Kai Hebeler, Jan Hoppe, Lars Zurek
Achim Schwenk
Institut für Kernphysik

TECHNISCHE UNIVERSITÄT DARMSTADT

Theoretische Physik II: Quantenmechanik

Wintersemester 2021/22

Übungsblatt 13

Abgabe der mit (∗) gekennzeichneten Aufgaben: Dienstag, 1. Februar, Anfang der Vorlesung

25. Januar 2022

Aufgabe P12: Zwei-Minuten-Fragen

1. Die allgemeinen Lösungen $R_{E,l}(r)$ der radialen Schrödingergleichung des freien Teilchens sind sphärische Bessel- und Neumannfunktionen. Diese können als

$$j_l(\rho) = (-\rho)^l \left(\frac{1}{\rho}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\rho}\right)^l \frac{\sin\rho}{\rho}\,, \tag{1}$$

$$n_l(\rho) = -(-\rho)^l \left(\frac{1}{\rho}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\rho}\right)^l \frac{\cos\rho}{\rho} \tag{2}$$

dargestellt werden, mit $\rho = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}\, r$. Skizzieren Sie die Funktionen für $l = 0$ und nennen Sie qualitative Unterschiede zwischen den beiden Funktionenklassen. Warum sind nicht immer beide Funktionen physikalisch sinnvolle Lösungen?

2. In der Vorlesung wurde die Lösung des sphärischen harmonischen Oszillators in kartesischen Koordinaten und in Kugelkoordinaten diskutiert. Geben Sie jeweils das Spektrum, die Bedeutung der relevanten Quantenzahlen und die Entartung der ersten Zustände an. Welche Werte können die Quantenzahlen annehmen?

3. Warum faktorisiert die Wellenfunktion des Wasserstoffatoms in eine ebene Welle für die Schwerpunktsbewegung und die Wellenfunktion der Proton-Elektron-Relativbewegung?

4. Was ist die Entartung des Grundzustands und der ersten beiden angeregten Zustände des Wasserstoffatoms?

5. Haben die Eigenfunktionen zu einer bestimmten Energie für das Wasserstoffatom eine bestimmte Parität? Wie ist das für den sphärischen harmonischen Oszillator?

6. In der Vorlesung wurde die radiale Wellenfunktion des Wasserstoffatoms durch einen Potenzreihenansatz bestimmt. Warum reduziert sich der Potenzreihenansatz für $\tilde{u}_{E,l}(\rho)$ in eine endliche Reihe?

Aufgabe H37: Das Wasserstoffatom (*) (6 Punkte)
Betrachten Sie ein gebundenes Elektron in einem von einem Wasserstoffkern erzeugten Coulomb-Potential mit maximaler Drehimpulsquantenzahl $l = n - 1$.

1. Berechnen Sie die Erwartungswerte $\langle r \rangle$ und $\langle r^2 \rangle$.

   HINWEIS: Die Integraldarstellung der Gammafunktion könnte für die Berechnung hilfreich sein:

$$\Gamma(n+1) = \int_0^\infty t^n \mathrm{e}^{-t} dt \,. \tag{3}$$

LÖSUNG: Für die Erwartungswerte benötigen wir die Wellenfunktion des Atoms,

$$\psi_{nlm}(r,\theta,\phi) = N e^{\frac{-r}{nr_0}} \left(\frac{2r}{nr_0}\right)^l L_{n-l-1}^{2l+1}\left(\frac{2r}{nr_0}\right) Y_l^m(\theta,\phi) \,. \tag{4}$$

Für den genannten Spezialfall erhält man mit $L_0^{2n-1} = 1$,

$$\psi_{n,n-1,m}(r,\theta,\phi) = N e^{\frac{-r}{nr_0}} \left(\frac{2r}{nr_0}\right)^{n-1} Y_{n-1}^m(\theta,\phi) \,. \tag{5}$$

Wir bestimmen zuerst die Normierungskonstante N

$$\begin{aligned}
1 &= \int d\boldsymbol{r}\, \psi^*_{n,n-1,m}(r,\theta,\phi) r \psi_{n,n-1,m}(r,\theta,\phi) && (6)\\
&= N^2 \int_0^\infty r^2 \left(\frac{2r}{nr_0}\right)^{2n-2} e^{\frac{-2r}{nr_0}} dr \underbrace{\int Y_{n-1}^{*m}(\theta,\phi) Y_{n-1}^m(\theta,\phi) d\Omega}_{=1} && (7)\\
&= N^2 \left(\frac{nr_0}{2}\right)^2 \int_0^\infty \left(\frac{2r}{nr_0}\right)^2 \left(\frac{2r}{nr_0}\right)^{2n-2} e^{\frac{-2r}{nr_0}} dr && (8)\\
&= N^2 \left(\frac{nr_0}{2}\right)^3 \int_0^\infty t^{2n} e^{-t} dt && (9)\\
&= N^2 \left(\frac{nr_0}{2}\right)^3 (2n)! \,, && (10)
\end{aligned}$$

wobei wir im letzten Schritt die Integraldarstellung der Gammafunktion benutzt haben. Es folgt also für die Normierungskonstante

$$N = \left[\left(\frac{2}{nr_0}\right)^3 \frac{1}{2n(2n-1)!}\right]^{1/2} \,. \tag{11}$$

Damit bestimmen wir, wieder unter Nutzung der Integraldarstellung der Gammafunktion,

$$\langle r\rangle = \int d\boldsymbol{r}\, \psi^*_{n,n-1,m}(r,\theta,\phi) r \psi_{n,n-1,m}(r,\theta,\phi) \tag{12}$$

$$= \left[\left(\frac{2}{nr_0}\right)^3 \frac{1}{2n(2n-1)!}\right] \underbrace{\int_0^\infty r^3 \left(\frac{2r}{nr_0}\right)^{2n-2} e^{\frac{-2r}{nr_0}}\, dr}_{=\left(\frac{2}{nr_0}\right)^{-4}(2n+1)!} \underbrace{\int Y^{*m}_{n-1}(\theta,\phi) Y^m_{n-1}(\theta,\phi) d\Omega}_{=1} \tag{13}$$

$$= nr_0 \left(n + \frac{1}{2}\right), \tag{14}$$

$$\langle r^2\rangle = \left[\left(\frac{2}{nr_0}\right)^3 \frac{1}{2n(2n-1)!}\right] \underbrace{\int_0^\infty r^4 \left(\frac{2r}{nr_0}\right)^{2n-2} e^{\frac{-2r}{nr_0}}\, dr}_{=\left(\frac{2}{nr_0}\right)^{-5}(2n+2)!} \underbrace{\int Y^{*m}_{n-1}(\theta,\phi) Y^m_{n-1}(\theta,\phi) d\Omega}_{=1} \tag{15}$$

$$= (nr_0)^2 \left(n + \frac{1}{2}\right)(n+1)\,. \tag{16}$$

2. Zeigen Sie mit Hilfe dieser Ergebnisse folgende Grenzwerte für große n und l,

$$\sqrt{\langle r^2\rangle} \to r_0 n^2\,, \tag{17}$$

$$\frac{\Delta r}{\langle r\rangle} \to 0\,, \tag{18}$$

$$E_n \to -\frac{1}{2}\frac{e^2}{n^2 r_0}\,. \tag{19}$$

Das bedeutet, dass das Elektron näherungsweise auf einer Oberfläche mit Radius $n^2 r_0$ lokalisiert ist, wobei r_0 der Bohr-Radius ist, und dass die Energie einem klassischen Elektron auf einer kreisförmigen Umlaufbahn mit gleichem Radius entspricht.

LÖSUNG: Wir erhalten für große n und $l = n-1$:

$$\sqrt{\langle r^2\rangle} = n^2 r_0 \sqrt{1 + \frac{3}{2n} + \frac{1}{2n^2}} \to n^2 r_0\,, \tag{20}$$

$$\Delta r = \sqrt{\langle r^2\rangle - \langle r\rangle^2} = \sqrt{(nr_0)^2\left(n+\frac{1}{2}\right)(n+1) - (nr_0)^2\left(n+\frac{1}{2}\right)^2} = nr_0\sqrt{\frac{n}{2}+\frac{1}{4}}\,. \tag{21}$$

Damit folgt

$$\frac{\Delta r}{\langle r\rangle} = \frac{nr_0\sqrt{\frac{n}{2}+\frac{1}{4}}}{nr_0(n+\frac{1}{2})} \to 0\,. \tag{22}$$

Die Energie des Elektrons im Wasserstoffatom wurde in der Vorlesung angegeben als

$$E_n = -\frac{m_r e^4}{2\hbar^2}\frac{1}{n^2} = -\frac{1}{2}\frac{e^2}{n^2 r_0}\,. \tag{23}$$

Diese Energie lässt sich nicht nähern und bleibt daher unverändert.

Für große Quantenzahlen erhalten wir also die klassischen Resultate (Korrespondenz-Prinzip).

3. Betrachten Sie den Grundzustand des Wasserstoffatoms. Bei welchem Radius ist die Wahrscheinlichkeit am größten, das Elektron zu finden?

LÖSUNG: Die Wahrscheinlichkeit, ein Elektron in einem Volumenelement $d\boldsymbol{r}$ zu finden, beträgt $|\psi_{nlm}(\boldsymbol{r})|^2 d\boldsymbol{r}$. Wollen wir nun die Wahrscheinlichkeit erhalten, dass sich das Elektron in einem bestimmten Radialelement dr befindet, müssen wir über den Winkelanteil integrieren:

$$p_{nl}(r) = r^2 \int d\Omega |\psi_{nlm}(\boldsymbol{r})|^2 = r^2 |R_{nl}(r)|^2 . \tag{24}$$

Die Integration über die Kugelflächenfunktionen ergibt 1. Für den Grundzustand ergibt sich damit

$$p_{10}(r) = r^2 \frac{4}{r_0^3} e^{-2r/r_0} . \tag{25}$$

Nun bestimmen wir die 1. und 2. Ableitung, um das Maximum zu finden,

$$\frac{d}{dr} p_{10}(r) = \frac{8}{r_0^3} r \left(1 - \frac{r}{r_0}\right) e^{-2r/r_0} , \tag{26}$$

$$\frac{d^2}{dr^2} p_{10}(r) = \frac{8}{r_0^3} \left(1 - 4\frac{r}{r_0} + 2\left(\frac{r}{r_0}\right)^2\right) e^{-2r/r_0} . \tag{27}$$

Wir bestimmen die Nullstellen der ersten Ableitung zu $r = 0$ und $r = r_0$. Einsetzen in die zweite Ableitung liefert, dass r_0 zu einem Maximum gehört. Alternativ kann man das Potential betrachten und sieht, dass es zunächst ein quadratisches Wachstum gibt und für große r eine exponentielle Dämpfung. Es kann somit nur ein Maximum geben und dies ist $\neq 0$, also muss es r_0 sein. Daher ist der Radius, bei dem die Wahrscheinlichkeit am größten ist, das Elektron zu finden, gerade der Bohr-Radius r_0.

Aufgabe H38: Relativistische Korrekturen zum Wasserstoffatom ($*$) (4 Punkte)

Der relativistische Ausdruck für die kinetische Energie ist

$$T_{\mathrm{rel}} = \sqrt{m^2c^4 + \boldsymbol{p}^2c^2} - mc^2 \approx \frac{\boldsymbol{p}^2}{2m} - \frac{1}{2mc^2}\left(\frac{\boldsymbol{p}^2}{2m}\right)^2 . \tag{28}$$

Betrachten Sie $V = -\frac{1}{2mc^2}\left(\frac{\boldsymbol{p}^2}{2m}\right)^2$ als Störung, und berechnen Sie die Korrektur zur Grundzustandsenergie wasserstoffähnlicher Atome mit Ladung Z in erster Ordnung. Benutzen Sie

$$H_0 = \frac{\boldsymbol{p}^2}{2m} - \frac{Z\alpha\hbar c}{r} , \tag{29}$$

$$V = -\frac{1}{2mc^2}\left(H_0 + \frac{Z\alpha\hbar c}{r}\right)^2 , \tag{30}$$

und

$$\langle nlm | r^{-1} | nlm \rangle = \frac{Z}{r_0 n^2} , \tag{31}$$

$$\langle nlm | r^{-2} | nlm \rangle = \frac{Z^2}{r_0^2 n^3 (l + 1/2)} , \tag{32}$$

mit dem Bohr-Radius $r_0 = \hbar/(mc\alpha)$. Wie groß ist die Korrektur für Wasserstoff und wie groß für Blei ($Z = 82$)?

LÖSUNG: Zur Berechnung der ersten Ordnung der Korrektur zur Grundzustandsendergie wasserstoffähnlicher Atome mit Ladung Z berechnen wir den Erwartungswert von V im Zustand $|n = 1, l = 0, m = 0\rangle = |100\rangle$:

$$
\begin{aligned}
\langle 100|\, V \,|100\rangle &= -\langle 100|\, \frac{1}{2mc^2}\left(H_0 + \frac{Z\alpha\hbar c}{r}\right)^2 |100\rangle \\
&= \frac{-1}{2mc^2}\left(\langle 100|\, {H_0}^2 \,|100\rangle + \langle 100|\, H_0 \frac{Z\alpha\hbar c}{r} \,|100\rangle + \langle 100|\, \frac{Z\alpha\hbar c}{r} H_0 \,|100\rangle + \langle 100|\left(\frac{Z\alpha\hbar c}{r}\right)^2 |100\rangle\right) \\
&= \frac{-1}{2mc^2}\left(\langle 100|\left(\frac{mc^2(Z\alpha)^2}{-2}\right)^2 |100\rangle + 2\,\langle 100|\, \frac{mc^2(Z\alpha)^2}{-2}\frac{Z\alpha\hbar c}{r} \,|100\rangle + \langle 100|\left(\frac{Z\alpha\hbar c}{r}\right)^2 |100\rangle\right) \\
&= \frac{-1}{2mc^2}\left(\frac{m^2c^4(Z\alpha)^4}{4}\langle 100|100\rangle - mc^2(Z\alpha)^3\hbar c\,\langle 100|\, \frac{1}{r} \,|100\rangle + (Z\alpha)^2\hbar^2c^2\,\langle 100|\, \frac{1}{r^2} \,|100\rangle\right) \\
&= -\frac{mc^2(Z\alpha)^4}{2}\left(\frac{1}{4} - 1 + 2\right) \\
&= -\frac{5mc^2(Z\alpha)^4}{8}\,.
\end{aligned}
\tag{33}
$$

Hierbei haben wir ausgenutzt, dass der Eigenwert von H_0 zu $|100\rangle$ gegeben ist durch $-\frac{mc^2(Z\alpha)^2}{2}$. Außerdem wurden die auf dem Übungsblatt angegebenen Erwartungswerte verwendet. Zum Vergleich der Korrekturen von Wasserstoff ($Z = 1$) und Blei ($Z = 82$) betrachten wir den Quotienten

$$
\frac{\Delta E_{n=1,l=0}}{E_{n=1,l=0}} = \frac{-\frac{5mc^2(Z\alpha)^4}{8}}{-\frac{mc^2(Z\alpha)^2}{2}} = \frac{5(Z\alpha)^2}{4}\,. \tag{34}
$$

Für $Z = 1$ ergibt sich $\frac{\Delta E_{n=1,l=0}}{E_{n=1,l=0}} \approx 7 \cdot 10^{-5}$ und für Blei erhält man $\frac{\Delta E_{n=1,l=0}}{E_{n=1,l=0}} \approx 0{,}45$. Man sieht also, dass die relativistischen Korrekturen für Wasserstoff sehr klein sind, wobei sie für schwerere Atome nicht mehr vernachlässigbar sind.

Aufgabe H39: Erwartungswerte und Energien

1. Berechnen Sie $\langle V\rangle$ für den Grundzustand des isotropen dreidimensionalen harmonischen Oszillators und bestimmen Sie die den Erwartungswert der kinetischen Energie $\langle T\rangle$. Berechnen Sie ferner das Verhältnis $\langle T\rangle / \langle V\rangle$. Gehorchen die Ergebnisse dem Virialtheorem, das Sie aus der klassischen Mechanik kennen?

LÖSUNG:

$$
\widehat{H} = \frac{1}{2}m\omega^2\widehat{r}^2 + \frac{\widehat{p}^2}{2m} = \widehat{V} + \widehat{T}\,. \tag{35}
$$

Dann benötigen wir $\langle \hat{r}^2 \rangle$ und $\langle \hat{p}^2 \rangle$. Wir wissen, dass

$$\hat{r} = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}(\hat{a}_- + \hat{a}_+)\,, \tag{36}$$

$$\hat{p} = -i\sqrt{\frac{\hbar m\omega}{2}}(\hat{a}_+ - \hat{a}_-)\,. \tag{37}$$

Es folgt

$$\hat{r}^2 = \frac{\hbar}{2m\omega}(\hat{a}_-^2 + \hat{a}_+^2 + 2N + 1)\,, \tag{38}$$

$$\hat{p}^2 = -\frac{\hbar m\omega}{2}(\hat{a}_+^2 + \hat{a}_-^2 - (2N+1))\,. \tag{39}$$

Damit ergeben sich die Erwartungswerte als

$$\langle V \rangle = \langle n | \frac{1}{2} m\omega^2 \hat{r}^2 | n \rangle = \frac{1}{2}\frac{m\omega^2\hbar}{2m\omega}(2n+1) = \frac{\hbar\omega}{4}(2n+1)\,. \tag{40}$$

$$\langle T \rangle = \langle n | \frac{\hat{p}^2}{2m} | n \rangle = \frac{m\hbar\omega}{2\cdot 2m}(2n+1) = \frac{\hbar\omega}{4}(2n+1)\,. \tag{41}$$

Somit gilt

$$\langle T \rangle = \langle V \rangle\ . \tag{42}$$

Das Ergebnis finden wir auch in der klassischen Mechanik. Das Virialtheorem lautet für ein klassisches System mit Potentialenergie $V(r) = ar^n$:

$$2\langle T \rangle = n\langle V \rangle\ . \tag{43}$$

2. Berechnen Sie $\langle V \rangle$ für den Grundzustand des Wasserstoffatoms. Zeigen Sie, dass $E = \langle V \rangle/2$ und bestimmen Sie die den Erwarungswert der kinetischen Energie $\langle T \rangle$ im Grundzustand. Gehorchen die Ergebnisse dem Virialtheorem, das Sie aus der klassischen Mechanik kennen?

LÖSUNG: Der Hamiltonoperator des Systems ist durch

$$\hat{H} = -\frac{Z\alpha\hbar c}{\hat{r}} + \frac{\hat{p}^2}{2m} = \hat{V} + \hat{T}\,. \tag{44}$$

gegeben. Die Grundzustandswellenfunktion ist mit $\rho = 2Zr/r_0$

$$\psi_{100} = Ne^{-\rho/2}Y_0^0 = 2\left(\frac{Z}{r_0}\right)^{3/2} e^{-Zr/r_0}Y_0^0\,. \tag{45}$$

Deshalb,

$$\langle V \rangle = \int d\boldsymbol{r}\psi_{100}^\dagger \left(-\frac{Z\alpha\hbar c}{r}\right)\psi_{100} \tag{46}$$

$$= -4Z\alpha\hbar c\left(\frac{Z}{r_0}\right)^3 \int_0^\infty dr e^{-2Zr/r_0} r \tag{47}$$

$$= -\frac{Z^2e^2}{r_0} = -Z^2\frac{m_r e^4}{\hbar^2} = -2Z^2R_y = 2E\,. \tag{48}$$

$$
\begin{aligned}
\langle T\rangle &= \int d\boldsymbol{r}\psi^\dagger_{100}\left(\frac{-\hbar^2\widehat{\nabla}^2}{2m_r}\right)\psi_{100} && (49)\\
&= 4\frac{\hbar^2}{2m_r}\left(\frac{Z}{r_0}\right)^3\int_0^\infty dr\, r^2\, e^{-Zr/r_0}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)e^{-Zr/r_0} && (50)\\
&= \frac{\hbar^2}{m_r}\left(\frac{Z}{r_0}\right)^3\frac{Z^2}{2r_0^2} = \frac{\hbar^2}{m_r}\frac{Z^2}{2}\frac{m_r^2e^4}{\hbar^4} = Z^2R_y = -E\,. && (51)
\end{aligned}
$$

$$
\Rightarrow -\langle V\rangle = 2\langle T\rangle\ . \tag{52}
$$

Auch dieses Ergebnis entspricht dem Virialtheorem der klassischen Mechanik.