiten a_o bzw. $\bar{E}$ oder setzen wir einfach $a_o=\bar{E}=1$, dann geht (4) über in:

$$(6) \qquad -\frac{1}{2}\frac{d^2}{dx^2}\psi(x) + \frac{1}{2}x^2\psi(x) = E\psi(x)$$

Diese Gleichung schreibt man auch in der Form

$$(7) \qquad H_{op}\psi = E\psi$$

wobei der Hamiltonoperator (ausgedrückt in natürlichen Einheiten) durch

$$H_{op} = -\frac{1}{2}\frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}x_{op}^2 \tag{8}$$

definiert ist. Der Operator x_{op} bedeutet die Multiplikation mit der Koordinate x. Die Differentiation d/dx und der Operator x_{op} wirken also auf Funktionen von x. Es handelt sich um lineare Operatoren,

$$A(\psi+\varphi) = A\psi + A\varphi \quad \text{und} \quad A(c\psi) = cA(\psi) \ .$$

Operatoren dieser Art kann man addieren, mit einer Zahl multiplizieren und untereinander multiplizieren (= hintereinander ausführen):

$$(A+B)(\psi) = A\psi + B\psi \ ; \ (cA)(\psi) = cA(\psi) \ ; \ (AB)\psi = A(B\psi)$$

Zunächst versuchen wir, eine partikuläre Lösung der Differentialgleichung (6) zu finden. Durch Erraten (Näherungslösung für $|x|\to\infty$) kommen wir zu dem Ansatz

$$\psi_o = e^{-x^2/2} \ ,$$

für den die linke Seite von (6) liefert:

$$\left(-\frac{1}{2}(-1+x^2) + \frac{1}{2}x^2\right)e^{-x^2/2} = \frac{1}{2}e^{-x^2/2}$$

Also ist ψ_o in der Tat eine Lösung, wenn $E=1/2$ ist.

<u>Die Leiteroperatoren</u>

Als nächstes wollen wir weitere Lösungen ermitteln, indem wir auf ψ_o wiederholt einen bestimmten Differentialoperator anwenden. Ein solcher Operator, der auf Funktionen von x wirkt, ist ganz allgemein aus x_{op} und der Differentiation d/dx in Gestalt von Summen, Produkten und skalaren Vielfachen aufgebaut. Statt x_{op} und d/dx kann man aber auch die beiden

Linearkombinationen

$$x_{op} + \frac{d}{dx} \quad \text{und} \quad x_{op} - \frac{d}{dx}$$

als Erzeugende nehmen. Diese beiden Operatoren sind nämlich unserem Problem in besonderem Maße angepaßt. Zuerst einmal gilt für die Wellenfunktion $e^{-x^2/2}$ die wichtige Relation

$$(9) \qquad \left(x_{op} + \frac{d}{dx} \right) e^{-x^2/2} = 0$$

die man einfach durch Ausdifferenzieren verifiziert. Ferner berechnen wir das Operatorprodukt

$$\left(x_{op} - \frac{d}{dx}\right)\left(x_{op} + \frac{d}{dx}\right) = x_{op}^2 - \frac{d}{dx}\, x_{op} + x_{op}\frac{d}{dx} - \frac{d^2}{dx^2} \; .$$

Die beiden mittleren Terme bilden, neben einem Vorzeichen, den Kommutator

$$(10) \qquad [\frac{d}{dx}, x_{op}] = \mathbb{1}$$

der gleich dem Einheitsoperator ist. Der erste und vierte Term hingegen bilden zusammen bis auf den Faktor 1/2 genau den Hamiltonoperator (8). Also erhalten wir

$$(11a) \qquad H_{op} = \frac{1}{2}\left(x - \frac{d}{dx}\right)\left(x + \frac{d}{dx}\right) + \frac{1}{2}\,\mathbb{1}$$

(Von jetzt an schreiben wir einfach x statt x_{op}). Eine analoge Rechnung, bei der die beiden Operatoren in anderer Reihenfolge stehen, liefert

$$(11b) \qquad H_{op} = \frac{1}{2}\left(x + \frac{d}{dx}\right)\left(x - \frac{d}{dx}\right) - \frac{1}{2}\,\mathbb{1}$$

Wellenfunktionen und Energiespektrum

Wir wollen nun eine Methode untersuchen, wie man aus einer gegebenen Lösung ψ der Schrödingergleichung (7) eine neue Lösung φ, die aber zu einem anderen Eigenwert gehören kann, konstruiert. Zu diesem Zweck definieren wir die Funktion

$$(12) \qquad \varphi(x) = \left(x - \frac{d}{dx}\right)\psi(x) \quad ,$$

wenden auf diese den Hamiltonoperator in der Form (11a) an und benutzen anschließend (11b):

$$H_{op}\varphi = \frac{1}{2}\left(x - \frac{d}{dx}\right)\left(x + \frac{d}{dx}\right)\left(x - \frac{d}{dx}\right)\psi + \frac{1}{2}\left(x - \frac{d}{dx}\right)\psi$$

$$= \left(x - \frac{d}{dx}\right)\left\{\frac{1}{2}\left(x + \frac{d}{dx}\right)\left(x - \frac{d}{dx}\right) + \frac{1}{2}\mathbb{1}\right\}\psi = \left(x - \frac{d}{dx}\right)\left(H_{op} + \mathbb{1}\right)\psi$$

Da aber ψ als Lösung von (7) vorausgesetzt war, folgt

$$(13) \qquad H_{op}\varphi = \left(x - \frac{d}{dx}\right)(E+1)\psi = (E+1)\varphi$$

Also ist φ in der Tat eine Lösung der Schrödingergleichung zu dem Eigenwert $E+1$. Die Anwendung des Operators $x-d/dx$ führt also von einer Lösung zu einer anderen, wobei der Eigenwert um 1 steigt. Durch sukzessive Anwendung auf eine spezielle Lösung, nämlich ψ_o, erhalten wir somit eine Folge von Lösungen

$$(14) \qquad \boxed{\psi_n(x) = \left(x - \frac{d}{dx}\right)^n e^{-x^2/2}} \qquad (n = 0,1,\ldots)$$

Diese gehören nach dem oben bewiesenen zu den Energiewerten

$$(15) \qquad \boxed{E_n = n + \frac{1}{2}}$$

Vollständigkeit der Lösungsmenge

Während der Operator $x-d/dx$ in der Leiter der Lösungen ψ_n (nach Definition) schrittweise von unten nach oben führt, gelangen wir mit Hilfe von $x+d/dx$ umgekehrt von oben nach unten. Zum Beweis berechnen wir unter Verwendung von (11b) und (15):

$$\left(x+\frac{d}{dx}\right)\psi_n = \left(x+\frac{d}{dx}\right)\left(x-\frac{d}{dx}\right)\psi_{n-1} = (2H_{op}+\mathbb{1})\psi_{n-1}$$
$$= (2E_{n-1}+1)\psi_{n-1}$$

$$(16) \qquad \left(x+\frac{d}{dx}\right)\psi_n = 2n\psi_{n-1} \qquad (n = 0,1,2...)$$

Nachdem wir mit den ψ_n eine ganze Reihe von Lösungen der Schrödingergleichung (auch Eigenfunktionen genannt) konstruiert haben, stellt sich die Frage, ob wir damit alle Lösungen gewonnen haben. Um dies zu beantworten, sei ψ eine beliebige Lösung von (7). Dann erhalten wir mit $(x+d/dx)^n\psi$ eine Folge von Lösungen, die zu den entsprechenden Eigenwerten $E-n$ gehören $(n=0,1,2,...)$. Nun gibt es aber für negative Energiewerte keine Lösungen. (Dies beweist man, indem man (6) mit $\psi(x)$ multipliziert und integriert). Also muß die Reihe abbrechen, d.h. für ein bestimmtes $n(n\geq 0)$ ist $\varphi\equiv(x+d/dx)^n\psi\neq 0$, aber $(x+d/dx)\varphi=0$. Diese Differentialgleichung für φ besitzt die eindeutige Lösung $\varphi(x) = Ce^{-x^2/2}=C\psi_o(x)$. Schließlich lösen wir die Gleichung $(x+d/dx)^n\psi=C\psi_o$ nach ψ auf, indem wir den Operator $(x-d/dx)^n$ anwenden und n mal die Beziehung (11a) benutzen. Es folgt, daß ψ proportional zu ψ_n ist. Also haben wir mit den ψ_n aus Gl. (14) alle Lösungen der Schrödingergleichung gewonnen.

Normierung

Die Wahrscheinlichkeitsinterpretation der Quantenmechanik fordert, daß die Wellenfunktionen auf 1 normiert sind. Dies ist bei unseren ψ_n noch nicht der Fall. Vielmehr berechnet sich die Norm zu

$$\langle\psi_n|\psi_n\rangle = \int_{-\infty}^{\infty}\psi_n^2(x)\,dx = \int\left[\left(x-\frac{d}{dx}\right)\psi_{n-1}\right]\psi_n\,dx$$

Wir führen eine partielle Integration durch, wobei die Randterme verschwinden, weil $\psi_n(\pm\infty)=0$ ist. Außerdem benutzen wir Gl. (16):

$$\langle\psi_n|\psi_n\rangle = \int \psi_{n-1}\left(x + \frac{d}{dx}\right)\psi_n dx = 2n\langle\psi_{n-1}|\psi_{n-1}\rangle$$

Die Lösung dieser Rekursionsformel ergibt sich unter Verwendung von $\int e^{-x^2}dx=\sqrt{\pi}$ zu:

$$\langle\psi_n|\psi_n\rangle = 2^n n!\langle\psi_o|\psi_o\rangle = 2^n n!\sqrt{\pi}$$

Die normierten Lösungen des harmonischen Oszillators lauten also:

$$(17) \qquad \varphi_n(x) = (2^n n!\sqrt{\pi})^{-1/2}\left(x - \frac{d}{dx}\right)^n e^{-x^2/2}$$

Die Hermiteschen Polynome

Die Eigenfunktionen des harmonischen Oszillators sind durch (17) oder (14) zwar eindeutig beschrieben, jedoch liegen sie noch nicht als explizite Funktionen vor, sondern enthalten den Differentialoperator $x-d/dx$. Ein kleiner Beweis durch vollständige Induktion zeigt sofort, daß ψ_n ein Produkt aus der exp-Funktion $e^{-x^2/2}$ und einem Polynom $H_n(x)$ ist, welches Hermitesches Polynom vom Grad n genannt wird:

$$(18) \qquad \psi_n(x) = H_n(x)e^{-x^2/2}$$

Wendet man nämlich hierauf $x-d/dx$ an, dann wird der höchste Term in $H_n(x)$ gerade mit 2x multipliziert und liefert dadurch den höchsten Term in $H_{n+1}(x)$. Unsere Definition der Hermiteschen Polynome, die man auch

$$(19) \qquad H_n(x) = e^{x^2/2}\left(x - \frac{d}{dx}\right)^n e^{-x^2/2}$$

schreiben kann, ist nur eine von mehreren Definitionsmöglichkeiten. In der mathematischen Literatur wird vorzugsweise

$$(20) \qquad H_n(x) = (-1)^n e^{x^2} \frac{d^n}{dx^n} e^{-x^2}$$

verwendet. Um die Äquivalenz beider Definitionen zu beweisen, differenzieren wir H_n (zur Unterscheidung benutzen wir für Def. (20) das Zeichen $\bar{H}_n$):

$$\frac{d}{dx} H_n = e^{x^2/2} \left(x + \frac{d}{dx}\right) \left(x - \frac{d}{dx}\right)^n e^{-x^2/2}$$

$$= e^{x^2/2} [2x- \left(x - \frac{d}{dx}\right)] \left(x - \frac{d}{dx}\right)^n e^{-x^2/2} = 2xH_n - H_{n+1}$$

$$\frac{d}{dx} \bar{H}_n = (-1)^n e^{x^2} \left(2x + \frac{d}{dx}\right) \frac{d^n}{dx^n} e^{-x^2} = 2x\bar{H}_n - \bar{H}_{n+1}$$

Für beide Fälle erhalten wir also dieselbe Rekursionsformel

$$(21) \qquad H_{n+1} = 2xH_n - H_n' \qquad (n = 0,1,\ldots)$$

Wegen $H_o(x)=\bar{H}_o(x)=1$ ist daher der Beweis durchgeführt. Aus (21) berechnet man leicht die untersten H_n :

$$H_o = 1$$

$$H_1 = 2x$$

$$H_2 = 4x^2 - 2$$

$$H_3 = 8x^3 - 12x$$

$$H_4 = 16x^4 - 48x^2 + 12$$

Wie man sieht, enthalten die H_n abwechselnd nur gerade bzw. ungerade Potenzen. Der höchste Term von $H_n(x)$ ist $(2x)^n$. Die Hermiteschen Polynome erfüllen die Gleichung

$$(22) \qquad \sum_{n=0}^{\infty} \frac{s^n}{n!} H_n(x) = e^{-s^2+2sx}$$

Die rechts stehende Funktion von s und x heißt "erzeugende Funktion der hermiteschen Polynome". Gl. (22) ist nichts anderes als die Taylorreihe dieser Funktion bezüglich der Variablen s. Die $H_n(x)$ treten als Entwicklungskoeffizienten auf und sind deshalb eindeutig durch die erzeugende Funktion bestimmt. Zum Beweis von (22) berechnen wir:

$$\frac{\partial^n}{\partial s^n} e^{-s^2+2sx} = e^{x^2} \frac{\partial^n}{\partial s^n} e^{-(s-x)^2}$$

Da die Differentiation auf eine Funktion von $(s-x)$ wirkt, kann man $\partial/\partial s$ durch $-\partial/\partial x$ ersetzen:

$$= e^{x^2} (-1)^n \frac{\partial^n}{\partial x^n} e^{-(s-x)^2}$$

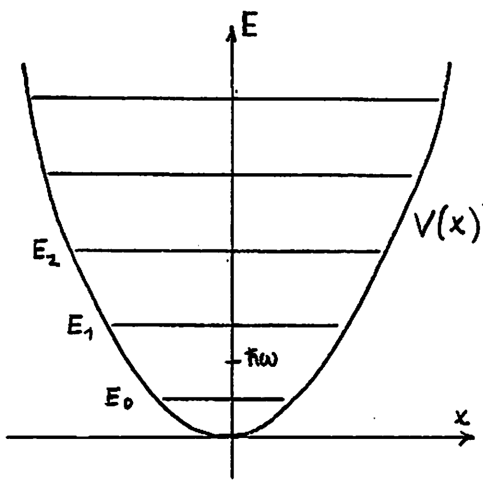
An der Stelle $s=0$ gilt daher:

$$\left.\frac{\partial^n}{\partial s^n}\right|_{s=0} e^{-s^2+2sx} = (-1)^n e^{x^2} \frac{d^n}{dx^n} e^{-x^2} = H_n(x) .$$

Damit ist Gl. (22) bewiesen.
Schließlich sei noch erwähnt, daß die Hermiteschen Polynome auch durch die Differentialgleichungen

(23) $$H_n'' - 2xH_n' + 2nH_n = 0$$

definiert werden können.



Kehren wir zu unserem schwingenden Massenpunkt zurück, so ergeben sich Energien und Wellenfunktionen, indem wir in (15) bzw. (17) und (18) wieder die dimensionsbehafteten Größen x und E einführen:

(24a) $$E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega$$

(24b) $$\varphi_n(x) = \left(\frac{m\omega}{\hbar}\right)^{1/4} (2^n n!\sqrt{\pi})^{-1/2} H_n\left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\, x\right) e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2}$$

Der dreidimensionale harmonische Oszillator

Der räumliche harmonische Oszillator ist durch das Potential $V(\vec{x}) = \frac{1}{2} m\omega^2\vec{x}^2$ charakterisiert. In denselben Einheiten (5) für Länge und Energie lautet die Schrödingergleichung

(25) $$-\frac{1}{2}\Delta\psi(\vec{x}) + \frac{1}{2}\vec{x}^2\psi(\vec{x}) = E\psi(\vec{x}) \quad ,$$

zu deren Lösung wir den Separationsansatz

(26) $$\psi(\vec{x}) = \psi_1(x_1)\psi_2(x_2)\psi_3(x_3)$$

machen.
Führt man die Separation durch, erhält man für jedes $\psi_k(x_k)$ die Schrödingergleichung (6) des linearen harmonischen Oszillators mit der Separationskonstante E_k als Eigenwert. Letztere stehen durch

(27) $$E = E_1 + E_2 + E_3$$

mit der Gesamtenergie in Beziehung.
Entsprechend den drei Raumachsen haben wir jetzt also drei Quantenzahlen, n_1, n_2, n_3 , zu berücksichtigen, welche die "Energien" E_k vermöge Gl. (15) bestimmen und ebenso in den Indices der Wellenfunktionen (18) auftreten. Das Energiespektrum und die (nicht normierten) Wellenfunktionen lauten also:

(28) $$E_{n_1n_2n_3} = n_1 + n_2 + n_3 + \frac{3}{2} \qquad (n_k = 0,1,2,\ldots)$$

(29) $$\psi_{n_1n_2n_3}(\vec{x}) = H_{n_1}(x_1)H_{n_2}(x_2)H_{n_3}(x_3)e^{-\vec{x}^2/2}$$

Wie man sieht, gehören alle Lösungen $\psi_{n_1 n_2 n_3}$, für die $n_1+n_2+n_3 \equiv n$ fest bleibt, zu derselben Energie $n+3/2$. Man nennt diese Eigenschaft der Energieniveaus Entartung. Da für diese Funktionen deshalb auch die Differentialgleichung (25) dieselbe ist, sind beliebige Linearkombinationen ebenfalls Lösungen. Die $\psi_{n_1 n_1 n_3}$ stellen somit eine speziell gewählte Basis dar. Für die drei untersten Niveaus gibt es folgende Kombinationen:

E	n_1	n_2	n_3	Entartungsgrad
3/2	0	0	0	keine Entartung
	1	0	0	
5/2	0	1	0	3-fach
	0	0	1	
	2	0	0	
	1	1	0	
	1	0	1	
7/2	0	2	0	6-fach
	0	1	1	
	0	0	2	

Die Separation mit Kugelfunktionen

Wie man an Gl. (25) sieht, stellt der räumliche harmonische Oszillator ein kugelsymmetrisches Problem dar. Aus diesem Grunde ist auch eine Separation im radialen Teil und Winkelanteil angemessen. Hierzu verwenden wir die räumlichen Kugelfunktionen $P_{\ell m}(\vec{x})$, die als harmonische, homogene Polynome vom Grad ℓ definiert sind. Mit dem Ansatz

$$\psi(\vec{x}) = f(r) P_{\ell m}(\vec{x})$$

geht (25) über in

$$- (\Delta f)P_{\ell m} - 2 \operatorname{grad} f \operatorname{grad} P_{\ell m} - f\Delta P_{\ell m} + r^2 fP_{\ell m} = 2EfP_{\ell m}$$

Als homogenes Polynom erfüllt $P_{\ell m}$ die Beziehung $\partial P_{\ell m}/\partial r=(\ell/r)P_{\ell m}$. Da ferner $P_{\ell m}$ harmonisch ist, folgt nach Division durch $P_{\ell m}$ und einsetzen von Δf die radiale Wellengleichung

$$(30) \qquad - f'' - \frac{2}{r}(\ell+1)f' + r^2 f = 2Ef$$

Diese Differentialgleichung besitzt für große Werte von r die Näherungslösung $e^{-r^2/2}$. Wir schreiben daher

$$(31) \qquad f(r) = v(r)e^{-r^2/2}$$

und machen für $v(r)$ einen Polynomansatz

$$(32) \qquad v(r) = \sum_{\nu=0}^{n} a_\nu r^\nu \quad .$$

Dieser führt zu der Rekursionsformel

$$(33) \qquad \left(\frac{1}{2}(\nu+1)+\ell+1\right)(\nu+2)a_{\nu+2} = \left(\nu+\ell+\frac{3}{2}-E\right)a_\nu \quad (\nu = 0,1,\ldots n-2)$$

und den Bedingungen

$$(34) \qquad a_1 = 0$$

$$(35) \qquad E = n + \ell + 3/2$$

Wegen (33) sind neben a_1 auch alle weiteren ungeraden Koeffizienten gleich 0, sodaß der Grad des Polynoms $v(r)$ gerade sein muß:

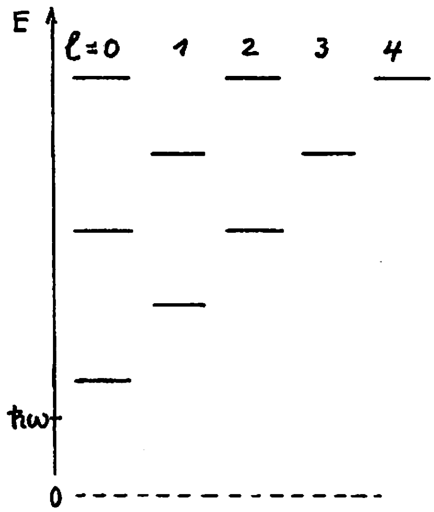
$$(36) \qquad n = 2N \; .$$

Bezeichnen wir die Lösungspolynome mit $v_{\ell N}(r)$, dann lauten die gesamten Wellenfunktionen (mit χ statt ψ) und das Energiespektrum:

$$\chi_{N\ell m}(\vec{x}) = v_{\ell N}(r)e^{-r^2/2}P_{\ell m}(\vec{x}) \tag{37}$$

$$E_{N\ell} = 2N + \ell + \frac{3}{2} \tag{38}$$

$(N = 0,1,2,... \quad \ell = 0,1,2,... \quad m = -\ell,...\ell-1,\ell)$



Wie man sofort sieht, besteht auf jeden Fall eine Entartung im Hinblick auf die magnetische Quantenzahl m. Dies ist verständlich, da m die Orientierung der Wellenfunktion im Raum angibt und das Problem kugelsymmetrisch ist. Darüberhinaus gibt es noch eine gewisse Entartung bzgl. ℓ. Für die drei untersten Niveaus treten folgende Kombinationen auf:

E	N	ℓ	m	Entartungsgrad
3/2	0	0	0	keine Entartung
5/2	0	1	-1,0,1	3-fach
7/2	1	0	0	
	0	2	-2,-1,0,1,2	6-fach

Zu dem Energieniveau $E=7/2$ (als Beispiel) gehören also 6 linear unabhängige Wellenfunktionen $\chi_{N\ell m}$. Diese sind außer dem Faktor $e^{-r^2/2}$ anscheinend völlig verschieden von den entsprechenden 6 Lösungen $\psi_{n_1n_2n_3}$ aus Gl. (29), die aus den Hermiteschen Polynomen aufgebaut sind. Man kann aber im einzelnen nachprüfen, daß - wie es auch sein muß - das eine Funktionensystem sich durch das andere linear ausdrücken läßt. Die $\chi_{N\ell m}$ bilden also eine andere Basis des 6-dimensionalen Funktionenraumes, der die Lösungen zum Eigenwert 7/2 umfaßt. Entsprechendes gilt für die anderen Eigenwerte.

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

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

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

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

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,

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

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

$$(4) \qquad a_o = \frac{\hbar^2}{me^2} \quad , \qquad E_o = \frac{me^4}{\hbar^2}$$

Diese beiden Größen treten schon in der alten Bohrschen Quantentheorie auf: a_o ist der sogenannte Bohrsche Radius und E_o 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 $a_o=E_o=1$ setzen. Die Schrödingergleichung (2) lautet dann

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

<u>Die radiale Wellengleichung</u>

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 $\psi(\overrightarrow{Ax})$, wobei A eine räumliche Drehung beschreibt. Man kann daher im einfachsten Fall den Ansatz machen, daß ψ nur vom Abstand r und nicht von den Winkeln θ und φ 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

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

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 ℓ

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^ℓ 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) $$-\frac{1}{2}\Delta f \cdot P_\ell - \operatorname{grad} f \cdot \operatorname{grad} P_\ell - \frac{1}{2} f \Delta P_\ell - \frac{1}{r} f P_\ell = E f P_\ell$$

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_ℓ durch Polarkoordinaten ausgedrückt vor, dann gilt also:

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

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

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

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

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 ∞ geht und nicht normierbar ist. Im zweiten Schritt macht man für die strenge Lösung von (9) den Produktansatz

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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 ℓ 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

$$\text{(15a)} \qquad E_N = -\frac{1}{2}\frac{1}{N^2} \qquad (N = 1,2,\ldots)$$

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

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

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 ℓ ,

(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_ℓ, die den Bedingungen (7a), (7b) genügen, einen linearen Raum bilden: Sowohl die Summe zweier P_ℓ wie auch das skalare Vielfache sind wieder homogene Polynome vom Grad ℓ . 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_ℓ 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_o=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_ℓ nur von x_1 und x_2 abhängen soll, dann fassen wir $x_1+ix_2=z$ als komplexe Variable und P_ℓ 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_ℓ auch ein homogenes Polynom in z und $\bar{z}$ sein. Beide Eigenschaften lassen sich nur erfüllen, wenn P_ℓ nicht von $\bar{z}$ abhängt, also gleich der Potenz z^ℓ ist. Somit haben wir eine spezielle Lösung der Bedingungen (7a und b) gewonnen, die wir mit $P_{\ell,\ell}$ bezeichnen:

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

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 (ρ, φ, x_3) ein. Die Transformationsformeln sind

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

Die partielle Ableitung nach φ ergibt nach der Kettenregel:

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

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

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

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

(Die Operatoren $-id_k^{op}$ heißen Drehimpulsoperatoren. d_1^{op}, d_2^{op}, d_3^{op}, bilden zusammen einen sogenannten Vektoroperator $\vec{d}^{op}$, der durch $\vec{d}^{op} = \vec{x} \times \vec{\nabla}$ durch den Nablaoperator ausgedrückt werden kann). Ist also P_ℓ ein harmonisches, homogenes Polynom von Grad ℓ, dann ist auch $d_k^{op} P_\ell$ ein solches. Dies kann man auch direkt verifizieren: Jeder Term in d_k^{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^{op} mit Δ:

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

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

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

Wegen $\Delta P_\ell = 0$ folgt also $\Delta d_k^{op} P_\ell = d_k^{op} \Delta P_\ell = d_k^{op}(0) = 0$.
Wir wenden nun die Operatoren d_k^{op} auf unsere spezielle Lösung $P_{\ell,\ell}$ aus Gleichung (16) an und erhalten:

$$d_1^{op} P_{\ell,\ell} = - x_3 \ell (x_1 + i x_2)^{\ell-1} i$$

$$d_2^{op} P_{\ell,\ell} = x_3 \ell (x_1 + i x_2)^{\ell-1}$$

(18) $$d_3^{op} P_{\ell,\ell} = \frac{\partial}{\partial \varphi} (\rho e^{i\varphi})^\ell = \rho \frac{\partial}{\partial \varphi} e^{i\ell\varphi} = i\ell P_{\ell,\ell}$$

Der Operator d_3^{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

$$(d_1^{op} + i d_2^{op}) P_{\ell,\ell} = 0 \ ,$$

d.h. der kombinierte Operator

(19a) $$d_+^{op} \equiv d_1^{op} + i d_2^{op} \ ,$$

der ebenso wie die d_k^{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) $$\boxed{d_-^{op} \equiv d_1^{op} - i d_2^{op}}$$

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

$$d_-^{op} P_{\ell,\ell} = - 2i\ell (x_1 + i x_2)^{\ell-1} x_3 = - 2i\ell \rho^{\ell-1} e^{i(\ell-1)\varphi} x_3$$

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

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

$$= 2\ell(x_1+ix_2)^{\ell-2}\{x_1^2+x_2^2-2(\ell-1)x_3^2\}$$

In Zylinderkoordinaten lautet dies:

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

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

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

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 ℓ 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 θ und φ auszudrücken, jedoch ist die Definition (20) mit Hilfe der wiederholten Anwendung eines Operators, d_-^{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"

$$\boxed{[d_k^{op}, d_\ell^{op}] = - d_m^{op}} \qquad (k,\ell,m = 1,2,3 \quad \text{zyklisch}) \tag{21}$$

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

$$d_1^{op} d_2^{op} f = (x_2\partial_3 - x_3\partial_2)(x_3\partial_1 - x_1\partial_3) f$$
$$= x_2\partial_3(x_3\partial_1 f) + \ldots = x_2\partial_1 f + \ldots$$

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

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

Also ist

$$[d_1^{op}, d_2^{op}] f = d_1^{op} d_2^{op} f - d_2^{op} d_1^{op} f = x_2\partial_1 f - x_1\partial_2 f + \ldots$$
$$= x_2\partial_1 f - x_1\partial_2 f = - d_3^{op} f \ .$$

Da die Definition der $d_k^{op} = x_\ell\partial_m - x_m\partial_\ell$ 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 $\{d_+^{op}, d_-^{op}, d_3^{op}\}$:

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

(22b) $$[d_+^{op}, d_-^{op}] = 2i d_3^{op}$$

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^{op}

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

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

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 $d_3^{op} P_{\ell,m-1}$. Aus der Definition (20) folgt unmittelbar die Beziehung $P_{\ell,m-1} = d_-^{op} P_{\ell,m}$. Also gilt:

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

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

$$= d_-^{op}(im P_{\ell,m}) - i d_-^{op} P_{\ell,m} = i(m-1) d_-^{op} P_{\ell,m}$$

$$= i(m-1) P_{\ell,m-1} \; .$$

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 $d_3^{op}P_{\ell,-\ell}=-i\ell P_{\ell,-\ell}$. Gehen wir zu Zylinderkoordinaten um die x_3-Achse, (ρ,φ,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 ℓ ist, kann $\rho^{-\ell}F$ nur eine Konstante sein. Also ist

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

Eine explizite Rechnung liefert:

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

Der Index m kann somit auf die Werte

$$m = -\ell,-\ell+1,\ \ldots\ 0,1,\ldots\ell-1,\ell \tag{25}$$

beschränkt werden.

<u>Der Operator $\vec{d}^2$</u>

Weitere wichtige Resultate erhalten wir durch Verwendung des Operators

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

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

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

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

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

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

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

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

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 θ und φ 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^ℓ 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:

$$(30) \qquad \boxed{r^2\Delta = \left(r\,\frac{\partial}{\partial r}\right)^2 + r\,\frac{\partial}{\partial r} + \vec{d}^2}$$

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

<u>Beweis</u>

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 $\vec{d}^2 = \sum_k d_k^2$ in eine Doppelsumme um.

$$\left(r\,\frac{\partial}{\partial r}\right)^2 + r\,\frac{\partial}{\partial r} + \vec{d}^2 =$$

$$= \sum\sum x_k\partial_k x_\ell\partial_\ell + \sum x_k\partial_k + \frac{1}{2}\sum\sum (x_k\partial_\ell - x_\ell\partial_k)^2$$

$$= \sum\sum x_k\partial_k x_\ell\partial_\ell + \sum x_k\partial_k + \sum\sum x_k\partial_\ell x_k\partial_\ell - \sum\sum x_k\partial_\ell x_\ell\partial_k$$

$$= \sum\sum x_k x_\ell\partial_k\partial_\ell + \sum x_k\partial_k + \sum x_k\partial_k + \sum\sum x_k^2\partial_\ell^2 + \sum x_k\partial_k - \sum\sum x_k x_\ell\partial_\ell\partial_k$$

$$- 3\sum x_k\partial_k$$

$$= \sum\sum x_k^2\partial_\ell^2 = r^2\Delta$$

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

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

und verwenden (23) und (29):

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

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

Diese Formel gilt aufgrund der Herleitung für $m=-\ell \ldots \ell-1$. Der Operator d_+ führt in der "Leiter" der Funktionen $P_{\ell,m}$ (ℓ 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 $P_{\ell,m+1}, \ldots$ 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) $$P_{\ell,m_0} = \sum_{m \in M} c_m P_{\ell,m} \quad , \quad m_0 \notin M$$

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

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

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_o besteht, was im Widerspruch zu (32) steht. Damit ist die Unabhängigkeit aller $P_{\ell,m}$ (ℓ fest) bewiesen. Auch die $P_{\ell,m}$ mit verschiedenem ℓ sind linear unabhängig, weil es sich um Polynome von verschiedenem Grad handelt.

<u>Das Wasserstoffatom</u>

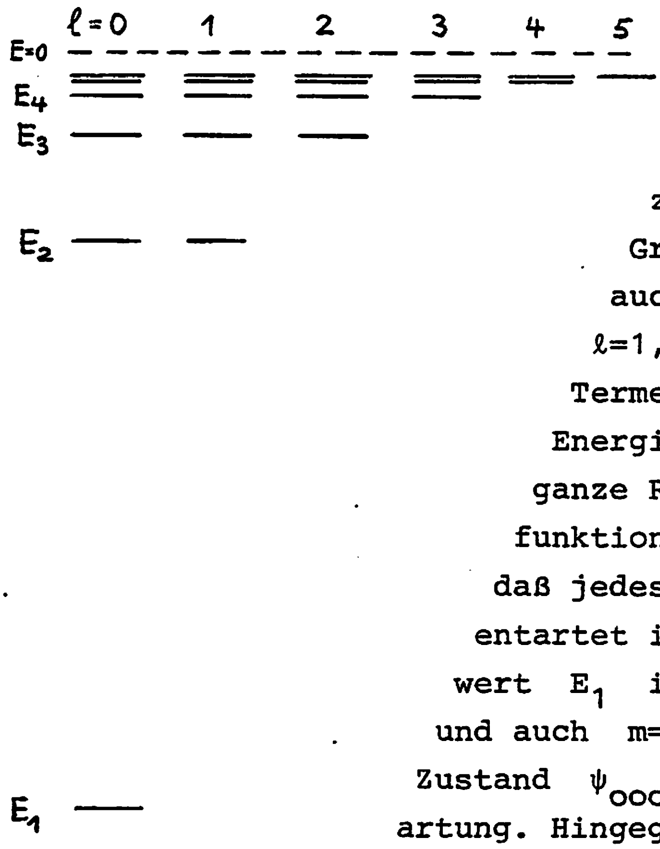
Wir kehren nun zum Problem des Wasserstoffatoms zurück und stellen noch einmal die Lösung der Schrödingergleichung (2) zusammenhängend dar. Zunächst führt der Ansatz (6), der in etwa als eine Separation in radiale und Winkelkoordinaten angesehen werden kann, zu getrennten Differentialgleichungen für $f(r)$ und $P_\ell(\vec{x})$. Für jeden vorgegebenen Wert von $\ell=0,1,2...$ 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 $r \to \infty$ beschreibt, und erhalten für die verbleibende Funktion $Q(r)$ für jedes $n=0,1,2,...$ ein Polynom vom Grade n als Lösung. Dieses Polynom $Q_{\ell n}(r)$ hängt auch noch von ℓ 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, ℓ und m charakterisiert und lautet

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

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

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

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



gemessen in Einheiten $me^4/\hbar^2$. Es ist üblich, für jeden Wert von ℓ getrennt die möglichen Energiewerte graphisch aufzutragen. (Aus historischen Gründen werden Terme mit $\ell=0$ auch als s-Terme, die zu $\ell=1,2,3$ usw.als p-, d-, f-, usw. Terme bezeichnet). Zu jedem Energiewert E_N gehören eine ganze Reihe von verschiedenen Wellenfunktionen $\psi_{n\ell m}$. Dies bedeutet, daß jedes Niveau mehr oder weniger entartet ist. Für den tiefsten Energiewert E_1 ist $N=1$, also $n=0$, $\ell=0$ und auch $m=0$. Hier gibt es nur den Zustand ψ_{000} und es besteht keine Entartung. Hingegen treten im Niveau E_2 die ℓ-Werte 0 und 1 auf, die jeweils 1- bzw. 3-fach entartet sind. E_2 ist daher 4-fach entartet. Allgemein ist E_N gerade N^2-fach entartet.

Die Entartung bezüglich m, also $2\ell+1$-fach zu jedem ℓ, entsteht durch die Kugelfunktionen $P_{\ell,m}$ 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.