Prof. D. Egorova

WS 2011/2012
Blatt 3
1.12.2011

Übungen zur Vorlesung
Theoretische Chemie, Quantenmechanik

Operatoren

1. Gegeben seien die Eigenwerte und Eigenfunktionen eines Operators $\hat{A}$,
   d.h. $\hat{A}|\phi_n\rangle = a_n|\phi_n\rangle$.
   Zeigen Sie, dass $|\phi_n\rangle$ auch Eigenfunktion des Operators $e^{\hat{A}}$ ist und bestimmen Sie den zugehörigen Eigenwert.
   Hinweis: Benutzen Sie dazu die Reihenentwicklung $e^{\hat{A}} = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(\hat{A})^m}{m!}$.

2. Bestimmen Sie die Kommutatoren $[e^{i\hat{x}}, \hat{p_x}]$ und $[e^{i\hat{H}}, \hat{H}]$.

Drehimpuls

3. In der Vorlesung wurde der Drehimpulsoperator $\hat{\vec{L}}$ definiert als

$$\hat{\vec{L}} = \vec{r} \times \hat{\vec{p}} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} \hat{p}_x \\ \hat{p}_y \\ \hat{p}_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} y\hat{p}_z - z\hat{p}_y \\ z\hat{p}_x - x\hat{p}_z \\ x\hat{p}_y - y\hat{p}_x \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \hat{L}_x \\ \hat{L}_y \\ \hat{L}_z \end{pmatrix},$$

   wobei $\hat{p}_x = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}$, $\hat{p}_y = -i\hbar\frac{\partial}{\partial y}$ und $\hat{p}_z = -i\hbar\frac{\partial}{\partial z}$ gilt.

   (a) Bestimmen Sie mittels der angegebenen Definition die Kommutatoren $[\hat{L}_x, \hat{L}_y]$, $[\hat{L}_x, \hat{L}_z]$ und $[\hat{L}_y, \hat{L}_z]$.

   (b) Zeigen Sie, dass $\hat{\vec{L}}^2$ mit $\hat{L}_x$, $\hat{L}_y$ und $\hat{L}_z$ kommutiert.

4. In Analogie zu den Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren des harmonischen Oszillators definiert man für Drehimpulsoperatoren die Leiteroperatoren

$$\hat{L}_+ = \hat{L}_x + i\hat{L}_y, \qquad \hat{L}_- = \hat{L}_x - i\hat{L}_y.$$

   (a) Bestimmen Sie die Kommutatoren $[\hat{L}_z, \hat{L}_+]$, $[\hat{L}_z, \hat{L}_-]$ und $[\hat{L}_+, \hat{L}_-]$.

   (b) Ψ sei eine Eigenfunktion von $\hat{L}_z$ zum Eigenwert $\hbar m$. Zeigen Sie, daß $\hat{L}_+\Psi$ und $\hat{L}_-\Psi$ ebenfalls Eigenfunktionen von $\hat{L}_z$ sind und bestimmen Sie die Eigenwerte. Hinweis: Benutzen Sie dazu das Ergebnis von Aufgabenteil (a).

5. (a) Ein System befinde sich in einem Eigenzustand $|lm\rangle$ zu $\hat{L}^2$ und $\hat{L}_z$. Was können Sie über den Zustand des Systems bezüglich $\hat{L}_x$ und $\hat{L}_y$ aussagen und warum?

   (b) $\hat{L}^2$ habe den Eigenwert $12\hbar^2$ für ein System. Welche Eigenwerte von $\hat{L}_z$ kann dieses System annehmen?

   (c) Ψ_m sei eine Eigenfunktion von $\hat{L}_z$ zum Eigenwert $\hbar m$. Was können Sie über $\hat{L}_+\Psi_m$ und $\hat{L}_-\Psi_m$ aussagen?

<u>*Wasserstoffatom*</u>

6. (a) Mit welcher Frequenz ν_{nm} muß man ein H-Atom bestrahlen, um ein Elektron vom Zustand $|m\rangle$ in den Zustand $|n\rangle$ anzuregen?

   (b) Geben Sie für das Wasserstoffatom die Energieunterschiede zwischen dem 2s- und den 2p-Zuständen und zwischen dem Grund- und den 4d-Zuständen an.

   (c) Geben Sie alle möglichen Kombinationen der Quantenzahlen n, l und m_l für die Hauptquantenzahl 3 an und benennen Sie die resultierenden Sätze von Eigenfunktionen (Orbitale).

7. Die Eigenfunktionen des Wasserstoffatoms sind gegeben als

$$\Psi_{nlm}(r,\theta,\phi) = N_{nl} R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta,\phi)$$

mit dem Radialanteil

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

Wir betrachten die $1s, 2s$ und $2p_0$ Funktionen Ψ_{100}, Ψ_{200} und Ψ_{210}.

   (a) Bestimmen Sie die Normierungskonstanten N_{nl} für diese drei Eigenfunktionen.

   (b) Bestimmen Sie die radiale Wahrscheinlichkeitsdichte $\rho(r)$ der drei Eigenfunktionen und skizzieren Sie diese.
   Hinweis: Die radiale Wahrscheinlichkeitsdichte ist definiert durch

$$\int_0^\infty r^2 dr \int_0^\pi \sin(\theta)\, d\theta \int_0^{2\pi} d\phi\, |\Psi_{nlm}(r,\theta,\phi)|^2 \;=\; \int_0^\infty dr \rho(r)$$

   (c) Bestimmen Sie den Erwartungswert des radialen Abstandes $< r >$ für die drei Eigenfunktionen.

   (d) Bestimmen Sie den Erwartungswert der potentiellen Energie $< V >= \left\langle -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}\right\rangle$ für den Grundzustand Ψ_{100}.

   (e) Bestimmen Sie den Erwartungswert der kinetischen Energie $< \hat{T} >$ für den Grundzustand Ψ_{100}.
   Hinweis: Benutzen Sie dazu die Energieeigenwerte des Hamiltonoperators aus der Vorlesung sowie das Ergebnis aus Teilaufgabe (d).

Zur Lösung dieser Aufgabe benötigen Sie die Laguerre-Polynome:

$$L_1^1(x) \;=\; -1, \qquad L_2^1(x) = 2(x-2), \qquad L_3^3(x) = -6,$$

die Kugelflächenfunktionen

$$Y_{00} \;=\; \frac{1}{\sqrt{4\pi}}, \qquad Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos(\theta)$$

sowie das Integral

$$\int_0^\infty dx\, x^m e^{-x} = m! \quad \text{für } m \in \mathbb{N}.$$

8. Wir betrachten die Eigenfunktionen des Wasserstoffatoms

$$\begin{aligned}
\Psi_{211}(r,\theta,\phi) &= \frac{a_0^{-5/2}}{8\sqrt{\pi}}\, re^{-\frac{r}{2a_0}} \sin(\theta)\, e^{i\phi} \\
\Psi_{21-1}(r,\theta,\phi) &= \frac{a_0^{-5/2}}{8\sqrt{\pi}}\, re^{-\frac{r}{2a_0}} \sin(\theta)\, e^{-i\phi}
\end{aligned}$$

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

$$\Psi_{2p_y} = \frac{-i}{\sqrt{2}}(\Psi_{211} - \Psi_{21-1})$$

(a) Zeigen Sie, daß Ψ_{2p_y} 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 Ψ_{2p_y} präpariert. Was sind die möglichen Meßwerte bei einer Messung der z-Komponente des Drehimpulses? Bestimmen Sie die Wahrscheinlichkeiten diese Eigenwerte zu finden.

9. Die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung für das H-Atom ist gegeben durch

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{\hat{L}^2}{2mr^2} + V(\mathbf{r})\right]\Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r}). \tag{1}$$

Der Ortsvektor des Elektrons ist durch $\mathbf{r} = (r,\theta,\varphi)$ gegeben. Aufgrund der Kugelsymmetrie des Coulomb-Potentials gilt $V(\mathbf{r}) = V(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$.

(a) Wie erhält man aus Gl. (1) die *Radialgleichung*, welche nur noch von r abhängt?

(b) Geben Sie den Kommutator $\left[\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}\right), \hat{L}^2\right]$ an.