

§3 Quantisierung des starren Körpers

Nocheinmal starrer Rotator

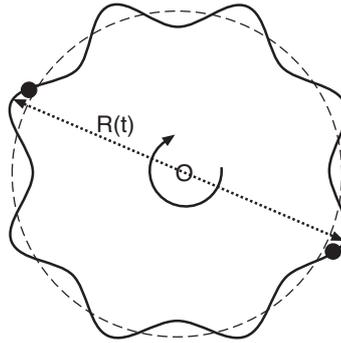
Ein starrer Körper oder ein starres zweiatomiges Molekül ist eine Idealisierung. Sind die Kräfte stark, die das Molekül zusammenhalten, oder was für eine Beschreibung mit der SCHRÖDINGERGleichung eine bessere Annahme ist, in einem tiefen Potential verankert, dann bleiben die Änderungen durch Rotationen klein. Bei einem zweiatomigen Molekül sei eine Wellenfunktion von geringer räumlicher Ausdehnung in einem Potential V_{R_0} bei R_0 eingesperret. Schreibt man den LAPLACEoperator auf Kugelkoordinaten um und "separiert" $\Psi(r, \theta, \varphi) = \Phi(r) \tilde{\Psi}(\theta, \varphi)$ dann gilt für die nur vom Radius R abhängige Differentialgleichung

$$\tilde{\Psi}(\theta, \varphi) \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} R + V_{R_0} - E_0 \right] \Phi(r) = \Phi(r) \left[-\frac{1}{2\mu} \frac{\vec{L}^2}{R^2} + \Delta E_l \right] \tilde{\Psi}(\theta, \varphi) \quad (\S 1.6')$$

wobei die Energie E_0 der Eigenwert für $l = 0$ ist und ΔE_l der Zuwachs für $l > 0$. In dem Bereich um R_0 , in dem die Wellenfunktion $\Phi \neq 0$ ist, erreicht man mit der Wahl

$$\Delta E_l = \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{l(l+1)}{R_0^2}, \quad (\S 1.7)$$

daß die rechte Seite der Gleichung klein bleibt oder idealisiert Null ist, wenn die Wellenfunktion $\Phi(r)$ schrumpft, so daß sie zu $\delta(r - R_0)$ wird. Diese Argumentation ist aber nicht vernünftig.



Ein "schwingender" Rotator mit veränderlichem Abstand der beiden Atome $R(t)$

Es ist physikalischer als Ausgangspunkte wie in der Skizze einen schwingungsfähiges Molekül zu nehmen. Da die Schwingungen sehr viel schneller sind als die Rotationen entkoppeln Schwingungen und Rotationen nach dem adiabatischen Prinzip. Man kann wie bei der BORN-OPPENHEIMER Näherung argumentieren. Hier ist der Mittelwert der Distanz der beiden Atome der in die *langsame* Rotatorgleichung

$$\frac{1}{2\mu} \frac{\vec{L}^2}{R_0^2} = \Delta E_l \tilde{\Psi}(\theta, \varphi) \quad \text{mit} \quad \left\langle \frac{1}{R^2} \right\rangle = \frac{1}{R_0^2} \quad (1)$$

eingeht oder präziser der Mittelwert von $1/R^2$. Dies hat zur Konsequenz, daß dieser Mittelwert mit Wellenfunktionen eines anharmonischen Oszillators berechnet, seinen Wert ändern wird. Mit höheren Schwingungsanregungen wird R_0 zunehmen, wie aus dem Potentialverlauf vom MORSEtyp

$$V_{Morse} = E_e \left(1 - e^{-a(R-R_e)} \right)^2$$

auch leicht nachrechenbar ist. Die Parameter E_e gibt die *Tiefe* des Potentials $V(\infty) - V(R_e)$ beim Gleichgewichtszustand R_e ohne Schwingungen und Rotationen und a die *Steilheit* des Potentials.

Starrer Körper & Kreisel

In der *klassischen Mechanik* ist die Analyse Kreiselpbewegung am einfachsten, ausgehend von der LAGRANGEfunktion

$$T_{rot} = \frac{1}{2} \sum_k \sum_l \Omega_k \Theta_{kl} \Omega_l \quad \text{mit} \quad \Theta_{kl} = \sum_i m_i \{ \vec{r}^{(i)2} \delta_{kl} - r_k^{(i)} r_l^{(i)} \}. \quad (2)$$

Sie ist nur die kinetische Energie, die Kräfte, die die als *starr* angenommene Struktur zusammenhalten, treten nicht in auf. Sie sind in der *Zwangsbedingung* versteckt, daß sich die Geometrie bei der Rotation nicht ändert. Zu den Trägheitsmomente Θ tragen alle Atome i mit ihren Massen m_i bei. Die Abstände $r^{(i)}$ sind vom Schwerpunkt des Moleküls aus zu zählen. Der Drehimpuls \vec{L} ist formell als

$$L_k = \frac{\partial T_{rot}}{\partial \Omega_k} = \sum_l \Theta_{kl} \Omega_l \quad (3)$$

definiert. Dies entspricht der Definition $\vec{L} = \sum_i m_i [\vec{r}^{(i)} \times \vec{v}^{(i)}]$ mit $\vec{v}^{(i)} = [\vec{\Omega} \times \vec{r}^{(i)}]$ und damit der Definition der Trägheitsmomente Θ_{kl} in Gl.(2). Solange es keine *Kräfte* oder deren Drehmomente gibt, die von außen auf den Kreisel wirken, ist das Drehimpuls \vec{L} des Kreisels eine *erhaltene* Größe, also zeitunabhängig. Die Rotationsachse, gegeben durch $\vec{\Omega}$, hängt jedoch von der Zeit ab. Eliminiert man $\vec{\Omega}$ mit Hilfe von (3), dann ist die Rotationsenergie (1) gleich

$$T_{rot} = \frac{1}{2} \sum_k \sum_l L_k \Theta_{kl}^{-1} L_l \quad (2')$$

Zweckmäßigerweise wählt man das Koordinatensystem so, daß die nichtdiagonalen Komponenten des Tensors Θ_{lk} verschwinden. Allerdings braucht man dann zwei Koordinaten Systeme. Eines mit dem als starr idealisierter Molekülgerüst verbundenes (ξ, η, ζ) , dessen Achsen die Hauptträgheitsrichtungen sind, und ein zweites raumfestes System (x, y, z) . Die Rotationsenergie (2') vereinfacht sich zu

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} \left[\frac{L_\xi^2}{\Theta_\xi} + \frac{L_\eta^2}{\Theta_\eta} + \frac{L_\zeta^2}{\Theta_\zeta} \right], \quad (4)$$

wobei Θ_ξ das Trägheitsmoment längs der ξ -Achse ist und L_ξ die Projektion des Drehmoments auf diese Achse und entsprechend für $\Theta_\eta, \Theta_\zeta$ und L_η, L_ζ . Die Idee ist nun, diesen klassischen Energieausdruck für einen Kreisel als HAMILTONoperator \mathcal{H} zu nehmen. Das bedeutet zunächst nur, daß man statt der klassischen Drehimpulse \vec{L} quantenmechanische Drehimpulsoperatoren mit ihren bekannten Kommutationsregeln einsetzt, so daß sich für den Kugel-Kreisel, bei dem alle Trägheitsmomente gleich sind, und für den symmetrischen Kreisel mit $\Theta_\xi = \Theta_\eta \neq \Theta_\zeta$ die Eigenwerte der Energie sofort notieren lassen

$$\mathcal{E}_{l,k} = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\theta_\xi} + \frac{\hbar^2 k^2}{2\theta_\zeta} \left(1 - \frac{\theta_\zeta}{\theta_\xi} \right). \quad (5)$$

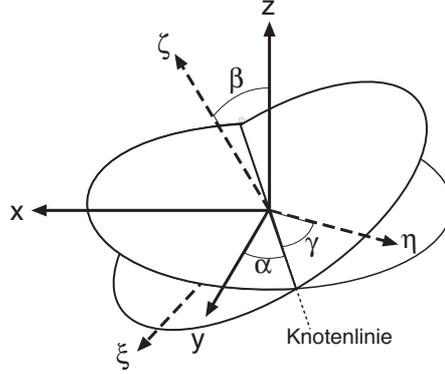
Dabei benutzt man nur, daß die Operatoren \vec{L}^2 und L_z die Eigenwerte $l(l+1)$ und $-l \leq k \leq l$ mit ganzzahligen l und k haben. Zwar stimmt dieses *geratenen* Resultat, aber die zugehörigen Wellenfunktion und die *Entartung* der Eigenfunktionen sind so nicht zu bekommen. Außerdem bezieht sich der Ausdruck (4) auf ein rotierendes Koordinatensystem und es nicht geklärt, wie die Quantenmechanik in einem rotierenden Koordinatensystem funktioniert.

Starrer Körper & Eulerschen Winkel

Die kinetische Energie (2) läßt sich auch in *diagonaler* Form einfacher notieren

$$2T_{rot} = \Theta_{\xi} \omega_{\xi}^2 + \Theta_{\eta} \omega_{\eta}^2 + \Theta_{\zeta} \omega_{\zeta}^2 \quad (2')$$

und die Rotationsgeschwindigkeiten $(\omega_{\xi}, \omega_{\eta}, \omega_{\zeta})$ um die lokalen Achsen des Kreisels ξ, η, ζ durch die Änderung der EULERSchen Winkel in der folgender Weise ausdrücken. Zuerst dreht sich das



Die Winkel α, β, γ verbinden das festen System x, y, z mit dem beweglichen Kreiselsystem ξ, η, ζ .

Koordinatensystem um die z -Achse um den Winkel α , so daß die y -Achse zur künftigen *Knotenlinie* gelangt. Dann folgt eine Drehung um den Winkel β um die y -Achse und danach eine Drehung um γ um die gekippte ζ -Achse, so daß

$$\begin{aligned} \omega_{\xi} &= \dot{\beta} \sin \gamma - \dot{\alpha} \sin \beta \cos \gamma \\ \omega_{\eta} &= \dot{\beta} \cos \gamma + \dot{\alpha} \sin \beta \sin \gamma \\ \omega_{\zeta} &= \dot{\alpha} \cos \beta + \dot{\gamma} \end{aligned} \quad (6)$$

z.B. die letzte Gleichung für die Rotation ω_{ζ} einfach die Summe von $\dot{\gamma}$ und $\dot{\alpha}$ verkleinert um $\cos \beta$ wegen der *Neigung* der ζ -Achse gegenüber der z -Achse ist. Entsprechend kann man die beiden ersten Gleichung von (6) mit Hilfe der Zeichnung überprüfen.

Die zu den EULERSchen Winkeln gehörigen Drehimpulse $p_{\alpha} = \partial T / \partial \dot{\alpha}$ usw. sind mit (2)' und (6)

$$\begin{aligned} p_{\alpha} &= -\Theta_{\xi} \omega_{\xi} \sin \beta \cos \gamma + \Theta_{\eta} \omega_{\eta} \sin \beta \sin \gamma + \Theta_{\zeta} \omega_{\zeta} \cos \beta \\ p_{\beta} &= \Theta_{\xi} \omega_{\xi} \sin \gamma + \Theta_{\eta} \omega_{\eta} \cos \gamma \\ p_{\gamma} &= \Theta_{\zeta} \omega_{\zeta} . \end{aligned} \quad (7)$$

Stellt man die Gleichungen um, so erhält man für die Drehimpulse, die sich auf die Hauptachsen des starren Körpers beziehen,

$$L_{\xi} = \Theta_{\xi} \omega_{\xi} = \left[-\frac{\cos \gamma}{\sin \beta} p_{\alpha} + \sin \gamma p_{\beta} + \frac{\cos \gamma \cos \beta}{\sin \beta} p_{\gamma} \right] \quad (8a)$$

$$L_{\eta} = \Theta_{\eta} \omega_{\eta} = \left[\frac{\sin \gamma}{\sin \beta} p_{\alpha} + \cos \gamma p_{\beta} - \frac{\sin \gamma \cos \beta}{\sin \beta} p_{\gamma} \right] \quad (8b)$$

wobei die letzte Drehimpulskomponente $L_\zeta = \Theta_\zeta \omega_\zeta = p_\gamma$ schon in (7) notiert worden ist. Der Übergang zur Quantenmechanik geschieht nun mit der Ersetzung $p_\alpha = -i\hbar \partial/\partial\alpha$, $p_\beta = -i\hbar \partial/\partial\beta$ und $p_\gamma = -i\hbar \partial/\partial\gamma$ in den Gleichungen für L_ξ , L_η und L_ζ . Damit hätte man eine explizite Form für die Operatoren L_ξ , L_η und L_ζ , die man für den Hamiltonoperator (4) benötigte.

Die Frage ist nun, ob diese Operatoren auch wirklich Drehimpulsoperatoren sind. Mit der Ersetzungen $L_\zeta = p_\gamma = -i\hbar \partial/\partial\gamma$ und (8a) ist

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial\gamma} L_\xi &= L_\eta \quad \Rightarrow \quad [L_\zeta, L_\xi] = -i\hbar L_\eta \\ \frac{\partial}{\partial\gamma} L_\eta &= -L_\xi \quad \Rightarrow \quad [L_\eta, L_\zeta] = -i\hbar L_\xi \end{aligned}$$

bleibt noch zu zeigen, daß $[L_\xi, L_\eta] = -i\hbar L_\zeta$, was nur nach einer Zwischenrechnung zu sehen ist, die hier ausgelassen werden soll. Die gefundenen Vertauschungsrelationen entsprechen nur bis auf ein Vorzeichen den Kommutatoren der Drehimpule, denn eigentlich ist $[L_x, L_y] = +i\hbar L_z$. Dies ist vielleicht zu erwarten, denn im bewegten Bezugssystem ξ, η, ζ des Kreisel dreht sich das festen System x, y, z in umgekehrter Richtung.

Eine geändertes Vorzeichen für die Drehimpulscommutatoren hat keine Einfluß auf die Eigenwerte (5), denn mit $\vec{L} \rightarrow -\vec{L}$, was einer Umkehr der Zeitrichtung entspräche, ändern sich die Eigenwerte vom HAMILTONoperator (4) nicht.

Eigenfunktionen des quantenmechanischen Kreisels

Es bleibt die Frage nach den Eigenfunktionen und damit zusammenhängend nach dem Grad der Entartung der Eigenwerte zu beantworten. Im Prinzip müssen die Eigenfunktionen die Orientierung des *Dreibeins* ξ, η, ζ angeben, das mit dem Kreisel verbunden ist. Natürlich bekommt man nur die Wahrscheinlichkeiten für dessen Orientierung durch das Quadrat der Wellenfunktion, die von den drei EULERWinkeln α, β, γ abhängen wird. Genauer ist es $|\phi|^2$, da, wie die Eigenfunktionen der Drehimpulskomponente L_z , diese Funktionen $\phi(\alpha, \beta, \gamma)$ komplex sein werden.

Der Abbildung entsprechend ist formelmäßig die Drehung D vom *raumfesten* (x, y, z) -System zum *körperfesten* (ξ, η, ζ) -System durch

$$D(\alpha, \beta, \gamma) = e^{i\gamma L_z} e^{i\beta L_y} e^{i\alpha L_x} \quad (9)$$

gegeben. Diese Drehung überführt die Koordinaten eines Punktes vom einen System in das andere. Wie bereits erläutert, dreht sich die z -Achse um den Winkel α , dann wird die z -Achse durch eine Drehung der Achse durch die Knotenlinie, die mit der dort hinbewegten y -Achse übereinstimmt, um den Winkel β gekippt, zum Abschluß kommt noch eine Drehung um γ mit der z -Achse hinzu, die schon gleich der ζ -Achse ist.

Ein quantenmechanisches Problem wird daraus, indem Matrixelemente $\mathcal{D}^{(l)}$ des Drehimpuls mit Gesamtdrehimpuls l und magnetischer Quantenzahlen k und m gebildet werden

$$\mathcal{D}_{km}^{(l)}(\alpha, \beta, \gamma) = (l, k | D(\alpha, \beta, \gamma) | l, m) . \quad (10)$$

Dies sind die Eigenfunktionen des Kugelkreisel (alle Trägheitsmomente gleich) und des symmetrischen Kreisels ($\Theta_\xi = \Theta_\eta \neq \Theta_\zeta$), was im folgenden gezeigt werden soll.

Alle Drehimpulskomponenten L_ξ, L_η, L_ζ vertauschen mit \vec{L}^2 , so daß von vornherein feststeht, daß die Matrixelemente $\mathcal{D}_{km}^{(l)}$ der Gl.(10) nur zwischen Kugelfunktionen mit gleichen l aber verschiedenen k und m Werten existieren können. Es ist nützlich, ausgehend von (8) und $L_\eta = p_\gamma$ das Quadrat des Drehimpulses in Abhängigkeit von den EULERSchen Winkeln

$$L_\xi^2 + L_\eta^2 + L_\zeta^2 = \hbar^2 \left\{ -\frac{1}{\sin\beta} \frac{\partial}{\partial\beta} \sin\beta \frac{\partial}{\partial\beta} - \frac{1}{\sin^2\beta} \left(\frac{\partial^2}{\partial\alpha^2} + \frac{\partial^2}{\partial\gamma^2} \right) + \frac{2 \cos\beta}{\sin^2\beta} \frac{\partial^2}{\partial\alpha \partial\gamma} \right\} \quad (11)$$

zu notieren. Es ist nicht schwierig dies nachzuprüfen. Die Struktur dieser Formel erinnert an \vec{L}^2 in Kugelkoordinaten φ und θ , nämlich an die bekannte Formel

$$L_x^2 + L_y^2 + L_z^2 = \hbar^2 \left\{ -\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} - \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \right\}. \quad (12)$$

Sind die Ableitungen nach γ in (11) Null oder was dem entspricht, die Drehimpulskomponente L_ζ gleich Null, dann sollten die Eigenfunktionen des Kreisels den gewöhnlichen sphärisch harmonischen entsprechen

$$\mathcal{D}_{0m}^{(l)}(\alpha, \beta, \gamma) = (l, 0 | e^{i\beta L_y} e^{i\alpha L_z} | l, m) \propto Y_{lm}(\beta, \alpha), \quad (13)$$

also der Gl.(12) mit $\alpha = \varphi$ und $\beta = \theta$. Daß $-i \partial/\partial\alpha \mathcal{D}_{0m}^{(l)}(\alpha, \beta, \gamma) = m \mathcal{D}_{0m}^{(l)}(\alpha, \beta, \gamma)$ wie für eine Kugelfunktion $Y_{lm}(\beta, \alpha)$ ist, kann man sofort sehen.

Komplizierter ist der Nachweis, daß dies tatsächlich Kugelfunktionen mit Gesamtdrehimpuls $l(l+1)$ sind. Die Ableitung nach α ist

$$-i \partial/\partial\alpha \mathcal{D}_{0m}^{(l)}(\alpha, \beta, \gamma) = (l, 0 | e^{i\beta L_y} e^{i\alpha L_z} L_z | l, m) = -\sin\beta \cdot (l, 0 | L_x e^{i\beta L_y} e^{i\alpha L_z} | l, m)$$

wobei benutzt wurde, daß $e^{i\beta L_y} L_z e^{-i\beta L_y} = \cos\beta \cdot L_z - \sin\beta \cdot L_x$ gilt. Da aber das Matrixelement $(l, 0 | L_z e^{i\beta L_y} e^{i\alpha L_z} | l, m)$ Null ist, bleibt nur das Element mit L_x übrig. Die zweite Ableitung nach α ist analog

$$\begin{aligned} & \partial^2/\partial\alpha^2 \mathcal{D}_{0m}^{(l)}(\alpha, \beta, \gamma) \\ &= -\sin^2\beta \cdot (l, 0 | L_x^2 e^{i\beta L_y} e^{i\alpha L_z} | l, m) + \sin\beta \cos\beta \cdot (l, 0 | L_x L_z e^{i\beta L_y} e^{i\alpha L_z} | l, m) \\ &= -\sin^2\beta \cdot (l, 0 | L_x^2 e^{i\beta L_y} e^{i\alpha L_z} | l, m) - i \sin\beta \cos\beta \cdot (l, 0 | L_y e^{i\beta L_y} e^{i\alpha L_z} | l, m) \end{aligned}$$

Der zweiten Term in der zweiten Zeile läßt sich mit $[L_z, L_x] = i L_y$ vereinfachen. Der Vergleich mit den Ableitungen nach β , die in (11) vorkommen, führt auf ähnliche Matrixelemente

$$\begin{aligned} & (\partial^2/\partial\beta^2 + \text{ctg}\beta \partial/\partial\beta) \mathcal{D}_{0m}^{(l)}(\alpha, \beta, \gamma) \\ &= -(l, 0 | L_y^2 e^{i\beta L_y} e^{i\alpha L_z} | l, m) + i \text{ctg}\beta \cdot (l, 0 | L_y e^{i\beta L_y} e^{i\alpha L_z} | l, m), \end{aligned}$$

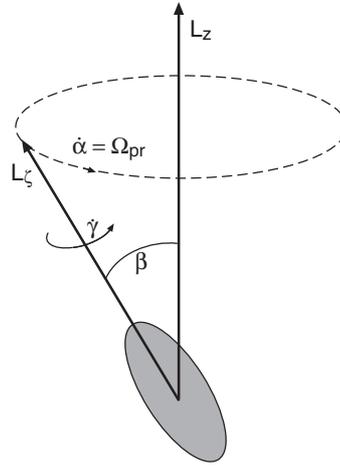
so daß schließlich die Summe, die \vec{L}^2 sein sollte, auch tatsächlich das gewünschte Ergebnis

$$\left\{ \partial^2/\partial\beta^2 + \text{ctg}\beta \partial/\partial\beta + (1/\sin^2\beta) \partial^2/\partial\alpha^2 \right\} \mathcal{D}_{0m}^{(l)}(\alpha, \beta, \gamma) = -(l, 0 | (L_x^2 + L_y^2) e^{i\beta L_y} e^{i\alpha L_z} | l, m)$$

reproduziert. Im Matrixelement auf der rechten Seite kann L_z^2 hinzugefügt werden, so daß dort wirklich \vec{L}^2 steht, denn $(l, 0 | L_z^2 e^{i\beta L_y} e^{i\alpha L_z} | l, m) = 0$ ist Null.

Interessanter als der Nachweis, daß $\mathcal{D}_{0m}^{(l)}(\alpha, \beta, \gamma)$ gewöhnliche Kugelfunktion mit Index lm sind, ist die physikalische Interpretation als die Wellenfunktionen eines starren Rotators. Er kann nämlich längs der ζ -Achse, die durch die Kerne des linearen Moleküls geht, nicht rotieren. Deshalb ist der Index k in der allgemeinen Definition (10) Null, was bedeutet, daß L_ζ Null ist. Der Rotator rotiert nur \perp zur ζ -Achse.

Im *raumfesten* Koordinatensystem ist jedoch der andere Index m durchaus von Null verschieden. L_z besitzt also einen festen Wert, was auch so sein muß, denn der Drehimpuls ist eine *erhaltene* Größe für einen Kreisel und ebenso für einen Rotator. Für einen symmetrischen Kreisel, zu dem man nach den vorherigen Überlegungen auch den Kugelkreisler und den Rotator zählen kann, gibt es also zum Gesamtdrehimpuls l zwei Größen, die seinen *Zustand* charakterisieren. Einmal ist die Projektion des Drehimpuls auf die Achse des Kreislers k und zum anderen die Projektion auf die z -Achse m , wie bei jedem Drehimpulsproblem. Die Entartung der Eigenwerte (5) des symmetrischen Kreislers $\mathcal{E}_{l,k}$ ist damit gleich den möglichen m -Werten $(2l + 1)$. Eigentlich ist die Entartung das doppelte davon, da nach (5) $\mathcal{E}_{l,k} = \mathcal{E}_{l,-k}$ ist. Für den Kugelkreisler ist die Entartung $(2l + 1)^2$, weil die k -Abhängigkeit der Eigenwerte wegfällt.



Bewegung eines symmetrischen Kreislers mit den beiden Quantisierungsrichtungen L_z und L_ζ

Mit der formelmäßigen Beschreibung der Transformation vom raumfesten zum körperfesten Koordinatensystem (9) gilt

$$\begin{aligned} \vec{L}^2 D(\alpha, \beta, \gamma) &= D(\alpha, \beta, \gamma) \vec{L}^2 \\ -i \partial/\partial\alpha D(\alpha, \beta, \gamma) &= D(\alpha, \beta, \gamma) L_z \\ -i \partial/\partial\gamma D(\alpha, \beta, \gamma) &= L_\zeta D(\alpha, \beta, \gamma) . \end{aligned} \quad (14)$$

Die Definition (10) der Wellenfunktionen $\mathcal{D}_{km}^{(l)}(\alpha, \beta, \gamma) = (l, k | D(\alpha, \beta, \gamma) | l, m)$ als Matrixelemente und alle Abhängigkeiten von k , m und l , die gerade beschrieben worden sind, folgen daraus.

Das noch übriggebliebene Problem ist die Berechnung der Funktionen $\mathcal{D}_{km}^{(l)}$. Es handelt sich mit (10) um die Darstellung endlicher Drehungen. Dieses Problem ist z.B. dargestellt: \rightarrow LANDAU & LIFSCHITZ, Quantenmechanik, Bd. III, §58 *Der Operator für endliche Drehungen* oder \rightarrow EDMONDS, Angular Momentum in Quantum Mechanics, Chapter 4, *The Representations of Finite Rotations*. Diesen beiden Büchern sind auch die meisten *Ideen* und *Formeln* dieses Kreisel-§ entnommen. In LANDAU & LIFSCHITZ finden sich auch Hinweise über die Behandlung des asymmetrischen Kreislers.