Lösungen des Übungsblattes 8 zur Vorlesung Theoretische Chemie I
WS 2018/19 – Übungsblatt 8

1. **(Referenz: Abschnitt "Particle on a ring", Kapitel 3, *Molecular Quantum Mechanics*, 5th ed., Peter Atkins und Ronald Friedman)**

$$-\frac{\hbar^2}{2I}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}\varphi^2}\psi(\varphi) = E\psi(\varphi) \tag{1}$$

a)

$$\begin{aligned}
\psi(\varphi) &= c_+\psi_+(\varphi) + c_-\psi_-(\varphi) = c_+A_+e^{\mathrm{i}m_l\varphi} + c_-A_-e^{-\mathrm{i}m_l\varphi} \\
-\frac{\hbar^2}{2I}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}\varphi^2}\psi(\varphi) &= -\frac{\hbar^2}{2I}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}\varphi^2}\left(c_+A_+e^{\mathrm{i}m_l\varphi} + c_-A_-e^{-\mathrm{i}m_l\varphi}\right) \\
&= -\frac{\hbar^2}{2I}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\varphi}\left(\mathrm{i}m_lc_+A_+e^{\mathrm{i}m_l\varphi} - \mathrm{i}m_lc_-A_-e^{-\mathrm{i}m_l\varphi}\right) \\
&= -\frac{\hbar^2}{2I}\left(\mathrm{i}^2m_l^2c_+A_+e^{\mathrm{i}m_l\varphi} + \mathrm{i}^2m_l^2c_-A_-e^{-\mathrm{i}m_l\varphi}\right) \\
&= -\frac{\hbar^2}{2I}\left(-m_l^2c_+A_+e^{\mathrm{i}m_l\varphi} - m_l^2c_-A_-e^{-\mathrm{i}m_l\varphi}\right) \\
&= \frac{\hbar^2m_l^2}{2I}\left(c_+A_+e^{\mathrm{i}m_l\varphi} + c_-A_-e^{-\mathrm{i}m_l\varphi}\right)
\end{aligned} \tag{2}$$

Die gegebene Funktion $\psi(\varphi)$ ist eine Eigenfunktion und somit auch eine Lösung der Schrödingergleichung (1).

$$m_l = \sqrt{\frac{2IE}{\hbar^2}}$$

Ohne eine Einschränkung anzunehmen, ist m_l eine dimensionslose Zahl, deren Wert völlig uneingeschränkt ist.

b) Die zyklische Randbedingung $\psi(\varphi) = \psi(\varphi + 2\pi)$ muss erfüllt sein. Dies folgt direkt aus der Stetigkeitsbedingung, da dies das Vorhandsein der Abteilung zweiter Ordnung gewährleistet. Die „Ende“der Welle verbinden sich bei φ und $\varphi + 2\pi$, und die Funktion reproduziert sich bei der nächsten Drehung. Es folgt dem

$$\begin{aligned}
\psi(\varphi + 2\pi) &= c_+A_+e^{\mathrm{i}m_l(\varphi+2\pi)} + c_-A_-e^{-\mathrm{i}m_l(\varphi+2\pi)} \\
&= c_+A_+e^{\mathrm{i}m_l\varphi}e^{2\pi\mathrm{i}m_l} + c_-A_-e^{-\mathrm{i}m_l\varphi}e^{-2\pi\mathrm{i}m_l} \\
&\stackrel{!}{=} c_+A_+e^{\mathrm{i}m_l\varphi} + c_-A_-e^{-\mathrm{i}m_l\varphi} = \psi(\varphi)
\end{aligned} \tag{3}$$

Diese Beziehung ist nur erfüllt, wenn m_l eine ganze Zahl ist. Dann wird unter Verwendung der Euler-formel $e^{2\pi\mathrm{i}m_l} = e^{-2\pi\mathrm{i}m_l} = 1$. Die Randbedingung führt daher zu einer Quantisierung, dh, $m_l = 0, \pm1, \pm2, \ldots$. m_l kann nur die diskreten Werte $m_l = \pm l$ mit $l \in \mathbb{N}^0$ annehmen.

c)

$$\int_0^{2\pi} \psi_+^*(\varphi)\psi_+(\varphi)\,\mathrm{d}\varphi = 1$$

$$\int_0^{2\pi} A_+ e^{-\mathrm{i}m_l\varphi} A_+ e^{\mathrm{i}m_l\varphi}\,\mathrm{d}\varphi = 1$$

$$|A_+|^2 \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\varphi = 1$$

$$|A_+|^2\,[\varphi]_0^{2\pi} = 1 \implies |A_+|^2 \cdot 2\pi = 1$$

$$\therefore |A_+| = \sqrt{\frac{1}{2\pi}} \tag{4}$$

$$\int_0^{2\pi} \psi_-^*(\varphi)\psi_-(\varphi)\,\mathrm{d}\varphi = 1$$

$$\int_0^{2\pi} A_- e^{\mathrm{i}m_l\varphi} A_- e^{-\mathrm{i}m_l\varphi}\,\mathrm{d}\varphi = 1$$

$$|A_-|^2 \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\varphi = 1$$

$$|A_-|^2\,[\varphi]_0^{2\pi} = 1 \implies |A_-|^2 \cdot 2\pi = 1$$

$$\therefore |A_-| = \sqrt{\frac{1}{2\pi}} \tag{5}$$

Die Wahl der Integrationgrenzen richtet sich nach dem Umfang des Kreisrings. Eine vollständige Drehung um den Kreisring erfordert eine Verschiebung von $\varphi = 0$ bis $\varphi = 2\pi$.

d) $\hat{l}_z = -\mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\varphi}$

$$\hat{l}_z\psi_+(\varphi) = -\mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\varphi}A_+e^{\mathrm{i}m_l\varphi} = -A_+\mathrm{i}^2\hbar m_l e^{\mathrm{i}m_l\varphi} = \hbar m_l A_+ e^{\mathrm{i}m_l\varphi} = \hbar m_l\psi_+(\varphi)$$

Der Drehimpulsoperator $\hat{l}_z$ gibt die gleiche Funktion zurück. Daher ist $\psi_+(\varphi)$ eine Eigenfunktion. Eigenwert $\lambda_+ = \hbar m_l$

$$\hat{l}_z\psi_-(\varphi) = -\mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\varphi}A_-e^{-\mathrm{i}m_l\varphi} = A_-\mathrm{i}^2\hbar m_l e^{-\mathrm{i}m_l\varphi} = -\hbar m_l A_- e^{-\mathrm{i}m_l\varphi} = -\hbar m_l\psi_-(\varphi)$$

Der Drehimpulsoperator $\hat{l}_z$ gibt die gleiche Funktion zurück. Daher ist $\psi_-(\varphi)$ eine Eigenfunktion. Eigenwert $\lambda_- = -\hbar m_l$

e) Die physikalische Bedeutung der Lösungen $\psi_\pm(\varphi) = e^{\pm\mathrm{i}m_l\varphi}$ ist, dass an Punkten über dem Durchmesser des Rings die positiven und negativen Vorzeichen von m_l die Drehungen im Uhrzeigersinn bzw. im Gegenuhrzeigersinn darstellen. In der Quantenmechanik ist die Länge des Drehimpulsvektors auf die diskreten Werte begrenzt, die den zulässigen Werten von m_l entsprechen, während in der klassischen Physik die Länge kontinuierlich variabel ist.

2. **(Referenz: Abschnitt 3.5, "The circular square well", Kapitel 3, *Molecular Quantum Mechanics*, 5th ed., Peter Atkins und Ronald Friedman)**

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2}+\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}+\frac{1}{r^2}\frac{\partial^2}{\partial \phi^2}\right)\Psi(r,\phi)=E\Psi(r,\phi) \tag{6}$$

a)

$$\hat{l}_z=-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial\phi}\implies \hat{l}_z^2=\mathrm{i}^2\hbar^2\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}=-\hbar^2\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}$$

$$\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}=-\frac{\hat{l}_z^2}{\hbar^2} \tag{7}$$

Ersetzen in Gl.(6)

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial r^2}-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}+\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r^2}\frac{\hat{l}_z^2}{\hbar^2}\right)\Psi(r,\phi)=E\Psi(r,\phi)$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial r^2}-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}+\frac{\hat{l}_z^2}{2mr^2}\right)\Psi(r,\phi)=E\Psi(r,\phi) \tag{8}$$

b)

$$\hat{l}_z\Phi_{m_l}(\phi)=-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial\phi}\sqrt{\frac{1}{2\pi}}e^{\mathrm{i}m_l\phi}=-\mathrm{i}^2\hbar m_l\sqrt{\frac{1}{2\pi}}e^{\mathrm{i}m_l\phi}=\hbar m_l\Phi_{m_l}(\phi) \tag{9}$$

Eigenfunktion $\Phi_{m_l}(\phi)=\sqrt{\frac{1}{2\pi}}e^{\mathrm{i}m_l\phi}$
Eigenwerte $\lambda_{m_l}=\hbar m_l$

c) Unter Verwendung des Separationsansatz $\Psi_{m_l}(r,\phi)=R_{m_l}(r)\Phi_{m_l}(\phi)$ ergibt sich die Substitution von $\Psi_{m_l}(r,\phi)=R_{m_l}(r)\Phi_{m_l}(\phi)$ in Gl.(8)

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Phi_{m_l}(\phi)\frac{\mathrm{d}^2R_{m_l}(r)}{\mathrm{d}r^2}-\frac{\hbar^2}{2m}\Phi_{m_l}(\phi)\frac{1}{r}\frac{\mathrm{d}R_{m_l}(r)}{\mathrm{d}r}+R_{m_l}(r)\frac{\hat{l}_z^2}{2mr^2}\Phi_{m_l}(\phi)=ER_{m_l}(r)\Phi_{m_l}(\phi) \tag{10}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Phi_{m_l}(\phi)\frac{\mathrm{d}^2R_{m_l}(r)}{\mathrm{d}r^2}-\frac{\hbar^2}{2m}\Phi_{m_l}(\phi)\frac{1}{r}\frac{\mathrm{d}R_{m_l}(r)}{\mathrm{d}r}+R_{m_l}(r)\frac{m_l^2\hbar^2}{2mr^2}\Phi_{m_l}(\phi)=ER_{m_l}(r)\Phi_{m_l}(\phi) \tag{11}$$

Um $\Phi_{m_l}(\phi)$ zu eliminieren, multiplizieren wir beide Seiten der Gleichung mit ihrem konjugierten $\Phi^*_{m_l}(\phi)$ und integrieren zwischen den Grenzen 0 und 2π.

$$\because \int_0^{2\pi}\Phi^*_{m_l}(\phi)\Phi_{m_l}(\phi)\mathrm{d}\phi=1$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2R_{m_l}(r)}{\mathrm{d}r^2}-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r}\frac{\mathrm{d}R_{m_l}(r)}{\mathrm{d}r}+\frac{\hbar^2m_l^2}{2mr^2}R_{m_l}(r)=ER_{m_l}(r) \tag{12}$$

$$\therefore -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r^2}+\frac{1}{r}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}-\frac{m_l^2}{r^2}\right)R_{m_l}(r)=ER_{m_l}(r) \tag{13}$$

ist die resultierende Gleichung für die Radialkomponente. Im Fall von $m_l=0$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r^2}+\frac{1}{r}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\right)R_{m_l}(r)=ER_{m_l}(r) \tag{14}$$