

## 1 Isotroper Harmonischer Oszillator [12pt]

Der harmonische Oszillator ist die quantenmechanische Lösung der Schrödingergleichung mit Hamiltonoperator:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2. \quad (1)$$

Wir betrachten im ersten Schritt die natürliche Verallgemeinerung dieses Potentials auf den dreidimensionalen Fall. Betrachte

$$H_3 = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + \frac{1}{2} m \omega^2 \|\mathbf{x}\|^2, \quad (2)$$

wobei  $\mathbf{x}$  einen Vektor in  $\mathbb{R}^3$  beschreibt und  $\|\mathbf{x}\|^2 = x_1^2 + x_2^2 + x_3^2$ . Der Operator  $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_3^2}$  ist der Laplace-Operator.

- (i) Arbeite in *kartesischen* Koordinaten. Drücke die Energieeigenzustände des dreidimensionalen Hamiltonoperators durch die entsprechenden eindimensionalen Lösungen aus. Was sind die zugehörigen Energieeigenwerte? Was sind ihre Vielfachheiten? *Hinweis:* Verwende einen Separationsansatz um das Problem geeignet zu trennen. Die Vielfachheit eines Eigenwertes ist die Anzahl der Eigenvektoren, die zu diesem Eigenwert gehören. **[3pt]**

In kartesischen Koordinaten  $(x, y, z)$ , wenden wir einen Separationsansatz an. Die Schrödingergleichung, die zum Hamiltonoperator  $H_3$  gehört, ist trennbar:

$$H_3 = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + \frac{1}{2} m \omega^2 \|\mathbf{x}\|^2 \quad (3)$$

Mittels des Ansatzes  $\Psi = \chi(x)\Upsilon(y)\zeta(z)$  folgt direkt durch Einsetzen in die stationäre Schrödingergleichung die Differentialgleichung:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} \chi(x)\Upsilon(y)\zeta(z) + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \chi(x)\Upsilon(y)\zeta(z) + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \chi(x)\Upsilon(y)\zeta(z) \right) + m\omega^2 \frac{x^2 + y^2 + z^2}{2} \chi(x)\Upsilon(y)\zeta(z) \quad (4)$$

$$= E\chi(x)\Upsilon(y)\zeta(z) \quad (5)$$

Nach Teilen durch  $\chi(x)\Upsilon(y)\zeta(z)$ , folgt direkt:

$$E = -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{1}{\chi(x)} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \chi(x) + \frac{1}{\Upsilon(y)} \frac{\partial^2}{\partial y^2} \Upsilon(y) + \frac{1}{\zeta(z)} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \zeta(z) \right) + m\omega^2 \frac{x^2 + y^2 + z^2}{2}. \quad (6)$$

Diese Gleichung getrennt in  $x$  kann geschrieben werden als:

$$E - m\omega^2 \left( \frac{y^2}{2} + \frac{z^2}{2} \right) + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\Upsilon(y)} \frac{\partial^2}{\partial y^2} \Upsilon(y) + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\zeta(z)} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \zeta(z) = -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{1}{\chi(x)} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \chi(x) \right) + m\omega^2 \frac{x^2}{2} \quad (7)$$

Also gilt direkt, da die LHS unabhängig von  $x$  ist, dass sie konstant sein muss, und es folgt die DGL:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \chi(x) + m\omega^2 \frac{x^2}{2} \chi(x) = C\chi(x). \quad (8)$$

Das ist aber genau die Eigenwertgleichung für den eindimensionalen harmonischen Oszillator. Also ist  $C \cong C_n = \frac{\hbar\omega}{2} (2n + 1)$ . [1].

Dies gilt nun symmetrisch für  $x, y, z$ , also gilt auch  $-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial y^2} \Upsilon(y) + m\omega^2 \frac{y^2}{2} \Upsilon(y) = D\Upsilon(y)$ . und  $-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \zeta(z) + m\omega^2 \frac{z^2}{2} \zeta(z) = E\zeta(z)$ . Nach Einsetzen in die ursprüngliche Differentialgleichung ist:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} \chi(x)\Upsilon(y)\zeta(z) + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \chi(x)\Upsilon(y)\zeta(z) + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \chi(x)\Upsilon(y)\zeta(z) \right) + m\omega^2 \frac{x^2 + y^2 + z^2}{2} \chi(x)\Upsilon(y)\zeta(z) \quad (9)$$

$$= C\chi(x)\Upsilon(y)\zeta(z) + D\chi(x)\Upsilon(y)\zeta(z) + E\chi(x)\Upsilon(y)\zeta(z). \quad (10)$$

Also sind die Energieeigenwerte  $E_{k,l,m} = C_k + D_l + E_m = \frac{\hbar\omega}{2} (2(k + l + m) + 3)$ . [1]. Mit  $n \cong k + l + m$  folgt:

$$E_n = \frac{\hbar\omega}{2} (2n + 3). \quad (11)$$

Die Vielfachheit eines Eigenwert  $n$  sind alle natürlichen Zahlen  $k, l, m$ , sodass  $k + l + m = n$ . Die Anzahl dieser Eigenwerte kann berechnet werden mittels des kombinatorischen Ziehen mit Zurücklegen ohne Beachtung der Reihenfolge. Die Anzahl  $\#\Omega$  ist:

$$\#\Omega = \binom{n + 2}{2}. \quad (12)$$

Dies ist die Vielfachheit der Eigenwerte. [1].

In Kugelkoordinaten ist  $\|\mathbf{x}\|^2 = r^2$ , sowie der  $\Delta$  Operator nimmt die Form  $\Delta = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r - \frac{1}{\hbar^2 r^2} \mathbf{L}^2$ , wobei  $\mathbf{L} = -i\hbar \mathbf{x} \times \nabla$ . Die Aufgabe kann mittels eines Separationsansatzes beschrieben werden. Mache einen Separationsansatz der Form:  $\Psi(r, \theta, \varphi) = \phi(r) Y_{lm}(\theta, \varphi)$ .

- (ii) Verwende diesen Ansatz und leite eine Differentialgleichung für  $\phi(r)$  her. Der Hamiltonoperator für diesen Fall hat die Form:

$$H = \frac{p_r^2}{2m} + \frac{\mathbf{L}^2}{2mr^2} + V(r) \quad (13)$$

Verwende nun den Ansatz  $\phi(r) = r^l f(r) \exp(-\frac{m\omega}{2\hbar} r^2)$  und schreibe die resultierende Differentialgleichung für  $f(r)$  auf. [4pt] *Hinweis:* Benutze, dass  $\mathbf{L}^2 Y_{lm}(\theta, \varphi) = \hbar^2 l(l + 1) Y_{lm}(\theta, \varphi)$ . Es kann hilfreich sein  $u(r) = r f(r)$  zu definieren und zuerst eine Differentialgleichung für  $u(r)$  herzuleiten. Das Ergebnis ist:

$$f''(r) + 2f'(r) \left( \frac{l + 1}{r} - cr \right) - f(r)c(2l + 3) = -\frac{2Ec}{\hbar\omega} f(r), \quad (14)$$

wobei  $c = \frac{m\omega}{\hbar}$  ist.

Wir setzen in  $H_3$  ein:

$$\begin{aligned}
H &= -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + \frac{1}{2} m\omega^2 \|\mathbf{x}\|^2 \\
&= -\frac{\hbar^2}{2m} \left[ \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r - \frac{1}{\hbar^2 r^2} \mathbf{L}^2 \right] + \frac{1}{2} m\omega^2 r^2 \\
&= -\frac{\hbar^2}{2m} \left[ \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r \right] + \frac{\mathbf{L}^2}{2mr^2} + \frac{1}{2} m\omega^2 r^2 \\
&= \frac{p_r^2}{2m} + \frac{\mathbf{L}^2}{2mr^2} + \frac{1}{2} m\omega^2 r^2
\end{aligned} \tag{15}$$

wobei  $p_r = -i\hbar\nabla_r$  and so  $p_r^2 = -\hbar^2\nabla_r^2 = -\hbar^2\left[\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r\right]$ . Wir erhalten somit den gewünschten Hamilton-Operator mit  $V(r) = \frac{1}{2}m\omega^2r^2$ .

Wie angegeben verwenden wir wieder einen Separationsansatz mittels  $\Psi = \phi(r)Y_{lm}(\theta, \varphi)$ .

Wir berechnen zunächst die Wirkung von  $\nabla_r^2$  in Kugelkoordinaten auf die Wellenfunktion:

$$\begin{aligned}
\nabla_r^2 \Psi &= \nabla_r^2 \phi(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) \\
&= \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (r\phi(r)) Y_{lm}(\theta, \varphi) \\
&= \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r\phi'(r) + \phi(r)) Y_{lm}(\theta, \varphi) \\
&= \frac{1}{r} (r\phi''(r) + 2\phi'(r)) Y_{lm}(\theta, \varphi)
\end{aligned} \tag{16}$$

Nachdem  $\mathbf{L}^2 Y_{l,m}(\theta, \varphi) = \hbar^2 l(l+1) Y_{l,m}(\theta, \varphi)$  ist die stationäre Schrödinger-Gleichung somit:

$$\begin{aligned}
H\Psi &= E\Psi \\
\frac{p_r^2}{2m} \Psi + \frac{\mathbf{L}^2}{2mr^2} \Psi + \frac{1}{2} m\omega^2 r^2 \Psi &= E\Psi \\
-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_r^2 \Psi + \frac{\mathbf{L}^2}{2mr^2} \Psi + \frac{1}{2} m\omega^2 r^2 \Psi &= E\Psi \\
-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r} (r\phi''(r) + 2\phi'(r)) Y_{lm}(\theta, \varphi) + \phi(r) \frac{\mathbf{L}^2 Y_{lm}(\theta, \varphi)}{2mr^2} + \frac{1}{2} m\omega^2 r^2 \phi(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) &= E\phi(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) \\
-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r} (r\phi''(r) + 2\phi'(r)) Y_{lm}(\theta, \varphi) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} \phi(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) + \frac{1}{2} m\omega^2 r^2 \phi(r) Y_{lm} &= E\phi(r) Y_{lm}(\theta, \varphi)
\end{aligned} \tag{17}$$

Zusammengefasst:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{1}{r} (r\phi''(r) + 2\phi'(r)) Y_{lm} - \frac{l(l+1)}{r^2} \phi(r) Y_{lm} \right) + \frac{m\omega^2 r^2}{2} \phi(r) Y_{lm} = E\phi(r) Y_{lm}. \tag{18}$$

Nachdem wir durch  $\phi(r)Y_{lm}$  dividieren,

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{1}{r\phi(r)} (r\phi''(r) + 2\phi'(r)) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) + \frac{m\omega^2 r^2}{2} = E. \quad (19)$$

Dies ist die separierte DGL ([1]).

Im nächsten Schritt berechnen wir die DGL für den Ansatz, wobei wir aus Lesbarkeitsgründen  $c = \frac{m\omega}{\hbar}$  verwenden. Nun ist  $\phi(r) = f(r)e^{-\frac{c}{2}r^2}$ . Wir müssen diesen Ansatz einsetzen. Die erste Ableitung ist:

$$\phi'(r) = f'(r)r^l e^{-\frac{c}{2}r^2} + f(r)lr^{l-1}e^{-\frac{c}{2}r^2} - cf(r)r^{l+1}e^{-\frac{c}{2}r^2}. \quad (20)$$

Die zweite Ableitung ist:

$$\begin{aligned} \phi''(r) &= f''(r)r^l e^{-\frac{c}{2}r^2} + f'(r)lr^{l-1}e^{-\frac{c}{2}r^2} \\ &\quad - cf'(r)r^{l+1}e^{-\frac{c}{2}r^2} + f'(r)lr^{l-1}e^{-\frac{c}{2}r^2} + f(r)l(l-1)r^{l-2}e^{-\frac{c}{2}r^2} \\ &\quad - cf(r)lr^l e^{-\frac{c}{2}r^2} - cf'(r)r^{l+1}e^{-\frac{c}{2}r^2} - cf(r)(l+1)r^l e^{-\frac{c}{2}r^2} + c^2 f(r)r^{l+2}e^{-\frac{c}{2}r^2} \\ &= f''(r)r^l e^{-\frac{c}{2}r^2} + 2f'(r) \left( lr^{l-1}e^{-\frac{c}{2}r^2} - cr^{l+1}e^{-\frac{c}{2}r^2} \right) \\ &\quad + f(r) \left( l(l-1)r^{l-2}e^{-\frac{c}{2}r^2} - 2clr^l e^{-\frac{c}{2}r^2} + r^l (c^2 r^2 e^{-\frac{c}{2}r^2} - ce^{-\frac{c}{2}r^2}) \right) \end{aligned} \quad (21)$$

([1]). Wir bemerken, dass:

$$\frac{r\phi''(r)}{\phi(r)} = \frac{f''(r)}{f(r)} r + 2 \frac{f'(r)}{f(r)} (l - cr^2) + \left( \frac{l(l-1)}{r} - 2clr + r(c^2 r^2 - c) \right). \quad (22)$$

Außerdem gilt:

$$2 \frac{\phi'(r)}{\phi(r)} = \frac{2f'(r)}{f(r)} + \frac{2l}{r} - 2cr. \quad (23)$$

Somit erhalten wir für den ersten Teil kumulativ:

$$\frac{f''(r)}{f(r)} + 2 \frac{f'(r)}{f(r)} \left( \frac{l+1}{r} - cr \right) + \left( \frac{l(l+1)}{r^2} - 2cl + (c^2 r^2 - 3c) \right). \quad (24)$$

Wir bemerken, dass sich  $\frac{l(l+1)}{r^2}$  mit dem Term, der von  $\frac{L^2}{r^2}$  stammt, kürzt, da  $\Delta = \frac{1}{r}\partial_r^2(r) - \frac{1}{\hbar^2 r^2}L^2$ . Damit ist die stationäre Schrödingergleichung:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{f''(r)}{f(r)} + 2 \frac{f'(r)}{f(r)} \left( \frac{l+1}{r} - cr \right) + (-2cl + (c^2 r^2 - 3c)) \right) + \frac{m\omega^2 r^2}{2} = E. \quad (25)$$

[1]. Die DGL für  $f(r)$  nimmt die Form:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left( f''(r) + 2f'(r) \left( \frac{l+1}{r} - cr \right) + f(r) (-2cl + (c^2 r^2 - 3c)) \right) + f(r) \frac{m\omega^2 r^2}{2} = Ef(r). \quad (26)$$

Nach Umstellen gilt:

$$f''(r) + 2f'(r) \left( \frac{l+1}{r} - cr \right) + f(r) (-2cl + (c^2r^2 - 3c)) - f(r)c^2r^2 = -\frac{2Ec}{\hbar\omega} f(r). \quad (27)$$

Nun vereinfacht sich der Beitrag durch das Potenzial wieder:

$$f''(r) + 2f'(r) \left( \frac{l+1}{r} - cr \right) - f(r)c(2l+3) = -\frac{2Ec}{\hbar\omega} f(r). \quad (28)$$

Dies ist die vereinfachte DGL **[1]** für  $f(r)$ .

(iii) Schreibe diese Gleichung in  $r$  in eine in  $\rho = \frac{r}{b}$  um, wo  $b = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}$ . **[1pt]**

Mit der Reskalierung durch  $b$ , also  $\frac{1}{b^2} = c$ , folgt mit der Variablen  $\rho = \frac{r}{b}$ , für die Ableitungen nach  $\rho$  mittels der Kettenregel, dass:

$$\frac{\partial g}{\partial r} = \frac{\partial g}{\partial \rho} \frac{\partial \rho}{\partial r} = \frac{1}{b} g'(\rho). \quad (29)$$

Es folgt ultimativ:

$$\frac{1}{b^2} f''(\rho) + \frac{2}{b} f'(\rho) \left( \frac{l+1}{b\rho} - \frac{b\rho}{b^2} \right) - \frac{f(\rho)}{b^2} (2l+3) = -\frac{2E}{\hbar\omega b^2} f(\rho). \quad (30)$$

Nach Kürzen von  $\frac{1}{b^2}$ , ist also:

$$f''(\rho) + f'(\rho) \left( \frac{l+1}{\rho} - \rho \right) - f(\rho) (2l+3) = -\frac{2E}{\hbar\omega} f(\rho). \quad (31)$$

Das ist das Endresultat. **[1]**

(iv) Verwende den Ansatz:  $f(\rho) = \sum_{\nu=0}^{\infty} a_{\nu} \rho^{\nu}$ . Warum kann die Potenzreihe nur gerade  $\nu$  und nur endlich viele  $\nu$  enthalten (also weshalb ist  $f(\rho) = \sum_{\nu=0}^K a_{2\nu} \rho^{2\nu}$ ?). Finde eine Rekursionsgleichung für die  $a_{\nu}$  und bestimme die möglichen Energien  $E = E(n, l)$ . Was ist  $n$  in Abhängigkeit von  $\nu$ ? Vergleiche das Resultat mit Teil (i). **[4pt]** *Hinweis:* Um die Anzahl der Terme zu bestimmen (und ihre Ordnung): Betrachte das Verhalten der Differentialgleichung bei  $r = 0$ . Was passiert mit der Rekursion für  $\nu \rightarrow \infty$ ?

Wir setzen die Potenzreihe ein und berechnen die Ableitungen der Potenzreihe

$$f'(\rho) = \sum_{\nu=0}^{\infty} a_{\nu} \nu \rho^{\nu-1} = \sum_{\nu=1}^{\infty} a_{\nu} \nu \rho^{\nu-1} = \sum_{\nu=0}^{\infty} a_{\nu+1} (\nu+1) \rho^{\nu}. \quad (32)$$

Die zweite Ableitung ist:

$$f''(\rho) = \sum_{\nu=0}^{\infty} a_{\nu} \nu (\nu-1) \rho^{\nu-2} = \sum_{\nu=0}^{\infty} a_{\nu+2} (\nu+1) (\nu+2) \rho^{\nu}. \quad (33)$$

Indem wir diese Gleichung in die gefundene Differentialgleichung einsetzen, erhalten wir:

$$\begin{aligned}
0 &= f''(\rho) + f'(\rho) \left( \frac{l+1}{\rho} - \rho \right) - f(\rho) (2l+3) + \frac{2E}{\hbar\omega} f(\rho) \\
&= f''(\rho) + f'(\rho) \frac{1}{\rho} (l+1) - f'(\rho) \rho + f(\rho) \left( \frac{2E}{\hbar\omega} - (2l+3) \right) \\
\sum_{\nu=0}^{\infty} a_{\nu+2} (\nu+1)(\nu+2) \rho^{\nu} + \sum_{\nu=0}^{\infty} a_{\nu+1} (\nu+1)(l+1) \rho^{\nu-1} - \sum_{\nu=0}^{\infty} a_{\nu+1} (\nu+1) \rho^{\nu+1} + \sum_{\nu=0}^{\infty} a_{\nu} \left( \frac{2E}{\hbar\omega} - (2l+3) \right) \rho^{\nu} \\
&\quad \sum_{\nu=0}^{\infty} \left( a_{\nu+2} (\nu+1)(\nu+2) + a_{\nu+2} (\nu+2)(l+1) - a_{\nu} \nu + a_{\nu} \left( \frac{2E}{\hbar\omega} - (2l+3) \right) \right) \rho^{\nu} + a_1 (l+1) \rho^{-1}
\end{aligned} \tag{34}$$

Da in der Summe nur  $a_{\nu}$  und  $a_{\nu+2}$  vorkommen haben wir entweder nur gerade oder ungerade Terme. Wir erinnern uns daran, dass das Potenzial die Form:

$$V(r) = \frac{1}{2} m \omega r^2 + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2} \tag{35}$$

hat. Es gilt nun, dass  $V(r)f(r)$  bei  $r = 0$  definiert sein muss, da in kartesischen Koordinaten  $\frac{x^2+y^2+z^2}{2}$  ebenfalls definiert ist bei  $x = y = z = 0$ . In anderen Koordinaten muss die Lösung im Ursprung ebenfalls definiert sein. Wir sehen direkt, dass  $\rho^{\nu} \frac{1}{\rho^2}$  singular ist, falls  $\nu = 1$  ist. Damit die Gleichung erfüllt ist haben wir  $a_1 = 0$  zunächst. Hingegen hebt sich die Polstelle, wenn  $\nu = 2k, k \in \mathbb{N}$  ist. Damit kann  $f(\rho)$  nur gerade Potenzen von  $\rho$  enthalten. **[1]**.

Um die Rekursionsgleichung zu bestimmen, muss jeder Term in der Summe Null sein:

$$0 = a_{\nu+2} (\nu+1)(\nu+2) + a_{\nu+2} (\nu+2)(l+1) - a_{\nu} \nu + a_{\nu} \left( \frac{2E}{\hbar\omega} - (2l+3) \right) \tag{36}$$

Die Rekursionsgleichung für die Koeffizienten lautet:

$$a_{\nu+2} = a_{\nu} \left( \frac{\nu - \left( \frac{2E}{\hbar\omega} - (2l+3) \right)}{(l+1)(\nu+2) + (\nu+1)(\nu+2)} \right). \tag{37}$$

Falls  $\nu \rightarrow \infty$ , dann sieht man, dass

$$a_{\nu+2} \approx \frac{1}{\nu} a_{\nu}, \tag{38}$$

also divergiert die Reihe. Da wir jedoch eine definierte Funktion benötigen, muss es also  $\nu$  geben, sodass  $a_{\mu} = 0$  gilt für  $\mu \geq \nu$ . Das gilt nun nur, falls

$$\frac{2E}{\hbar\omega} = \nu + 2l + 3, \tag{39}$$

Da  $\nu = 2n$  gilt:

$$2E_{n,l} = \hbar\omega(2n + 2l + 3). \tag{40}$$

also der Zähler in der Rekursionsgleichung verschwindet. Damit ist  $E = \frac{\hbar\omega}{2} (2n + 2l + 3)$ . Das sind dieselben Energien, wie in (i). **[1]**

## 2 Das Wasserstoffatom [12 + 4pt]

In der Vorlesung wurde das Eigenwertproblem des Wasserstoffatoms vollständig gelöst, wobei gefunden wurde, dass die Eigenzustände durch die Wellenfunktionen

$$\begin{aligned}\psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) &= R_{n,l}(r)Y_{l,m}(\theta, \phi), \\ R_{n,l} &= \sqrt{\frac{(n-l-1)!(2\kappa_n)^3}{2n(n+l)!}}(2\kappa_n r)^l e^{-\kappa_n r} L_{n-l-1}^{2l+1}(2\kappa_n r), \\ \kappa_n &= \frac{1}{a_0 n}, \quad a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{e^2 m}\end{aligned}\quad (41)$$

mit Energie

$$E_n = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2a_0 n^2}. \quad (42)$$

beschrieben werden <sup>1</sup>. Hierbei gilt  $n = 1, 2, \dots; l = 0, 1, 2, \dots, n-1; m = -l, -l+1, \dots, l$ . Hierbei sind die Laguerre-Polynome durch die Rodrigues-Formel

$$L_n^k(x) = \frac{e^x x^{-k}}{n!} \frac{d^n}{dx^n} (e^{-x} x^{n+k}) \quad (43)$$

bestimmt. Im Folgenden studiert ihr einige Eigenschaften des Wasserstoffatoms.

- a) Bestimmt die radialen Wellenfunktionen  $R_{1,0}, R_{2,0}, R_{2,1}$  explizit **[3pt]**  
Wir berechnen zunächst:

$$L_0^k(x) = 1, \quad L_1^1(x) = 2 - x \quad (44)$$

Gemäß obiger Formel gilt

$$R_{1,0} = \sqrt{\frac{(2\kappa_1)^3}{2}} e^{-\kappa_1 r} L_0^1(2\kappa_1 r) = \sqrt{\frac{4}{a_0^3}} e^{-r/a_0} \quad (45)$$

und

$$R_{2,0} = \sqrt{\frac{(2\kappa_2)^3}{8}} e^{-\kappa_2 r} L_1^1(2\kappa_2 r) = \sqrt{\frac{1}{8a_0^3}} e^{-r/(2a_0)} (2 - r/a_0) \quad (46)$$

und

$$R_{2,1} = \sqrt{\frac{(2\kappa_2)^3}{24}} (2\kappa_2 r) e^{-\kappa_2 r} L_0^3(2\kappa_2 r) = \sqrt{\frac{1}{24a_0^3}} e^{-r/(2a_0)} (r/a_0) \quad (47)$$

<sup>1</sup>Der Faktor  $4\pi\epsilon_0$  wurde hier eingefügt, um mit physikalischen Einheiten zu Rechnen und wurde in der Vorlesung weggelassen. Man kann die Formeln aus dem Skript in physikalische Einheiten ändern, indem man  $e_0$  mit  $\frac{e_0}{\sqrt{4\pi\epsilon_0}}$  ersetzt. Im Skript ist auch ein Typo in der Normierung und in den Laguerre-Polynomen zu finden,  $L_{n-l-1}^{2l+1}$  ist korrekt.

- b) Berechnet den Wert des durchschnittlichen Abstands des Elektrons zum Atomkern im Grundzustand

$$\langle n = 1, l = 0, m = 0 | \hat{r} | n = 1, l = 0, m = 0 \rangle, \quad (48)$$

wobei  $|n, l, m\rangle$  der Zustand mit Wellenfunktion  $\psi_{n,l,m}$  ist und  $\hat{r} = \sqrt{\hat{x}^2 + \hat{y}^2 + \hat{z}^2}$  der radiale Abstand ist. Dies gibt ein Maß für die Größe des Atoms. **[3pt]** *Tipp: Das innere Produkt für Wellenfunktionen  $f(\mathbf{x})$  im dreidimensionalen Raum ist in Kugelkoordinaten gegeben durch*

$$\langle f | g \rangle = \int_0^\infty dr \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta r^2 \sin(\theta) f(r, \theta, \phi)^* g(r, \theta, \phi) \quad (49)$$

Wir haben

$$\psi_{1,0,0}(r, \theta, \phi) = R_{1,0}(r) Y_{0,0}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{4}{a_0^3}} e^{-r/a_0} \frac{1}{\sqrt{4\pi}} = \sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0} \quad (50)$$

Wir berechnen somit

$$\begin{aligned} \langle n = 1, l = 0, m = 0 | \hat{r} | n = 1, l = 0, m = 0 \rangle &= \int_0^\infty dr \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta r^2 \sin(\theta) |\psi_{1,0,0}|^2 r \\ &= \frac{1}{\pi a_0^3} \int_0^\infty dr e^{-2r/a_0} r^3 \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \sin(\theta) \\ &= \frac{4}{a_0^3} \int_0^\infty dr e^{-2r/a_0} r^3 \\ &= \frac{4}{a_0^3} \frac{6a_0^4}{2^4} \\ &= \frac{3a_0}{2} \end{aligned} \quad (51)$$

- c) Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit  $P(r, r + dr)$ , dass sich das Elektron für einen Zustand mit  $l = 0$  im radialen Intervall  $[r, r + dr]$  befindet ist proportional zu

$$P(r, r + dr) \propto r^2 |\psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi)|^2 dr. \quad (52)$$

Berechnet für den Grundzustand den Radius, bei dem die Aufenthaltswahrscheinlichkeit am größten ist und vergleicht das Ergebnis mit dem Bohrschen Radius  $a_0$ . **[3pt]**

Wir berechnen

$$r^2 |\psi_{1,0,0}(r, \theta, \phi)|^2 = r^2 \frac{1}{\pi a_0^3} e^{-2r/a_0} \quad (53)$$

Durch Differenzieren nach  $r$  und Nullsetzen haben wir die Bedingung für lokales Maximum:

$$\frac{1}{\pi a_0^3} \left[ 2r - \frac{2}{a_0} r^2 \right] e^{-2r/a_0} \equiv 0 \implies r = a_0 \quad (54)$$

Der Radius, bei dem die Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Grundzustand am größten ist, ist somit der Bohrsche Radius  $a_0$ .

- d) Berechnet die durchschnittliche kinetische Energie  $\frac{\hat{p}^2}{2m}$  und potentielle Energie  $V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$  des Elektrons im Grundzustand  $n = 1$ . *Tipp: Der Impulsoperator ist in Kugelkoordinaten in Absatz 5.2.1 im Skript angegeben. Ausserdem ist die Gesamtenergie die Summe von kinetischer und potentieller Energie.* **[3pt]**

Wir wissen

$$\frac{\hat{p}^2}{2m} = \frac{\hat{p}_r^2}{2m} + \frac{\mathbf{L}^2}{2mr^2} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left[ \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (r) - \frac{\mathbf{L}^2}{\hbar^2 r^2} \right] \quad (55)$$

Für den Grundzustand ( $l = 0$ ) haben wir somit nur eine Radialkomponente und berechnen somit die kinetische Energie

$$\begin{aligned} & \langle n = 1, l = 0, m = 0 | \frac{\hat{p}^2}{2m} | n = 1, l = 0, m = 0 \rangle \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \langle n = 1, l = 0, m = 0 | \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (r) | n = 1, l = 0, m = 0 \rangle \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \left[ -\frac{1}{a_0^2} \right] \\ &= \frac{\hbar^2}{2ma_0} \frac{me^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar^2} \\ &= \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0} \end{aligned} \quad (56)$$

nachdem

$$\begin{aligned} & \langle n = 1, l = 0, m = 0 | \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (r) | n = 1, l = 0, m = 0 \rangle \\ &= \int_0^\infty dr \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta r^2 \sin(\theta) \psi_{1,0,0}^* \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (r \psi_{1,0,0}) \\ &= 4\pi \frac{1}{\pi a_0^3} \int_0^\infty dr (r e^{-r/a_0}) \frac{\partial^2}{\partial r^2} (r e^{-r/a_0}) \\ &= -\frac{1}{a_0^2} \end{aligned} \quad (57)$$

Wir berechnen

$$\begin{aligned}
 & \langle n = 1, l = 0, m = 0 | \frac{1}{r} | n = 1, l = 0, m = 0 \rangle \\
 &= \int_0^\infty dr \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta r^2 \sin(\theta) |\psi_{1,0,0}|^2 \frac{1}{r} \\
 &= \frac{1}{\pi a_0^3} \int_0^\infty dr e^{-2r/a_0} r \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \sin(\theta) \\
 &= \frac{4}{a_0^3} \int_0^\infty dr e^{-2r/a_0} r \\
 &= \frac{4}{a_0^3} \frac{a_0}{2} \int_0^\infty dr e^{-2r/a_0} \\
 &= \frac{1}{a_0}
 \end{aligned} \tag{58}$$

Die potentielle Energie ist

$$\begin{aligned}
 & \langle n = 1, l = 0, m = 0 | V(\hat{r}) | n = 1, l = 0, m = 0 \rangle \\
 &= -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \langle n = 1, l = 0, m = 0 | \frac{1}{r} | n = 1, l = 0, m = 0 \rangle \\
 &= -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0}
 \end{aligned} \tag{59}$$

Die kinetische Energie ist die Differenz aus Gesamtenergie und potentieller Energie, also

$$K = E - V = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0} \tag{60}$$

- e)\* Zeigt, dass das Elektron nur in Eigenzuständen mit  $l = 0$  eine nichtverschwindende Wahrscheinlichkeit hat, sich im Atomkern  $r = 0$  aufzuhalten. [**+2pt**] *Tipp: Das Laguerre Polynom  $L_n^k(x)$  ist ein Polynom  $n$ -ten Grades in  $x$ .*

Die radiale Wellenfunktion nimmt schematisch die Form an

$$r^l e^{-cr} P(r), \tag{61}$$

wobei  $P(r)$  das Laguerre Polynom beschreibt. Man sieht, dass nur für  $l = 0$  der Vorfaktor nicht bei  $r = 0$  verschwindet, weswegen nur bei Zuständen mit  $l = 0$  das Elektron im Kern sein kann.

- f)\* Zeigt, dass die kinetische Energie aller Eigenzustände mit  $l \neq 0$  strikt größer als null ist. ( $E_{kin} > 0$ ) [**+2pt**] *Tipp: Die Zerlegung des Impulsoperators in Kugelkoordinaten in Gleichung 5.68 des Skripts ist hilfreich. Die kinetische Energie ist  $\frac{\hat{p}^2}{2m}$ , welches laut Gleichung 5.68 im Skript proportional zu*

$$P^2 = P_R^2 + \frac{L^2}{\hbar^2 R^2} \tag{62}$$

ist. Da beide Terme positiv semidefinit sind (Sie sind das Quadrat selbstadjungierter Operatoren), reicht es wenn einer der Terme einen Erwartungswert strikt größer null hat, damit die Summe strikt positiv ist. In einem Eigenzustand  $\psi_{n,l,m}$  wissen wir, dass gilt

$$L^2\psi_{n,k,m} = \hbar^2 l(l+1)\psi_{n,k,m}. \quad (63)$$

Weiterhin ist der Erwartungswert

$$\left\langle \frac{1}{R^2} \right\rangle \propto \int_0^\infty r^{2l-2} P(r)^2 e^{-\kappa_n r}, \quad (64)$$

wobei  $P(r)$  das Laguerre Polynom darstellt und das Winkelintegral zu einer Konstante integriert. Das obige Integral hat nur positive Beiträge und ist endlich, also ist  $\left\langle \frac{1}{R^2} \right\rangle > 0$ . Damit ist

$$\left\langle \frac{L^2}{R^2} \right\rangle > 0, \quad (65)$$

was zeigt, dass die kinetische Energie für  $l \neq 0$  nicht verschwindet.