Definiert $t = \cos\theta \Rightarrow \sin^2\theta = 1 - t^2$

Dann lassen sich die Kugelflächenfunktionen schreiben als

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = g_{lm}(\theta)\, e^{im\varphi} =: c_{lm}\, P_l^m(t)\, e^{im\varphi}$$

mit

$$P_l^m(t) = (-)^{l+m} \frac{(l+m)!}{(l-m)!} \frac{1}{2^l\, l!} (1-t^2)^{-m/2} \frac{d^{l-m}}{dt^{l-m}} (1-t^2)^l$$

$$c_{lm} = (-)^m \left[\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!} \right]^{1/2}$$

$\curvearrowright$ zugeordnete Legendre-Polynome

Es gilt weiterhin:

$$P_l^{-m}(t) = (-)^m \frac{(l-m)!}{(l+m)!} P_l^m(t)$$

und daher

$$P_l^m(t) = (-)^{-m} \frac{\cancel{(l+m)!}}{\cancel{(l-m)!}} (-)^{l-m} \frac{\cancel{(l-m)!}}{\cancel{(l+m)!}}$$

$$\times \frac{1}{2^l\, l!} (1-t^2)^{m/2} \frac{d^{l+m}}{dt^{l+m}} (t^2-1)^l\, (-)^l$$

$$= \frac{1}{2^l\, l!} (1-t^2)^{m/2} \frac{d^{l+m}}{dt^{l+m}} (t^2-1)^l$$

Daraus erhält man eine kompaktere Schreibweise für Kugelflächenfunktionen:

$$Y_{lm}(\theta,\varphi) = (-)^l \left[\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l+m)!}{(l-m)!}\right]^{1/2} \frac{1}{2^l l!} (1-t^2)^{-m/2}$$

$$\times \frac{d^{l-m}}{dt^{l-m}} (1-t^2)^l \, e^{im\varphi}$$

(Ausdruck auf S. 4.25 mit $t := \cos\theta$)

$$= (-)^m \left[\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}\right]^{1/2} \frac{1}{2^l l!} (1-t^2)^{m/2} \frac{d^{l+m}}{dt^{l+m}} (t^2-1)^l \, e^{im\varphi}$$

($= c_{lm} P_l^m e^{im\varphi}$ mit P_l^m auf S. 4.26 unten)

Es gilt: $Y_{l,-m}(\theta,\varphi) = (-)^m \left(Y_{lm}(\theta,\varphi)\right)^*$

Einige explizite Ausdrücke:

$$Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} ,$$

$$Y_{11} = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\theta \, e^{i\varphi} , \quad Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta$$

$$Y_{22} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2\theta \, e^{2i\varphi} , \quad Y_{21} = -\sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin\theta\cos\theta \, e^{i\varphi}$$

$$Y_{20} = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} \left(3\cos^2\theta - 1\right)$$

Orthogonalität:

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \sin\theta \, d\theta \; Y_{lm}(\theta,\varphi)^* \, Y_{l'm'}(\theta,\varphi)$$

$$= \int d\Omega \; Y_{lm}(\theta,\varphi)^* \, Y_{l'm'}(\theta,\varphi) = \delta_{ll'} \delta_{mm'}$$

Vollständigkeit:

$$\sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{l} Y_{lm}(\theta,\varphi) \, Y_{lm}(\theta',\varphi')^* = \delta(\varphi-\varphi') \, \delta(\cos\theta - \cos\theta')$$

Jede auf der S^2 quadratintegrable Funktion $f(\theta,\varphi)$ kann nach den Y_{lm} entwickelt werden

$$f(\theta,\varphi) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{l} c_{lm} \, Y_{lm}(\theta,\varphi)$$

$$c_{lm} = \int d\Omega \; Y_{lm}^*(\theta,\varphi) \, f(\theta,\varphi)$$

$$= \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \sin\theta \, d\theta \; Y_{lm}^*(\theta,\varphi) \, f(\theta,\varphi)$$

Es gilt:

$$l_\pm Y_{lm}(\theta,\varphi) = \sqrt{l(l+1) - m(m\pm 1)} \; Y_{l,m\pm 1}$$

Beweis: (benutze $|l,m\rangle \doteq Y_{lm}(\theta,\varphi)$)

Betrachte:

$$\| (l_\pm |l,m\rangle) \|^2 = \langle l,m| l_\mp l_\pm |l,m\rangle$$

$$= \langle l,m| \vec{l}^2 - l_3^2 \mp l_3 | l,m\rangle$$

$$= [l(l+1) - m^2 \mp m] \underbrace{\langle l,m | l,m\rangle}_{=1}$$

$$= |C_\pm|^2 \; \| |l,m\rangle \|^2$$

$$C_\pm = \sqrt{l(l+1) - m(m\pm 1)}$$

(Condon-Shortley Konvention - beliebige komplexe Phase $=1$)

$$\underset{\text{Operator}}{l_\pm} \; \underset{\text{normiert}}{|l,m\rangle} = \underset{\text{Prop. konst}}{k_\pm} \; \underset{\text{normiert}}{|l, m\pm 1\rangle}$$

$$|C_\pm|^2 = |k_\pm|^2 \langle l, m\pm 1 | l, m\pm 1\rangle$$

$$\Rightarrow \boxed{l_\pm |l,m\rangle = \sqrt{l(l+1) - m(m\pm 1)} \; |l, m\pm 1\rangle}$$

$$\curvearrowright \; |l, m\pm 1\rangle = \sqrt{l(l+1) - m(m\mp 1)}^{\,-1/2} \; l_\pm |l,m\rangle$$

Bem.: $(l\mp m)(l\pm m+1) = l(l+1) - m(m\mp 1)$

4.4 Zentralpotenziale

Ein Zentralpotenzial liegt vor, wenn V nur vom Abstand $r \equiv |\vec{x}|$ abhängt:

$$V(\vec{x}) = V(r), \qquad r^2 = \vec{x}^{\,2}$$

Stationäre Schrödingergleichung:

$$\left(\frac{\vec{p}^{\,2}}{2m} + V(r) \right) \psi(\vec{x}) = E\,\psi(\vec{x})$$

$$[\vec{p}^{\,2}, L_i] = 0, \qquad [\vec{x}^{\,2}, L_i] = 0, \qquad [r, L_i] = 0$$

$$\Rightarrow [V(r), L_i] = 0$$

Daher: $[H, L_i] = 0$ und somit ist $\vec{L}$ eine Erhaltungsgröße

Beispiele:

$V(r) = \text{const.}$ (freies Teilchen)

$V(r) = \frac{e^2}{r}$ Coulomb-Potenzial

$V(r) = \frac{m\omega^2}{2} r^2$ Harmonischer Osz. / Kugeloszillator

$V(r) = \frac{e^{-\mu r}}{r}$ Yukawa-Potenzial

$$[H, \vec{L}^{\,2}] = 0, \qquad [H, L_i] = 0$$

↪ kann H, $\vec{L}^{\,2}$ und L_3 gleichzeitig diagonalisieren: $|E, l, m\rangle$

Separation von Radial- und Winkelbewegung:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(r) \right\} \psi(\vec{x}) = E \psi(\vec{x})$$

Transformiere Laplace-Op. auf Kugelkoordinaten:

$$\Delta = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \Delta_{\theta,\varphi}$$

$$= \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \Delta_{\theta,\varphi}$$

$$= \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r^2} \vec{\ell}^{\,2} \quad ,$$

$$\boxed{\begin{aligned} \vec{L}^2 &= \hbar^2 \vec{\ell}^{\,2} \\ &= -\hbar^2 \Delta_{\theta\varphi} \end{aligned}}$$

Der kinetische Teil des Hamilton-Operators wird damit

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\overbrace{\hbar^2 \hat{\vec{\ell}}^{\,2}}^{\hat{\vec{L}}^2}}{2mr^2}$$

Klassisch hat man:

$$T_{cl} = \frac{(p_r)_{cl}^2}{2m} + \frac{\vec{L}_{cl}^2}{2mr^2}$$

Nach dem Korrespondenzprinzip wäre dann

$$\hat{p}_r^2 = -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) \qquad (*)$$

Mit der Wahl

$$\hat{p}_r = \frac{\hbar}{i} \left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \right) \qquad (**)$$

Ist (*) tatsächlich erfüllt:

$$\hat{p}_r^2 = -\hbar^2 \left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r}\right)\left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r}\right)$$

$$= -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} \cancel{- \frac{1}{r^2}} + \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r} \cancel{+ \frac{1}{r^2}}\right) \rightarrow (*)$$

⚠ Der Ausdruck (**) entspricht der Definition:

$$\hat{p}_r = \frac{1}{2}\left(\frac{\vec{x}\cdot\vec{p}}{r} + \vec{p}\cdot\frac{\vec{x}}{r}\right) \qquad (***)$$

Naiv würde man jedoch erwarten, dass

$$\hat{p}_r = \frac{\vec{x}\cdot\vec{p}}{r}$$

denn klassisch konstruiert man die Radialkomponente des Impulses über

$$\vec{L}^2 = (\vec{x}\times\vec{p})^2 = \varepsilon_{ijk}\,\varepsilon_{ilm}\,x_j\,p_k\,x_l\,p_m$$

$$= \ldots = \vec{x}^2\,\vec{p}^2 - (\vec{x}\cdot\vec{p})^2 = r^2\,\vec{p}^2 - (\vec{x}\cdot\vec{p})^2$$

Kugelkoordinaten:

$$\vec{x} = r\,\hat{e}_r$$

$$\vec{p} = p_r\,\hat{e}_r + p_\vartheta\,\hat{e}_\vartheta + p_\varphi\,\hat{e}_\varphi$$

$$\Rightarrow \vec{x}\cdot\vec{p} = r\,p_r \quad \Rightarrow \boxed{p_r = \frac{\vec{x}\cdot\vec{p}}{r}}$$

$$\hookrightarrow \vec{L}_{cl}^2 = r^2\,\vec{p}^2 - (r\,p_r)^2$$

$$\Rightarrow T_{cl} = \frac{\vec{p}^2}{2m} = \frac{p_r^2}{2m} + \frac{\vec{L}_{cl}^2}{2mr^2} \qquad p_r = (p_r)_{cl}$$

$$\hat{p}_r = \frac{\hat{\vec{x}} \cdot \hat{\vec{p}}}{r} = \frac{1}{r} \frac{\hbar}{i} (r \hat{e}_r) \cdot \left(\hat{e}_r \frac{\partial}{\partial r} + \hat{e}_\theta \cdots \right)$$

$$= \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial r}$$

Der Operator $\frac{\hat{\vec{x}} \cdot \hat{\vec{p}}}{r}$ ist nicht hermitesch: selbstadj.

$$\int d^3x \, \psi^* \frac{\vec{x} \cdot \vec{p}}{r} \psi = \frac{\hbar}{i} \int d^3x \, \psi^* \frac{x_k}{r} \frac{\partial}{\partial x_k} \psi$$

$$\underset{\text{P.I.}}{=} -\frac{\hbar}{i} \int d^3x \left[\frac{\partial}{\partial x_k} \psi^* \frac{x_k}{r} \right] \psi$$

$$= \int d^3x \left[\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x_k} \left(\frac{x_k}{r} \psi \right) \right]^* \psi \neq \int d^3x \left[\frac{x_k}{r} \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x_k} \psi \right]^* \psi$$

Der symmetrisierte Ausdruck $\hat{p}_r = \frac{1}{2} \left(\frac{\vec{x} \cdot \vec{p}}{r} + \vec{p} \cdot \frac{\vec{x}}{r} \right)$ führt auf einen <u>symmetrischen</u>, aber nicht selbstadjungierten Operator.

$$\frac{\hbar}{2i} \int d^3x \, \psi^* \left(\frac{x_k}{r} \frac{\partial}{\partial x_k} + \frac{\partial}{\partial x_k} \frac{x_k}{r} \right) \psi$$

$$\underset{\text{P.I.}}{=} \text{Oberfl.term} - \int d^3x \left\{ \left[\frac{\partial}{\partial x_k} \left(\psi^* \frac{x_k}{r} \right) \right] \psi + \left(\frac{\partial \psi^*}{\partial x_k} \right) \frac{x_k}{r} \psi \right\}$$

$$= \frac{1}{2} \int d^3x \left\{ \left[\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x_k} \left(\frac{x_k}{r} \psi \right) \right]^* \psi + \left(\frac{x_k}{r} \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial x_k} \right)^* \psi \right\}$$

$$= \frac{1}{2} \int d^3x \left\{ \left(\vec{p} \cdot \frac{\vec{x}}{r} \psi \right)^* \psi + \left(\frac{\vec{x}}{r} \cdot \vec{p} \psi \right)^* \psi \right\}$$

Der Ausdruck

$$\hat{p}_r = \frac{1}{2}\left(\frac{\vec{x}\cdot\vec{p}}{r} + \vec{p}\cdot\frac{\vec{x}}{r}\right)$$

führt tatsächlich auf **(**)**:

wirkt auf alles auf seiner Rechten

$$\hat{p}_r = \frac{\hbar}{2i}\left(\frac{\vec{x}}{r}\cdot\vec{\nabla} + \vec{\nabla}\cdot\frac{\vec{x}}{r}\right)$$

$$= \frac{\hbar}{2i}\left(\frac{\vec{x}}{r}\cdot\vec{\nabla} + \left(\vec{\nabla}\cdot\frac{\vec{x}}{r}\right) + \frac{\vec{x}}{r}\cdot\vec{\nabla}\right)$$

$$= \frac{\hbar}{2i}\left(2\frac{\vec{x}}{r}\cdot\vec{\nabla} + \left(\vec{\nabla}\cdot\frac{\vec{x}}{r}\right)\right)$$

$$\vec{x}\cdot\vec{\nabla} = (r\hat{e}_r)\cdot\left(\hat{e}_r\frac{\partial}{\partial r} + \dots\right) = r\frac{\partial}{\partial r}$$

$$\vec{\nabla}\cdot\frac{\vec{x}}{r} = \sum_{k=1}^{3}\frac{\partial}{\partial x_k}\left(\frac{x_k}{r}\right) = \sum_{k=1}^{3}\frac{\partial x_k}{\partial x_k}\frac{1}{r} - \frac{1}{r^2}\sum_k x_k\frac{\partial r}{\partial x_k}$$

$$= \frac{3}{r} - \frac{1}{r^2}\sum_k x_k\frac{\partial r}{\partial x_k}$$

$$\frac{\partial r}{\partial x_k} = \frac{\partial}{\partial x_k}\left(\sum_\ell x_\ell^2\right)^{1/2} = \cancel{\frac{1}{2}}(r^2)^{-1/2}\sum_\ell \cancel{2}\, x_\ell\underbrace{\frac{\partial x_\ell}{\partial x_k}}_{\delta_{\ell k}} = \frac{x_k}{r}$$

$$\Rightarrow \hat{p}_r = \frac{\hbar}{i}\frac{1}{r}r\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\hbar}{2i}\left(\frac{3}{r} - \cancel{\frac{1}{r^2}}\frac{1}{r}\underbrace{\sum_k \cancel{x_k^2}}\right)$$

$$= \frac{\hbar}{i}\left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r}\right) \quad \blacksquare$$

Man rechnet außerdem nach:

$$[\hat{p}_r, \hat{r}] = \frac{\hbar}{i} \quad , \quad \hat{r}: \text{ Multiplikations op.;}$$

Multiplikation mit $r = \sqrt{\vec{x}^2}$

$$[p_r, r] = \frac{\hbar}{i}\left\{\left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r}\right) r - r\left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r}\right)\right\}$$

$$= \frac{\hbar}{i}\left\{1 + \cancel{r\frac{\partial}{\partial r}} + \cancel{r\frac{1}{r}} - \cancel{r\frac{\partial}{\partial r}} - \cancel{r\frac{1}{r}}\right\} = \frac{\hbar}{i} \quad ▯$$

Zurück zur Schrödinger-Gleichung:

$$\left\{\frac{1}{2m} p_r^2 + \frac{\vec{l}^2 \hbar^2}{2mr^2} + V(r)\right\} \psi(\vec{x}) = E \psi(\vec{x})$$

$$|E, l, m\rangle = |\alpha, l, m\rangle \doteq \psi_{\alpha l m}(\vec{x})$$

$$\vec{l}^2 |E, l, m\rangle = l(l+1) |E, l, m\rangle$$

$$\rightarrow \quad \psi_{\alpha l m}(\vec{x}) \propto Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

Ansatz für stationäre Lösungen: Separation in Radial- und Winkelanteil:

$$\psi_{\alpha l m}(\vec{x}) = R_\alpha(r)\, Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{\hbar^2\vec{l}^{\,2}}{2mr^2}+V(r)\right\}R_\alpha(r)\,Y_{lm}(\theta,\varphi)$$

$$= E\,R_\alpha(r)\,Y_{lm}(\theta,\varphi)$$

Mit $\vec{l}^{\,2}\,Y_{lm} = l(l+1)\,Y_{lm}$ und Division durch Y_{lm} folgt:

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}+V(r)\right\}R_\alpha(r) = E\,R_\alpha(r)$$

$$\Longleftrightarrow \quad \left\{\frac{p_r^2}{2m}+\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}+V(r)\right\}R_\alpha(r) = E\,R_\alpha(r)$$

Formal analog zur 1-dim. Schrödinger-Gl. mit

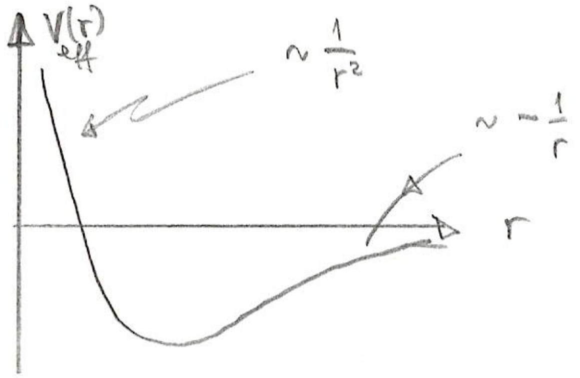
effektivem Potenzial:

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

wahres Potenzial, repulsiv oder attraktiv

Zentrifugalpotenzial, immer repulsiv

Falls $\lim_{r\to 0} r^2 V(r) = 0$ dominiert bei kurzen Abständen immer das Zentrifugalpotenzial



Kann radiale Schrödinger-Gl. weiter vereinfachen:

$$u(r) := r\, R_\alpha(r) \quad \Rightarrow \quad R_\alpha(r) = \frac{1}{r}\, u(r)$$

$$R_\alpha'(r) = -\frac{1}{r^2}\, u(r) + \frac{1}{r}\, u'(r)$$

$$R_\alpha'' = 2\frac{1}{r^3} u - \frac{1}{r^2} u' - \frac{1}{r^2} u' + \frac{1}{r} u'' = \frac{2}{r^3} u - \frac{2}{r^2} u' + \frac{u''}{r}$$

$$R_\alpha'' + \frac{2}{r} R_\alpha' = \frac{u''}{r} \cancel{- \frac{2}{r^2} u'} \cancel{+ \frac{2}{r^3} u} \cancel{- \frac{2}{r^3} u} \cancel{+ \frac{2}{r^2} u'}$$

$$\curvearrowright \quad \left.-\frac{\hbar^2}{2m} u'' + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} u + V(r)\, u = E u \right\} \quad (*)$$

(Durch Substitution fallen erste Ableitungen heraus).

<u>Randbedingungen an $u(r)$:</u>

(1) Für Bindungszustände muss $\psi_{\alpha l m}(\vec{x})$ quadratintegrabel sein:

$$\int d^3x\, |\psi_{\alpha l m}(\vec{x})|^2 = \underbrace{\int d\Omega\, |Y_{lm}(\theta,\varphi)|^2}_{\text{normiert}} \int_0^\infty dr\, |u(r)|^2 < \infty$$

kein r^2

Damit das 2. Integral endlich ist, darf $u(r)$ für $r \to \infty$ nicht zu stark wachsen:

$$\lim_{r\to\infty} |u(r)|^2\, r = 0$$, d.h. $|u(r)|$ fällt rascher als $1/\sqrt{r}$ ab

(2) $V(r)$ soll keinen singulären Anteil besitzen, d.h.

$V(r) \sim \delta(\vec{x})$ ist nicht zugelassen

Das bedeutet dass

$\boxed{u(r) = r\, R_\alpha(r)}$

$u(0) = 0$

Denn: falls $u(0) \neq 0 \Rightarrow R_\alpha(r) \sim \frac{1}{r}$

und $\Delta \psi_{\alpha l m}(\vec{x}) = \Delta R_\alpha(r)\, Y_{lm}(\theta, \varphi)$

$\sim \Delta\left(\frac{1}{r}\right) = -4\pi\, \delta(\vec{x})$ (E-Dynamik-Vorl.)

D.h. falls $u(0) \neq 0$ wird durch $\Delta\psi$ ein singulärer Anteil in der Schrödinger-Gl. erzeugt.

Betrachte nun das Verhalten der Lösungen bei kleinem r für den Fall dass

$$\lim_{r \to 0} r^2 V(r) = 0$$

d.h. Zentrifugalpotenzial dominiert bei kleinem r.

Für r nahe bei 0: $\quad u'' - \frac{l(l+1)}{r^2} u \approx 0$

Ansatz: $\quad u(r) = r^\alpha$

$$\Rightarrow \quad \alpha(\alpha-1)\, r^{\alpha-2} - \frac{l(l+1)}{r^2} r^\alpha = 0$$

$$\Rightarrow \quad \alpha^2 - \alpha - l(l+1) = 0$$

Lösungen: $\alpha = l+1$, $\alpha = -l$

$\alpha = -l$: $r^{-l} \longrightarrow \infty$ für $r \to 0$

d.h. Randbedingung $u(0) = 0$ nicht erfüllt.

$u(r) \sim r^{l+1}$ ist die reguläre Lösung