

Seminar 'Mathematik für Chemiker'

9. Übung: Ausblick auf die Quantenmechanik - Operatoren und das 1s-Orbital

Aufgabe 1: Eigenfunktionen von Operatoren

Bisher wurden Eigenwertprobleme bezüglich einer Matrix behandelt. Aber auch für andere Objekte, wie Operatoren, können Eigenwertgleichungen aufgestellt werden. Ein Operator $\hat{A}$ ist eine mathematische Vorschrift, die (in unserem Beispiel) auf eine Funktion wirkt und diese in eine neue Funktion überführt. Die Eigenwertgleichung des Operators (Gl. 1) enthält seine Eigenwerte λ und Eigenfunktionen $f(x, y, \dots)$.

$$\hat{A} f(x, y, \dots) = \lambda \cdot f(x, y, \dots) \quad (1)$$

Aus dieser Gleichung ist ersichtlich, dass eine Eigenfunktion eines Operators vorliegt, wenn die durch Einwirken des Operators auf die Funktion gebildete neue Funktion ein Vielfaches der ursprünglichen Funktion ist. Der entsprechende Faktor ist dann der Eigenwert. Wichtige Operatoren in Physik, Quantenmechanik, etc. sind z.B.:

Nabla-Operator:	Laplace-Operator:	Orts-Operator:	Impuls-Operator:
$\nabla = (\frac{\partial}{\partial x_1} \quad \dots \quad \frac{\partial}{\partial x_n})^T$	$\Delta = \sum_{i=1}^n (\frac{\partial^2}{\partial x_i^2})$	$\hat{x} = ([x_1] \quad \dots \quad [x_n])^T$	$\hat{p} = (\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x_1} \quad \dots \quad \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x_n})^T = \frac{\hbar}{i} \nabla$

Hier werden nur eindimensionale Funktionen und Operatoren betrachtet. Ist die angegebene Funktion eine Eigenfunktion der beiden jeweiligen Operatoren? Geben Sie ggf. auch den Eigenwert mit an.

- | | | |
|---|----------------------------------|----------------|
| a) $f(x) = e^{kx}$ ($k \neq 0$) | (I) $\hat{x}$ | (II) $\hat{p}$ |
| b) $g(x) = A \cdot e^{ikx} + B \cdot e^{-ikx}$ ($A, B, k \neq 0, i^2 = -1$) | (I) ∇ | (II) Δ |
| c) $h(x) = \cos(i \cdot \ln x) - i \cdot \sin(i \cdot \ln x)$ ($i^2 = -1$) | (I) $\hat{O} = (\nabla \hat{x})$ | (II) $\hat{p}$ |

• *Tipp zu c): Eulersche Formel für $e^{-i\varphi}$*

Aufgabe 2: Korrespondenzprinzip

Das Korrespondenzprinzip besagt, dass quantenmechanische Operatoren aus den entsprechenden klassischen Zusammenhängen ableitbar sind.

- a) Wie hängt in der klassischen Mechanik die kinetische Energie T von Masse und Impuls ab?
- b) Zeigen Sie folgenden Zusammenhang zwischen Nabla-Operator (∇) und Laplace-Operator (Δ):

$$\Delta = \nabla^2 \quad (2)$$

- c) Leiten Sie, unter Nutzung der Ergebnisse aus a) und b), den quantenmechanischen Operator $\hat{T}$ der kinetischen Energie her. Ersetzen Sie dazu Impuls durch Impuls-Operator und vereinfachen Sie.

Aufgabe 3: 1s-Orbital

a) Was ist ein Orbital?

b) Ein Orbital kann im Allgemeinen in einen radius- und einen winkelabhängigen Teil separiert werden (Gleichung (1)). Was bedeuten die Indizes an den Funktionen ψ , R und Y ? Welche Werte haben diese Indizes für ein 1s-Orbital und welche Symmetrie besitzt dieses? Ist das 1s-Orbital somit winkelabhängig und was bedeutet das für $Y_{l,m}(\theta, \phi)$?

$$\psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) \cdot Y_{l,m}(\theta, \phi) \quad (3)$$

c) Nun betrachten wir nur den radialen Anteil des 1s-Orbitals (Gleichung (2)), aus dem sich nach Gleichung (3) auch die radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte $\varphi(r)$ ergibt. Hierbei ist c ein konstanter Faktor und a_0 der Bohrsche Radius (Konstante).

$$R_{1,0}(r) = c \cdot e^{-\frac{r}{a_0}} \quad (4)$$

$$\varphi(r) = 4\pi r^2 \cdot [R(r)]^2 \quad (5)$$

Bestimmen Sie c so, dass die Gesamtwahrscheinlichkeit gleich 1 ist, d.h. Gleichung (4) erfüllt ist.

$$\int_0^{+\infty} \varphi(r) dr = 1 \quad (6)$$

d) Wie groß ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte $\varphi_{1,0}(r)$ für $r = 0$ und $r \rightarrow +\infty$? Was ist der wahrscheinlichste Abstand des 1s-Elektrons vom Kern und was ist der mittlere Abstand? Skizzieren Sie die radiale Wellenfunktion $R_{1,0}(r)$ sowie die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte $\varphi_{1,0}(r)$ für das 1s-Orbital.

e) Skizzieren Sie die Verteilungsfunktion $\Phi_{1,0}(z)$ zur Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte $\varphi_{1,0}(r)$.

Zusatz: Berechnen Sie $\Phi_{1,0}(z)$ durch Integration von $\varphi_{1,0}(r)$ im Intervall $[0; z]$. Für welchen Wert von z wird die für die räumliche Darstellung der Orbitale übliche kumulative Wahrscheinlichkeit von 0,9 erreicht?

Hinweise für c) und d):

$$\int_0^{+\infty} x^2 \cdot e^{-t \cdot x} = \frac{2}{t^3} \quad \int_0^{+\infty} x^3 \cdot e^{-t \cdot x} = \frac{6}{t^4} \quad (7)$$