

3. Einfache quantenmechanische Systeme

3.1. Der harmonische Oszillator

Siehe Anhang B.

3.2. Das Zweikörperproblem

Ausführliche Version in Anhang C. Hier folgt eine Kurzversion (nach W. Hunziker).

Wir studieren ein klassisch-mechanisches System, das aus zwei Teilchen im physikalischen Raum \mathbb{E}^3 besteht, die über ein sphärisch-symmetrisches Zweikörperpotential V miteinander wechselwirken.

Die Hamiltonfunktion ist

$$H = \frac{p_1^2}{2m_1} + \frac{p_2^2}{2m_2} + V(|x_1 - x_2|), \quad (3.1)$$

$x_j, p_j \in \mathbb{R}^3$, $(p_1, p_2, x_1, x_2) \in \mathbb{R}^{12}$. Indem man

die Bewegung in Schwerpunkts- und Relativ-bewegung separiert, sieht man, dass das System

integrabel ist.

Schwerpunkts- und Relativbewegung.

$$X = \frac{1}{M} (m_1 x_1 + m_2 x_2), \quad x = x_1 - x_2 \quad (3.2)$$

mit $M = m_1 + m_2$, $m := \frac{m_1 m_2}{M}$ (reduzierte Masse,
konjugierte Impulse

$$P = p_1 + p_2, \quad p = m \left(\frac{p_1}{m_1} - \frac{p_2}{m_2} \right) \quad (3.3)$$

Man hat in der klassischen Mechanik gelernt,
dass die Transformation

$$(p_1, p_2, x_1, x_2) \mapsto (P, p, X, x) \quad (3.4)$$

kanonisch ist.

Schrödinger schafft den Übergang von der klassischen zur Quantenmechanik, indem er p_1 durch $\frac{\hbar}{i} \nabla_1$ und p_2 durch $\frac{\hbar}{i} \nabla_2$ ersetzt, und diese als selbstadjungierte Operatoren auf $L^2(\mathbb{R}^6, d^3x_1, d^3x_2)$ interpretiert. Um in Schwerpunkts-

und Relativkoordinaten umzurechnen, können wir das folgende allgemeine Lemma benutzen.

Lemma. Es sei

$$\varphi: (p_1, \dots, p_f, x_1, \dots, x^f) \mapsto (P_1, \dots, P_f, X_1, \dots, X^f)$$

eine lineare, kanonische (symplektische) Transformation von \mathbb{R}^{2f} . Deutet man $(p_1, \dots, p_f, x_1, \dots, x^f)$ als Operatoren

$$\hat{p}_j = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x^j}, \quad \hat{x}^j = \text{Mult. mit } x^j, \quad (3.5)$$

$j = 1, \dots, f$, so dass

$$[\hat{x}^k, \hat{p}_l] = i\hbar \delta_l^k,$$

dann gilt, dass

$$\varphi(\hat{p}_1, \dots, \hat{p}_f, \hat{x}_1, \dots, \hat{x}^f) = (\hat{P}_1, \dots, \hat{P}_f, \hat{X}_1, \dots, \hat{X}^f),$$

wo

$$\hat{P}_j = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial X^j}, \quad j = 1, \dots, f, \quad (3.6)$$

$$[\hat{X}^k, \hat{P}_l] = i\hbar \delta_l^k.$$

Beweis: Übungen.

In Schwerpunkts- und Relativkoordinaten lautet die Hamiltonfunktion (3.1)

$$H = \frac{P^2}{2M} + \frac{p^2}{2m} + V(|x|), \quad (3.7)$$

woraus mit dem Schrödingerschen Übersetzungsschlüssel und dem Lemma des Hamiltonoperator

$$H = -\frac{\hbar^2}{2M} \Delta_X + H_{\text{rel}}, \quad (3.8)$$

mit

$$H_{\text{rel}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_x + V(|x|) \quad (3.9)$$

wird. Die Schrödingergleichung,

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_t = H \psi_t, \quad \psi_t \in L^2(\mathbb{R}^6), \quad (3.10)$$

kann man nun durch einen Separationsansatz

$$\psi_t(X, x) = \underline{\psi}_t(X) \varphi_t(x) \quad (3.11)$$

lösen. Gelingt dies, so findet man dank der

Linearität von (3.10) die allgemeine Lösung von (3.10)

durch Superposition von Lösungen der Form (3.11).

Die Wellenfunktionen Ψ_t und φ_t erfüllen die Schrödingergleichungen

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi_t = -\frac{\hbar^2}{2M} \Delta_x \Psi_t \quad (\rightarrow \text{freies Teilchen}), \quad (3.12)$$

resp.

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \varphi_t = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_x + V(|x|) \right) \varphi_t \quad (3.13)$$

Gl. (3.12) beschreibt die freie Bewegung des Schwerpunkts; Gl. (3.13) die Relativbewegung.

Nun versuchen wir, die Schrödingergleichung für die Relativbewegung zu lösen. Das Problem ist rotations-symmetrisch. Klassisch sind daher alle Komponenten des Drehimpulses, \vec{L} , Erhaltungsgrößen, und H, \vec{L}^2, L_z sind miteinander in Involution, woraus die Integrabilität des Problems folgt. Auch quantenmechanisch sind die Komponenten von \vec{L} Erhaltungsgrößen:

$$\vec{L} = \vec{x} \wedge \vec{p} \stackrel{QM}{=} \vec{x} \wedge \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} \quad (3.14)$$

Man verifiziert leicht, dass

$$[H, L_j] = 0, \quad j = x, y, z; \quad (3.15)$$

insbesondere vertauschen H, \vec{L}^2 und L_z miteinander, und darauf lässt sich die Lösungstheorie der Schrödingergleichung für die Relativbewegung aufbauen. Mehr dazu werden wir in Kap. 5 und Kap. 6 lernen. In diesem Kapitel benützen wir zur Lösung von (3.13) Polarkoordinaten, die der Rotationsymmetrie des Problems angepasst sind. Wir beziehen uns auf Bsp. 2, Kap. 1,

$$(1.117): \quad \vec{x} = (r \sin \vartheta \cos \varphi, r \sin \vartheta \sin \varphi, r \cos \vartheta)$$

$$\Delta = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{1}{r^2} \Lambda, \quad \text{wo}$$

$$\Lambda = \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \cdot \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}. \quad (3.16)$$

Λ ist der Laplace-Beltrami Operator auf

$L^2(S^2, d\Omega)$, wo S^2 die Einheitskugel im \mathbb{R}^3

ist, und $d\Omega = d\vartheta \sin\vartheta d\varphi$. Man verifiziert durch Rechnen oder Denken, dass

$$\Lambda = -\frac{1}{\hbar^2} \vec{L}^2, \quad (3.17)$$

und

$$L_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi}.$$

Nun lautet (3.13):

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \varphi_{\pm}(r, \vartheta, \varphi) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r - \frac{\hbar^2}{2m r^2} \Lambda + V(r) \right) \varphi_{\pm}(r, \vartheta, \varphi) \quad (3.18)$$

Diese Gleichung lösen wir folgendermassen:

(1) Wir suchen zunächst stationäre Lösungen,

$$\varphi_{\pm}(r, \vartheta, \varphi) = e^{-i(E\pm)t/\hbar} \chi_E(r, \vartheta, \varphi)$$

für die (3.18) auf das Eigenwertproblem

$$\underbrace{\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r - \frac{\hbar^2}{2m r^2} \Lambda + V(r) \right)}_{H_{\text{rel}}} \chi_E(r, \vartheta, \varphi) = E \chi_E(r, \vartheta, \varphi), \quad (3.19)$$

$E \in \sigma(H_{\text{rel}})$, führt. Die Gleichung (3.19)

lösen wir nun durch einen Separationsansatz:

$$\chi_E(r, \vartheta, \varphi) = \frac{1}{r} u(r) Y_l(\vartheta, \varphi), \quad (3.20)$$

wo $\{Y_l\}_{l=0}^{\infty}$ ein VONS in $L^2(S^2, d\Omega)$ sein

möge. Der Operator Δ ist nicht nur symmetrisch, sondern selbstadjungiert auf $L^2(S^2, d\Omega)$, und es

bietet sich an, die Y_l 's als Eigenfunktionen von

Δ zu wählen. Diese Eigenfunktionen heißen

Kugelfunktionen und sind aus ED und MMP

bekannt. Für unsere Zwecke genügen folgende

Betrachtungen.

Kugelfunktionen.

Für $\vec{x} \in \mathbb{R}^3$ sei $\hat{x} := \frac{\vec{x}}{|\vec{x}|} \in S^2$, $|\vec{x}| = r$.

Die Funktion $Y_l(\hat{x})$ heißt Kugelfunktion zum

Index l , falls

$$r^l Y_l(\hat{x}) =: u_l(x) \quad (3.21)$$

ein homogenes, harmonisches Polynom in den Variablen x, y, z vom Grad l ist. Aus $\Delta u_l = 0$ folgt mit (3.16), dass

$$\Delta Y_l = -l(l+1)Y_l, \quad (3.22)$$

$l = 0, 1, 2, \dots$; d.h. die Y_l sind die gesuchten Eigenfunktionen des Operators Δ . Da Δ symmetrisch ist, folgt, dass

$$\langle Y_l, Y_{l'} \rangle := \int_{S^2} d\Omega \overline{Y_l(\hat{x})} Y_{l'}(\hat{x}) = 0, \quad (3.23)$$

für $l \neq l'$.

Lemma. Der Raum der Kugelfunktionen zum Index l , d.h. der Eigenraum von Δ zum Eigenwert $-l(l+1)$, H_l , hat die Dimension $2l+1$.

Beweis. Es sei P_l der Raum aller homogenen Polynome in x, y, z vom Grad l . Die Dimension von P_l ist die Zahl der Tripel nicht-negativer ganzer Zahlen mit Quersumme l . Also:

$$\dim P_l = (l+1) + l + (l-1) + \dots + 1. \quad (3.24)$$

Der Raum $H_l = \langle r^l Y_l \rangle$ ist der Kern der Abbildung

$$\Delta: P_l \rightarrow P_{l-2};$$

daher

$$\dim H_l \geq \dim P_l - \dim P_{l-2} = 2l+1. \quad (3.25)$$

Die homogenen Polynome

$$a_l r^l Y_l(\hat{x}) + a_{l-2} r^2 (r^{l-2} Y_{l-2}(\hat{x})) + \dots \quad (3.26)$$

a_l, a_{l-2}, \dots in \mathbb{C} , bilden wegen der Orthogonalitätsrelationen (3.23) einen Unterraum von P_l der

Dimension

$$\dim H_l + \dim H_{l-2} + \dots \stackrel{(3.24), (3.25)}{\geq} \dim P_l \quad (3.27)$$

Die Summe auf der linken Seite kann nicht grösser als $\dim P_l$ sein. Daher muss in (3.25) und in (3.27) das Gleichheitszeichen gelten.

Q.E.D.

Jedes homogene Polynom in x, y, z vom Grad l muss also die Form (3.26) haben. Somit ist jedes

Polynom in x, y, z vom Grad l , restringiert auf S^2 ,
eine Summe von Kugelfunktionen zu Indices $\leq l$.

Diese Polynome liegen dicht in $L^2(S^2, d\Omega)$; (Anwendung des Satzes von Weierstrass!). Deshalb bilden die Kugelfunktionen ein vollständiges System in $L^2(S^2, d\Omega)$.

Nun kehren wir zum Separationsansatz (3.20) zurück. Eingesetzt in (3.19) finden wir mit (3.22),

lass

$$\begin{aligned} H_{\text{rel}} \chi_E &= \frac{1}{r} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} u''(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} u(r) \right. \\ &\quad \left. + V(r)u(r) \right) Y_l(\hat{x}) \\ &\stackrel{!}{=} E \frac{1}{r} u(r) Y_l(\hat{x}). \end{aligned} \quad (3.28)$$

Es soll also

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + U_l(r) \right) u(r) = E u(r) \quad (3.29)$$

gelten, wo

$$U_l(r) = \underbrace{\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}}_{\text{Zentrifugalbarriere}} + V(r) \quad (3.30)$$

Zentrifugalbarriere

Nun bestimmen wir zunächst die Eigenwerte von H_{rel} , d. h. die Energien in $G_{\text{HP}}(H_{\text{rel}})$. Die zugehörigen Eigenvektoren heißen

Gebundene Zustände

Wir setzen $\varepsilon := \frac{2m}{\hbar^2} E$, und $\Phi(r) := \frac{2m}{\hbar^2} V(r)$.

Dann wird aus (3.29)

$$-u'' + \frac{l(l+1)}{r^2} u + \Phi(r)u(r) = \varepsilon u(r), \quad (3.31)$$

mit $u(r) \in L^2([0, \infty), dr)$.

Wir nehmen an, dass $\Phi(r) \rightarrow 0$, für $r \rightarrow \infty$,
und $r^2 \Phi(r) \rightarrow 0$, für $r \rightarrow 0$. Die Gleichung

(3.31) ist eine homogene, gewöhnliche Differentialgleichung 2. Ordnung und hat für jedes ε einen zweidimensionalen Lösungsraum. Das Verhalten der Lösungen für $r \rightarrow 0$ und $r \rightarrow \infty$ bestimmt sich wie folgt:

(a) $r \rightarrow 0$. Für $r \rightarrow 0$ kann (3.31) durch

$$-u'' + \frac{l(l+1)}{r^2} u = 0$$

ersetzt werden. Die allgemeine Lösung ist:

$$ar^{l+1} + br^{-l}, \quad a, b \in \mathbb{C}, \quad (3.32)$$

$l = 0, 1, 2, \dots$. Für $b \neq 0$ ist die Wellenfunktion in (3.20) singularär bei $r = 0$, $\forall l \geq 0$; (für $l \geq 1$ wäre sie bei $r = 0$ gar nicht mehr quadrat-integrierbar). Offenbar muss sich also eine Lösung, u_0 , von (3.31) für $r \rightarrow 0$ wie

$$u_0(\varepsilon, r) \sim r^{l+1} \quad (3.33)$$

verhalten, mit $l = 0, 1, 2, \dots$.

b) $r \rightarrow \infty$. Für $r \rightarrow \infty$ kann (3.31) durch

$$-u'' = \varepsilon u$$

ersetzt werden. Die allgemeine Lösung ist

$$u(r) = a e^{ikr} + b e^{-ikr}, \quad k = \sqrt{\varepsilon}. \quad (3.34)$$

Für $\varepsilon > 0$ sind diese Funktionen nicht quadrat-integrierbar. Deshalb hat (3.31) keine Lösung

$u \in L^2([0, \infty), dr)$, wenn $\varepsilon > 0$. Für $\varepsilon < 0$ gibt

es jedoch eine bis auf Normierung eindeutige Lösung, u_∞ , von (3.31) mit

$$u_\infty(\varepsilon, r) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} e^{-\kappa r}, \quad \kappa = \sqrt{-\varepsilon} > 0. \quad (3.35)$$

Eine Lösung von (3.31) mit $u \in L^2([0, \infty), dr)$ muss sich für $r \rightarrow 0$ wie u_0 und für $r \rightarrow \infty$ wie u_∞ verhalten. Daher muss $\varepsilon < 0$ sein, und $u_0(\varepsilon, r) \propto u_\infty(\varepsilon, r)$, (d.h. u_0 und u_∞ sind linear abhängig). Man überzeugt sich leicht, dass dies bedeutet, dass die Wronski Determinante

$$W(\varepsilon) := \begin{vmatrix} u_0(\varepsilon, r) & u_0'(\varepsilon, r) \\ u_\infty(\varepsilon, r) & u_\infty'(\varepsilon, r) \end{vmatrix} \equiv 0 \quad (3.36)$$

sein muss. Daraus folgt, dass

$$(u_0(\varepsilon, r), u_0'(\varepsilon, r)) = \alpha (u_\infty(\varepsilon, r), u_\infty'(\varepsilon, r)),$$

$\forall r$, für ein $\alpha \in \mathbb{C}$. Die Gleichung (3.36) ist eine Gleichung für die Eigenwerte $\varepsilon = \varepsilon_n$,

$n = 1, 2, \dots$, von H_{rel} .

Mehr Einzelheiten dazu studieren wir in den Übungen.

Lösungen von (3.31) für $\varepsilon > 0$ (kontinuierliches Energiespektrum von H_{rel}) studieren wir im Kapitel über Potentialstreuung (Kap. 4).

Wasserstoffatom und wasserstoff-ähnliche Ionen

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{r}, \quad \Phi(r) = -\frac{2}{ar}$$

mit $a = \frac{\hbar^2}{Ze^2 m} = \underline{\text{Bohradius eines Ions mit}}$

Kernladungszahl Z . Wir setzen $\beta = 2/a$ und

machen für die Lösung von (3.31) den durch

(3.33) und (3.35) motivierten Ansatz

$$u(r) = e^{-\kappa r} \sum_{k=l+1}^{\infty} c_k r^k, \quad \kappa = \sqrt{-\varepsilon}. \quad (3.37)$$

Eingesetzt in (3.31) führt auf die Rekursion

$$c_{k+1} = c_k \frac{\beta - 2\kappa k}{l(l+1) - k(k+1)}. \quad (3.38)$$

Es gibt daher bis auf Normierung höchstens eine Lösung von (3.31) mit der Form (3.37).

Falls die Rekursion (3.38) nicht abbricht, so finden wir, dass

$$c_k \sim \frac{(2\kappa)^k}{k!}, \quad (k \rightarrow \infty).$$

Also

$$u(r) \sim e^{\kappa r} \quad (r \rightarrow \infty),$$

d.h. u ist nicht quadratintegrabel. Für Eigenfunktionen von H_{rel} , d.h. Lösungen von (3.31) in

$L^2([0, \infty), dr)$ muss die Rekursion (3.38) daher abbrachen

$$c_n \neq 0, \quad c_{n+1} = 0, \quad \text{für } n = l+1, l+2, \dots$$

Diese Bedingung ist erfüllt, falls

$$\kappa = \frac{\beta}{\hbar} = \frac{mZ e^2}{n \hbar^2} \equiv \kappa_n \quad (3.39)$$

ist. Also

$$E = E_n = -\frac{\hbar^2}{2m} \kappa_n^2 = -\frac{mZ^2 e^4}{2\hbar^2} \cdot \frac{1}{n^2}, \quad (3.40)$$

für $n = 1, 2, 3, \dots$ (Hauptquantenzahl). Die zuge-

hörigen Eigenfunktionen sind

$$u_{nl}(r) = e^{-\kappa_n r} \sum_{k=l+1}^n c_k r^k, \quad (3.41)$$

mit κ_n wie in (3.39) und c_k bestimmt aus

c_{l+1} , für $k > l+1$, mit Hilfe der Rekursion (3.38).

Für vorgegebene Hauptquantenzahl n kann l offenbar über

$$l = 0, 1, 2, \dots, n-1 \quad (3.42)$$

variieren. Die Eigenfunktionen von H_{rel} zum Eigenwert E_n wie in (3.40) sind also

$$\psi_{nl}(r, \vartheta, \varphi) = \frac{1}{r} u_{nl}(r) Y_l(\vartheta, \varphi), \quad (3.43)$$

wo Y_l eine Kugelfunktion zum Index l ist, und

$l \leq n-1$. Für festes l gibt es gerade $2l+1$ Kugel-

funktionen. Die Entartung von E_n ist daher durch

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2 \quad (3.44)$$

gegeben. Nicht entartet ist offensichtlich nur

die Grundzustandsenergie E_1 mit zugehöriger

Grundzustandswellenfunktion

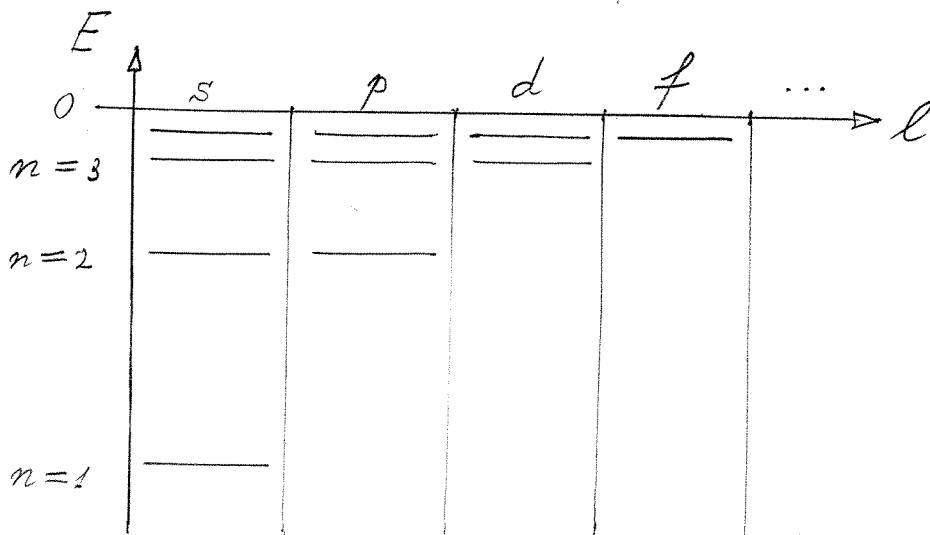
$$\psi_{10}(r, \vartheta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} e^{-(r/a)}, \quad (3.45)$$

wo a der Bohrradius ist. Im Unterschied zur Bohrschen Theorie hat ψ_{10} den Drehimpuls 0; (siehe (3.14))!

Die "zufällige" Entartung (3.44) ist speziell für das Coulomb Potential. Für ein "generisches" Potential

$V(r)$ definiert man die Hauptquantenzahl n als die Zahl der Nullstellen, oder "Knoten", der radialen Wellenfunktion, $u_{nl}(r)$, in $[0, \infty)$. Der Eigenwert, E_{nl} , zu (3.29) hängt dann i.a. von n und von l ab.

Term schema von H



14

Die Buchstaben s, p, d, f, \dots alphabetisch, sind die gebräuchlichen spektroskopischen Bezeichnungen für Zustände mit $l=0, 1, 2, \dots$.

Das kontinuierliche Spektrum von H_{rel} .

Allgemeine sphärisch-symmetrische Zweikörperprobleme behandeln wir im nächsten Kapitel (Potentialstreuung). Hier beschränken wir uns auf wasserstoffähnliche Ionen und die Rutherford Streuung.

Dazu folgen wir Anhang C, ab S. 43.