Übungen zur Vorlesung Theoretische Chemie I
WS 2018/19 – Übungsblatt 10

Ausgabe: Freitag 21. Dezember, Besprechung: Freitag 18. Januar

1. **Bahndrehimpuls des Elektrons im Wasserstoffatom**
   a) Stellen Sie den Hamiltonoperator $\hat{H}$ für das Wasserstoffatom auf.
   b) Berechnen Sie die beiden Kommutatoren $[\hat{H}, \hat{l}^2]$ und $[\hat{H}, \hat{l}_z]$, wobei $\hat{l}^2 = \hat{l}_x^2 + \hat{l}_y^2 + \hat{l}_z^2$ das Quadrat des Bahndrehimpulsoperators und $\hat{l}_z$ seine z-Komponente darstellen.
   c) Welche Schlussfolgerungen lassen sich aus dem Ergebnis der Teilaufgabe b) für die Eigenfunktionen der drei Operatoren $\hat{H}$, $\hat{l}^2$ und $\hat{l}_z$ ziehen?
   d) Nennen Sie die Bezeichnung sowie die physikalische Bedeutung der Quantenzahlen l und m_l.
   e) Was lässt sich über die Operatoren $\hat{l}_x$ und $\hat{l}_y$, die die x- und y-Komponenten des Bahndrehimpulses darstellen, aussagen?

2. **Entartung im Wasserstoffatom**
   Die quantisierten Energieniveaus des Wasserstoffatoms lauten wie folgt:

$$E_n = -\frac{m_\mathrm{e} e^4}{32\hbar^2\pi^2\epsilon_0^2 n^2}$$

   wobei n die Hauptquantenzahl ist. Die Quantenzahlen l und m_l nehmen die Werte $l = 0, 1, 2, \ldots, n-1$ bzw. $m_l = -l, -l+1, \ldots, 0, \ldots, l-1, l$ an. Vernachlässigen Sie im Folgenden zunächst den Elektronenspin.
   a) Wie viele Werte kann m_l für ein gegebenes l annehmen?
   b) Wie viele Kombinationen (l, m_l) existieren für ein gegebenes n? Diese Anzahl an Kombinationen entspricht dem sogenannten Entartungsgrad.
   Hinweis:

$$\sum_{k=1}^{N} k = \frac{N(N+1)}{2}$$

   c) Wie ändert sich der Entartungsgrad, wenn der Elektronenspin berücksichtigt wird?

3. **Elektron-Kern-Abstand**
   Die Wellenfunktionen des 1s- und $2\mathrm{p}_x$-Orbitals des Wasserstoffatoms haben die Form

$$\psi_{1\mathrm{s}}(r, \theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right)$$

   und

$$\psi_{2\mathrm{p}_x}(r, \theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{32\pi a_0^5}} r \exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right) \sin(\theta)\cos(\phi)$$

   Berechnen Sie den Erwartungswert des Abstandes des Elektrons vom Kern $\langle\hat{r}\rangle$ sowie den wahrscheinlichsten Abstand r_max.

4. **Elektronenspin**
Der Spinfreiheitsgrad des Elektrons lässt sich wie folgt durch eine allgemeine Spinwellenfunktion darstellen:

$$|\Psi\rangle = c_1 |\alpha\rangle + c_2 |\beta\rangle = \cos\left(\frac{\theta}{2}\right)|\alpha\rangle + \exp(\mathrm{i}\phi)\sin\left(\frac{\theta}{2}\right)|\beta\rangle$$

   a) Überprüfen Sie, ob die Wellenfunktion mit der obigen Wahl der Koeffizienten c_1 und c_2 normiert ist.

   b) Welche Werte müssen θ und ϕ annehmen, so dass $|\Psi\rangle = |\alpha\rangle$ bzw. $|\Psi\rangle = |\beta\rangle$? Versuchen Sie, dieses Ergebnis geometrisch zu interpretieren. Ist die Wellenfunktion $|\Psi\rangle$ in diesen speziellen Fällen Eigenfunktion der Operatoren $\hat{s}^2$ und $\hat{s}_z$? Wenn nicht, wie lauten die entsprechenden Erwartungswerte?

   c) Welche Werte müssen θ und ϕ annehmen, so dass $c_1 = c_2$ gilt? Versuchen Sie erneut, dieses Ergebnis geometrisch zu interpretieren. Ist die Wellenfunktion $|\Psi\rangle$ in diesem Fall Eigenfunktion der Operatoren $\hat{s}^2$ und $\hat{s}_z$? Wenn nicht, wie lauten die entsprechenden Erwartungswerte?

5. **Starrer Rotator**
Betrachten Sie die Rotation eines hantelförmigen Moleküls mit eingefrorener Bindungslänge r_e, dessen Massenschwerpunkt im Koordinatenursprung liegt. Der Hamiltonoperator für einen solchen „starren“ Rotator lässt sich analog zur Bewegung auf einer Kugeloberfläche formulieren:

$$\frac{\hat{l}^2}{2I}\Psi(\theta,\phi) = E\Psi(\theta,\phi) \tag{1}$$

mit $I = \mu r_\mathrm{e}^2$ und

$$\hat{l}^2 = -\hbar^2\left(\frac{1}{\sin(\theta)}\frac{\partial}{\partial\theta}\sin(\theta)\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2(\theta)}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right)$$

Die Eigenwerte des $\hat{l}^2$-Operators lauten $\hbar^2 l(l+1)$, so dass

$$E_l = \frac{\hbar^2}{2I}l(l+1)$$

   a) Wie lautet die der Wellenfunktion $\Psi(\theta,\phi)$ zugeordnete Wahrscheinlichkeitsverteilung? Beachten Sie die Definition des Volumenelements in Kugelkoordinaten.

   b) Verwenden Sie den Separationsansatz $\Psi(\theta,\phi) = Y_{l,m_l}(\theta,\phi) = \Theta_{l,m_l}(\theta)\Phi_{m_l}(\phi)$, um analog zu Aufgabe 1 von Übungsblatt 8 die Gleichung für den θ-abhängigen Teil der Wellenfunktion $\Theta_{l,m_l}(\theta)$ aus Gl. (1) herzuleiten. Wie lauten die Funktionen $\Phi_{m_l}(\phi)$?

   c) Damit die Wellenfunktion $Y_{l,m_l}(\theta,\phi)$ eine Eigenfunktion des Differentialoperators $\hat{l}_z = -\mathrm{i}\hbar\partial_\phi$ ist, muss sie an jedem Punkt des betrachteten Raumes kontinuierlich sein,

$$Y_{l,m_l}(\theta,\phi) = Y_{l,m_l}(\theta,\phi+2\pi)$$

   Welche Bedingung ergibt sich hieraus für die Quantenzahl m_l?
   Hinweis: Verwenden Sie den ϕ-abhängigen Teil der Wellenfunktion aus Aufgabenteil b).

d) Die Lösungen der Gleichung für den θ-abhängigen Teil der Schrödingergleichung eines starren Rotators sind die sogenannten zugeordneten Legendrepolynome $\Theta_{l,m_l}(\theta)$. Die Funktionen $Y_{l,m_l}(\theta,\phi)$ werden auch Kugelflächenfunktionen genannt. Sie bilden eine vollständige Orthonormalbasis. Jede quadratintegrable Funktion, die ausschließlich von θ und ϕ abhängt, kann daher als eindeutige Linearkombination von Kugelflächenfunktionen geschrieben werden:

$$\psi(\theta,\phi) = \sum_{l}\sum_{m_l} c_{l,m_l} Y_{l,m_l}(\theta,\phi)$$

Nehmen Sie an, ein starrer Rotator befinde sich zu irgendeinem Zeitpunkt im Zustand

$$\psi(\theta,\phi) = N(\sin(\theta)\sin(\phi) + \sin(\theta)\cos(\phi) + \sqrt{3}\cos(\theta))$$

Wie hoch ist die Wahrscheinlichkeit, bei einer Messung des Drehimpulsquadrates $\hat{l}^2$ den Wert $2\hbar^2$ und *gleichzeitig* für die z-Komponente des Drehimpulses den Wert $\hbar$ zu finden?

Hinweis: Berechnen Sie zunächst die Normierungskonstante N, um in Anschluss die Expansionskoeffizienten c_{l,m_l} zu bestimmen. Verwenden Sie hierfür die ersten Kugelflächenfunktionen:

$$\begin{aligned}
l=0: \qquad & Y_{0,0}(\theta,\phi) &=& \sqrt{\frac{1}{4\pi}} \\
l=1: \qquad & Y_{1,0}(\theta,\phi) &=& \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos(\theta) \\
& Y_{1,\pm 1}(\theta,\phi) &=& \mp\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin(\theta)\exp(\pm \mathrm{i}\phi)
\end{aligned}$$