

8. Übung Quantenmechanik 1

17. Kubische Darstellung von Kugelflächenfunktionen

a) Die Kugelflächenfunktionen zu $l = 1$ sind:

$$Y_{1,-1} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \cdot \sin \theta \cdot e^{-i\varphi} \left[\propto \frac{x - iy}{r} \right]$$

$$Y_{1,0} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cdot \cos \theta \left[\propto \frac{z}{r} \right]$$

$$Y_{1,1} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \cdot \sin \theta \cdot e^{i\varphi} \left[\propto \frac{x + iy}{r} \right]$$

Daraus ergeben sich die gesuchten Linearkombinationen:

$$p_z = Y_{1,0} \left[\propto \frac{z}{r} \right]$$

$$p_x = \frac{1}{\sqrt{2}} [Y_{1,-1} + Y_{1,1}] \left[\propto \frac{x}{r} \right]$$

$$p_y = \frac{i}{\sqrt{2}} [Y_{1,-1} - Y_{1,1}] \left[\propto \frac{y}{r} \right]$$

b) Die Kugelflächenfunktionen zu $l = 2$ sind:

$$Y_{2,-2} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \cdot \sin^2 \theta \cdot e^{-2i\varphi} \left[\propto \left(\frac{x - iy}{r} \right)^2 \right]$$

$$Y_{2,-1} = \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \cdot \sin \theta \cdot \cos \theta \cdot e^{-i\varphi} \left[\propto \left(\frac{x - iy}{r} \right) \cdot \frac{z}{r} \right]$$

$$Y_{1,0} = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} \cdot (3 \cos \theta - 1) \left[\propto \frac{3z^2 - r^2}{r^2} \right]$$

$$Y_{2,1} = \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \cdot \sin \theta \cdot \cos \theta \cdot e^{i\varphi} \left[\propto \left(\frac{x + iy}{r} \right) \cdot \frac{z}{r} \right]$$

$$Y_{2,2} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \cdot \sin^2 \theta \cdot e^{2i\varphi} \left[\propto \left(\frac{x + iy}{r} \right)^2 \right]$$

Und somit die gesuchten Linearkombinationen:

$$d_{xz} = \frac{1}{\sqrt{2}} [Y_{2,-1} + Y_{2,1}] \left[\propto \frac{xz}{r^2} \right]$$

$$d_{yz} = \frac{i}{\sqrt{2}} [Y_{2,-1} - Y_{2,1}] \left[\propto \frac{yz}{r^2} \right]$$

$$d_{xy} = \frac{i}{\sqrt{2}} [Y_{2,-2} - Y_{2,2}] \left[\propto \frac{xy}{r^2} \right]$$

Die beiden fehlenden Basiselemente zu $l = 2$ haben unter kubischen Symmetrietransformationen ein anderes Verhalten.

Achtung: Es wurde hier eine unübliche Definition der Kugelflächenfunktionen verwendet. Die $Y_{l,m}$ zu positiven, ungeraden m hätten in der weiter verbreiteten Definition (und in der Definition der Vorlesung) ein anderes Vorzeichen.

c) Die Erwartungswerte $\langle \hat{L}_z \rangle$ und $\langle \hat{L}_x \rangle$ in den Zuständen p_x, p_y, d_{xy} und d_{xz} sind gesucht. Zunächst zu $\langle \hat{L}_z \rangle$: die Zustände p_x und p_y setzen sich zu gleichen Amplitudenbeträgen aus $m = 1$ und $m = -1$ \hat{L}_z -Eigenzuständen zusammen, daher ist der Erwartungswert:

$$\langle \hat{L}_z \rangle = \frac{1}{2} \cdot -\hbar + \frac{1}{2} \cdot \hbar = 0$$

Das selbe Argument ist auch für d_{xy} und d_{xz} anwendbar.

Zur Berechnung von $\langle \hat{L}_x \rangle$ kann entweder \hat{L}_x durch Leiteroperatoren ersetzt werden, welche die m -Quantenzahlen um jeweils nur 1 ändern, wodurch alle Erwartungswerte ebenfalls 0 werden, oder man führt eine zyklische Koordinatentransformation durch:

$$x \mapsto z, y \mapsto x, z \mapsto y$$

Und erhält mit den gleichen Symmetrieargumenten wie bei $\langle \hat{L}_z \rangle$ ebenfalls 0 für alle Erwartungswerte.

d) Die ebenen Spiegelungen $x \mapsto -x, y \mapsto -y$ und $z \mapsto -z$ ändern die Vorzeichen genau jener reelwertigen Kugelflächenfunktionen, die die veränderte Variable im Index enthalten, die Anderen bleiben unverändert:

	$x \mapsto -x$	$y \mapsto -y$	$z \mapsto -z$
p_x	-	+	+
p_y	+	-	+
p_z	+	+	-
d_{xy}	-	-	+
d_{xz}	-	+	-
d_{yz}	+	-	-

Die Drehspiegelung $x \mapsto y, y \mapsto x$ entspricht einer Drehung um 90° um die z -Achse und einer anschließenden Spiegelung (Oder genau anders herum, wobei dann in die andere Richtung gedreht werden muss). Die $l = 1$ Orbitale werden folgendermaßen von ihr abgebildet:

$$p_x \mapsto p_y, \quad p_y \mapsto p_x, \quad p_z \mapsto p_z$$

Die t_{2g} Orbitale wie folgt:

$$d_{xy} \mapsto d_{xy}, \quad d_{xz} \mapsto d_{yz}, \quad d_{yz} \mapsto d_{xz}$$

18. Elektronenbewegung im H_2^+ -Molekül

a) Gesucht sind die Überlappemente $\langle \psi_{n2\alpha}(\vec{r}) | \psi_{n2\alpha'}(\vec{r} - \vec{R}) \rangle$ der Wellenfunktionen zweier Wasserstoffatome. Eines dieser Atome befindet sich im Koordinatenursprung, das andere um die Länge a entlang der x -Achse verschoben, an der Position \vec{R} . Es soll gezeigt werden, dass der Überlapp $s_{\alpha,\alpha'}$ proportional $\delta_{\alpha,\alpha'}$ ist. Dabei beschränkt man sich auf den Unterraum, der von den Wellenfunktionen zu $\alpha \in \{xy, yz, xz\}$ aufgespannt wird. Ansonsten wäre die geforderte Eigenschaft nicht erfüllt.

Der Wert des Überlapps entspricht dem Wert des Integrals:

$$\int R_{n2}(|\vec{r}|) R_{n2}(|\vec{r} - \vec{R}|) \cdot Y_{2,\alpha}(\hat{r}) Y_{2,\alpha'}(\widehat{\vec{r} - \vec{R}}) dV$$

Beide Wellenfunktionen sind reell, somit muss keine komplex konjugiert werden. Der Dachoperator $\widehat{}$ bezeichnet dabei den Einheitsvektor in die Richtung des Vektors, der durch die Winkel φ und θ beschrieben werden kann.

$\langle \psi_{n2xy}(\vec{r}) | \psi_{n2xy}(\vec{r} - \vec{R}) \rangle$ und $\langle \psi_{n2xz}(\vec{r}) | \psi_{n2xz}(\vec{r} - \vec{R}) \rangle$ sind aus Symmetriegründen gleich, wie man durch eine Drehung um 90° um die x -Achse zeigen kann. Der Wert, der negativ sein wird, wird hier $-s_1$ genannt. $\langle \psi_{n2yz}(\vec{r}) | \psi_{n2yz}(\vec{r} - \vec{R}) \rangle$ wird ebenfalls einen von 0 verschiedenen (und positiven) Wert haben, der hier s_2 genannt wird. Streng gesehen hängen beide diese Werte von den Quantenzahlen n und n' ab.

$\langle \psi_{n2xy}(\vec{r}) | \psi_{n2xz}(\vec{r} - \vec{R}) \rangle$ gibt 0, da der Integrand eine ungerade Funktion in y und z ist, welche über den gesamten Raum, der ein symmetrisches Intervall in y und z ist, integriert wird. Ähnliche Argumente können für alle anderen verschwindenden Überlappemente verwendet werden. x -Spiegelungen dürfen allerdings nicht dafür verwendet werden.

Zur Veranschaulichung schreiben wir das Integral einmal expliziert an:

$$\langle \psi_{n2xy}(\vec{r}) | \psi_{n2xz}(\vec{r} - \vec{R}) \rangle = \int N^2 \cdot R_{n2}(|\vec{r}|) R_{n2}(|\vec{r} - \vec{R}|) \cdot \frac{xy}{|\vec{r}|^2} \cdot \frac{(x-a)z}{|\vec{r} - \vec{R}|^2} d^3r$$

N ist dabei ein Normierungsfaktor. Da sowohl $|\vec{r}|$ als auch

$|\vec{r} - \vec{R}| = \sqrt{(x-a)^2 + y^2 + z^2}$ gerade Funktionen in y und z sind, ist in diesem Beispiel der Integrand ungerade sowohl in y , als auch in z . Somit ist das Integral 0, was zu zeigen war.

b) Für die Hamiltonmatrixelemente $\langle \psi_{n2\alpha}(\vec{r}) | \mathcal{H} | \psi_{n2\alpha'}(\vec{r} - \vec{R}) \rangle$ können im wesentlichen die gleichen Symmetrieargumente wie in **a)** verwendet werden, weil \mathcal{H} unter y und z Spiegelungen invariant, also eine gerade Funktion in y und z , ist. Die Integrale, die die Werte beschreiben sind von der Gestalt:

$$\int N^2 \cdot R_{n2}(|\vec{r}|) \cdot \frac{xy}{|\vec{r}|^2} \cdot \left(V(|\vec{r}|) + V(|\vec{r} - \vec{R}|) - \frac{\hbar^2 \Delta}{2m} \right) R_{n2}(|\vec{r} - \vec{R}|) \cdot \frac{(x-a)z}{|\vec{r} - \vec{R}|^2} d^3r$$

Die Summe der beiden Potentiale ist erneut eine gerade Funktion in y und z , nicht aber in x ; ebenso der Laplace-Operator besteht, da dieser aus *zweifachen* Ableitungen besteht. Insgesamt können also immer noch die gleichen Argumente wie in **a)** angewandt werden.

Es gibt 2 Arten von Hamilton Submatrizen: Für die d_{xy} - d_{xy} und d_{xz} - d_{xz} Hüpfsterme und Diagonalelemente ergibt sich die Struktur:

$$\mathcal{H}_{xy-xy \setminus xz-xz} = \begin{pmatrix} E & t_1 \\ t_1 & E \end{pmatrix}$$

Für d_{yz} - d_{yz} gibt es einen anderen t -Term; t_2 , während E , die Einteilchenenergie des freien Atoms, gleich bleibt. Typischerweise ist t_2 betragsmäßig kleiner als t_1 .

c) Am einfachsten ist es die Wahrscheinlichkeit des Antreffens des Elektrons am zweiten Atomkern in der nichtorthogonalen Basis $|d_{xy}\rangle_1$ und $|d_{xy}\rangle_2$ zu berechnen, indem man die Darstellung des Hamiltonoperators

$$\mathcal{H}_{xy-xy \setminus xz-xz} = \begin{pmatrix} E & t_1 \\ t_1 & E \end{pmatrix}$$

verwendet und den Zustand zum Zeitpunkt ε als:

$$\left\{ 1 - \frac{i\varepsilon}{\hbar} \cdot \mathcal{H} \right\} |d_{xy}\rangle_1$$

darstellt. Der Überlapp mit $\langle d_{xy} |_2$ ergibt sich, unter Verwendung der Resultate aus **a)** und

b), unmittelbar zu $-s - \frac{i\varepsilon}{\hbar} \cdot t$. Somit ist die Wahrscheinlichkeit, das Elektron am zweiten Atom anzutreffen:

$$\left| -s - \frac{i\varepsilon}{\hbar} \cdot t \right|^2 = s^2 + \left(\frac{\varepsilon}{\hbar} \cdot t \right)^2$$

Anhang

Es ist auch möglich die Zeitentwicklung in einer orthonormalen Basis durchzuführen. Diese Rechnung war nicht Teil der Aufgabe wird hier aber am d_{xy} - d_{xy} Beispiel vorgeführt. Für d_{xz} - d_{xz} und d_{yz} - d_{yz} ist das Vorgehen analog. Die Basiselemente $|d_{xy}\rangle_1$ und $|d_{xy}\rangle_2$ bezeichnen die atomaren Wellenfunktionen um das Atom am Ursprung, beziehungsweise um das Atom an \vec{R} . Für die Orthogonalisierung der Basis könnte man das Gram-Schmidt Verfahren anwenden, hier ist allerdings eine symmetrische Orthogonalisierung verwendet. Die neuen Basiszustände sind:

$$|1\rangle = a|d_{xy}\rangle_1 + b|d_{xy}\rangle_2$$

$$|2\rangle = a|d_{xy}\rangle_2 + b|d_{xy}\rangle_1$$

$\langle 1|1\rangle$ und $\langle 2|2\rangle$ sollen 1 sein, $\langle 1|2\rangle$ und $\langle 2|1\rangle$ 0. Daraus folgt:

$$a \cdot a^* + a \cdot b^*(-s_1) + b \cdot a^*(-s_1) + b \cdot b^* = 1$$

$$a \cdot a^*(-s_1) + a \cdot b^* + b \cdot a^* + b \cdot b^*(-s_1) = 0$$

Werden a und b reel gewählt, so ist eine mögliche orthogonale Basis jene mit $a = \frac{1}{\sqrt{1-s^2}} \cdot \cos(\gamma)$, $b = \frac{1}{\sqrt{1-s^2}} \cdot \sin(\gamma)$ und $\sin(2\gamma) = s$, es gibt jedoch unendlich viele. Üblich wäre es auch eine bindende und antibindende Linearkombination als Basis zu verwenden:

$$|Bindend\rangle = N(|d_{xy}\rangle_1 - |d_{xy}\rangle_2)$$

$$|Antibindend\rangle = N'(|d_{xy}\rangle_1 + |d_{xy}\rangle_2)$$

(Man beachte die auf den ersten Blick seltsam erscheinenden Vorzeichen. Diese Wahl vereinfacht die Zeitentwicklung und wurde bewusst nicht getroffen.)

Nun muss der Hamiltonoperator in der neuen Basis ausgedrückt werden. Einsetzen gibt:

$$\mathcal{H}_{1-2} = \frac{1}{1-s^2} \begin{pmatrix} E + st & t + sE \\ t + sE & E + st \end{pmatrix}$$

Nun soll die Wahrscheinlichkeit, ein zum Zeitpunkt $t = 0$ in einem gegebenem Zustand am am Ursprung befindlichen Atom lokalisiertes Elektron, zu einem späteren Zeitpunkt $t = \varepsilon$ am anderen Atom anzufinden. Dazu muss zunächst der Ursprungszustand in der von $|1\rangle$ und $|2\rangle$ aufgespannten Basis dargestellt werden: $|d_{xy}\rangle_1 = (a - bs)|1\rangle + (b - as)|2\rangle$

Wird der Zeitentwicklungsoperator als $1 - \frac{i\varepsilon\mathcal{H}_{1-2}}{\hbar}$ genähert, so ergibt sich Zustand zum Zeitpunkt $t = \varepsilon$ zu:

$$(a - bs)|1\rangle + (b - as)|2\rangle - \frac{i\varepsilon}{\hbar} \cdot ((aE + bt)|1\rangle + (at + bE)|2\rangle)$$

Das Produkt mit $\langle d_{xy} |_2$, zum Absolutquadrat, gibt die Wahrscheinlichkeit, das Elektron am zweiten Atom anzufinden. Einsetzen und ausmultiplizieren liefert:

$$p = \left| -s - \frac{i\varepsilon}{\hbar} \cdot t \right|^2 = s^2 + \left(\frac{t\varepsilon}{\hbar} \right)^2$$

Also selbst für den Zeitpunkt $t = 0$, zu unterscheiden vom Transfermatrixelement t , eine nicht verschwindende Aufenthaltswahrscheinlichkeit für das Elektron am zweiten Atom, was an der Nichtorthogonalität des Anfangszustandes und des Zustandes in dem man nach dem Teilchen sucht, liegt.