The Eigenmodes of a Sphere

- If you want to calculate the Eigenmodes of a Sphere you have to provide a few more details about your sphere and what's inside. However, the math for all the different kinds of situation you can imagine, while different in detail, is rather similar in general.
  - An interesting example for Eigenmodes found in a spherical symmetry is the hydrogen atom. Quite small, yes, but who cares. If you look what its one electron is doing, you run into one version of calculating Eigenmodes (and frequencies or energies).
- Below I run through the math. I do this in the true language but even if you don't understand that, you will get an idea of what is involved.
  And bear in mind: This is a rather *simple* problem! The text below is from the Introduction to Materials Science (for Undergraduates) Hyperscipts.

Advanced

Schrödingergleichung und Wasserstoffatom

- Im folgenden wird in *Kurzform* der Weg zur Lösung der Schrödingergleichung für das Wasserstoffatom skizziert. Dies ist, es sei nochmal darauf hingewiesen, ein *rein mathematisches* Problem.
  - Einige Vertrautheit mit partiellen Differentialgleichungen wird vorausgesetzt.

- Die Schrödingergleichung für das Wasserstoffatom lautet

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2\psi(x,y,z)}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi(x,y,z)}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\psi(x,y,z)}{\partial z^2}\right)+\left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}-E\right)\cdot\psi(x,y,z)=0$$

  - mit $r = (x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}$
- Da es sich um ein radialsymmetrisches Problem handelt, macht man (als Mathematiker) jetzt automatisch eine Transformation von *cartesischen* (***x,y,z***) Koordinaten zu *Kugelkoordinaten* (**r, δ, φ**). Dies ist recht aufwendig, aber altbekannt. Um Verwechslungen des Winkels δ mit dem hier benutzten Zeichen für die partielle Differentiation auszuschließen, benutzen wir jezt das **"d"** als Symbol auch für partielle Ableitungen. Wir erhalten:

$$\frac{d^2\psi}{dr^2}+\frac{2}{r}\cdot\frac{d\psi}{dr}+\frac{1}{r^2}\left(\frac{2}{\sin\delta}\cdot\frac{d}{d\delta}\left(\sin\delta\cdot\frac{d\psi}{d\delta}\right)+\frac{1}{\sin^2\delta}\cdot\frac{d^2\psi}{d\varphi^2}\right)+\frac{8m_e\pi^2}{h^2}\left(E+\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}\right)\psi=0$$

  - Sieht nicht gerade einfach aus. Aber nicht verzweifeln, der Mathematiker kennt so was und weiß, daß der nächste Schritt ein *Separationsansatz* ist: Wir probieren mal, ob eine Darstellung der gesuchten Lösung als *Produkt aus drei Einzelfunktionen*, die jede nur von *einer* der Variablen abhängt, weiterführt. Wir schreiben also versuchsweise

$$\psi(r,\delta,\varphi) = R(r)\cdot\Theta(\delta)\cdot\Phi(\varphi)$$

- Nach scharfem Nachdenken folgt ziemlich schnell als erstes Ergebnis

$$\Phi(\varphi) = \exp \pm (i \cdot m \cdot \varphi)$$

für jedes ganzzahlige **m**

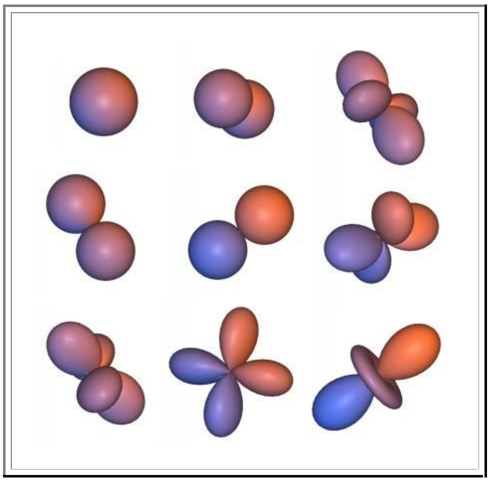
- Damit läßt sich die S.-Gleichung verkürzen auf die noch zu bestimmenden Funktionen **R(*r*) · Θ(δ)**, wir erhalten

$$\frac{r^2}{R}\left(\frac{d^2R}{dr^2} + \frac{2}{r}\cdot\frac{dR}{dr} + \frac{8m_e\pi^2}{h^2}\left(E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}\right)\right)\cdot R = -\frac{1}{\Theta}\cdot\left(\frac{1}{\sin\delta}\cdot\frac{d}{d\delta}\left(\sin\delta\,\frac{d\Theta}{d\delta}\right) - \frac{m^2\Theta}{\sin^2\delta}\right)$$

- Die Gleichheit zweier beliebiger Funktionen die von verschiedenen Variablen abhängen, wie sie die obige Gleichung verlangt, kann *nur* gegeben sein, wenn der linke und der rechte Term für beliebige Werte von ***r*** oder δ immer eine Konstante, wir nennen sie mal α , ergibt.
  - Damit haben wir jetzt *zwei* Differentialgleichungen, eine für **R** und eine für Θ. Schauen wir zunächst die für Θ näher an. Wir haben (gleich etwas umgeschrieben)

$$\frac{1}{\sin\delta}\cdot\frac{d}{d\delta}\left(\sin\delta\,\frac{d\Theta}{d\delta}\right) + \left(\alpha - \frac{m^2}{\sin^2\delta}\right)\Theta = 0$$

  - Der Mathematiker freut sich, denn diese Geichung kennt er: Es ist die Definitionsgleichung für die **Kugelflächenfunktionen**, altbekannt (wenn auch nicht leicht zu lösen) von vielen klassischen Problemen.
- Zunächst zeigt sich, daß diese Gleichung *nur* Lösungen hat falls
  α = **(k + m) · (k + m + l)**
  gilt, wobei **k** und **m** eine positive ganze Zahl sein muß. Wir benutzen hier gleich das Symbol "**m**", weil es sich herausstellen *wird*, daß es identisch sein muß zu dem bereits eingeführten **m**.
  - Für **k + m** benutzen wir ein neues Symbol, nämlich **l**, und nennen die zu α **= l · (l + 1)** gehörende Lösung "*Kugelwellenfunktion **l-ter** Ordnung*".
  - Davon gibt es **l + 1** verschiedene, da **m** den Wertebereich von **0** bis **l** durchlaufen kann (genau hinschauen).
- Man kann jetzt die Mannigfaltigkeit der Lösungen durchgehen. Sie sind alle bekannt und jeder hat sie schon gesehen:



  - Dabei ist der Wert für **l** entscheidend für die Komplexität: Für **l = 1** gibt es eine Kugel; für **l = 2** die Kugeldoppelkeule, etc. Der Wert für **m** gibt die verschiedenen Orientierungen im Raum oder sonstige Varianten wieder.
- Wenden wir uns der Differentialgleichung für **R** zu. Statt mit α können wir die Gleichung jetzt mit **l · (l + 1)** formulieren und erhalten

$$\frac{d^2R}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{dR}{dr} + \left(\frac{8m_e\,\pi^2\cdot E}{h^2} + \frac{8m_e\pi^2 e^2}{4h^2\pi\epsilon_0 r} - \frac{l\cdot(l+1)}{r^2}\right)\cdot R = 0$$

- Jetzt wird es trickreich. Auch der Mathematiker braucht uns wieder: Von allem *möglichen* Lösungen, die diese Differentialgleichung noch zuläßt, müssen einige auf Grund physikalischer Kriterien ausgeschieden werden, d. h wir müssen *Randbedingungen* definieren, z.B. daß $\psi(r \to \infty) = 0$ sein muß - sehr weit weg vom Atomkern wollen wir keine Elektronen mehr finden!

- Nach längerer Rechnung findet man zwei wichtige allgemeine Aussagen
- **1.** Alle Lösungen kann man wie folgt darstellen:

$$R = v(r)\cdot\exp - \left(r\cdot\left(\frac{-\,8m_e\pi^2\cdot E}{h^2}\right)^{1/2}\right)$$

- with **v(*r*)** being some function that must now be determined from a somewhat simpler differential equation resulting after plucking this formula into the differential equation for **R(*r*)**.
- Note that the argument of the exponential in the equation for **R** contains the root of something negative : $(-8m_e\pi^2\cdot E/h^2)^{1/2}$ - this is the point where the solutions of the S.- equations become *complex* !

(Entschuldigung; ist so reingerutscht - aber Englisch muß für einen Materialwissenschaftler selbstverständlich sein).

- **2.** Lösungen existieren *nur* falls immer gilt

$$\left(\frac{8m_e\,\pi^2\cdot e^2}{4\pi\epsilon_0\,h^2}\right)^2 = n^2\cdot\frac{8m_e\pi^2\cdot E}{h^2}$$

- wobei **n = 1,2,3,4**... sein muß.
- Damit haben wir eine Formel für die *Energie* gefunden: .

$$E_n = -\frac{1}{n^2}\,\frac{m_e{}^4}{8\epsilon_0{}^2\,h^2}$$

- Wenn man die Lösungen jetzt schließlich ausrechnet (mit erheblicher Mühe), findet man, daß der Radialteil der Wellenfunktion, also **R(*r*)**, von ***r* = 0** ausgehend immer schnell auf **0** abklingt, wobei er je nach **n**, noch ein paar Male (**n - 1** mal, um genau zu sein) zwischen positiven und negativen Werten hin und her oszilliert.
- Nun setzen wir alles zusammen, bilden also das Produkt

$$\psi(r,\delta,\varphi) = R(r)\cdot\Theta(\delta)\cdot\Phi(\varphi)$$

- Damit bekommen wir:

- **1.** genau die *Orbitale*, die wir als Lösungen einfach postuliert haben,
2. Die diversen Beziehungen zwischen den drei *Quantenzahlen* **n, l, m**, die aus der Lösung "herausgefallen" sind,
3. Eine simple Gleichung für die Gesamtenergie **E**, die beim Wasserstoffatom nur von der *Hauptquantezahl **n*** abhängt, und
4. ein Gefühl dafür, was auf uns zukäme, wenn wir jetzt zum **He** Atom schreiten würden, oder noch ein Magnetfeld einschalten, oder sonst noch ein bißchen zusätzliche Komplexität einführen.

Wow!!! Es könnte jetzt der Eindruck entstanden sein , das sei *schwierig*.

- Ist es aber nicht - es ist nur *kompliziert* . Wir haben halt keine einfache Methode, relativ einfache dreidimensionale Körper durch mathematische Gleichungen darzustellen.
- Sind die oben gezeigten Kugelwellenfunktionen schwer *vorstellbar*?

Eben! Nur die Formeln drumrum sind länglich. Da wir weder Mathematiker noch Physiker sind, lassen wir uns von dem mathematischen Gerüst nicht schrecken - meistens reicht das Vorstellungsvermögen für das was die Gleichungen beschreiben für unsere Zwecke völlig aus.