

Der Drehimpuls

Der Drehimpulsoperator entsteht durch Einsetzen des Impulsoperators

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} \quad \rightarrow \quad \hat{L} = -i \cdot \hbar \cdot (\vec{r} \times \nabla) = -i \cdot \hbar \cdot \begin{pmatrix} y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \\ z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \\ x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \end{pmatrix}$$

Das ist in Kugelkoordinaten wieder wesentlich komplizierter und wird hier nicht weiter ausgeführt. Nur die z-Komponente ist einfach, weil sie nicht von θ abhängt:

$$\hat{L}_z = -i \cdot \hbar \cdot \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

Benötigt wird ferner der Operator des Quadrats des Drehimpulses:

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2 = -\hbar^2 \cdot \left\{ \frac{1}{\sin \theta} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} \cdot \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \cdot \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right\}$$

Das sieht kompliziert aus, ist aber (bis auf den Faktor \hbar^2 derselbe Ausdruck wie beim Winkelanteil des Laplace-Operators. Die Eigenwertgleichung ergibt

$$\hat{L}^2 \psi = R \cdot \hat{L}^2 Y_l^m = R \cdot l \cdot (l+1) \cdot \hbar^2 \cdot Y_l^m = l \cdot (l+1) \cdot \hbar^2 \cdot \psi \quad \text{oder} \quad \hat{L}^2 Y_l^m = l \cdot (l+1) \cdot \hbar^2 \cdot Y_l^m$$

l : Drehimpuls-Quantenzahl

d.h. es zeigt sich, dass die Kugelflächenfunktionen Eigenfunktionen dieses Operators sind und die Eigenwerte ergeben sich zu $l(l+1)$ - dies wird hier nicht bewiesen -, was die Wahl der Konstante im obigen Separationsansatz nachträglich motiviert. Die Erwartungswerte für das Drehimpulsquadrat und den Drehimpulsbetrag sind

$$\langle L^2 \rangle = \langle Y_l^m | \hat{L}^2 | Y_l^m \rangle = l \cdot (l+1) \cdot \hbar^2 \quad \rightarrow \quad \langle |L| \rangle = \sqrt{l \cdot (l+1)} \cdot \hbar$$

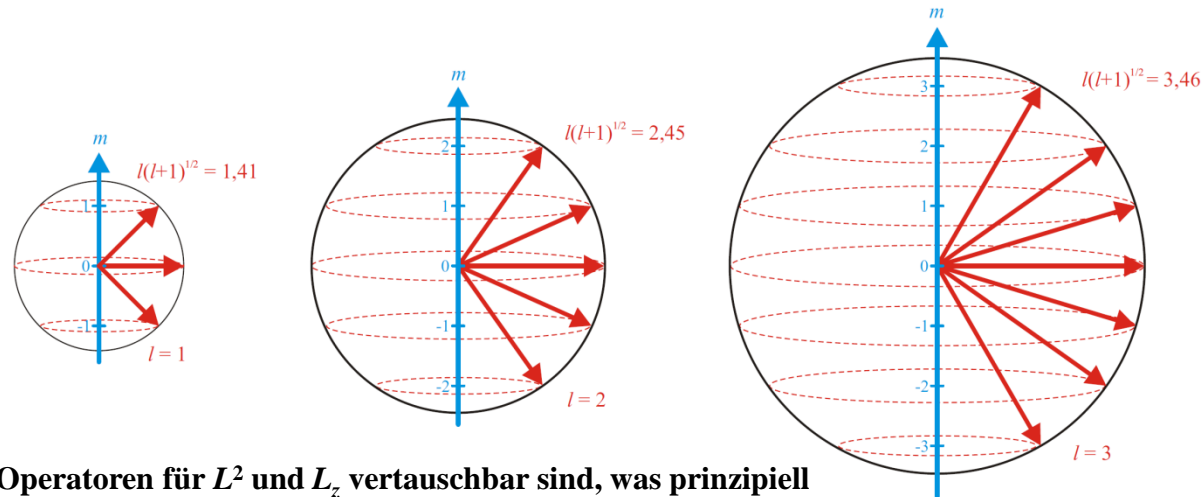
Die Kugelflächenfunktionen sind auch Eigenfunktionen des Operators für die z-Komponente des Drehimpulses:

$$\hat{L}_z Y_l^m = m \cdot \hbar \cdot Y_l^m \quad \text{für} \quad -l \leq m \leq l$$

m : magnetische Quantenzahl

Richtungsquantelung des Drehimpulses

Da die Kugelflächenfunktionen sowohl Eigenfunktionen des Drehimpulsquadrat-Operators als auch des z -Komponenten-Operators sind, kann der Drehimpulsvektor nur bestimmte Orientierungen relativ zur z -Achse einnehmen, während die x - und y -Richtung unbestimmt ist. Die z -Achse entspricht in der Atomphysik oft der Richtung eines äußeren magnetischen Felds (daher die Bezeichnung "magnetische Quantenzahl" für m)



Das heißt auch, dass die Operatoren für L^2 und L_z vertauschbar sind, was prinzipiell auch für die anderen Komponenten gilt (auch wenn die z -Komponente traditionell eine Sonderrolle spielt)

$$\left[\hat{L}_x, \hat{L}^2 \right] = 0 \quad \left[\hat{L}_y, \hat{L}^2 \right] = 0 \quad \left[\hat{L}_z, \hat{L}^2 \right] = 0$$

während die Operatoren für L_i und L_j mit $i \neq j$ nicht vertauschbar sind (Beweise siehe zukünftige Übungsaufgabe?)

$$\left[\hat{L}_x, \hat{L}_y \right] = i \cdot \hbar \cdot \hat{L}_z \quad \left[\hat{L}_y, \hat{L}_z \right] = i \cdot \hbar \cdot \hat{L}_x \quad \left[\hat{L}_z, \hat{L}_x \right] = i \cdot \hbar \cdot \hat{L}_y$$

Die Funktion der Operatoren der Drehimpulskomponenten kann man als Winkeländerung um die jeweilige Achse auffassen. Daraus ergibt sich die Nichtvertauschbarkeit auch anschaulich daraus, dass räumliche Drehungen um orthogonale Achsen nicht kommutativ sind.

Die Drehimpulsalgebra wird weiter vertieft, wenn der "Spin" eingeführt wurde (siehe später).

Radialteil der Wellenfunktion des Wasserstoffatoms

Hier sei ohne Beweis angemerkt, dass das Konzept einer "reduzierten Masse" auch in der Quantenmechanik sinnvoll ist und für die Behandlung des Wasserstoffatoms verwendet werden sollte. Wenn also der Atomkern (das Proton) als ortsfest betrachtet wird, verwendet man statt der Elektronenmasse m_e

$$\mu = \frac{m_e \cdot m_p}{m_e + m_p} \quad \text{mit} \quad m_p \approx 1836 \cdot m_e$$

aus der letzten Vorlesung:

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

Produktansatz:

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \cdot Y_l^m(\theta, \varphi) \quad \text{mit} \quad \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \frac{2\mu}{\hbar^2} (E - V) \cdot R = \frac{l \cdot (l + 1)}{r^2} R$$

mit Coulomb-Potenzial und $\partial/\partial r$ ausgeführt (Produktregel):

$$\underbrace{\frac{\partial^2 R}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial R}{\partial r}}_{\frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right)} + \left\{ \frac{2\mu}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot r} \right) - \frac{l \cdot (l + 1)}{r^2} \right\} \cdot R = 0$$

(Anmerkung: Da R nur vom Radius abhängt, müsste man dies eigentlich nicht als partielle Ableitung schreiben)

(mit $Z > 1$ gilt dies auch für wasserstoffähnliche Atome)

Zunächst: Betrachtung für sehr große Abstände

$$\frac{\partial^2 R}{\partial r^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} \cdot E \cdot R = 0 \quad \text{für} \quad \begin{matrix} r \rightarrow \infty \\ V \rightarrow 0 \end{matrix}$$

für $E < 0$ (gebundene Zustände): asymptotische Lösung ist eine Kombination von Exponentialfunktionen

$$E < 0: R(r \rightarrow \infty) = A \cdot e^{-\alpha \cdot r} + B \cdot e^{\alpha \cdot r}$$

$$\alpha = \frac{1}{\hbar} \sqrt{-2\mu \cdot E}$$

für $E > 0$ (ungebundene Zustände): auslaufende und einlaufende Welle (eigentlich Kugelwelle)

$$E > 0: R(r \rightarrow \infty) = A \cdot e^{i \cdot k \cdot r} + B \cdot e^{-i \cdot k \cdot r}$$

$$k = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2\mu \cdot E}$$

$$\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \frac{2\mu \cdot r^2}{\hbar^2} (E - V) \cdot R - l \cdot (l+1) \cdot R = 0$$

Einführung einer Hilfsfunktion $u(r)$, um die Gleichung zu vereinfachen. Außerdem ist das Quadrat von u proportional zur Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Bereich zwischen r und $r+dr$.
 $u(r) = r \cdot R(r)$

$$r \cdot \frac{\partial^2 u}{\partial r^2} = r \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(R + r \cdot \frac{\partial R}{\partial r} \right) = r \cdot \frac{\partial R}{\partial r} + r \cdot \frac{\partial R}{\partial r} + r^2 \frac{\partial^2 R}{\partial r^2} = 2r \cdot \frac{\partial R}{\partial r} + r^2 \frac{\partial^2 R}{\partial r^2} = \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \cdot \frac{\partial R}{\partial r} \right)$$

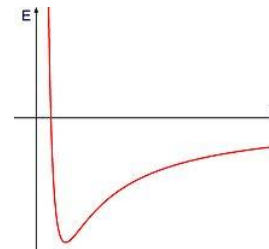
eingesetzt: $r \cdot \frac{\partial^2 u}{\partial r^2} - \frac{2\mu \cdot r}{\hbar^2} (V - E) \cdot u - l \cdot (l+1) \cdot \frac{u}{r} = 0$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \cdot \frac{\partial^2 u}{\partial r^2} + \underbrace{\left\{ V + \frac{l \cdot (l+1) \cdot \hbar^2}{2\mu \cdot r^2} \right\}}_{V_{eff} = V(r) + \text{"Zentrifugalterm"}} \cdot u = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \cdot \frac{\partial^2 u}{\partial r^2} + \left\{ -\frac{Z \cdot e^2}{4\pi \cdot \epsilon_0 \cdot r} + \frac{l \cdot (l+1) \cdot \hbar^2}{2\mu \cdot r^2} \right\} \cdot u = E \cdot u$$

Coulomb-Potenzial ↙

Das "effektive" Potenzial ähnelt dem eines Sterns, der von Planeten umkreist wird: bei großen Radien ist die Bewegung durch das attraktive Potenzial eingeschränkt, bei kleinen Radien durch die sog. Zentrifugal- oder Drehimpulsbarriere (s. Physik I).
 (vielleicht sind die Elektronen doch Planeten, auf denen sogar jemand lebt?)

$$V_{eff} = -G \cdot \frac{m \cdot M}{r} + \frac{L^2}{2m \cdot r^2}$$



weitere Hilfsvariablen zur Vereinfachung:

$$\alpha = \frac{\sqrt{2\mu \cdot E}}{\hbar} \quad \rho = \alpha \cdot r \quad \rho_0 = \frac{\mu \cdot Z \cdot e^2}{2\pi \cdot \epsilon_0 \cdot \hbar^2 \cdot \alpha}$$

$$\frac{\partial^2 u}{\partial r^2} - \left\{ 1 - \frac{\rho}{\rho_0} + \frac{l \cdot (l+1)}{\rho^2} \right\} \cdot u = 0$$

Betrachte sehr kleine und sehr große Abstände (um eine grobe Idee vom Verlauf zu bekommen):

$$\rho \rightarrow \infty: \quad \frac{\partial^2 u}{\partial r^2} - u = 0 \quad u(\rho) \approx A \cdot e^{-\rho} + [B \cdot e^{\rho}]$$

$$\rho \rightarrow 0: \quad \frac{\partial^2 u}{\partial r^2} - \frac{l \cdot (l+1)}{\rho^2} \cdot u = 0 \quad u(\rho) \approx C \cdot \rho^{l+1} + [D \cdot \rho^{-l}]$$

(die Terme in eckigen Klammern divergieren bei großen bzw. kleinem Radius und werden deshalb als mögliche Lösung verworfen)



Edmond Laguerre
(1834 - 1886)

Aus dem asymptotischen Verhalten ergibt sich der übliche Ansatz $u(\rho) = \rho^{l+1} \cdot e^{-\rho} \cdot v(\rho)$ in der Hoffnung, dass $v(\rho)$ leichter zu finden ist als $u(\rho)$.

Die Lösungen für $v(\rho)$ lassen sich als eine endliche Potenzreihe darstellen, für deren Koeffizienten es Rekursionsformeln gibt. Dies soll aber hier nicht im Detail dargestellt werden. Übrigens: Bei der Herleitung der Hermite'schen Polynome als Lösungen für die Wellenfunktion im harmonischen Oszillator wird ähnlich vorgegangen.

Die Lösungen für $v(\rho)$ sind sogenannte zugeordnete Laguerresche Polynome: $v(\rho) = L_{n-l-1}^{2l+1}(2\rho)$

Aus der endlichen Potenzreihenentwicklung ergibt sich (abhängig von der Anzahl der mitgenommenen Terme) eine neue Quantenzahl n , die sog. **Hauptquantenzahl**. Von ihr allein hängen (zunächst) die Energie-Eigenzustände ab:

$$E_n = -\frac{\mu \cdot Z^2 \cdot e^4}{8\epsilon_0 \cdot h^2 \cdot n^2} = -R \cdot \frac{Z^2}{n^2}$$

Das sind genau dieselben Energieniveaus wie bei Bohrschen Atommodell mit der Rydbergkonstante R . Das ergab sich aus der ad-hoc-Quantelung des Drehimpulses oder, gleichbedeutend, aus dem Umfang der Elektronenbahnen als halbzahlige Vielfache der de-Broglie-Wellenlänge.

Die Wellenfunktionen hängen noch von der **Drehimpulsquantenzahl l** ab, die in der Differenzialgleichung vorkommt. Für eine gegebene Hauptquantenzahl $n = 1, 2, 3, \dots$ kann es verschiedene Drehimpulsquantenzahlen geben.

Bedingung:

$$l < n$$

Zustände mit demselben n , aber verschiedenem Drehimpuls, sind energetisch "entartet".

Die Radialwellenfunktion ist also durch die Laguerre-Polynome, einem Anstieg zur Potenz $l+1$, einem exponentiellen Abfall sowie einer entsprechenden Normierung gegeben:

$$R_{nl}(r) \propto r^{l+1} \cdot e^{-\frac{r}{na_0}} \cdot L_{n-l-1}^{2l+1}(2r/na_0)$$

(hier ist a_0 der Bohrsche Radius)

Beispiele:

$$R_{10}(r) = 2a^{-3/2} \cdot e^{-\frac{r}{a}}$$

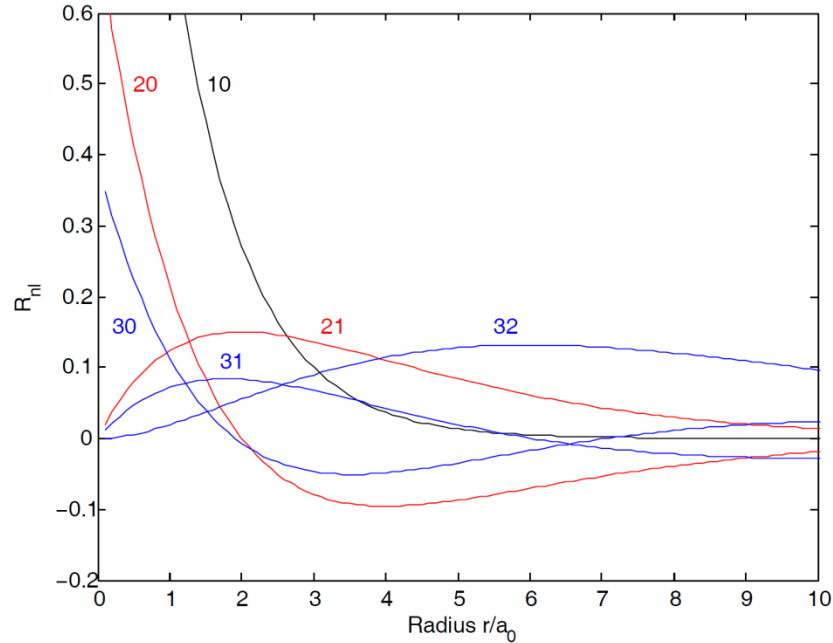
$$R_{20}(r) = \frac{1}{\sqrt{2}} a^{-3/2} \cdot \left(1 - \frac{r}{2a}\right) \cdot e^{-\frac{r}{2a}}$$

$$R_{21}(r) = \frac{1}{\sqrt{24}} a^{-3/2} \cdot \frac{r}{a} \cdot e^{-\frac{r}{2a}}$$

$$R_{30}(r) = \frac{2}{\sqrt{27}} a^{-3/2} \cdot \left(1 - \frac{2r}{3a} + \frac{2}{27} \left(\frac{r}{a}\right)^2\right) \cdot e^{-\frac{r}{3a}}$$

$$R_{31}(r) = \frac{8}{27\sqrt{6}} a^{-3/2} \cdot \left(\frac{r}{a} - \frac{1}{6} \left(\frac{r}{a}\right)^2\right) \cdot e^{-\frac{r}{3a}}$$

$$R_{32}(r) = \frac{4}{81\sqrt{30}} a^{-3/2} \cdot \left(\frac{r}{a}\right)^2 \cdot e^{-\frac{r}{3a}}$$



Die gesamte Wasserstoff-Wellenfunktion ist

$$\Psi_{nlm} = \underbrace{\sqrt{\left(\frac{2}{na_0}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n\{(n+1)!\}^3}}}_{\text{Normierung}} \cdot \underbrace{e^{-\frac{r}{na_0}} \cdot \left(\frac{2r}{n \cdot a_0}\right)^l L_{n-l-1}^{2l+1}(2r/na_0)}_{\text{radiale Abhängigkeit mit Laguerre-Polynomen}} \cdot \underbrace{Y_l^m(\theta, \varphi)}_{\text{Winkelabhängigkeit mit Kugelflächenfunktionen}}$$

Normierung
(abhängig von n, l)

radiale Abhängigkeit
mit Laguerre-Polynomen
(abhängig von n, l)

Winkelabhängigkeit mit
Kugelflächenfunktionen
(abhängig von l, m)