

Atom-/Quantenmechanik Fragenkatalog

Prof. Dr. ANDREAS GÖRLING

Institut für Physikalische und Theoretische Chemie
Friedrich–Alexander–Universität Erlangen–Nürnberg
Egerlandstraße 3, 91058 Erlangen

Prof. Dr. DIRK ZAHN

Computer–Chemie–Centrum (CCC)
Friedrich–Alexander–Universität Erlangen–Nürnberg
Nägelsbachstraße 25, 91052 Erlangen

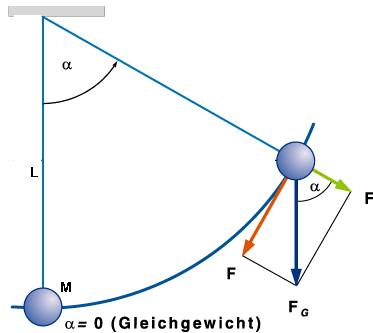
Wintersemester 2016/17

1 Begriffliche und historische Einführung

1.1 Klassische Mechanik

Aufgabe 1.1.1: Klassische Mechanik des Pendels

Ein mathematisches Pendel wird durch einen Massepunkt der Masse M definiert, der an einem masselosen Faden der Länge L aufgehängt ist. Die auf den Massepunkt wirkende Schwerkraft $F_G = g \cdot M$ ($g = 9,81 \text{ ms}^{-2}$ sei die Erdbeschleunigung) sei konstant, d. h. unabhängig davon, ob das Pendel ausgelenkt ist oder sich in der Ruhelage befindet. Die Auslenkung des Pendels aus der Ruhelage lässt sich durch den Winkel α , für den die Einheit Bogenmaß verwendet werden soll, beschreiben.



- Die Gewichtskraft F_G lässt sich in eine Kraftkomponente, die den Faden spannt und eine weitere Komponente, die den Massepunkt in die Ruhelage zurückzieht, zerlegen. Geben Sie diese rücktreibende Kraft in Abhängigkeit des Auslenkungswinkels α an!
- Stellen Sie damit die Newtonsche Bewegungsgleichung für dieses Pendel auf!
- Für kleine Auslenkungen α kann man die Funktion $\sin(\alpha)$ in eine Taylorreihe entwickeln. In linearer Näherung ist dann $\sin(\alpha) \approx \alpha$. Geben Sie die zeitliche Bewegung des Pendels als Funktion $\alpha(t)$ an, indem Sie die so vereinfachte Differentialgleichung lösen!
- Geben Sie die Schwingungsfrequenz des Pendels in Abhängigkeit der Fadenlänge L und der Erdbeschleunigung g an!

1.2 Das Bohrsche Atom-Modell etc.

Aufgabe 1.2.1: Planck'sche Strahlungsformel

In der Vorlesung wurde die Planck'sche Strahlungsformel für die Energiedichte $\varrho(\nu) = \frac{dU}{d\nu}$ der Hohlraumstrahlung behandelt:

$$\varrho(\nu) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{e^{-\frac{h\nu}{kT}}}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

Die Funktion $\varrho(\nu)$ gibt die Strahlungsenergie U pro Frequenz ν an.

- (a) Zeigen Sie mit Hilfe der Planck'schen Strahlungsformel, dass die Gesamtenergie in einem Hohlraum proportional zu T^4 ist (Stefan-Boltzmann-Gesetz)!

Hinweis: Machen Sie die Substitution $q = \frac{h\nu}{kT}$ und benutzen Sie folgendes Integral:

$$\int_0^\infty \frac{q^3}{e^q - 1} dq = \frac{\pi^4}{15}$$

- (b) Berechnen Sie die Energiedichte $\tilde{q}(\lambda) = \frac{dU}{d\lambda}$, wobei λ die Wellenlänge sei! Die Funktion $\tilde{q}(\lambda)$ gibt also Strahlungsenergie U pro Wellenlänge λ an.

Hinweis: Verwenden Sie die Beziehung $\lambda \cdot \nu = c$ zwischen Wellenlänge λ und Frequenz ν elektromagnetischer Strahlung, wobei c die Lichtgeschwindigkeit sei. Beachten Sie, dass Sie das Verhältnis zwischen $d\nu$ und $d\lambda$, das heißt die Ableitung $\frac{d\nu}{d\lambda}$, berücksichtigen müssen.

Aufgabe 1.2.2: Photonen

Ein Nd:YAG-Laser emittiert Lichtpulse bei der Wellenlänge 1064 nm mit einer Pulsdauer von $2 \cdot 10^{-8}$ s und einer Leistung von 5 MW. Wieviele Photonen werden während eines Pulses emittiert?

$$h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}, c = 2.998 \cdot 10^8 \text{ m/s}, 1 \text{ W} := 1 \text{ J/s}$$

Aufgabe 1.2.3: Photoelektrischer Effekt

Aus einem Metall werden bei der Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 195 nm Elektronen mit einer Geschwindigkeit von $1,23 \cdot 10^6$ m/s herausgelöst. Berechnen Sie die Austrittsarbeit! Welche Geschwindigkeit besitzen die Elektronen, wenn man mit Licht der Wellenlänge 255 nm eintrahlt?

$$c = 2.998 \cdot 10^8 \text{ m/s}, m_e = 9.109 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$$

Aufgabe 1.2.4: Bohrsches Atommodell, Wasserstoffspektrum

Nach dem Bohrschen Atommodell können die Energieniveaus des Wasserstoffatoms mit folgender Beziehung berechnet werden (siehe Vorlesung):

$$E = -\frac{Z^2 e^4 m}{8 \epsilon_0^2 h^2} \frac{1}{n^2}$$

- (a) Skizzieren Sie qualitativ die Lage der sich hieraus ergebenden Energieniveaus!
- (b) Berechnen Sie die Energien und Frequenzen der Photonen, die ausgehend von einem Quantenzustand $n = 3$ emittiert werden können!

Aufgabe 1.2.5: Bohrsches Atommodell, Ionisationspotential

Berechnen Sie mit Hilfe des Bohr'schen Atommodells das zweite Ionisationspotential von He, d.h. die für den Prozess



benötigte Energie.

1.3 Materie-Wellen

Aufgabe 1.3.1: Materiewellen, de-Broglie-Wellenlänge

Berechnen Sie die de-Broglie-Wellenlänge der folgenden Objekte:

- (a) Proton ($m = 1.672 \cdot 10^{-27}$ kg, Beschleunigungsspannung $U = 1$ MV)
- (b) Fulleren-Molekül (C_{60}) ($m = 720$ u, $v = 3 \cdot 10^6$ ms $^{-1}$)
- (c) Handball ($m = 500$ g, $v = 20$ ms $^{-1}$)
- (d) Mensch ($m = 75$ kg, $v = 10$ km/h)

Mit Hilfe der Formel $\frac{1}{2}mv^2 = eU$ können Sie in (a) die Geschwindigkeit des Protons bestimmen.

$$h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}, e = 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ C}, u = 1.661 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

2 Grundprinzipien der Quantenmechanik

2.1 Die Postulate der Quantenmechanik

2.2 Formalismus der Quantenmechanik

Aufgabe 2.2.1: Komplexe Zahlen

Gegeben seien die komplexen Zahlen $z_1 = i$ und $z_2 = e^{-i\frac{\pi}{3}}$.

- Stellen Sie z_1 in der Form $z_1 = re^{i\varphi}$, $r > 0$, sowie z_2 in der Form $z_2 = x + iy$ dar!
- Berechnen Sie folgenden Zahlen: $|z_1|$, $|z_2|$, z_1^* , $\operatorname{Re}(z_2)$, $z_1 z_2$, $\frac{z_1}{z_2}$, $|z_1 + z_2|$!
- Zeigen Sie, dass die Eulersche Formel

$$\exp[\pm iax] = \cos[ax] \pm i \sin[ax]$$

gilt, indem Sie die Potenzreihenentwicklungen der Exponentialfunktion und der Winkelfunktionen verwenden (Tip: Nachschlagen der Reihenentwicklungen in einem Taschenbuch der Mathematik)!

Aufgabe 2.2.2: Komplexe Zahlen

Gegeben seien die komplexen Zahlen $z_1 = -1 + i\sqrt{3}$ und $z_2 = e^{i\frac{\pi}{3}}$.

- Stellen Sie z_1 in der Form $z_1 = re^{i\varphi}$, $r > 0$, sowie z_2 in der Form $z_2 = x + iy$ dar!
- Berechnen Sie folgenden Zahlen: $|z_1|$, $|z_2|$, z_1^* , $\operatorname{Re}(z_2)$, $z_1 z_2$, $\frac{z_1}{z_2}$, $|z_1 + z_2|$!
- Zeigen Sie, dass die Eulersche Formel

$$\exp[\pm iax] = \cos[ax] \pm i \sin[ax]$$

gilt, indem Sie die Potenzreihenentwicklungen der Exponentialfunktion und der Winkelfunktionen verwenden (Tipp: Nachschlagen der Reihenentwicklungen in einem Taschenbuch der Mathematik)!

Aufgabe 2.2.3: Differentialgleichungen

- Lösen Sie die homogene Differentialgleichung erster Ordnung für die Funktion $c_A(t)$

$$\frac{dc_A}{dt} = -kc_A$$

durch Variablenseparation (chemische Reaktion erster Ordnung)!

- Lösen Sie die Differentialgleichung (eindimensionale Schrödingergleichung für ein freies Teilchen in atomaren Einheiten)

$$-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dx^2} \Psi(x) = E \Psi(x) !$$

Aufgabe 2.2.4: Kommutatorrelationen

Der Kommutator für zwei beliebige Operatoren \hat{A} und \hat{B} ist definiert als:

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$$

Bestimmen Sie die Kommutatoren zwischen folgenden Operatoren durch Hintereinanderanwenden auf eine Testfunktion $\Psi(x, y, z)$:

(a) $[\hat{x}, \hat{p}_x]$ (c) $[\hat{x}, \hat{p}_x^2]$

(b) $[\hat{y}, \hat{p}_x]$ (d) $[\hat{T}, \hat{p}_x]$

Hinweis: $\hat{x} = x$; $\hat{y} = y$; $\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}$; $\hat{T} = \frac{\hat{p}^2}{2m}$

(e) Wie sind die Ergebnisse zu interpretieren?

Aufgabe 2.2.5: Kommutatoren

Berechnen Sie die Kommutatoren

a) $[\hat{x}^n, \hat{p}_x]$

b) $[\hat{x}, [\hat{x}^n, \hat{p}_x]]$

mit $n \in \mathbb{N}$. Dabei stellt \hat{x} den Ortsoperator und \hat{p}_x den Impulsoperator bezüglich der x -Koordinate dar. (*Hinweis:* Verwenden Sie in Teilaufgabe b) das Ergebnis von a).)

Aufgabe 2.2.6: Lineare Operatoren, Distributivgesetz

Eine wichtige Eigenschaft linearer Operatoren ist die Gültigkeit des Distributivgesetzes. Zeigen Sie allgemein, dass gilt:

(a) $(\hat{A} + \hat{B})\hat{C} = \hat{A}\hat{C} + \hat{B}\hat{C}$

(b) $\hat{A}(\hat{B} + \hat{C}) = \hat{A}\hat{B} + \hat{A}\hat{C}$

Aufgabe 2.2.7: Eigenwerte hermitescher Operatoren

Zeigen Sie, daß ein hermitescher Operator \hat{A} nur reelle Eigenwerte a besitzt. Gehen Sie hierzu von der Eigenwertgleichung $\hat{A}\psi = a\psi$ aus und beachten Sie, daß $\langle f|g \rangle = \langle g|f \rangle^*$ gilt.

Aufgabe 2.2.8: Hamiltonoperator

Der Hamiltonoperator für ein Teilchen der Masse m in einem beliebigen 1-dimensionalen Potential $\hat{V}(x)$ ist gegeben durch:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \hat{V}(x).$$

- (a) Bestimmen Sie den Kommutator $[\hat{H}, \hat{x}]$ und berücksichtigen Sie im Endergebnis, dass $\hat{p} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}$ ist.
- (b) Berechnen Sie den Kommutator $[\hat{H}, \hat{p}]$. (*Hinweis: Jeder beliebige Operator \hat{A} kommutiert mit sich selbst: $[\hat{A}, \hat{A}] = 0$).*)
- (c) Ist \hat{H} hermitesch?

Aufgabe 2.2.9: Hermitizität von Operatoren

Der zu \hat{A} adjungierte Operator \hat{A}^\dagger kann durch

$$\langle \hat{A}^\dagger \psi | \phi \rangle = \langle \psi | \hat{A} \phi \rangle$$

definiert werden. Ein linearer Operator \hat{A} heißt hermitesch, wenn \hat{A} selbstadjungiert ist, d. h. $\hat{A} = \hat{A}^\dagger$. Zeigen Sie mit Hilfe der allgemeinen Eigenschaften adjungierter Operatoren, dass für zwei hermitesche Operatoren \hat{A} und \hat{B} gilt:

- (a) $\hat{A} + \hat{B}$ ist hermitesch!
- (b) $\hat{A}\hat{A} = \hat{A}^2$ ist hermitesch!
- (c) Zeigen Sie, dass $\hat{A}\hat{B}$ genau dann hermitesch ist, wenn $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$ gilt!

Aufgabe 2.2.10: Wellenfunktionen

Aus der Vorlesung kennen Sie die Anforderungen, die in Folge der Born'schen Interpretation an eine Wellenfunktion gestellt werden. Welche der folgenden Funktionen sind in diesem Sinne (für beliebige reelle Konstanten α, ω) akzeptable Wellenfunktionen? Begründen Sie Ihre Antwort. (Benutzen Sie ggf. eine Formelsammlung für die Auswertung der benötigten Integrale.)

- (a) $e^{-\alpha x}$
- (b) $e^{-\alpha x^2}$
- (c) $e^{i\alpha x}$
- (d) $\sin(\omega x)$
- (e) $\frac{1}{x^2}$
- (f) $f(x) = \begin{cases} \sin(x) & \text{für } x \in [0, 2\pi] \\ 0 & \text{für } x \notin [0, 2\pi] \end{cases}$

Aufgabe 2.2.11: Eigenwertproblem

Welche der folgenden auf \mathbb{R} definierten Funktionen sind Eigenfunktionen zu den Operatoren $\frac{\partial}{\partial x}$ und $\frac{\partial^2}{\partial x^2}$? Wie lauten die zugehörigen Eigenwerte?

- (a) $f(x) = e^{ax}$
- (b) $f(x) = e^{-ax^2}$
- (c) $f(x) = \sin(\omega x)$

Aufgabe 2.2.12: Differentialoperator und Eigenwert

Gegeben seien der Operator $\hat{O} = x^2(\frac{d}{dx})^2$ und die Funktionenschar $f(x) = \frac{c}{x^m}$ mit $m \in \mathbb{N}$ und $c \in \mathbb{R} \setminus \{0\}$. Zeigen Sie, dass $f(x)$ eine Eigenfunktion von \hat{O} ist, und geben Sie den zugehörigen Eigenwert an!

Aufgabe 2.2.13: Skalarprodukt

Gegeben seien die Polynome:

$$p_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}, \quad p_2 = \sqrt{\frac{3}{2}}x, \quad p_3 = \sqrt{\frac{45}{8}}\left(x^2 - \frac{1}{3}\right)$$

Diese seien die Basis $\{|1\rangle, |2\rangle, |3\rangle\}$ eines 3-dimensionalen Raumes. Das Skalarprodukt $\langle n|m\rangle$ sei definiert als:

$$\langle n|m\rangle = \int_{-1}^1 dx p_n(x) p_m(x)$$

- (a) Verifizieren Sie, dass die Basis orthonormal ist!
- (b) Die folgenden Polynome Q_i können in der Form $Q_i(x) = \sum_{n=1}^3 q_{ni} p_n(x)$ dargestellt werden. Bestimmen Sie die Koeffizienten q_{ni} zu:

$$Q_1(x) = x - 2, \quad Q_2(x) = \sqrt{\frac{45}{8}}(x^2 - x)$$

2.3 Die zeitunabhängige Schrödingergleichung

Aufgabe 2.3.1: Zeitabhängige Schrödingergleichung

Die normierten, stationären Eigenzustände eines Systems, das durch den Hamiltonoperator \hat{H} mit Eigenzuständen $\phi_n(x)$ beschrieben wird, seien gegeben durch:

$$\psi_n(x, t) = \phi_n(x) e^{-\frac{iE_n t}{\hbar}} \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

- (a) Zeigen Sie, dass die Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Punkt x zeitunabhängig ist, wenn sich das System in einem der Eigenzustände $\psi_n(x, t)$ befindet!

Das System sei nun in folgendem Zustand präpariert:

$$\Theta(x, t) = \mathcal{N}(\psi_1(x, t) + \psi_2(x, t))$$

- (b) Bestimmen Sie die Normierungskonstante \mathcal{N} !
- (c) Beschreibt $\Theta(x, t)$ im allgemeinen einen stationären Zustand des Systems?
- (d) Geben Sie den Energieerwartungswert des Systems im Zustand $\Theta(x, t)$ an!

Aufgabe 2.3.2: Zeitabhängigkeit von Erwartungswerten

Der Hamiltonoperator für ein Teilchen der Masse m in einem beliebigen 1-dimensionalen Potential $V(x)$ ist durch

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(x)$$

gegeben. Der Erwartungswert eines Operators \hat{A} ist $\langle \hat{A} \rangle = \langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle$.

- (a) Bestimmen Sie die Ableitung von $\langle \hat{A} \rangle$ nach der Zeit t ! Benutzen Sie dazu die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung:

$$\frac{\partial}{\partial t} \Psi = -\frac{i}{\hbar} \hat{H} \Psi$$

- (b) Bestimmen Sie die Zeitableitung des Erwartungswertes des Ortsoperators $\langle \hat{x} \rangle$!
- (c) Bestimmen Sie die Zeitableitung des Impulserwartungswertes $\frac{d}{dt} \langle \hat{p} \rangle$ (der Operator \hat{p} ist nicht explizit zeitabhängig)!
- (d) Was ist demzufolge die zeitliche Änderung des Erwartungswertes des Impulses eines Teilchens, auf das keine Kräfte wirken, d.h. $V(x) = 0$? Wie nennt man das analoge Prinzip in der klassischen Mechanik?
- (e) Auf das Teilchen wirke nun eine Kraft F , die sich aus einem linearen Potential $V(x) = -Fx$ ergibt. Wie ändern sich die Erwartungswerte von Ort und Impuls in der Zeit? Was hätten Sie klassisch erwartet?

Aufgabe 2.3.3: Zeitabhängige Schrödinger-Gleichung

Betrachten Sie ein Teilchen mit Masse m , das sich in einem zeitunabhängigen Potenzial $V(\vec{r})$ befindet. Der Hamilton-Operator für dieses System ist gegeben durch

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \hat{V}(\vec{r}).$$

Die Funktionen $\phi_1(\vec{r})$ und $\phi_2(\vec{r})$ seien normiert und Lösungen der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung

$$\hat{H}\phi_i = \epsilon_i\phi_i \quad \text{mit } i = 1, 2$$

zu unterschiedlichen Energien ϵ_1 und ϵ_2 .

Das System befinde sich im Zustand $\psi(\vec{r}, t)$ mit

$$\psi(\vec{r}, t) = a\phi_1(\vec{r})e^{-i\epsilon_1 t/\hbar} + b\phi_2(\vec{r})e^{-i\epsilon_2 t/\hbar} \quad \text{mit } a, b \in [0; 1].$$

- Bestimmen Sie für einen gegebenen Koeffizienten a den Koeffizienten b so, dass ψ normiert ist!
- Zeigen Sie, dass $\psi(\vec{r}, t)$ eine Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = \hat{H}\psi$$

ist!

- Berechnen Sie die Wahrscheinlichkeit W , bei einer Energiemessung die Energie ϵ_1 zu messen! Wie ändert sich W mit der Zeit?

2.4 Die Unschärferelation

Aufgabe 2.4.1: Unschärferelation I

Geben Sie die Unschärfe der Geschwindigkeit eines 25 mg schweren Objektes (z. B. einer Glaskugel) an, wenn Sie den Ort des Objektes bis auf $\Delta x = 10 \mu\text{m}$ genau bestimmen können!

Aufgabe 2.4.2: Unschärferelation I

Geben Sie die Unschärfe der Geschwindigkeit eines 1 g schweren Objektes (z. B. einer Glaskugel) an, wenn Sie den Ort des Objektes bis auf $\Delta x = 0.1 \text{ mm}$ genau bestimmen können!

Aufgabe 2.4.3: Unschärferelation II

Wir betrachten ein Teilchen, dessen Zustand durch die Wellenfunktion

$$\Psi(x) = \left(\frac{32\alpha^3}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} x e^{-\alpha x^2}, \quad \alpha > 0,$$

beschrieben wird.

- (a) Berechnen Sie den Erwartungswert $\langle \hat{x} \rangle$ des Ortsoperators im Zustand $|\Psi\rangle$!
- (b) Berechnen Sie $\langle \hat{x}^2 \rangle$ und bestimmen Sie damit die Unschärfe des Ortes $\Delta x = \sqrt{\langle \hat{x}^2 \rangle - \langle \hat{x} \rangle^2}$ im Zustand $|\Psi\rangle$!
- (c) Berechnen Sie den Erwartungswert des Impulsoperators $\langle \hat{p} \rangle$ im Zustand $|\Psi\rangle$!
- (d) Berechnen Sie $\langle \hat{p}^2 \rangle$ und die Unschärfe des Impulses Δp im Zustand $|\Psi\rangle$!
- (e) Berechnen Sie schließlich $\Delta x \Delta p$! Interpretieren Sie das Ergebnis!

Zur Lösung dieser Aufgabe sind die folgenden Integrale hilfreich:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx x^2 e^{-cx^2} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{c^3}} \qquad \int_{-\infty}^{\infty} dx x^4 e^{-cx^2} = \frac{3}{4} \sqrt{\frac{\pi}{c^5}}$$

Aufgabe 2.4.4: Unschärferelation II

Wir betrachten ein Teilchen, dessen Zustand durch die Wellenfunktion

$$\Psi(x) = \left(\frac{2\alpha}{\pi} \right)^{\frac{1}{4}} e^{-\alpha x^2}, \quad \alpha > 0,$$

beschrieben wird.

- (a) Berechnen Sie den Erwartungswert $\langle \hat{x} \rangle$ des Ortsoperators im Zustand $|\Psi\rangle$!
- (b) Berechnen Sie $\langle \hat{x}^2 \rangle$ und bestimmen Sie damit die Unschärfe des Ortes $\Delta x = \sqrt{\langle \hat{x}^2 \rangle - \langle \hat{x} \rangle^2}$ im Zustand $|\Psi\rangle$!
- (c) Berechnen Sie den Erwartungswert des Impulsoperators $\langle \hat{p} \rangle$ im Zustand $|\Psi\rangle$!
- (d) Berechnen Sie $\langle \hat{p}^2 \rangle$ und die Unschärfe des Impulses Δp im Zustand $|\Psi\rangle$!
- (e) Berechnen Sie schließlich $\Delta x \Delta p$! Interpretieren Sie das Ergebnis!

Zur Lösung dieser Aufgabe sind die folgenden Integrale hilfreich:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-cx^2} = \sqrt{\frac{\pi}{c}} \qquad \int_{-\infty}^{\infty} dx x^2 e^{-cx^2} = \sqrt{\frac{\pi}{4c^3}}$$

3 Einfachste Anwendungen der Quantenmechanik

3.1 Eindimensionale Bewegungen

Aufgabe 3.1.1: Freies Teilchen 1D

Die stationäre Wellenfunktion eines freien Teilchens ($V(x) = 0$) lautet in der Ortsdarstellung

$$\psi_p(x) = \cos\left(\frac{p \cdot x}{\hbar}\right) + i \sin\left(\frac{p \cdot x}{\hbar}\right)$$

- (a) Zeigen Sie, dass $\psi_p(x)$ eine Eigenfunktion des Impulsoperators ist!
- (b) Was bedeutet dann p ?
- (c) Schreiben Sie $\psi_p(x)$ als Exponentialfunktion!

Aufgabe 3.1.2: Freies Teilchen 3D

Die stationäre Wellenfunktion eines freien Teilchens ($V(\mathbf{r}) = 0$) lautet in der Ortsdarstellung

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \exp\left(\frac{i}{\hbar} \mathbf{p}_k \cdot \mathbf{r}\right)$$

- (a) Zeigen Sie, dass $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ eine Eigenfunktion des Impulsoperators ist!
- (b) Was bedeutet dann \mathbf{p}_k ?

Aufgabe 3.1.3: Freies Teilchen in einer Dimension

Betrachten Sie ein freies Teilchen in einer Dimension, das durch den Hamilton-Operator

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}$$

beschrieben wird.

Das Teilchen befinde sich im Zustand

$$\psi(x) = N e^{-\frac{x^2}{2\sigma}}$$

mit $\sigma > 0$.

- a) Bestimmen Sie $N > 0$ so, dass $\psi(x)$ normiert ist!

Hinweis:

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$$

- b) Berechnen Sie $\hat{H}\psi(x)$! Ist demnach $\psi(x)$ eine Lösung der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung? Begründen Sie Ihre Antwort!

3.2 Das Teilchen im Kasten

Aufgabe 3.2.1: Teilchen im Kasten

Wir betrachten ein Teilchen in einem eindimensionalen Kasten der Länge L . Dabei soll das Potential innerhalb des Kastens gleich Null und außerhalb des Kastens unendlich sein:

$$V(x) = \begin{cases} \infty & : x \leq 0 \\ 0 & : 0 < x < L \\ \infty & : x \geq L \end{cases}$$

Das Teilchen (z.B. ein Elektron) kann sich nur innerhalb des Kastens aufhalten, da außerhalb seine potentielle Energie unendlich groß wäre:

$$\Psi(x) = 0 \quad \text{für} \quad \begin{cases} x & \leq 0 \\ x & \geq L \end{cases}$$

- Wie lautet die (zeitunabhängige) Schrödingergleichung für das Teilchen in diesem Potential?
- Wie lauten die Randbedingungen, die die Wellenfunktionen $\Psi(x)$ des Teilchens erfüllen müssen?
- Betrachten Sie die allgemeine Wellenfunktion für ein freies Teilchen. Zeigen Sie unter Beachtung der Randbedingungen (Teilaufgabe b), daß die Eigenzustände des Teilchens im eindimensionalen Kasten wie folgt geschrieben werden können:

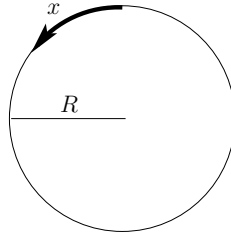
$$\Psi_n(x) = N_n \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

- Normieren Sie diese Eigenzustände!
Hinweis: $\int \sin^2(ax) dx = \frac{1}{2}x - \frac{1}{4a} \sin(2ax) + C$
- Bestimmen Sie den Energieerwartungswert in Abhängigkeit der Quantenzahl n !
- Geben Sie die drei niedrigsten Energieeigenwerte an! Skizzieren Sie die Wellenfunktionen und die zugehörigen Aufenthaltswahrscheinlichkeiten des Teilchens!
- Das Teilchen befinde sich im Grundzustand. Berechnen Sie die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen bei einer Messung im Bereich $0 \leq x \leq \frac{L}{4}$ zu finden!
- Zeigen Sie, dass die Eigenzustände zu den einzelnen Energieeigenwerten orthogonal zueinander sind!

$$\textit{Hinweis: } \int \sin(ax) \sin(bx) dx = \frac{\sin((a-b)x)}{2(a-b)} - \frac{\sin((a+b)x)}{2(a+b)} + C$$

Aufgabe 3.2.2: Teilchen im zyklischen Kasten

Gegeben sei ein Teilchen der Masse m , das sich nur auf einem Ring mit Radius R bewegen kann, s. Skizze.



Die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung für dieses System kann geschrieben werden als

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) = E\psi(x),$$

wobei $x \in [0; 2\pi R]$ die Bogenlänge bezeichnet.

- a) Welche (zyklische) Randbedingung muss $\psi(x)$ erfüllen und warum?

Verwenden Sie im weiteren als Ansatz für die Wellenfunktion

$$\psi(x) = Ae^{ikx}$$

wobei A und k reelle Zahlen seien.

- b) Leiten Sie aus der Randbedingung von Teilaufgabe a) die Quantisierungsbedingung für k her! Welche Quantenzahlen sind erlaubt?
- c) Bestimmen Sie A so, dass $\psi(x)$ normiert ist!
- d) Zeigen Sie, dass $\psi(x)$ die Schrödinger-Gleichung löst, und geben Sie den Energie-Eigenwert in Abhängigkeit der Quantenzahl an! Geben Sie die Entartung der erlaubten Energiewerte an!

Aufgabe 3.2.3: Wellen

Gegeben seien die Funktionen

$$f_1(x, t) = \sin(k_1 x - \omega t)$$

und

$$f_2(x, t) = \sin(k_2 x - \omega t)$$

der Orts- und Zeitvariablen x und t mit

$$k_1 = \frac{2\pi}{L}, \quad k_2 = \frac{2\pi}{L/2}$$

und

$$\omega = \frac{2\pi}{T}.$$

Dabei sei L eine feste Länge und T eine feste Zeit.

- (a) Zeichnen Sie $f_1(x, t)$ und $f_2(x, t)$ für $t = 0$ und $t = \frac{T}{4}$ als Funktion von x ! Verwenden Sie dabei $\frac{L}{8}$ als Längeneinheit der x -Achse.
- (b) Bestimmen Sie die Wellenlängen von f_1 und f_2 ! Welche Bedeutung haben die Größen T , $\frac{1}{T}$ und $\frac{\omega}{k_1}$ bzw. $\frac{\omega}{k_2}$?
- (c) Interpretieren Sie die Funktionen $f_1(x, t)$ und $f_2(x, t)$!

Aufgabe 3.2.4: Potentialstufe

Betrachten Sie ein Teilchen, das sich in einem Stufenpotential folgender Form bewegt:

$$V(x) = \begin{cases} 0 & : x \leq 0 \\ V & : x > 0 \end{cases}$$

Die Wellenfunktion des Teilchens im Bereich $x \leq 0$ sei gegeben durch $\Psi_1(x) = e^{ikx}$, wobei die Energie des Teilchens durch $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ gegeben ist.

- (a) Wie lautet die Schrödingergleichung für den Bereich $x > 0$?
- (b) Die Wellenfunktion des Teilchens im Bereich $x > 0$ kann allgemein angegeben werden als:

$$\Psi_2(x) = Ae^{ik'x} + Be^{-ik'x}$$

Bestimmen Sie k' in Abhängigkeit von E und V !

- (c) Die Höhe der Potentialstufe betrage nun $V = \frac{3}{4}E$. Bestimmen Sie die Koeffizienten A und B , indem Sie $\Psi_1(x)$ und $\Psi_2(x)$ an der Stelle $x = 0$ stetig und stetig differenzierbar anpassen!
- (d) Schreiben Sie die somit erhaltene Gesamtwellenfunktion des Teilchens auf!

3.3 Der Tunneleffekt

Aufgabe 3.3.1: Tunneleffekt

In der Vorlesung wurde ein Ausdruck für die Tunnelwahrscheinlichkeit eines Teilchens durch eine endliche Barriere gegeben:

$$P \approx e^{-\frac{2a}{\hbar} \sqrt{2m(V-E)}}$$

Hierbei sei a die Dicke der Barriere, V die Höhe des Potentials. E und m geben die Energie und Masse des Teilchens an.

- (a) Wie groß ist demnach die Wahrscheinlichkeit, dass ein Elektron, das sich mit der thermischen Energie $kT = 0.032eV$ (entspricht ca. 373K) bewegt, einen 3 eV hohen und 1.0 nm breiten Potentialwall durchtunnelt?

Aufgabe 3.3.2: Tunneleffekt

In der Vorlesung wurde ein Ausdruck für die Tunnelwahrscheinlichkeit eines Teilchens durch eine endliche Barriere gegeben:

$$P \approx e^{-\frac{2a}{\hbar} \sqrt{2m(V-E)}}$$

Hierbei sei a die Dicke der Barriere, V die Höhe des Potentials. E und m geben die Energie und Masse des Teilchens an.

- (a) Wie groß ist demnach die Wahrscheinlichkeit, dass ein Elektron, das sich mit der thermischen Energie $kT = 0.025\text{eV}$ (entspricht ca. 290K) bewegt, einen 2 eV hohen und 1.0 nm breiten Potentialwall durchtunnelt?

4 Der harmonische Oszillator

4.1 Hamiltonoperator

4.2 Lösung der Schrödingergleichung

Aufgabe 4.2.1: Der harmonische Oszillator

Der Hamiltonoperator für den eindimensionalen harmonischen Oszillator ist gegeben durch:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \quad .$$

Die normierten Wellenfunktionen des harmonischen Oszillators lauten:

$$\psi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} \left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{\beta x^2}{2}} H_n(\sqrt{\beta}x) \quad ,$$

wobei H_n das n -te Hermite-Polynom bedeutet und $\beta = \frac{m\omega}{\hbar}$.

- Der Hamiltonoperator \hat{H} läßt sich durch eine Koordinatentransformation vereinfachen. Führen Sie dazu die Transformation $x \rightarrow s = x\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}$ für den Operator \hat{H} durch!
- Zeigen Sie, dass $\psi(s) = N(2s^2 - 1)e^{-\frac{s^2}{2}}$ Eigenfunktion des transformierten Operators \hat{H} ist und bestimmen Sie den dazugehörigen Energieeigenwert! Wie lautet die zugehörige Quantenzahl n ?
- Verifizieren Sie anhand von $H_1(s)$, $H_2(s)$ und $H_3(s)$, dass sich die Hermite-Polynome $H_n(s)$ durch folgende Vorschrift erzeugen lassen:

$$H_n(s) = (-1)^n e^{s^2} \frac{d^n}{ds^n} (e^{-s^2}) \quad .$$

Aufgabe 4.2.2: Harmonischer Oszillator II

Ein Teilchen der Masse m im Schwingungsgrundzustand bewegt sich im harmonischen Potential $V = \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$.

- Bestimmen Sie die klassischen Umkehrpunkte für die Bewegung des Teilchens in Abhängigkeit der Gesamtenergie $E = T + V$, wobei T für die kinetische Energie steht!
- Bestimmen Sie für den Grundzustand die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Teilchens *außerhalb* des klassisch erlaubten Gebiets!

Die normierten Wellenfunktionen des harmonischen Oszillators lauten:

$$\psi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} \left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{\beta x^2}{2}} H_n(\sqrt{\beta}x) \quad ,$$

wobei H_n das n -te Hermite-Polynom bedeutet und $\beta = \frac{m\omega}{\hbar}$.

Hinweis:

Sie benötigen hierfür die sog. *Fehlerfunktion* (*error function*):

$$\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-t^2} dt \quad .$$

Dieses Integral liegt in tabellarischer Form vor: $\operatorname{erf}(0) = 0$, $\operatorname{erf}(0.5) \approx 0.5205$, $\operatorname{erf}(1) \approx 0.8427$, $\operatorname{erf}(2) \approx 0.9953$, $\operatorname{erf}(\infty) = 1$. Außerdem gilt $\operatorname{erf}(x) = -\operatorname{erf}(-x)$.

Aufgabe 4.2.3: IR-Spektroskopie, Intensität von Übergängen

Molekülschwingungen können näherungsweise durch harmonische Oszillatoren beschrieben werden. In der Infrarot-Schwingungsspektroskopie ist die Intensität eines Übergangs $|\Psi_m\rangle \rightarrow |\Psi_n\rangle$ dann näherungsweise durch den Ausdruck

$$I_{nm} = c |\langle \Psi_n | \hat{x} \Psi_m \rangle|^2$$

gegeben, wobei c eine Konstante ist. Bestimmen Sie mittels der harmonischen Oszillatorfunktionen, welche Übergänge erlaubt sind (d.h. $I_{nm} \neq 0$)!

Hinweis:

Verwenden Sie dazu im Integranden die folgende Rekursionsformel für Hermite-Polynome

$$2sH_n(s) = H_{n+1}(s) + 2nH_{n-1}(s) \quad ,$$

so dass nur noch Überlappungsintegrale (d.h. Ausdrücke der Form $\langle \psi_l | \psi_k \rangle = \int dx \psi_l^* \psi_k$) vorkommen. Benutzen Sie dann die Orthonormalität der Wellenfunktionen, um $\langle \psi_n | \hat{x} \psi_m \rangle$ in Abhängigkeit von n zu erhalten.

4.3 Eigenschaften der Lösungen

Aufgabe 4.3.1: Paritätsoperator

- (a) Berechnen Sie den Kommutator $[\hat{H}, \hat{P}]$ des Hamiltonoperators eines freien Teilchens

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}$$

und des Hamiltonoperators eines harmonischen Oszillators

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{k}{2} x^2$$

mit dem Paritätsoperator \hat{P} !

Hinweis:

Betrachten Sie den Ausdruck $[\hat{H}, \hat{P}]f(x)$, wobei $f(x)$ eine beliebige Funktion darstellen soll.

- (b) Zeigen Sie, dass die energetisch entarteten Lösungen $\phi_k(x) = e^{ikx}$ und $\phi_{-k}(x) = e^{-ikx}$ der stationären Schrödingergleichung eines freien Teilchens keine Eigenfunktionen des Paritätsoperators sind! Bilden Sie aus ϕ_k und ϕ_{-k} Linearkombinationen, die Eigenfunktionen des Paritätsoperators sind!

5 Koordinatentransformationen

5.1 Eindimensionale Koordinatentransformationen

Aufgabe 5.1.1: Vektorprodukt

Beweisen Sie folgende Identität (siehe Vorlesung):

$$(\vec{a} \times \vec{b}) \cdot (\vec{a} \times \vec{b}) = (\vec{a} \cdot \vec{a})(\vec{b} \cdot \vec{b}) - (\vec{a} \cdot \vec{b})(\vec{a} \cdot \vec{b})$$

5.2 Mehrdimensionale Koordinatentransformationen

Aufgabe 5.2.1: Koordinatentransformation

Transformieren Sie den Laplace-Operator

$$\nabla^2 = \nabla \cdot \nabla = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

in Kugelkoordinaten! Verwenden Sie dazu die in der Vorlesung abgeleitete Darstellung des Gradienten ∇ in Kugelkoordinaten, und lassen Sie den Operator wie üblich auf eine Testfunktion wirken.

Weitere Aufgaben zur Koordinatentransformation: s. Aufg. 6.1.3, 6.1.4

6 Drehimpuls in der Quantenmechanik

6.1 Drehimpuls und Drehimpulsoperatoren

Aufgabe 6.1.1: Kommutatoren

Verifizieren Sie die Kommutatorrelationen $[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar\hat{L}_z$ und $[\hat{L}_z, \hat{L}^2] = 0$ für die Komponenten des Drehimpulsoperators $\hat{\vec{L}} = \hat{\vec{r}} \times \hat{\vec{p}}$!

Aufgabe 6.1.2: Kommutatoren von Drehimpulsen

Überprüfen Sie, ob ein Operator \hat{A} , der mit den Drehimpulsoperatoren \hat{J}_x und \hat{J}_y vertauscht, auch mit \hat{J}_z vertauschen muss, d.h. die Kommutatorrelation $[\hat{A}, \hat{J}_z] = 0$ erfüllt!
Hinweis: Verwenden Sie, dass $[\hat{J}_x, \hat{J}_y] = i\hbar\hat{J}_z$ gilt.

Aufgabe 6.1.3: Koordinatentransformation von Drehimpulsoperatoren

In der Vorlesung haben Sie gesehen, wie man Drehimpulsoperatoren von kartesischen Koordinaten in sphärische Polarkoordinaten transformiert.

- Transformieren Sie die x - und y -Komponenten des Drehimpulsoperators, \hat{L}_x und \hat{L}_y , in Polarkoordinaten! (Vergleichen Sie das Ergebnis mit den in der Vorlesung angegebenen Ausdrücken.)
- Transformieren Sie \hat{L}^2 in Polarkoordinaten! (Hinweis: Lassen Sie den Operator \hat{L}^2 dazu auf eine Testfunktion $f(r, \vartheta, \varphi)$ wirken, und beachten Sie, dass $\hat{L}^2 f(r, \vartheta, \varphi) = \hat{L}_x \hat{L}_x + \hat{L}_y \hat{L}_y + \hat{L}_z \hat{L}_z = \hat{L}_x(\hat{L}_x f(r, \vartheta, \varphi)) + \hat{L}_y(\hat{L}_y f(r, \vartheta, \varphi)) + \hat{L}_z(\hat{L}_z f(r, \vartheta, \varphi))$.)

Aufgabe 6.1.4: Koordinatentransformation: Zweidimensionaler harmonischer Oszillator

Gegeben sei der Hamiltonoperator \hat{H} eines zweidimensionalen harmonischen Oszillators mit der Kraftkonstanten k für ein Teilchen der Masse m :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right] + \frac{k}{2}[x^2 + y^2].$$

- Geben Sie den Hamiltonoperator in zweidimensionalen Polarkoordinaten an und vereinfachen Sie den entstehenden Operator soweit, dass er in einen Radialteil und einen vom Azimutwinkel und der Koordinate r abhängenden Teil aufgespalten werden kann.
- Untersuchen Sie, ob der Hamiltonoperator \hat{H} mit dem Drehimpulsoperator

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

zu Drehungen in der xy -Ebene kommutiert und geben Sie an, ob Eigenfunktionen zum Hamiltonoperator \hat{H} gleichzeitig auch Eigenfunktionen des genannten Drehimpulsoperators sein können.

Hinweis: Die Transformation von kartesischen Koordinaten x, y auf zweidimensionale Polarkoordinaten r, φ ist durch

$$r = \sqrt{x^2 + y^2}$$

und

$$\varphi = \arctan\left(\frac{y}{x}\right)$$

gegeben. Die Rücktransformation ist durch

$$x = r \cos \varphi$$

und

$$y = r \sin \varphi$$

gegeben. Des weiteren gilt in der Ebene

$$\frac{\partial}{\partial x} = \cos \varphi \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin \varphi}{r} \frac{\partial}{\partial \varphi},$$

$$\frac{\partial}{\partial y} = \sin \varphi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos \varphi}{r} \frac{\partial}{\partial \varphi}.$$

Ferner ist die Beziehung

$$\sin^2 \varphi + \cos^2 \varphi = 1$$

von Nutzen.

Aufgabe 6.1.5: Drehimpulsoperator

Die z -Komponente des Drehimpulsoperators ist gegeben als $\hat{L}_z = \hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x$. Die Darstellung von \hat{L}_z in kartesischen Koordinaten ist $\hat{L}_z = \frac{\hbar}{i} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)$, in sphärischen Polarkoordinaten $\hat{L}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi}$. Der Drehimpulsoperator \hat{L}_z ist der Generator für Drehungen um die z -Achse.

Zeigen Sie, dass für eine Funktion $f : [0, 2\pi] \rightarrow \mathbb{R}$ gilt:

$$e^{\frac{i}{\hbar} \alpha \hat{L}_z} f(\varphi) = f(\varphi + \alpha)$$

(Dabei ist der Winkel φ modulo 2π definiert.).

Hinweis:

Benutzen Sie dazu die Entwicklung der Funktion f in Eigenfunktionen von \hat{L}_z :

$$f(\varphi) = \sum_m c_m \frac{e^{im\varphi}}{\sqrt{2\pi}}, \quad c_m = \int_0^{2\pi} \frac{d\varphi}{\sqrt{2\pi}} e^{-im\varphi} f(\varphi)$$

Beachten Sie, dass für eine Eigenfunktion $\psi_m(x)$ des Operators \hat{L}_z gilt:

$$e^{\frac{i}{\hbar} \alpha \hat{L}_z} \psi_m(x) = e^{im\alpha} \psi_m(x)$$

6.2 Eigenfunktionen von \hat{L}_z und \hat{L}^2

Aufgabe 6.2.1: Starrer Rotator

Bestätigen sie durch Einsetzen, daß die Kugelflächenfunktionen $Y_l^m(\vartheta, \varphi)$ für $l = 1$ Eigenfunktionen der Schrödingergleichung des starren Rotators sind.

$$Y_1^{-1}(\vartheta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \vartheta e^{-i\varphi}$$
$$Y_1^0(\vartheta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \vartheta$$
$$Y_1^{+1}(\vartheta, \varphi) = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \vartheta e^{+i\varphi}$$

Aufgabe 6.2.2: Kugelflächenfunktionen I

- (a) Bestätigen Sie die Orthogonalität der Kugelflächenfunktionen $Y_{00}(\vartheta, \varphi)$ und $Y_{1m}(\vartheta, \varphi)$ ($m = 0, \pm 1$) durch explizite Rechnung! Benutzen Sie dabei, dass das Integral einer Funktion $f(\vartheta, \varphi)$ über die Einheitskugel durch die Formel

$$\int_0^\pi \int_0^{2\pi} d\varphi d\vartheta f(\vartheta, \varphi) \sin \vartheta$$

gegeben ist.

- (b) Zeigen Sie, dass $Y_{00}(\vartheta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$ normiert ist!

Aufgabe 6.2.3: Kugelflächenfunktionen II

Die Kugelflächenfunktionen $Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$ sind die Eigenfunktionen zu \hat{L}^2 sowie \hat{L}_z und definiert durch:

$$Y_{lm}(\vartheta, \varphi) = \left(\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \right)^{\frac{1}{2}} P_l^{|m|}(\cos \vartheta) e^{im\varphi}$$

Weiterhin sind die Legendre-Polynome $P_l(\cos \vartheta)$ und die assoziierten Legendre-Polynome $P_l^{|m|}(\cos \vartheta)$ gegeben durch:

$$P_l(\cos \vartheta) = \frac{1}{2^l l!} \left(\frac{d}{d \cos \vartheta} \right)^l (\cos^2 \vartheta - 1)^l$$

$$P_l^{|m|}(\cos \vartheta) = (-1)^{|m|} (1 - \cos^2 \vartheta)^{\frac{|m|}{2}} \left(\frac{d}{d \cos \vartheta} \right)^{|m|} P_l(\cos \vartheta)$$

- Um die Ausdrücke zu vereinfachen, bietet sich zunächst eine Variablentransformation an. Führen Sie deshalb die Substitution $z = \cos \vartheta$ und $\frac{\partial}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial \cos \vartheta}$ durch!
- Bestimmen Sie $P_3^0(z)$ und daraus $P_3^0(\cos \vartheta)$!
- Berechnen Sie im nächsten Schritt $P_3^1(z)$ und daraus $P_3^1(\cos \vartheta)$!
- Geben Sie nun die Eigenfunktionen $Y_{30}(\vartheta, \varphi)$ und $Y_{31}(\vartheta, \varphi)$, sowie deren Eigenwerte zu \hat{L}^2 und \hat{L}_z an! Verwenden Sie dabei, dass $\sqrt{(1 - \cos^2(\vartheta))} = \sin(\vartheta)$ für $0 \leq \vartheta \leq \pi$ gilt.

Aufgabe 6.2.4: Drehimpuls und Kugelflächenfunktionen

- Bestätigen Sie durch Einsetzen, dass die folgenden Kugelflächenfunktionen $Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$ Eigenfunktionen der Schrödingergleichung des starren Rotators mit dem Hamiltonoperator $\hat{H}^{SR} = \frac{1}{2\Theta} \hat{L}^2$ (siehe Vorlesung) sind! Wie lauten die zugehörigen Eigenwerte?

$$Y_{00}(\vartheta, \varphi) = \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$$

$$Y_{1-1}(\vartheta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sqrt{\frac{1}{2}} \sin \vartheta e^{-i\varphi}$$

$$Y_{10}(\vartheta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \vartheta$$

$$Y_{1+1}(\vartheta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sqrt{\frac{1}{2}} \sin \vartheta e^{+i\varphi}$$

$$Y_{2+2}(\vartheta, \varphi) = \sqrt{\frac{5}{4\pi}} \sqrt{\frac{3}{8}} \sin^2 \vartheta e^{2i\varphi}$$

- Zeigen Sie weiterhin anhand der Beispiele, dass die Kugelflächenfunktionen auch Eigenfunktionen von \hat{L}_z , der z-Komponente des Drehimpulsoperators, sind! Geben Sie auch hier die zugehörigen Eigenwerte an!
- Was bedeutet dies für den Kommutator $[\hat{H}^{SR}, \hat{L}_z]$?

7 Wasserstoffatom

7.1 Hamiltonoperator

Aufgabe 7.1.1: Laguerre-Polynome

Aus der Vorlesung kennen Sie die folgende Rekursionsbeziehung für die Koeffizienten $\{b_j\}$ des Laguerre-Polynoms $L_{n+l}^{2l+1}(\rho)$:

$$\tilde{b}_{j+1} = \frac{j+l+1-n}{(j+1)(j+2l+2)} \tilde{b}_j$$

- (a) Geben Sie mit Hilfe dieser Formel die Laguerre-Polynome L_3^1 , L_4^3 und L_5^5 an! Verwenden Sie als Startwert $\tilde{b}_0 = -\frac{[(n+l)!]^2}{(n-l-1)!(2l+1)!}$.
- (b) Zu welchen Orbitalen gehören die drei Laguerre-Polynome L_3^1 , L_4^3 und L_5^5 ?

Aufgabe 7.1.2: Radialgleichung des Wasserstoffatoms

Gegeben sei der Hamiltonoperator des Wasserstoffatoms in Kugelkoordinaten

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{\hat{L}^2}{2mr^2} \quad ,$$

wobei \hat{L}^2 das Quadrat des Drehimpulsoperators sei. Wählen Sie für die Wellenfunktion den Ansatz $\psi(r, \vartheta, \varphi) = R(r)Y_{l,m}(\vartheta, \varphi)$, wobei $R(r)$ die Radialfunktion und $Y_{l,m}(\vartheta, \varphi)$ eine Kugelflächenfunktion darstellt.

- (a) Leiten Sie aus der vollständigen Schrödingergleichung des Wasserstoffatoms die Eigenwertgleichung für die Radialfunktion $R(r)$, das heißt die sogenannte Radialgleichung, ab!
- (b) Geben Sie das in der Radialgleichung auftretende effektive Potential $\hat{V}_l(r)$ an!

7.2 Eigenschaften der Lösungen, Atomorbitale

Aufgabe 7.2.1: Wasserstoffatom I

- (a) Welche Werte sind beim Wasserstoffatom für die Quantenzahlen n , l und m erlaubt?
- (b) Für welche Zustände des Wasserstoffatoms ist $\phi \neq 0$ am Kern?
- (c) Skizzieren Sie den Radialteil für ein 1s-, 3s-, 3p- und 3d-Orbital!
- (d) Wie kommt die Quantelung beim Teilchen im Kasten und beim Wasserstoffatom zustande?

Aufgabe 7.2.2: Wasserstoffatom II: Reelle p -Funktionen

Wir betrachten nun die Eigenfunktionen des Wasserstoffatoms

$$\phi_{211}(r, \vartheta, \varphi) = -\frac{1}{8\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{r}{a_0}\right) e^{-\frac{r}{2a_0}} \sin(\vartheta) e^{i\varphi},$$

$$\phi_{21-1}(r, \vartheta, \varphi) = \frac{1}{8\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{r}{a_0}\right) e^{-\frac{r}{2a_0}} \sin(\vartheta) e^{-i\varphi}.$$

Diese sind Eigenfunktionen von \hat{H} (Hamiltonoperator des Wasserstoffatoms), \hat{L}^2 und \hat{L}_z . Aus den beiden komplexen Eigenfunktionen kann man die folgende reelle Funktion bilden

$$\phi_{2p_y}(r, \vartheta, \varphi) = \frac{i}{\sqrt{2}} (\Psi_{211}(r, \vartheta, \varphi) + \Psi_{21-1}(r, \vartheta, \varphi)).$$

- (a) Zeigen Sie, dass $\phi_{2p_y}(r, \vartheta, \varphi)$ eine Eigenfunktion zu \hat{H} , \hat{L}^2 und \hat{L}_y ist und bestimmen Sie die jeweiligen Eigenwerte!
- (b) Angenommen, das System wurde im Zustand $\phi_{2p_y}(r, \vartheta, \varphi)$ präpariert. Was sind die möglichen Messwerte bei einer Messung der z -Komponente des Drehimpulses? Bestimmen Sie die Wahrscheinlichkeiten, diese Eigenwerte zu finden!

Hinweis:

Die oben angegebenen expliziten Darstellungen von $\phi_{211}(r, \vartheta, \varphi)$ und $\phi_{21-1}(r, \vartheta, \varphi)$ werden nur benötigt, um zu zeigen, dass $\phi_{2p_y}(r, \vartheta, \varphi)$ eine Eigenfunktion zu \hat{L}_y ist. Für alle anderen Aufgabenteile genügt es, die Eigenwerte von $\phi_{211}(r, \vartheta, \varphi)$ und $\phi_{21-1}(r, \vartheta, \varphi)$ für die Operatoren \hat{H} , \hat{L}^2 und \hat{L}_z sowie die Orthogonalitätsbeziehung zwischen $\phi_{211}(r, \vartheta, \varphi)$ und $\phi_{21-1}(r, \vartheta, \varphi)$ zu verwenden.

Aufgabe 7.2.3: Wasserstoffatom III

Die Eigenfunktionen des Wasserstoffatoms sind gegeben als

$$\phi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi) = N_{nl} R_{nl}(r) Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$$

mit dem Radialanteil

$$R_{nl}(r) = \left(\frac{2r}{na_0}\right)^l \cdot L_{n+l}^{2l+1} \left(\frac{2r}{na_0}\right) \cdot e^{-\frac{r}{na_0}}, \quad a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{e^2 m_e}.$$

Dabei sind $L_{n+l}^{2l+1}(s)$ die Laguerre-Polynome (siehe oben!). Wir betrachten die $1s$ -, $2s$ - und $2p_0$ -Funktionen ϕ_{100} , ϕ_{200} und ϕ_{210} .

Hinweis: Zur Lösung dieser Aufgabe benötigen Sie die Laguerre-Polynome

$$L_1^1(s) = -1, \quad L_2^1(s) = 2(s-2), \quad L_3^3(s) = -6,$$

die Kugelflächenfunktionen

$$Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}, \quad Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos(\vartheta)$$

sowie das Integral

$$\int_0^\infty ds s^m e^{-s} = m! \quad \text{für } m \in \mathbb{N}.$$

- (a) Bestimmen Sie die Normierungskonstanten N_{nl} für diese drei Eigenfunktionen! Beachten Sie dabei, dass die Integration

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \int_{-\infty}^{\infty} dy \int_{-\infty}^{\infty} dz$$

in Kugelkoordinaten in

$$\int_0^{\infty} dr \int_0^{\pi} d\vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi r^2 \sin(\vartheta)$$

übergeht.

- (b) Welches (qualitative) Verhalten besitzen die Radialfunktionen im Ursprung ($r = 0$) und asymptotisch ($r \rightarrow \infty$)? (Vergleichen Sie Ihre Aussagen mit Ihren Skizzen aus Aufgabe 7.2.1!)
- (c) Bestimmen Sie die radiale Wahrscheinlichkeitsdichte $\rho(r)$ der drei Eigenfunktionen und skizzieren Sie diese! Stellen Sie analoge Überlegungen zum Ursprungsverhalten und zur Asymptotik wie in Teilaufgabe (b) an!

Hinweis: Die radiale Wahrscheinlichkeitsdichte ist definiert durch

$$\rho(r) = r^2 \int_0^{\pi} d\vartheta \sin(\vartheta) \int_0^{2\pi} d\varphi |\phi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi)|^2$$

- (d) Bestimmen Sie den Erwartungswert des radialen Abstandes $\langle r \rangle$ für die drei Eigenfunktionen!
- (e) Zeigen Sie, dass sich ein $1s$ -Elektron mit der größten Wahrscheinlichkeit bei $r = a_0$ aufhält! Vergleichen Sie dieses Ergebnis mit dem aus Teilaufgabe (d)!
- (f) Wie groß ist für Wasserstoff im Grundzustand ϕ_{100} die Wahrscheinlichkeit, das Elektron innerhalb einer Kugel mit Radius $R = a_0$ zu finden?
- (g) Bestimmen Sie den Erwartungswert der potentiellen Energie $\langle V \rangle = \left\langle -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right\rangle$ für den Grundzustand ϕ_{100} !
- (h) Bestimmen Sie den Erwartungswert der kinetischen Energie $\langle \hat{T} \rangle$ für den Grundzustand ϕ_{100} !

Hinweis: Benutzen Sie dazu die Energieeigenwerte des Hamiltonoperators aus der Vorlesung sowie das Ergebnis aus Teilaufgabe (g).

- (i) Verifizieren Sie mit Hilfe der Ergebnisse aus (g) und (h) die Gültigkeit des sogenannten *Virialsatzes*:

$$\langle T \rangle = -\langle H \rangle = -\frac{1}{2}\langle V \rangle$$

Aufgabe 7.2.4: Polardiagramme

Zeichnen Sie Polardiagramme vom Betrag der assoziierten Legendre-Polynome

$$P_2^0(\cos(\vartheta)) = \frac{3}{2} \cos^2(\vartheta) - \frac{1}{2}$$

$$P_2^1(\cos(\vartheta)) = 3 \sin(\vartheta) \cos(\vartheta)$$

$$P_2^2(\cos(\vartheta)) = 3 \sin^2(\vartheta)$$

Hinweis: Werten Sie die Sinus- und Cosinusfunktionen jeweils an den Stellen 0° , 35.3° , 45° , 54.7° und 90° aus.

$$\sin(35.3^\circ) = \frac{1}{\sqrt{3}}$$

$$\cos(35.3^\circ) = \sqrt{\frac{2}{3}}$$

$$\sin(54.7^\circ) = \sqrt{\frac{2}{3}}$$

$$\cos(54.7^\circ) = \frac{1}{\sqrt{3}}$$

8 Grundlegende Näherungsverfahren der Quantenmechanik

8.1 Variationsrechnung

Aufgabe 8.1.1: Nichtlineare Variationsmethode für den harmonischen Oszillator

Der Hamiltonoperator des eindimensionalen harmonischen Oszillators ist gegeben durch

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2\hat{x}^2.$$

Wir betrachten die Wellenfunktion

$$\Phi(x) = Ne^{-\alpha x^2}, \quad N > 0, \quad \alpha > 0,$$

wobei N eine Normierungskonstante und α der Variationsparameter ist.

- (a) Bestimmen Sie die Normierungskonstante N !
- (b) Bestimmen Sie den optimalen Wert α_{min} für den Parameter α , indem Sie das Minimum der Funktion

$$E(\alpha) = \langle \Phi | \hat{H} \Phi \rangle$$

berechnen!

- (c) Bestimmen Sie den Näherungswert für die Grundzustandsenergie $E(\alpha_{min})$ und vergleichen Sie diesen mit der exakten Grundzustandsenergie des harmonischen Oszillators!
- (d) Wiederholen Sie die Rechnungen aus den Teilaufgaben (a) bis (c) für die Wellenfunktion

$$\Psi(x) = \frac{N}{\alpha^2 + x^2}, \quad N > 0, \quad \alpha > 0.$$

Zur Lösung dieser Aufgabe benötigen Sie die Integrale:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-cx^2} &= \sqrt{\frac{\pi}{c}} & \int_{-\infty}^{\infty} dx x^2 e^{-cx^2} &= \sqrt{\frac{\pi}{4c^3}} \\ \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{1}{(\alpha^2+x^2)^2} &= \frac{\pi}{2\alpha^3} & \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{x^2}{(\alpha^2+x^2)^2} &= \frac{\pi}{2\alpha} \\ \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{1}{(\alpha^2+x^2)^3} &= \frac{3\pi}{8\alpha^5} & \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{x^2}{(\alpha^2+x^2)^4} &= \frac{\pi}{16\alpha^5} \\ \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{1}{(\alpha^2+x^2)^4} &= \frac{5\pi}{16\alpha^7} \end{aligned}$$

Aufgabe 8.1.2: Nichtlineare Variationsmethode für das Wasserstoffatom

Betrachten Sie für die $1s$ -Funktion des Wasserstoffatoms den Ansatz:

$$\psi_{1s}(r, \vartheta, \varphi) = N(\alpha)e^{-\alpha r}$$

- (a) Bestimmen Sie $N(\alpha)$ so, dass $\psi_{1s}(r, \vartheta, \varphi)$ in Abhängigkeit von α normiert ist!
- (b) Berechnen Sie den Erwartungswert $\langle H \rangle$ des Hamiltonoperators mit dieser Wellenfunktion in Abhängigkeit von α ! Rechnen Sie in sphärischen Polarkoordinaten!

Hinweis:

Da für $\psi_{1s}(r, \vartheta, \varphi)$ die Drehimpulsquantenzahl $l = 0$ ist, hängt diese Funktion nicht von ϑ und φ ab und die winkelabhängigen Terme des Hamiltonoperators fallen weg. Sie können daher den Hamiltonoperator für die Berechnung als

$$H = -\frac{1}{2} \left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} \right) - \frac{1}{r}$$

ansetzen. Das Volumenelement $dx dy dz$ lautet in Polarkoordinaten:

$$dx dy dz = r^2 dr \sin\vartheta d\vartheta d\varphi$$

Verdeutlichen Sie sich, dass die Integration über die Winkel absepariert werden kann! Sie brauchen daher nur über r zu integrieren.

Integrationshilfe:

$$\int_0^{\infty} dr r^m e^{-\alpha r} = \frac{m!}{\alpha^{m+1}}$$

Die Integration über die Winkel ergibt 4π .

- (c) Sie erhalten den Erwartungswert in Abhängigkeit von dem *Variationsparameter* α . Bestimmen Sie den Wert von α , für den die Energie (der Erwartungswert) minimal wird! Geben Sie ψ und E für α_{Minimal} an! (Sie erhalten in diesem einfachen Fall die exakte Lösung.)

Aufgabe 8.1.3: Nichtlineare Variationsrechnung

Ein Teilchen der Masse m befinde sich im eindimensionalen Potenzial

$$V(x) = \begin{cases} \infty & \text{für } x < 0 \\ cx & \text{für } x \geq 0, \quad c \in \mathbb{R}^+. \end{cases}$$

Als Ansatz für die Wellenfunktion sei

$$\psi(x) = \begin{cases} 0 & \text{für } x < 0 \\ Nx e^{-ax} & \text{für } x \geq 0, \quad N, a \in \mathbb{R}^+ \end{cases}$$

gegeben.

- Skizzieren Sie $V(x)$!
- Geben Sie die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung für dieses System an, und berechnen Sie $\hat{H}\psi(x)$ für $x \geq 0$!
- Die exakte Wellenfunktion $\phi(x)$ erfüllt die Randbedingung

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \phi(x) = 0.$$

Überprüfen Sie (Rechnung!), ob die Wellenfunktion $\psi(x)$ dieser Randbedingung genügt! Warum sollte die Wellenfunktion diese Randbedingung erfüllen?

- Bestimmen Sie die Normierungskonstante N der Wellenfunktion $\psi(x)$!

Hinweis:

$$\int_0^{\infty} x^n e^{-\alpha x} dx = \frac{n!}{\alpha^{n+1}}, \quad \alpha \in \mathbb{R}^+, \quad n \in \mathbb{N}_0$$

- Berechnen Sie den Energieerwartungswert $\langle E \rangle = \langle \psi | \hat{H} \psi \rangle$ in Abhängigkeit des Parameters a !

Hinweis: Verwenden Sie das in Teilaufgabe (d) angegebene Integral!

- Bestimmen Sie den optimalen Wert für a , indem Sie die Ableitung des Energieerwartungswerts $d\langle E \rangle/da$ gleich Null setzen!

Aufgabe 8.1.4: Lineares Variationsverfahren: Teilchen im Kasten

Gegeben sei ein Teilchen in einem eindimensionalen Kasten der Länge L mit dem Potential $V(x) = 0$ für $0 \leq x \leq L$ und $V(x) \rightarrow \infty$ sonst. Die Wellenfunktion des Grundzustandes sei näherungsweise durch folgenden Ansatz beschrieben:

$$\phi(x) = c_1 f(x) + c_2 g(x),$$

wobei $f(x) = N_f \tilde{f}(x)$ und $g(x) = N_g \tilde{g}(x)$ zwei normierte Wellenfunktionen sind. Die nicht normierten Funktionen $\tilde{f}(x)$ und $\tilde{g}(x)$ lauten:

$$\tilde{f}(x) = \sin\left(\frac{\pi x}{L}\right) \quad \tilde{g}(x) = \sin\left(\frac{2\pi x}{L}\right)$$

Die (reellen) Koeffizienten c_1 und c_2 sind zunächst unbestimmt.

- (a) Vergewissern Sie sich, dass der Ansatz $\phi(x)$ den Randbedingungen für das Teilchen im Kasten genügt!
- (b) Zeigen Sie, dass $f(x)$ und $g(x)$ zueinander orthogonal sind!

Hinweis:

Das dabei auftretende Integral können Sie ohne explizite Rechnung lösen!

- (c) Bestimmen Sie die beiden Normierungskonstanten N_f und N_g !
- (d) Geben Sie die drei Hamiltonmatrixelemente $H_{11} = \langle f | \hat{H} f \rangle$, $H_{12} = \langle f | \hat{H} g \rangle$ und $H_{22} = \langle g | \hat{H} g \rangle$ an!
- (e) Bestimmen Sie nun die beiden Koeffizienten c_1 und c_2 ! Interpretieren Sie Ihr Ergebnis!

Aufgabe 8.1.5: Harmonischer Oszillator mit linearer Störung

Betrachten Sie ein Teilchen der Masse m in einem gestörten harmonischen Potential der Form

$$V(x) = \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 + \lambda x$$

mit $\lambda > 0$, d.h. der Hamiltonoperator lautet

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda x$$

Dabei ist \hat{H}_0 der Hamiltonoperator des ungestörten harmonischen Oszillators.

Die beiden energetisch tiefsten Eigenfunktionen des ungestörten harmonischen Oszillators seien ϕ_0 und ϕ_1 .

- a) Bestimmen Sie ausgehend von der Lösung ϕ_0 des ungestörten harmonischen Oszillators die Änderung der Grundzustandsenergie durch die Störung in erster Ordnung Störungstheorie! (*Hinweis:* Beachten Sie die Parität von ϕ_0 .)
- b) Im Rahmen der linearen Variationsrechnung sei als Ansatz für die Grundzustands-Wellenfunktion des gestörten harmonischen Oszillators

$$\psi(x) = c_0 \phi_0(x) + c_1 \phi_1(x)$$

gewählt. Die Koeffizienten c_0, c_1 können als reell angenommen werden.

- i) Welche Bedingung müssen die Koeffizienten c_0 und c_1 erfüllen, damit ψ normiert ist?
 - ii) Geben Sie die Energie als Funktion von c_0, c_1 an, indem Sie den Energieerwartungswert $\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle$ berechnen! Verwenden Sie dabei, dass ϕ_0 und ϕ_1 Eigenfunktionen des ungestörten harmonischen Oszillators sind und die Abkürzung $V_{01} \equiv \langle \phi_0 | \lambda x | \phi_1 \rangle$.
 - iii) Leiten Sie aus dem erhaltenen Energieausdruck und der Normierungsbedingung für die Koeffizienten c_0, c_1 die Matrix-Eigenwert-Gleichung zur Bestimmung der Koeffizienten c_0 und c_1 her!
 - iv) Berechnen Sie einen Näherungswert für die Grundzustandsenergie in Abhängigkeit von $\hbar\omega$ und V_{01} , indem Sie die Nullstellen des charakteristischen Polynoms der Eigenwertgleichung bestimmen!
- c) Das Potential $V(x)$ lässt sich auf die Form

$$V(x) = A(x + B)^2 + C$$

bringen. Bestimmen Sie die Konstanten A, B und C in Abhängigkeit der Systemparameter m, ω und λ ! Was bewirkt die Störung also in Hinblick auf die Gleichgewichtslage und die Energieeigenwerte im Vergleich zum ungestörten System? Geben Sie die Gleichgewichtslage und die exakte Grundzustandsenergie des gestörten Systems an!

8.2 Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie

Aufgabe 8.2.1: Eindimensionaler harmonischer Oszillator in Störungstheorie 1. Ordnung

Ein eindimensionaler harmonischer Oszillator unterliege der Störung

$$\hat{V}_S = \lambda(\alpha\hat{x})^4 \quad \text{mit } \lambda > 0 \quad \text{und } \alpha = \sqrt[4]{\frac{mk}{\hbar^2}} .$$

Berechnen Sie die Energieverschiebung des Grundzustandes und des ersten angeregten Zustandes in Störungstheorie 1. Ordnung! Die entsprechenden Zustandsfunktionen des ungestörten Oszillators ergeben sich aus den Hermite-Polynomen und lauten:

$$\begin{aligned} \psi_0(x) &= \sqrt{\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}} e^{-\frac{\alpha^2 x^2}{2}} \\ \psi_1(x) &= \sqrt{\frac{\alpha}{2\sqrt{\pi}}} 2\alpha x e^{-\frac{\alpha^2 x^2}{2}} . \end{aligned}$$

Integrationshilfe:

$$\int_0^{\infty} dx x^n e^{-\alpha^2 x^2} = \begin{cases} \frac{1 \cdot 3 \dots (2k-1)\sqrt{\pi}}{2^{k+1}\alpha^{2k+1}} & \text{für } n = 2k, \quad k \in \mathbb{N} \\ \frac{k!}{2\alpha^{2k+2}} & \text{für } n = 2k + 1, \quad k \in \mathbb{N} \end{cases}$$

Aufgabe 8.2.2: Störungstheorie für das Teilchen im Kasten

Betrachten Sie ein eindimensionales Einteilchensystem mit der potentiellen Energie

$$V = \begin{cases} 0 & \text{für } 0 \leq x \leq \frac{1}{4}l \quad \text{und} \quad \frac{3}{4}l \leq x \leq l \\ \frac{\hbar^2}{ml^2} & \text{für } \frac{1}{4}l < x < \frac{3}{4}l \\ \infty & \text{sonst} . \end{cases}$$

- Zeichnen Sie das Potential!
- Betrachten Sie das Teilchen im Kasten als ungestörtes System und geben Sie das Störpotential, das davon ausgehend durch V definiert ist, an!
- Berechnen Sie in Störungstheorie 1. Ordnung die Energie der Zustandsfunktion ϕ_n des oben definierten Einteilchensystems, das heißt berechnen Sie $E_n^{(0)} + E_n^{(1)}$!
- Geben Sie in Störungstheorie 1. Ordnung die Energie des gestörten Grundzustandes ϕ_1 und des gestörten ersten angeregten Zustandes ϕ_2 in Einheiten von $\frac{\hbar^2}{ml^2}$ an! Vergleichen Sie Ihre Ergebnisse mit den exakten Energien $E_1 = 5.7503 \frac{\hbar^2}{ml^2}$ und $E_2 = 20.2360 \frac{\hbar^2}{ml^2}$!

Die Energien der ungestörten Zustände betragen

$$E_n^{(0)} = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2ml^2} \quad \text{mit } n = 1, 2, 3, \dots$$

Die ungestörten Zustandsfunktionen seien

$$\psi_n = \sqrt{\frac{2}{l}} \sin\left(\frac{\pi n}{l}x\right) \quad \text{mit } n = 1, 2, 3, \dots$$

Integrationshilfe:

$$\int dx \sin^2(\alpha x) = \frac{1}{2}x - \frac{1}{4\alpha} \sin 2\alpha x$$

Aufgabe 8.2.3: Wasserstoffatom und Störung

Betrachten Sie als ungestörtes quantenmechanisches System ein Wasserstoffatom. Dazu sei eine Störung gegeben, die durch den Störoperator

$$\hat{V} = \gamma \hat{L}_z$$

definiert sei. \hat{L}_z sei die z -Komponente des Drehimpulsoperators und $\gamma > 0$ sei eine Proportionalitätskonstante.

- a) Geben Sie den Hamiltonoperator \hat{H}_0 des ungestörten Systems bezüglich kartesischer Koordinaten an!

Die Eigenzustände von \hat{H}_0 sind die Orbitale des Wasserstoffatoms

$$\psi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$$

mit den Eigenwerten ϵ_n . Dabei stellt $R_{nl}(r)$ die Radialfunktion und $Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$ eine Kugelflächenfunktion dar. Die Orbitale seien normiert, n sei die Hauptquantenzahl, l die Drehimpulsquantenzahl und m die magnetische Quantenzahl.

- b) Berechnen Sie in erster Ordnung Störungstheorie die Energieänderung der Zustände ψ_{nlm} ! (*Hinweis:* Beachten Sie, dass die Orbitale Eigenzustände von \hat{L}_z sind.)
- c) Zeigen Sie, dass die Orbitale ψ_{nlm} Eigenfunktionen zum Operator

$$\hat{H}_0 + \hat{V}$$

sind, und geben Sie die zugehörigen Eigenwerte an! Vergleichen Sie diese mit den entsprechenden Energien in erster Ordnung Störungstheorie!

- d) Skizzieren Sie nebeneinander das Energiespektrum sowohl von \hat{H}_0 sowie von $\hat{H}_0 + \hat{V}$ für $n = 1$ und $n = 2$! Achten Sie auf eine vollständige Beschriftung, und geben Sie in der Skizze die Werte der zu den Energieniveaus gehörenden Quantenzahlen an!

Aufgabe 8.2.4: Hellmann-Feynman-Theorem

Betrachten Sie den Hamiltonoperator $\hat{H}(\lambda) = \hat{H}^{(0)} + \lambda\hat{V}$ mit dem reellen Störparameter λ . Die zugehörige Schrödingergleichung lautet $\hat{H}(\lambda)\Psi(\lambda) = E(\lambda)\Psi(\lambda)$.

Zeigen Sie, dass

$$\frac{dE}{d\lambda}(\lambda = 0) = \left\langle \Psi^{(0)} \left| \hat{V} \right| \Psi^{(0)} \right\rangle$$

gilt. Dies ist das *Hellmann-Feynman-Theorem*, welches besagt, dass für die Berechnung von $\frac{dE}{d\lambda}(\lambda = 0)$ nur die ungestörte Wellenfunktion $\Psi^{(0)}$ benötigt wird.

Gehen Sie dazu von $E(\lambda) = \langle \Psi(\lambda) | \hat{H}(\lambda) | \Psi(\lambda) \rangle$ aus und verwenden Sie, dass die Wellenfunktion $\Psi(\lambda)$ stets normiert sei. Die ungestörte Wellenfunktion $\Psi^{(0)}$ ist Eigenfunktion zum ungestörten Hamiltonoperator gemäß $\hat{H}^{(0)}\Psi^{(0)} = E^{(0)}\Psi^{(0)}$.

9 Das Heliumatom im Grundzustand

9.1 Das Heliumatom im Grundzustand

Aufgabe 9.1.1: Separationsansatz

Betrachten Sie die Schrödingergleichung für zwei kartesische Raumrichtungen x und y mit dem Potential $V(x, y) = V_1(x) + V_2(y)$. Leiten Sie mit Hilfe des Separationsansatzes

$$\Psi(x, y) = X(x)Y(y)$$

zwei getrennte Eigenwertgleichungen für die x - und y -Koordinate ab! Machen Sie sich klar, dass die Eigenwerte des 2-dimensionalen Problems die Summe derjenigen für die x - und y -Bewegung sind!

Aufgabe 9.1.2: Das Heliumatom

Die Wellenfunktion des Grundzustandes des He-Atoms kann durch folgenden Ansatz beschrieben werden:

$$\Psi = |1s\alpha, 1s\beta\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{1s}(1)\alpha(1)\psi_{1s}(2)\beta(2) - \psi_{1s}(1)\beta(1)\psi_{1s}(2)\alpha(2))$$

Hierbei bezeichnet $\psi_{1s}(i)$ (i : Teilchenindex) wasserstoffähnliche Funktionen:

$$\psi_{1s}(i) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} Z^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{Zr_i}{a_0}}$$

- Wieso nennt man die Funktionen ψ_{1s} wasserstoffähnlich?
- Schreiben Sie den elektronischen Hamiltonoperator für ein He-Atom in atomaren Einheiten auf!
- Zeigen Sie, dass der Energieerwartungswert durch folgenden Ausdruck gegeben ist:

$$\langle E \rangle = 2\langle \psi_{1s}(1) | \hat{h}_1 \psi_{1s}(1) \rangle + \langle \psi_{1s}(1)\psi_{1s}(2) | \hat{V}_{12} \psi_{1s}(1)\psi_{1s}(2) \rangle$$

Hierbei ist $\hat{h}_i = -\frac{1}{2}\Delta_i - \frac{2}{r_i}$ der Einelektronenoperator und $\hat{V}_{12} = \frac{1}{r_{12}}$ der Zweielektronenoperator (Elektron-Elektron-Abstoßung). (Hinweis: Beachten Sie die Orthogonalität der Spinfunktionen: $\langle \alpha | \alpha \rangle = \langle \beta | \beta \rangle = 1$ und $\langle \alpha | \beta \rangle = 0$).

- Berechnen Sie den Ausdruck für den Energieerwartungswert mit $Z = 2$. Vergleichen Sie das Ergebnis mit dem wahren Wert für Helium von -2.9 a.u. (Hinweis: $\langle \psi_{1s}(1)\psi_{1s}(2) | \hat{V}_{12} \psi_{1s}(1)\psi_{1s}(2) \rangle = \frac{5}{8}Z$)

Aufgabe 9.1.3: Hamilton-Operator des He-Atoms in atomaren Einheiten

Der Hamilton-Operator des He-Atoms in atomaren Einheiten ist gegeben durch:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\vec{\nabla}_1^2 - \frac{2}{r_1} - \frac{1}{2}\vec{\nabla}_2^2 - \frac{2}{r_2} + \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$$

Betrachten Sie $\frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$ als Störoperator \hat{V}_S ; der verbleibende Hamilton-Operator $\hat{H}_0 = \hat{H} - \hat{V}_S$ definiere die ungestörten Zustände.

- (a) Geben Sie die Eigenfunktionen von \hat{H}_0 an! (Hinweis: Separationsansatz)
- (b) Geben Sie die Energie des Grundzustandes des He-Atoms in Störungstheorie 1. Ordnung an! (Hinweis: Das benötigte Integral wurde in der Vorlesung besprochen.)

10 Elektronenspin und Pauliprinzip

10.1 Der Elektronenspin

Aufgabe 10.1.1: Spin I

Die beiden Spineigenfunktionen eines Elektrons ($|\alpha\rangle, |\beta\rangle$) spannen einen zweidimensionalen Raum auf, in dem man $|\alpha\rangle$ durch den Basisvektor $\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ und $|\beta\rangle$ durch den Basisvektor $\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$ darstellen kann. Die Komponenten des Spinoperators sind dann als $\hat{s}_j = \frac{\hbar}{2}\sigma_j$ gegeben, wobei σ_j die sogenannten Pauli-Matrizen sind:

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

- Geben Sie $\hat{s}^2 = \hat{s}_x^2 + \hat{s}_y^2 + \hat{s}_z^2$ in der zweidimensionalen Matrixdarstellung an!
- Bestimmen Sie die Eigenwerte von \hat{s}_z ! (Hinweis: Wenden Sie dazu die Matrixdarstellung von \hat{s}_z auf $|\alpha\rangle, |\beta\rangle$ an.)
- Zeigen Sie, dass $|\alpha\rangle$ und $|\beta\rangle$ Eigenzustände von \hat{s}_x^2 , aber keine Eigenzustände von \hat{s}_x sind!
- Zeigen Sie mit Hilfe der Matrixdarstellung, dass die Spinoperatoren den Vertauschungsrelationen eines Drehimpulses genügen:

$$[\hat{s}^2, \hat{s}_j] = 0, \quad [\hat{s}_j, \hat{s}_k] = i\hbar\hat{s}_l \quad (j, k, l \text{ zyklisch}).$$

Aufgabe 10.1.2: Spin II

Die Spinfunktionen α und β sind nicht wie die räumlichen Orbitale im realen Raum darstellbar, sondern sie liegen in einem abstrakten Raum, dem Spinraum, den man sich ruhig als Rechenkrücke vorstellen kann. Um über Funktionen in diesem Raum formal integrieren zu können, wird eine ebenso abstrakte Koordinate ω , die Spinkoordinate, eingeführt. Die Funktionen α und β sollen in diesem Raum orthonormiert sein, also:

$$\langle\alpha|\alpha\rangle = \int d\omega \alpha^* \alpha = 1, \quad \langle\beta|\beta\rangle = \int d\omega \beta^* \beta = 1, \quad \text{und} \quad \langle\alpha|\beta\rangle = \int d\omega \alpha^* \beta = 0$$

Eine Integration über Spinorbitale bedeutet nun eine Integration über den raumabhängigen Teil **und** über den Spin. In der Bra-Ket-Schreibweise also:

$$\langle\chi_1|\hat{O}|\chi_2\rangle = \int \int \int \int dx dy dz d\omega \chi_1^* \hat{O} \chi_2$$

Vereinfachen Sie die folgenden Integrale über Spinorbitale des Wasserstoffatoms soweit wie möglich, wobei \hat{s}_z der Operator zur z -Komponente des Spins sei, \hat{H} der Hamiltonoperator des Wasserstoffatoms sei und $1s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$ und $3d_{xy}$ für die entsprechenden räumlichen

Orbitale des Wasserstoffes stehen! Trennen Sie dabei zunächst in spinabhängige und spinunabhängige Faktoren auf!

- | | |
|--|---|
| i) $\langle 1s\alpha 1s\alpha \rangle$ | iv) $\langle 1s\alpha \hat{s}_z 1s\alpha \rangle$ |
| ii) $\langle 1s\alpha 1s\beta \rangle$ | v) $\langle 3d_{xy}\beta \frac{1}{r} 2p_y\alpha \rangle$ |
| iii) $\langle 2p_x\alpha 1s\alpha \rangle$ | vi) $\langle 2p_z\alpha \hat{H} \hat{s}_z 2p_z\alpha \rangle$ |

Aufgabe 10.1.3: Leiteroperatoren und Spin

Werden die Spineigenfunktionen $|\alpha\rangle$ und $|\beta\rangle$ durch die Vektoren $\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ und $\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$ dargestellt, so sind die Komponenten \hat{s}_x , \hat{s}_y und \hat{s}_z des Spinoperators durch die Matrizen

$$\mathbf{s}_x = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{s}_y = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{s}_z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

gegeben.

- (a) Berechnen Sie die Darstellung \mathbf{s}_+ des sogenannten Aufsteigeoperators \hat{s}_+ , der durch

$$\hat{s}_+ = \hat{s}_x + i \hat{s}_y$$

gegeben ist.

- (b) Berechnen Sie welche Zustände erhalten werden, wenn \hat{s}_+

- i) auf den Spineigenzustand $|\alpha\rangle$

oder

- ii) auf den Spineigenzustand $|\beta\rangle$

wirkt.

10.2 Permutations-Symmetrie und Pauli-Prinzip

Aufgabe 10.2.1: Permutationssymmetrie von Wellenfunktionen

Der Permutationsoperator \hat{P}_{12} hat den Effekt, die Teilchen mit der allgemeinen Bezeichnung 1 und 2 zu vertauschen. Gegeben seien die folgenden Zweiteilchenwellenfunktionen $\Psi_1(r_1, r_2)$, $\Psi_2(r_1, r_2)$ und $\Psi_3(r_1, r_2)$

$$\Psi_1(r_1, r_2) = N_1 \phi_1(r_1) \phi_2(r_2),$$

$$\Psi_2(r_1, r_2) = N_2 [\phi_1(r_1) \phi_2(r_2) + \phi_1(r_2) \phi_2(r_1)],$$

$$\Psi_3(r_1, r_2) = N_3 [\phi_1(r_1) \phi_2(r_2) - \phi_1(r_2) \phi_2(r_1)],$$

wobei $\phi_1(r)$ und $\phi_2(r)$ allgemeine Einteilchenwellenfunktionen für Teilchen 1 bzw. 2 und r_1 bzw. r_2 deren Ortskoordinaten sind.

- (a) Welche der drei Zweiteilchenwellenfunktionen sind Eigenfunktionen des Permutationsoperators \hat{P}_{12} ? Wie lauten die zugehörigen Eigenwerte?
- (b) Welche der drei Funktionen beschreibt ein Fermionensystem, welche ein Bosonensystem?

Aufgabe 10.2.2: Gesamtspin zweier Elektronen

Betrachten Sie die folgenden Produkte (bzw. Linearkombinationen der Produkte) der Spinfunktionen zweier Elektronen:

$$\alpha(1)\alpha(2), \quad \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)), \quad \beta(1)\beta(2)$$

- (a) Wie lautet ihre Permutationssymmetrie bei Teilchenaustausch von 1 und 2?
- (b) Wie lauten die Eigenwerte der z -Komponente des Gesamtspinoperators $\hat{S} = \hat{s}_1 + \hat{s}_2$, das heißt des Operators $\hat{s}_{1z} + \hat{s}_{2z}$?
- (c) Geben Sie das Quadrat \hat{S}^2 des Gesamtspinoperators als Summe aus Produkten $\hat{s}_{i\nu}\hat{s}_{j\nu}$ mit $i, j = 1, 2$ und $\nu = x, y, z$ an!
- (d) Berechnen Sie die Wirkung von \hat{S}^2 auf das Produkt $\alpha(1)\alpha(2)$ der Spinfunktionen zweier Elektronen und geben Sie an, ob das Produkt eine Eigenfunktion zu \hat{S}^2 ist!

10.3 Addition von Drehimpulsen

Aufgabe 10.3.1: Addition von Drehimpulsen

Betrachten Sie ein System mit zwei Drehimpulsen, charakterisiert durch die vier Quantenzahlen j_1, m_1 und j_2, m_2 . Die ungekoppelten Zustände lauten $|j_1, m_1; j_2, m_2\rangle$, die gekoppelten Zustände werden mit $|j_1, j_2; j, m\rangle$ bezeichnet.

- (a) Zeigen Sie, dass die Definition des Gesamtdrehimpulsoperators $\hat{j} = \hat{j}_1 + \hat{j}_2$ die elementaren Vertauschungsrelationen für Drehimpulse (siehe Vorlesung) erfüllt! Welche Eigenwerte hat der Operator \hat{j}^2 folglich? Stellt der alternative Ansatz $\hat{A} = \hat{j}_1 - \hat{j}_2$ ebenfalls einen gültigen Drehimpulsoperator dar?
- (b) Zeigen Sie, dass die Drehimpulsoperatoren \hat{j}_1^2 und \hat{j}_{1z} sowie \hat{j}_2^2 und \hat{j}_{2z} für zwei *verschiedene* Teilchen 1 und 2 kommutieren! (Verwenden Sie dazu die Ortsdarstellung der Drehimpulsoperatoren in den Koordinaten x_1, y_1, z_1 für Teilchen 1 und x_2, y_2, z_2 für Teilchen 2.)
- (c) Zeigen Sie, dass der Operator des Gesamtdrehimpulsquadrates \hat{j}^2 und die Projektionen der Einzeldrehimpulse \hat{j}_{1z} (bzw. \hat{j}_{2z}) im allgemeinen *nicht* kommutieren! Wie ist dieses Ergebnis zu interpretieren?
- (d) Welche Werte kann die Gesamtdrehimpulsquantenzahl j annehmen, wenn $j_1 = 3$ und $j_2 = \frac{1}{2}$ sind? Welche Werte kann m_j annehmen?

Aufgabe 10.3.2: Drehimpulskopplung von zwei Komponenten

Gegeben sei ein System mit zwei Drehimpulskomponenten, z.B. Spin- und Bahndrehimpuls des Elektrons im Wasserstoffatom. Der Übergang von den ungekoppelten Zuständen $|j_1, m_{j_1}; j_2, m_{j_2}\rangle$ zu den gekoppelten Zuständen $|j_1, j_2; J, m_J\rangle$ ist durch die Vektorkopplungskoeffizienten (Clebsch-Gordan-Koeffizienten, siehe Vorlesung) gegeben. Betrachten Sie ein 2p-Elektron ($l = 1, s = \frac{1}{2}$).

- (a) Welche gekoppelten Zustände $|l, s; J, m_J\rangle$ sind für das 2p-Elektron möglich?
- (b) Welche der gekoppelten Zustände sind im Wasserstoffatom entartet?
- (c) Schreiben Sie den gekoppelten Zustand $|1, \frac{1}{2}; \frac{3}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$ als Linearkombination der ungekoppelten Zustände $|l, m_l; s, m_s\rangle = |l, m_l\rangle|s, m_s\rangle$ auf! Sie benötigen hierfür die folgenden Clebsch-Gordan-Koeffizienten $C(l, m_l, s, m_s; J, m_J)$:

$$C(1, -1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{3}{2}, -\frac{1}{2}) = \sqrt{\frac{1}{3}} \quad C(1, 0, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}; \frac{3}{2}, -\frac{1}{2}) = \sqrt{\frac{2}{3}}$$

Aufgabe 10.3.3: Erwartungswert des \hat{j}_x -Operators

Gegeben sei ein Zustand $|jm\rangle$ der sowohl Eigenzustand des Quadrates \hat{j}^2 eines Drehimpulsoperators \hat{j} wie auch Eigenzustand der zugehörigen z -Komponente \hat{j}_z von \hat{j} mit den zugehörigen Eigenwerten $\hbar^2(j(j+1))$ bzw. $\hbar m$ sei. Berechnen Sie den Erwartungswert

$$\langle jm | \hat{j}_x | jm \rangle$$

von $|jm\rangle$ mit der x -Komponente von \hat{j} !

Hinweis: Verwenden Sie dazu die Kommutatorrelation $[\hat{j}_y, \hat{j}_z] = i\hbar \hat{j}_x$ und die Hermizität der x -, y - und z -Komponenten des Drehimpulsoperators \hat{j} .

11 Angeregte Zustände des Heliumatoms

11.1 Angeregte Zustände des Heliumatoms

Aufgabe 11.1.1: Singulett- und Triplettzustände

Betrachten Sie ein 4-fach positiv geladenes Kohlenstoffkation, C^{4+} , das über nur noch 2 Elektronen verfügt. Die Spinanteile der Wellenfunktionen werden durch die sogenannten gekoppelten Spinzustände

$$\left. \begin{aligned} |1, 1\rangle &= \alpha(1)\alpha(2) &= |\uparrow\uparrow\rangle \\ |1, 0\rangle &= \frac{\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)}{\sqrt{2}} &= \frac{|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle}{\sqrt{2}} \\ |1, -1\rangle &= \beta(1)\beta(2) &= |\downarrow\downarrow\rangle \\ |0, 0\rangle &= \frac{\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)}{\sqrt{2}} &= \frac{|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle}{\sqrt{2}} \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \text{(Triplett)} \\ \text{(Singulett)} \end{array}$$

beschrieben.

- Warum sind für die Beschreibung von Vielteilchenzuständen diese gekoppelten Singulett- bzw. Triplettzustände erforderlich? Warum verwendet man nicht einfach die (scheinbar einfacheren) Produktzustände $|\uparrow\downarrow\rangle$ bzw. $|\downarrow\uparrow\rangle$?
- Welche Symmetrie besitzen die Triplett- bzw. Singulettzustände gegenüber Vertauschung der beiden Elektronen?
- Betrachten Sie nun zusätzlich folgende Ortsfunktionen, die für jedes der beiden Elektronen aus Eigenfunktionen des H-Atoms aufgebaut werden sollen:

$$\begin{aligned} \Psi_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= \psi_{100}(\mathbf{r}_1)\psi_{100}(\mathbf{r}_2) \\ \Psi_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= \frac{\psi_{100}(\mathbf{r}_1)\psi_{2lm}(\mathbf{r}_2) + \psi_{2lm}(\mathbf{r}_1)\psi_{100}(\mathbf{r}_2)}{\sqrt{2}} \\ \Psi_3(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= \frac{\psi_{100}(\mathbf{r}_1)\psi_{2lm}(\mathbf{r}_2) - \psi_{2lm}(\mathbf{r}_1)\psi_{100}(\mathbf{r}_2)}{\sqrt{2}} \end{aligned}$$

Welche Kombinationen von Orts- und Spinfunktionen sind aufgrund des Antisymmetriepostulats zulässig? Gibt es beispielsweise den Produktzustand $\Psi_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)|1, 0\rangle$?

Aufgabe 11.1.2: Triplettzustand $1s\alpha 2p_z\alpha$ für Helium

In erster Näherung ist die Wellenfunktion $\Psi(r_1, r_2)$ des Helium-Triplettzustandes der Konfiguration $(1s)(2p)$ mit magnetischer Spinquantenzahl $M_s = 1$ durch

$$\Psi(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_{100}(\vec{r}_1)\phi_{210}(\vec{r}_2) - \phi_{210}(\vec{r}_1)\phi_{100}(\vec{r}_2)) \alpha(1)\alpha(2)$$

gegeben. Dabei sei $\phi_{100}(\vec{r}_1)$ ein $1s$ -Orbital, $\phi_{210}(\vec{r}_2)$ ein $2p_z$ -Orbital jeweils zur Kernladungszahl $Z = 2$. Berechnen Sie die Energie dieses Zustandes unter Verwendung der unten

angegebenen Integrale in a.u., das heißt bilden Sie das entsprechende Matrixelement mit dem elektronischen Hamiltonoperator des He-Atoms!

$$\int \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \phi_{100}(\vec{r}_1) \phi_{210}(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_{100}(\vec{r}_1) \phi_{210}(\vec{r}_2) = J_{1s2p_z} = 0.49$$

$$\int \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \phi_{100}(\vec{r}_1) \phi_{210}(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_{100}(\vec{r}_2) \phi_{210}(\vec{r}_1) = K_{1s2p_z} = 0.03$$

Aufgabe 11.1.3: Slaterdeterminanten

Gegeben seien die normierten 1s- und 2s-Raumorbitale Ψ_{1s} und Ψ_{2s} .

- (a) Bilden Sie aus diesen zwei Raumorbitalen die vier Spinorbitale $\Psi_{1s\alpha}$, $\Psi_{2s\alpha}$, $\Psi_{1s\beta}$ und $\Psi_{2s\beta}$!
- (b) Betrachten Sie nun die folgenden Slaterdeterminanten für die $1s^2$ - bzw. $1s2s$ -Konfiguration des He-Atoms

$$\Psi_a(1, 2) = N \begin{vmatrix} \Psi_{1s\alpha}(1) & \Psi_{1s\beta}(1) \\ \Psi_{1s\alpha}(2) & \Psi_{1s\beta}(2) \end{vmatrix}, \quad \Psi_b(1, 2) = N \begin{vmatrix} \Psi_{1s\alpha}(1) & \Psi_{2s\beta}(1) \\ \Psi_{1s\alpha}(2) & \Psi_{2s\beta}(2) \end{vmatrix}.$$

Bestimmen Sie die Normierungskonstante N ! Zeigen Sie, dass $\Psi_a(1, 2)$ und $\Psi_b(1, 2)$ orthogonal sind!

- (c) Sind $\Psi_a(1, 2)$ und $\Psi_b(1, 2)$ Eigenfunktionen von \hat{S}_z und \hat{S}^2 ? Berechnen Sie dazu $\hat{S}_z \Psi_a$ bzw. $\hat{S}_z \Psi_b$ und $\hat{S}^2 \Psi_a$ bzw. $\hat{S}^2 \Psi_b$. Dabei sei $\hat{S}^2 = \vec{\hat{S}} \cdot \vec{\hat{S}}$ und $\vec{\hat{S}}$ der Zweielektronenspinoperator

$$\vec{\hat{S}} = \begin{pmatrix} \hat{S}_x \\ \hat{S}_y \\ \hat{S}_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \hat{S}_{x,1} \\ \hat{S}_{y,1} \\ \hat{S}_{z,1} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \hat{S}_{x,2} \\ \hat{S}_{y,2} \\ \hat{S}_{z,2} \end{pmatrix}.$$

(Hinweis: Berechnen Sie zunächst $\hat{S}^2 = \vec{\hat{S}} \cdot \vec{\hat{S}}$ und verwenden Sie:

$$\begin{aligned} \hat{s}_x|\alpha\rangle &= \frac{1}{2}|\beta\rangle & \hat{s}_y|\alpha\rangle &= \frac{i}{2}|\beta\rangle & \hat{s}_z|\alpha\rangle &= \frac{1}{2}|\alpha\rangle \\ \hat{s}_x|\beta\rangle &= \frac{1}{2}|\alpha\rangle & \hat{s}_y|\beta\rangle &= -\frac{i}{2}|\alpha\rangle & \hat{s}_z|\beta\rangle &= -\frac{1}{2}|\beta\rangle \end{aligned}$$

- (d) Welche drei weiteren Slaterdeterminanten kann man für die Konfiguration $1s2s$ bilden?
- (e) In der Vorlesung wurden Ihnen die genäherten Wellenfunktionen für die $1s^2$ - und $1s2s$ -Konfiguration des He-Atoms vorgestellt. Zeigen Sie, dass sich alle fünf Wellenfunktionen als Linearkombinationen von Slaterdeterminanten schreiben lassen!

Aufgabe 11.1.4: Zwei Teilchen im Kasten

Betrachten Sie zwei nichtwechselwirkende identische Fermionen der Masse m in einem eindimensionalen Kasten der Länge L . Der Hamiltonoperator für dieses System ist gegeben durch

$$\hat{H}(x_1, x_2) = \hat{h}(x_1) + \hat{h}(x_2)$$

mit

$$\hat{h}(x_i) = -\frac{1}{2m} \frac{d^2}{dx_i^2} + V(x_i) \quad (i = 1, 2)$$

wobei

$$V(x_i) = \begin{cases} 0 & \text{für } 0 \leq x \leq L \\ \infty & \text{für } x < 0 \text{ oder } x > L \end{cases}$$

ist. Dabei seien x_1 und x_2 die Ortskoordinaten der beiden Fermionen. Die Eigenfunktionen des Operators $\hat{h}(x_i)$ seien die Funktionen $\phi_n(x_i)$ mit den Eigenwerten ϵ_n , wobei n die zugehörige Quantenzahl eines Teilchens im Kasten angibt.

- Geben Sie die zu \hat{H} gehörige (normierte) Grundzustandswellenfunktion $\Psi_0(1, 2)$ einschließlich ihrer Spinanteile an! Drücken Sie dazu Ψ_0 durch die Funktionen $\phi_n(x_i)$ sowie die Spinfunktionen $\alpha(i)$ und $\beta(i)$ mit $i = 1, 2$ aus!
- Berechnen Sie $\hat{H}\Psi_0$ und geben Sie den Energieeigenwert von Ψ_0 an!
- Geben Sie jeweils den energetisch tiefsten angeregten Singulett-Eigenzustand sowie die energetisch tiefsten Triplett-Eigenzustände von \hat{H} und die zugehörigen Energien an!
- Geben Sie eine Grundzustandswellenfunktion von \hat{H} für den Fall an, dass es sich bei den Teilchen um zwei identische Bosonen handelt!

12 Einfachste zweiatomige Systeme

12.1 Das H_2^+ -Molekülion

Aufgabe 12.1.1: LCAO-Betrachtung des Wasserstoffmoleklions H_2^+

Die LCAO-Behandlung des Wasserstoffmoleklions H_2^+ in der Minimalbasis von zwei atomaren Wasserstoff-1s-Orbitalen führt auf ein verallgemeinertes Eigenwertproblem der Form

$$\begin{pmatrix} \alpha & \beta \\ \beta & \alpha \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_\alpha \\ c_\beta \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} 1 & S \\ S & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_\alpha \\ c_\beta \end{pmatrix}.$$

Lösen Sie dieses verallgemeinerte Eigenwertproblem, das heißt bestimmen Sie zunächst die Eigenwerte E und dann die zugehörigen Eigenvektoren!

Aufgabe 12.1.2: Wasserstoffmoleklion H_2^+

Die Wellenfunktion Ψ des Wasserstoffmoleklions H_2^+ kann durch Linearkombination zweier Wasserstoffgrundzustandsfunktionen ϕ_a, ϕ_b näherungsweise beschrieben werden. Verwenden Sie dazu den folgenden Ansatz:

$$\begin{aligned} \Psi_+ &= c(\phi_a + \phi_b), \\ \Psi_- &= c(\phi_a - \phi_b). \end{aligned}$$

- (a) Berechnen Sie die Normierungskonstante c aus den angegebenen Gleichungen, indem Sie diese durch das Überlappungsintegral

$$S = \int d\vec{r} \phi_a(\vec{r}) \phi_b(\vec{r})$$

ausdrücken! Die Wellenfunktionen ϕ_a, ϕ_b seien normiert.

- (b) Bestimmen Sie mit Hilfe der normierten Wellenfunktionen Ψ_\pm den Erwartungswert des Hamiltonoperators

$$\hat{H} = \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} \right),$$

und vergleichen Sie das Ergebnis mit der Gleichung

$$E = E_0 + \frac{C \pm D}{1 \pm S},$$

in der E_0 die Grundzustandsenergie des Wasserstoffatoms und S das Überlappungsintegral darstellen und C und D definiert sind als:

$$\begin{aligned} C &= \int d\vec{r} \phi_a(\vec{r}) \left(-\frac{1}{r_b} \right) \phi_a(\vec{r}), \\ D &= \int d\vec{r} \phi_a(\vec{r}) \left(-\frac{1}{r_a} \right) \phi_b(\vec{r}). \end{aligned}$$

- (c) Motivieren Sie den gewählten Ansatz dadurch, dass Sie ein lineares Variationsverfahren mit dem Ansatz

$$\Psi = c_1\phi_a + c_2\phi_b$$

durchführen! Beachten Sie dabei, dass die Basis nicht orthogonal ist, sondern dass gilt

$$\begin{aligned}\langle\phi_a|\phi_a\rangle &= \langle\phi_b|\phi_b\rangle = 1 \\ \langle\phi_a|\phi_b\rangle &= \langle\phi_b|\phi_a\rangle = S \quad .\end{aligned}$$

Sie müssen dann die Energie unter der Nebenbedingung $\langle\Psi|\Psi\rangle = 1$ minimieren.

12.2 Das H_2 -Molekül

Aufgabe 12.2.1: Elektronendichte des Wasserstoffmoleküls

- (a) Berechnen Sie die Elektronendichte $\rho(\vec{r})$ des Wasserstoffmoleküls für die in der Vorlesung besprochene Grundzustandswellenfunktion

$$\Psi_{MO}(\vec{r}, \vec{r}', \omega, \omega') = \phi_{1\sigma_g}(\vec{r})\phi_{1\sigma_g}(\vec{r}') \frac{1}{\sqrt{2}} \{\alpha(\omega)\beta(\omega') - \beta(\omega)\alpha(\omega')\}$$

mit dem normierten Orbital

$$\phi_{1\sigma_g} = \frac{1}{\sqrt{2+2S}} (\phi_a + \phi_b),$$

wobei ω und ω' die Spinvariablen, ϕ_a und ϕ_b die Wasserstoff-1s-Funktionen auf den Kernen a und b seien und S das Überlappungsintegral

$$S = \int d\vec{r} \phi_a(\vec{r})\phi_b(\vec{r})$$

sei. Die Elektronendichte der N Elektronen berechnet sich nach

$$\rho(\vec{r}) = N \int \int \int d\vec{r}' d\omega d\omega' \Psi_{MO}^*(\vec{r}, \vec{r}', \omega, \omega') \cdot \Psi_{MO}(\vec{r}, \vec{r}', \omega, \omega').$$

- (b) Interpretieren Sie die erhaltenen Terme!

Aufgabe 12.2.2: Molekulare Integrale

Betrachten Sie die in Aufgabe 12.2.1 gegebene Grundzustandswellenfunktion eines Wasserstoffmoleküls

$$\Psi_{MO}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \omega_1, \omega_2) = \phi_{1\sigma_g}(\vec{r}_1)\phi_{1\sigma_g}(\vec{r}_2) \frac{1}{\sqrt{2}} \{\alpha(\omega_1)\beta(\omega_2) - \beta(\omega_1)\alpha(\omega_2)\},$$

und berechnen Sie den Energieerwartungswert zum Hamiltonoperators des Wasserstoffmoleküls in atomaren Einheiten (siehe Vorlesung)! Drücken Sie das Ergebnis durch die folgende Integrale aus:

$$\begin{aligned}
 j &= \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \phi_a(\vec{r}_1)^2 \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \phi_b(\vec{r}_2)^2 \\
 k &= \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \phi_a(\vec{r}_1) \phi_b(\vec{r}_1) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \phi_a(\vec{r}_2) \phi_b(\vec{r}_2) \\
 l &= \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \phi_a(\vec{r}_1)^2 \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \phi_a(\vec{r}_2) \phi_b(\vec{r}_2) \\
 m &= \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \phi_a(\vec{r}_1)^2 \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \phi_a(\vec{r}_2)^2 \\
 S &= \int d\vec{r} \phi_a(\vec{r}) \phi_b(\vec{r}) \\
 j' &= \int d\vec{r} \frac{\phi_a(\vec{r})^2}{r_b} \\
 k' &= \int d\vec{r} \frac{\phi_a(\vec{r}) \phi_b(\vec{r})}{r_a}
 \end{aligned}$$

Aufgabe 12.2.3: „United-Atom“-Grenzfall für H_2

Wie groß wäre die elektronische Energie im H_2 -Molekül, (das heißt die Energie ohne die Kern-Kernabstoßung zu berücksichtigen), wenn man den Kernabstand R gegen Null gehen läßt (Grenzfall der vereinigten Atome)?

Aufgabe 12.2.4: Dissoziationsenergie des Wasserstoffmoleküls

Die Dissoziationsenergie des Wasserstoffmoleküls, das heißt die Reaktionsenergie der Reaktion $H_2 \rightarrow 2H$, beträgt 4.478 eV. Berechnen Sie die Reaktionsenergie ΔE für die genannte Reaktion in kJ/mol !

Verwenden Sie $1eV = 1.602 \cdot 10^{-19}J$ und $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}mol^{-1}$.

Aufgabe 12.2.5: Zustände des H₂-Moleküls

Betrachten Sie das H₂-Molekül.

- a) Geben Sie den elektronischen Hamilton-Operator \hat{H} des H₂-Moleküls in atomaren Einheiten an und benennen Sie die einzelnen Beiträge! Welchen Operator \hat{H}_0 erhalten Sie, wenn Sie die Elektron-Elektron-Abstoßung in \hat{H} vernachlässigen?

Im weiteren bezeichnen $\varphi_\sigma(\vec{r})$ (bindende Linearkombination) und $\varphi_{\sigma^*}(\vec{r})$ (antibindende Linearkombination) die Raumorbitale des H₂⁺-Molekülions (bei gleichem Kern-Kern-Abstand wie im H₂).

- b) Geben Sie die zu \hat{H}_0 gehörige (normierte) Grundzustandswellenfunktion $\Psi_0(1, 2)$ einschließlich ihrer Spinanteile an! Drücken Sie dazu Ψ_0 durch die Funktionen $\varphi_\sigma(\vec{r}_i)$ und $\varphi_{\sigma^*}(\vec{r}_i)$, sowie die Spinfunktionen $\alpha(i)$ und $\beta(i)$ mit $i = 1, 2$ aus!
- c) Geben Sie die Wellenfunktionen des energetisch tiefsten angeregten Singulett-Eigenzustands sowie der energetisch tiefsten Triplett-Eigenzustände von \hat{H}_0 an!
- d) Warum ist folgende Funktion $\tilde{\Psi}$ kein guter Ansatz für eine elektronische Wellenfunktion des H₂-Moleküls?

$$\tilde{\Psi}(1, 2) = \varphi_\sigma(\vec{r}_1)\varphi_{\sigma^*}(\vec{r}_2)\alpha(1)\beta(2)$$

Aufgabe 12.2.6: Hartree-Produkt / Slaterdeterminante

Gegeben sei ein N -Elektronen-Hamilton-Operator \hat{H}_0 der Form

$$\hat{H}_0 = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 + \sum_A \frac{Z_A}{r_{Ai}} \right] = \sum_{i=1}^N \hat{h}_0(i),$$

d. h. \hat{H}_0 besteht aus einer Summe von N Eielektronen-Operatoren, die identisch sind bis auf das Elektron, auf das sie sich beziehen. Außerdem seien die *Orbitale* $\phi_i(\vec{r}_i)$ Eigenfunktionen zum jeweiligen Eielektronen-Operator $\hat{h}_0(i)$ mit dem Eigenwert ε_i , also

$$\hat{h}_0(i)\phi_i(\vec{r}_i) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}_i).$$

(a) Zeigen Sie, dass das *Hartree-Produkt*

$$\Psi^{\text{Hartree}} = \phi_1(\vec{r}_1)\sigma_1(1)\phi_2(\vec{r}_2)\sigma_2(2)\phi_3(\vec{r}_3)\sigma_3(3)\cdots = \prod_{i=1}^N \phi_i(\vec{r}_i)\sigma_i(i)$$

Eigenfunktion zu \hat{H}_0 mit dem Eigenwert

$$E = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 + \cdots = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i$$

ist!

(b) Zeigen Sie, dass auch die *Slater-Determinante*

$$\begin{aligned} \Psi^{\text{Slater}} = \frac{1}{\sqrt{N!}} [& \phi_1(\vec{r}_1)\sigma_1(1)\phi_2(\vec{r}_2)\sigma_2(2)\phi_3(\vec{r}_3)\sigma_3(3)\cdots \\ & - \phi_2(\vec{r}_1)\sigma_2(1)\phi_1(\vec{r}_2)\sigma_1(2)\phi_3(\vec{r}_3)\sigma_3(3)\cdots \\ & + \phi_2(\vec{r}_1)\sigma_2(1)\phi_3(\vec{r}_2)\sigma_3(2)\phi_1(\vec{r}_3)\sigma_1(3)\cdots \\ & - \cdots] \end{aligned}$$

Eigenfunktion zu \hat{H}_0 ist! Was ist der zugehörige Eigenwert?

(c) Welcher qualitative Unterschied besteht zwischen Hartree-Produkt und Slater-Determinante?