Anwendungen der Schrödinger-Gleichung
e) Der harmonische Oszillator

Sehr wichtiges Beispiel, weil jede rücktreibende Kraft bei einer Auslenkung (z.B. eines Atoms im Molekül) in erster Näherung linear ist (erstes Glied einer Taylor-Reihe).

$$F = C \cdot x \qquad \omega = \sqrt{C/m} \qquad V(x) = \frac{C}{2}x^2$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\psi(x) + \frac{C}{2}x^2 \cdot \psi(x) = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\psi(x) + \frac{1}{2}\omega^2 \cdot m^2 \cdot x^2 \cdot \psi(x) = E \cdot \psi(x)$$

Variablentransformation, um die Gleichung zu vereinfachen

$$a = x \cdot \sqrt{\frac{m \cdot \omega}{\hbar}} \qquad b = \frac{2E}{\hbar \cdot \omega}$$

$$\psi''(a) - a^2 \cdot \psi(a) + b \cdot \psi(a) = 0$$

Einfachste Lösung (durch Probieren): Gauß-Funktion

$$\psi_0 = A \cdot e^{-\frac{1}{2}a^2} \quad \text{mit} \quad b = 1 \quad \text{und} \quad E_0 = \frac{\hbar \cdot \omega}{2}$$

Allgemeiner Ansatz führt zur sogenannten Hermiteschen Differenzialgleichung

$$\boxed{\psi_0 = H(a) \cdot e^{-\frac{1}{2}a^2}} \quad \rightarrow \quad \frac{\partial^2 H}{\partial a^2} - 2a \cdot \frac{\partial H}{\partial a} + (b-1) \cdot H = 0$$

Die Lösungen heißen Hermitesche Polynome $H_\nu(a)$ vom Grade ν. Beispiele:

$$H_0(a) = 1 \qquad H_1(a) = 2a \qquad H_2(a) = 4a^2 - 2 \qquad H_3(a) = 8a^3 - 12a$$

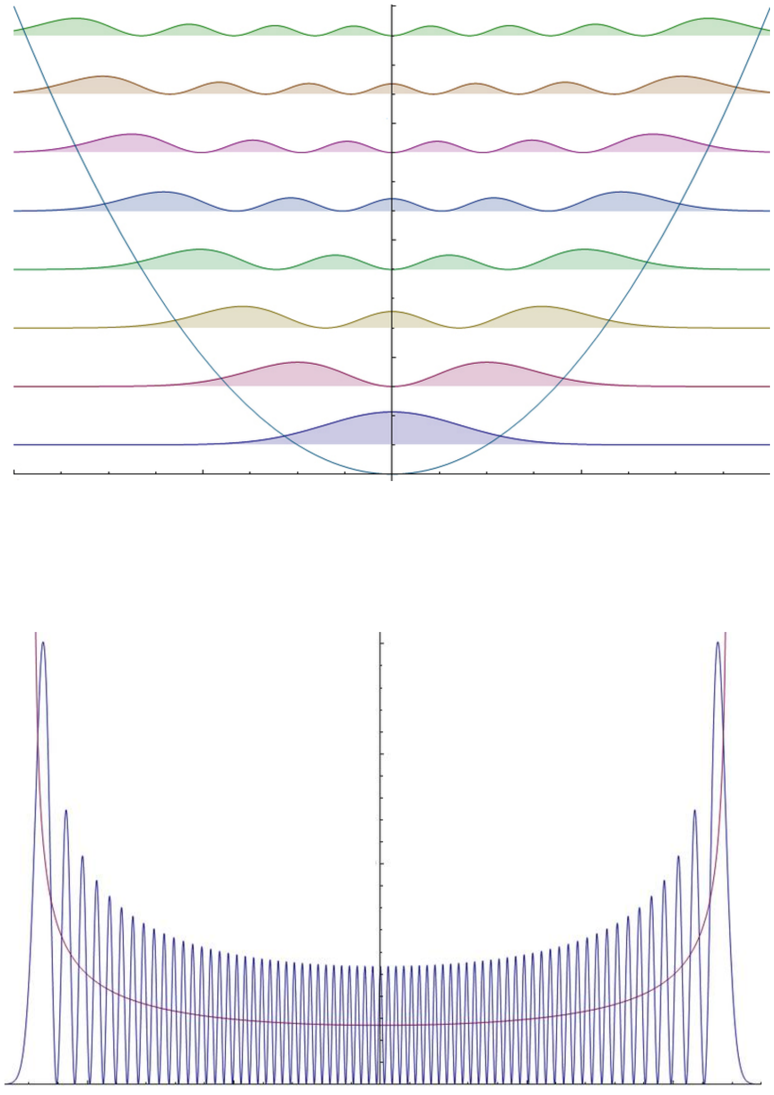
Interessant sind die Eigenwerte der Energie (vgl. schwarzer Körper):

$$\boxed{E_n = (n + 1/2) \cdot \hbar \cdot \omega \qquad n = 0, 1, 2 \ldots}$$

Charles Hermite
(1822 - 1901)

Aufenthaltswahrscheinlichkeit

für die ersten sieben Zuständen des harmonischen Ozillators (oben) und für den Zustand mit *n* = 70. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit ist an den Umkehrpunkten erhöht, um so mehr, je höher n ist, was dem klassischen harmonischen Oszillator entspricht.



(Wikipedia, Allen McC:)

2.10 Die Schrödinger-Gleichung in drei Dimensionen

Dreidimensionaler Raum beschrieben durch
- kartesische Koordinaten *x, y, z*
- Zylinderkoordinaten *r, z, φ* (für Probleme mit Zylindersymmetrie)
- Kugelkoordinaten *r, θ, φ* (für Probleme mit radialer Abhängigkeit z.B. Atome)

Schrödinger-Gleichung in kartesischen Koordinaten

Dreidimensionaler Potenzialkasten

$$V(x,y,z)=0 \quad \text{für} \quad 0\le x\le a \quad 0\le y\le b \quad 0\le z\le c, \quad \text{sonst} \quad V(x,y,z)\to\infty$$

Ansatz für die Wellenfunktion

$$\psi(x,y,z)=f(x)\cdot g(y)\cdot h(z)$$

nur Sinusfunktionen, weil $\psi(0,0,0)=0$

$$\boxed{f(x)=A\cdot\sin\left(n_x\frac{\pi}{a}x\right) \quad g(y)=B\cdot\sin\left(n_y\frac{\pi}{b}y\right) \quad h(z)=C\cdot\sin\left(n_z\frac{\pi}{c}z\right) \quad n_i=1,2,3\ldots}$$

Normierung

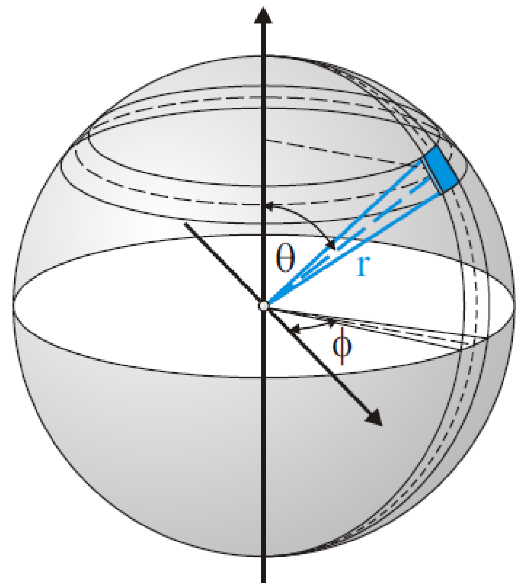
$$\int_{x=0}^{a}\int_{y=0}^{b}\int_{z=0}^{c}\left|\psi(x,y,z)\right|^2 dx\cdot dy\cdot dz=1 \quad\to\quad \boxed{A\cdot B\cdot C=\frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{a\cdot b\cdot c}}}$$

Energie-Eigenwerte hängen von drei Quantenzahlen ab

$$\boxed{E(n_x,n_y,n_z)=\frac{\hbar^2\pi^2}{2m}\left(\frac{n_x^2}{a^2}+\frac{n_y^2}{b^2}+\frac{n_z^2}{c^2}\right)}$$

können "entartet" sein, d.h. für verschiedene Quantenzahlen (und damit verschiedene Wellenfunktionen) kann der Energie-Eigenwert gleich sein

Übergang von kartesischen Koordinaten zu Kugelkoordinaten



$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \qquad\qquad x = r \cdot \sin\theta \cdot \cos\varphi$$

$$\theta = \cos^{-1}\left(z / \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}\right) \quad \leftrightarrow \quad y = r \cdot \sin\theta \cdot \sin\varphi$$

$$\varphi = \tan^{-1}(y / x) \qquad\qquad z = r \cdot \cos\theta$$

Laplace-Operator in Kugelkoordinaten

$$\boxed{\Delta = \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 \frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2 \cdot \sin\theta} \cdot \frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2 \cdot \sin^2\theta} \cdot \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}}$$

"It's a rather tedious mess to work through the algebra, ..."
(R. P. Feynman, Lectures on Physics III, 19-2)

Richard P. Feynman
(1918-1988)

Erste Ableitung nach x:

$$\frac{\partial\psi}{\partial x} = \frac{\partial r}{\partial x}\frac{\partial\psi}{\partial r} + \frac{\partial\theta}{\partial x}\frac{\partial\psi}{\partial\theta} + \frac{\partial\varphi}{\partial x}\frac{\partial\psi}{\partial\varphi}$$

$$\frac{\partial r}{\partial x} = \frac{(1/2)\cdot 2x}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} = \frac{x}{r} = \sin\theta \cdot \cos\theta$$

$$\frac{\partial\theta}{\partial x} = -\frac{1}{\sqrt{1 - z^2/r^2}} \cdot \left(-\frac{1}{2}\right) \cdot \frac{2z \cdot x}{r^3} = \frac{1}{\sqrt{1 - \cos^2\theta}} \cdot \frac{r \cdot \cos\theta \cdot r \cdot \sin\theta \cdot \cos\varphi}{r^3} = \frac{\cos\theta \cdot \cos\varphi}{r}$$

$$\frac{\partial\varphi}{\partial x} = \frac{1}{1 + y^2/x^2} \cdot \frac{-1}{x^2} = -\frac{y}{x^2 + y^2} = -\frac{r \cdot \sin\theta \cdot \sin\varphi}{r^2 \cdot \sin^2\theta \cdot \left(\sin^2\varphi + \cos^2\varphi\right)} = -\frac{\sin\varphi}{\sin\theta}$$

$$\frac{\partial\psi}{\partial x} = \sin\theta \cdot \cos\theta \frac{\partial\psi}{\partial r} + \frac{\cos\theta \cdot \cos\varphi}{r} \cdot \frac{\partial\psi}{\partial\theta} - \frac{\sin\varphi}{\sin\theta}\frac{\partial\psi}{\partial\varphi}$$

Dann zweite Ableitung nach *x*, dasselbe für *y* und *z* und die zweiten Ableitungen addieren (dies sei dem Selbststudium überlassen ...), alternative Methode mit Jacobi-Determinante

2.11 Das Wasserstoffatom

Schrödinger-Gleichung in Kugelkoordinaten

zunächst mit $V(r)$, einem beliebigen kugelsymmertischen Potenzial (später wird das Coulomb-Potenzial verwendet)

$$\Delta\psi(r,\theta,\varphi)+\frac{2\mu}{\hbar^2}\left(E-V(r)\right)=0$$

Die Masse heißt hier μ in Anlehnung an die reduzierte Masse im Bohrschen Atommodell

$$\frac{1}{r^2}\cdot\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2\cdot\sin\theta}\cdot\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{r^2\cdot\sin^2\theta}\cdot\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2}+\frac{2\mu}{\hbar^2}\left(E-V(r)\right)\cdot\psi=0$$

Produktansatz

$$\boxed{\psi(r,\theta,\varphi)=R(r)\cdot\Theta(\theta)\cdot\Phi(\varphi)}$$

in die Schrödinger-Gleichung eingesetzt und mit $r^2\cdot\sin^2\theta$ multipliziert, anschließend durch $R\cdot\Theta\cdot\Phi$ geteilt

$$\Theta\cdot\Phi\cdot\sin^2\theta\cdot\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial R}{\partial r}\right)+R\cdot\Phi\cdot\sin\theta\cdot\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\Theta}{\partial\theta}\right)+R\cdot\Theta\cdot\frac{\partial\Phi}{\partial\phi}+\frac{2\mu}{\hbar^2}\left(E-V\right)\cdot r^2\cdot\sin^2\theta=0$$

$$\frac{\sin^2\theta}{R}\cdot\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial R}{\partial r}\right)+\frac{\sin\theta}{\Theta}\cdot\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\Theta}{\partial\theta}\right)+\frac{2\mu}{\hbar^2}\left(E-V\right)\cdot r^2\cdot\sin^2\theta=-\frac{1}{\Phi}\cdot\frac{\partial^2\Phi}{\partial\phi^2}$$

Da die linke Seite nur von r und θ abhängt, während die rechte Seite nur von ϕ abhängt, muss jede Seite von der anderen unabhängig, d.h. gleich einer Konstanten, sein. Es ergeben sich zwei getrennte Differentialgleichungen. Rechte Seite:

$$\frac{\partial^2\Phi}{\partial\phi^2}+C_1\cdot\Phi=\frac{\partial^2\Phi}{\partial\phi^2}+m^2\cdot\Phi=0$$

Die Konstante wurde m^2 genannt, was später erklärt wird. Hier ist m keine Masse, sondern die sogenannte "magnetische Quantenzahl" die traditionell mit m bezeichnet wird

Lösung der Differenzialgleichung und Normierung:

$$\Phi = A \cdot e^{i \cdot m \cdot \phi} \qquad \text{wobei} \qquad \Phi(\varphi) = \Phi(\varphi + n \cdot 2\pi) \qquad \text{und} \qquad \int_0^{2\pi} \Phi^* \cdot \Phi \cdot d\varphi = 1$$

$$\boxed{\Phi(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i \cdot m \cdot \varphi} \qquad \text{mit} \qquad m = \ldots -2, -1, 0, 1, 2 \ldots}$$

Nochmal die Schrödinger-Gleichung wie oben, diesmal anders angeordnet, durch $\sin^2\theta$ geteilt und Φ eingesetzt

$$\frac{1}{R} \cdot \frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r}\right) + \frac{2\mu}{\hbar^2}(E - V) \cdot r^2 = -\frac{1}{\sin\theta \cdot \Theta} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta}\left(\sin\theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta}\right) + \frac{m^2}{\sin^2\theta}$$

Nun hängt die linke Seite nur von *r* ab, die rechte nur von θ sowie der oben gefundenen magnetischen Quantenzahl *m*. Wieder sind beide Seiten gleich einer Konstanten. Rechte Seite:

$$\frac{1}{\sin\theta \cdot \Theta} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta}\left(\sin\theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta}\right) - \frac{m^2}{\sin^2\theta} = l \cdot (l + 1)$$

Die Gründe für die seltsame Bezeichnung der Konstanten werden später klar. Der Buchstabe *l* steht für die sogenannte "Drehimpulsquantenzahl".
Für m = 0 ergibt sich die Legendresche Differenzialgleichung mit den sog. Legendre-Polynomen als Lösung.
Für m ≠ 0 erhält man die sog. zugeordneten Legendre-Polynome, die Funktionen von cosθ sind:

$$\boxed{\Theta_m(\theta) = A \cdot P_l^m(\cos\theta) \qquad \text{mit} \qquad -l \le m \le l}$$

$$P_l(x) = P_l^0(x) = \frac{1}{2^l \cdot l!}\left(\frac{d}{dx}\right)^l \left(x^2 - 1\right)^l$$

$$P_{0l}(x) = 1$$

$$P_1(x) = x \qquad\qquad P_l^{-m} = P_l^m$$

$$P_2(x) = \frac{1}{2}\left(3x^2 - 1\right)$$

$\ldots$

Die gesamte Winkelverteilung der Wellenfunktionen (und damit auch die der Aufenthaltswahrscheinlichkeit) ist von $V(r)$ unabhänging, gilt also für jedes kugelsymmetrische Potenzial

$$\boxed{Y_l^m(\theta,\varphi) \propto P_l^m(\cos\theta)\cdot \Phi_m(\varphi)}$$

Kugelflächenfunktionen

Mit der Normierung $$\int_{\theta=0}^{\pi}\int_{\varphi=0}^{2\pi}\left|Y_l^m(\theta,\varphi)\right|^2 \cdot \sin\theta\cdot d\theta\cdot d\varphi = 1$$

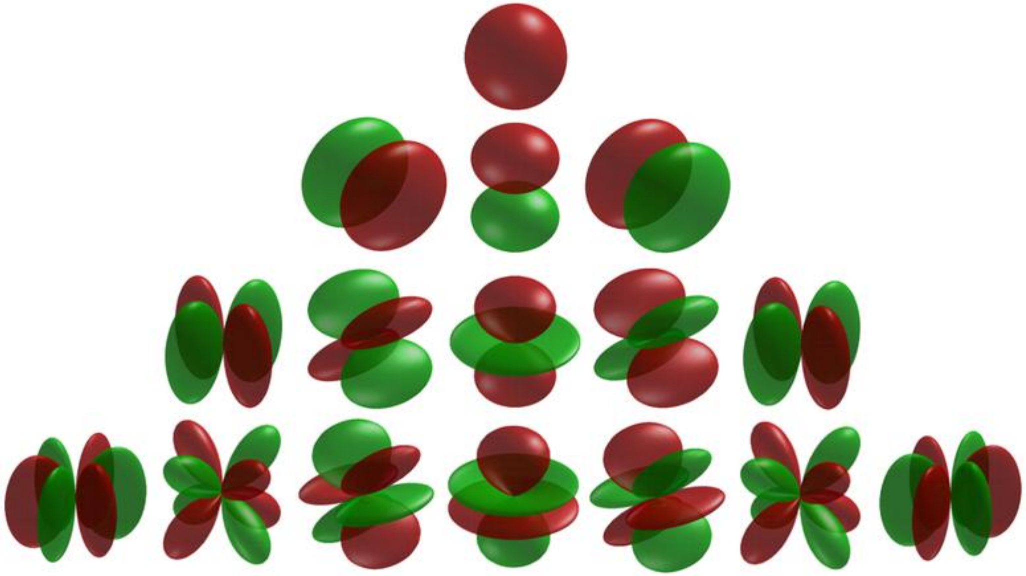
sind die einfachsten Kugelflächenfunktionen

$$Y_0^0(\theta,\varphi) = \frac{1}{2\sqrt{\pi}}$$

$$Y_1^0(\theta,\varphi) = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}}\cos\theta \qquad Y_1^1(\theta,\varphi) = \mp\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{2\pi}}\sin\theta\cdot e^{\pm i\cdot\varphi}$$

$$Y_2^0(\theta,\varphi) = \frac{1}{4}\sqrt{\frac{5}{\pi}}(3\cos^2\theta-1) \qquad Y_2^{\pm1}(\theta,\varphi) = \mp\frac{1}{2}\sqrt{\frac{15}{2\pi}}\cos\theta\cdot\sin\theta\cdot e^{\pm 2i\cdot\varphi} \qquad Y_2^{\pm2}(\theta,\varphi) = \frac{1}{4}\sqrt{\frac{15}{2\pi}}\sin^2\theta\cdot e^{\pm 2i\cdot\varphi}$$

Die Kugelflächenfunktionen sind orthogonal $$\int_{\theta=0}^{\pi}\int_{\varphi=0}^{2\pi} Y_l^m(\theta,\varphi)\cdot Y_{l'}^{m'}(\theta,\varphi)\cdot\sin\theta\cdot d\theta\cdot d\varphi = \delta_{ll'}\cdot\delta_{mm'}$$



(Wikipedia, Author: Sarxos 2007)