
Seminar zur Vorlesung Quantenmechanik
Übungsblatt 8
Wasserstoffähnliche Systeme und Orbitale

Wintersemester 15/16

1 Winkelabhängiger Teil: Kugelflächenfunktionen

Der Hamilton-Operator für ein Teilchen auf einer Kugeloberfläche lautet in Kugelkoordinaten:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2mr^2}\Lambda^2 \quad (1)$$

wobei der Legendre-Operator Λ^2 durch

$$\Lambda^2 = \frac{1}{\sin^2(\theta)} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \frac{1}{\sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin(\theta) \frac{\partial}{\partial \theta} \quad (2)$$

gegeben ist. Mit dem Trägheitsmoment $I = mr^2$ lautet die Schrödinger-Gleichung für das Teilchen auf einer Kugeloberfläche:

$$\Lambda^2 \psi = -\left(\frac{2IE}{\hbar^2}\right) \psi \quad (3)$$

Die Eigenfunktionen zum Legendre-Operator sind die Kugelflächenfunktionen $Y_{l,m}$, für die folgende Eigenwertgleichung erfüllt ist:

$$\Lambda^2 Y_{l,m} = -l \cdot (l+1) \cdot Y_{l,m} \quad (4)$$

(a) (i) Was ist ein Orbital?

(ii) Was sind l und m ? Erläutern Sie folgende Aussage: Bezüglich m sind die Energieniveaus $(2l+1)$ -fach entartet.

(iii) Zeigen Sie, dass die zum p_0 -Orbital gehörende Kugelflächenfunktion Lösung der Schrödinger-Gleichung des Teilchens auf der Kugeloberfläche ist.

(iv) Welche Energie besitzt ein Elektron auf dem l -ten Niveau für eine Kugel mit dem Radius r ? Geben Sie eine Gleichung an.

b) (i) Warum sind die s-Orbitale kugelsymmetrisch?

(ii) Zeigen Sie, dass die zum p_{+1} -Orbital gehörende Kugelflächenfunktion normiert ist.

(iii) Zeigen Sie, dass die zum s- und p_0 -Orbital gehörenden Kugelflächenfunktionen orthogonal sind.

Hinweis: Beachten Sie bei (ii) und (iii) die Orthonormalitätsrelation (Gl. (5)) sowie die Integrationsgrenzen $0 \leq \phi \leq 2\pi$ und $0 \leq \theta \leq \pi$

$$\int_{\phi=0}^{2\pi} \int_{\theta=0}^{\pi} Y_{l,m}^* Y_{l',m'} \sin(\theta) \, d\theta \, d\phi = \delta_{l,l'} \delta_{m,m'} \quad (5)$$

- c) (i) Berechnen Sie die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion (ohne Vorfaktor und radiusabhängigen Teil) für das p_{+1} - sowie das p_0 -Orbital.

(ii) Verdeutlichen Sie die Winkelverteilung beider Orbitale, indem Sie die Wahrscheinlichkeitsdichte in einem Polardiagramm auftragen. Wie sieht diese für p_{-1} aus?

Hinweise: $\cos^2(\theta) = 1 - \sin^2(\theta)$

θ [°]	0	30	60	90	120	150	180
$\sin^2(\theta)$	0	0.25	0.75	1	0.75	0.25	1

(iii) Wie kommt die Räumlichkeit der drei Wahrscheinlichkeitsdichten zustande und welche Geometrie haben sie?

(iv) Das p_0 -Orbital ist bereits reellwertig und entspricht dem p_z -Orbital. Dagegen sind p_{+1} bzw. p_{-1} komplexwertig. Durch Linearkombination der beiden letztgenannten Orbitale können die reellwertigen Orbitale p_x und p_y generiert werden. Zeigen Sie, dass p_x (ohne radiusabhängigen Teil) reellwertig ist. Benutzen Sie die eulersche Formel.

$$p_x = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_{+1} - p_{-1}) \quad (6)$$

Wichtige Kugelflächenfunktionen und Integrale für die Aufgabe:

$$\begin{aligned} Y_{0,0} &= \sqrt{\frac{1}{4\pi}} \\ Y_{1,0} &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos(\theta) \\ Y_{1,\pm 1} &= \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin(\theta) e^{\pm i\phi} \\ \int \sin^3(x) dx &= -\cos(x) + \frac{1}{3} \cos^3(x) \\ \int \sin(x) \cos(x) dx &= -\frac{1}{2} \cos^2(x) \end{aligned}$$

2 Drehimpuls

- (i) Die Definition des Drehimpulses in der klassischen Physik lautet:

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} \quad (7)$$

Wenden Sie das Korrespondenzprinzip an, um $\hat{l}_z$ (Operator für z-Komponente des Drehimpulses) zu erhalten.

- (ii) In Polarkoordinaten hat $\hat{l}_z$ folgende Form:

$$\hat{l}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \phi} \quad (8)$$

Zeigen Sie unter Nutzung des Produktansatzes für die Kugelflächenfunktionen (Gl. (9)), dass diese Eigenfunktionen von $\hat{l}_z$ sind. Wie sind die zugehörigen Eigenwerte definiert?

$$Y_{l,m} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \Theta_{l,m}(\theta) e^{im\phi} \quad (9)$$

(iii) Für den gesamten Drehimpuls-Operator $\hat{L}$ gilt:

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \Lambda^2 \quad (10)$$

Welche Eigenwerte besitzt der Betrag des Gesamtdrehimpulses? Beschreiben Sie anhand der Eigenwerte von $\hat{L}$ und $\hat{L}_z$ die Richtungsquantisierung des Drehimpulses für $l = 1$.

3 Radiusabhängiger Teil

Wasserstoffähnliche Systeme sind Zwei-Teilchen-Systeme z.B. aus einem Atomkern und einem Elektron. Die Schrödinger-Gleichung für solche Systeme kann noch analytisch gelöst, wenn relative Koordinaten sowie ein Separationsansatz für die Wellenfunktion gewählt werden.

a) (i) Die Schrödingergleichung für ein System aus Atomkern und Elektron lautet in relativen Kugelkoordinaten:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} \Psi(r, \theta, \phi) + \frac{1}{r^2} \Lambda^2 \Psi(r, \theta, \phi) + \frac{Z \cdot e^2 \cdot \mu}{2\pi \cdot \epsilon_0 \cdot \hbar^2 \cdot r} \Psi(r, \theta, \phi) = -\frac{2 \cdot \mu \cdot E}{\hbar^2} \cdot \Psi(r, \theta, \phi) \quad (11)$$

Erläutern Sie, wie man von dieser zur radialen Schrödingergleichung kommt.

(ii) Was ist n ? Die Energie-Eigenwerte sind in jedem kugelsymmetrischen Coulomb-Potential bezüglich m und l entartet, was man leicht an Gl. (12) sieht. Zeichnen Sie ein Energieniveauschema für das Wasserstoff-Atom bis $n = 3$ und beschriften Sie mit Quantenzahlen. Wann wird die Entartung aufgehoben?

$$E_n = - \left(\frac{Z^2 \mu e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} \right) \cdot \frac{1}{n^2} \quad (12)$$

(iii) Warum kann statt der reduzierten Masse μ in guter Näherung auch die Elektronenmasse m_e verwendet werden, um die Energie-Eigenwerte zu berechnen? Um welchen Faktor unterscheiden sich die Ionisierungsenergien von H und He^+ ? Geben Sie einen Näherungswert an.

b) Es seien $R_{n,l}(r)$ der Radialanteil der Wellenfunktion und $P_{n,l}(r)$ die zugehörige Wahrscheinlichkeitsverteilung:

$$P_{n,l}(r) = r^2 \cdot [R_{n,l}(r)]^2 \quad (13)$$

(i) Berechnen Sie für das 2p-Orbital des H-Atoms den wahrscheinlichsten Radius r_{max} sowie den mittleren Radius $\langle r \rangle$.

(ii) Wie viele Knoten hat ein 2s-Orbital? Bei welchen Abständen r liegen diese für das He^+ -Ion?

(iii) Skizzieren Sie die radiale Wellenfunktion sowie die zugehörige Wahrscheinlichkeitsverteilung jeweils für das 2s- und das 2p-Orbital.

Hinweise: Bei den Berechnungen von r_{max} sowie den Knotenpunkten kann jeweils der

konstante Vorfaktor weggelassen werden. Der Mittelwert einer kontinuierlich verteilten Größe x mit der Wahrscheinlichkeitsverteilung $P(x)$ ist:

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} x \cdot P(x) \, dx \quad (14)$$

Beachten Sie, dass die radiale Wahrscheinlichkeitsverteilung nur im Intervall $[0; +\infty]$ definiert ist, d.h. die Integrationsgrenzen entsprechend zu wählen sind.

Wichtige radiale Wellenfunktionen und Integrale für die Aufgabe:

$$R_{2,0} = \sqrt{\frac{\alpha^3}{8}} \cdot (2 - \alpha \cdot r) \cdot e^{-\frac{\alpha}{2}r}$$

$$R_{2,1} = \sqrt{\frac{\alpha^3}{24}} \cdot \alpha \cdot r \cdot e^{-\frac{\alpha}{2}r}$$

$$\text{mit } \alpha = \frac{Z}{a_0}$$

$$\int_0^{+\infty} x^n e^{-tx} \, dx = \frac{n!}{t^{n+1}}$$