T E I L II

Quantenmechanik

Einfache Anwendungen der Schrödinger- Gleichung

Der **Gesamt-Drehimpuls** $\vec{J}$ bei Umlauf über eine Kugeloberfläche ist also:

$$\boxed{\vec{J} = \frac{\hbar}{i} \cdot \vec{r} \times \vec{\nabla}}$$

Hierbei ist $\vec{r}$ der Ortsvektor und $\vec{\nabla}$ der Nabla - Operator - Vektor.

Nach Gl. (92) geht aber das Drehimpulsquadrat in die Wellengleichung ein. Da wir die Wellenfunktion des Gesamt-Drehimpulses in Kugelkoordinaten suchen, müssen wir Gl. (97) quadrieren. Somit lautet die in Kugelkoordinaten darzustellende Formel:

$$\boxed{-\frac{\vec{J}^2}{\hbar^2} = \left|\vec{r} \times \vec{\nabla}\right|^2 = \Lambda^2}$$

Inhaltsverzeichnis

Vorwort 3

Einleitung 4

1. Verallgemeinerung der Wellengleichung 5
2. Der Operator für den Impuls 7
3. Der Orts - Operator 10
4. Das Teilchen im Kasten 11
5. Bewegung in zwei Dimensionen 18
6. Die harmonische Schwingung 23
7. Umlauf in zwei Dimensionen 34
8. Mathematische Werkzeuge 41
9. Umlauf in drei Dimensionen 53
10. Kugelflächenfunktionen 67

Vorwort

Die technisch-wissenschaftliche und rein wirtschaftliche Rationalität der „modernen“ Gesellschaft erweist sich als „geistige“ Magersucht. Diese Tatsache erschreckt noch mehr, als der hier Umgang mit der Quantenmechanik. Letztere jedenfalls rechtfertig es nicht, Gott als Illusion hinzuzustellen.

Und in der Tat, noch immer leben mehr Fromme auf der Welt, als Rationalisten. Einige „Fromme“ sind höchst unbequem. Daher mag manch einer hoffen, dass sich am Ende der Tage alle Religion als Traum herausstellt. Leider hilft diese Hoffnung objektiv gesehen auch nicht weiter, weil er dieses ferne Ende nicht erleben wird.

Um hier ein wenig nachzuhelfen mag manch einer auf die „rettende“ Idee verfallen, es sei gut, alle Religion auszurotten, um dann den ersehnten Frieden zu erlangen. Aber die gewaltsame Herbeiführung paradiesischer Zustände oder die gewaltsame Herbeiführung der Vorherrschaft irgendeiner Religion auch der Nichtreligion kann keinen Frieden schaffen. Hoffentlich müssen wir diesen Beweis menschlicher Unvernunft nicht durchleben.

Nur der beschwerliche Weg religiöser Toleranz gepaart mit geistiger Auseinandersetzung der Weltanschauungen führt weiter. Alle anderen Wege enden unweigerlich im Chaos.

Angaben zum Verfasser

Dipl. Ing. Martin Bock
Düppenweilerstraße 62
66763 Dillingen / Diefflen

Email: martin-bock@t-online.de

Homepage: http://www.physik-theologie.de

Diefflen, 13.08.2004

Dipl. Ing. Martin Bock

Verlagsrechte

Alle Rechte vorbehalten.

Einleitung

Im Teil I wurde gezeigt, dass die klassische Mechanik, deren zentrales Konzept die Bahn eines Teilchens ist, bei der Beschreibung von Objekten wie Elektronen (subatomare Teilchen) oder Atomen, leider versagt. Um die in den Experimenten gemachten Beobachtungen beschreiben zu können, haben wird die Quantenmechanik (QM) eingesetzt, deren zentrales Konzept die Wellenfunktion ψ ist. Diese Funktion ergab sich aus den Gesetzen der klassischen Wellenlehre. Die Wellenfunktion enthält die gesamte Information über ein System und ermöglicht es, die Wahrscheinlichkeit zu berechnen, mit der ein Quantenobjekt (QO, Teilchen) an einem bestimmten Punkt zu finden ist. So wie die klassische Mechanik auf Newtons Bewegungsgleichungen beruht, welche die Berechnung der Teilchenbahn erlauben, so beruht die QM auf der Schrödinger-Gleichung, mit deren Hilfe wir die Wellenfunktion berechnen können. Bei der Herleitung der Schrödinger-Gleichung haben wir in Teil I den Operator für die kinetische Energie $\hat{E}_{kin}$ und den Operator für die Gesamtenergie $\hat{E}_{ges}$ kennen gelernt.

In diesem Teil II wird der mathematische Formalismus weiter abstrahiert. Wir wollen aber auch hierbei versuchen, dies weiterhin in möglichst verständlicher Form zu tun.

Wir beginnen unsere Überlegungen mit einfachen Anwendungen der Schrödinger-Gleichung und untersuchen dann die verschiedenen Bewegungsarten, wie Teilchen im Kasten, harmonische Schwingung, Umlauf usw.. Auf diese Weise lernen wir einige grundlegende Konzepte der QM kennen und verschaffen uns so das notwendige Rüstzeug um den Rechengang zur Herleitung der Wellengleichung des Wasserstoffatoms zu verstehen.

Literatur:

Der in diesem Teil II beschrittene Weg zum Einstieg in die QM wurde aus dem Lehrbuch „Physikalische Chemie“, 2.Auflage 1996, von Peter W. Atkins, ISBN 3-527-29275-6, VCH- Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, übernommen.

1. Verallgemeinerung der Wellengleichung

In Teil I, (s. Gl. (26)) erhielten wir für ein Teilchen der Masse *m*, das sich ohne potenzielle Energie (es gilt überall V=0, die Energie des Teilchens ist unabhängig von seiner Position) entlang der x-Achse bewegt, die Schrödinger-Gleichung:

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m}\cdot\frac{d^2}{dx^2}\psi E_{kin}(x) = E_{kin}\cdot\psi E_{kin}(x)} \qquad (1)$$

Ausgangspunkt für diese Gleichung war die aus der klassischen Wellenlehre hergeleitete Wellengleichung ψE_{kin} (s. Teil I, Gl. (13)), die wir hier nochmals aufschreiben, um sie weiter zu untersuchen bzw. weiter zu abstrahieren.

$$\boxed{\psi E_{Kin}(x,t) = A\sin(\frac{2\pi}{\lambda}\cdot x - 2\pi\frac{t}{T}) + B\cos(\frac{2\pi}{\lambda}\cdot x - 2\pi\frac{t}{T})} \qquad (2)$$

Zur Ermittlung der vg. Schrödinger-Gleichung wurde der zeitabhängige Teil nicht betrachtet (*t=0*), um den Einstieg in die QM möglichst verständlich zu lassen. Die zeitabhängige Erweiterung ist erst nach Schaffung der grundlegenden quantenmechanischen Konzepte sinnvoll. Mit *t=0* vereinfacht sich Gl. (2) zu

$$\boxed{\psi(x) = A\sin(\frac{2\pi}{\lambda}\cdot x) + B\cos(\frac{2\pi}{\lambda}\cdot x)} \qquad (3)$$

In Teil I hat sich herausgestellt, dass dieser Ausdruck mit den dort aufgeführten physikalischen Experimenten im Einklang steht und einem auf kinetische Energie E_{kin} präparierten Ensemble von Elektronen zugeordneten **Wellenfunktion eines freien Elektrons** entspricht. Wir setzen nun $k = \frac{2\pi}{\lambda}$, $A = i$ (*i* steht für „Wurzel aus Minus Eins“) und $B = 1$. Es ergibt sich dann als Wellenfunktion die bekannte **Euler’sche Formel:**

$$\boxed{\psi(x) = i\sin kx + \cos kx = e^{ikx}} \qquad (4)$$

Leonhard Euler, 1707 - 1783

Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, dass $\boxed{\cos kx - i\sin kx = e^{-kx}}$.

Aufgrund dieser Modifikationen können wir nicht mehr sicher sein, ob dieser Ausdruck immer noch die Wellenfunktion eines freien Elektrons ist. Daher wollen wir dieses zunächst überprüfen.

Nach Gl. (1) ist die 2.Ableitung der Wellenfunktion zu bilden und gleich dem Produkt aus dem Zahlenwert der kinetischen Energie und der Wellenfunktion zu setzen. Hierzu rechnen wir sowohl mit der Sinus-, Kosinus-Funktion als auch mit der Exponentialfunktion. Die erste Ableitung nach *x* ergibt sich zu:

$$\boxed{\frac{d\psi}{dx} = ik\cos kx - k\sin kx = ike^{ikx}} \qquad (5)$$

Die zweite Ableitung nach *x* lautet:

$$\boxed{\frac{d^2\psi}{dx^2} = -ik^2\sin kx - k^2\cos kx = i^2k^2e^{ikx} = -k^2(i\sin kx + \cos kx) = -k^2\psi} \qquad (6)$$

Da das Minuszeichen „-1“ bedeutet und dies gleich i^2 ist, wird der Ausdruck „$i^2k^2e^{ikx}$„ ebenfalls zu $-k^2\psi$, was zeigt, dass die Euler'sche Formel (Gl. (4)) tatsächlich zutrifft. Das elegante an dieser Exponentialfunktion ist aber, dass sie sich nach jeder Differentiation wieder, bis auf konstante Vorfaktoren, reproduziert. Nun setzen wir diesen Ausdruck in Gl. (1) ein und erhalten

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m}\cdot(-k^2)\cdot\psi(x) = E_{kin}\cdot\psi(x)} \qquad (7)$$

Da $\psi(x)$ sich herauskürzt und die beiden Minuszeichen sich aufheben, ergibt sich der Ausdruck $E_{kin} = \frac{k^2\hbar^2}{2m}$. Mit $k=2\pi/\lambda$ ergibt sich $h^2/(2m\lambda^2)=p^2/2m$, was uns in Teil I (s. Gl. (15a)) bereits begegnet ist. Damit können wir feststellen, dass die von uns in Gl. (4) als Wellenfunktion gewählte Euler'sche Formel ebenfalls der Wellenfunktion eines freien Elektrons entspricht. Damit haben wir gezeigt, dass die Exponentialfunktion der aus der klassischen Wellenlehre hergeleiteten Grundgleichung (s. Teil I, Gl. (13)) adäquat ist. Somit ergibt sich aus Gl. (7) der Zusammenhang zwischen der Konstanten *k* und dem Impuls p des Teilchens zu

$$\boxed{p = k\cdot\hbar = \frac{h}{\lambda}} \qquad (8)$$

Dieser Ausdruck ist uns in Teil I (s. Gl. (15)) bereits begegnet, womit die Richtigkeit des mathematischen Ansatzes der Gl. (4) bewiesen ist. Daher wollen wir mit der rechten Seite der Wellengleichung Gl. (4) weiterrechnen (e^{ikx}) und diese wie folgt verallgemeinern:

$$\boxed{\psi(x) = A\cdot e^{ikx} + B\cdot e^{-ikx}} \qquad (9)$$

Wieder prüfen wir, ob die Funktion noch für ein freies Elektron gilt. Die erste Ableitung nach *x* ergibt:

$$\boxed{\frac{d\psi}{dx} = ikA\cdot e^{ikx} + (-ik)B\cdot e^{-ikx}} \qquad (10)$$

Für die zweite Ableitung nach *x* ergibt sich ng. Gl. (11):

$$\boxed{\frac{d^2\psi}{dx^2} = i^2k^2A\cdot e^{ikx} + i^2k^2B\cdot e^{-ikx} = i^2k^2\cdot\psi = -k^2\psi} \qquad (11)$$

Wie wir sehen, ergab sich dieser Ausdruck bereits mit Gl. (6), womit auch die Form der Gl. (9) der Wellenfunktion eines freien Elektrons zugeordnet werden kann. Die Einführung des Faktors „$i^2=-1$“ hat sich somit als „unschädlich“ erwiesen aber die damit verbundene Einführung der Exponentialfunktion (*e*) wird sich noch als eine sehr nützliche Beziehung herausstellen.

2. Der Operator für den Impuls

Um aus einer Wellenfunktion ψ Informationen über den Wert einer bestimmten Observablen (ist die übliche Bezeichnung für die messbare Konstante, mit dem die Wellenfunktion ψ zu multiplizieren ist) zu erhalten, müssen wir zunächst die Form des Operators kennen, der dieser Observablen entspricht (d. h. die auf ein Ensemble von QO mit der untersuchten Eigenschaft, hier Impuls *p* repräsentiert durch den Impulsoperator $\hat{p}$, präpariert ist). Die Schrödinger-Gleichung lautet in Kurzform

$$\boxed{\hat{p}\psi = p\cdot\psi} \qquad (12)$$

Wie versuchen es auch hier mit der Wellengleichung

$$\boxed{\psi(x) = A\cdot e^{ikx}} \qquad (13)$$

Diese Gleichung ergibt sich aus Gl. (9), wobei *B=0* gesetzt wurde. Die erste Ableitung ergibt sich zu $\boxed{\frac{d\psi}{dx} = ik\cdot Ae^{ikx} = ik\cdot\psi}$. Wir versuchen für den Impulsoperator den Ausdruck

$$\boxed{\hat{p}\psi = \frac{\hbar}{i}\cdot\frac{d\psi}{dx} = p\cdot\psi} \qquad (14)$$

Dies bedeutet, dass die erste Ableitung der Wellenfunktion mit dem Faktor „h quer dividiert durch i“ zu multiplizieren ist. Durch Einsetzen der beiden Ausdrücke in Gl. (12) ergibt sich $\boxed{\frac{\hbar}{i}\cdot ik\cdot\psi = p\cdot\psi}$ bzw. $\boxed{k\hbar = p}$. Diesen Ausdruck haben wir schon in Gl. (8) kennen gelernt. Somit haben wir, analog zu unseren bisherigen Rechenverfahren für den Operator der kinetischen Energie und der Gesamtenergie, nun auch den Operator für den Impuls und die dem Impuls zugeordnete Wellengleichung hergeleitet, denn die Wellenfunktion ist eine Eigenfunktion des Operators, womit der berechnete Eigenwert gleich dem Wert des Operators ist. Hätten wir die Wellengleichung $\boxed{\psi(x) = B\cdot e^{-ikx}}$ (vg. Gl. (9) mit A=0) untersucht, so hätten wir auf dem gleichen Weg den Ausdruck $\boxed{-k\hbar = p}$ gefunden. Diese Wellenfunktion beschreibt offenbar ein Teilchen mit dem gleichen Betrag des Impulses (und der gleichen kinetischen Energie) wie zuvor, das sich jetzt jedoch in die negative *x*-Richtung bewegt.

Bisher haben wir die Wellenfunktion Gl. (9) für den Fall *A=0* bzw. *B=0* untersucht. In beiden Fällen konnten wir zeigen, dass es sich um eine Eigenfunktion des Impulsoperators handelt.

Wir wollen nun die Wellenfunktion Gl. (9) für den Fall *A*=*B* untersuchen. Die Untersuchung dieses Falles wird uns über den Begriff der Überlagerung (**Superposition**) zweier (jeweils einzeln bereits als gültig bewiesener) Wellenfunktionen zu den Begriffen **normierte Wellenfunktion** und **Erwartungswert des Operators** führen sowie zu dem damit verbundenen mathematischen Lösungsverfahren. Die Wellenfunktion für den Fall *A*=*B* lautet:

$$\boxed{\psi(x) = A\cdot(e^{ikx} + e^{-ikx}) = 2A\cos kx} \qquad (15)$$

Wenn wir jedoch auf diese Funktion den vg. Impulsoperator wirken lassen, erhalten wir über die Schrödinger-Gleichung $\hat{p}\psi = \frac{\hbar}{i}\cdot\frac{d\psi}{dx} = p\cdot\psi$ den Ausdruck

$$\frac{\hbar}{i}\cdot\frac{d\psi}{dx} = \frac{\hbar}{i}\cdot 2A\cdot\frac{d(\cos kx)}{dx} = \frac{\hbar}{i}\cdot 2A\cdot(-1)\cdot k\cdot\sin kx = -\frac{k\hbar}{i}\cdot 2A\cdot\sin kx = p\cdot i2A\cdot\sin kx\,.$$

Die Funktion $\psi(x) = i2A\sin kx$ ist jedoch verschieden von der Funktion $\psi(x) = 2A\cos kx$. Da $A\cdot 2i\sin kx = A\cdot\left(e^{ikx} - e^{-ikx}\right)$ ist, zeigt sich dieser Unterschied durch das negative Vorzeichen in der runden Klammer deutlich. Es handelt sich also bei der Wellenfunktion Gl. (15) *nicht* um eine Eigenfunktion des Impulsoperators. Dies bedeutet, dass die Größe, zu der dieser Operator gehört, keinen definierten Wert hat. Dennoch ist in diesem Fall *A*=*B* der Impuls $\boxed{p = |k\hbar|}$ nicht völlig unbestimmt, da die Cosinus-Wellenfunktion (s. Gl. (15)) eine **lineare Superposition** (Überlagerung) der einzelnen Funktionen e^{ikx} und e^{-ikx} ist, die, wie wir gesehen haben, jeweils für sich einem Zustand mit definiertem Impuls (*p*) entsprechen. Für **normierte** Wellenfunktionen gilt $\boxed{\int\psi\cdot\psi\cdot dx = 1}$. Für solche Funktionen ist der Erwartungswert $\langle\hat{\Omega}\rangle$ eines Operators $\hat{\Omega}$ definiert als

$$\boxed{\langle\hat{\Omega}\rangle = \int\psi\cdot\hat{\Omega}\psi\cdot dx} \qquad (16)$$

Diese Schreibweise bedeutet: Integriere das Produkt aus Wellenfunktion und Operator der Wellenfunktion. Das Ergebnis ergibt den **Erwartungswert** des Operators. Diese Aussage lässt sich leicht beweisen: Wenn nämlich ψ eine normierte Wellenfunktion des Operators $\hat{\Omega}$ zum Eigenwert ω ist, also $\hat{\Omega}\psi = \omega\cdot\psi$ gilt, so ist der Erwartungswert des Operators $\langle\hat{\Omega}\rangle = \omega$, wie ng. Rechnung zeigt:

$$\boxed{\langle\hat{\Omega}\rangle = \int\psi\cdot\hat{\Omega}\psi\cdot dx = \int\psi\cdot(\omega\cdot\psi)\cdot dx = \omega\cdot\int\psi\cdot\psi\cdot dx = \omega}$$

Da ω den mit der Versuchsanordnung ermittelten Messwert der untersuchten physikalischen Größe darstellt, der in der Mathematik als Eigenwert des Operators bezeichnet wird, kann ω als Konstante vor das Intergral gezogen werden. Da das verbleibende Integral für eine <u>normierte</u> Wellenfunktion aber per Definition gerade 1 ist, ergibt sich der Ausdruck $\langle\hat{\Omega}\rangle = \omega$. Da wir für jede Messung den Wert ω erhalten, wir haben ja vorausgesetzt, dass die Wellenfunktion eine **Eigenfunktion** des Operators $\hat{\Omega}$ sein soll, muss auch der Mittelwert vieler Messungen ω sein.

Wir prüfen nun nach, ob diese mathematische Methode zur Berechnung des Erwartungswertes $\langle\hat{\Omega}\rangle$ des Operators $\hat{\Omega}$ einer Wellenfunktion ψ auch für den uns bereits aus Teil I, Gl. (26) bekannten Operators der kinetischen Energie $\hat{E}_{kin} = -\frac{\hbar^2}{2m}\cdot\psi''$ gilt. Die Wellenfunktion für die kinetische Energie lautet gemäß Teil I, Gl.(20), für den einfachsten Fall bei *t=0* und mit *A=1*: $\psi(x) = \sin\left(\frac{\sqrt{2mE_{kin}}}{\hbar}\cdot x\right)$. Hieraus ergibt sich über die 2. Ableitung $\psi'' = -\frac{2mE_{kin}}{\hbar^2}\cdot\sin\left(\frac{\sqrt{2mE_{kin}}}{\hbar}\cdot x\right)$ der Ausdruck $\psi'' = -\frac{2mE_{kin}}{\hbar^2}\cdot\psi$. Analog zu Gl. (16) verwenden wir für die kinetische Energie den Ausdruck $\langle\hat{E}\rangle = \int\psi\cdot\hat{E}\psi\cdot dx$. Hieraus ergibt sich die Gleichung $\langle\hat{E}\rangle = \int\psi\cdot -\frac{\hbar^2}{2m}\cdot\psi''\cdot dx$ bzw. $\langle\hat{E}\rangle = -\frac{\hbar^2}{2m}\cdot -\frac{2mE_{kin}}{\hbar^2}\cdot\int\psi^2\cdot dx$. Damit wird in der Tat $\langle\hat{E}\rangle = E_{kin}$, da das Integral für die normierte Wellenfunktion ja gleich 1 ist.

Doch nun wieder zurück zur linearen Superposition. Wenn also die Funktion ψ keine Eigenfunktion des betrachteten Operators ist, so können wir sie trotzdem als lineare Superposition ihrer anteiligen Eigenfunktionen schreiben. Hierzu nehmen wir der Einfachheit halber an, ψ sei die Summe zweier Eigenfunktionen gemäß $c_1\cdot\psi_1 + c_2\cdot\psi_2$. Es ergibt sich dann der Ausdruck $\langle\hat{\Omega}\rangle = \int(c_1\cdot\psi_1 + c_2\cdot\psi_2)\cdot\hat{\Omega}(c_1\cdot\psi_1 + c_2\cdot\psi_2)\cdot dx$.

Hieraus folgt $\langle\hat{\Omega}\rangle = \int(c_1\cdot\psi_1 + c_2\cdot\psi_2)\cdot(c_1\cdot\omega_1\cdot\psi_1 + c_2\cdot\omega_2\cdot\psi_2)\cdot dx$. Durch Ausmultiplizieren erhalten wir $\langle\hat{\Omega}\rangle = c_1\cdot c_1\cdot\omega_1\cdot\int\psi_1\cdot\psi_1\cdot dx + c_2\cdot c_2\cdot\omega_2\cdot\int\psi_2\cdot\psi_2\cdot dx$. Hierbei haben wir den sich ebenfalls ergebenden Ausdruck $2\cdot c_1\cdot c_2\cdot\omega_1\cdot\int\psi_1\cdot\psi_2\cdot dx$ zu null gesetzt. Da die einzelnen Wellenfunktionen normiert sind, ist für beide das jeweilige Integral über ihr Quadrat 1und es ergibt sich die Formel:

$$\boxed{\langle\hat{\Omega}\rangle = |c_1|^2\cdot\omega_1 + |c_2|^2\cdot\omega_2} \qquad (16a)$$

Mit dem Weglassen des Ausdrucks $2\cdot c_1\cdot c_2\cdot\omega_1\cdot\int\psi_1\cdot\psi_2\cdot dx$ wurde unterstellt, dass das Integral über ein Produkt zweier Eigenfunktionen eines Operators verschwindet (d. h. null wird) also $\int\psi_1\cdot\psi_2\cdot dx = 0$ ist. Auf diese letzte Aussage wird später noch genau eingegangen (s. Vorspann zu Gl. (40)). Dort wird ausgeführt, dass ein allgemeines Prinzip besagt, dass *Wellenfunktionen eines Systems, die zu unterschiedlichen Energien gehören, orthogonal sind*. Zwei Funktionen heißen **orthogonal**, wenn das Integral über ihr Produkt verschwindet. Gl. (16a) besagt, dass der Erwartungswert $\langle\hat{\Omega}\rangle$ des Operators $\hat{\Omega}$ das Mittel der beiden beitragenden Eigenwerte (ω_1, ω_2) ist, jeweils gewichtet mit der Wahrscheinlichkeit (c_1, c_2), mit der ein bestimmter Wert bei sehr vielen Messungen auftreten wird. Der Erwartungswert ist also nichts weiter, als der Mittelwert über zahlreiche Messungen!

3. Der Orts - Operator

In diesem Kapitel wird gezeigt, dass der Operator für den Ort in *x*-Richtung einfach die Multiplikation der Wellenfunktion $\psi(x)$ mit der *x*-Koordinate ist. Demnach können wir schreiben $\boxed{\hat{x}\psi = x \cdot \psi}$ bzw. $\boxed{\hat{x} = x}$ (17)

Im Teil I (s. Gl. (8b)) hatten wir festgestellt, dass es eine untere Schranke für die Genauigkeit der gleichzeitigen Präparation von Ort (*x*) und Impuls (*p*) gibt. Der Ausdruck hierfür lautete $\Delta p \bullet \Delta x = h/4\pi$. Versuchen wir nun, zu ermitteln, ob diese experimentell festgestellte Erkenntnis von unseren bisherigen mathematischen Ausdrücken für die Operatoren „Impuls“ und „Ort“ geleistet wird. Hierzu untersuchen wir den Wert des **Kommutators** dieser beiden Operatoren. Dieser Kommutator- Ausdruck wird üblicherweise in eckigen Klammer geschrieben als $[\hat{x}, \hat{p}]$ und bedeutet nicht anderes, als den Ausdruck $\hat{x} \cdot \hat{p} - \hat{p} \cdot \hat{x}$ zu bestimmen. Hier erwartet man natürlich, dass a mal b minus b mal a gleich Null ist. Aber führen wir nun die Berechnung explizit durch. Es ist mit *p* gemäß Gl. (14):

$$\boxed{[\hat{x}, \hat{p}]\psi = (\hat{x} \cdot \hat{p} - \hat{p} \cdot \hat{x})\psi = \left(x \cdot \frac{\hbar}{i} \cdot \frac{d\psi}{dx} - \frac{\hbar}{i} \cdot \frac{d}{dx}\psi \cdot x \right)} \qquad (18)$$

Man beachte, dass bei dieser Multiplikation von Operatoren (Rechengang wird in Gl. (91a) erläutert) verlangt wird, vom *x*-fachen der mit *h-quer* durch *i* multiplizierten ersten Ableitung nach *x* der Wellenfunktion den sich durch Multiplizieren von *h-quer* durch *i* mit der ersten Ableitung nach *x* der *x*-fachen Wellenfunktion sich ergebenden Ausdruck zu subtrahieren. Der zweite Term in der Klammer auf der rechten Seite ist also die Ableitung eines Produkts von zwei Funktionen! Wir erinnern uns an die Produkt-Rechenregel: $|f \cdot g|' = f \cdot g' + f' \cdot g$. Mit $f(x) = x$ und $g(x) = \frac{\hbar}{i} \cdot \psi(x)$ (es funktioniert natürlich auch umgekehrt) erhalten wir die Ausdrücke $f'(x) = 1$ und $g'(x) = \frac{\hbar}{i} \cdot \frac{d\psi}{dx}$. Einsetzen in Gl. (18) ergibt

$$\boxed{[\hat{x}, \hat{p}]\psi = x \cdot \frac{\hbar}{i} \cdot \frac{d\psi}{dx} - \left(x \cdot \frac{\hbar}{i} \cdot \frac{d\psi}{dx} + 1 \cdot \frac{\hbar}{i} \cdot \psi \right)} \qquad (19)$$

Die Auflösung dieser Gleichung führt zu

$$\boxed{[\hat{x}, \hat{p}]\psi = -1 \cdot \frac{\hbar}{i} \cdot \psi = i\hbar \cdot \psi \neq 0} \qquad (20)$$

Da Gl. (20) verschieden von Null ist, bezeichnet man die beiden Observablen Ort (*x*) und Impuls (*p*) als ***komplementär***. Dieser Ausdruck steht für die Heisenberg’sche Unschärferelation von Ort und Impuls und ist der grundlegende Unterschied zwischen klassischer Mechanik und QM.

Damit haben wir die Richtigkeit unseres vg. Ansatzes für den Orts-Operator gezeigt und zugleich eine wichtige Rechenregel Im Umgang mit Operatoren (hier: eine Kommutator- Berechnung) durchgeführt.

Es ist schon erstaunlich, dass diese einfachen mathematischen Ansätze bereits eine solche Übereinstimmung mit den Beobachtungen in sich tragen, eben hier in Gestalt der Heisenberg’schen Unschärferelation.

4. Das Teilchen im Kasten

Mit dem Aufstellen der Schrödinger-Gleichung sind wir der realistischen Beschreibung von Quantenobjekten (QO) ein großes Stück nähergekommen. Unser Interesse richtet sich hauptsächlich auf das Verständnis der Elektronen in Atomen. Diese Elektronen werden durch elektrische Anziehungskräfte (beschrieben durch das Potential des Kerns) in der Umgebung des Atomkerns festgehalten. QO, die durch ein Potential auf einen bestimmten Raumbereich eingeschränkt sind, nennt man gebunden. Wir wollen hier ein einfaches Modell für gebundene Elektronen betrachten. Als Prototyp für gebundene Systeme, an dem alle wesentlichen Züge der QM klar hervortreten, betrachten wir Elektronen, die in einem **Potentialtopf** gebunden sind. Damit bezeichnet man den in Abb. 1 gezeigten Potentialverlauf.

Potenzialtopf mit unendlich hohen Wänden

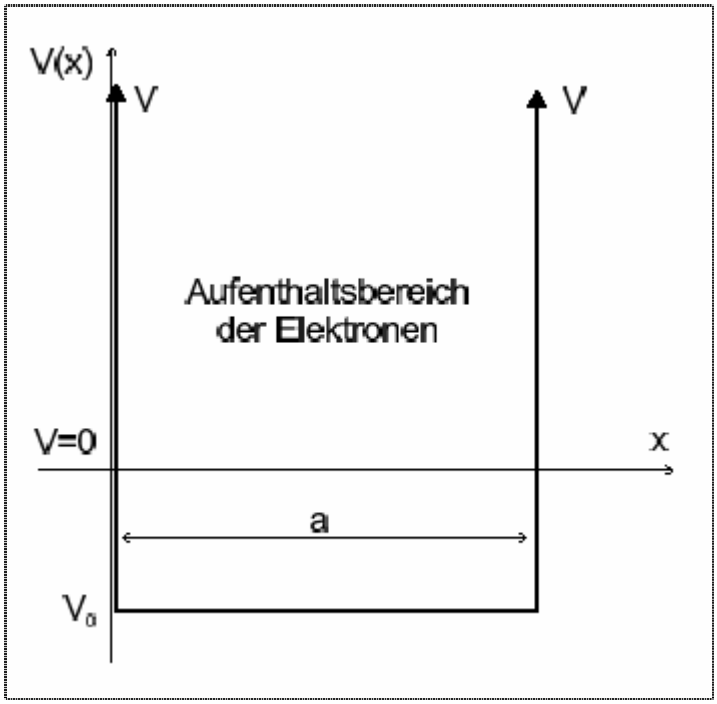


Abbildung 1

Ein Elektron ist bei diesem Rechenmodell in einen Raumbereich der Breite *a* eingesperrt, aus dem es nicht entkommen kann: Die „Wände“ des Potentialtopfs bilden eine undurchdringliche Barriere, da das Potential dort gegen Unendlich geht. Im Innern des Potentialtopfs (d. h. für $0 \le x \le a$) sollen dagegen auf die Elektronen keine Kräfte einwirken. Das Potential besitzt hier einen konstanten Wert V_0. Nachdem wir den Potenzialverlauf in der betrachteten physikalischen Modell-Situation so festgelegt haben, können wir nun unsere ersten Erfahrungen beim Lösen der Schrödinger-Gleichung sammeln. Mit $V(x)=V_0$ erhalten wir aus Teil I, Gl. (34) die für das Innere des Potenzialtopfs geltende Gleichung:

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m}\cdot\frac{d^2\psi}{dx^2}+V_0\cdot\psi(x)=E_{ges}\cdot\psi(x)} \qquad (21)$$

oder nach Umformung:

$$\boxed{\frac{d^2}{dx^2}\psi(x) = -\frac{2m}{\hbar^2}\cdot(E_{ges} - V_0)\cdot\psi(x)} \qquad (22)$$

Bei E_{ges} und V_0 handelt es sich um Konstanten. Gesucht ist also eine Funktion $\psi(x)$, die nach zweimaligem Ableiten bis auf Proportionalitätsfaktoren wieder in sich selbst übergeht. Mit Sinus und Cosinus kennen wir zwei solcher Funktionen. Wir *versuchen* es also mit dem *Ansatz*

$$\boxed{\psi(x) = A\cdot\sin(Bx)} \qquad (23)$$

mit zwei noch offenen Konstanten *A* und *B*. Erstes Ableiten dieser Funktion ergibt $\frac{d\psi(x)}{dx} = B\cdot A\cdot\cos(Bx)$ und das zweite Ableiten ergibt

$$\boxed{\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = -B^2\cdot A\cdot\sin(Bx)} \qquad (24)$$

Das Einsetzen von Gl. (24) in Gl. (22) führt auf die folgende Bestimmungsgleichung für *B*:

$$\boxed{-B^2\cdot A\cdot\sin(Bx) = -\frac{2m}{\hbar^2}\cdot(E_{ges} - V_0)\cdot\psi(x)} \qquad (25)$$

Diese Gleichung ist erfüllt, wenn gilt:

$$\boxed{-B^2 = -\frac{2m}{\hbar^2}\cdot(E_{ges} - V_0)} \qquad (26)$$

Das Ergebnis dieser Rechnung ist also die Funktion

$$\boxed{\psi(x) = A\cdot\sin\left(\frac{\sqrt{2m(E_{ges} - V_0)}}{\hbar}\cdot x\right)} \qquad (27)$$

Eine analoge Rechnung mit der Cosinus-Funktion zeigt, dass diese ebenfalls eine Lösung ist:

$$\boxed{\psi(x) = A\cdot\cos\left(\frac{\sqrt{2m(E_{ges} - V_0}}{\hbar}\cdot x\right)} \qquad (27a)$$

Diese Differenzialgleichungen gelten nur für das Innere des Potenzialtopfs. Damit $\psi(x)$ wirklich eine Lösung der Schrödinger-Gleichung darstellt, müssen die Potenzialwände bei $x=0$ und $x=a$ berücksichtigt werden. Sie garantieren, dass ein Elektron nicht in den Außenraum eindringen kann.

Nun kommen wir dazu, den Begriff der Wahrscheinlichkeit (s. Teil I, Gl. (3) und Gl. (7)), wo das Elektron zu finden ist, mathematisch einzubringen. Die Wahrscheinlichkeit, ausgedrückt durch Quadrieren der Wellenfunktion $\left|\psi(x)^2\right|$ an vg. Stellen an den Potenzialwänden ein Elektron zu finden, ist Null. Es ist also

$$\boxed{\left|\psi(x=0)\right|^2 = 0} \text{ sowie } \boxed{\left|\psi(x=a)\right|^2 = 0} \qquad (28)$$

Diese Randbedingungen sind die gleichen wie bei einer bei $x=0$ und $x=a$ eingespannten Saite eines Musikinstruments. Im Falle der Saiten bilden sich durch

Zupfen stehende Wellen aus, die wegen der Reibung abklingen. Dazwischen sind nur bestimmte Wellenlängen zulässig bzw. zu beobachten, denn nur sie „passen“ in das Intervall der Länge *a*. Analog zu den Saiten des Musikinstruments verhält sich auch die Wellenfunktion $|\psi(x)|^2$. Diese mathematischen Randbedingungen stellen hier die erforderliche zusätzliche Forderung dar, dass nur die beobachteten bestimmten Energiewerte der Elektronen im Potenzialtopf zulässig sind. Zu Recht prüfen wir nun nach, wie diese Randbedingungen zu erfüllen sind. Die Bedingung $\boxed{|\psi(x=0)|^2 = 0}$ wird von der Sinus-Funktion automatisch erfüllt, während sie für die Kosinus-Funktion unerfüllbar ist. Letztere scheidet also für die Lösung der Schrödinger-Gleichung aus. Damit aber die zweite Bedingung $\boxed{|\psi(x=a)|^2 = 0}$ erfüllt ist, muss das Argument der Sinus-Funktion ein ganzzahliges Vielfaches (*n*-faches) von π sein! Es muss also gelten:

$$\boxed{\frac{\sqrt{2m(E_{ges} - V_0)}}{\hbar} \cdot a = n \cdot \pi} \qquad (n=1,\ 2,\ 3,\ \ldots) \qquad (29)$$

oder aufgelöst nach E_{ges} und mit $\hbar^2 = \frac{h^2}{(2\pi)^2} = \frac{h^2}{4\pi^2}$ erhalten wir

$$\boxed{E_{ges} = \frac{n^2 \cdot h^2}{8ma^2} + V_0} \qquad (n=1,\ 2,\ 3,\ \ldots) \qquad (30)$$

Wellenfunktion (oben) und Wahrscheinlichkeitsdichten (unten)

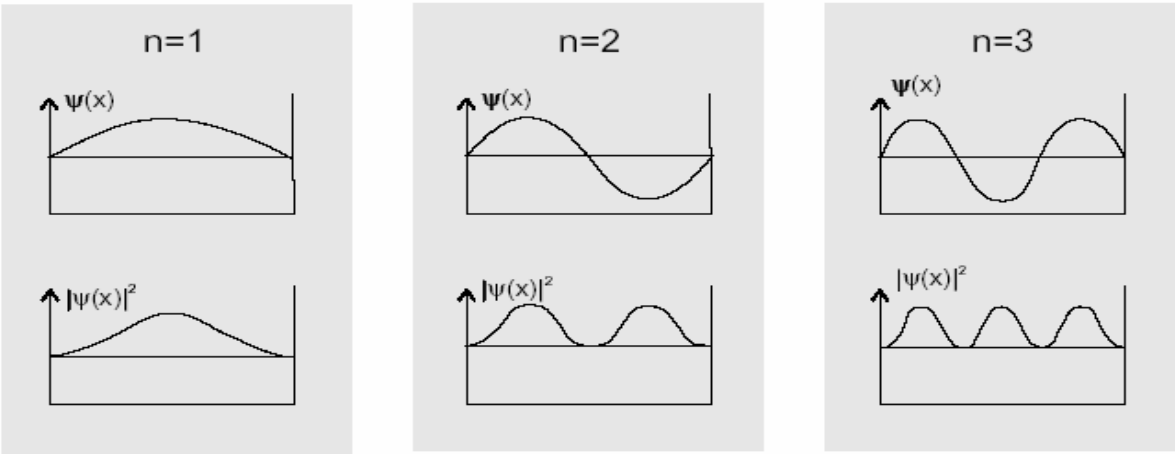


Abbildung 2

Die Energie der Elektronen im Potenzialtopf kann nur die durch diese Gleichung zugelassenen Werte annehmen. Dies ist ein ganz zentrales Ergebnis der QM. Es besitzt allgemeine Gültigkeit: **Gebundene Elektronen können nur bestimmte Werte der Energie annehmen.** Die Energie ist **quantisiert**. Im Falle des Potenzialtopfs werden die möglichen Energiewerte durch die ganze Zahl *n* beschrieben, die man als **Quantenzahl** bezeichnet. Es ist gerade der untere Teil der Abbildung 2, der die Analogie mit den stehenden Wellen bei der eingespannten Saite des Musikinstruments offensichtlich zeigt.

Als letztes muss die bisher noch unbestimmte Konstante *A* in der Wellenfunktion Gl. (27) festgelegt werden. Berücksichtigt man die Wahrscheinlichkeitsinterpretation

von $|\psi(x)|^2$, muss man die Forderung stellen, dass man bei einer Messung das Elektron mit Sicherheit *irgendwo* im Potenzialtopf finden muss. Es muss sich daher die Wahrscheinlichkeit eins ergeben. Somit gilt die **Normierungsvorschrift**:

$$\int_0^a |\psi(x)|^2 \cdot dx = 1 \tag{31}$$

Um dieses Integral der quadrierten Wellenfunktion nach Gl. (25) zu berechnen, vereinfachen wir zuerst das Argument der Funktion für den weiteren Rechengang. Dies ist möglich, da wegen Gl. (29) das Argument der Wellenfunktion Gl. (25) $\left(\frac{\sqrt{2m(E_{ges} - V_0}}{\hbar} \cdot x\right)$ gleich $\left(\frac{n \cdot \pi}{a} \cdot x\right)$ ist. Es lautet also die vereinfachte Wellenfunktion

$$\psi(x) = A \cdot \sin\left(\frac{n\pi}{a} \cdot x\right) \tag{32}$$

Somit haben wir zu berechnen

$$\int_0^a A^2 \cdot \sin^2\left(\frac{n\pi}{a} x\right) \cdot dx = 1 \tag{33}$$

Gemäß Teubner-Tabellenbuch der Mathematik, Leipzig 1996, lautet die Lösung dieses Intergrals $\int \sin^2 zx \cdot dx = \frac{1}{2}x - \frac{1}{4z} \cdot \sin 2zx$ (s. Seite 171). Es ergibt sich also:

$$A^2 \cdot \left[\frac{1}{2}x - \frac{a}{4\pi n} \cdot \sin\frac{2n\pi}{a} \cdot x\right]_{x=0}^{x=a} = 1 \tag{34}$$

Nach Einsetzen der Integralgrenzen werden alle Terme bis auf einen Null und wir erhalten als Ergebnis $A^2 \cdot \frac{1}{2}a = 1$ und somit für die Konstante *A* den Ausdruck $A = \sqrt{\frac{2}{a}}$. Mit diesem Wert für *A* können wir nun die vollständige Wellenfunktion noch einmal zusammenfassend hinschreiben:

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \cdot \sin\left(\frac{n\pi}{a} \cdot x\right) \text{.....(n=1, 2, 3, ...)} \tag{35}$$

Diese Formel und die daraus resultierenden Abbildungen (s. Abb. 2) führen uns die Ursache der **Quantisierung** sehr anschaulich vor Augen: Jede Wellenfunktion ist eine stehende Welle; aufeinanderfolgende Funktionen müssen daher immer gerade eine halbe Periode mehr in dem Kasten unterbringen. Daher wird die Wellenlänge kleiner und die mittlere Krümmung größer. Dies führt zu einer größeren kinetischen Energie des Teilchens.

In Abbildung 2 können wir auch die Eigenschaften der Lösungen sehen. Bei jeder weiteren Wellenfunktion findet jeweils eine halbe Wellenlänge mehr in dem Kasten Platz als bei der vorangegangenen.

Aus Teil I, Gl. (17) und Gl.(17a) kennen wir den Zusammenhang zwischen Energie und Impuls sowie Impuls und Wellenlänge des Elektrons (de-Broglie-Beziehung).

Demnach gilt bei $V_0=0$, es wird hier nur die kinetische Energie (Translationsenergie) des Teilchens betrachtet, die Gleichung $E = \frac{n^2 \cdot h^2}{8ma^2} = \frac{p^2}{2m} = \frac{h^2/\lambda^2}{2m}$. Ausmultiplizieren und Umstellen nach *a* ergibt

$$\boxed{a = n \cdot \frac{\lambda}{2}} \tag{36}$$

Gl. (36) bringt zum Ausdruck, dass sich die Quantenzahl *n* auf halbe Wellenlängen ½λ des Elektrons bezieht. Dieser einfache Ausdruck für den Bezug von *a* auf die physikalische Elementargröße λ zeigt, dass auch der Ausdruck für die quantisierte Energie eine physikalische Realität beschreibt und keine Ausgeburt eines mathematischen Formalismus ist. Da nach Gl. (4) $k=2\pi/\lambda$ ist, gilt $\lambda = \frac{2a}{n} = \frac{2\pi}{k}$. Somit ergibt sich $k = \frac{n\pi}{a}$.

Der Impuls eines Teilchens im Kasten ist nicht bestimmt. Hierzu untersuchen wir den durch Einsetzen von Gl. (36) in die Wellenfunktion Gl. (35) sich ergebenden folgenden Ausdruck:

$$\boxed{\psi_n(x) = 2 \cdot \sqrt{\frac{1}{n\lambda}} \cdot \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda} \cdot x\right)} \tag{37}$$

Es wird sich zeigen, dass diese Wellenfunktion keine Eigenfunktion des Impulsoperators $\hat{p}$ ist. Hierzu betrachten wir die Schrödinger-Gleichung $\hat{p}\psi = \frac{\hbar}{i} \cdot \frac{d\psi}{dx} = p \cdot \psi$. Es ergibt sich $\frac{h}{i2\pi} \cdot \frac{2}{\sqrt{n\lambda}} \cdot \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda} \cdot x\right) = \left(\frac{h}{\lambda}\right) \cdot \frac{2}{\sqrt{n\lambda}} \cdot \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda} \cdot x\right)$. Durch Ausmultiplizieren erhalten wir den Ausdruck $\frac{1}{i} \cdot \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda} \cdot x\right) = \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda} \cdot x\right)$. Hier ist die Funktion auf der rechten Seite der Gleichung von der auf der linken Seite verschieden! Wir können die Gl. (35) durch Einsetzen von $k=n\pi/a$ vereinfachen und erhalten $\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \cdot \sin kx$ bzw. $\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \cdot \frac{2i}{2i} \sin kx$. Da $2i \sin kx = \left(e^{ikx} - e^{-ikx}\right)$ ist können wir schreiben

$$\boxed{\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \cdot \frac{1}{2i}(e^{ikx} - e^{-ikx})}, \text{ mit } k=n\pi/a \tag{38}$$

Wir haben damit die Wellenfunktion als **lineare Superposition** von Eigenfunktionen des Impulsoperators geschrieben. Wenn wir den Impuls messen, werden wir in der Hälfte der Fälle einen Wert von $+k\hbar$ bekommen und in der anderen Hälfte der Fälle einen Wert von $-k\hbar$. Das ist das quantenmechanische Analogon der klassischen Situation, in der das Teilchen hin- und herspringt und sich daher die Hälfte der Zeit nach links und die andere Hälfte nach rechts bewegt.

Die Tatsache, dass die Quantenzahl *n* nicht null sein kann, hat die sehr bedeutsame Konsequenz, dass auch die Energie des Teilchens nicht null werden kann, sondern mindestens $E = \frac{h^2}{8ma^2}$ beträgt. Diese tiefste, nicht aus dem System entfernbare Energie heißt **Nullpunktsenergie**. Die physikalische Ursache der Nullpunktsenergie können wir uns auf zwei Wegen klar machen. Erstens verlangt die Unschärferelation, dass ein Teilchen immer Energie besitzt, wenn sein Ort auf einen unendlichen Bereich eingeschränkt ist also das Teilchen sich in einem makroskopischen Behälter befindet. Wenn der Ort des Teilchens nicht völlig unbestimmt ist, kann sein Impuls nicht exakt null sein, daher muss es auch eine von null verschiedene Energie besitzen. Zweitens können wir so argumentieren: Da die Wellenfunktion an den Wänden null sein muss, aber nicht überall null sein darf, ferner stetig und glatt sein soll, muss sie gekrümmt sein. Aus einer Krümmung der Wellenfunktion folgt jedoch, dass das Teichen kinetische Energie besitzt.

Der Abstand zweier aufeinanderfolgender Energieniveaus des Teilchens beträgt:

$$\boxed{E_{n+1} - E_n = \frac{(n+1)^2 \cdot h^2}{8ma^2} - \frac{n^2 \cdot h^2}{8ma^2} = (2n+1) \cdot \frac{h^2}{8ma^2}} \qquad (39)$$

Der Abstand der Energieniveaus nimmt mit zunehmender Größe des Kastens ab und ist für makroskopische Behälter sehr klein. Wenn die Wände unendlich weit entfernt sind, wird der Abstand zwischen den Energieniveaus null. Die Translationsenergie freier Teilchen ist daher nicht gequantelt. Atome und Moleküle in normalen Laborgefäßen können wir jedoch ebenfalls mit gutem Gewissen so behandeln, als ob ihre Translationsenergie nicht quantisiert wäre.

Wahrscheinlichkeitsdarstellung durch Dichte einer Schattierung

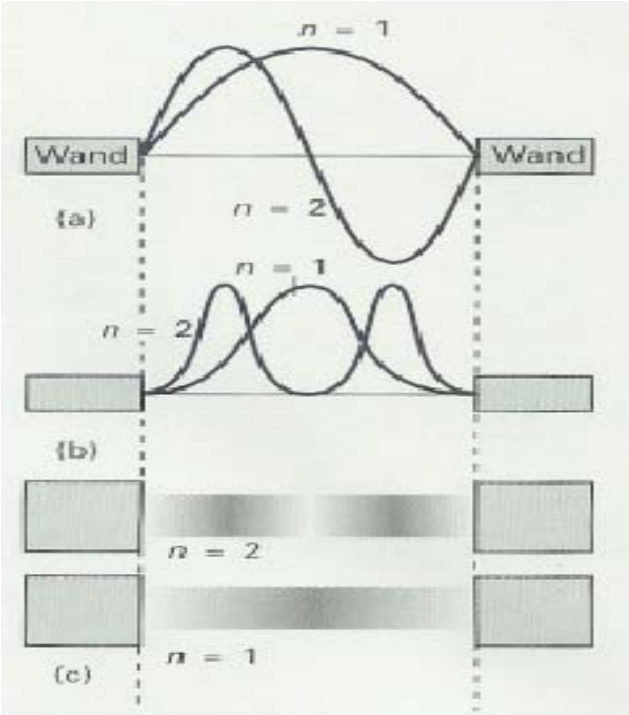


Abbildung 3

Wenden wir uns nun einer weiteren Eigenschaft von Wellenfunktionen zu. Zwei Funktionen heißen **orthogonal**, wenn das Integral über ihr Produkt verschwindet. In mathematischer Schreibweise heißt das, zwei Funktionen, z. B. ψ_1 und ψ_3 sind orthogonal, wenn $\int \psi_1 \cdot \psi_3 \cdot dx = 0$ gilt, wobei sich die Integration über den gesamten Raumbereich erstreckt. Ein allgemeines Prinzip besagt, dass *Wellenfunktionen eines Systems, die zu unterschiedlichen Energien gehören, orthogonal sind*. Wir können diese Aussage anhand der beiden Wellenfunktionen des Teilchens im Kasten mit *n=1* und *n=3* explizit verifizieren.

$$\int_0^a \psi_1 \cdot \psi_3 \cdot dx = \frac{2}{a} \cdot \int_0^a \sin\left(\frac{1\pi x}{a}\right) \cdot \sin\left(\frac{3\pi x}{a}\right) \cdot dx = 0 \qquad (40)$$

Anstelle der Angabe des Integrals wird im folgenden die Integralkurve dargestellt.

Darstellung des Integrals für zwei Wellenfunktionen ψ_1 (n=1) und ψ_3 (n=3)

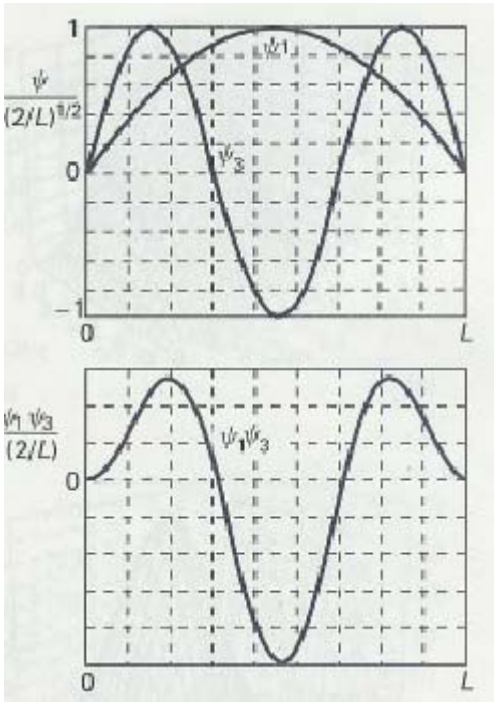


Abbildung 4

Das Integral ist gleich der Fläche unter der Kurve des Produkts. Sie ist, wie man durch Ausmessen der positiven Flächenanteile (Fläche oberhalb der Nulllinie) und negativen Flächenanteile (Fläche unterhalb der Nulllinie) sofort sieht, null. Die Orthogonalität von Wellenfunktionen ist in der QM sehr wichtig, da sie es ermöglicht, viele der in den Berechnungen auftretenden Integrale zu eliminieren, womit sich die Berechnung vereinfacht.

5. Bewegung in zwei Dimensionen

Wir wollen nun eine zweidimensionale Variante des Teilchens im Kasten betrachten. Das Teilchen ist jetzt auf einer zweidimensionalen Fläche der Länge L_1 in *x*-Richtung und L_2 in *y*-Richtung gefangen.

Zweidimensionaler Kasten

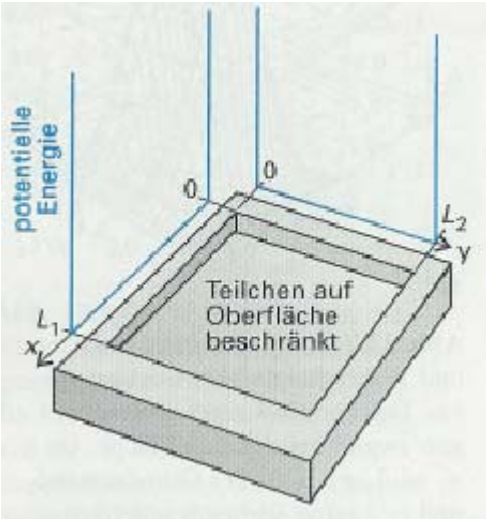


Abbildung 5

Das Teichen kann sich auf der zweidimensionalen Fläche, die von undurchdringlichen Wänden umgeben ist, frei bewegen. An den Wänden steigt die potenzielle Energie abrupt auf unendlich. Die Schrödinger-Gleichung lautet hierfür

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m}\cdot\left(\frac{d^2\psi}{dx^2}+\frac{d^2\psi}{dy^2}\right)=E\cdot\psi} \qquad (41)$$

Die Wellenfunktion hängt nun von den beiden Variablen *x* und *y* ab, daher treten in der Gleichung partielle Ableitungen auf; die Schrödinger-Gleichung ist jetzt eine partielle Differentialgleichung.

Manche partiellen Differentialgleichungen lassen sich durch die Methode der **Separation der Variablen** in zwei oder mehr gewöhnliche Differentialgleichungen aufspalten, die nur noch von je einer Variablen abhängen. Wir versuchen diese Methode auch bei der vg. Gl (41) und schreiben unsere Wellenfunktion dazu als Produkt zweier Funktionen, von denen die eine nur von *x* und die andere nur von *y* abhängt:

$$\boxed{\psi(x,y)=X(x)\cdot Y(y)} \qquad (42)$$

Diese Schreibweise soll uns daran erinnern, dass *X* nur von *x* und *Y* nur von *y* abhängt. Wir erhalten $\frac{d^2\psi}{dx^2}=Y\cdot\frac{d^2X}{dx^2}$ und $\frac{d^2\psi}{dy^2}=X\cdot\frac{d^2Y}{dy^2}$. Voraussetzung dafür ist, dass *X* nicht von *y* und *Y* nicht von *x* abhängt. Die Schrödinger-Gleichung lautet dann: $-\frac{\hbar^2}{2m}\cdot\left(Y\cdot\frac{d^2X}{dx^2}+X\cdot\frac{d^2Y}{dy^2}\right)=E\cdot Y(y)\cdot X(x)$. Division beider Seiten durch (*X*·*Y*)

ergibt $\left(\frac{1}{X}\cdot\frac{d^2X}{dx^2}+\frac{1}{Y}\cdot\frac{d^2Y}{dy^2}\right)=-\frac{E\cdot 2m}{\hbar^2}$. Der erste Term auf der linken Seite hängt nicht von y ab, bei einer Änderung von y kann sich daher nur der zweite Term ändern. Die Summe der beiden Terme auf der linken Seite ist aber konstant, weil die rechte Seite der Gleichung konstant ist; somit kann sich auch der zweite Therm auf der linken Seite auch bei einer Variation von y nicht ändern. Folglich muss dieser zweite Therm gleich einer Konstante sein, die wir mit $-\frac{2mE_y}{\hbar^2}$ bezeichnen. Die gleiche Argumentation zeigt, dass der erste Term auf der linken Seite sich bei einer Variation von x ebenfalls nicht ändern kann. Wir setzen daher die zugehörige Konstante gleich $-\frac{2mE_x}{\hbar^2}$. Offensichtlich gilt $E_x+E_y=E$. Wir können also schreiben $\frac{1}{X}\cdot\frac{d^2X}{dx^2}=-\frac{2mE_x}{\hbar^2}$ und $\frac{1}{Y}\cdot\frac{d^2Y}{dy^2}=-\frac{2mE_y}{\hbar^2}$. Durch Umformen dieser einfachen Differentialgleichungen, so dass auf der linken Seite jeweils $E_x\cdot X$ bzw. $E_y\cdot Y$ steht, ergibt die beiden Ausdrücke

$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m}\cdot\left(\frac{d^2X}{dx^2}\right)=E_x\cdot X(x)}$ und $\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m}\cdot\left(\frac{d^2Y}{dy^2}\right)=E_y\cdot Y(y)}$ mit $E=E_x+E_y$. Hierbei ist E_x die Energie des Teilchens, die einer Bewegung in *x*-Richtung entspricht, und E_y die Energie für die Bewegung in *y*-Richtung.

Jede der beiden gewöhnlichen Differentialgleichungen ist identisch mit der eindimensionalen Schrödinger-Gleichung für ein Teilchen im Kasten. Wir können daher diese Lösungen ohne weitere Rechnung übernehmen:

$\boxed{X_{n1}=\left(\frac{2}{L_1}\right)^{1/2}\cdot\sin\left(\frac{n_1\pi x}{L_1}\right)}$ und $\boxed{Y_{n1}=\left(\frac{2}{L_2}\right)^{1/2}\cdot\sin\left(\frac{n_2\pi y}{L_2}\right)}$.

Mit $\psi=X\cdot Y$ und $E=E_x+E_y$ erhalten wir schließlich

$$\boxed{\psi_{n1,n2}=\frac{2}{\sqrt{L_1\cdot L_2}}\cdot\sin\left(\frac{n_1\pi x}{L_1}\right)\cdot\sin\left(\frac{n_2\pi x}{L_2}\right)} \qquad (43)$$

(dabei gilt $0\le x\le L_1$ und $0\le y\le L_2$) und

$$\boxed{E_{n1,n2}=\left(\frac{n_1^2}{L_1^2}+\frac{n_2^2}{L_2^2}\right)\cdot\frac{h^2}{8m}} \qquad (44)$$

Die Quantenzahlen n_1 und n_2 können unabhängig voneinander die Werte 1, 2, ... annehmen. Die nachfolgenden sechs Abbildungen zeigen zwei der Wellenfunktionen mit ihren zugehörigen Wahrscheinlichkeitsdichten. Die Abbildungen lassen erkennen, dass der Verlauf der Funktionen parallel zu einer der Achsen genau dem eindimensionalen Fall entspricht.

Zunächst betrachten wir die Wellenfunktionen und Wahrscheinlichkeitsdichten eines Teilchens auf einer **rechteckigen** zweidimensionalen Fläche. Die Quantenzahlen n_1 und n_2 können unabhängig voneinander die Werte 1, 2, ... annehmen.

Grundzustand n_1=1, n_2=1

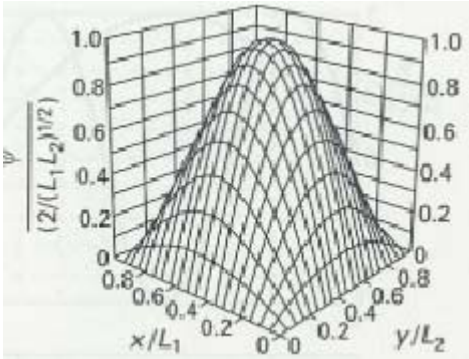


Abbildung 6a

Wahrscheinlichkeitsdichten zum Grundzustand

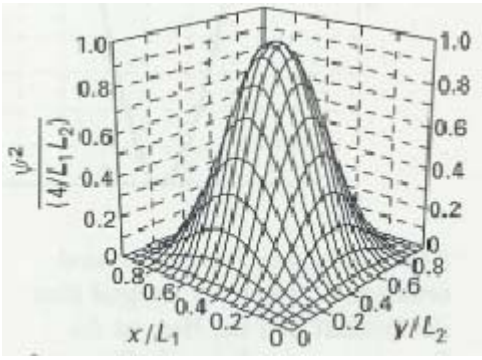


Abbildung 6b

Angeregter Zustand, n_1=1, n_2=2

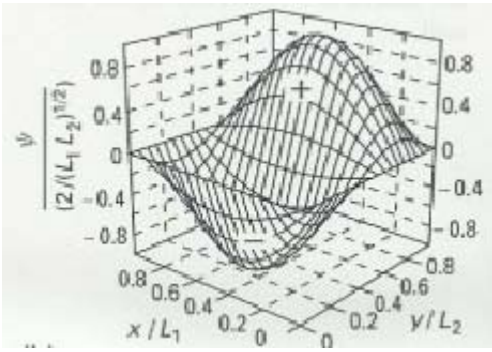


Abbildung 6c

Wahrscheinlichkeitsdichten zum angeregten Zustand, n_1=1, n_2=2

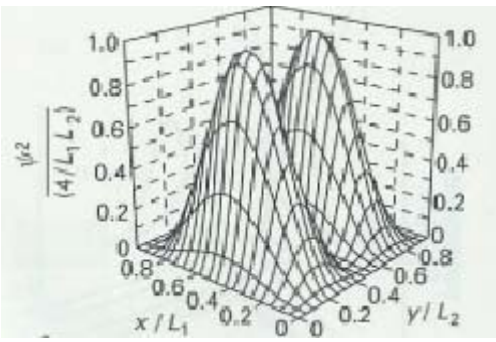


Abbildung 6d

Angeregter Zustand, n_1=2, n_2=2

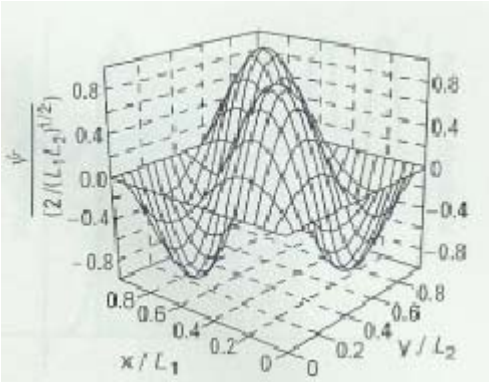


Abbildung 6e

Wahrscheinlichkeitsdichten zum angeregten Zustand, n_1=2, n_2=2

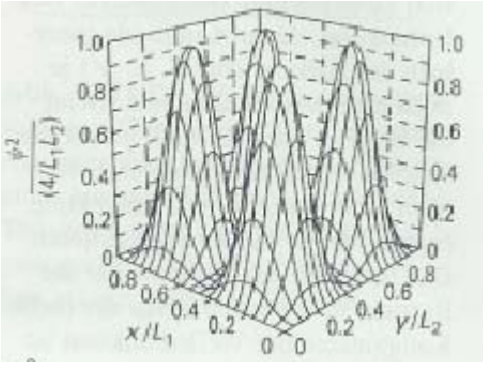


Abbildung 6e

Ein Teilchen in einem dreidimensionalen Kasten können wir genauso behandeln. Die Wellenfunktionen enthalten dann noch einen dritten Faktor, der die *z*-Abhängigkeit beschreibt, und die Energie (Gl. (44)) enthält noch einen Term der Form n_3^2/L_3^2.

Wenn die Fläche des zweidimensionalen Systems quadratisch ist, d. h. $L_1=L_2=L$, tritt als interessante Eigenschaft der Lösungen, die **Entartung**, zutage. Aus Gl. (43) bzw. Gl. (44) wird

$$\psi_{n1,n2} = \frac{2}{L} \cdot \sin\left(\frac{n_1 \pi x}{L}\right) \cdot \sin\left(\frac{n_2 \pi x}{L}\right) \tag{45}$$

$$E_{n1,n2} = \left(n_1^{\,2} + n_2^{\,2}\right) \cdot \frac{h^2}{8mL^2}$$

Wir wollen die Fälle $n_1=1$, $n_2=2$ und $n_1=2$, $n_2=1$ vergleichen. Es ergibt sich:

$$\psi_{1,2} = \frac{2}{L} \cdot \sin\left(\frac{\pi x}{L}\right) \cdot \sin\left(\frac{2\pi y}{L}\right) \text{ und } E_{1,2} = \frac{5h^2}{8mL^2} \tag{46a}$$

sowie

$$\psi_{2,1} = \frac{2}{L} \cdot \sin\left(\frac{2\pi x}{L}\right) \cdot \sin\left(\frac{\pi y}{L}\right) \text{ und } E_{2,1} = \frac{5h^2}{8mL^2} \tag{46b}$$

Offensichtlich entsprechen beide Wellenfunktionen der gleichen Energie. Dieses Phänomen wird als Entartung bezeichnet. In diesem Fall gibt es zwei entartete Wellenfunktionen. Man bezeichnet den Zustand mit der Energie $5h^2/8mL^2$ daher als **zweifach entartet**.

Das Auftreten von Entartung hängt mit der Symmetrie des Systems zusammen. Die Konturliniendiagramme der beiden Wellenfunktionen $\psi_{1,2}$ und $\psi_{2,1}$ sind in Abbildung 6f gezeigt.

Quadratischer zweidimensionaler Kasten

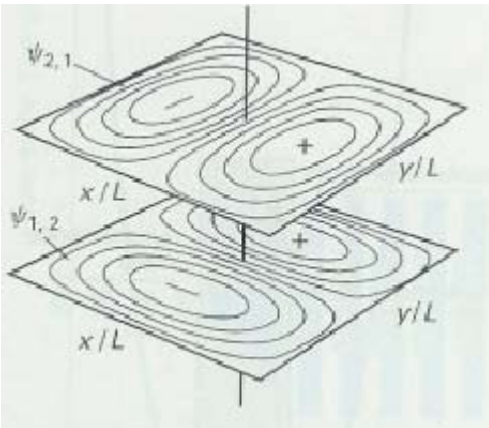


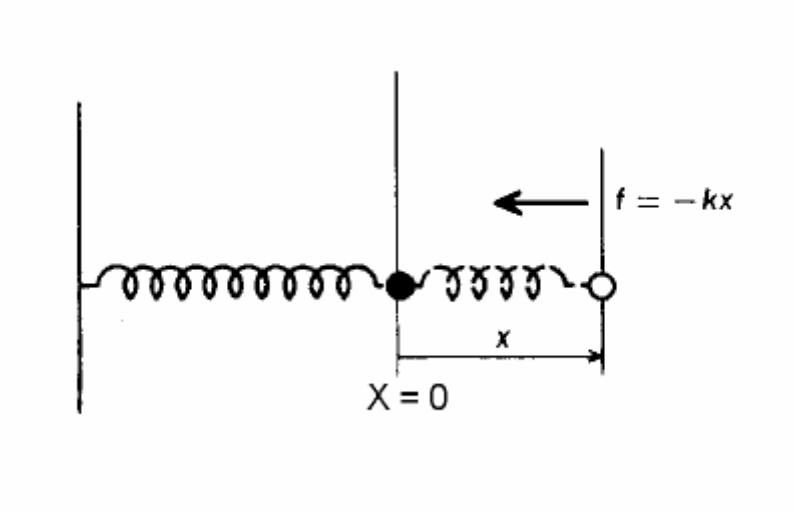
Abbildung 6f

Da der Kasten quadratisch ist, geht die erste durch Drehung um 90° in die zweite über. Man spricht davon, dass sie durch eine „Symmetrietransformation“ miteinander zusammenhängen.

6. Die harmonische Schwingung

Ebenso wie das Teilchen im Kasten ist ein harmonisch schwingendes Teilchen in einem symmetrischen Potenzial gefangen. Ein Teilchen führt hier eine harmonische Schwingung aus, da es eine rücktreibende Kraft (*F*) verspürt, die proportional zu seiner Auslenkung (*x*) aus der Ruhelage (*0*) ist.

Prinzipbild



Abildung 7

Beispielweise kann es sich um ein Teilchen handeln, das über eine Spiralfeder mit einer stabilen Wand verbunden ist. Die Proportionalitätskonstante *k* ist die **Kraftkonstante** der Feder. Je härter die Feder, desto größer ist ihre Kraftkonstante. Das negative Vorzeichen stellt sicher, dass die Kraft der Auslenkung entgegengerichtet ist. Gemäß dem zweiten Newton'schen Gesetz ist die Ableitung des Impulses (*p=mv*, wobei *v=dx/dt*) nach der Zeit gleich der auf das Teilchen wirkenden Kraft (*F*). Im eindimensionalen Fall heißt das $\frac{dp}{dt} = F$.

Sir Isaak Newton, 1643 - 1727

Mit $p = m \cdot \frac{dx}{dt}$ können wir diese Gleichung auch in der Form $m \cdot \frac{d^2x}{dt^2} = F$ schreiben. Die zweite Ableitung d^2x/dt^2 ist die Beschleunigung des Teilchens bzw. die erste Ableitung seiner Geschwindigkeit nach der Zeit. Das zweite Newton'sche Gesetz sagt also aus, dass die Beschleunigung eines Teilchens proportional zu der Kraft ist, die es verspürt. Wir erhalten so

$$\boxed{m \cdot \frac{d^2x}{dt^2} = -k \cdot x = F} \qquad (47)$$

Gl. (47) hat analog zu Gl. (22) Lösungen der Form wie Gl. (23):

$$\boxed{x(t) = A \cdot \sin(Bt)} \qquad (48)$$

Hierbei ist der Funktionswert *x(t)* die Auslenkung *x* aus der Nulllage in Abhängigkeit der Zeitdauer *t* seit Auslenkung aus der Nulllage. Im Moment der größten Auslenkung, also bei *x=A*, steht das Teilchen für einen infinitesimalen Moment still (*v=0*). Mit $\frac{dx}{dt} = B \cdot A \cdot \cos(Bt)$ ergibt sich durch Multiplikation mit *m* der Impuls *p* zu $p = m \cdot B \cdot A \cdot \cos(Bt)$. An der Stelle *x=A* ist also $\frac{dx}{dt} = 0$, womit *p=0*. Da *m, B* und *A* Konstanten sind, muss der Ausdruck *cos(Bt)=0* sein, womit $Bt=\frac{1}{2}\pi$ ist. Da $\frac{d^2x}{dt^2} = -\frac{k}{m} \cdot x = -B^2 \cdot A \cdot \sin(Bt)$ ist, ergibt sich im Moment der größten Auslenkung (*x=A*), der Ausdruck $\frac{k}{m} = B^2 \cdot \sin(Bt)$. An der Stelle *x=A* war jedoch $Bt=\frac{1}{2}\pi$, womit *sin(Bt)=1* gilt und sich

$$\boxed{B = \left(\frac{k}{m}\right)^{1/2}} \qquad (49)$$

ergibt. Im Moment des Durchlaufens der Schwingungsmittellinie an der Stelle *x=0* ist nach Gl. (47) *F=0*. Somit ergibt sich über $m \cdot \frac{d^2x}{dt^2} = F$ der Ausdruck $m \cdot (-B^2) \cdot A \cdot \sin(Bt) = 0$. Da *m, B* und *A* Konstanten sind, muss der Ausdruck *sinBt=0* sein. Dies ist der Fall, wenn $Bt=1\pi$ oder $Bt=-1\pi$ ist. Dies zeigt, dass das Teilchen harmonische Schwingungen mit $B \cdot T = 2\pi$ also der Frequenz $\nu=1/T=B/2\pi$ ausführt. Somit ist *B* die Kreisfrequenz ω gemäß

$$\boxed{B = \frac{2\pi}{T} = \omega = \left(\frac{k}{m}\right)^{1/2}} \qquad (50)$$

Die Schwingungsdauer *T* zwischen beiden maximalen Auslenkungen *A* beträgt $\boxed{T = 2\pi \cdot \left(\frac{m}{k}\right)^{1/2} = \frac{2\pi}{\omega}}$ (50a)

Bei *Bt=0* ist der vom Teilchen der Masse *m* verursachte Impuls *p* am größten. Es ist dann nämlich *cos(Bt)=1*, womit $p_{max}=mBA$ wird. Bei $Bt=\pi$ ist die auf das Teilchen wirkende Kraft *F* am größten. Es ergibt sich über $F = m \cdot (-B^2) \cdot A \cdot \sin(Bt)$ und mit sin(π)=1 der Ausdruck $F = m \cdot -\frac{k}{m} \cdot A = -k \cdot A$.

Diesen Ausdruck erhalten wir auch unmittelbar aus Gl. (47), indem wir dort *x=A* setzen. Damit haben wir die in Gl. (48) angegebene Lösung für x überprüft.

Die kinetische Energie ergibt sich über $E_{kin} = \frac{p^2}{2m} = \frac{(m\omega A\cos\omega t)^2}{2m}$ zu

$$E_{kin} = \frac{1}{2} m\omega^2 A^2 \cos^2 \omega t \qquad (51)$$

Mit $\omega^2 = k/m$ erhalten wir $E_{kin} = \frac{1}{2} kA^2 \cos^2 \omega t$.

Die auf ein Teilchen wirkende Kraft F ist durch die Steigung der potenziellen Energie an seinem Ort gegeben. Die Kraft zeigt in Richtung abnehmender potenzieller Energie. Die Kraft *F=-kx* auf ein Teilchen hängt durch $F = -\frac{dE_{pot}}{dx} = -kx$ mit dem Verlauf der potenziellen Energie zusammen. Somit ergibt sich $E_{pot} = \frac{1}{2} kx^2$. Das ng. Bild 8a zeigt diesen parabolischen Verlauf der Potenzialenergie E_{pot} in Abhängigkeit von der Auslenkung *x*.

Kraft auf ein harmonische schwingendes Teilchen

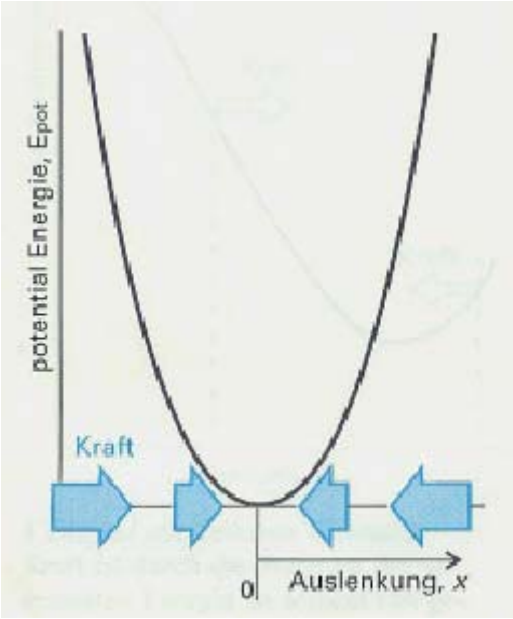


Abbildung 8

Mit $x = A \cdot \sin(\omega t)$ (vgl. Gl. (48)) ergibt sich

$$E_{pot} = \frac{1}{2} kA^2 \sin^2 \omega t \qquad (52)$$

Damit beträgt die Gesamtenergie (Addition der potenziellen und kinetischen Energie)

$$E_{ges} = \frac{1}{2}kA^2\cos^2\omega t + \frac{1}{2}kA^2\sin^2\omega t = \frac{1}{2}kA^2 \qquad (53)$$

wobei wir $\cos^2\omega t+\sin^2\omega t=1$ verwendet haben. Die Energie E_{ges} des Oszillators ist also konstant und für eine gegebene Kraftkonstante *k* durch die maximale Auslenkung *A* bestimmt. Somit können wir dem Teilchen eine beliebige Energie geben, indem wir seine maximale Auslenkung *A* wählen. Die Schwingungsfrequenz ω hängt nur von seinem Aufbau ab (k und m), nicht aber von seiner Energie. Die Amplitude legt durch $E=½kA^2$ die Energie des Oszillators fest; sie ist unabhängig von der Frequenz. Das Teilchen schwingt immer mit der gleichen Frequenz, egal wie groß seine Amplitude ist. Damit ergibt sich durch Einsetzen des Ausdrucks für die Gesamtenergie $V(x)=½kx^2$ in Gl. (34) des Teils I die Schrödinger-Gleichung für die harmonische Schwingung zu

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\cdot\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2\cdot\psi(x) = E_{ges}\cdot\psi(x) \qquad (54)$$

Der Operator $[\hat{s}]$ für die harmonische Schwingung lautet also:

$$[\hat{s}] = -\frac{\hbar^2}{2m}\cdot\frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2 \qquad (55)$$

Er setzt sich analog zu Teil I Gl. (35) aus dem Operator der kinetischen Energie und dem Operator der potenziellen Energie zusammen: $\hat{E}_{ges}=\hat{E}_{kin}+\hat{E}_{pot}$. Dabei entspricht der Operator $\hat{E}_{pot}$ einfach der Multiplikation der Wellenfunktion $\psi(x)$ mit dem Ausdruck ½ kx^2.

Parabolischer Verlauf der potenziellen Energie $V(x)= ½\ kx^2$

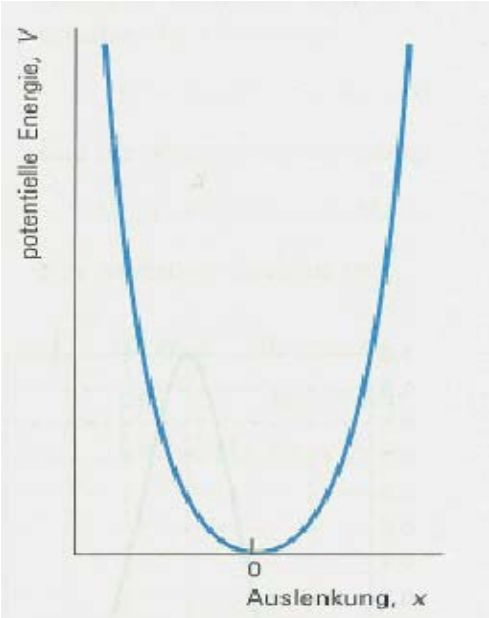


Abbildung 10

Die Enge der Kurve in Abb. (10) wird durch die Kraftkonstante *k* bestimmt.

Versuchen wir nun, Gl. (54) zu lösen. Ebenso wie das Teilchen im Kasten ist ein harmonisch schwingendes Teilchen in einem symmetrischen Potenzial gefangen, das für hinreichend große Auslenkungen große Werte annimmt (und

schließlich gegen unendlich geht, vgl. Abbildung 10). Wir erkennen jedoch auch zwei bedeutsame Unterschiede. Erstens wird die Wellenfunktion für große Auslenkungen langsamer gegen null gehen als bei einem Teilchen im Kasten, da das Potenzial nur mit x² und nicht abrupt gegen unendlich geht. Zweitens hängt die kinetische Energie des Teilchens auf kompliziertere Weise von der Auslenkung ab, da die potenzielle Energie sich mit der Auslenkung ändert. Folglich wird die Bestimmung der Wellenfunktion für ein harmonisch schwingendes Teilchen komplizierter als die Bestimmung der Wellengleichung für ein Teilchen im Kasten. Daher vereinfachen wir zunächst die Form der Gleichung.

Im ersten Schritt dividieren wir beide Seiten von Gl. (54) $\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m}\cdot\frac{d^2\psi(x)}{dx^2}+\frac{1}{2}kx^2\cdot\psi(x)=E_{ges}\cdot\psi(x)}$ durch den Ausdruck $\frac{1}{2}\hbar\omega$.

Den auf der rechten Gleichungsseite sich ergebenden Ausdruck $\frac{E}{\frac{1}{2}\hbar\omega}$ bezeichnen wir mit ε. Es ist also $\boxed{\varepsilon=\frac{E}{1/2\hbar\cdot\omega}}$. Da nach Gl. (50a) $\omega=\frac{2\pi}{T}$ ist, ergibt sich für den Faktor unter dem Bruchstrich der Ausdruck $\frac{1}{2}\cdot\hbar\cdot\frac{2\pi}{T}$, womit klar ist, dass dieser ebenfalls die Dimension einer Energie hat. Damit ist ε ein dimensionsloser Faktor. Somit gilt wegen Gl. (53) der Ausdruck $E=\frac{1}{2}kA^2=\varepsilon\cdot\frac{1}{2}\hbar\cdot\frac{k^{1/2}}{m^{1/2}}$, womit sich $\boxed{A^2=\frac{\varepsilon\cdot\hbar}{(m\cdot k)^{1/2}}}$ ergibt.

Der erste Term auf der linken Seite der Gl. (54) wird bei Division durch $\frac{1}{2}\hbar\omega$ zu $-\frac{\hbar^2}{2m\cdot(1/2\hbar\cdot\omega)}=-\frac{\hbar}{m\omega}=-\frac{\hbar}{m}\cdot\frac{m^{1/2}}{k^{1/2}}=-\frac{\hbar}{(m\cdot k)^{1/2}}=\frac{A^2}{\varepsilon}$. Wir bezeichnen ihn mit α^2. Es wird also der erste Term zu $\boxed{\alpha^2=\frac{A^2}{\varepsilon}=\frac{\hbar}{m\omega}}$

Der zweite Term auf der linken Seite wird zu $\frac{1/2kx^2}{1/2\hbar\cdot\omega}$. Diesen Faktor bezeichnen wir mit y^2. Es wird also der zweite Term zu $\boxed{y^2=\frac{x^2}{\hbar\omega/k}}$

Damit haben wir die Gl. (54) umgeformt und können schreiben $-\alpha^2\cdot\frac{d^2\psi}{dx^2}+y^2\cdot\psi=\varepsilon\cdot\psi$ bzw.

$$\boxed{-\frac{d^2\psi}{d\left(x^2/\alpha^2\right)}+\left(y^2-\varepsilon\right)\cdot\psi=0} \qquad (55b)$$

Wir können aber nun den im obigen Ausdruck für y^2 unter dem Bruchstrich stehenden Faktor $\frac{\hbar\omega}{k}$ ebenfalls als $\alpha^2 = \frac{\hbar}{m \cdot \omega}$ auffassen, da das Ausmultiplizieren der Gleichung $\frac{\hbar\omega}{k} = \frac{\hbar}{m\omega}$ zeigt, dass sich wieder Gl (50), also $\omega^2 = \frac{k}{m}$ ergibt.

Somit können wir schreiben $\boxed{y^2 = x^2 / \alpha^2}$ bzw. $x = \alpha \cdot y$, wodurch sich die Form der Gl. (55b) bzw. Gl. (54) nun wie folgt darstellt:

$$\boxed{\frac{d^2\psi(\alpha \cdot y)}{dy^2} + \left(\varepsilon - y^2\right) \cdot \psi(ay) = 0} \qquad (56)$$

Um die Lösung dieser Gl. (56) zu finden, nehmen wir an, dass die exakte Wellenfunktion die Form hat:

$$\boxed{\psi = f \cdot e^{-1/2y^2}} \qquad (56a)$$

Hierbei soll *f* eine Funktion sein, die für große Auslenkungen langsamer gegen unendlich geht, als $e^{-1/2y^2}$ gegen null: Diese Bedingung stellt sicher, dass $f \cdot e^{-1/2y^2}$ auch für große Auslenkungen endlich bleibt und damit die Wellenfunktion physikalisch sinnvoll.

Mit diesem Ansatz unterstellen wir, dass die Wellenfunktion die Form einer glockenförmigen Gauss-Funktion hat.

Johann Gauss 1777 - 1855

Diese Funktion setzen wir in Gl. (56) ein.

Hierzu erinnern wir uns wieder an die grundlegenden Rechenregeln der Differentiation der Funktion $F = e^{-1/2y^2}$. Um die Kettenregel anzuwenden setzen wir $F = e^z$, wobei $z = -\frac{1}{2}y^2$. Nach der Kettenregel gilt für *F'* die Rechenvorschrift: $F' = \frac{dF}{dy} = \frac{dF}{dz} \cdot \frac{dz}{dy}$. Damit ergibt sich $F' = e^z \cdot \left(-\frac{1}{2} \cdot 2y\right)$ bzw. $F' = -y \cdot e^{-1/2y^2}$. Da wir auch noch die zweite Ableitung benötigen führen wir auch diese hier explizit aus. Da es sich um ein Produkt zweier Funktionen handelt, wenden wir hier ne-

ben der Kettenregel auch die Produktregel an. Somit ergibt sich $F''=\left(-1\cdot e^{-1/2y^2}\right)+\left(-y\cdot -y\cdot e^{-1/2y^2}\right)=-e^{-1/2y^2}+y^2\cdot e^{-1/2y^2}$. Mit diesen beiden Rechenvorschriften leiten wir nun die Wellenfunktion $\psi = f\cdot e^{-1/2y^2}$ zweimal ab. Wir erhalten für die 1.Ableitung $\psi'=\frac{d\psi}{dy}=f'\cdot e^{-1/2y^2}+f\cdot -y\cdot e^{-1/2y^2}$ und für die 2. Ableitung ergibt sich der Ausdruck

$$\psi''=\frac{d^2\psi}{dy^2}=(f''\cdot e^{-1/2y^2}+f'\cdot -y\cdot e^{-1/2y^2})+f'\cdot -y\cdot e^{-1/2y^2}+f\cdot(-e^{-1/2y^2}+y^2\cdot e^{-1/2y^2})$$

bzw. $\psi''=\frac{d^2\psi}{dy^2}=[f''-2yf'+(y^2-1)\cdot f]\cdot e^{-1/2y^2}$. Diesen letzten Ausdruck setzen wir in Gl. (56) ein und erhalten

$[f''-2yf'+(y^2-1)\cdot f]\cdot e^{-1/2y^2}+(\varepsilon-y^2)\cdot f\cdot e^{-1/2y^2}=0$. Hieraus ergibt sich $f''-2yf'+(y^2-1)\cdot f+(\varepsilon-y^2)\cdot f=0$ und mit ***H''=f''***:

$$\boxed{H''-2yH'+(\varepsilon-1)\cdot H=0} \qquad (57)$$

Diese Differentialgleichung wird als „**Hermitesche (selbstadjungierte) Differentialgleichung *H***“ bezeichnet. Sie wurde von den Mathematikern intensiv untersucht, und ihre Lösungen sind bekannt. Physikalisch sinnvolle Lösungen (d. h. solche, die nicht schneller gegen unendlich gehen als $e^{-1/2y^2}$ gegen null) existieren nur für positive ungerade und ganzzahlige Werte von ε.

Dieses Ergebnis bedeutet, dass –ebenso wie unsere Überlegungen zum Teilchen im Kasten- auch der mathematische Formalismus zur Beschreibung der harmonischen Schwingung die Annahme von Energieniveaus oder „energetischen Anregungszuständen“ der Teilchen gestattet, da in beiden Fällen Potenzialwände vorhanden sind. Da energetische Anregungszustände in der Natur beobachtet werden, z. B. in Gestalt von Spektrallinien beim Wasserstoffatom, erfährt dieser mathematische Ansatz so seine Rechtfertigung. Es ist wieder erstaunlich, dass die konsequente Anwendung des mathematischen Formalismus auf eine einfache Grundbewegungsart eines Teilchens, das harmonisch um eine Mittellage hin- und her schwingt schon auf solch grundlegende physikalische Ansätze führt.

Wir schreiben daher $\varepsilon=2\nu+1$, mit $\nu=0, 1, \ldots$ Aus der Beziehung zwischen *E* und ε gemäß $\varepsilon=\frac{E}{1/2\hbar\cdot\omega}$ ergibt sich somit für die Energieniveaus des Oszillators

$$\boxed{E_\nu=(2\nu+1)\cdot\frac{1}{2}\hbar\omega} \qquad (58)$$

Energieniveaus eines harmonischen Oszillators

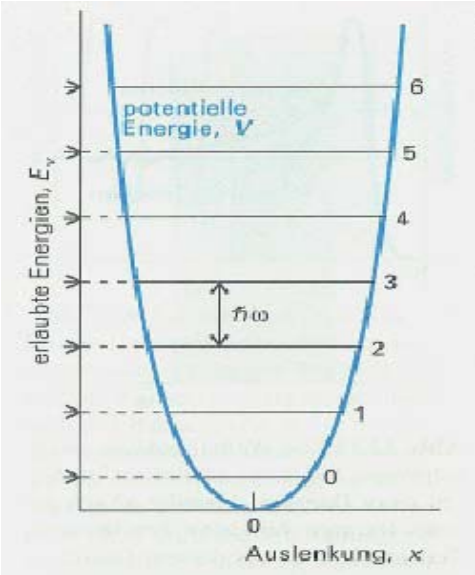


Abbildung 11

Die Energieniveaus eines harmonischen Oszillators sind **äquidistant**, d. h. der Abstand zwischen benachbarten Energieniveaus beträgt unabhängig von ν stets $\hbar\omega$. Auch im tiefsten Zustand besitzt der Oszillator eine von null verschiedene Energie. Die mathematische Ursache der Nullpunktsenergie ist, dass ν keine negativen Werte annehmen kann, da sonst die Wellenfunktionen unsinnig würden. Der physikalische Grund ist der gleiche wie für das Teilchen im Kasten: das Teilchen ist durch den Potenzialverlauf in einem bestimmten Gebiet gefangen, sein Ort ist also nicht völlig unbestimmt, daher können sein Impuls und seine kinetische Energie nicht exakt null sein. Wir können uns diesen Grundzustand so vorstellen, dass das Teilchen unaufhörlich um seine Gleichgewichtslage oszilliert. Die klassische Mechanik würde dem Teilchen auch erlauben, völlig stillzustehen.

Mit Gl. (58) können wir Gl. (57) umschreiben und erhalten:

$$\boxed{H'' - 2y \cdot H' + 2\nu \cdot H = 0} \qquad (59)$$

Die Form der Wellenfunktion erhalten wir aus der Lösung dieser Hermite-Differential- Gleichung.

Die mathematische Herleitung der Lösung ist hier nicht angegeben.

Für positive ganze Zahlen ν sind die Lösungen die **Hermite-Polynome *$H_\nu(y)$***, die durch ν- malige Differentiation von e^{-y^2} entstehen:

$$\boxed{H_\nu = (-1)^\nu \cdot e^{y^2} \cdot \frac{d^\nu (e^{-y^2})}{dy^\nu}} \qquad (60)$$

Die ersten Hermite-Polynome $H_\nu(y)$ sind zusammen mit einigen ihrer häufig verwendeten Eigenschaften in ng. Tabelle aufgeführt:

ν	H_ν
0	1
1	2y
2	$4y^2-2$
3	$8y^3-12y$
4	$16y^4-48y^2+12$
5	$32y^5-160y^3+120y$
6	$64y^6-480y^4+720y^2-120$

Die genaue Form der Wellenfunktion $\psi = H \cdot e^{-1/2y^2}$ (s. Gl. (56a)) ist

$$\boxed{\psi = N_\nu \cdot H_\nu(y) \cdot e^{-1/2y^2}} \tag{61}$$

Hierbei ist $y = x \cdot \left(\frac{mk}{\hbar^2}\right)^{1/2}$ (s. Gl. (55a)) und $H_\nu(y)$ eines der Hermite-Polynome wobei N_ν eine Normierungskonstante ist.

Für das erste Hermite-Polynom gilt $H_0=1$. Somit lautet die Wellenfunktion des Grundzustandes (also des Zustandes mit der niedrigsten Energie) eines harmonischen Oszillators:

$$\boxed{\psi_0 = N_0 \cdot e^{-1/2y^2}} \tag{62}$$

und die Wahrscheinlichkeitsdichte

$$\boxed{\psi_0{}^2 = N_0{}^2 \cdot e^{-y^2}} \tag{63}$$

Normierung der Wellenfunktion

Die Schrödinger-Gleichung besitzt die Eigenschaft, dass für jede Lösung ψ auch $N\psi$ eine Lösung ist, wenn N eine beliebige Konstante ist. Da wir die Wellenfunktion also mit einem beliebigen konstanten Faktor multiplizieren dürfen, können wir eine Normierungskonstante so wählen, dass aus der Proportionalität in der Bornschen Interpretation eine **Gleichheit** wird.

Diese Normierungskonstante erhalten wir aus folgender Überlegung. Für die normierte Wellenfunktion $N\psi$ beträgt die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen in Intervall dx anzutreffen, $(N\psi)\cdot(N\psi)dx$. Die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen überhaupt irgendwo im Raum anzutreffen, soll 1 sein. Wir schreiben daher $N^2 = \int \psi \cdot \psi \cdot dx = 1$. In drei Raumdimensionen lautet die Bedingung für die Normierung $\int \psi \cdot \psi \cdot dx \cdot dy \cdot dz = 1$ oder kürzer $\int \psi \cdot \psi \cdot d\tau = 1$, wobei wir $d\tau = dx \cdot dy \cdot dz$ verwendet haben. Unsere Normierungskonstante in dem eindimensionalen Fall

lautet also $\boxed{N = \left(\frac{1}{\int \psi \cdot \psi \cdot dx} \right)^{1/2}}$ und die Integration erstreckt sich von -∞ bis +∞.

Da die Wellenfunktion in der dimensionslosen Variablen $y = \frac{x}{\alpha}$ mit $\alpha = \left(\frac{\hbar^2}{mk} \right)^{1/4}$ ausgedrückt werden, formulieren wir zunächst das Integral in der gleichen Variablen, wobei wir $dx = \alpha \cdot dy$ verwenden. Somit erhalten wir

$$\boxed{\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_\nu \cdot \psi_\nu \cdot dx = \alpha \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_\nu \cdot \psi_\nu \cdot dy = \int_{-\infty}^{+\infty} H_\nu{}^2 \cdot e^{-y^2} \cdot dy = \alpha \cdot (\pi^{1/2} 2^\nu \nu!)^{1/2}} \qquad (64)$$

Das Integrationsergebnis wurde dem Teubner-Taschenbuch Mathematik, s. Seite 128 entnommen. Die Normierungskonstante ist

$$\boxed{N_\nu = \frac{1}{\left(\alpha \pi^{1/2} 2^\nu \nu!\right)^{1/2}}} \qquad (65)$$

Die Wellenfunktion lautet demnach:

$$\boxed{\psi = \frac{1}{\left(\alpha \pi^{1/2} 2^\nu \nu!\right)^{1/2}} \cdot H_\nu(y) \cdot e^{-1/2 y^2}} \qquad (66)$$

Normierte Wellenfunktion und Wahrscheinlichkeitsdichte bei ν=0

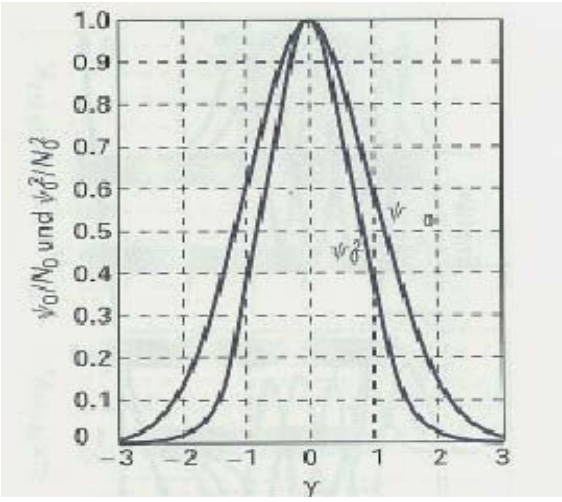


Abbildung 12

Wellenfunktion und Wahrscheinlichkeitsdichte haben beide ein Maximum bei der Auslenkung null und bestätigen so unser klassisches Bild von der Nullpunktsbewegung, dass das Teilchen um seine Ruhelage oszilliert.

Wahrscheinlichkeitsverteilungen für die ersten fünf Zustände

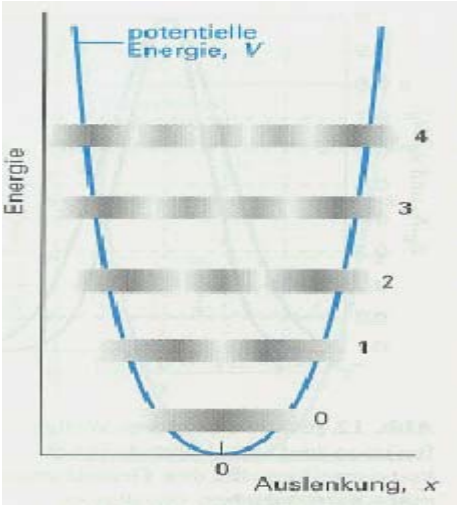


Abbildung 13

Die Wahrscheinlichkeitsverteilungen sind hier durch die Dichte der Schattierung dargestellt. Die Bereiche der größten Wahrscheinlichkeitsdichte (der dunkelsten Schattierung) verschieben sich mit steigendem ν in Richtung der klassischen Umkehrpunkte der Schwingung.

Die Wellenfunktion im ersten angeregten Zustand, die Funktion mit $\nu=1$, erhalten wir, indem wir $H_1=2y$ einsetzen:

$$\psi_1 = N_1 \cdot 2y \cdot e^{-1/2y^2} \tag{67}$$

Der Verlauf dieser Funktion ist ng. Abbildung zu entnehmen:

Normierte Wellenfunktion des ersten angeregten Zustands ν=1

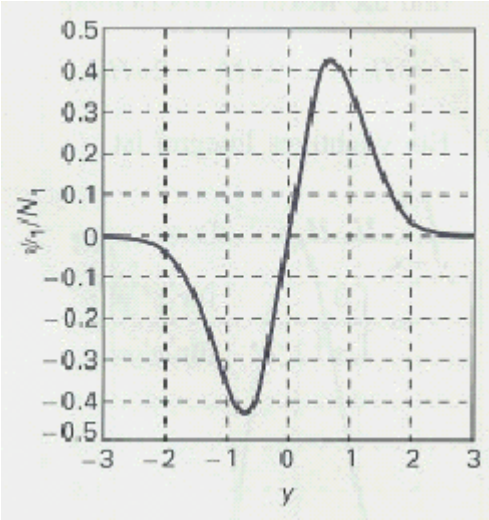


Abbildung 14

Die Funktion ist in der Ruhelage (bei der Auslenkung null) gleich null; die zugehörige Wahrscheinlichkeitsdichte besitzt je ein Maximum zu beiden Seiten der Ruhelage. Diese Wellenfunktion ist orthogonal zu der des Grundzustands (vgl. Abbildung 12).

Damit haben wir die wichtige Bewegungsart „der harmonischen Schwingung mit der Methode der QM abschließend behandelt.

7. Umlauf in zwei Dimensionen

7.1. Drehimpulsoperator

„Umlauf“ ist eine Bewegungsart, die bei der Behandlung der elektronischen Struktur von Atomen, in denen Elektronen um den Kern kreisen können, eine bedeutende Rolle einnimmt. So wie wir die *Translation* eines Teilchens (Bewegung entlang einer Achse) durch seinen Impuls beschrieben haben (s. Gl. (14), können wir auch den *Umlauf* eines Teilchens als Bewegung entlang eines Kreisumfangs durch seinen **Drehimpuls *J*** beschreiben. Zur Berechnung des Drehimpulses verwenden wir die in der nächsten Abbildung gezeigte Vorrichtung aus der klassischen Mechanik.

Drehimpuls einer Masse (m)

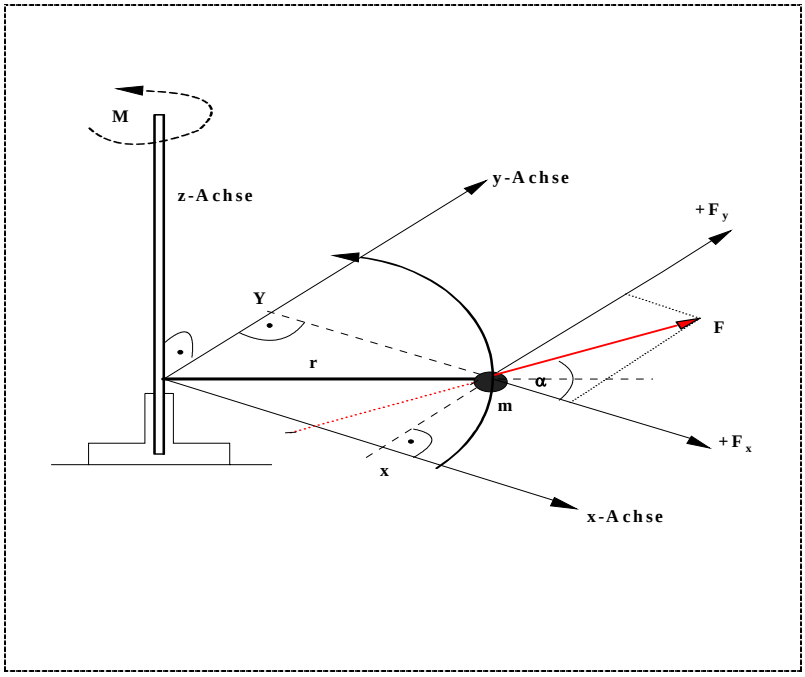


Abbildung 15

Eine Masse (*m*) sei über einen Stab der Länge *r* mit einem auf der *x, y*-Ebene senkrecht stehenden, reibungsfreien, drehbaren und im Vergleich zur Masse (*m*) praktisch masselosen Stab fest verbunden. Auf die Masse (*m*) wirke nun für eine kleine Zeit (τ) eine Kraft (*F*) unter einem Winkel (α) auf die Masse (*m*). Aufgrund des auf die Masse (*m*) ausgeübten Kraftstoßes (Impuls) $F \cdot \tau$ dreht sich die Masse (*m*) um den Drehpunkt bzw. dreht sich der Stab (*z*) und hat den kleinen Drehimpuls $J_z = M \cdot \tau = F_y \cdot x \cdot \tau - F_x \cdot y \cdot \tau$. Der Ausdruck $F_y \cdot x$ steht für die Impulskomponente (p_y) in *y*-Richtung und $F_x \cdot y$ für die Impulskomponente (p_x) in *x*-Richtung (*M* steht für Drehmoment). Somit ist

$$\boxed{J_z = x \cdot p_y - y \cdot p_x} \qquad (68)$$

Das negative Vorzeichen resultiert aus gewählten der Lage (α) der Kraft (*F*) in Bezug auf die F_x, F_y- Koordinaten.

Es ist aus Abb. 15 sofort zu sehen, dass die Komponente $p_x = F_x \cdot y$ der Komponente $p_y = F_x \cdot x$ entgegenwirkt. Das positive Vorzeichen von p_y ergibt sich aus der Definition, dass bei Blickrichtung von unten nach oben entlang der z-Achse die Drehrichtung des *z*-Stabs im Uhrzeigersinn als positiv angesehen wird. Nach Beendigung des Kraftstoßes $F \cdot \tau$ ist *-in Bezug auf den Drehpunkt-* der Drehimpuls $J = r \cdot F_r \cdot \tau = r \cdot p_r$ entstanden. Hierbei greift die Kraft F_r im Mittelpunkt der Masse (*m*) an, stand während der Zeit τ senkrecht auf der *r*-Stange und zeigte in die gleiche Richtung wie das Drehmoment (*M*). Der Drehimpuls (*J*) manifestiert sich nach Umsetzen der Kraft (F_r) in Gestalt der einmaligen Beschleunigung (*a*) der Masse (*m*) von 0 auf die Geschwindigkeit *v* innerhalb der Wirkzeit τ. Es ist also $F_r = m \cdot a = m \cdot \frac{v-0}{\tau} = m \cdot \frac{v}{\tau}$ bzw. $F_r \cdot \tau = m \cdot v = p_r$. Somit gilt für den Drehimpuls die Gleichung

$$\boxed{J_z = r \cdot p_r = r \cdot (m \cdot v) = x \cdot p_y - y \cdot p_x} \qquad (69)$$

Dies ist die nach den Gesetzmäßigkeiten der klassischen Mechanik hergeleitete Grundformel für den Drehimpuls.

Im folgenden beginnen wir mit der Suche nach der Wellenfunktion $\psi(\phi)$ des Drehimpulses (J_z). Hierbei ist ϕ der Winkel in Rad zwischen der x-Achse und dem *r*-Stab (in Abb. 15 mit α bezeichnet. Aus Gl. (14) kennen wir bereits den Impulsoperator $\hat{p} = \frac{\hbar}{i} \cdot \frac{d\psi}{dx}$. Daher schreiben wir, ausgehend von Grund-Gleichung (69), für den Operator des Drehimpulses ($\hat{I}_z = r \cdot \hat{p}_r$) um die z-Achse:

$$\boxed{\hat{J}_z = r \cdot \hat{p}_r = x \cdot \frac{\hbar}{i} \cdot \frac{d\psi}{dy} - y \cdot \frac{\hbar}{i} \cdot \frac{d\psi}{dx} = \frac{\hbar}{i} \cdot (x \cdot \frac{d\psi}{dy} - y \cdot \frac{d\psi}{dx})} \qquad (70)$$

Bevor wir versuchen, die Wellenfunktion des Drehimpulses zu bestimmen, transformieren wir die kartesischen Variablen (*x*, *y*) in Polarkoordinaten, $x = r \cdot \cos\phi$ und $y = r \cdot \sin\phi$, da in dem Polar-Koordinatensystem die Symmetrie des Systems soweit wie möglich ausnutzt werden kann. Die allgemein gültige Transformation selbst ist ausführlich im Kapitel 8. „Mathematische Werkzeuge“ beschrieben und dort nachzulesen (s. Gl. (90). Es gilt

$$\boxed{r \cdot dr = \frac{dx \cdot dy}{d\phi}} \qquad \text{(Gl. 71)}$$

Aus Gleichung (69) lässt sich der folgende Zusammenhang zwischen den Flächenelementen *dx*, *dy* und den kartesischen Variablen *x*, *y* herleiten.

Durch Quadrieren ergibt sich $r^2 \cdot p_r{}^2 = x^2 \cdot p_y{}^2 + y^2 \cdot p_x{}^2 - 2xyp_x p_y$ bzw. $(x^2 + y^2) \cdot (p_x{}^2 + p_y{}^2) = x^2 \cdot p_y{}^2 + y^2 \cdot p_x{}^2 - 2xyp_x p_y$. Durch Ausmultiplizieren erhalten wir $x^2 \cdot p_x{}^2 + y^2 \cdot p_y{}^2 + y^2 \cdot p_x{}^2 + x^2 \cdot p_y{}^2 = x^2 \cdot p_y{}^2 + y^2 \cdot p_x{}^2 - 2xyp_x p_y$. Dieser Ausdruck lässt sich zusammenfassen zu $x^2 \cdot p_x{}^2 + y^2 \cdot p_y{}^2 + 2xyp_x p_y = 0$ bzw. zu

$$\boxed{x \cdot p_x + y \cdot p_y = 0} \qquad (72)$$

Durch Einsetzen des Impulsoperators $\hat{p} = \frac{\hbar}{i} \cdot \frac{d\psi}{dx}$ aus Gl. (14), schreiben wir für Gl. (68) den Ausdruck $x \cdot \frac{\hbar}{i} \cdot \frac{d\psi}{dx} + y \cdot \frac{\hbar}{i} \cdot \frac{d\psi}{dy} = 0$ bzw. $\frac{x}{dx} + \frac{y}{dy} = 0$. Hieraus ergibt sich über

$\frac{x \cdot dy}{dx \cdot dy} + \frac{y \cdot dx}{dx \cdot dy} = 0$ der beim Drehimpuls geltende Zusammenhang zwischen den Flächenelementen *dx*, *dy* und den kartesischen Variablen *x*, *y* zu

$$\boxed{x \cdot dy + y \cdot dx = 0} \tag{73}$$

Dieser Ausdruck lässt sich nun leicht in die Darstellung mit Polarkoordinaten überführen. Durch Quadrieren ergibt sich $x^2 \cdot dy^2 + y^2 \cdot dx^2 = -2xydxdy$. Wir addieren nun auf beiden Seiten mit $x^2 \cdot dx^2 + y^2 \cdot dy^2$ und erhalten so $x^2 \cdot dy^2 + y^2 \cdot dx^2 + (x^2 \cdot dx^2 + y^2 \cdot dy^2) = -2xydxdy + (x^2 \cdot dx^2 + y^2 \cdot dy^2)$. Es ist leicht zu sehen, dass dieser Ausdruck aus $(x^2 + y^2) \cdot (dx^2 + dy^2) = (x \cdot dx - y \cdot dy)^2$ entstanden ist und dass sich hieraus $r^2 \cdot dr^2 = (x \cdot dx - y \cdot dy)^2$ bzw. $r \cdot dr = (x \cdot dx - y \cdot dy)$ ergibt. Durch Gleichsetzen dieses Ausdrucks mit Gl. (71) schreiben wir $r \cdot dr = x \cdot dx - y \cdot dy = \frac{dx \cdot dy}{d\phi}$. Somit ist $\frac{1}{d\phi} = \frac{x \cdot dx}{dx \cdot dy} - \frac{y \cdot dy}{dx \cdot dy}$ bzw.

$$\boxed{\frac{1}{d\phi} = \frac{x}{dy} - \frac{y}{dx}} \tag{74}$$

Dies ist die gesuchte Transformationsgleichung für den Drehimpuls. Nun Multiplizieren wir beide Gleichungsseiten noch mit $\frac{\hbar}{i} \cdot d\psi$ und erhalten $\frac{\hbar}{i} \cdot \frac{d\psi}{d\phi} = x \cdot \frac{\hbar}{i} \cdot \frac{d\psi}{dy} - y \cdot \frac{\hbar}{i} \cdot \frac{d\psi}{dx}$. In diesem Ausdruck stimmt die rechte Gleichungsseite explizit mit Gl. (70) überein. Der Hamiltonoperator für den Drehimpuls $\hat{J}_z = r \cdot \hat{p}_r$ in Polarkoordinaten lautet also:

$$\boxed{\hat{J}_z = r \cdot \hat{p}_r = \frac{\hbar}{i} \cdot \frac{d\psi}{d\phi}} \tag{75}$$

Damit haben wir, ausgehend von der klassischen Mechanik, den Drehimpulsoperator, ausgedrückt in Polarkoordinaten, gefunden und sind der Herleitung der Wellengleichung des Drehimpulses einen großen Schritt näher gekommen.

Bevor wir nun irgendeine Wellengleichung suchen, betrachten wir im nächsten Kapitel zunächst die physikalischen Eigenschaften des Drehimpulses aus quantenmechanischer Sicht.

7.2. Bahnquantenzahl des Drehimpulses

Der Betrag des **Drehimpulses** ist ***J=I·ω***, wobei in dieser Formel ω die Winkelgeschwindigkeit und I das Trägheitsmoment des Teilchens ist, das hiermit eingeführt wird. Für ein punktförmiges Teilchen der Masse *m*, das sich auf einem Kreis mit Radius *r* bewegt, ist das Trägheitsmoment definiert als $I = m \cdot r^2$. Da nach Gl. (69) $J = p \cdot r = m \cdot v \cdot r$ ist, gilt $m \cdot v \cdot r = m \cdot r^2 \cdot \omega$ bzw. $v = \omega \cdot r$, womit sich für die Winkelgeschwindigkeit der Ausdruck $\omega = \frac{v}{r}$ ergibt.

Der Drehimpuls eines Teilchens ist groß, wenn es ein großes Trägheitsmoment besitzt, also eine große Masse hat und sich auf einem großen Radius bewegt und seine Winkelgeschwindigkeit ist groß, wenn es schnell auf seiner Kreisbahn umläuft. Die Newton'sche Gleichung lautet in diesem Fall $\frac{dJ}{dt} = M$. Diesen Ausdruck haben wir schon im Abschnitt <u>vor</u> Gl. 68 kennen gelernt. Wenn dort $\tau = dt$ gesetzt wird, geht *J* in *dJ* über. Wenn für eine Zeit τ ein konstantes Drehmoment $M = F_r \cdot r$ wirkt, so ergibt sich nach Gl. (69) $J = r \cdot F_r \cdot \tau = r \cdot p_r$. Aus Teil I, Gl. (17) und Gl.(17a) kennen wir bereits den Zusammenhang zwischen kinetischer Energie (E_{kin}) und Impuls (*p*) mit $E_{kin} = \frac{p^2}{2m}$. Da $p = \frac{J}{r}$ ergibt sich

$$\boxed{E_{kin} = \frac{J^2}{2mr^2} = \frac{p^2}{2m}}. \qquad (76)$$

E_{kin} ist die Umlaufenergie, die ein anfänglich ruhender Körper erhält. Da $I = m \cdot r^2$ ist, können schreiben $\boxed{E_{kin} = \frac{J^2}{2I} = \frac{M^2 \cdot \tau^2}{2I}}$ (77)

Drehimpuls eines Teilchens

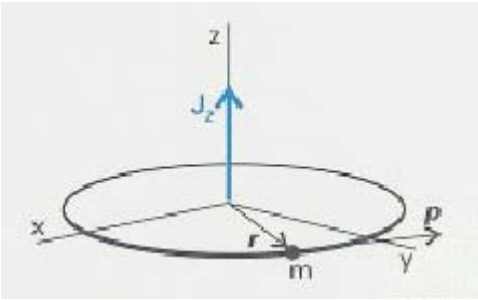


Abbildung 16

Betrachten wir nun nochmals ein Teilchen der Masse *m*, das sich nur auf einer Kreisbahn mit Radius *r* in der *xy*-Ebene bewegen kann und dessen potenzielle Energie überall null ist, so dass die kinetische Energie gleich der Gesamtenergie $E=p^2/2m$ ist. In der klassischen Mechanik ist der Drehimpuls um die *z*-Achse (die senkrecht auf der *xy*-Achse steht) $J_z=rp$, so dass wir die Energie $J_z^2/2mr^2$ schreiben konnten (s. Gl. (76)). Es ist jedoch mr^2 gerade das Trägheitsmoment *I* der Masse, so dass $E = \frac{J^2}{2I}$ (s. Gl. (77). Nach der de-Broglie-Relation (s. Teil I, Gl. (17a) ist $p=h/\lambda$, und es ergibt sich $J_z = r \cdot p \frac{hr}{\lambda}$. Diese Gleichung zeigt den

Zusammenhang zwischen der Wellenlänge (λ) eines Teilchens auf einer Kreisbahn und seinem Drehimpuls (J_z). Sofern die Wellenlänge beliebige Werte annehmen könnte, würde die Abhängigkeit der Wellenfunktion vom Winkel ϕ etwa wie in Abb. (17a) aussehen:

Teichen auf einem Ring

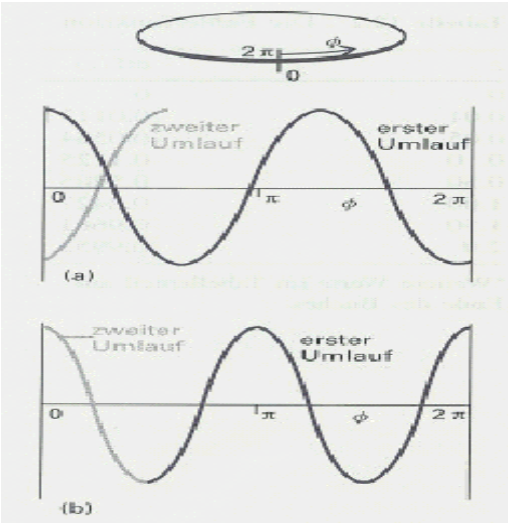


Abbildung 17

Wenn ϕ über 2π hinaus ansteigt, verändert sich die Wellenfunktion zwar weiterhin periodisch, würde aber im allgemeinen andere Werte annehmen, als am selben Punkt bei früheren Umläufen. Dies bedeutet, dass die Wellenfunktion am gleichen Ort sich sprunghaft verändert hätte, was nicht akzeptabel ist. Dieses Problem kann dadurch gelöst werden, dass die Wellenfunktion bei den einzelnen Umläufen immer wieder dieselben Werte annimmt (s. Abb. (17b)). Damit die Wellenfunktion diese Bedingung erfüllt, muss der Umfang des Kreises ($2\pi r$) ein ganzzahliges Vielfaches (m_l) der Wellenlänge λ sein, also $m_l = \frac{2\pi r}{\lambda}$. Nur wenn diese Bedingung erfüllt ist, treffen sich die Enden der Wellenfunktion nach einem ganzen Umlauf um den Kreis wieder bei dem gleichen Wert. Über diese einsichtige physikalische begründete Forderung rechtfertigt sich die mathematische Einführung der **Bahn-Quantenzahl** (***m_l***). Diese kann eine beliebige Zahl sein, auch null. Der Drehimpuls kann also nur die Werte $J = \frac{hr}{\lambda} = \frac{hr}{2\pi r} \cdot m_l = m_l \cdot \hbar$ annehmen. Positive Werte von m_l entsprechen einem Umlauf um die z-Achse im Uhrzeigersinn, negative Werte einem Umlauf im Gegenuhrzeigersinn. Es ergeben sich folgende Ausdrücke:

$$\boxed{E = \frac{J^2}{2I} = m_l^{\,2} \cdot \frac{\hbar^2}{2I}} \text{ bzw. } \boxed{m_l = \pm \frac{(2IE)^{1/2}}{\hbar}} \qquad (78)$$

Damit haben wir die quantenmechanischen Zusammenhänge erörtert.

7.3. Wellenfunktion des Drehimpulses

Die Schrödinger-Gleichung für den Impuls eines Teilchens in einer *xy*- Ebene (mit *V=0*) haben wir bereits mit Gl. (41) kennen gelernt. Dort war $-\frac{\hbar^2}{2m}\cdot\left(\frac{d^2\psi}{dx^2}+\frac{d^2\psi}{dy^2}\right)=E\cdot\psi$. Bevor wir versuchen, diese Gleichung zu lösen, transformieren wir sie in die Polarkoordinaten $x=r\cdot\cos\phi$ und $y=r\cdot\sin\phi$. Aus der Transformation der kartesischen Variablen in Polarkoordinaten (s. Kapitel 8.1) ergab sich die Gleichung $dA=d_x\cdot d_y=r\cdot d\phi\cdot dr$ bzw.

$$\boxed{\frac{dr}{dx\cdot dy}=\frac{1}{r\cdot d\phi}} \text{ bzw. } \boxed{\frac{dr^2}{dx^2\cdot dy^2}=\frac{1}{r^2\cdot d\phi^2}} \qquad (79)$$

Bezogen auf die kartesischen Koordinaten gilt $dr^2=dx^2+dy^2$. Wir erhalten $\frac{dx^2+dy^2}{dx^2\cdot dy^2}=\frac{dx^2}{dx^2\cdot dy^2}+\frac{dy^2}{dx^2\cdot dy^2}=\frac{1}{dx^2}+\frac{1}{dy^2}=\frac{1}{r^2\cdot d\phi^2}$. Über diese einfachen Umformungen können wir nun die Transformation der Koordinaten vornehmen.

$$\boxed{\nabla^2\psi=\left(\frac{d^2\psi}{dx^2}+\frac{d^2\psi}{dy^2}\right)=\frac{1}{r^2}\cdot\frac{d^2\psi}{d\phi^2}} \qquad (80)$$

Wir haben hier das Zeichen "∇" eingeführt. Es steht für den **Nabla-Operator**. Entsprechend ist $\nabla\psi$ der Nablaoperator der Wellenfunktion ψ. Für eine Ebene (kartesische x-y-Koordinaten bzw. polare r,ϕ-Koordinaten) ist $\nabla=\left(\frac{d}{dx}+\frac{d}{dy}\right)=\frac{1}{r}\cdot\frac{d}{d\phi}$. Um die Transformation abzuschließen, setzen wir Gl. (80) in Gl. (41) ein. Die Schrödinger-Gleichung in Polarkoordinaten lautet dann

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2(m\ \frac{1}{r^2})}\cdot\frac{d^2\psi}{d\phi^2}=E\cdot\psi} \qquad (81)$$

Wir schreiben $\frac{d^2\psi}{d\phi^2}=-\frac{2IE}{\hbar^2}\cdot\psi=-m_l{}^2\cdot\psi$, wobei die rechte Seite aus Gl. (78) stammt. Die normierten allgemeinen Lösungen lauten

$$\boxed{\psi\ (\phi)\ =\ \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{1/2}\cdot e^{im_l\phi}} \qquad (82)$$

Aus diesen allgemeinen Lösungen wählen wir jetzt die akzeptablen Wellenfunktionen aus, indem wir die einzige Einschränkung machen, dass die Funktion eindeutig sein soll. Das bedeutet, dass die Wellenfunktionen eine **zyklische Randbedingung** erfüllen müssen und an Punkten, die genau 2π voneinander entfernt sind, die gleichen Werte annehmen müssen: $\psi\cdot(\phi+2\pi)=\psi(\phi)$. Wenn wir diese Bedingung auf die allgemeinen Lösungen anwenden, so erhalten wir $\psi(\phi+2\pi)=\left(\frac{1}{2\pi}\right)^{1/2}\cdot e^{im_l(\phi+2\pi)}=\left(\frac{1}{2\pi}\right)^{1/2}\cdot e^{im_l\phi}\cdot e^{2\pi im_l}$. Da $e^{i\pi}=-1$ ist, können wir dafür auch schreiben $\psi(\phi+2\pi)=(-1)^{2m_l}\cdot\psi(\phi)$. Die Randbedingung ist erfüllt, wenn $2m_l$ eine positive oder negative gerade ganze Zahl ist: m_l=0, ±1, ±2, ...

7.4. Überprüfung des Drehimpulsoperators

Unsere bisherigen Schlussfolgerungen können wir in einem Satz zusammenfassen: Auch die Umlaufenergie ist gequantelt und auf die durch Gl. (78) gegebenen Werte $E = m_l^{\,2} \cdot \hbar^2 / 2I$ beschränkt. Die Quantenzahl m_l geht quadratisch in den Energieausdruck ein. Daher ist die Umlaufenergie unabhängig von der Richtung des Umlaufs. Weiter haben wir in Gl. (78) gesehen, dass auch der Drehimpuls gequantelt und auf die Werte $J_z = m_l \cdot \hbar$ beschränkt ist. Nach Gl. (75) lautet der Operator für den Drehimpuls $\hat{J}_z = r \cdot \hat{p}_r = \frac{\hbar}{i} \cdot \frac{d\psi}{d\phi}$ und die Wellenfunktion nach Gl. (82) $\psi(\phi) = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{1/2} \cdot e^{im_l\phi}$.

Unter Vernachlässigung der Normierungskonstante ergibt sich

$\hat{J}_z\psi(\phi) = \frac{\hbar}{i} \cdot \frac{d}{d\phi} e^{im_l\phi} = i \cdot m_l \cdot \frac{\hbar}{i} \cdot e^{im_l\phi} = m_l \cdot \hbar \cdot \psi(\phi)$. Somit ist $\hat{J}_z\psi(\phi) = m_l \cdot \hbar \cdot \psi(\phi)$.

Folglich ist $\psi(\phi)$ Eigenfunktion des Drehimpulsoperators $\hat{J}_z$ zum Eigenwert $m_l \cdot \hbar$. Wenn m_l positiv ist, so ist der Drehimpuls positiv (Umlauf im Uhrzeigersinn, von unten betrachtet). Wenn m_l negativ ist, so ist der Drehimpuls negativ (Umlauf entgegen Uhrzeigersinn, von unten betrachtet). Diese Tatsache ist die Grundlage der Vektordarstellung von Drehimpulsen, in welcher der Betrag des Drehimpulses durch die Länge eines Pfeils und die Bewegungsrichtung durch seine Richtung angegeben wird (s. hierzu Kapitel 8.2).

Zuletzt wollen wir nach dem Ort des Teilchens fragen, das sich in einem Zustand mit definiertem Drehimpuls befindet.

Wie üblich bilden wir die Wahrscheinlichkeitsdichte $\psi(\phi) \cdot \psi(\phi) = \left[\left(\frac{1}{2\pi}\right)^{1/2} \cdot e^{-im_l\phi}\right] \cdot \left[\left(\frac{1}{2\pi}\right)^{1/2} \cdot e^{+im_l\phi}\right] = \frac{1}{2\pi}$.

Da dieser Ausdruck nicht von ϕ abhängt, ist die Wahrscheinlichkeitsdichte, das Teilchen anzutreffen an jeder Stelle seiner Bahn gleich groß. Sein Ort ist also vollkommen unbestimmt: Die Kenntnis des Drehimpulses verbietet es, etwas über die Position des Teilchens auszusagen. *Winkel und Drehimpuls sind komplementäre Observablen*. Die Unmöglichkeit, ihre Werte gleichzeitig mit beliebiger Genauigkeit anzugeben ist ein weiteres Beispiel für die Unschärferelation.

8. Mathematische Werkzeuge

8.1. Partielle Ableitungen

Neben Funktionen von einer Variablen sind auch Funktionen von mehreren Variablen vorstellbar und von Bedeutung. Die Fläche über einer Ebene ist eine Funktion von zwei Variablen *f(x; y)*. Die Steigung einer solchen Funktion *f(x, y)*, bezüglich einer Variablen –die andere wird konstant gehalten- heißt partielle Ableitung der Funktion nach der betreffenden Variablen. Geometrisch bedeutet dies die Höhenänderung eines Punktes $P_1(x, y)$ auf der von *f(x, y)* beschriebenen Fläche nach $P_2(x+dx, y+dy)$. Die lokalen Steigungen für konstantes *x* bzw. konstantes *y* sind in ng. Abb. (18) dargestellt.

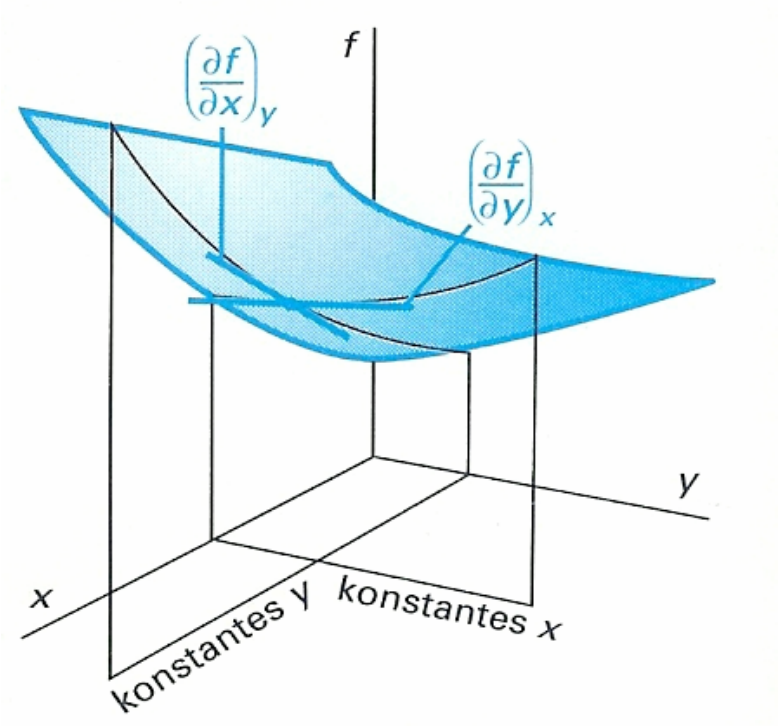


Abbildung 18

Man kann aus der partiellen Ableitung ablesen, wie sich die Funktion ändert, wenn sich mehrere Variable um einen infinitesimalen Betrag ändern. Ändert sich *x* um *dx* und *y* um *dy*, so ändert sich *f* um *df* gemäß

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y \cdot dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x \cdot dy \qquad (83)$$

Entsprechend dieser Formel ergibt sich die gesuchte Höhenänderung *df* durch Addition der beiden Summanden „Produkt aus der 1.Ableitung der Funktion nach der Variablen *x* bei konstantem *y* und Schrittweite *dx*“ und „Produkt aus der 1.Ableitung der Funktion nach der Variablen *y* bei konstantem *x* und Schrittweite *dy*“.

Wenden wir diese Rechenvorschrift auf die Parabel $f(x) = x^2$ an. Es ist dann $df = 2x \cdot dx$. In der nachfolgenden Abb. 19 wird die Stelle *x=8* mit der Schrittweite *dx=4* betrachtet.

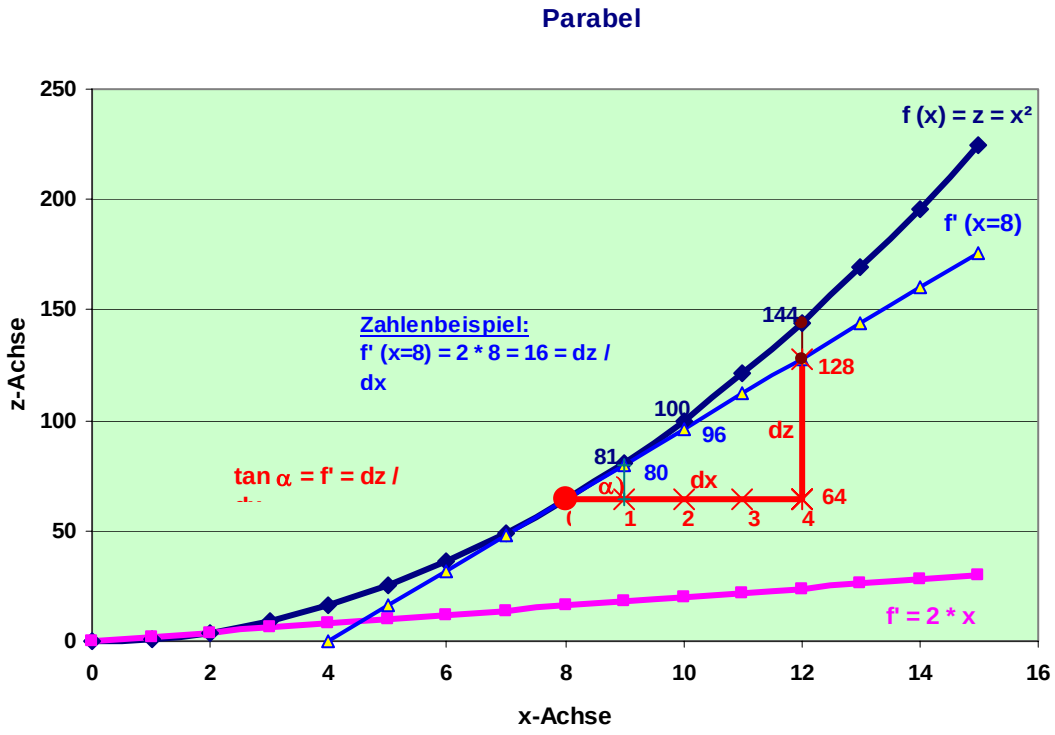


Abbildung 19

Es ergibt sich die Höhenänderung zu $df = 2 \cdot 8 \cdot 4 = 64$ und die Gesamthöhe $z = f(x=8) + df = 8^2 + 64 = 128$. Tatsächlich beträgt die Gesamthöhe aber $z = f(x+dx) = (x+dx)^2 = (8+4)^2 = 144$. Die Abweichung ist $144 - 128 = 16$. Dieses Ergebnis zeigt, dass es sich bei Gl. (80) um eine Näherungsformel handelt. Diese ist jedoch gut anwendbar, wie die folgende Überlegung zeigt. Mit der kleineren Schrittweite *dx=1* (anstelle von *dx=4*) hätte sich eine Abweichung in der Höhenbestimmung von nur $81 - 80 = 1$ ergeben. Da die Schrittweite *dx* jedoch infinitesimal klein gewählt werden kann, wird die Abweichung entsprechend unendlich klein, also null.

Diese Zusammenhänge gelten auch in der *y*-Richtung, da hier die Variable *x* in die Variable *y* lediglich umzuschreiben ist.

Mit Gl. (80) haben wir einen einfachen Ausdruck gefunden, um die Höhenänderung von Funktionen mit mehreren Variablen zu bestimmen.

8.2. Vektorrechung

Die Koordinaten $x = 3$ und $y = 2$ im kartesischen x-y- Koordinatensystem geben die Lage des Punktes $P(x, y)$ an. Andererseits beschreibt das Zahlenpaar auch den Vektorpfeil $\vec{k}$, der bei (*0; 0*) startet und bei (*3; 2*) endet.

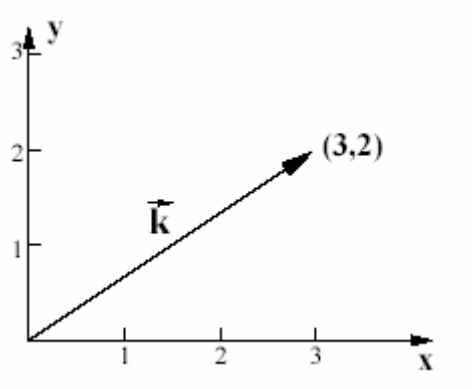


Abbildung 20

Die Schreibweise $(3,2)$ bedeutet, dass zuerst 3 Schritte in Richtung der x-Achse und von dort aus 2 Schritte in Richtung der y-Achse zu gehen ist, um den Endpunkt zu erreichen. Für einen Vektorpfeil, der in vg. x-y-Ebene durch ein Zahlenpaar beschrieben wird, sind die Notationen mit Vektorpfeil $\vec{k}$ und fettgedruckt ***k*** üblich. Wir wenden hier die Schreibweise mit Komponentendarstellung $\vec{k} = \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}$ an. Analog liegt es im dreidimensionalen Raum nahe, anstelle eines ebenen Koordinatensystems ein kartesisches Koordinatensystem mit drei Raumachsen *x, y* und *z* einzurichten und einen Punkt *P* im Raum bzw. einen Vektor vom Ursprung zum Punkt P durch ein Zahlentripel (*x, y, z*) zu beschreiben.

Geometrische Bedeutung der Kugelkoordinaten

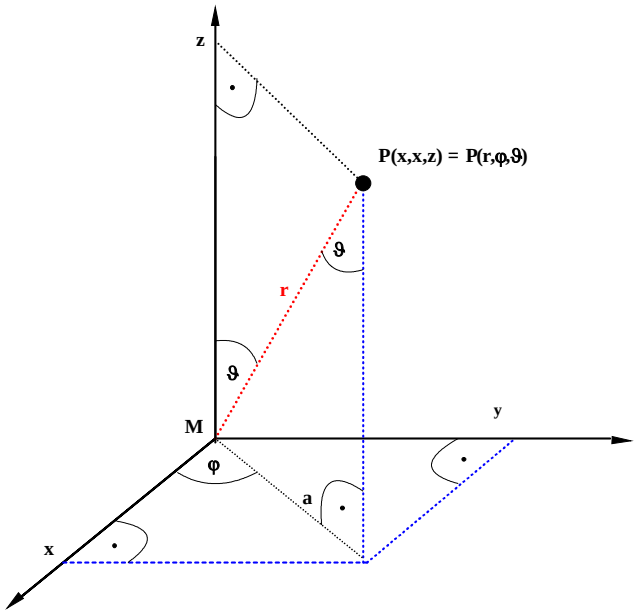


Abbildung 21

Es ist dann $\vec{r} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$, wobei $\vec{r}$ die Länge des Vektors ist. Es entspricht $|r|$ dem Abstand des Punktes *P* vom Ausgangspunkt (Ursprung) *M*(*x=0, y=0, z=0*). Der Abstand lässt sich mit den Regeln zur Berechnung der Hypothenuse eines Dreieckes bestimmen. Es ist $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ die Länge eines Vektors in drei Dimensionen.

Einheitsvektor

Wir können nun an einer beliebigen Stelle x_1 auf der x-Achse einen Vektor ($\vec{e}_x$) platzieren, der in Richtung der x-Achse zeigt. Dieser Vektor hat dann die Komponenten $x=x_1$, *y=0* und *z=0 bzw.* $\vec{e}_x = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$. Damit sich an der Länge der Strecke *x-0* nichts ändert, ordnen wir diesem Vektor den Betrag (also die Länge) „1“ zu und benennen ihn mit **Einheitsvektor**.

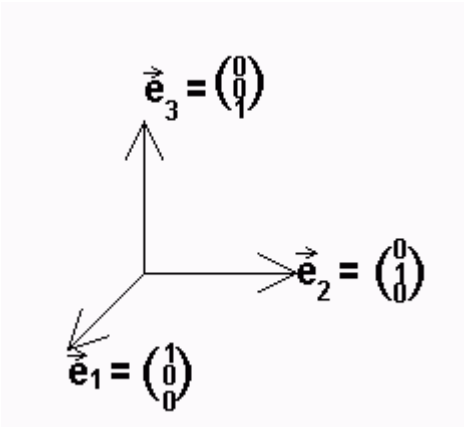


Abbildung 22

Wir können für die x-Achse schreiben

$$\boxed{\vec{x}_1 = |x_1| \cdot \vec{e}_x} \qquad (84)$$

Mit dieser Schreibweise wird das Produkt $|x_1| \cdot \vec{e}_x$ aus Skalar (Zahl) $|x_1|$ und Vektor $\vec{e}_x$ wieder als einen Vektor $\vec{x}_1$ aufgefasst. Dieser neue Vektor hat einen um das x_1-fache höheren Betrag als der Einheitsvektor. Da sich durch die Erhöhung des Betrags des Einheitsvektors $\vec{e}_x$ dessen Richtung nicht geändert hat, zeigt auch der neue Vektor $\vec{x}_1$ in Richtung der x-Achse. Analog gilt $\vec{y}_1 = y_1 \cdot \vec{e}_y$ und $\vec{z}_1 = z_1 \cdot \vec{e}_z$. In Abb. (19) zeigt der Index 1 in *x*-Richtung, Index 2 in *y*-Richtung und Index 3 in *z*-Richtung.

Skalarprodukt

Dagegen bezeichnet man die Multiplikation zweier Vektoren als **Skalarprodukt**.

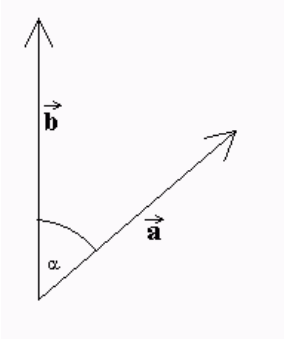


Abbildung 23

Für die skalare Multiplikation zweier Vektoren gilt die Rechenregel

$$\vec{a} \cdot \vec{b} = |a| \cdot |b| \cdot \cos\alpha \qquad \text{(84a)}$$

Der Name Skalarprodukt rührt daher, dass dem Produkt der Vektoren $\vec{a} \cdot \vec{b}$ ein Skalar (Zahl: $|a| \cdot |b|$) zugeordnet wurde. Es wird also kein neuer Vektor gebildet.

Der Winkel „Null“ bedeutet, dass die Vektoren $\vec{a}$ und $\vec{b}$ zusammenfallen. Es ergibt sich dann $\vec{a} \cdot \vec{b} = |a| \cdot |b| \cdot 1$. Es gilt in diesem Falle die Rechenregel

$$\vec{a} \cdot \vec{b} = \begin{vmatrix} a_1 \\ a_2 \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} b_1 \\ b_2 \end{vmatrix} = a_1 \cdot b_1 + a_2 \cdot b_2 \qquad \text{(Gl. 85)}$$

Die Definition nach Gl. (84a) ist in Abb. (24) nochmals veranschaulicht.

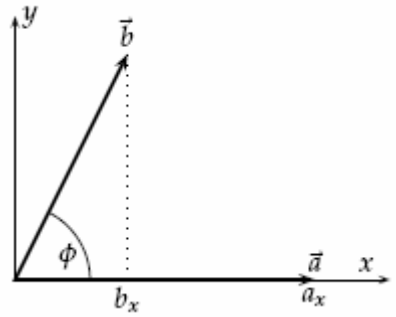


Abbildung 24

Hier wurde die Lage der Koordinatenachsen so gewählt, dass $\vec{a}$ in Richtung der *x*-Achse zeigt, also $\vec{a} = a_x \cdot \vec{e}_x$ ist und $\vec{b}$ in der *x*-*y*-Ebene liegt, also $\vec{b} = b_x \cdot \vec{e}_x + b_y \cdot \vec{e}_y$ ist. In diesem Fall wird nach Gl. (85) das Skalarprodukt $\vec{a} \cdot \vec{b} = a_x \cdot b_x \cdot (\vec{e}_x \cdot \vec{e}_x) + a_x \cdot b_y \cdot (\vec{e}_x \cdot \vec{e}_y)$. Entsprechend Gl. (84a) ist aber $\vec{e}_x \cdot \vec{e}_x = |e_x| \cdot |e_x| \cdot \cos 0$ bzw. $\vec{e}_x \cdot \vec{e}_x = \begin{vmatrix} 1 \\ 0 \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} 1 \\ 0 \end{vmatrix} \cdot 1 = (1 \cdot 1 + 0 \cdot 0) \cdot 1 = 1$ sowie $\vec{e}_x \cdot \vec{e}_y = |e_x| \cdot |e_y| \cdot \cos 90$ bzw. $\vec{e}_x \cdot \vec{e}_y = \begin{vmatrix} 1 \\ 0 \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} 0 \\ 1 \end{vmatrix} \cdot 0 = (1 \cdot 0 + 0 \cdot 1) \cdot 0 = 0$. Damit wird obige Ausdruck des Skalarprodukts zu $\vec{a} \cdot \vec{b} = a_x \cdot b_x \cdot (1) + a_x \cdot b_y \cdot (0)$ bzw. zu $\vec{a} \cdot \vec{b} = |a| \cdot b_x$. Der Abb. (24) ist zu entnehmen, dass $b_x = b \cdot \cos\phi$ ist. Daher kann

man das Skalarprodukt „geometrisch“ schreiben zu $\vec{a} \cdot \vec{b} = |a| \cdot |b| \cdot \cos\phi$. Wenn wir nun die Vektoren $\vec{a}$ und $\vec{b}$ in Einheitsvektoren darstellen ist $\vec{a} = a_1 \cdot \vec{e}_x + a_2 \cdot \vec{e}_y$ und $\vec{b} = b_1 \cdot \vec{e}_x + b_2 \cdot \vec{e}_y$. Die „skalare“ Muliplikation dieser Vektoren

$$\vec{a} \cdot \vec{b} = a_1 \cdot b_1 \cdot (e_x \cdot e_x = 1) + a_2 \cdot b_1 \cdot (e_x \cdot e_y = 0) + a_1 \cdot b_2 \cdot (e_x \cdot e_y = 0) + a_2 \cdot b_2 \cdot (e_y \cdot e_y = 1)$$

führt zu $\vec{a} \cdot \vec{b} = a_1 \cdot b_1 + a_2 \cdot b_2$, also wieder zur Rechenregel aus Gl. (85).

Vektorprodukt

Man kann jedoch die Multiplikation zweier Vektoren auch so durchführen, dass ein neuer Vektor entsteht. Diese Multiplikationsart nennt man **Vektorprodukt** oder Kreuzprodukt.

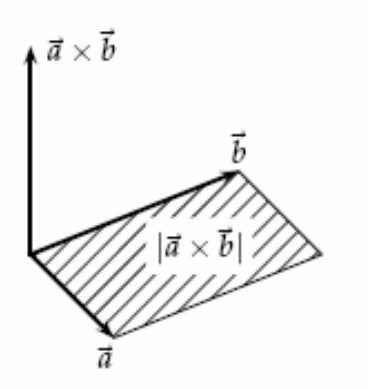


Abbildung 25

Durch das Vektorprodukt $\vec{a} \times \vec{b}$ (sprich: a kreuz b) entsteht ein neuer Vektor $\vec{c}$, der seinerseits orthogonal) auf der *x*-*y*-Ebene steht und als Betrag den Wert des Flächeninhalts des Parallelogramms hat, das beide Ausgangsvektoren aufspannen. Es gilt die Rechenregel

$$\boxed{\vec{c} = \vec{a} \times \vec{b} = \left(|a| \cdot |b| \cdot \sin\varphi\right) \cdot \vec{e}} \qquad \text{(Gl. 86)}$$

Hierbei ist $\vec{e}$ der Einheitsvektor, der senkrecht auf der von $\vec{a}$ und $\vec{b}$ festgelegten Ebene steht und aus ihr bei einer Drehung des ersten Vektors in den zweiten in Form einer Rechtsschraube herauszeigt (siehe auch Abb. (26). Es ist zu beachten, dass die Drehung auf kürzestem Wege erfolgt. Betrachten wir nun ein kartesisches Koordinatensystem. Es ist $\varphi = 90°$ und $\sin 90 = 1$, womit dieser Faktor nicht mehr auftaucht. Für zwei beliebige Vektoren $\vec{a} = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix}$ und $\vec{b} = \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ b_3 \end{pmatrix}$ berechnet sich der entstehende neue Vektor $\vec{c}$ gemäß der Rechenvorschrift nach **Pierre Sarrus, 1798 - 1861**:

$$\boxed{\vec{c} = \vec{a} \times \vec{b} = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ b_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_1\ b_1 \\ a_2\ b_2 \\ a_3\ b_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_2 \cdot b_3 - a_3 \cdot b_2 \\ -(a_1 \cdot b_3 - a_3 \cdot b_1) \\ a_1 \cdot b_2 - a_2 \cdot b_1 \end{pmatrix} = \det \begin{pmatrix} \vec{e}_x & a_1 & b_1 \\ e_y & a_2 & b_2 \\ e_z & a_3 & b_3 \end{pmatrix}} \qquad \text{Gl. (87)}$$

Die rechte Gleichungsseite bringt zum Ausdruck, dass der Betrag des Kreuzproduktes zweier Vektoren auch über die **Determinante** $\boxed{\det(J)}$ einer Jakobi-Matrix $J = \begin{vmatrix} a_1 & b_1 \\ a_2 & b_2 \\ a_3 & b_3 \end{vmatrix}$ berechnet werden kann. Wir können diese Aussage bestätigen, wenn wir die Vektoren $\vec{a}$ und $\vec{b}$ in Einheitsvektoren darstellen. Es ist dann $\vec{a} = a_1 \cdot \vec{e}_x + a_2 \cdot \vec{e}_y + a_3 \cdot \vec{e}_z$ bzw. $\vec{b} = b_1 \cdot \vec{e}_x + b_2 \cdot \vec{e}_y + b_3 \cdot \vec{e}_z$. Das Vektorprodukt ist

$$\begin{aligned}
\vec{a} \times \vec{b} &= (a_1 \cdot \vec{e}_x + a_2 \cdot \vec{e}_y + a_3 \cdot \vec{e}_z) \times (b_1 \cdot \vec{e}_x + b_2 \cdot \vec{e}_y + b_3 \cdot \vec{e}_z) \\
&= a_1 \cdot b_1 \cdot (\vec{e}_x \times \vec{e}_x) + a_2 \cdot b_1 \cdot (\vec{e}_y \times \vec{e}_x) + a_3 \cdot b_1 \cdot (\vec{e}_z \times \vec{e}_x) \\
&+ a_1 \cdot b_2 \cdot (\vec{e}_x \times \vec{e}_y) + a_2 \cdot b_2 \cdot (\vec{e}_y \times \vec{e}_y) + a_3 \cdot b_2 \cdot (\vec{e}_z \times \vec{e}_y) \\
&+ a_1 \cdot b_3 \cdot (\vec{e}_x \times \vec{e}_z) + a_2 \cdot b_3 \cdot (\vec{e}_y \times \vec{e}_z) + a_3 \cdot b_3 \cdot (\vec{e}_z \times \vec{e}_z)
\end{aligned}$$

Es ist darauf zu achten, dass bei einer „vektoriellen“ Multiplikation von Vektoren (hier der Einheitsvektoren) stets die gleiche Reihenfolge eingehalten wird: Im vorliegenden Fall wurden die Einheitsvektoren von $\vec{a}$ stets zuerst notiert. Entsprechend Gl. (84) bilden wir nun das Kreuzprodukt für die Einheitsvektoren, wobei alle möglichen Kombinationen aufgeführt werden.

$$\vec{e}_x \times \vec{e}_x = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ b_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \vec{e}_x & 1 & 1 \\ \vec{e}_y & 0 & 0 \\ \vec{e}_z & 0 & 0 \end{pmatrix} = \begin{vmatrix} \vec{e}_x \cdot (0 \cdot 0 - 0 \cdot 0) \\ -\vec{e}_y \cdot (1 \cdot 0 - 0 \cdot 1) \\ \vec{e}_z \cdot (1 \cdot 0 - 0 \cdot 1) \end{vmatrix} = \begin{pmatrix} \vec{e}_x \cdot 0 \\ -\vec{e}_y \cdot 0 \\ \vec{e}_z \cdot 0 \end{pmatrix} = 0$$

$$\vec{e}_y \times \vec{e}_y = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \vec{e}_x & 0 & 0 \\ \vec{e}_y & 1 & 1 \\ \vec{e}_z & 0 & 0 \end{pmatrix} = \begin{vmatrix} \vec{e}_x \cdot (1 \cdot 0 - 0 \cdot 1) \\ -\vec{e}_y \cdot (0 \cdot 0 - 0 \cdot 0) \\ \vec{e}_z \cdot (0 \cdot 1 - 1 \cdot 0) \end{vmatrix} = \begin{pmatrix} \vec{e}_x \cdot 0 \\ -\vec{e}_y \cdot 0 \\ \vec{e}_z \cdot 0 \end{pmatrix} = 0$$

$$\vec{e}_z \times \vec{e}_z = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \vec{e}_x & 0 & 0 \\ \vec{e}_y & 0 & 0 \\ \vec{e}_z & 1 & 1 \end{pmatrix} = \begin{vmatrix} \vec{e}_x \cdot (0 \cdot 1 - 1 \cdot 0) \\ -\vec{e}_y \cdot (0 \cdot 1 - 1 \cdot 0) \\ \vec{e}_z \cdot (0 \cdot 0 - 0 \cdot 0) \end{vmatrix} = \begin{pmatrix} \vec{e}_x \cdot 0 \\ -\vec{e}_y \cdot 0 \\ \vec{e}_z \cdot 0 \end{pmatrix} = 0$$

$$\vec{e}_x \times \vec{e}_y = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \vec{e}_x & 1 & 0 \\ \vec{e}_y & 0 & 1 \\ \vec{e}_z & 0 & 0 \end{pmatrix} = \begin{vmatrix} \vec{e}_x \cdot (0 \cdot 0 - 0 \cdot 1) \\ -\vec{e}_y \cdot (1 \cdot 0 - 0 \cdot 0) \\ \vec{e}_z \cdot (1 \cdot 1 - 0 \cdot 0) \end{vmatrix} = \begin{pmatrix} \vec{e}_x \cdot 0 \\ -\vec{e}_y \cdot 0 \\ \vec{e}_z \cdot 1 \end{pmatrix} = \vec{e}_z$$

$$\vec{e}_x \times \vec{e}_z = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \vec{e}_x & 1 & 0 \\ \vec{e}_y & 0 & 0 \\ \vec{e}_z & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{vmatrix} \vec{e}_x \cdot (0 \cdot 1 - 0 \cdot 0) \\ -\vec{e}_y \cdot (1 \cdot 1 - 0 \cdot 0) \\ \vec{e}_z \cdot (1 \cdot 0 - 0 \cdot 0) \end{vmatrix} = \begin{pmatrix} \vec{e}_x \cdot 0 \\ -\vec{e}_y \cdot 1 \\ \vec{e}_z \cdot 0 \end{pmatrix} = -\vec{e}_y$$

$$\vec{e}_y \times \vec{e}_z = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \vec{e}_x & 0 & 0 \\ \vec{e}_y & 1 & 0 \\ \vec{e}_z & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{vmatrix} \vec{e}_x \cdot (1 \cdot 1 - 0 \cdot 0) \\ -\vec{e}_y \cdot (0 \cdot 1 - 0 \cdot 0) \\ \vec{e}_z \cdot (0 \cdot 0 - 1 \cdot 0) \end{vmatrix} = \begin{pmatrix} \vec{e}_x \cdot 1 \\ -\vec{e}_y \cdot 0 \\ \vec{e}_z \cdot 0 \end{pmatrix} = \vec{e}_x$$

Nun vertauschen wir die Reihenfolge:

$$\vec{e}_z \times \vec{e}_y = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \vec{e}_x & 0 & 0 \\ \vec{e}_y & 0 & 1 \\ \vec{e}_z & 1 & 0 \end{pmatrix} = \begin{vmatrix} \vec{e}_x \cdot (0 \cdot 0 - 1 \cdot 1) \\ -\vec{e}_y \cdot (0 \cdot 0 - 1 \cdot 0) \\ \vec{e}_z \cdot (0 \cdot 1 - 0 \cdot 0) \end{vmatrix} = \begin{pmatrix} \vec{e}_x \cdot -1 \\ -\vec{e}_y \cdot 0 \\ \vec{e}_z \cdot 0 \end{pmatrix} = -\vec{e}_x$$

$$\vec{e}_z \times \vec{e}_x = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \vec{e}_x & 0 & 1 \\ \vec{e}_y & 0 & 0 \\ \vec{e}_z & 1 & 0 \end{pmatrix} = \begin{vmatrix} \vec{e}_x \cdot (0 \cdot 0 - 1 \cdot 0) \\ -\vec{e}_y \cdot (0 \cdot 0 - 1 \cdot 1) \\ \vec{e}_z \cdot (0 \cdot 0 - 0 \cdot 1) \end{vmatrix} = \begin{pmatrix} \vec{e}_x \cdot 0 \\ -\vec{e}_y \cdot -1 \\ \vec{e}_z \cdot 0 \end{pmatrix} = \vec{e}_y$$

$$\vec{e}_y \times \vec{e}_x = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \vec{e}_x & 0 & 1 \\ \vec{e}_y & 1 & 0 \\ \vec{e}_z & 0 & 0 \end{pmatrix} = \begin{vmatrix} \vec{e}_x \cdot (1 \cdot 0 - 0 \cdot 0) \\ \vec{e}_y \cdot (0 \cdot 0 - 0 \cdot 1) \\ \vec{e}_z \cdot (0 \cdot 0 - 1 \cdot 1) \end{vmatrix} = \begin{pmatrix} \vec{e}_x \cdot 0 \\ -\vec{e}_y \cdot 0 \\ \vec{e}_z \cdot -1 \end{pmatrix} = -\vec{e}_z$$

Für das Vektorprodukt gilt demnach die Rechenregel $\vec{a} \times \vec{b} = -\vec{b} \times \vec{a}$. Diese Regel wird oft auch als **Anti-Kommutativgesetz** bezeichnet. Dieses Gesetz wird durch die folgende Grafik veranschaulicht:

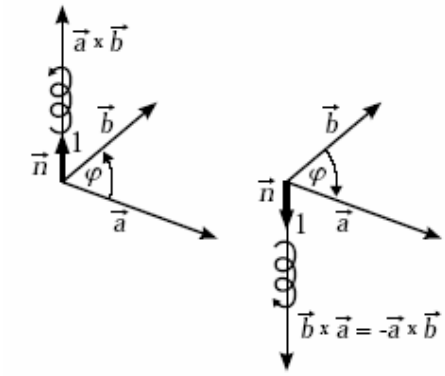


Abbildung 26

Die Darstellung macht deutlich, dass sich die Drehrichtung geändert hat. Der Drehsinn der Schraubenbewegung ist hier durch die Spiralen angedeutet. Damit erhalten wir

$$\begin{aligned}
\vec{a} \times \vec{b} = {} & a_1 \cdot b_1 \cdot (\vec{e}_x \times \vec{e}_x = 0) + a_2 \cdot b_1 \cdot (\vec{e}_y \times \vec{e}_x = -\vec{e}_z) + a_3 \cdot b_1 \cdot (\vec{e}_z \times \vec{e}_x = \vec{e}_y) \\
& + a_1 \cdot b_2 \cdot (\vec{e}_x \times \vec{e}_y = \vec{e}_z) + a_2 \cdot b_2 \cdot (\vec{e}_y \times \vec{e}_y = 0) + a_3 \cdot b_2 \cdot (\vec{e}_z \times \vec{e}_y = -\vec{e}_x) \\
& + a_1 \cdot b_3 \cdot (\vec{e}_x \times \vec{e}_z = -\vec{e}_y) + a_2 \cdot b_3 \cdot (\vec{e}_y \times \vec{e}_z = \vec{e}_x) + a_3 \cdot b_3 \cdot (\vec{e}_z \times \vec{e}_z = 0) \\
& = -a_2 \cdot b_1 \cdot \vec{e}_z + a_3 \cdot b_1 \cdot \vec{e}_y \\
& + a_1 \cdot b_2 \cdot \vec{e}_z - a_3 \cdot b_2 \cdot \vec{e}_x \\
& - a_1 \cdot b_3 \cdot \vec{e}_y + a_2 \cdot b_3 \cdot \vec{e}_x \text{. Hieraus ergibt sich}
\end{aligned}$$

$$\boxed{\vec{a} \times \vec{b} = (a_2 \cdot b_3 - a_3 \cdot b_2) \cdot \vec{e}_x + (a_3 \cdot b_1 - a_1 \cdot b_3) \cdot \vec{e}_y + (a_1 \cdot b_2 - a_2 \cdot b_1) \cdot \vec{e}_z} \qquad \text{Gl. (88)}$$

Gl. (87) zeigt, dass der Betrag des Kreuzproduktes zweier Vektoren auch durch die **Determinante** *det(J)* einer Jacobi-Matrix $J = \begin{vmatrix} a_1 & b_1 \\ a_2 & b_2 \\ a_3 & b_3 \end{vmatrix}$ berechnet werden kann, denn die Berechnung dieser Determinante erfolgt mit der gleichen Rechenregel $\det(J) = (a_2 \cdot b_3 - a_3 \cdot b_2) + (a_3 \cdot b_1 - a_1 \cdot b_3) + (a_1 \cdot b_2 - a_2 \cdot b_1)$. In der Ebene entfallen die Komponenten der dritten Richtung (Raumrichtung) $a_3 = 0$ und $b_3 = 0$ und Gl. (88) wird zu $\det(J) = (a_1 \cdot b_2 - a_2 \cdot b_1)$.

Wir werden von den hier auszugsweise angegebenen Vorschriften zur Vektorrechnung bei der Einführung der Kugelkoordinaten Gebrauch machen. Auf die Rechenregeln der Vektoranalysis wird nicht eingegangen, da wir sie für diesen Zweck nicht zwingend benötigen.

8.3. Transformation kartesische Variable in Polar-Koordinaten

Polarkoordinaten

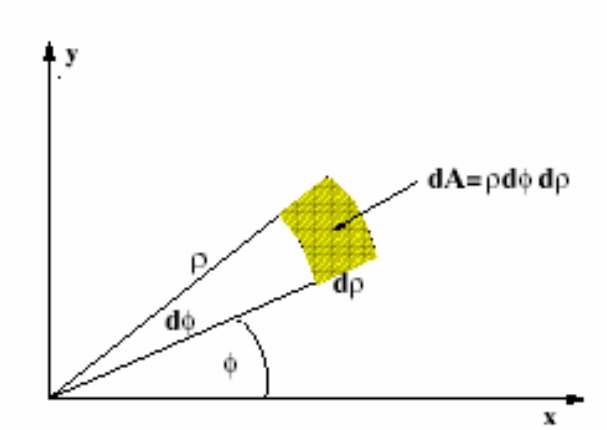


Abbildung 27

Das Flächenelement *dA* ergibt sich über $dA = dB \cdot dp$. Hierbei ist *dB* die Länge des Bogensegments und *dp* die Radiusvergrößerung. Somit ist $dB = 2\pi p \cdot \frac{d\phi}{360°}$, wobei $d\phi$ die Winkelangabe in Grad bedeutet. Durch Multiplikation von $d\phi$ mit $2\pi / 360°$ ergibt sich $d\phi$ in Rad und wir erhalten den Ausdruck $dA = 2\pi p \cdot \frac{d\phi}{360°} \cdot \frac{360°}{2\pi} \cdot dp$.

Mit *p=r* ergibt sich das Flächenelement für Polarkoordinaten zu

$$\boxed{dA = r \cdot d\phi \cdot dr} \qquad (89)$$

Dieses Flächenelement für Polarkoordinaten ist adäquat zum Flächenelement für kartesische Koordinaten mit $dA = dx \cdot dy$. Zwar haben beide Flächenelemente unterschiedliche geometrische Bedeutung und Größe, jedoch wird dieser Unterschied durch die entsprechende Wahl der Integrationsgrenzen berücksichtigt und damit eliminiert. Daher können beide Flächenelemente gleich gesetzt werden. Es gilt also $dA = d_x \cdot d_y = r \cdot d\phi \cdot dr$ bzw.

$$\boxed{r \cdot dr = \frac{dx \cdot dy}{d\phi}} \qquad (90)$$

Im folgenden wird eine allgemein gültige Methode gezeigt, wie sich das Flächenelement in einem Intergral beim Übergang von einem zu einem anderen Koordinatensystem berechnet. Da hier nur das Prinzip angedeutet werden soll, beschränken wir uns auf zwei Raumdimensionen. Das Schema am Ende ist allerdings auf beliebige Raumdimensionen übertragbar.

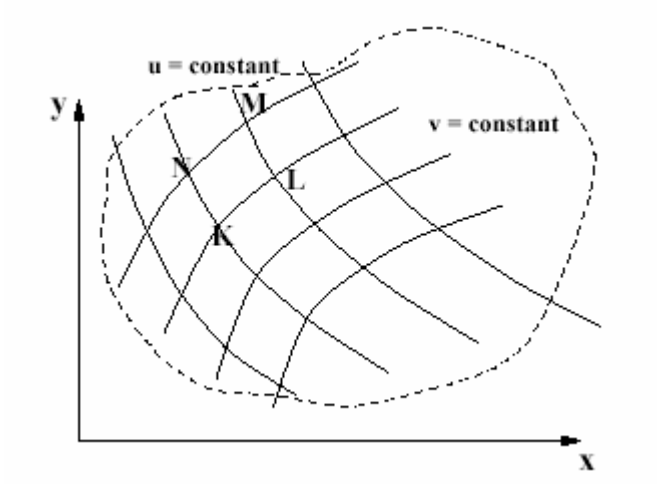


Abbildung 28

Das von der gestrichelten Linie umrundete Gebiet *R* ist von einer Familie von Kurven mit *u=const*. und *v=const*. überdeckt. Das Integral *(I)* einer auf diesem Gebiet definierten Funktion von zwei Variablen $f(x,y)$ ist $I = \iint f(x,y) \cdot dx \cdot dy$. Wollen wir dieses Intergral in neuen Koordinaten als Funktion $f(x,y)$ ausführen, so müssen nicht nur die neuen Koordinaten $u = u(x,y)$ und $v = v(x,y)$ als Funktion $f(x,y)$ ausgedrückt werden, auch das Flächenelement in kartesischen Koordinaten $dA_{xy} = dx \cdot dy$ muss umgerechnet werden.

Die Verbindung zwischen $dA_{xy} = dx \cdot dy$ und dA_{uv} kann man erkennen, wenn man das *uv*-Gitter in Abb. 28 betrachtet. Das Parallelogramm *KLMN* ist das Flächenelement in den neuen Koordinaten. Entlang der Verbindungslinie *K-L* ist *v* Konstant und *u* ändert sich, aber auch die Werte der kartesischen Koordinaten ändern sich und man erhält $x_L - x_k = \Delta x_{LK} = \frac{\partial f}{\partial u} \cdot du$, wobei hier $f = x$ ist. Ein ähnlicher Ausdruck ist uns mit Gl. (83) bereits bekannt. Dort war $df = \left(\frac{\partial f(x,y)}{\partial x} \right)_y \cdot dx = dz$ die Höhenänderung *(dz)* der Funktion $f(x,y)$ wenn sich *x* um *dx* ändert und *y* konstant bleibt. Analog dazu bedeutet $\frac{\partial x}{\partial u} \cdot du$ die Änderung der *x*- Koordinate, wenn sich *u* um *du* ändert. Diesen kleinen Weg *K-N* kann man auch durch einen aus drei Komponenten bestehenden Vektor $\vec{d}x_u = \left(\frac{\partial x}{\partial u} \cdot du, \frac{\partial y}{\partial u} \cdot dv, 0 \right)$ darstellen.

Entsprechend ist entlang des Weges K-N die neue Variable *u* konstant und diese Wegstrecke können wir durch den Vektor $\vec{d}x_v = \left(\frac{\partial x}{\partial v} \cdot dv, \frac{\partial y}{\partial v} \cdot dv, 0 \right)$ darstellen.

Die beiden Vektoren spannen das Parallelogramm *KLMN* auf, dessen Flächeninhalt dA_{uv} sich durch den Betrag des Vektorproduktes wie folgt ausdrücken lässt:

$$dA_{uv} = \left|dx_u \times dx_v\right| = \left|\frac{\partial x}{\partial u}\cdot du \cdot \frac{\partial y}{\partial v}\cdot dv - \frac{\partial y}{\partial u}\cdot du \cdot \frac{\partial x}{\partial v}\cdot dv\right| = \left|\frac{\partial x}{\partial u}\cdot\frac{\partial y}{\partial v} - \frac{\partial y}{\partial u}\cdot\frac{\partial x}{\partial v}\right|\cdot du \cdot dv$$ bzw.

$$dA_{uv} = \left|\frac{\partial(x,y)}{\partial(u,v)}\right|\cdot du \cdot dv .$$

Der letzte Ausdruck wiederum ist proportional zur Determinante $\det(J)$ der 2x2 **Jacobi-Matrix** $J = \begin{pmatrix} \frac{\partial x}{\partial u} & \frac{\partial y}{\partial u} \\ \frac{\partial x}{\partial v} & \frac{\partial y}{\partial v} \end{pmatrix}$. Es ist also $dA_{uv} = \det(J)\cdot du \cdot dv$.

Carl Jacobi, 1804 - 1851

Damit wird unser Intergral

$I = \iint f(x,y)\cdot dx \cdot dy = \iint f\left[x,(u,v),y(u,v)\right]\cdot\left|\frac{\partial(x,y)}{\partial(u,v)}\right|\cdot du \cdot dv$. Hieraus erhalten wir

$$\boxed{dA_{xy} = dx \cdot dy = \det(J)\cdot du \cdot dv = dA_{uv}} \qquad (91)$$

Dies ist die allgemein gültige Rechenvorschrift zum Transformieren von Koordinaten.

Um nun z. B. das Flächenelement $dx \cdot dy$ in Polarkoordinaten umzurechnen, muss zuerst eine Zuordnung der zu transformierenden Koordinaten getroffen werden, d. h., es müssen die Polarkoordinaten *r* und ϕ den Koordinaten *u* und *v* zugeordnet werden.

Anhand Abb. 28 ist die Koordinate *u* → *r* und *v* → ϕ zuzuordnen. Es geht natürlich auch umgekehrt, jedoch bedeutet letzteres eine Vertauschung der Variablen in der Matrix, so dass gemäß den Rechenregeln die sich dann ergebende Determinante mit einem negativen Vorzeichen zu versehen ist. Es ergibt sich dann das gleiche Ergebnis.

Dann muss in jedem Fall als nächstes $\det(J)$ berechnet werden. Hierbei ist $\frac{\partial x}{\partial u}$ die Ableitung der Funktion $x = r\cdot\cos\phi$ nach *r*, weil für *u* der Radius *r* eingesetzt

wurde. Damit muss $\frac{\partial y}{\partial v}$ die Ableitung der Funktion $y = r \cdot \sin\phi$ nach ϕ sein, weil für *v* der Winkel ϕ eingesetzt wurde.

Es ergibt sich $\frac{\partial x}{\partial u} = \frac{\partial(r \cdot \cos\phi)}{\partial r} = \cos\phi$ und $\frac{\partial x}{\partial v} = \frac{\partial(r \cdot \cos)}{\partial \phi} = -r \cdot \sin\phi$ sowie $\frac{\partial y}{\partial u} = \frac{\partial(r \cdot \sin\phi)}{\partial r} = \sin\phi$ und $\frac{\partial y}{\partial v} = \frac{\partial(r \cdot \sin\phi)}{\partial \phi} = r \cdot \cos\phi$.

Somit ist $\det(J) = \det\begin{pmatrix} \frac{\partial x}{\partial u} & \frac{\partial y}{\partial u} \\ \frac{\partial x}{\partial v} & \frac{\partial y}{\partial v} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\phi & \sin\phi \\ -r \cdot \sin\phi & r \cdot \cos\phi \end{pmatrix} = r \cdot \cos^2\phi + r \cdot \sin^2\phi = r$.

Mit $du = dr$ und $dv = d\phi$ ergibt sich aus Gl. (91) der Ausdruck $dx \cdot dy = r \cdot dr \cdot d\phi$, den wir aus Gl. (90) bereits kennen.

9. Umlauf in drei Dimensionen

9.1. Transformation kartesische Koordinaten in Kugelkoordinaten

Wir werden in diesem Abschnitt zeigen, dass zur Herleitung einer Wellenfunktion mit Kugelkoordinaten für den Gesamtdrehimpuls eines Teilchens, das auf einer Kugeloberfläche umläuft, der Ausdruck $\boxed{\left|\vec{r}\times\vec{\nabla}\right|^2}$ von kartesischen Variablen in Kugelkoordinaten zu transformieren ist. Hierbei ist $\vec{r}$ der Ortsvektor in drei Dimensionen und $\vec{\nabla}$ der Nablaoperator-Vektor in drei Dimensionen.

Im zweiten Abschnitt wird dann diese Berechnung explizit durchgeführt.

In den vorangegangenen Kapiteln hatten wir für die Bewegung eines Teilchens der Masse (*m*) entlang einer Achse in Gl. (14) den Impulsoperator $\boxed{\hat{p}\psi = \frac{\hbar}{i}\cdot\frac{d\psi}{dx}}$ bestimmt. Hierauf aufbauend wurde in Gl. (21), über das Rechenmodell „Teilchen in einem eindimensionalen Kasten“, die Schrödinger-Gleichung $\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m}\cdot\frac{d^2\psi(x)}{dx^2}+V_0\cdot\psi(x)=E_{ges}\cdot\psi(x)}$ entwickelt. Hierbei sind wir mit dem Begriff des Energieniveaus in Berührung gekommen.

Dann hatten wir für ein Teilchen, das sich in einer x-y-Ebene frei bewegen kann, über das Rechenmodell „Teilchen in einem zweidimensionalen Kasten“, analog zum vorhergehenden Modell, da die beiden Koordinaten gleichberechtigt sind, in Gl. (41) die Schrödinger-Gleichung $\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m}\cdot\left(\frac{d^2\psi}{dx^2}+\frac{d^2\psi}{dy^2}\right)=E\cdot\psi}$ als Ansatz gewählt.

Danach wurde ein Teilchen betrachtet, das in einer *x*-*y*-Ebene auf einer Kreisbahn umläuft. Wir hatten hierfür in Gl. (70) den Drehimpulsoperator $\boxed{\hat{J}_z\psi = r\cdot\hat{p}_r\psi = \frac{\hbar}{i}\cdot(x\cdot\frac{d\psi}{dy}-y\cdot\frac{d\psi}{dx})}$ hergeleitet, den wir mit wenigen Umformungen in Gl. (75) in Polarkoordinaten zu $\boxed{\hat{J}_z = r\cdot\hat{p}_r = \frac{\hbar}{i}\cdot\frac{d}{d\phi}}$ transformierten. Hieraus erhielten wir in Gl. (81) die Schrödinger-Gleichung $\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m}\cdot\nabla^2\psi = E\cdot\psi}$, wobei das Zeichen ∇ eingeführt wurde, das für den „Nabla-Operator“ steht $\boxed{\nabla\psi = \left(\frac{d\psi}{dx}+\frac{d\psi}{dy}\right) = \frac{1}{r}\cdot\frac{d\psi}{d\phi}}$.

Entsprechend gilt für die zweite Ableitung $\boxed{\nabla^2\psi = \left(\frac{d^2\psi}{dx^2}+\frac{d^2\psi}{dy^2}\right) = \frac{1}{r^2}\cdot\frac{d^2\psi}{d\phi^2}}$, wobei $\boxed{\nabla^2 = \Delta}$ und Δ der Laplace-Operator ist.

Pierre Laplace, 1749 - 1827

An dieser Stelle empfiehlt es sich, auf eine wichtige Rechenregel für das Quadrieren von Operatoren hinzuweisen, die wir später noch brauchen werden.

Aus Gl. (11) $\boxed{\frac{d^2\psi}{dx^2} = i^2k^2A\cdot e^{ikx} + i^2k^2B\cdot e^{-ikx} = i^2k^2\cdot\psi = -k^2\psi}$ erhielten wir für die zweite Ableitung der Wellenfunktion den Ausdruck $\frac{d^2\psi}{dx^2} = -k^2\cdot\psi$, wobei sich $k = \frac{p}{\hbar}$ aus Gl. (14) $\boxed{\hat{p}\psi = \frac{\hbar}{i}\cdot ik\cdot\psi = p\cdot\psi}$ ergab.

Wenn wir nun diesen Ausdruck aus Gl. (14) in vg. Gl. (11) einsetzen, so erhalten wir $\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{p^2}{\hbar^2}\cdot\psi = \frac{i^2}{\hbar^2}\cdot p^2\cdot\psi$ bzw. $\frac{\hbar^2}{i^2}\cdot\frac{d^2\psi}{dx^2} = p^2\cdot\psi$, und wir können für den **Operator des Impulsquadrats** schreiben

$$\boxed{\hat{p}^2\psi = \frac{\hbar^2}{i^2}\cdot\frac{d^2\psi}{dx^2} = p^2\cdot\psi} \qquad (91a).$$

Wenn wir jedoch Gl. (14) quadrieren, so ergibt sich die Schreibweise:

$\hat{p}^2\psi = \left(\frac{\hbar}{i}\cdot\frac{d\psi}{dx}\right)\cdot\left(\frac{\hbar}{i}\cdot\frac{d\psi}{dx}\right)$. Offensichtlich darf nun dieser Ausdruck nicht als $\hat{p}^2\psi = \frac{\hbar^2}{i^2}\cdot\left(\frac{d\psi}{dx}\cdot\frac{d\psi}{dx}\right)$ berechnet werden. Zu berechnen ist nach Gl. (91a) $\hat{p}^2\psi = \frac{\hbar^2}{i^2}\cdot\frac{d}{dx}\left(\frac{d\psi}{dx}\right)$. Diese beim Quadrieren des Impulsoperators anzuwendende Vorgehensweise bringt zum Ausdruck, dass auf den für $\hat{p}^2\psi$ sich ergebenden Ausdruck $\left(\frac{d\psi}{dx}\cdot\frac{d\psi}{dx}\right)$ die Rechenregel $\frac{d}{dx}\left(\frac{d\psi}{dx}\right)$ anzuwenden ist. Diese hier leicht einzusehende Rechenregel gilt allgemein für die Multiplikation von Operatoren. Wir haben Sie bereits in Gl. (18) bei der Kommutatorberechnung des Orts- und Impulsoperators angewendet. Wir merken uns daher, dass in solchen Fällen zunächst der durch Multiplikation sich ergebende Ausdruck aufzuschreiben und als nächstes, anstelle der Multiplikation, der gesamte Term, der rechts neben der ersten Ableitungsvorschrift steht, zu differenzieren ist. Diese Methode wird uns in Gl. (111a) wieder begegnen.

Analog schreiben wir für die *x,y*-Ebene $\hat{p}^2\psi = \frac{\hbar^2}{i^2}\cdot\left(\frac{d^2\psi}{dx^2}+\frac{d^2\psi}{dy^2}\right)$. Mit $V_0 = 0$ wird Gl. (41) zu $\hat{p}^2\psi = \frac{\hbar^2}{i^2}\cdot\left(\frac{d^2\psi}{dx^2}+\frac{d^2\psi}{dy^2}\right) = -\hbar^2\cdot\left(\frac{d^2\psi}{dx^2}+\frac{d^2\psi}{dy^2}\right) = 2m\cdot E_{kin}\cdot\psi(x,y)$.

Wir erweitern diese Gleichung noch mit r^2 und erhalten zusammen mit Gl. (75) $r^2\cdot\hat{p}^2\psi = \hat{J}_z{}^2\psi = r^2\cdot -\hbar^2\cdot\left(\frac{d^2\psi}{dx^2}+\frac{d^2\psi}{dy^2}\right) = r^2\cdot 2m\cdot E_{kin}\cdot\psi = 2IE\cdot\psi$. Es ist also $\hat{J}_z{}^2\psi = 2IE\cdot\psi$ und damit nach Division durch $-\hbar^2$

$$\boxed{-\frac{\hat{J}_z{}^2\psi}{\hbar^2} = r^2\cdot\left(\frac{d^2\psi}{dx^2}+\frac{d^2\psi}{dy^2}\right) = \frac{d^2\psi}{d\phi^2} = -\frac{2mr^2}{\hbar^2}\cdot E\cdot\psi} \qquad (92)$$

Damit ist klar, dass das Quadrat des Drehimpulsoperators in die Schrödinger-Gleichung eingeht.

Nach diesen Vorbemerkungen wollen wir jetzt unsere Überlegungen weiterführen und ein Teilchen betrachten, das sich frei auf der Oberfläche einer Kugel bewegen kann. Da diese Bewegung in drei Dimensionen als „Umlauf“ um den Atomkern den Elektronen zukommt, ist dieses Rechenmodell geeignet, die Realität abzubilden. Bevor wir jedoch hier fortfahren, empfiehlt es sich für die Behandlung dieses Umlaufs das Kugel-Koordinatensystem einführen. Die Transformation von kartesischen Variablen zu Kugelkoordinaten erfordert jedoch einiges mehr an Rechenaufwand, als die Transformation in Polarkoordinaten. Aufbauend auf den mathematischen Werkzeugen (Kapitel 8) wird der Rechengang ausführlich erläutert. Wenn wir diese umfangreiche Transformationsrechnung hinter uns haben, sind die wesentlichen Grundlagen geschaffen, um die quantenmechanischen Berechnungen zum Wasserstoffatom zu verstehen.

Wir beginnen also mit der geometrischen Bedeutung der Kugelkoordinaten, die in der folgenden Abbildung dargestellt ist (vgl. Abb. 21).

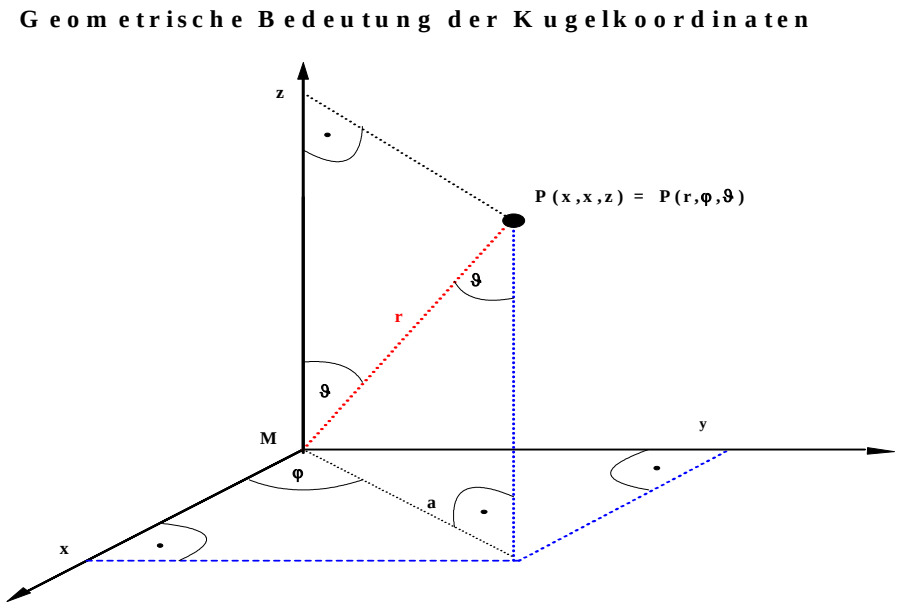


Abbildung 29

Es ist zu erkennen, dass $\boxed{z = r \cdot \cos\vartheta}$. Da zudem $x = a \cdot \cos\varphi$ und $a^2 = x^2 + y^2$, ist $a^2 = a^2 \cdot \cos^2\varphi + y^2$ bzw. $y^2 = a^2 - a^2 \cdot \cos^2\varphi$. Mit $\cos^2\varphi = 1 - \sin^2\varphi$ ergibt sich $y^2 = a^2 - a^2 \cdot (1 - \sin^2\varphi)$ bzw. $y = a \cdot \sin\varphi$.

Da $r^2 = a^2 + z^2$ bzw. $a^2 = r^2 - z^2$ ist, ergibt sich hieraus der Ausdruck $a^2 = r^2 - r^2 \cdot \cos^2\vartheta$. Mit $\cos^2\vartheta = 1 - \sin^2\vartheta$ erhalten wir $a^2 = r^2 - r^2 \cdot (1 - \sin^2\vartheta)$ bzw. $\boxed{a = r \cdot \sin\vartheta}$. Durch Einsetzen von *a* in vg. Ausdruck für *x* bzw. *y* erhalten wir $\boxed{x = r \cdot \sin\vartheta \cdot \cos\varphi}$ bzw. $\boxed{y = r \cdot \sin\vartheta \cdot \sin\varphi}$. Wir können also schreiben:

$$\boxed{\vec{r} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} r \cdot \sin\vartheta \cdot \cos\varphi \\ r \cdot \sin\vartheta \cdot \sin\varphi \\ r \cdot \cos\vartheta \end{pmatrix}} \qquad (93)$$

Wir werden diese Transformationsformel auf den Drehimpuls anwenden. Die Lage der Koordinaten ist in ng. Abbildung nochmals veranschaulicht.

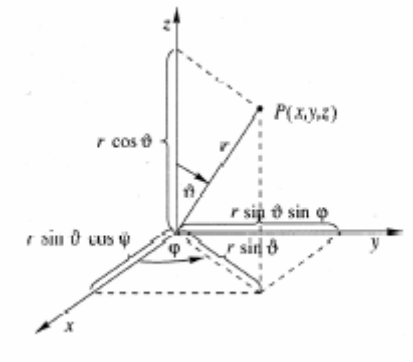


Abbildung 30

Der in Gl. (69) aus den Ansätzen der klassischen Mechanik hergeleitete Ausdruck für den Drehimpuls $J_z = r \cdot p_r = x \cdot p_y - y \cdot p_x$ eines Teilchens der Masse (m) auf einem Ring mit Radius *r* in der *x*-*y*- Ebene ergibt sich auch, wenn wir den Drehimpuls als **Vektor** $\vec{J}_z$ mit dem Betrag $\vec{J}_z = \vec{r} \times \vec{p}_r = \vec{r} \times (m \cdot \vec{v})$ auffassen, der senkrecht auf der Ebene der Bewegung steht. Es ist dann $\vec{r}$ der Ortsvektor $\vec{r} = \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}$ und $\vec{p}$ der Impulsvektor $\vec{p} = \begin{pmatrix} p_x \\ p_y \end{pmatrix}$ des rotierenden Teilchens in der Umlaufebene.

Drehimpuls eines Teilchens als Vektor

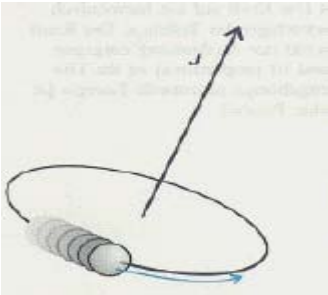


Abbildung 31

Die Länge des Vektors gibt den Betrag des Drehimpulses an. Für einen Beobachter, der in Richtung des Vektors blickt, erfolgt die Bewegung des Teilchens im Uhrzeigersinn (siehe hierzu auch Abb. 15 und 29).

Aus den Gl. (87 und 88) der Vektorrechnung kennen wir den Ausdruck $\vec{J}_z = \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} p_x \\ p_y \end{pmatrix} = x \cdot p_y - y \cdot p_x$. Aufgrund dieser Übereinstimmung können wir für die Transformationsrechnung die Regeln der Vektorrechnung anwenden. Da wir den Drehimpuls eines Teilchens suchen, das sich in drei Dimensionen bewegt, tritt zu den x-y-Achsen noch die z-Achse hinzu. Wir schreiben daher

$$\boxed{\vec{J} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} p_x \\ p_y \\ p_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x\ p_x \\ y\ p_y \\ z\ p_z \end{pmatrix} = \begin{vmatrix} (y \cdot p_z - z \cdot p_y) \\ -(x \cdot p_z - z \cdot p_x) \\ (x \cdot p_y - y \cdot p_x) \end{vmatrix} = \begin{pmatrix} \vec{J}_x \\ \vec{J}_y \\ \vec{J}_z \end{pmatrix}} \tag{94}$$

Damit liegen uns alle Drehimpulskomponenten vor. Die Komponente $\vec{J}_z$ steht in der 3.Zeile und ist uns bereits bekannt.

Geometrisch bedeutet dieses Ergebnis nichts anderes als Vertauschen (Drehen) der Koordinatenachsen. Die Drehrichtung ist unerheblich. Bei Drehung im Uhrzeigersinn mit Blick von oben auf die Umlaufebene ergibt sich entsprechend Abb. (29) aus der ursprünglichen z-Achse die neue x-Achse, aus der ursprünglichen y-Achse die neue z-Achse und aus der ursprünglichen x-Achse die neue y-Achse. Da die Umlaufebene zeichnerisch an der gleichen Stelle belassen wurde, bewegt sich das Teilchen auf einer Kreisbahn nun in der neuen z-y-Ebene, und der Drehimpulsvektor zeigt in die neue x-Richtung. Es ergibt sich entsprechend aus ursprünglich $J_z = x \cdot p_y - y \cdot p_x$ nun $J_x = y \cdot p_z - z \cdot p_y$.

Werden die Koordinaten ein weiteres Mal vertauscht, so wird aus der ursprünglichen z-Achse die neue y-Achse, aus der ursprünglichen y-Achse die neue x-Achse und aus der ursprünglichen x-Achse die neue z-Achse. Das Teilchen läuft also auf der neuen z-x-Ebene um, und der Drehimpulsvektor zeigt in Richtung der neuen y-Achse. Es ergibt sich entsprechend aus ursprünglich $J_z = x \cdot p_y - y \cdot p_x$ nun $J_y = z \cdot p_x - x \cdot p_z$. Mit dieser einfachen Überlegung haben wir wiederum bestätigt, dass der Drehimpuls als Vektorprodukt aus Orts- und Impulsvektor aufgefasst werden kann.

Folglich ergibt sich aus unserem Ausgangspunkt in Gl. (70) für den Drehimpulsoperator $\hat{J}_z = r \cdot \hat{p}_r = \frac{\hbar}{i} \cdot (x \cdot \frac{d}{dy} - y \cdot \frac{d}{dx})$ eines auf der *x-y*-Ebene umlaufenden Teilchens der Ausdruck

$$\boxed{\hat{J}_z = \frac{\hbar}{i} \cdot \vec{r} \times \nabla} \tag{95}$$

Hierbei ist $\nabla = \frac{d}{dx} + \frac{d}{dy}$ und $\vec{r} = \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}$. Beide Ausdrücke sind uns schon mehrfach begegnet. Durch Einsetzen in Gl. (95) erhalten wir

$\hat{J}_z = \frac{\hbar}{i} \cdot \begin{pmatrix} x \cdot 1 \\ y \cdot 1 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} d/dx \\ d/dy \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{i} \cdot \begin{vmatrix} x & d/dx \\ y & d/dy \end{vmatrix} = \frac{\hbar}{i} \cdot (x \cdot \frac{d}{dx} - y \cdot \frac{d}{dy})$, womit sich wieder die Ausgangsgleichung ergibt.

Der Vorteil der Schreibweise nach Gl. (95) liegt in der prägnanten Kürze, erfordert jedoch Kenntnisse aus der Vektorrechnung. Es wird sich noch zeigen, dass es sich lohnt diese hier einzusetzen, denn gerade mit der vektoriellen Darstellung des Drehimpulses gelingt der Übergang von kartesischen Variablen zu Kugelkoordinaten auf elegantem Wege.

Analog gilt $\vec{J}_z = \frac{\hbar}{i} \cdot \vec{r} \times \nabla$ natürlich auch für den Umlauf in drei Dimensionen. Es tritt dann zu den *x*-*y*-Achsen noch die *z*-Achse hinzu. Ausmultiplizieren führt wieder zu Gl. (94).

Wir wollen noch einmal kurz auf den Nablaoperator in Gl. (95) zurückkommen. Aus Gl. (84) wissen wir, dass aus der Multiplikation des Betrags einer Zahl mit dem Einheitsvektor ein neuer Vektor mit gleicher Richtung entsteht. Dort ergab sich z. B. $|x_1| \cdot \vec{e}_x = \vec{x}_1$. Analog dazu können wir auch den Nablaoperator als Vektor darstellen. Es ist dann, z. B. für die x-Achse, $\nabla = \frac{d}{dx}$ und es ergibt sich $\vec{\nabla} = |\nabla| \cdot \vec{e}_x$. In gleicher Weise können wir mit der y- und z-Achse verfahren. Somit erhalten wir den Ausdruck

$$\boxed{\vec{\nabla} = \left|\frac{d}{dx}\right| \cdot \vec{e}_x + \left|\frac{d}{dy}\right| \cdot \vec{e}_y + \left|\frac{d}{dz}\right| \cdot \vec{e}_z} \tag{96}$$

Der **Gesamt-Drehimpuls** bei Umlauf über eine Kugeloberfläche ist also

$$\boxed{\vec{J} = \frac{\hbar}{i} \cdot \vec{r} \times \vec{\nabla}} \tag{97}$$

Nach Gl. (92) geht das Drehimpulsquadrat in die Wellengleichung ein. Da wir die Wellenfunktion des Gesamt-Drehimpulses in Kugelkoordinaten suchen, müssen wir Gl. (97) quadrieren. Somit lautet die in Kugelkoordinaten darzustellende Formel

$$\boxed{-\frac{\vec{J}^2}{\hbar^2} = \left|\vec{r} \times \vec{\nabla}\right|^2 = \Lambda^2} \tag{98}$$

Aufgrund der prägnanten Schreibweise und der nicht alltäglichen Aufgabe, ein Kreuzprodukt zu quadrieren zu müssen, werden die Gl. (97) und Gl. (98) auch auf der Titelseite erwähnt. Nunmehr ist die weitere Aufgabenstellung klar. Es ist der Ausdruck $\left|\vec{r} \times \vec{\nabla}\right|^2$ in Kugelkoordinaten darzustellen und in die Wellengleichung nach Gl. (92) als Λ^2 einzusetzen. Daher wurde auf diesen Aufgabe schon in der Einleitung zu diesem Kapitel Bezug genommen. Im folgenden Kapitel wird nun die Berechnung explizit durchgeführt.

9.2. Durchführung der Koordinatentransformation

9.2.1. Herleitung einer allgemein gültigen Transformationsformel

Die Transformation von einem kartesischen Koordinatensystem (x, y, z) in ein allgemeines krummliniges Koordinatensystem ist gegeben durch

$$\boxed{r = x(u,v,w), y(u,v,w), z(u,v,w)} \tag{99}$$

Die Änderung $d\vec{r}$ als Folge einer kleinen Änderung du, dv, dw ergibt sich als Änderung aus der partiellen Ableitung der Funktion $\vec{r}$ mit den unabhängigen Variablen u, v, w zu

$$\boxed{d\vec{r} = \frac{\partial \vec{r}}{\partial u} \cdot du + \frac{\partial \vec{r}}{\partial v} \cdot dv + \frac{\partial \vec{r}}{\partial w} \cdot dw} \tag{100}$$

Jede dieser Änderungen liegt in Richtung der neuen Einheitsvektoren e_u, e_v, e_w entsprechend der folgenden Abbildung. Es ist sofort zu erkennen, dass sich mit jeder Änderung einer Koordinate sofort auch Punkt *P* verschiebt, womit sich die Richtung des zugehörigen Einheitsvektors ändert.

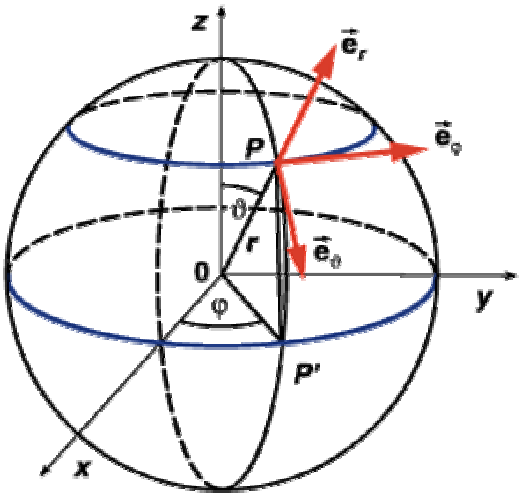


Abbildung 32

Die Einheitsvektoren im neuen System lassen sich schreiben als

$$\boxed{\vec{e}_u = N_u \cdot \frac{\partial \vec{r}}{\partial u}} \boxed{\vec{e}_v = N_v \cdot \frac{\partial \vec{r}}{\partial v}} \boxed{\vec{e}_w = N_w \cdot \frac{\partial \vec{r}}{\partial w}} \tag{101}$$

Da die Ausdrücke für die Ableitungen nicht Null sind, mussten Normierungsfunktionen eingeführt werden, damit auch die neuen Einheitsvektoren definitionsgemäß mit Betrag „Eins“ erhalten bleiben. Es ist daher

$$\boxed{N_u = \partial u / \partial \vec{r}} \boxed{N_v = \partial v / \partial \vec{r}} \boxed{N_w = \partial w / \partial \vec{r}} \tag{102}$$

Aus Gl. (101) erhalten wir den Ausdruck $\partial \vec{r} / \partial u = \vec{e}_u / N_u$ sowie $\partial \vec{r} / \partial v = \vec{e}_v / N_v$ und $\partial \vec{r} / \partial w = \vec{e}_w / N_w$. Diese setzen wir in Gl. (100) ein und erhalten

$$\boxed{d\vec{r} = \frac{\vec{e}_u}{N_u} \cdot du + \frac{\vec{e}_v}{N_v} \cdot dv + \frac{\vec{e}_w}{N_w} \cdot dw} \tag{104}$$

Die Änderung einer beliebigen Funktion Φ mit drei unabhängigen Variablen (u,v,w) ergibt sich analog zu Gl. (100) über die partielle Ableitung zu

$$\boxed{d\Phi = \frac{\partial\Phi}{\partial u}\cdot du + \frac{\partial\Phi}{\partial v}\cdot dv + \frac{\partial\Phi}{\partial w}\cdot dw} \qquad (105)$$

Diesen Ausdruck formen wir nun um. Da sich bei der skalaren Multiplikation der Einheitsvektoren $\vec{e}_u \cdot \vec{e}_u = 1$ sowie $\vec{e}_v \cdot \vec{e}_v = 1$ und $\vec{e}_w \cdot \vec{e}_w = 1$ ergibt, können wir Gl. (105) entsprechend erweitern und schreiben

$d\Phi = \vec{e}_u \cdot \vec{e}_u \cdot \frac{\partial\Phi}{\partial u}\cdot du + \vec{e}_v \cdot \vec{e}_v \cdot \frac{\partial\Phi}{\partial v}\cdot dv + \vec{e}_w \cdot \vec{e}_w \cdot \frac{\partial\Phi}{\partial w}\cdot dw$. Diesen Ausdruck erweitern wir nun noch mit den Normierungsfunktionen aus Gl. (102) und erhalten

$$d\Phi = \begin{pmatrix} \vec{e}_u \cdot \frac{du}{N_u} \\ = d\vec{r}_u \end{pmatrix} \cdot N_u \cdot \vec{e}_u \cdot \frac{\partial\Phi}{\partial u} + \begin{pmatrix} \vec{e}_v \cdot \frac{dv}{N_v} \\ = d\vec{r}_v \end{pmatrix} \cdot N_v \cdot \vec{e}_v \cdot \frac{\partial\Phi}{\partial v} + \begin{pmatrix} \vec{e}_w \cdot \frac{dw}{N_w} \\ = d\vec{r}_w \end{pmatrix} \cdot N_w \cdot \vec{e}_w \cdot \frac{\partial\Phi}{\partial w}.$$

Sinn dieser Erweiterungen ist es, die einzelnen Ausdrücke zu bereits bekannten Ausdrücken umzuformen. Da die nun entstandenen Ausdrücke in den jeweiligen runden Klammern nach Gl. (104) Komponenten sind, die $d\vec{r}$ zugehören, lautet die Transformationsformel:

$$\boxed{\frac{d\Phi}{d\vec{r}} = N_u \cdot \vec{e}_u \cdot \frac{\partial\Phi}{\partial u} + N_v \cdot \vec{e}_v \cdot \frac{\partial\Phi}{\partial v} + N_w \cdot \vec{e}_w \cdot \frac{\partial\Phi}{\partial w}} \qquad (106)$$

Zur Verdeutlichung der bestehenden Zusammenhänge führen wir noch eine kleine Nebenrechnung durch, indem wir die Ausdrücke der Normierungsfunktionen einsetzen. Es ergibt sich

$$\frac{d\Phi}{d\vec{r}} = \frac{\partial u}{\partial\vec{r}}\cdot\vec{e}_u \cdot \frac{\partial\Phi}{\partial u} + \frac{\partial v}{\partial\vec{r}}\cdot\vec{e}_v \cdot \frac{\partial\Phi}{\partial v} + \frac{\partial w}{\partial\vec{r}}\cdot\vec{e}_w \cdot \frac{\partial\Phi}{\partial w}$$

$$= \frac{\partial\Phi}{\partial\vec{r}}\cdot\vec{e}_u + \frac{\partial\Phi}{\partial\vec{r}}\cdot\vec{e}_v + \frac{\partial\Phi}{\partial\vec{r}}\cdot\vec{e}_w = \vec{\nabla}\Phi$$

Der Ausdruck auf der rechten Seite ist adäquat zu Gl. (96). Somit ist $\boxed{\vec{\nabla}\phi = \frac{d\phi}{d\vec{r}}}$.

9.2.2. Transformationsrechnung in Kugelkoordinaten

Führen wir nun die Transformationsrechnung explizit durch.

Wir transformieren $\begin{matrix} u \to r \\ v \to \vartheta \\ w \to \varphi \end{matrix}$. Es ist dann $\boxed{\vec{r} = \begin{pmatrix} x(u,v,w) \\ y(u,v,w) \\ z(u,v,w) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} r\cdot\sin\vartheta\cdot\cos\varphi \\ r\cdot\sin\vartheta\cdot\sin\varphi \\ r\cdot\cos\vartheta \end{pmatrix}}$.

Als erstes bestimmen wir die drei Normierungsfunktionen. Es ist

$$1 = N_r \cdot \frac{\partial\vec{r}}{\partial r} = N_r \cdot \begin{pmatrix} \sin\vartheta\cdot\cos\varphi \\ \sin\vartheta\cdot\sin\varphi \\ \cos\vartheta \end{pmatrix}$$

$$1 = N_\vartheta \cdot \frac{\partial \vec{r}}{\partial \vartheta} = N_\vartheta \cdot |r| \cdot \begin{pmatrix} \cos\vartheta \cdot \cos\varphi \\ \cos\vartheta \cdot \sin\varphi \\ -\sin\vartheta \end{pmatrix} \text{ und}$$

$$1 = N_\varphi \cdot \frac{\partial \vec{r}}{\partial \varphi} = N_\varphi \cdot |r| \cdot \begin{pmatrix} \sin\vartheta \cdot -\sin\varphi \\ \sin\vartheta \cdot \cos\varphi \\ 0 \end{pmatrix}.$$

Damit wir besser rechnen können quadrieren wir zunächst und es ergibt sich

$$1 = N_r{}^2 \cdot \left(\sin^2\vartheta \cdot \cos^2\varphi + \sin^2\vartheta \cdot \sin^2\varphi + \cos^2\vartheta\right) \rightarrow N_r = 1$$

$$1 = N_\vartheta{}^2 \cdot r^2 \cdot \left(\cos^2\vartheta \cdot \cos^2\varphi + \cos^2\vartheta \cdot \sin^2\varphi + \sin^2\vartheta\right) \rightarrow N_\vartheta = \frac{1}{r}$$

$$1 = N_\varphi{}^2 \cdot r^2 \cdot \left(\sin^2\vartheta \cdot \sin^2\varphi + \sin^2\vartheta \cdot \cos^2\varphi + 0\right) \rightarrow N_\varphi = \frac{1}{r \cdot \sin\vartheta}$$

Diese Normierungsergebnisse setzen wir nun in Gl. (106) ein und erhalten für die Funktion $\vec{r}$ entsprechend der vg. Zuordnungsvorschrift für die Koordinatentransformation

$$\boxed{\vec{\nabla} = \left|\frac{\partial \vec{r}}{\partial r}\right| \cdot 1 \cdot \vec{e}_r + \left|\frac{\partial \vec{r}}{\partial \vartheta}\right| \cdot \frac{1}{r} \cdot \vec{e}_\vartheta + \left|\frac{\partial \vec{r}}{\partial \varphi}\right| \cdot \frac{1}{r \cdot \sin\vartheta} \cdot \vec{e}_\varphi} \qquad (107)$$

Da in Kugelkoordinaten der Vektor $\vec{r}$ ausschließlich in *r*-Richtung zeigt, gilt

$$\boxed{\vec{r} = |r| \cdot \vec{e}_r + 0 \cdot \vec{e}_\vartheta + 0 \cdot \vec{e}_\varphi} \qquad (108)$$

Nun können wir Gl. (107) und Gl. (108) in Gl. (98) also in $-\frac{\vec{J}^2}{\hbar^2} = \left|\vec{r} \times \vec{\nabla}\right|^2 = \Lambda^2$, einsetzen und einen weiteren Schritt der Berechnung ausführen. Es ergibt sich

$$\vec{J} = \frac{\hbar}{i} \cdot \left|\vec{r} \times \vec{\nabla}\right| = \frac{\hbar}{i} \cdot \left(|r| \cdot \vec{e}_r\right) \times \left(\vec{e}_r \cdot \frac{\partial}{\partial r} + \vec{e}_\vartheta \cdot \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \vec{e}_\varphi \cdot \frac{1}{r \cdot \sin\vartheta} \cdot \frac{\partial}{\partial \varphi}\right)$$

$$= \frac{\hbar}{i} \cdot \left((\vec{e}_r \times \vec{e}_r) \cdot r \cdot \frac{\partial}{\partial r} + (\vec{e}_r \times \vec{e}_\vartheta) \cdot \frac{r}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial \vartheta} + (\vec{e}_r \times \vec{e}_\varphi) \cdot \frac{r}{r \cdot \sin\vartheta} \cdot \frac{\partial}{\partial \varphi}\right)$$

Analog zu $\vec{e}_x \times \vec{e}_x = 0$ ist auch $\vec{e}_r \times \vec{e}_r = 0$,

analog zu $\vec{e}_x \times \vec{e}_y = \vec{e}_z$ ist auch $\vec{e}_r \times \vec{e}_\vartheta = \vec{e}_\varphi$ und

analog zu $\vec{e}_x \times \vec{e}_z = -\vec{e}_y$ ist auch $\vec{e}_r \times \vec{e}_\varphi = -e_\vartheta$. Somit erhalten wir

$$\boxed{\vec{J} = \frac{\hbar}{i} \cdot (\vec{r} \times \vec{\nabla}) = \frac{\hbar}{i} \cdot \left(\vec{e}_\varphi \cdot \frac{\partial}{\partial \vartheta} - \vec{e}_\vartheta \cdot \frac{1}{\sin\vartheta} \cdot \frac{\partial}{\partial \varphi}\right)} \qquad (108)$$

Wir stellen fest, dass dieser Ausdruck für den **Drehimpulsoperator-Vektor** nur noch die Winkelkoordinaten enthält. Da sich das Teilchen auf der Oberfläche einer Kugel bewegen soll, ist ja der Radius konstant, und die Differen-

tiationen nach *r* verschwinden. Damit haben wir ein wichtiges Zwischenergebnis erzielt.

Zum besseren Verständnis der Rechenmethode wird hier noch eine kleine Nebenrechnung ausgeführt, um den Drehimpulsoperator-Vektor anzugeben. Dazu müssen wir die Ausdrücke für $\vec{e}_\varphi$ und für $\vec{e}_\vartheta$ bestimmen. Die allgemeine Form ist uns aus Gl. (101) bereits bekannt. Es ergibt sich

$$\vec{e}_\varphi = N_\varphi \cdot \frac{\partial \vec{r}}{\partial \varphi} = \frac{1}{r \cdot \sin\vartheta} \cdot \begin{pmatrix} r \cdot \sin\vartheta \cdot -\sin\varphi \\ r \cdot \sin\vartheta \cdot \cos\varphi \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\sin\varphi \\ \cos\varphi \\ 0 \end{pmatrix} \tag{109}$$

$$\vec{e}_\vartheta = N_\vartheta \cdot \frac{\partial \vec{r}}{\partial \vartheta} = \frac{1}{r} \cdot \begin{pmatrix} r \cdot \cos\vartheta \cdot \cos\varphi \\ r \cdot \cos\vartheta \cdot \sin\varphi \\ r \cdot -\sin\vartheta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\vartheta \cdot \cos\varphi \\ \cos\vartheta \cdot \sin\varphi \\ -\sin\vartheta \end{pmatrix} \tag{110}$$

Wir setzen nun diese Ausdrücke in Gl. (106) ein und erhalten

$$\vec{J} = \frac{\hbar}{i} \cdot \begin{pmatrix} -\sin\varphi \cdot \frac{\partial}{\partial\vartheta} - \cos\vartheta \cdot \cos\varphi \cdot \frac{1}{\sin\vartheta} \cdot \frac{\partial}{\partial\varphi} \\ \cos\varphi \cdot \frac{\partial}{\partial\vartheta} - \cos\vartheta \cdot \sin\varphi \cdot \frac{1}{\sin\vartheta} \cdot \frac{\partial}{\partial\varphi} \\ 0 \cdot \frac{\partial}{\partial\vartheta} + \sin\vartheta \cdot \frac{1}{\sin\vartheta} \cdot \frac{\partial}{\partial\varphi} \end{pmatrix}$$

$$\boxed{\vec{J} = \frac{\hbar}{i} \cdot \begin{pmatrix} -\sin\varphi \cdot \frac{\partial}{\partial\vartheta} - \cot\vartheta \cdot \cos\varphi \cdot \frac{\partial}{\partial\varphi} \\ \cos\varphi \cdot \frac{\partial}{\partial\vartheta} - \cot\vartheta \cdot \sin\varphi \cdot \frac{\partial}{\partial\varphi} \\ \frac{\partial}{\partial\varphi} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \vec{J}_x \\ \vec{J}_y \\ \vec{J}_z \end{pmatrix}} \tag{111}$$

Dies ist der Ausdruck für den Drehimpulsoperator-Vektor.

Nach dieser kleinen Nebenrechnung fahren wir mit der Transformationsrechnung fort.

Wir erinnern uns nochmals, dass nach Gl. (92) das Quadrat des Drehimpulsoperator-Vektors in die Wellengleichung eingeht. Wir quadrieren daher den in Gl. (108) stehenden Ausdruck. Es ginge auch Gl. (109) zu quadrieren, jedoch sind aufgrund der Vektorrechnung einige Vereinfachungen möglich, die uns den Rechengang erleichtern werden. Es wird diese Multiplikation als Skalarprodukt der Vektoren gebildet. Es ergibt sich

$$\vec{J}^2 = \left(\frac{\hbar}{i}\right)^2 \cdot \left(\vec{r} \times \vec{\nabla}\right) \cdot \left(\vec{r} \times \vec{\nabla}\right) = \left(\frac{\hbar}{i}\right)^2 \cdot \left(\vec{e}_\varphi \cdot \frac{\partial}{\partial\vartheta} - \vec{e}_\vartheta \cdot \frac{1}{\sin\vartheta} \cdot \frac{\partial}{\partial\varphi}\right) \cdot \left(\vec{e}_\varphi \cdot \frac{\partial}{\partial\vartheta} - \vec{e}_\vartheta \cdot \frac{1}{\sin\vartheta} \cdot \frac{\partial}{\partial\varphi}\right)$$

Bevor wir nun die rechte Gleichungsseite ausmultiplizieren, erinnern wir uns an die Rechenmethode zur Bestimmung des Operators für das Impulsquadrat $\hat{p}^2\psi$ in Gl. (91a). Dem entsprechend schreiben wir zunächst den Ausdruck so hin, wie er sich aus der Multiplikation ergibt.

$$\hat{J}^2 = \frac{\hbar^2}{i^2} \cdot \begin{pmatrix} +\vec{e}_\varphi \cdot \frac{\partial}{\partial \vartheta} \cdot \vec{e}_\varphi \cdot \frac{\partial}{\partial \vartheta} \\ -\vec{e}_\varphi \cdot \frac{\partial}{\partial \vartheta} \cdot \vec{e}_\vartheta \cdot \frac{1}{\sin\vartheta} \cdot \frac{\partial}{\partial \varphi} \\ -\vec{e}_\vartheta \cdot \frac{1}{\sin\vartheta} \cdot \frac{\partial}{\partial \varphi} \cdot \vec{e}_\varphi \cdot \frac{\partial}{\partial \vartheta} \\ +\vec{e}_\vartheta \cdot \frac{1}{\sin\vartheta} \cdot \frac{\partial}{\partial \varphi} \cdot \vec{e}_\vartheta \cdot \frac{1}{\sin\vartheta} \cdot \frac{\partial}{\partial \varphi} \end{pmatrix} \tag{111a}$$

Dann schreiben wir diesen Ausdruck so um, dass anstelle der Multiplikation der gesamte Term, der rechts neben der ersten Ableitungsvorschrift steht, differenziert wird.

$$\hat{J}^2 = \frac{\hbar^2}{i^2} \cdot \begin{pmatrix} +\vec{e}_\varphi \cdot \frac{\partial}{\partial \vartheta}\left(\vec{e}_\varphi \cdot \frac{\partial}{\partial \vartheta}\right) \\ -\vec{e}_\varphi \cdot \frac{\partial}{\partial \vartheta}\left(\vec{e}_\vartheta \cdot \frac{1}{\sin\vartheta} \cdot \frac{\partial}{\partial \varphi}\right) \\ -\vec{e}_\vartheta \cdot \frac{1}{\sin\vartheta} \cdot \frac{\partial}{\partial \varphi}\left(\vec{e}_\varphi \cdot \frac{\partial}{\partial \vartheta}\right) \\ +\vec{e}_\vartheta \cdot \frac{1}{\sin\vartheta} \cdot \frac{\partial}{\partial \varphi}\left(\vec{e}_\vartheta \cdot \frac{1}{\sin\vartheta} \cdot \frac{\partial}{\partial \varphi}\right) \end{pmatrix} \tag{111b}$$

Nunmehr ist das Multiplikationszeichen entfallen. Stattdessen wurden die kleinen runden Klammern geschrieben. Diese Schreibweise soll zum Ausdruck bringen, dass auf den durch Quadrieren sich ergebenden Ausdruck in Gl. (111a) die Rechenvorschrift der Gl. (111b) anzuwenden ist. Daher darf die Reihenfolge der einzelnen Ausdrücke auch nicht durcheinander gehen.

Entsprechend dieser Vorgehensweise haben wir nun einen Ausdruck vor uns, der sich aus vier Termen zusammensetzt, die nochmals abzuleiten sind.

Term 1 ableiten nach $\partial\vartheta$ gemäß $+\vec{e}_\varphi \cdot \frac{\partial}{\partial \vartheta}\left(\vec{e}_\varphi \cdot \frac{\partial}{\partial \vartheta}\right)$:

Wir beachten die Produktregel. Es ist

$u = \vec{e}_\varphi$ bzw. $u'_\vartheta = \frac{\partial \vec{e}_\varphi}{\partial \vartheta}$ und $v = \frac{\partial}{\partial \vartheta}$ bzw. $v'_\vartheta = \frac{\partial(\partial/\partial\vartheta)}{\partial\vartheta} = \frac{\partial^2}{\partial\vartheta^2}$.

Es ergibt sich also $\boxed{\vec{e}_\varphi \cdot \left(u' \cdot v + u \cdot v'\right) = \vec{e}_\varphi \cdot \frac{\partial \vec{e}_\varphi}{\partial \vartheta} \cdot \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \vec{e}_\varphi \cdot \vec{e}_\varphi \cdot \frac{\partial^2}{\partial \vartheta^2}}$.

Da $\frac{\partial}{\partial \vartheta}\vec{e}_\varphi = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = 0$ und $\vec{e}_\varphi \cdot \vec{e}_\varphi = \begin{pmatrix} -\sin\varphi \\ \cos\varphi \\ 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} -\sin\varphi \\ \cos\varphi \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sin^2\varphi \\ \cos^2\varphi \\ 0 \end{pmatrix} = 1$ ist, erhalten wir für Term 1 den Ausdruck $\boxed{+\frac{\partial^2}{\partial \vartheta^2}}$.

Term 2 ableiten nach $\partial\vartheta$ gemäß $-\vec{e}_\varphi \cdot \frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\vec{e}_\vartheta \cdot \frac{1}{\sin\vartheta} \cdot \frac{\partial}{\partial\varphi}\right)$:

Hier ist die <u>mehrfache</u> Produktregel zu beachten. Es ist

$u = \vec{e}_\vartheta$ bzw. $u'_\vartheta = \frac{\partial\vec{e}_\vartheta}{\partial\vartheta}$ und $v = \frac{1}{\sin\vartheta}$ bzw. $v'_\vartheta = \frac{\partial(1/\sin\vartheta)}{\partial\vartheta}$ und zudem $w = \frac{\partial}{\partial\varphi}$ bzw. $w'_\vartheta = \frac{\partial(\partial/\partial\varphi)}{\partial\vartheta}$.

Es ergibt sich also

$$\boxed{-\vec{e}_\varphi \cdot \left(u'\cdot v \cdot w + u \cdot v'\cdot w + u \cdot v \cdot w'\right) = -\vec{e}_\varphi \cdot \frac{\partial\vec{e}_\vartheta}{\partial\vartheta} \cdot \frac{1}{\sin\vartheta} \cdot \frac{\partial}{\partial\varphi} - \vec{e}_\varphi \cdot \vec{e}_\vartheta \cdot \frac{\partial(1/\sin\vartheta)}{\partial\vartheta} \cdot \frac{\partial}{\partial\varphi} - \vec{e}_\varphi \cdot \vec{e}_\vartheta \cdot \frac{1}{\sin\vartheta} \cdot \frac{\partial(\partial/\partial\varphi)}{\partial\vartheta}}$$

Da $\vec{e}_\varphi \cdot \frac{\partial\vec{e}_\vartheta}{\partial\vartheta} = \begin{pmatrix} -\sin\varphi \\ \cos\varphi \\ 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} -\sin\vartheta\cdot\cos\varphi \\ -\sin\vartheta\cdot\sin\varphi \\ -\cos\vartheta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sin\vartheta\cdot\sin\varphi\cdot\cos\varphi \\ -\cos\varphi\cdot\sin\vartheta\cdot\sin\varphi \\ 0 \end{pmatrix} = 0$ und

$\vec{e}_\varphi \cdot \vec{e}_\vartheta = \begin{pmatrix} -\sin\varphi \\ \cos\varphi \\ 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \cos\vartheta\cdot\cos\varphi \\ \cos\vartheta\cdot\sin\varphi \\ -\sin\vartheta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\sin\varphi\cdot\cos\vartheta\cdot\cos\varphi \\ +\cos\varphi\cdot\cos\vartheta\cdot\sin\varphi \\ 0 \end{pmatrix} = 0$, entfällt Term 2.

Term 3 ableiten nach $\partial\varphi$ gemäß $-\vec{e}_\vartheta \cdot \frac{1}{\sin\vartheta} \cdot \frac{\partial}{\partial\varphi}\left(\vec{e}_\varphi \cdot \frac{\partial}{\partial\vartheta}\right)$:

Hier beachten wir die Produktregel. Es ist

$u = \vec{e}_\varphi$ bzw. $u'_\varphi = \frac{\partial\vec{e}_\varphi}{\partial\varphi}$ und $v = \frac{\partial}{\partial\vartheta}$ bzw. $v'_\varphi = \frac{\partial(\partial/\partial\vartheta)}{\partial\varphi}$. Es ergibt sich also

$$\boxed{-\vec{e}_\vartheta \cdot \frac{1}{\sin\vartheta} \cdot \left(u'\cdot v + u \cdot v'\right) = -\vec{e}_\vartheta \cdot \frac{1}{\sin\vartheta} \cdot \frac{\partial\vec{e}_\varphi}{\partial\varphi} \cdot \frac{\partial}{\partial\vartheta} - \vec{e}_\vartheta \cdot \frac{1}{\sin\vartheta} \cdot \vec{e}_\varphi \cdot \frac{\partial(\partial/\partial\vartheta)}{\partial\varphi}}.$$

Da $\vec{e}_\vartheta \cdot \frac{\partial\vec{e}_\varphi}{\partial\varphi} = \begin{pmatrix} -\cos\varphi \\ -\sin\varphi \\ 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \cos\vartheta\cdot\cos\varphi \\ \cos\vartheta\cdot\sin\varphi \\ -\sin\vartheta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\cos\vartheta\cdot\cos^2\varphi \\ -\cos\vartheta\cdot\sin^2\varphi \\ 0 \end{pmatrix} = -\cos\vartheta$ und

$\vec{e}_\varphi \cdot \vec{e}_\vartheta = \begin{pmatrix} -\sin\varphi \\ \cos\varphi \\ 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \cos\vartheta\cdot\cos\varphi \\ \cos\vartheta\cdot\sin\varphi \\ -\sin\vartheta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\sin\varphi\cdot\cos\vartheta\cdot\cos\varphi \\ +\cos\varphi\cdot\cos\vartheta\cdot\sin\varphi \\ 0 \end{pmatrix} = 0$ ist.

Wir erhalten daher für Term 3 den Ausdruck $\boxed{-\frac{-\cos\vartheta}{\sin\vartheta} \cdot \frac{\partial}{\partial\vartheta} = +\cot\vartheta \cdot \frac{\partial}{\partial\vartheta}}$.

Term 4 ableiten nach $\partial\varphi$ gemäß $+\vec{e}_\vartheta \cdot \frac{1}{\sin\vartheta} \cdot \frac{\partial}{\partial\varphi}\left(\vec{e}_\vartheta \cdot \frac{1}{\sin\vartheta} \cdot \frac{\partial}{\partial\varphi}\right)$:

Auch hier beachten wir die <u>mehrfache</u> Produktregel. Es ist

$u = \vec{e}_\vartheta$ bzw. $u'_\varphi = \frac{\partial \vec{e}_\vartheta}{\partial\varphi}$ und $v = \frac{1}{\sin\vartheta}$ bzw. $v'_\varphi = \frac{\partial(1/\sin\vartheta)}{\partial\varphi}$ und zudem $w = \frac{\partial}{\partial\varphi}$ bzw. $w'_\varphi = \frac{\partial(\partial/\partial\varphi)}{\partial\varphi} = \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}$. Es ergibt sich also

$$\boxed{+\vec{e}_\vartheta \cdot \frac{1}{\sin\vartheta} \cdot \left(u' \cdot v \cdot w + u \cdot v' \cdot w + u \cdot v \cdot w'\right) =}$$

$$\boxed{= \vec{e}_\vartheta \cdot \frac{1}{\sin\vartheta} \cdot \frac{\partial \vec{e}_\vartheta}{\partial\varphi} \cdot \frac{1}{\sin\vartheta} \cdot \frac{\partial}{\partial\varphi} + \vec{e}_\vartheta \cdot \frac{1}{\sin\vartheta} \cdot \vec{e}_\vartheta \cdot \frac{\partial(1/\sin\vartheta)}{\partial\varphi} \cdot \frac{\partial}{\partial\varphi} + \vec{e}_\vartheta \cdot \frac{1}{\sin\vartheta} \cdot \vec{e}_\vartheta \cdot \frac{1}{\sin\vartheta} \cdot \frac{\partial^2)}{\partial\varphi^2}}$$

Da $\vec{e}_\vartheta \cdot \frac{\partial}{\partial\varphi}\vec{e}_\vartheta = \begin{pmatrix} \cos\vartheta \cdot \cos\varphi \\ \cos\vartheta \cdot \sin\varphi \\ -\sin\vartheta \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} -\cos\vartheta \cdot \sin\varphi \\ \cos\vartheta \cdot \cos\varphi \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\cos^2\vartheta \cdot \cos\varphi \cdot \sin\varphi \\ \cos^2\vartheta \cdot \sin\varphi \cdot \cos\varphi \\ 0 \end{pmatrix} = 0$ und

$\frac{\partial(1/\sin\vartheta)}{\partial\varphi} = 0$ sowie $\vec{e}_\vartheta \cdot \vec{e}_\vartheta = \begin{pmatrix} \cos\vartheta \cdot \cos\varphi \\ \cos\vartheta \cdot \sin\varphi \\ -\sin\vartheta \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \cos\vartheta \cdot \cos\varphi \\ \cos\vartheta \cdot \sin\varphi \\ -\sin\vartheta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos^2\vartheta \cdot \cos^2\varphi \\ \cos^2\vartheta \cdot \sin^2\varphi \\ \sin^2\vartheta \end{pmatrix} = 1$

ist, erhalten wir für Term 4 den Ausdruck $\boxed{+\frac{1}{\sin^2\vartheta} \cdot \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}}$.

Wir fassen nun die obigen Terme zusammen und erhalten die Gleichung:

$\hat{J}^2 = -\hbar^2 \cdot \left(\frac{\partial^2}{\partial\vartheta^2} + 0 + \frac{\cos\vartheta}{\sin\vartheta} \cdot \frac{\partial}{\partial\vartheta} + \frac{1}{\sin^2\vartheta} \cdot \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right)$. Wir wenden nun noch auf den Ausdruck $\frac{\partial^2}{\partial\vartheta^2} + \frac{\cos\vartheta}{\sin\vartheta} \cdot \frac{\partial}{\partial\vartheta}$ die **Umkehrung der Produktregel** an und erhalten $\frac{1}{\sin\vartheta} \cdot \frac{\partial}{\partial\vartheta}(\sin\vartheta \cdot \frac{\partial}{\partial\vartheta})$. Diese „Umkehrung“ können wir leicht zurück rechnen, indem wir hier $u = \sin\vartheta$ und $v = \frac{\partial}{\partial\vartheta}$ einsetzen und dann die Produktregel erneut anwenden.

Damit ergibt sich endlich der gesuchte Ausdruck.

$$\boxed{-\frac{\hat{J}^2}{\hbar^2} = \left(\frac{1}{\sin\vartheta} \cdot \frac{\partial}{\partial\vartheta}(\sin\vartheta \cdot \frac{\partial}{\partial\vartheta}) + \frac{1}{\sin^2\vartheta} \cdot \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right)} \qquad (112)$$

Diese Gleichung zeigt das Quadrat des Drehimpulsoperators in Darstellung mit Kugelkoordinaten. Es ist also nach Gl. (98) $-\frac{\vec{J}^2}{\hbar^2} = \left|\vec{r} \times \vec{\nabla}\right|^2 = \Lambda^2$ bzw.

$$\boxed{\Lambda^2 = \left(\frac{1}{\sin\vartheta} \cdot \frac{\partial}{\partial\vartheta}(\sin\vartheta \cdot \frac{\partial}{\partial\vartheta}) + \frac{1}{\sin^2\vartheta} \cdot \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right)} \qquad (113)$$

Nach dem rechten Teil der Gl. (92) gilt $-\frac{2mr^2}{\hbar^2}\cdot E\cdot\psi = -\frac{\hat{J}_z{}^2\psi}{\hbar^2}$. Somit ist entsprechend Gl. (98)

$$\boxed{-\frac{\hat{J}^2\psi}{\hbar^2} = \Lambda^2\psi = -\frac{2mr^2}{\hbar^2}\cdot E\cdot\psi} \tag{114}$$

Gl. (114) zeigt, wie Λ^2 eingeht. Wir stellen nun diese Formel um und erhalten für die Umlaufbewegung eines Teilchens m über eine Kugeloberfläche die gesuchte Schrödinger-Gleichung

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m}\cdot\frac{1}{r^2}\cdot\Lambda^2\psi = E\cdot\psi} \tag{115}$$

Nach Gl.(114) gilt also folgende Transformationsformel

$$\boxed{\underbrace{\left(\frac{d^2\psi}{dx^2}+\frac{d^2\psi}{dy^2}\right)}_{Kartesische Koordinaten} = \underbrace{\frac{1}{r^2}\cdot\frac{d^2\psi}{d\phi^2}}_{Polarkoordinaten} = \underbrace{\frac{1}{r^2}\cdot\Lambda^2\psi}_{Kugelkoordinaten}} \tag{116}$$

Dieser letzte Ausdruck zeigt nun das mit Hilfe des Quadrats des Drehimpulses gewonnene Ergebnis unserer Koordinaten-Transformationen. Nach dieser umfangreichen Transformationsrechnung sind wir nun in der Lage, die Kugelflächenfunktionen zu bestimmen.

10. Kugelflächenfunktionen

Wenn man den Ausdruck $\boxed{\Lambda^2 = \left(\frac{1}{\sin\vartheta}\cdot\frac{\partial}{\partial\vartheta}(\sin\vartheta\cdot\frac{\partial}{\partial\vartheta}) + \frac{1}{\sin^2\vartheta}\cdot\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right)}$ aus Gl. (113) in Gl. (115) $\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m}\cdot\frac{1}{r^2}\cdot\Lambda^2\psi = E\cdot\psi}$ einsetzt, könnte man versucht sein zu erschrecken. Zum Glück kann aber der dann entstehende Ausdruck

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m}\cdot\frac{1}{r^2}\cdot\left(\frac{1}{\sin\vartheta}\cdot\frac{\partial}{\partial\vartheta}(\sin\vartheta\cdot\frac{\partial}{\partial\vartheta}) + \frac{1}{\sin^2\vartheta}\cdot\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right) = E\cdot\psi} \qquad (117)$$

ohne Probleme vereinfacht werden. Außerdem ist auf der Oberfläche der Kugel das Potenzial $V_0 = 0$ und wurde daher in Gl. (115) nicht mehr aufgeführt.

Wie wir bereits festgestellt haben, ist Gl. (117) eine partielle Differentialgleichung in den beiden Winkelkoordinaten ϑ und φ, die sich in zwei einfache Differentialgleichungen separieren lassen. Wir schreiben also

$$\boxed{\psi = \Phi\cdot\Theta} \qquad (118)$$

Hierbei soll die Funktion Θ nur eine Funktion von ϑ und die Funktion Φ nur eine Funktion von φ sein. Durch Einsetzen von $\Lambda^2\psi = \Lambda^2(\Phi\cdot\Theta)$ in Gl. (117) entsprechend der gleichen Vorgehensweise wie bei Gl.(42) erhalten wir $\Lambda^2(\Phi\cdot\Theta) = \left(\frac{\Phi}{\sin\vartheta}\cdot\frac{\partial}{\partial\vartheta}(\sin\vartheta\cdot\frac{\partial\Theta}{\partial\vartheta}) + \frac{\Theta}{\sin^2\vartheta}\cdot\frac{\partial^2\Phi}{\partial\varphi^2}\right) = -\frac{2IE}{\hbar^2}\cdot(\Phi\cdot\Theta)$. Wir dividieren nun beide Seiten durch $\Phi\cdot\Theta$. Damit ergibt sich der Ausdruck $\left(\frac{1}{\Phi\cdot\Theta}\cdot\frac{\Phi}{\sin\vartheta}\cdot\frac{\partial}{\partial\vartheta}(\sin\vartheta\cdot\frac{\partial\Theta}{\partial\vartheta}) + \frac{1}{\Phi\cdot\Theta}\cdot\frac{\Theta}{\sin^2\vartheta}\cdot\frac{\partial^2\Phi}{\partial\varphi^2}\right) = -\frac{2IE}{\hbar^2}\cdot(\Phi\cdot\Theta)\cdot\frac{1}{\Phi\cdot\Theta}$

$\left(\frac{1}{\Theta}\cdot\frac{1}{\sin\vartheta}\cdot\frac{\partial}{\partial\vartheta}(\sin\vartheta\cdot\frac{\partial\Theta}{\partial\vartheta}) + \frac{1}{\Phi}\cdot\frac{1}{\sin^2\vartheta}\cdot\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right) = -\frac{2IE}{\hbar^2}$. Mit $\Phi'' = \frac{\partial^2\Phi}{\partial\varphi^2}$ bzw. $\Theta' = \frac{\partial\Theta}{\partial\vartheta}$ und erweitern mit $\sin^2\vartheta$ können wir schreiben

$$\boxed{\left(\frac{\sin\vartheta}{\Theta}\cdot\frac{\partial}{\partial\vartheta}(\sin\vartheta\cdot\Theta') + \frac{\Phi''}{\Phi}\right) = -\frac{2IE}{\hbar^2}\cdot\sin^2\vartheta} \qquad (119)$$

Der erste Term ist jetzt nur noch eine Funktion von ϑ und der zweite Term hängt nur noch von φ ab. Wir argumentieren auch hier wie bei Gl. (42) um zu beweisen, dass der zweite Term gleich einer Konstante sein muss. Wir bezeichnen die Konstante mit $m_l^{\,2}$. Die Separation ist somit geglückt, und wir erhalten nach wenigen Umformungen die beiden folgenden einfachen Differentialgleichungen, die jetzt zu lösen sind:

$$\boxed{\Phi'' = -m_l^{\,2}\cdot\Phi} \qquad (120)$$

Nach Erweitern der Gl. (119) mit Θ ergibt sich

$\Theta\cdot\left(\frac{\sin\vartheta}{\Theta}\cdot\frac{\partial}{\partial\vartheta}(\sin\vartheta\cdot\Theta') + \frac{\Phi''}{\Phi}\right) = -\frac{2IE}{\hbar^2}\cdot\sin^2\vartheta\cdot\Theta$. Mit $\Phi'' = -m_l^{\,2}\cdot\Phi$ gilt

$\sin\vartheta \cdot \frac{\partial}{\partial\vartheta}(\sin\vartheta \cdot \Theta') - \frac{m_l^{\,2} \cdot \Phi}{\Phi} \cdot \Theta + \frac{2IE}{\hbar^2} \cdot \sin^2\vartheta \cdot \Theta = 0$ und nach Division durch $\sin^2\vartheta$ erhalten wir

$$\boxed{\frac{1}{\sin\vartheta} \cdot \frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta \cdot \frac{\partial\Theta}{\partial\vartheta}\right) + \left(\frac{2IE}{\hbar^2} - \frac{m_l^{\,2}}{\sin^2\vartheta}\right) \cdot \Theta = 0} \qquad (121)$$

Gl. (120) gilt für in Teilchen auf einem Ring. Die zyklischen Randbedingungen sind ebenfalls identisch, so dass wir analog zu Gl. (82) die Lösung hier direkt angeben können gemäß

$$\boxed{\Phi_{ml}(\varphi) = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{1/2} \cdot e^{im_l\varphi}} \text{ mit } m_l = 0, \pm 1, \pm 2, ... \qquad (122)$$

Da die Quantenzahl m_l aber jetzt auch der zweiten Differentialgleichung Gl. (121) auftaucht, müssen wir darauf achten, ob sich durch die Randbedingungen für Θ eine Einschränkung der erlaubten Werte für m_l ergibt.

Die Differentialgleichung Gl. (121) wurde von Mathematikern ausgiebig untersucht. Durch die Substitution $\xi = \cos\vartheta$ und $\left(l \cdot (l+1) = \frac{2IE}{\hbar^2}\right)$ bringen wir sie in die Standardschreibweise, wobei l eine dimensionslose Zahl ist, die sich bald als Quantenzahl entpuppen wird. Es gilt $\frac{\partial}{\partial\vartheta} = \frac{\partial\xi}{\partial\vartheta} \cdot \frac{\partial}{\partial\xi} = -\sin\vartheta \cdot \frac{\partial}{\partial\xi}$. Damit wird aus der Differentialgleichung Gl. (121)

$\frac{1}{\sin\vartheta} \cdot \frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta \cdot \frac{\partial\Theta}{\partial\vartheta}\right) + \left(\frac{2IE}{\hbar^2} - \frac{m_l^{\,2}}{\sin^2\vartheta}\right) \cdot \Theta = 0$ der Ausdruck

$\frac{1}{\sin\vartheta} \cdot -\sin\vartheta \cdot \frac{\partial}{\partial\xi}\left(\sin\vartheta \cdot -\sin\vartheta \cdot \frac{\partial\Theta}{\partial\xi}\right) + \left(l \cdot (l+1) - \frac{m_l^{\,2}}{\sin^2\vartheta}\right) = 0$ bzw.

$-\frac{\partial}{\partial\xi}\left(-\sin^2\vartheta \cdot \frac{\partial\Theta}{\partial\xi}\right) + \left(l \cdot (l+1) - \frac{m_l^{\,2}}{\sin^2\vartheta}\right) = 0$ und hieraus

$-\frac{\partial}{\partial\xi}\left(-\sin^2\vartheta \cdot \frac{\partial\Theta}{\partial\xi}\right) + \left(l \cdot (l+1) - \frac{m_l^{\,2}}{\sin^2\vartheta}\right) = 0$. Mit $-\sin^2\vartheta = -(1-\cos^2\vartheta) = -(1-\xi^2)$ erhalten wir

$-\frac{\partial}{\partial\xi}\left(-(1-\xi^2) \cdot \frac{\partial\Theta}{\partial\xi}\right) + \left(l \cdot (l+1) - \frac{m_l^{\,2}}{1-\xi^2}\right) = 0$. Da gilt

$$+\frac{\partial}{\partial\xi}\left((1-\xi^2) \cdot \frac{\partial\Theta}{\partial\xi}\right) = \frac{\partial(1-\xi^2)}{\partial\xi} \cdot \frac{\partial\Theta}{\partial\xi} + (1-\xi^2) \cdot \frac{\partial(\partial\Theta/\partial\xi)}{\partial\xi} = (1-\xi^2) \cdot \frac{\partial^2\Theta}{\partial\xi^2} - 2\xi \cdot \frac{\partial\Theta}{\partial\xi}$$

erhalten wir schließlich den Ausdruck

$$\boxed{(1-\xi^2) \cdot \frac{\partial^2\Theta}{\partial\xi^2} - 2\xi \cdot \frac{\partial\Theta}{\partial\xi} + \left(l \cdot (l+1) - \frac{m_l^{\,2}}{1-\xi^2}\right) \cdot \Theta = 0} \qquad (123)$$

Diese Gleichung ist in dieser Schreibweise als **assoziierte Legendre - Gleichung** bekannt (da sie zu einer anderen Gleichung gehört, die ebenfalls Legendres Namen trägt).

Adrien Legendre, 1752 - 1833

Sie besitzt unter zwei Bedingungen Lösungen die eindeutig sind und nicht unendlich werden: 1. $l = 0,1,2,...$ und 2. $|m_l| \le l$. Akzeptable Lösungen existieren also nur für nichtnegative ganzzahlige Werte von l, und der Betrag der Quantenzahl m_l darf nicht größer sein als l (dies ist bereits die erwähnte Einschränkung des Wertebereichs von m_l). Wenn diese Bedingungen erfüllt sind, dann sind die Funktionen Θ, die wir dann besser mit Θ_{l,m_l} bezeichnen, die **assoziierten Legendre-Polynome**. Sie können durch Sinus- und Cosinus- Funktionen ausgedrückt werden. Man bezeichnet sie als **Kugelflächen-Funktionen**. Die mathematische Herleitung dieser Funktionen ist hier nicht angegeben.

Einige Funktionen $Y_{l,m_l(\vartheta,\varphi)}$ sind in ng. Tabelle aufgeführt.

l	m_l	$Y_{l,m_l(\vartheta,\varphi)}$
0	0	$(1/4\pi)^{1/2}$
1	0	$(3/4\pi)^{1/2} \cdot \cos\vartheta$
1	± 1	$(3/8\pi)^{1/2} \cdot \sin\vartheta \cdot e^{\pm i\varphi}$
2	0	$(5/16\pi)^{1/2} \cdot (3 \cdot \cos^2\vartheta - 1)$
2	± 1	$(15/8\pi)^{1/2} \cdot \cos\vartheta \cdot \sin\vartheta \cdot e^{\pm i\varphi}$
2	± 2	$(15/32\pi)^{1/2} \cdot \sin^2\vartheta \cdot e^{\pm 2i\varphi}$
3	0	$(7/16\pi)^{1/2} \cdot (5\cos^3\vartheta - 3\cos\vartheta)$
3	± 1	$(21/64\pi)^{1/2} \cdot (5\cos^2\vartheta - 1)\sin\vartheta \cdot e^{\pm i\varphi}$
3	± 2	$(105/32\pi)^{1/2} \cdot \sin^2\vartheta \cdot \cos\vartheta \cdot e^{\pm 2i\varphi}$
3	± 3	$(35/64\pi)^{1/2} \cdot \sin^3\vartheta \cdot e^{\pm 3i\varphi}$

Die Amplituden an verschiedenen Punkten der Kugeloberfläche sind in Abb. (33) schematisch dargestellt.

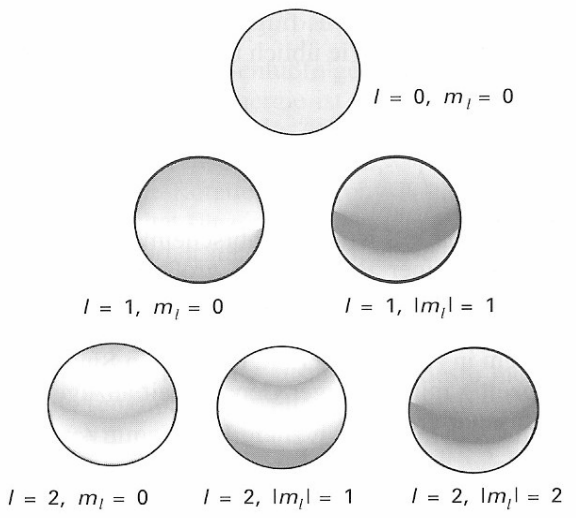


Abbildung 33

Die Abbildung zeigt die Wahrscheinlichkeitsdichten für ein Teilchen auf einer Kugeloberfläche. Die Zahl der Knoten (Nulldurchgänge der Wellenfunktion) wächst mit steigendem l, ihre Lage wird durch m_l festgelegt.

Die Energie eines Teilchens kann die Werte $E = l \cdot (l+1) \cdot \frac{\hbar^2}{2I}$ mit $l = 0,1,2,...$ annehmen. Die Energie ist quantisiert und hängt nicht von m_l ab. Da es $2l+1$ Wellenfunktionen zu jedem Wert von l gibt (eine für jedes m_l), ist das Energieniveau mit der Quantenzahl l gerade $(2l+1)$-fach entartet. Entsprechend ist der Drehimpuls gequantelt und auf die Werte $J = l \cdot (l+1)^{1/2} \cdot \hbar$ mit $l = 0,1,2,...$ beschränkt.

Zum Schluss

Damit schließen wir Teil 2 „Einfache Anwendungen der Schrödinger- Gleichung“ ab. Es wurden die Grundkenntnisse dargelegt, um nunmehr tiefer in die Quantenmechanik einzusteigen.

In einem eigenen Teil III wären nun weiterführende quantenmechanische Berechnungen zum Wasserstoffatom in Gestalt der Herleitung der **Wellenfunktion des Wasserstoffatoms** an der Reihe. Die Literatur bietet hier eine Vielzahl von zum Eigenstudium geeigneter Artikel. Aus diesem Grund wird an auf diese Literatur verwiesen. Es ist dort zu sehen, dass sich die Quantenmechanik regelmäßig durch einen großen Rechenaufwand auszeichnet, der nur bei geübtem Umgang mit den Werkzeugen der höheren Mathematik sicher bewältigt werden kann.