Heiko Dumlich, Max Hoffmann 31. Mai 2007

6 Übungsblatt Atom- und Molekülphysik

6.1 (Variationsverfahren)

Es ist folgende Testfunktion gegeben:

$$\psi_{tr} = \begin{cases} a^2 - x^2, & -a \leq x \leq a \\ 0, & x > a, x < -a \end{cases}$$

Für diese ist $\epsilon(a)$ zu berechnen, das Minimum von $\epsilon(a)$ zu bestimmen und das Ergebnis mit $E_0 = \hbar\omega/2$ zu vergleichen. Wir nutzen das Ritzsche Variationsverfahren:

$$\epsilon = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \psi_{tr}^* \hat{H} \psi_{tr}}{\int_{-\infty}^{\infty} \psi_{tr}^* \psi_{tr}} \tag{1}$$

Die Grenzen transformieren sich, da für $x > a, x < -a$ die Testfunktion 0 wird, von $-\infty$ zu $-a$ bzw. von ∞ zu a. Für den Hamiltonian gilt:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$$

wobei wir in diesem Fall das Potential des harmonischen Oszillators $V(x) = \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$ besitzen, somit können wir in (1) einsetzen:

$$\begin{aligned}
\epsilon &= \frac{-\frac{\hbar^2}{2m}\int_{-a}^{a} dx\ \left(a^2 - x^2\right)\left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2\right]\left(a^2 - x^2\right)}{\int_{-a}^{a} dx\ \left(a^2 - x^2\right)^2} \\
&= \frac{-\frac{\hbar^2}{2m}\int_{-a}^{a} dx\ \left(a^2 - x^2\right)(-2) - \frac{1}{2}m\omega^2 \int_{-a}^{a} dx\ \left(a^2 - x^2\right)^2 x^2}{\int_{-a}^{a} dx\ \left(a^4 - 2a^2x^2 + x^4\right)} \\
&= \frac{\frac{\hbar^2}{m}\int_{-a}^{a} dx\ \left(a^2 - x^2\right) - \frac{m\omega^2}{2}\int_{-a}^{a} dx\ \left(a^4x^2 - 2a^2x^4 + x^6\right)}{\int_{-a}^{a} dx\ \left(a^4 - 2a^2x^2 + x^4\right)}
\end{aligned}$$

Wir können die Integrale berechnen:

$$\epsilon(a) = \frac{\frac{\hbar^2}{m}\left[a^2x - \frac{1}{3}x^3\right]_{-a}^{a} - \frac{m\omega^2}{2}\left[\frac{1}{3}a^4x^3 - \frac{1}{5}2a^2x^5 + \frac{1}{7}x^7\right]_{-a}^{a}}{\left[a^4x - \frac{2}{3}a^2x^3 + \frac{1}{5}x^5\right]_{-a}^{a}} = \frac{\frac{\hbar^2}{m}\frac{4}{3}a^3 - \frac{m\omega^2}{2}\left(\frac{2}{3}a^7 - \frac{4}{5}a^7 + \frac{2}{7}a^7\right)}{\frac{16}{15}a^5}$$

Dies liefert also:

$$\epsilon(a) = \frac{5}{4}\frac{\hbar^2}{ma^2} + \frac{1}{14}m\omega^2 a^2.$$

Das Minimum findet sich mit:

$$\frac{\partial\epsilon\left(a\right)}{\partial a}=0=-\frac{5}{2}\frac{\hbar^2}{ma^3}+\frac{2}{14}m\omega^2a\Rightarrow\frac{35\hbar^2}{2m^2\omega^2}=a^4.$$

Damit ist also $a=\sqrt[4]{\frac{35}{2\hbar^2m^2\omega^2}}$. Wir können einsetzen in $\epsilon\left(a\right)$ und erhalten:

$$\epsilon\left(a\right)=\frac{1}{a^2}\left(\frac{5}{4}\frac{\hbar^2}{m}+\frac{1}{14}m\omega^2a^4\right)=\frac{m\omega\sqrt{2}}{\hbar\sqrt{35}}\left(\frac{5}{4}\frac{\hbar^2}{m}+\frac{35\hbar^2m\omega^2}{28m^2\omega^2}\right)=\sqrt{\frac{10}{7}}\frac{\hbar\omega}{2}$$

Wir können den numerischen Wert angeben:

$$\epsilon\left(a\right)=1,195\,E_0.$$

Damit liegt $\epsilon\left(a\right)$ um ca. 20% über E_0.

6.2 (Operatoren und Kommutatoren)

siehe - per Hand -

6.3 (Kugelflächenfunktionen)

siehe - per Hand -

6.4 (Kugelflächenfunktionen und Normierungskonstanten)

6.4 Berechnung der Y2m und ihrer Normierungskonstanten ausgehend von Y22

```
Y22 = 1/4 Sqrt[15/2/π] Sin[x]^2 Exp[i 2 y];
```

- **Berechnung von Y21 und der Normierungskonstanten N21:**

```
Y21a = hbar Exp[-i y] (-D[Y22, x] + i Cot[x] D[Y22, y])
```

$$-e^{iy}\,\text{hbar}\sqrt{\frac{15}{2\pi}}\,\text{Cos}[x]\,\text{Sin}[x]$$

$$\text{Y21b} = -e^{-iy}\,\text{hbar}\sqrt{\frac{15}{2\pi}}\,\text{Cos}[x]\,\text{Sin}[x];$$

```
N21 = Sqrt[Integrate[Integrate[Y21a Y21b Sin[x], {x, 0, π}], {y, 0, 2π}]]
Integrate[Cos[x]^2 Sin[x]^3, {x, 0, π}]
```

$$\frac{4}{15}$$

- **Berechnung von Y20 und der Normierungskonstanten N20:**

```
Y21 = 1/2 Exp[-i y] (-D[Y22, x] + i Cot[x] D[Y22, y]);
Y20a = hbar Exp[-i y] (-D[Y21, x] + i Cot[x] D[Y21, y])
```

$$e^{-iy}\,\text{hbar}\left(e^{iy}\sqrt{\frac{15}{2\pi}}\,\text{Cos}[x]^2-\frac{1}{2}e^{iy}\sqrt{\frac{15}{2\pi}}\,\text{Sin}[x]^2\right)$$

$$\text{Y20a} = \text{hbar}\sqrt{\frac{15}{2\pi}}\left(3/2\,\text{Cos}[x]^2-\frac{1}{2}\right);$$

$$\text{Y20b} = \text{hbar}\sqrt{\frac{15}{2\pi}}\left(3/2\,\text{Cos}[x]^2-\frac{1}{2}\right);$$

```
N20 = Sqrt[Integrate[Integrate[Y20a Y20b Sin[x], {x, 0, π}], {y, 0, 2π}]]
```

- **Berechnung von Y2m1 und der Normierungskonstanten N2m1:**

```
Y20 = 1/Sqrt[6] Sqrt[15/(2 π)] (3/2 Cos[x]^2 - 1/2);

Y2m1a = hbar Exp[-i y] (-D[Y20, x] + i Cot[x] D[Y20, y])
```

$\frac{3}{2} e^{-i y}\, \text{hbar} \sqrt{\frac{5}{\pi}}\, \text{Cos}[x]\, \text{Sin}[x]$

$\text{Y2m1b} = \frac{3}{2} e^{i y}\, \text{hbar} \sqrt{\frac{5}{\pi}}\, \text{Cos}[x]\, \text{Sin}[x];$

```
N2m1 = Sqrt[Integrate[Integrate[Y2m1a Y2m1b Sin[x], {x, 0, π}], {y, 0, 2 π}]]
```

$\sqrt{6}\sqrt{\text{hbar}^2}$

- **Berechnung von Y2m2 und der Normierungskonstanten N2m2:**

$\text{Y2m1} = 1/\sqrt{6}\ \frac{3}{2} e^{-i y} \sqrt{\frac{5}{\pi}}\, \text{Cos}[x]\, \text{Sin}[x];$

```
Y2m2a = hbar Exp[-i y] (-D[Y2m1, x] + i Cot[x] D[Y2m1, y])
```

$\frac{1}{2} e^{-2 i y}\, \text{hbar} \sqrt{\frac{15}{2\pi}}\, \text{Sin}[x]^2$

$\text{Y2m2b} = \frac{1}{2} e^{2 i y}\, \text{hbar} \sqrt{\frac{15}{2\pi}}\, \text{Sin}[x]^2$

$\frac{1}{2} e^{2 i y}\, \text{hbar} \sqrt{\frac{15}{2\pi}}\, \text{Sin}[x]^2$

```
N2m2 = Sqrt[Integrate[Integrate[Y2m2a Y2m2b Sin[x], {x, 0, π}], {y, 0, 2 π}]]
```

$2\sqrt{\text{hbar}^2}$

6.5 (Wellenfunktionen des Wasserstoffatoms)

Wir beginnen, indem wir einen geschlossenen Ausdruck für die Integrale von Radialfunktionen herleiten, wobei in den Integralen stets ein Integrand der Form $r^n e^{-\alpha r}$ ($n \in \mathbb{N}, \alpha \in \mathbb{R}^+$) vorkommt. Für folgendes bestimmtes Integral können wir mit Hilfe partieller Integration das Ergebnis suchen:

$$\begin{aligned}
\int_0^\infty dr\ r^n e^{-\alpha r} &= \underbrace{\left[-r^n \frac{1}{\alpha} e^{-\alpha r}\right]_0^\infty}_{0} + \frac{n}{\alpha}\int_0^\infty dr\ r^{n-1} e^{-\alpha r} \\
&= \cdots + \frac{n\,(n-1)}{\alpha^2}\int_0^\infty dr\ r^{n-2} e^{-\alpha r} \\
&\quad \ldots \text{ noch } n-2 \text{ mal} \\
&= \frac{n!}{\alpha^n}\int_0^\infty dr\ e^{-\alpha r} \\
&= \frac{n!}{\alpha^{n+1}}.
\end{aligned}$$

Was vermuten lässt, dass

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

Das kann man schnell induktiv beweisen. Der Induktionanfang für $n = 0$:

$$\begin{aligned}\int_0^\infty dr\ r^0 e^{-\alpha r} &= \int_0^\infty dr\ e^{-\alpha r} \\ &= \frac{1}{\alpha} = \frac{0!}{\alpha^{0+1}} \checkmark\end{aligned}$$

Der Induktionsschritt:

$$n \rightarrow n+1 : \ \frac{n!}{\alpha^{n+1}} \rightarrow \frac{(n+1)!}{\alpha^{n+2}}$$

ist trivial

$$\begin{aligned}\int_0^\infty dr\ r^{n+1} e^{-\alpha r} &= \left[-\frac{1}{\alpha} r^{n+1} e^{-\alpha r}\right]_0^\infty + \frac{n+1}{\alpha} \underbrace{\int_0^\infty dr\ r^n e^{-\alpha r}}_{=\frac{n!}{\alpha^{n+1}}\ \text{n.V.}} \\ &= \frac{(n+1)!}{\alpha^{n+2}} \\ \Rightarrow \int_0^\infty dr\ r^{n+1} e^{-\alpha r} &= \frac{n!}{\alpha^{n+1}}\end{aligned}$$

$\square$

Wir prüfen jetzt die Orthogonalität des $1s$- und $2s-$Zustandes:

$$\int_0^\infty dr\, r^2 \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin\theta\, d\theta\, \psi^*_{1,0,0}(r,\theta,\varphi)\, \psi_{2,0,0}(r,\theta,\varphi) =$$
$$\int_0^\infty dr\, r^2 \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin\theta\, d\theta\, R^*_{1,0}(r)\, Y^*_{00}(\theta,\varphi)\, R_{2,0}(r)\, Y_{00}(\theta,\varphi)$$

Wir setzen explizit ein, wobei wir ausnutzen, dass die Kugelflächenfunktionen identisch sind und $Y_{0,0}(\theta,\varphi)\, Y^*_{00}(\theta,\varphi)$ nur einen Faktor von $\frac{1}{4\pi}$ liefert. Die Winkelintegrationen liefern einen Faktor von 4π, da keine weitere θ und φ Abhängigkeiten auftreten, daher erhalten wir also aus allen θ bzw. φ-Abhängigkeiten einen Faktor 1. Die Orthogonalitätsprüfung kann also auf eine Prüfung der Orthogonalität der Radialfunktionen zurückgeführt werden:

$$\begin{aligned}\int_0^\infty dr\, r^2\, R^*_{1,0}(r)\, R_{2,0}(r) &= \int_0^\infty dr\, r^2\, 2\sqrt{\frac{1}{a_0^3}} \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right) \sqrt{\frac{1}{2a_0^3}} \left(1 - \frac{r}{2a_0}\right) \exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right) \\ &= \frac{\sqrt{2}}{a_0^3} \int_0^\infty dr \left(r^2 - \frac{r^3}{2a_0}\right) \exp\left(-\frac{3}{2}\frac{r}{a_0}\right)\end{aligned}$$

Wir können die Integrale berechnen:

$$\int_0^\infty dr\, r^2 \exp\left(-\frac{3}{2}\frac{r}{a_0}\right) = \left(\frac{2}{3}\right)^3 2a_0^3 = \frac{16}{27} a_0^3$$

$$-\frac{1}{2a_0}\int_0^\infty dr\, r^3 \exp\left(-\frac{3}{2}\frac{r}{a_0}\right) = -\frac{1}{2a_0}\left(\frac{2}{3}\right)^4 6a_0^4 = -\frac{16}{27}a_0^3$$

Es folgt also:

$$\int_0^\infty dr\, r^2\, R_{1,0}^*\left(r\right) R_{2,0}\left(r\right) = \frac{\sqrt{2}}{a_0^3}\left[\frac{16}{27}a_0^3 - \frac{16}{27}a_0^3\right] = 0,$$

somit sind also die Zustände $1s$ und $2s$ orthogonal.