Skript zur 12. Vorlesung "Quantenmechanik", Freitag den 27. Mai, 2011.

10 Quantenmechanik in 3 Dimensionen

10.1 Freies Teilchen

Die Operatoren $H = \hat{p}^2/2m$, p_x, p_y, p_z sind alle unter einander vertauschbar: Energie-Eigenzustände können aus gemeinsamen Eigenzuständen dieser Operatore gebildet werden. Die Impuls-Eigenzustand sind nicht entartet. Der Impuls-Eigenzustand zum Eigenwert $\mathbf{p}$ ist: $|\mathbf{p}\rangle$, mit der Wellenfunktion

$$\psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r}|\mathbf{p}\rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{\frac{3}{2}}} e^{i\mathbf{pr}/\hbar}.$$

Der Zustand $|\mathbf{p}\rangle$ ist Energieeigenzustand zum Eignwert $E(\mathbf{p}) = \frac{|\mathbf{p}|^2}{2m}$

- Normierung: $\langle \mathbf{p}|\mathbf{p}'\rangle = \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}') = \delta(p_x - p_x')\,\delta\left(p_y - p_y'\right)\delta(p_z - p_z')$
- Vollständigkeit: $\int d\mathbf{p}|\mathbf{p}\rangle\langle \mathbf{p}| = \hat{1}$
- Entartung: Jeder Energieeigenwert $E > 0$ ist ∞-fach entartet, da alle $\mathbf{p}$ mit gleicher Norm die gleiche Energie geben. Bemerkung: Da die Energieeigenwerte entartet sind, gibt es noch andere Möglichkeiten, die Energieeigenzustände zu bilden. Ein weiteres Beispiel, Energieeigenzustände, die auch Drehimpulseigenzustände sind, folgt später.

10.2 Teilchen im kugelsymmetrischen Potential $V(r)$

Nun sind p_x, p_y, p_z nicht mehr erhalten. Aber: $\hat{H}$ kommutiert mit den Komponenten des Drehimpulses $\mathbf{l}$,

$$\hat{\mathbf{l}} = \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}} :$$

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^{\,2}}{2m} + V(r), \quad \left[\hat{H}, \hat{l}_x\right] = \left[\hat{H}, \hat{l}_y\right] = \left[\hat{H}, \hat{l}_z\right] = 0.$$

Beweis: In Aufgabe 3.2 wurde bewiesen, dass $[\hat{l}_z, \hat{r}] = 0$, wobei der Operator $\hat{r}$ Multiplikation mit $r = (x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}$ darstellt. Hieraus folgt, dass auch $[\hat{l}_x, \hat{r}] = [\hat{l}_y, \hat{r}] = 0$, und dass $[\hat{l}_x, V(\hat{r})] = [\hat{l}_y, V(\hat{r})] = [\hat{l}_z, V(\hat{r})] = 0]$ für eine beliebige Funktion $V(r)$.

Die Komponenten $\hat{l}_x, \hat{l}_y, \hat{l}_z$ sind untereinander jedoch nicht vertauschbar, da

$$\left[\hat{l}_x, \hat{l}_y\right] = i\hbar\hat{l}_z, \quad \text{zyklisch.}$$

Deshalb sind die Komponenten des Drehimpulses nicht kommensurabel. Man kann nur eine Komponente festlegen. Normalerweise wählt man l_z. Es gibt aber einen aus $\hat{l}_x$ und $\hat{l}_y$ gebildeten Operator, der mit $\hat{l}_z$ und mit $\hat{H}$ kommutiert: $\hat{l}_x^2 + \hat{l}_y^2$. Da $\hat{l}_z$ mit sich selbst kommutiert, kann man anstatt $l_x^2 + l_y^2$ auch den Operator

$$\hat{l}^2 = \hat{l}_x^2 + \hat{l}_y^2 + \hat{l}_z^2$$

nehmen.
Beweis: Siehe Aufgabe 3.2.
Zusammenfassend: Die Observablen H, l_z und l^2 sind kommensurabel. Energieeigenzustände können deshalb aus den gemeinsamen l_z, l^2-Eigenzustände gebildet werden.

10.3 Eigenzustände und Spektrum der Operatoren $\hat{l}_z, \hat{l}^2$

Der Drehimpuls $\mathbf{l} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$ hat die Dimension $\hbar$. Hieraus folgt, dass die Operatoren $\hat{l}_z$ und $\hat{l}^2$ und (und auch $\hat{l}_x$ und $\hat{l}_y$) in Kugelkoordinaten (r, θ, ϕ) nur auf die (dimensionslosen) Winkel θ und ϕ wirken.

Explizit findet man durch den Übergang auf Kugelkoordinaten (r, θ, ϕ) mit $x = r\cos\phi\sin\theta$, $y = r\sin\phi\sin\theta$, $z = r\cos\theta$, dass

$$\hat{\mathbf{r}}\psi(\mathbf{r}) = \mathbf{e}_r r\psi(\mathbf{r}), \quad \hat{\mathbf{p}}\psi(\mathbf{r}) = -i\hbar\boldsymbol{\nabla}\psi(\mathbf{r}) = -i\hbar\left(\mathbf{e}_r\frac{\partial}{\partial r} + \mathbf{e}_\theta\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial\theta} + \mathbf{e}_\phi\frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\phi}\right)\psi(\mathbf{r}),$$

wobei

$$\mathbf{e}_r = \begin{pmatrix} \cos\phi\sin\theta \\ \sin\phi\sin\theta \\ \cos\theta \end{pmatrix}, \quad \mathbf{e}_\theta = \begin{pmatrix} \cos\phi\cos\theta \\ \sin\phi\cos\theta \\ -\sin\theta \end{pmatrix}, \quad \mathbf{e}_\phi = \begin{pmatrix} -\sin\phi \\ \cos\phi \\ 0 \end{pmatrix}$$

die Einheitsvektoren zu den Koordinaten r, θ bzw. ϕ sind. Aus den Orthonormalitätsrelationen $\mathbf{e}_r \times \mathbf{e}_\theta = \mathbf{e}_\phi$, $\mathbf{e}_\theta \times \mathbf{e}_\phi = \mathbf{e}_r$ und $\mathbf{e}_\phi \times \mathbf{e}_r = \mathbf{e}_\theta$ folgt dann, dass

$$\hat{\mathbf{l}} = -i\hbar\left(\mathbf{e}_\phi\frac{\partial}{\partial\theta} - \mathbf{e}_\theta\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\phi}\right).$$

Hieraus folgt dass

$$\hat{l}_z = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\phi}.$$

Die Operatoren $\hat{l}_x$ und $\hat{l}_y$ lassen sich bequemer durch die linearen Kombinationen $\hat{l}_\pm = \hat{l}_x \pm i\hat{l}_y$ darstellen,

$$\hat{l}_\pm = \hbar e^{\pm i\phi} \left(\pm \frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot\theta \frac{\partial}{\partial \phi} \right).$$

Schliesslich findet man so auch, dass

$$\hat{l}^2 = -\hbar^2 \left(\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\phi^2} \right).$$

Da die Operatoren $\hat{l}_z$ und $\hat{l}^2$ nur auf die Winkelkoordinaten θ und ϕ wirken, kann man das Eigenwertproblem in Hilbertraum $\mathcal{H}^Y$ der Funktionen $Y(\theta, \phi)$ auf der Kugelfläche lösen, wobei das Skalarprodukt für Funktionen $Y(\theta, \phi)$ als

$$(Y', Y) = \int_0^\pi \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi Y'(\theta, \phi)^* Y(\theta, \phi).$$

definiert ist.

Wir werden nun zuerst die wichtigsten Ergebnisse zum Spektrum und zu den Eigenfunktionen der Operatoren $\hat{l}_z, \hat{l}^2$ zusammenfassen. Die Herleitung wird danach besprochen.

- Die Eigenwerte des Operators $\hat{l}^2$ sind

  $$\hbar^2 l(l+1), \quad \text{mit } l = 0, 1, 2, \ldots.$$

  Die ganze Zahl l wird "Nebenquantenzahl" genannt.

- Die Eigenwerte des Operators $\hat{l}_z$ sind

  $$\hbar m, \quad \text{mit } m = 0, \pm 1, \ldots, \pm l.$$

  Die ganze Zahl m wird "Magnetische Quantenzahl" genannt.

- Die Eigenwertpaare (m, l) sind nicht entartet und die zugehörige Eigenfunktion auf der Kugelfläche wird $Y_{lm}(\theta, \phi)$ geschrieben. Diese Funktionen werden "Kugelflächenfunktion" oder "spherical harmonics" genannt.

Eigenschaften der Kugelflächenfunktionen:

1. Explizit gilt:

$$Y_{lm}(\theta,\phi) = \frac{(-1)^{l+m} e^{im\phi}}{2^l l!} \sqrt{\frac{(2l+1)(l-m)!}{4\pi(l+m)!}} (\sin\theta)^m \frac{d^{l+m}(\sin\theta)^{2l}}{(d\cos\theta)^{l+m}}.$$

   Explizite Ausdrücke für $l = 0, 1, 2$:

$$\begin{aligned}
Y_{00}(\theta,\phi) &= && \sqrt{\tfrac{1}{4\pi}} & Y_{20}(\theta,\phi) &= && \sqrt{\tfrac{5}{16\pi}}\,(3\cos^2\theta - 1) \\
Y_{10}(\theta,\phi) &= && \sqrt{\tfrac{3}{4\pi}}\cos\theta & Y_{2\pm1}(\theta,\phi) &= \mp && \sqrt{\tfrac{15}{8\pi}}\sin\theta\cos\theta\, e^{\pm i\phi} \\
Y_{1\pm1}(\theta,\phi) &= \mp && \sqrt{\tfrac{3}{8\pi}}\sin\theta\, e^{\pm i\phi} & Y_{2\pm2}(\theta,\phi) &= && \sqrt{\tfrac{15}{32\pi}}\sin^2\theta\, e^{\pm 2i\phi}
\end{aligned}$$

   Bemerkung: Für $m = 0$ gilt:

$$Y_{l0}(\theta,\phi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} P_l(\cos\theta),$$

   wobei P_l das Legendre Polynom ist,

$$P_l(x) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{dx^l} \left(x^2 - 1\right)^l.$$

2. Normierung:

$$(Y_{l'm'}, Y_{lm}) = \delta_{ll'}\delta_{mm'}.$$

3. Die Kugelflächenfunktionen $Y_{l,m}$ und $Y_{l,-m}$ sind verwandt:

$$Y_{l,-m}(\theta,\phi) = Y_{l,m}(\theta,\phi)^* (-1)^m.$$

4. Vollständigkeit: Jede Funktion $Y(\theta,\phi)$ auf der Kugelfläche kann in den Kugelflächenfunktionen $Y_{lm}(\theta,\phi)$ entwickelt werden,

$$Y(\theta,\phi) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{l} (Y_{lm}, Y)\, Y_{lm}(\theta,\phi).$$

5. Die Kugelflächenfunktionen sind Eigenfunktionen des Paritätsoperators P,

$$P\, Y_{lm}(\theta,\phi) = (-1)^l Y_{lm}(\theta,\phi).$$

6. Eine $\hat{l}^2$-Eigenfunktion zum Eigenwert $\hbar^2 l(l+1)$, $l = 0, 1, 2, \cdot$ wird eine "s-", "p-", "d-", "f-" Funktion genannt:

$l =$	0	1	2	3	4	5	$\cdots$
Abkürzung	s	p	d	f	g	h	$\cdots$

7. Ein wichtiges mathematisches Ergebnis, das hier leider nicht bewiesen werden kann, ist das Additionstheorem für Kugelflächenfunktionen: Seien $\mathbf{e}$ und $\mathbf{e}'$ zwei (normierte) Raumrichtungen, die durch Polarwinkel (θ, ϕ) bzw. (θ', ϕ') definiert werden, d.h.

$$\mathbf{e} = \begin{pmatrix} \cos\phi \sin\theta \\ \sin\phi \sin\theta \\ \cos\theta \end{pmatrix}, \qquad \mathbf{e}' = \begin{pmatrix} \cos\phi' \sin\theta' \\ \sin\phi' \sin\theta' \\ \cos\theta' \end{pmatrix},$$

   dann gilt:

$$\sum_{m=-l}^{l} Y_l^m(\theta', \phi')^* Y_l^m(\theta, \phi) = \frac{2l+1}{4\pi} P_l(\cos\alpha)$$

   wobei $\cos\alpha = \mathbf{e} \cdot \mathbf{e}'$, α ist der Winkel zwischen $\mathbf{e}$ und $\mathbf{e}'$, und $P_l(y)$ ein Legendre-Polynom.

In dem Beweis dieser Behauptungen spielen die Operatoren

$$\hat{l}_\pm = \hat{l}_x \pm i\hat{l}_y$$

eine wichtige Rolle.

Nun folgen die Beweise:

- In Polarkoordinaten gilt, dass $\hat{l}_z = -i\hbar\partial/\partial\phi$. Das Spektrum von $\hat{l}_z$ folgt dann aus der Eigenwertgleichung

$$\hat{l}_z Y(\theta, \phi) = -i\hbar \frac{\partial Y(\theta, \phi)}{\partial \phi} = m\hbar Y(\theta, \phi),$$

  wobei m (a priori) eine reelle Zahl ist. Die allgemeine Lösung ist:

$$Y(\theta, \phi) = \Theta(\theta) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi},$$

  wobei $\Theta(\theta)$ eine willkürliche Funktion von θ ist, mit der Normierung

$$\int_0^\pi d\theta \, \sin\theta \, |\Theta(\theta)|^2 = 1.$$

  Da $Y(\theta, \phi) = Y(\theta, \phi + 2\pi)$ muss gelten: $m = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots$.

- Das Spektrum von $\hat{l}^2$ lässt sich mit einer algebraischen Methode bestimmen. Hierzu gibt es folgende Behauptungen, die getrennt bewiesen werden:

    1. Alle Eigenwerte des Operators $\hat{l}^2$ sind nicht-negativ. Sie können deshalb als $\hbar^2 l(l+1)$ geschrieben werden, wobei $l \geq 0$ (a priori) eine reelle Zahl ist.
    2. Wenn $\hbar^2 l(l+1)$ und $\hbar m$ Eigenwerte von $\hat{l}^2$ unn $\hat{l}_z$ sind, die zum gleichen Eigenzustand gehören, dann gilt
    $$|m| \leq l.$$
    3. Eine eventuelle Eigenfunktion $Y_{lm}(\theta, \phi)$ mit $m = -l$ genügt der Gleichung
    $$\hat{l}_- Y_{lm}(\theta, \phi) = 0.$$
    Es gibt eine (und nur eine) Lösung dieser Gleichung:
    $$Y_{l,-l}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{(2l+1)!}{4\pi}} \frac{e^{-il\phi} \sin^l \theta}{2^l l!}.$$
    Hieraus folgt, dass das Eigenwertpaar $(l, m = -l)$ nicht entartet ist (im Hilbertraum $\mathcal{H}^Y$ der Kugelflächenfunktionen).
    4. Sei $Y_{lm}(\theta, \phi)$ eine normierte Eigenfunktion von $\hat{l}^2$ und $\hat{l}_z$ zu den Eigenwerten $\hbar^2 l(l+1)$ bzw. $\hbar m$, und sei $m > -l$, dann ist
    $$\frac{1}{\hbar \sqrt{(l+m)(l-m+1)}} \hat{l}_- Y_{lm}(\theta, \phi)$$
    eine normierte Eigenfunktion der Operatoren $\hat{l}^2$ und $\hat{l}_z$ zu den Eigenwerten $\hbar^2 l(l+1)$ bzw. $\hbar(m-1)$.
    Hieraus folgt, dass nur Eigenwerte $\hbar m$ mit $m - (-l)$ ganzzahlig auftreten können, und dass solche Eigenwerte nicht entartet sind. Da m ganzzahlig ist, muss l auch ganzzahlig sein.
    5. Eine eventuelle Eigenfunktion $Y_{lm}(\theta, \phi)$ mit $m = l$ genügt der Gleichung
    $$\hat{l}_+ Y_{lm}(\theta, \phi) = 0.$$
    Es gibt eine (und nur eine) Lösung dieser Gleichung:
    $$Y_{ll}(\theta, \phi) = (-1)^l \sqrt{\frac{(2l+1)!}{4\pi}} \frac{e^{il\phi} \sin^l \theta}{2^l l!}.$$
    Hieraus folgt, dass das Eigenwertpaar $(l, m = l)$ nicht entartet ist (im Hilbertraum $\mathcal{H}^Y$ der Kugelflächenfunktionen).

6. Sei $Y_{lm}(\theta,\phi)$ eine normierte Eigenfunktion von $\hat{l}^2$ und $\hat{l}_z$ zu den Eigenwerten $\hbar^2 l(l+1)$ bzw. $\hbar m$, mit $m < l$, dann ist

$$\frac{1}{\hbar\sqrt{(l-m)(l+m+1)}}\hat{l}_+ Y_{lm}(\theta,\phi)$$

eine normierte Eigenfunktion zu den Eigenwerten $\hbar^2 l(l+1)$ und $\hbar(m+1)$.
Hieraus folgt, dass alle Eigenwerte $m=-l$, $m=-l+1$, usw., bis zu $m=l$ tatsächlich auftreten, und dass es eine explizite Konstruktion der Eigenfunktionen $Y_{lm}(\theta,\phi)$ gibt.

Zusammenfassend: Die Eigenwerte des Operators $\hat{l}^2$ sind von der Form $\hbar^2 l(l+1)$, mit $l \geq |m|$ ganzzahlig. Diese Eigenwerte sind nicht entartet. Die Eigenfunktionen werden durch

$$Y_{lm}(\theta,\phi) = \frac{1}{\hbar^{l+m}}\sqrt{\frac{(l-m)!}{(2l)!(l+m)!}}\hat{l}_+^{l+m} Y_{l,-l}(\theta,\phi)$$

gegeben. (Diese Gleichung legt auch den unbestimmten Phasenfaktor in $Y_{lm}(\theta,\phi)$ fest.)

Wichtige Bemerkung: Es gilt für die sogenannten “Leiteroperatoren” $\hat{l}_\pm$, dass

$$\begin{aligned}
\hat{l}_- Y_{lm}(\theta,\phi) &= \sqrt{(l+m)(l-m+1)}\hbar Y_{l,m-1}(\theta,\phi), \\
\hat{l}_+ Y_{lm}(\theta,\phi) &= \sqrt{(l-m)(l+m+1)}\hbar Y_{l,m+1}(\theta,\phi).
\end{aligned}$$

Nun folgen die Beweise der einzelnen Behauptungen:

1. Sei Y_l eine $\hat{l}^2$-Eigenfunktion zum Eigenwert $\hbar^2 l(l+1)$. Dann

$$\begin{aligned}
\hbar^2 l(l+1) &= \left(Y_l, \hat{l}^2 Y_l\right) \\
&= \left(Y_l, \hat{l}_x^2 Y_l\right) + \left(Y_l, \hat{l}_y^2 Y_l\right) + \left(Y_l, \hat{l}_z^2 Y_l\right) \\
&= \left(\hat{l}_x Y_l, \hat{l}_x Y_l\right) + \left(\hat{l}_y Y_l, \hat{l}_y Y_l\right) + \left(\hat{l}_z Y_l, \hat{l}_z Y_l\right) \\
&\geq 0.
\end{aligned}$$

2. Aus $(\hat{l}_- Y_{lm}, \hat{l}_- Y_{lm}) \geq 0$ mit $\hat{l}_- = \hat{l}_x - i\hat{l}_y$ und Y_{lm} Eigenfunktion zu den Eigenwerten $\hbar^2 l(l+1)$ und $\hbar m$, folgt:

$$(Y_{lm}, \hat{l}_+\hat{l}_- Y_{lm}) \geq 0,$$

mit $\hat{l}_+ = \hat{l}_x + i\hat{l}_y = \hat{l}_-^\dagger$. Es gilt:

$$\hat{l}_+\hat{l}_- = \hat{l}_x^2 + \hat{l}_y^2 - i[\hat{l}_x, \hat{l}_y] = \hat{l}^2 - \hat{l}_z^2 + \hbar\hat{l}_z.$$

Hieraus folgt, dass

$$\begin{aligned}
(Y_{lm}, \hat{l}_+\hat{l}_- Y_{lm}) &= \hbar^2 l(l+1) - \hbar^2 m(m-1) \\
&= \hbar^2 (l+m)(l-m+1) \\
&\geq 0 \\
&\Rightarrow -l \leq m \leq l+1.
\end{aligned}$$

Ebenso findet man aus $(\hat{l}_+ Y_{lm}, \hat{l}_+ Y_{lm}) \geq 0$, dass

$$-l-1 \leq m \leq l.$$

3. Es gibt $m = -l$, nur wenn

$$(Y_{lm}, \hat{l}_+\hat{l}_- Y_{lm}) = (\hat{l}_- Y_{lm}, \hat{l}_- Y_{lm}) = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \hat{l}_- Y_{lm} = 0.$$

Mit

$$Y_{lm}(\theta, \phi) = \Theta(\theta) \frac{e^{im\phi}}{\sqrt{2\pi}}$$

und

$$\hat{l}_- = \hbar e^{-i\phi} \left(-\frac{\partial}{\partial\theta} + i \cot\theta \frac{\partial}{\partial\phi} \right)$$

folgt, dass (mit $m = -l$):

$$-\frac{d\Theta}{d\theta} + l \cot\theta \, \Theta = 0.$$

Diese Gleichung hat die Lösung $\Theta(\theta) = \text{const} \cdot (\sin\theta)^l$.

4. • $\hat{l}_z \hat{l}_- Y_{lm}(\theta, \phi) = (\hat{l}_- \hat{l}_z + [\hat{l}_z, \hat{l}_-]) Y_{lm}(\theta, \phi)$.
Es gilt

$$\begin{aligned}
[\hat{l}_z, \hat{l}_-] &= \left[\hat{l}_z, \hat{l}_x\right] - i[\hat{l}_z, \hat{l}_y] \\
&= i\hbar \hat{l}_y - \hbar \hat{l}_x \\
&= -\hbar \hat{l}_-.
\end{aligned}$$

Hieraus folgt, dass $\hat{l}_z Y_{lm}(\theta, \phi)$ eine Eigenfunktion des Operators $\hat{l}_z$ zum Eigenwert $\hbar(m-1)$ ist:

$$\begin{aligned}
\hat{l}_z \hat{l}_- Y_{lm}(\theta, \phi) &= (\hat{l}_- \hat{l}_z - \hbar \hat{l}_-) Y_{lm}(\theta, \phi) \\
&= \hbar(m-1) Y_{lm}(\theta, \phi).
\end{aligned}$$

- Da $\hat{l}_-$ und $\hat{l}^2$ vertauschbar sind:

$$\hat{l}^2\hat{l}_- Y_{lm}(\theta,\phi) \quad = \quad \hat{l}_-\hat{l}^2 Y_{lm}(\theta,\phi).$$

  Hieraus folgt, dass $\hat{l}_z Y_{lm}(\theta,\phi)$ eine Eigenfunktion des Operators $\hat{l}^2$ zum Eigenwert $\hbar^2 l(l+1)$ ist:

$$\hat{l}^2\hat{l}_- Y_{lm}(\theta,\phi) \quad = \quad \hbar^2 l(l+1) Y_{lm}(\theta,\phi).$$

- Normierung:

$$(\hat{l}_- Y_{lm}, \hat{l}_- Y_{lm}) = (Y_{lm}, \hat{l}_+\hat{l}_- Y_{lm}) = \hbar^2(l(l+1) - m(m-1)) = \hbar^2(l+m)(l-m+1).$$

5. wie für 3.

6. wie für 4.