Theoret. chim. Acta (Berl.) 24, 201—206 (1972)

Die Bewegung eines Körpers in einem ringförmigen Potentialfeld*

HERMANN HARTMANN

Institut für Physikalische Chemie der Universität, 6000 Frankfurt (Main) 1, Robert-Mayer-Straße 11, Deutschland

Eingegangen am 31. August 1971

The Motion of a Body in a Ring-Shaped Potential

The quantum mechanical problem of a particle in the torus shaped potential $V \sim 2 \cdot \frac{r_0}{r} - \frac{1}{\sin^2\theta} \cdot \left(\frac{r_0}{r}\right)^2$ is solved.

Es wird das quantenmechanische Problem eines Teilchens in einem ringförmigen Potential der Art $V \sim 2 \cdot \frac{r_0}{r} - \frac{1}{\sin^2\theta} \cdot \left(\frac{r_0}{r}\right)^2$ gelöst.

Solution du problème quantique de la particule dans un potentiel toroïdal: $V \sim 2 \frac{r_0}{r} - \frac{1}{\sin^2\theta} \left(\frac{r_0}{r}\right)^2$.

Bei der Betrachtung ringförmiger Moleküle taucht die Frage auf, ob es einfache Eigenwertprobleme gibt, bei denen es um die Bewegung eines Körpers in einem ringförmigen Potentialfeld geht. Wir wollen zeigen, daß es ein solches Problem gibt und daß die Eigenwerte und Eigenfunktionen dieses Problems in geschlossener Form angegeben werden können.

Die potentielle Energie des Körpers sei in Kugelkoordinaten

$$V = \eta\sigma^2 \left(\frac{2a_0}{r} - \eta \frac{a_0^2}{r^2 \sin^2\vartheta}\right) \varepsilon_0 . \tag{1}$$

Dabei sollen a_0 den Wasserstoffradius und ε_0 die Energie des Wasserstoffgrundzustandes bedeuten:

$$a_0 = \frac{h^2}{4\pi^2 \mu e^2}, \quad \varepsilon_0 = -\frac{2\pi^2 \mu e^4}{h^2} . \tag{2}$$

η und σ sind positive reine Zahlen. Bei beliebigem und festem r hat V als Funktion von ϑ seinen Minimalwert bei $\vartheta = \pi/2$, also in der Äquatorialebene des Kugelkoordinatensystems. Dort hat es als Funktion von r seinen Minimalwert bei

$$r_0 = \eta a_0 \tag{3}$$

* Dem Andenken an meinen Freund Karl Heinz Hansen gewidmet.

und dieser Wert ist

$$V_0 = \sigma^2 \varepsilon_0 . \tag{4}$$

Mit diesen Beziehungen läßt sich der Ausdruck für V umformen zu

$$V = \left(\frac{2r_0}{r} - \frac{r_0^2}{r^2 \sin^2 \vartheta} \right) V_0 . \tag{5}$$

V ist die potentielle Energie des Körpers in einem ringförmigen Potentialfeld. Die Linie geringster potentieller Energie ist ein Kreis in der Äquatorialebene mit dem durch entsprechende Wahl von η einstellbaren Radius $r_0 = \eta a_0$. Die Tiefe des ringförmigen Potentialfeldes $V_{r\to\infty} - V_0 = -\sigma^2 \varepsilon_0$ kann durch entsprechende Wahl von σ^2 eingestellt werden. Nach Einführung der Koordinaten d und z durch

$$d = r \sin\vartheta , \qquad z = r \cos\vartheta \tag{6}$$

erscheint V in der Gestalt

$$V = \eta \sigma^2 \left(\frac{2a_0}{\sqrt{d^2 + z^2}} - \eta \frac{a_0^2}{d^2} \right) \varepsilon_0 . \tag{7}$$

Daraus folgt

$$\left(\frac{\partial^2 V}{\partial d^2} \right)_{\substack{d = r_0 \\ z = 0}} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right)_{\substack{d = r_0 \\ z = 0}} = - \frac{2\sigma^2}{\eta^2} \frac{\varepsilon_0}{a_0^2} = - \frac{2V_0}{r_0^2} . \tag{8}$$

Die Linien gleicher potentieller Energie in der d-z-Ebene sind also, insofern sie in geringer Entfernung von dem Punkt minimaler potentieller Energie ($d = r_0$, $z = 0$) verlaufen, praktisch Kreise. Die Linien gleicher potentieller Energie, die in größerer Entfernung von dem Punkt minimaler potentieller Energie verlaufen, greifen nach der Seite größerer d-Werte weiter aus als nach der Seite kleinerer d-Werte.

Die Schrödingergleichung des Problems lautet

$$\begin{aligned} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin\vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin\vartheta \frac{\partial \psi}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2\vartheta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} & \\ + \frac{8\pi^2 \mu}{h^2} \left[E - \left(\frac{2r_0}{r} - \frac{r_0^2}{r^2 \sin^2\vartheta} \right) V_0 \right] \psi = 0 . & \end{aligned} \tag{9}$$

In dem Produktansatz für die Lösungsfunktionen

$$\psi(r, \vartheta, \varphi) = R(r)\, \Theta(\vartheta)\, \Phi(\varphi) \tag{10}$$

kann, da die potentielle Energie von φ nicht abhängt, sofort

$$\Phi(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi} , \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots \tag{11}$$

gesetzt werden. Die Separation führt zu den Gleichungen

$$\frac{1}{\sin\vartheta}\,\frac{d}{d\vartheta}\left(\sin\vartheta\,\frac{d\Theta}{d\vartheta}\right)-\left(\frac{M^2}{\sin^2\vartheta}-L(L+1)\right)\Theta=0 \tag{12}$$

und
$$\frac{1}{r^2}\,\frac{d}{dr}\left(r^2\,\frac{dR}{dr}\right)-L(L+1)\,R+\frac{8\pi^2\mu}{h^2}\left(E+\eta\sigma^2\,\frac{e^2}{r}\right)R=0 \tag{13}$$

für die Funktionen Θ und R. Dabei ist M^2 erklärt durch

$$M^2=m^2+\sigma^2\eta^2\,. \tag{14}$$

$L(L+1)$ ist eine Separationskonstante.

Die Θ-Gleichung geht durch die Substitutionen

$$\cos\vartheta=z,\ \Theta(\vartheta)=\mathscr{P}(z)=(1-z^2)^{\frac{|M|}{2}}\,\mathscr{G}(z) \tag{15}$$

in die Gleichung

$$(1-z^2)\frac{d^2\mathscr{G}}{dz^2}-2(|M|+1)\,z\,\frac{d\mathscr{G}}{dz}+[L(L+1)-|M|(|M|+1)]\,\mathscr{G}=0 \tag{16}$$

über. Der Reihenansatz

$$\mathscr{G}=\sum_{\nu}a_\nu z^\nu \tag{17}$$

führt zu der Rekursionsformel

$$a_{\nu+2}=\frac{(\nu+|M|)\,(\nu+|M|+1)-L(L+1)}{(\nu+1)\,(\nu+2)}\,a_\nu\,. \tag{18}$$

Die Reihe $\mathscr{G}$ muß abbrechen, wenn $\mathscr{P}$ eine auch bei $z=\pm 1$ reguläre Funktion sein soll. Der Grad des dann vorliegenden Polynoms $\mathscr{G}$ sei ν'. Dann muß

$$(\nu'+|M|)\,(\nu'+|M|+1)=L(L+1) \tag{19}$$

oder
$$L=\nu'+|M|\,;\qquad \nu'=0,1,2,\ldots \tag{20}$$

sein.

Für die Funktionen

$$(1-z^2)^{\frac{|M|}{2}}\,\mathscr{G}_{\nu'}(z)=\mathscr{P}^{|M|}_{|M|+\nu'}(z)=\mathscr{P}^{|M|}_{L}(z) \tag{21}$$

existiert die erzeugende Funktion

$$\sum_{\nu'=0}^{\infty}\mathscr{P}^{|M|}_{|M|+\nu'}(z)\,t^{\nu'}=\frac{\Gamma(2|M|+1)}{2^{|M|}\,\Gamma(|M|+1)}\;\frac{(1-z^2)^{\frac{|M|}{2}}}{(1-2zt+t^2)^{|M|+\frac{1}{2}}}\,. \tag{22}$$

Speziell ist

$$
\begin{aligned}
\mathscr{P}_{|M|}^{|M|} &= \frac{\Gamma(2|M|+1)}{2^{|M|}\,\Gamma(|M|+1)}(1-z^2)^{\frac{|M|}{2}} \\
\mathscr{P}_{|M|+1}^{|M|} &= -\frac{\Gamma(2|M|+1)}{2^{|M|}\,\Gamma(|M|+1)}(2|M|+1)(1-z^2)^{\frac{|M|}{2}}z \\
\mathscr{P}_{|M|+2}^{|M|} &= \frac{\Gamma(2|M|+1)}{2^{|M|}\,\Gamma(|M|+1)}\,\frac{2|M|+1}{2}(1-z^2)^{\frac{|M|}{2}}\{1-(3+|M|)z^2\}\,.
\end{aligned}
\tag{23}
$$

Die Funktionen $\mathscr{P}_L^{|M|}$ sind mit den zugeordneten Legendreschen Polynomen $P_l^{|m|}$ verwandt. Sie gehen mit $\sigma\eta\to 0$ in diese über. (Dabei ist unter l die Zahl $v'+|m|$ zu verstehen.)

Die R-Gleichung (13) geht durch die Substitutionen

$$
\begin{aligned}
\alpha^2 &= -\frac{8\pi^2\mu}{h^2}E\,, \qquad & \lambda &= \frac{4\pi^2\mu e^2}{h^2\alpha}\eta\sigma^2 \\
2\alpha r &= \varrho\,, & R(r) &= e^{-\frac{\varrho}{2}}\varrho^L\,\mathscr{L}(\varrho)
\end{aligned}
\tag{24}
$$

in die Gleichung

$$
\varrho\frac{d^2\mathscr{L}}{d\varrho^2}+[2(L+1)-\varrho]\frac{d\mathscr{L}}{d\varrho}+(\lambda-L-1)\mathscr{L}=0 \tag{25}
$$

über. Der Reihenansatz

$$
\mathscr{L}=\sum_{v} b_v\varrho^v \tag{26}
$$

führt zu der Rekursionsformel

$$
b_{v+1}=\frac{L+1+v-\lambda}{2(v+1)(L+1)+v(v+1)}b_v\,. \tag{27}
$$

Reguläre Lösungen ergeben sich bei negativem E nur dann, wenn die Reihe $\mathscr{L}$ abbricht.

Wenn dann der Grad des Polynoms $\mathscr{L}n'$ sein soll, muß

$$
\lambda=L+1+n'\,;\quad n'=0,1,2,\ldots \tag{28}
$$

sein. Daraus folgt mit (24) die Beziehung für die Eigenwerte

$$
E=\frac{\eta^2\sigma^4}{N^2}\varepsilon_0 \quad\text{mit}\quad N=L+1+n'\,. \tag{29}
$$

Für die regulären Lösungsfunktionen $\mathscr{L}_{2L+1+n'}^{2L+1}=\mathscr{L}_{N+L}^{2L+1}$ der $\mathscr{L}$-Gleichung existiert die erzeugende Funktion

$$
\sum_{n'=0}^{\infty}\frac{\mathscr{L}_{2L+1+n'}^{2L+1}(\varrho)}{\Gamma(2L+2+n')}u^{n'}=(-1)^{2L+1}\frac{e^{-\frac{\varrho u}{1-u}}}{(1-u)^{2L+2}}\,. \tag{30}
$$

Speziell ist

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_{2L+1}^{2L+1} &= \Gamma(2L+2)(-1)^{2L+1} \\ \mathcal{L}_{2L+2}^{2L+1} &= \Gamma(2L+3)(-1)^{2L+1}(2+2L-\varrho)\,. \end{aligned} \tag{31}$$

Die Funktionen $\mathcal{L}_{2L+1+n'}^{2L+1} = \mathcal{L}_{N+L}^{2L+1}$ mit $N = L+1+n'$ sind mit den zugeordneten Laguerreschen Polynomen L_{n+l}^{2l+1} verwandt. Sie gehen mit $\sigma\eta \to 0$ in diese über. (Dabei ist unter n die Zahl $l+1+n'$ zu verstehen.)

Jede der von uns bestimmten regulären Lösungen der Schrödinger-Gleichung ist durch die drei Zahlen $|M|$, L, N charakterisiert. Wir führen nun durch

$$l = |m| + v'\,, \qquad n = l+1+n' \tag{32}$$

die Zahlen l und n ein. Zwischen l und dem Drehimpuls besteht bei dem hier behandelten Problem nicht der vom Keplerproblem her bekannte Zusammenhang. Wir können jetzt schreiben:

$$\begin{aligned} |M| &= \sqrt{m^2 + \sigma^2\eta^2} \\ L &= l + \sqrt{m^2+\sigma^2\eta^2} - |m| \\ N &= n + \sqrt{m^2+\sigma^2\eta^2} - |m|\,. \end{aligned} \tag{33}$$

Mit

$$\delta = \sqrt{m^2+\sigma^2\eta^2} - |m|$$

vereinfachen sich diese Beziehungen zu

$$\begin{aligned} |M| &= |m| + \delta \\ L &= l + \delta \\ N &= n + \delta\,. \end{aligned} \tag{35}$$

Wenn man für die vom Keplerproblem her bekannten Quantenzahlen n, l, m ihre dort vorkommenden Wertesysteme zuläßt, erhält man gerade alle gebundenen Zustände unseres Problems.

Wenn man sich speziell für den Grundzustand interessiert, hat man zu fragen, welches der kleinstmögliche Wert von N ist. Dieser wird erhalten für $n=1$ und $m=0$. Bei $n=1$ muß außerdem $l=0$ sein. Für diesen ($1s$-)Zustand ist nach (29) und (35)

$$E_{1s} = \frac{\eta^2\sigma^4}{(1+\eta\sigma)^2}\,\varepsilon_0\,. \tag{36}$$

Die zugehörige Eigenfunktion ist verschieden von der $1s$-Funktion des Keplerproblems. Sie lautet

$$\psi_{1s} = K(v \sin\vartheta\, e^{-v})^{\eta\sigma} \tag{37}$$

mit

$$v = \frac{\eta\sigma}{1+\eta\sigma}\,\frac{r}{r_0}\,.$$

Für den Normierungsfaktor K gilt

$$K = \left\{\frac{\Gamma(\frac{3}{2}+\eta\sigma)\,(\eta\sigma)^{\sigma+2\eta\sigma}\,2^{2+2\eta\varrho}}{2\pi\,\Gamma(1+\eta\sigma)\,\Gamma(\frac{1}{2})\,\Gamma(3+2\eta\sigma)\,(1+\eta\sigma)^3\,r_0^3}\right\}^{\frac{1}{2}}. \tag{39}$$

ψ_{1s} hat seinen Maximalwert in der Äquatorialebene ($\vartheta = \pi/2$). In dieser Ebene liegt das Maximum von ψ_{1s} bei

$$r_{\max} = \frac{1 + \eta\sigma}{\eta\sigma} r_0 . \tag{40}$$

Die Lösung des behandelten Problems eröffnet die Wege zur Untersuchung einer Reihe von interessanten Fragestellungen.

Der Vollständigkeit halber sei noch darauf hingewiesen, daß sich in dem Falle, daß man über die Lösungen der Hillschen Differentialgleichung verfügt, auch die Eigenwerte und Eigenfunktionen der Schrödingergleichung mit der potentiellen Energie

$$V = -\frac{A}{r} + \frac{B + C\cos\frac{k\varphi}{2\pi}}{r^2 \sin^2\vartheta} \tag{41}$$

angeben lassen.

Prof. Dr. H. Hartmann
Institut für Physikalische Chemie der Universität
D-6000 Frankfurt (Main) 1
Robert-Mayer-Straße 11
Deutschland