Prof. D. Egorova

WS 2011/2012
Blatt 4
13.12.2011

Übungen zur Vorlesung
Theoretische Chemie: Quantenmechanik

Wasserstoffatom

1. Schreiben Sie die Wellenfunktionen $\Psi_{nlm}(r,\theta,\phi)$ des H-Atoms für die Hauptquantenzahl $n = 3$ explizit auf.

2. Bilden Sie

$$\Psi_{2p_x} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_{211} + \Psi_{21-1}), \qquad \Psi_{3d_{xz}} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_{321} + \Psi_{32-1}), \qquad \Psi_{3d_{xy}} = \frac{-i}{\sqrt{2}}(\Psi_{322} - \Psi_{32-2}),$$

$$\Psi_{3d_{yz}} = \frac{-i}{\sqrt{2}}(\Psi_{321} - \Psi_{32-1}), \qquad \Psi_{3d_{x^2-y^2}} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_{322} + \Psi_{32-2}).$$

Geben Sie auch $\Psi_{3d_{z^2}}$ und Ψ_{2p_z} an.

Variationsmethode

3. Anwendung der nichtlinearen Variationsmethode auf den Grundzustand des harmonischen Oszillators. 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

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

wobei N eine Normierungskonstante und α der Variationsparameter ist.
Bestimmen Sie die Normierungskonstante N.
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.
Bestimmen Sie den Näherungswert für die Grundzustandsenergie, $E(\alpha_{min})$, und vergleichen Sie diese mit der exakten Grundzustandsenergie des harmonischen Oszillators.

Zur Lösung dieser Aufgabe benötigen Sie die Integrale

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

4. Wiederholen Sie die Rechnung aus Aufgabe 3 für die Wellenfunktion

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

Zur Lösung dieser Aufgabe benötigen Sie die Integrale

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx\, \frac{1}{(\alpha^2 + x^2)^2} = \frac{\pi}{2\alpha^3} \qquad \int_{-\infty}^{\infty} dx\, \frac{x^2}{(\alpha^2 + x^2)^2} = \frac{\pi}{2\alpha}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx\, \frac{1}{(\alpha^2 + x^2)^4} = \frac{5\pi}{16\alpha^7} \qquad \int_{-\infty}^{\infty} dx\, \frac{x^2}{(\alpha^2 + x^2)^4} = \frac{\pi}{16\alpha^5}$$

5. Der harmonische Oszillator ist zwar ein ausgesprochen wichtiges Modell, in Wirklichkeit sind aber viele Prozesse anharmonisch. Zur näherungsweisen Lösung anharmonischer Oszillatoren bietet sich die lineare Variationsrechnung an.

   (a) Ein Teilchen der Masse m bewege sich im folgenden Potential $V(x)$

   $$V(q) = \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 + \frac{1}{2\sqrt{\hbar}}m^{3/2}\omega^{5/2}x^3 + \frac{1}{2\hbar}m^2\omega^3 x^4.$$

   Wechseln Sie zur dimensionlosen Koordinate $\xi = x\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}$ und stellen Sie den Hamiltonoperator $\hat{H}$ auf.

   (b) Zerlegen Sie dann $\hat{H}$ in $\hat{H}_0$, wofür Sie die Lösungen bereits kennen, und einen Operator $\hat{H}_1$, welcher eine Korrektur für die Anharmonizität darstellt.

   (c) Wie lautet die Matrixdarstellung von $\hat{H}_0$ in der Basis der harmonischen Oszillatorfunktionen $\{\phi_0(\xi), \phi_1(\xi)\}$?

   (d) Bestimmen Sie die Matrixdarstellung von $\hat{H}_1$ in der Basis der harmonischen Oszillatorfunktionen $\{\varphi_0, \varphi_1\}$. Benutzen Sie dabei, dass

   $$\xi\phi_n(\xi) = \sqrt{\frac{n}{2}}\phi_{n-1}(\xi) + \sqrt{\frac{n+1}{2}}\phi_{n+1}(\xi).$$

   (e) Wie sieht die Gesamt-Hamiltonmatrix $\mathbf{H}$ aus?

   (f) Berechnen Sie die beiden Eigenwerte des anharmonischen Oszillators in der gegebenen Basis.

6. Hellmann-Feynman Theorem:
   Wir betrachten einen Hamiltonoperator $\hat{H}(\lambda)$, der von einem Parameter λ abhängt. Entsprechend werden auch die Eigenfunktionen von $\hat{H}$, $|\Phi(\lambda)\rangle$, von λ abhängen. Das Hellmann-Feynman Theorem besagt, daß für eine beliebige Eigenfunktion $|\Phi(\lambda)\rangle$ von $\hat{H}(\lambda)$ gilt:

   $$\frac{\partial}{\partial\lambda}\langle\Phi(\lambda)|\hat{H}(\lambda)|\Phi(\lambda)\rangle \quad = \quad \langle\Phi(\lambda)|\frac{\partial}{\partial\lambda}\hat{H}(\lambda)|\Phi(\lambda)\rangle.$$

   Wir betrachten speziell den Hamiltonoperator eines wasserstoffähnlichen Atoms aus der Vorlesung

   $$\hat{H} \quad = \quad \hat{T} - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}.$$

   Verifizieren Sie das Hellmann-Feynman Theorem explizit für die Ableitung nach der Kernladungszahl Z im Grundzustand $|\Psi_{100}\rangle$ von $\hat{H}$, d.h. zeigen Sie

   $$\frac{\partial}{\partial Z}\langle\Psi_{100}|\hat{H}|\Psi_{100}\rangle \quad = \quad \langle\Psi_{100}|\frac{\partial\hat{H}}{\partial Z}|\Psi_{100}\rangle.$$

   Der Grundzustand $|\Psi_{100}\rangle$ ist gegeben durch $\Psi_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-Zr/a_0}$.