Skript zur 13. Vorlesung "Quantenmechanik", Montag den 30. Mai, 2011.

10.4 Energie-Eigenwertprobleme in einem kugelsymmetrischen Potential

10.4.1 Allgemeine Theorie

Für ein Potential $V(r)$ sind $\hat{l}_z$ und $\hat{l}^2$ erhalten. Damit können die Energie-Eigenfunktionen auch als $\hat{l}_z$- und $\hat{l}^2$-Eigenfunktionen gewählt werden. Wir schreiben:

$$\psi(\mathbf{r}) = R(r) Y_{lm}(\theta, \phi).$$

Normierung: $\int_0^\infty dr\, r^2 \left|R(r)\right|^2 = 1.$

In Kugelkoordinaten lautet die Schrödinger-Gleichung

$$\begin{aligned} E\psi(\mathbf{r}) &= \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\triangle + V(r)\right)\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \\ &= \left\{-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right) + V(r)\right\}\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}). \end{aligned}$$

Mit

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

schreibt man die Schrödinger-Gleichung dann als

$$E\psi(\mathbf{r}) = \left\{-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r + \frac{\hat{l}^2}{2mr^2} + V(r)\right\}\psi(\mathbf{r}).$$

Dieser Hamilton-Operator teilt sich auf in "radiale kinetische Energie" (r-Term), "Rotationsenergie" (l-Term), und Potentielle Energie ($V(r)$).
Einsetzen von $\psi(\mathbf{r}) = R(r)Y_{lm}(\theta, \phi)$ gibt

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2mr}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + V(r)\right)R(r) = ER(r).$$

Man bringt diese Gleichung in eine Form, die der eindimensionalen Schrödinger-Gleichung sehr ähnlich ist, indem man $R(r) = \frac{1}{r}f(r)$ setzt, sodass

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + V(r)\right)f(r) \quad = \quad Ef(r).$$

Normierung:

$$\int_0^\infty dr\ |f(r)|^2 \quad = \quad 1.$$

Diese Gleichung wird die "radiale Schrödinger-Gleichung" genannt. Die Kombination

$$\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + V(r)$$

ist als ein effektives Potential für die radiale Bewegung zu betrachten.
Bemerkung: Da dir Transformation $R(r) = r^{-1} f(r)$ singulär ist für $r \to 0$, fordert man, dass $f(r) \to 0$ für $r \to 0$.

10.4.2 Freies Teilchen

Das Potential $V(r) = 0$ ist (trivialerweise) kugelsymmetrisch. Deshalb kann man die Energie-Eigenfunktionen in der Form $\psi(\mathbf{r}) = r^{-1} f(r) Y_{lm}(\theta, \phi)$ wählen, wobei

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2} \right) f(r) = E f(r).$$

Da das effektive Potential nicht-negativ ist: Es gibt keine Lösungen für $E < 0$.

Für $E > 0$: Sei $k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$, dann

$$\left(-\frac{1}{k^2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{k^2 r^2} - 1 \right) f(r) = 0.$$

Dies ist eine Differentialgleichung 2. Ordnung: Es gibt zwei linear unabhängige Lösungen für jeden k-Wert und jedes l. Für $l = 0$ sind die Lösungen:

$$f_0(r) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \sin(kr), \quad g_0(r) = -\sqrt{\frac{2}{\pi}} \cos(kr).$$

Für allgemeines l bestimmt man die Lösungen aus der Rekursionsformel

$$\begin{aligned} f_{l+1}(r) &= \left(-\frac{1}{k} \frac{d}{dr} + \frac{l+1}{kr} \right) f_l(r), \\ g_{l+1}(r) &= \left(-\frac{1}{k} \frac{d}{dr} + \frac{l+1}{kr} \right) g_l(r). \end{aligned}$$

Beweis: Aus $\frac{d^2}{dr^2}\frac{1}{r} = \frac{1}{r}\frac{d^2}{dr^2} - \frac{2}{r^2}\frac{d}{dr} + \frac{2}{r^3}$ folgt:

$$\frac{d^2}{dr^2} f_l = \left(-k^2 + \frac{l(l+1)}{r^2}\right) f_l.$$

Hieraus folgt, dass

$$\begin{aligned}
\frac{d^2}{dr^2}\left(-\frac{1}{k}\frac{d}{dr} + \frac{l+1}{kr}\right) f_l &= \left(-\frac{1}{k}\frac{d}{dr} + \frac{l+1}{kr}\right)\left(\frac{d^2}{dr^2} f_l\right) + \frac{l+1}{kr^2}\left(\frac{2}{r} - 2\frac{d}{dr}\right) f_l \\
&= \left(-\frac{1}{k}\frac{d}{dr} + \frac{l+1}{kr}\right)\left(-k^2 + \frac{l(l+1)}{r^2}\right) f_l + \frac{2(l+1)}{kr^2}\left(\frac{1}{r} - \frac{d}{dr}\right) f_l \\
&= \left(-k^2 + \frac{(l+1)(l+2)}{r^2}\right)\left(-\frac{1}{k}\frac{d}{dr} + \frac{l+1}{kr}\right) f_l,
\end{aligned}$$

und das Gleiche für g_l.

Diese Lösungen haben folgende Eigenschaften:

- Explizit, für $l = 0, 1$:

$$\begin{aligned}
f_0(r) &= \sqrt{\frac{2}{\pi}} \sin kr, \\
g_0(r) &= -\sqrt{\frac{2}{\pi}} \cos kr, \\
f_1(r) &= \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left(\frac{\sin kr}{kr} - \cos kr\right), \\
g_1(r) &= -\sqrt{\frac{2}{\pi}} \left(\sin kr + \frac{\cos kr}{kr}\right).
\end{aligned}$$

- Asymptotisch, für $kr \to \infty$:

$$\begin{aligned}
f_l(r) &\to \sqrt{\frac{2}{\pi}} \sin\left(kr - \frac{\pi l}{2}\right) \\
g_l(r) &\to -\sqrt{\frac{2}{\pi}} \cos\left(kr - \frac{\pi l}{2}\right)
\end{aligned}$$

- Asymptotisch, für $kr \to 0$:

$$\begin{aligned}
f_l(r) &\to \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{(kr)^{l+1}}{\prod_{l'=1}^{l}(2l'+1)} \\
g_l(r) &\to -\sqrt{\frac{2}{\pi}} \cos{(kr)^l} \prod_{l'=1}^{l}(2l'+1)
\end{aligned}$$

Man definiert

$$
\begin{aligned}
j_l(kr) &= \sqrt{\frac{\pi}{2}}\frac{f_l(kr)}{r} \qquad \text{“sphärische Besselfunktion”}\\
y_l(kr) &= \sqrt{\frac{\pi}{2}}\frac{g_l(kr)}{r} \qquad \text{“sphärische Neumannfunktion”}\\
\Rightarrow f_l(r) &= kr\sqrt{\frac{2}{\pi}}j_l(kr) \qquad g_l(r) = kr\sqrt{\frac{2}{\pi}}y_l(kr)
\end{aligned}
$$

Dann sind

$$\psi_{klm}(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{2}{\pi}}kj_l(kr)Y_{lm}(\theta,\phi)$$

Energie-Eigenfunktionen für ein freies Teilchen in Kugelkoordinaten. Die Normierung ist:

$$(\psi_{klm}, \psi_{k'l'm'}) = \delta(k-k')\delta_{ll'}\delta_{mm'}.$$

Bemerkung: Wir haben nun zwei Sätze Energie-Eigenfunktionen für ein freies Teilchen in drei Dimensionen:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}}e^{i\mathbf{kr}}, \quad \psi_{klm}(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{2}{\pi}}kj_l(kr)Y_{lm}(\theta,\phi).$$

Beide Sätze sind vollständig, d.h. es ist möglich, Basisfunktionen $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ als lineare Kombination von Basisfunktionen $\psi_{klm}(r,\theta,\phi)$ zu schreiben. Insbesondere können die Funktionen $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ als Linearkombination der Basisfunktionen $\psi_{klm}(r,\theta,\phi)$ geschrieben werden:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{k}\sum_{l,m} e^{i\pi\frac{l}{2}}Y^*_{lm}(\theta_{\mathbf{k}},\phi_{\mathbf{k}})\psi_{klm}(\mathbf{r})$$

wobei $\theta_{\mathbf{k}}$ und $\phi_{\mathbf{k}}$ die Polarwinkel für die Richtung $\mathbf{k}$ darstellen. (Ohne Beweis.) Spezieller Fall, $\mathbf{k} = k\mathbf{e}_z$:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}}e^{ikz} = \sum_{l=1}^{\infty}\frac{2l+1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}}e^{i\pi\frac{l}{2}}j_l(kr)P_l(\cos\theta).$$