„Vertiefende Theoretische Chemie“ – Übungen

Inhaltsverzeichnis

1 Teilchen im Kasten

1.1 Translation: Teilchen im Kasten

a) Es gilt die Schrödinger-Gleichung

$$E \cdot \Psi = \hat{H}\Psi \tag{1}$$

mit dem Hamilton-Operator

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U}$$

und den Energie-Operatoren

$$\hat{T} = \frac{\hat{p}^2}{2m} \tag{2}$$

$$\hat{U} = \begin{cases} 0 & \text{für } 0 \leq x \leq L \\ \infty & \text{sonst,} \end{cases} \tag{3}$$

wobei der Impuls-Operator durch

$$\hat{p} = \frac{\hbar}{i} \cdot \frac{\partial}{\partial x} \tag{4}$$

gegeben ist, was eingesetzt in Gleichung 2

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{\partial^2}{\partial x^2} \tag{5}$$

ergibt.

$$\tag{6}$$

Da das Potential nur für $0 \leq x \leq L$ endlich ist, kann nur für diese Werte $\Psi(x) \neq 0$ sein. Für diese kann die Schrödinger-Gleichung zu

$$E \cdot \Psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} \tag{7}$$

vereinfacht werden. Mit dem Ansatz

$$\Psi(x) = e^{\lambda \cdot x} \tag{8}$$

ergibt sich

$$E \cdot e^{\lambda \cdot x} = -\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \lambda^2 \cdot e^{\lambda \cdot x}$$

$$\lambda = \pm i \cdot \frac{\sqrt{2m \cdot E}}{\hbar} \tag{9}$$

und damit zunächst die allgemeine Lösung

$$\Psi(x) = A \cdot e^{+i \cdot \frac{\sqrt{2m \cdot E}}{\hbar} \cdot x} + B \cdot e^{-i \cdot \frac{\sqrt{2m \cdot E}}{\hbar} \cdot x} \tag{10}$$

Wegen der Stetigkeitsbedingung an die Wellenfunktion muss $\Psi(0) = \Psi(L) = 0$ erfüllt sein. Aus der ersten Bedingung folgt

$$0 = A \cdot e^{+i \cdot \frac{\sqrt{2m \cdot E}}{\hbar} \cdot 0} + B \cdot e^{-i \cdot \frac{\sqrt{2m \cdot E}}{\hbar} \cdot 0}$$

$$B = -A \tag{11}$$

Die durch Einsetzen in Gleichung 10 resultierende Gleichung

$$\Psi(x) = A \cdot \left(e^{+i\cdot\frac{\sqrt{2m\cdot E}}{\hbar}\cdot x} - e^{-i\cdot\frac{\sqrt{2m\cdot E}}{\hbar}\cdot x}\right) \tag{12}$$

lässt sich anhand der EULER-Beziehung zu

$$\Psi(x) = C \cdot \sin\left(\frac{\sqrt{2m\cdot E}}{\hbar}\cdot x\right) \tag{13}$$

vereinfachen, wobei $C = 2i \cdot A$ gilt. Aus $\Psi(L) = 0$ folgt

$$0 = C \cdot \sin\left(\frac{\sqrt{2m\cdot E}}{\hbar}\cdot L\right) \tag{14}$$

Dies ist genau dann erfüllt, wenn für ein ganzzahliges n die Gleichung

$$n \cdot \pi = \frac{\sqrt{2m\cdot E}}{\hbar}\cdot L \tag{15}$$

erfüllt ist. Eingesetzt in Gleichung 13 ergibt sich

$$\Psi_n(x) = C \cdot \sin\left(\frac{n\cdot\pi}{L}\cdot x\right) \tag{16}$$

mit der Normierungskonstante C.

b) Diese lässt sich anhand der Bedingung, dass die Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Bereich $0 \leq x \leq L$ eins sein muss, berechnen. Es ist

$$\begin{aligned} 1 &= \langle \Psi_n | \Psi_n \rangle \qquad (17) \\ &= \int_0^L \Psi_n^*(x) \cdot \Psi_n(x)\,\mathrm{d}x \\ &= \int_0^L C^2 \cdot \sin^2\left(\frac{n\cdot\pi}{L}\cdot x\right)\mathrm{d}x \\ &= \frac{C^2}{2} \cdot \int_0^L 1 - \cos\left(\frac{2n\cdot\pi}{L}\cdot x\right)\mathrm{d}x \\ &= \frac{C^2}{2} \cdot \left[x + \frac{L}{2n\cdot\pi}\cdot\sin\left(\frac{2n\cdot\pi}{L}\cdot x\right)\right]_0^L \\ &= \frac{C^2}{2}\cdot L \end{aligned}$$

$$C = \sqrt{\frac{2}{L}} \tag{18}$$

Für $n \neq 0$ ist die Wellenfunktion nicht normierbar, da bei der Lösung des Integrals $n \neq 0$ angenommen werden musste.

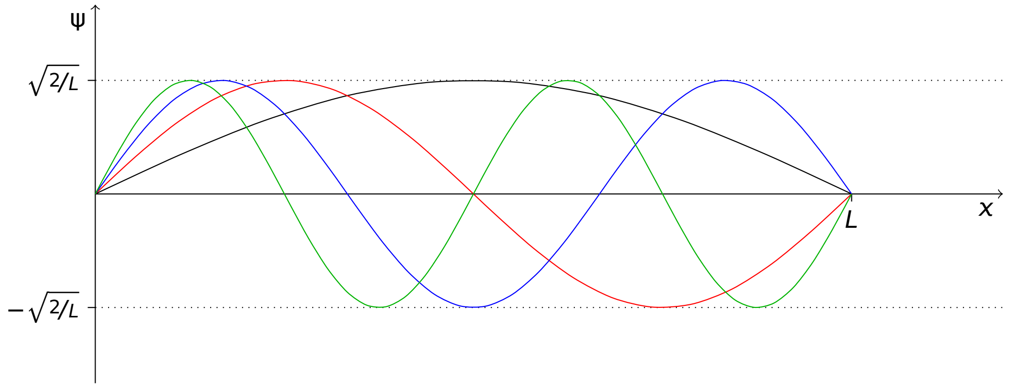
c) Eine notwendige Bedingung für ein lokales Extremum der Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte ist

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\left(\Psi_n^* \cdot \Psi_n\right) \qquad (19) \\ &= \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\left(C^2 \cdot \sin^2 \frac{n\cdot\pi\cdot x}{L}\right) \\ &= 2 \cdot \frac{n\cdot\pi}{L}\cdot\sin\left(\frac{n\cdot\pi}{L}\cdot x\right)\cdot\cos\left(\frac{n\cdot\pi}{L}\cdot x\right) \end{aligned}$$

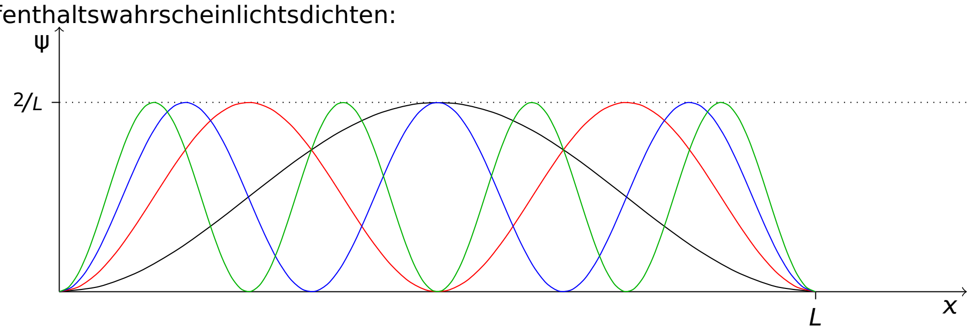
$$= \frac{n \cdot \pi}{L} \cdot \sin\left(\frac{2n \cdot \pi}{L} \cdot x\right) \tag{20}$$

Diese Gleichung ist für alle x erfüllt, für die der Sinus verschwindet. Dies immer dann der Fall wenn sein Argument ein Vielfaches von π ist. Damit muss der Term $\frac{2n \cdot x}{L}$ ganzzahlig sein. Dies ist bei $n = 1$ für $x = \frac{k}{2} \cdot L$ ($k = 0, 1, 2$), bei $n = 2$ für $x = \frac{k}{4} \cdot L$ ($k = 0, 1, 2, 3, 4$) und bei $n = 3$ für $x = \frac{k}{6} \cdot L$ ($k = 0, 1, 2, \ldots 6$) erfüllt.

d) Wellenfunktion:



Aufenthaltswahrscheinlichtsdichten:



e) Die Wahrscheinlichkeit ist $\frac{1}{2}$, weil der Kasten bezüglich $\frac{L}{2}$ spiegelsymmetrisch ist und entsprechend auch die Aufenthaltswahrscheinlichkeit in den Bereichen $[0; L/2]$ und $[L/2; L]$ gleich sein muss.

f)

$$\begin{aligned}
\langle x \rangle &= \langle \Psi | \hat{x} | \Psi \rangle \qquad (21)\\
&= \int_0^L \Psi_n^*(x) \cdot \hat{x} \Psi_n(x) \, dx \\
&= \int_0^L \frac{2}{L} \cdot x \cdot \sin^2\left(\frac{n \cdot \pi}{L} \cdot x\right) dx \\
&= \int_0^L \frac{x}{L} \cdot \left(1 - \cos \frac{2n \cdot \pi \cdot x}{L}\right) dx \\
&= \int_0^L \frac{x}{L} \, dx - \int_0^L \frac{x}{L} \cdot \cos \frac{2n \cdot \pi \cdot x}{L} \, dx
\end{aligned}$$

Aufgrund der Symmetrie verschwindet der zweite Term und es ist

$$\langle x \rangle = \frac{L}{2} \, . \tag{22}$$

g) Das Modell des Teilchens im Kasten ist ein relativ gutes Modell für lange konjugierte Polyene.

1.2 Translation: Teilchen im zweidimensionalen Kasten

a) Gegeben ist die Wellenfunktion

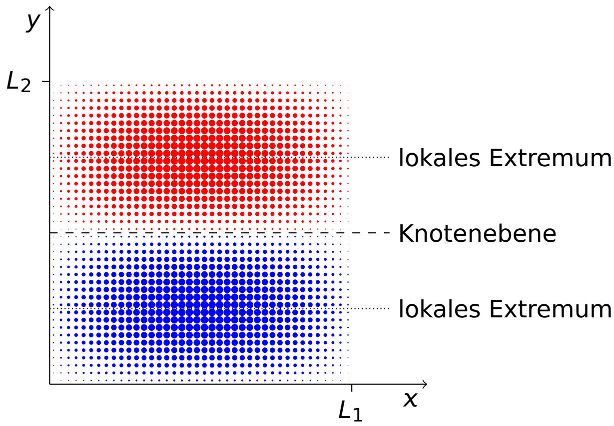
$$\begin{aligned}\Psi_{n_1,n_2}(x,y) &= \frac{2}{\sqrt{L_1 \cdot L_2}} \cdot \sin\frac{n_1 \cdot \pi \cdot x}{L_1} \cdot \sin\frac{n_2 \cdot \pi \cdot y}{L_2} \\ &= f(x) \cdot \sin\frac{n_2 \cdot \pi \cdot y}{L_2} \ . \end{aligned} \tag{23}$$

Die notwendige Bedingung für Extrema in y-Richtung ist

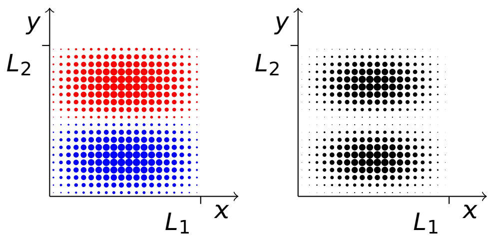
$$\begin{aligned} 0 &= \frac{\partial \Psi_{n_1,n_2}}{\partial y} \\ &= f(x) \cdot \cos\frac{n_2 \cdot \pi \cdot y}{L_2} \cdot \frac{n_2 \cdot \pi}{L_2} \end{aligned} \tag{24}$$

Die Faktoren $f(x)$ und $\frac{n_2 \cdot \pi}{L_2}$ sind konstant und von null verschieden, sodass der Cosinus-Term verschwinden muss. Dies ist der Fall, wenn sein Argument sich als $(k+1/2) \cdot \pi$ mit einem ganzzahligen k darstellen lässt. Dies ist für $n_2 = 2$ an den Stellen $y = 1/4 \cdot L_2$ und $y = 3/4 \cdot L_2$ der Fall.

b)



c)



d) Es ist zu prüfen, ob

$$\begin{aligned} 1 &\stackrel{!}{=} \langle \Psi_{n_1,n_2} | \Psi_{n_1,n_2} \rangle \\ &\stackrel{!}{=} \int_0^{L_1} \mathrm{d}x \int_0^{L_2} \mathrm{d}y \left(\Psi^*_{n_1,n_2}(x,y) \cdot \Psi_{n_1,n_2}(x,y) \right) \end{aligned} \tag{25}$$

Einsetzen von Gleichung 23 liefert

$$\begin{aligned}
1 &\stackrel{!}{=} \int_0^{L_1} \mathrm{d}x \int_0^{L_2} \mathrm{d}y \left(\frac{4}{L_1 \cdot L_2} \cdot \sin^2 \frac{n_1 \cdot \pi \cdot x}{L_1} \cdot \sin^2 \frac{n_2 \cdot \pi \cdot y}{L_2} \right) \\
&\stackrel{!}{=} \frac{4}{L_1 \cdot L_2} \cdot \int_0^{L_1} \sin^2 \frac{n_1 \cdot \pi \cdot x}{L_1} \,\mathrm{d}x \cdot \int_0^{L_2} \sin^2 \frac{n_2 \cdot \pi \cdot y}{L_2} \,\mathrm{d}y
\end{aligned}$$

Mit dem Hinweis $\int_0^A \sin^2 \frac{n \cdot \pi \cdot z}{A} \,\mathrm{d}z = \frac{A}{4} \cdot \left(2 - \frac{\sin(2\pi \cdot n)}{\pi \cdot n}\right)$ ergibt sich

$$1 \stackrel{!}{=} \frac{4}{L_1 \cdot L_2} \cdot \frac{L_1}{4} \cdot \left(2 - \frac{\sin(2\pi \cdot n_1)}{\pi \cdot n_1}\right) \cdot \frac{L_2}{4} \cdot \left(2 - \frac{\sin(2\pi \cdot n_2)}{\pi \cdot n_2}\right)$$

Da n_1 und n_2 natürliche Zahlen sind, verschwinden die Sinus-Terme immer, wodurch sich die Gleichung vereinfacht:

$$1 = \frac{4}{L_1 \cdot L_2} \cdot \frac{L_1}{4} \cdot 2 \cdot \frac{L_2}{4} \cdot 2$$

Es ist leicht ersichtlich, dass diese Gleichheit gilt. Die Funktion ist also normiert.

e) Im würfelförmigen Kasten hat die Grundzustandswellenfunktion eine kugelähnliche Form.

2 Das Wasserstoffatom

2.1 Radialfunktionen und radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeiten

a) Ein Knoten liegt genau dann vor, wenn

$$R_{nl}(\varrho) = 0 \tag{26}$$

erfüllt ist.

Es gilt für R_{20}

$$0 = N_{20} \cdot (2 - \varrho) \cdot e^{-\frac{\varrho}{2}} \ ,$$

wobei N_{20} eine von null verschiedene Konstante ist und der Exponentialterm nur im Unendlichen verschwindet. Der Knoten liegt folglich bei

$$\varrho = 2 \ .$$

Analog folgt für R_{21}

$$\begin{aligned}
0 &= N_{21} \cdot \varrho \cdot e^{-\frac{\varrho}{2}} \\
\varrho &= 0 \ ,
\end{aligned}$$

jedoch ist die Funktion an dieser Stelle nicht differenzierbar (fehlende Stetigkeit wegen $R_{21}(\varrho) = 0 \forall \varrho <$

0 und $R_{21}(0) = N_{21} \neq 0$), sodass die Funktion keinen Knoten aufweist. Für R_{30}

$$\begin{aligned}
0 &= N_{30} \cdot \left(3 - 2\varrho + \frac{2}{9}\varrho^2\right) \cdot e^{-\varrho 3} \\
&= 3 - 2\varrho + \frac{2}{9}\varrho^2 \\
&= \frac{2}{9} \cdot \left(\varrho^2 - 9\varrho + \frac{27}{2}\right) \\
&= \left(\varrho - \frac{9}{2}\right)^2 - \frac{27}{4} \\
\varrho &= \frac{9}{2} \pm \frac{3 \cdot \sqrt{3}}{2} \\
\varrho_1 &\approx 1{,}901\,924 \\
\varrho_2 &\approx 7{,}098\,076 \;.
\end{aligned}$$

Eine notwendige Bedingung für ein Extremum ist

$$\frac{\mathrm{d}R_{nl}}{\mathrm{d}\varrho} = 0 \tag{27}$$

Dies ergibt für R_{20}

$$\begin{aligned}
0 &= \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\varrho}\left(N_{20} \cdot (2 - \varrho) \cdot e^{-\frac{\varrho}{2}}\right) \\
&= N_{20} \cdot (-1) \cdot e^{-\frac{\varrho}{2}} + N_{20} \cdot (2 - \varrho) \cdot e^{-\frac{\varrho}{2}} \cdot \left(-\frac{1}{2}\right) \\
&= N_{20} \cdot e^{-\frac{\varrho}{2}} \cdot \left(\frac{\varrho}{2} - 2\right) \\
\varrho &= 4
\end{aligned}$$

(mit einer positiven zweiten Ableitung, also einem lokalen Minimum) und für R_{21}

$$\begin{aligned}
0 &= \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\varrho}\left(N_{21} \cdot \varrho \cdot e^{-\frac{\varrho}{2}}\right) \\
&= N_{21} \cdot e^{-\frac{\varrho}{2}} \cdot \left(1 - \frac{\varrho}{2}\right) \\
\varrho &= 2
\end{aligned}$$

(mit einer negativen zweiten Ableitung, also einem lokalen Maximum)

b) Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit in einem Volumenelement $\mathrm{d}V = \mathrm{d}x \cdot \mathrm{d}y \cdot \mathrm{d}z$ ist gegeben durch

$$\begin{aligned}
\mathrm{d}P &= R^*\Big(\varrho(x, y, z)\Big) \cdot R\Big(\varrho(x, y, z)\Big) \cdot \mathrm{d}x \cdot \mathrm{d}y \cdot \mathrm{d}z \\
&= R^*\Big(\varrho(r, \theta, \phi)\Big) \cdot R\Big(\varrho(r, \theta, \phi)\Big) \cdot r^2 \cdot \sin\theta \cdot \mathrm{d}r \cdot \mathrm{d}\theta \cdot \mathrm{d}\phi
\end{aligned} \tag{28}$$

Die radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeit ist entsprechend

$$\begin{aligned}
P_r = \frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}r} &= \int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} R^*\Big(\varrho(r, \theta, \phi)\Big) \cdot R\Big(\varrho(r, \theta, \phi)\Big) \cdot r^2 \cdot \sin\theta \cdot \mathrm{d}\theta \cdot \mathrm{d}\phi \\
&= 4\pi \cdot r^2 \cdot R^*\Big(\varrho(r, \theta, \phi)\Big) \cdot R\Big(\varrho(r, \theta, \phi)\Big)
\end{aligned} \tag{29}$$

und damit für R_{20}

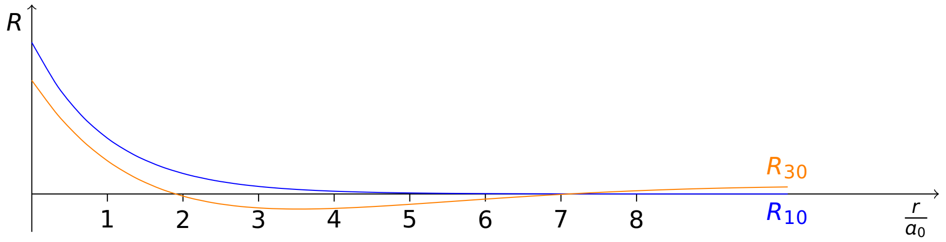
$$\begin{aligned}
P_{r,20} &= 4\pi \cdot r^2 \cdot N_{20}^2 \cdot (2 - \varrho)^2 \cdot e^{-\varrho} \\
&= 4\pi \cdot a_0^2 \cdot N_{20}^2 \cdot \varrho^2 \cdot (2 - \varrho)^2 \cdot e^{-\varrho}
\end{aligned}$$

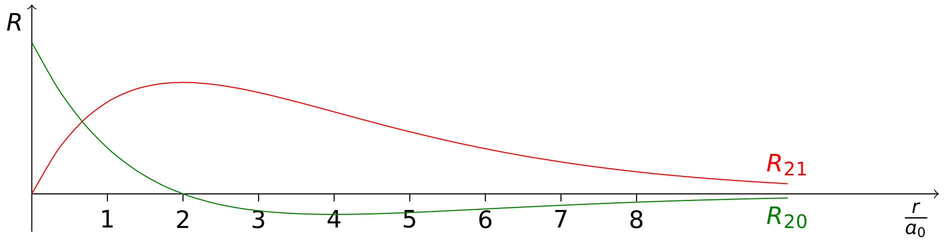
mit einer Nullstelle bei $\varrho = 2$ ($\varrho = 0$ fällt wiederum wegen der fehlenden Differenzierbarkeit weg) und Extrema bei $\varrho = 2$ (Minimum) und $\varrho = 3 - \sqrt{5}$ (Maximum), wiederum fällt $\varrho = 0$ wegen fehlender Stetigkeit an $\varrho = 0$ weg.

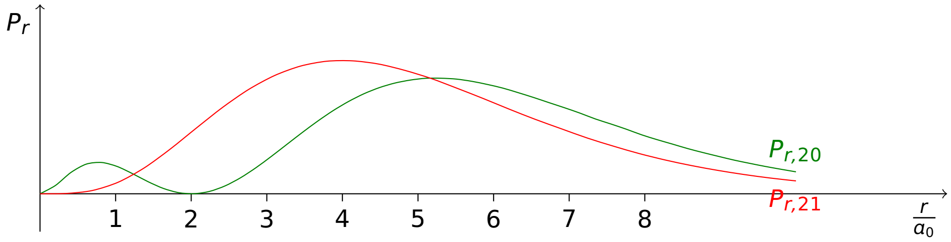
Für R_{21}

$$\begin{aligned} P_{r,21} &= 4\pi \cdot r^2 \cdot N_{21}^2 \cdot \varrho^2 \cdot e^{-\varrho} \\ &= 4\pi \cdot a_0^2 \cdot N_{21}^2 \cdot \varrho^4 \cdot e^{-\varrho} \end{aligned}$$

ohne Nullstelle (Scheinlösung $\varrho = 0$) und mit einem Maximum bei $\varrho = 4$ (und der Scheinlösung $\varrho = 0$).

c) 





d) Kugelflächen

e) Für die radiale Verteilungsfunktion kommt der aus dem Winkelanteil stammende Term $4\pi \cdot r^2$ als Faktor hinzu. Dadurch verschieben sich die Maxima, nicht jedoch die Nullstellen.

2.2 Orthonormalität

a) Test auf Orthogonalität:

$$\begin{aligned} 0 &\stackrel{!}{=} \int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{\infty} R_{20}^* \cdot R_{21} \cdot r^2 \cdot \sin\theta \cdot \mathrm{d}r \cdot \mathrm{d}\theta \cdot \mathrm{d}\phi \\ &\stackrel{!}{=} \int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{\infty} N_{20} \cdot (2-\varrho) \cdot e^{-\frac{\varrho}{2}} \cdot N_{21} \cdot \varrho \cdot e^{-\frac{\varrho}{2}} \cdot r^2 \cdot \sin\theta \cdot \mathrm{d}r \cdot \mathrm{d}\theta \cdot \mathrm{d}\phi \\ &\stackrel{!}{=} \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\phi \int_0^{\pi} \sin\theta \,\mathrm{d}\theta \cdot N_{20} \cdot N_{21} \cdot \int_0^{\infty} (2-\varrho) \cdot \varrho \cdot e^{-\varrho} \cdot r^2 \mathrm{d}r \end{aligned}$$

Die Faktoren vor dem r-Integral sind konstant und von null verschieden, sodass nur getestet werden muss, ob das Integral selbst verschwindet. Weiterhin lassen sich $\mathrm{d}r = a_0 \cdot \mathrm{d}\varrho$ und $r^2 = a_0^2 \cdot \varrho^2$ substituieren:

$$\begin{aligned}
0 &\overset{!}{=} a_0^3 \cdot \int_0^\infty (2-\varrho) \cdot \varrho \cdot e^{-\varrho} \cdot \varrho^2 \mathrm{d}\varrho \\
&\overset{!}{=} a_0^3 \cdot \int_0^\infty 2\varrho^3 \cdot e^{-\varrho} - \varrho^4 \cdot e^{-\varrho} \mathrm{d}\varrho \\
&\overset{!}{=} a_0^3 \cdot \left(\frac{2 \cdot 3!}{1} - \frac{4!}{1} \right) \\
&\neq -12 a_0^3
\end{aligned}$$

Die Funktionen sind also nicht orthogonal. Die Orthogonalität von Ψ_{20k} und Ψ_{21l} kommt also aus den Winkelfunktionen Y_{0k}.

Normierung von R_{20}

$$\begin{aligned}
1 &= \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{\infty} R_{20}^* \cdot R_{20} \cdot r^2 \cdot \sin\theta \cdot \mathrm{d}r \cdot \mathrm{d}\theta \cdot \mathrm{d}\phi \\
&= \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{\infty} N_{20} \cdot (2-\varrho) \cdot e^{-\frac{\varrho}{2}} \cdot N_{20} \cdot (2-\varrho) \cdot e^{-\frac{\varrho}{2}} \cdot r^2 \cdot \sin\theta \cdot \mathrm{d}r \cdot \mathrm{d}\theta \cdot \mathrm{d}\phi \\
&= 4\pi \cdot a_0^3 \cdot N_{20}^2 \cdot \int_0^\infty (4\varrho^2 - 4\varrho^3 + \varrho^4) \cdot e^{-\varrho} \mathrm{d}\varrho \\
&= 4\pi \cdot a_0^3 \cdot N_{20}^2 \cdot (4 \cdot 2! - 4 \cdot 3! + 4!) \\
&= (4\pi) \cdot (8 a_0^3 \cdot N_{20}^2)
\end{aligned}$$

Der Faktor 4π wird für die Normierung in der Regel in die Winkelfunktionen verschoben, sodass sich ergibt:

$$N_{20} = \sqrt{\frac{1}{(2a_0)^3}}$$

Analog ergibt sich für R_{21}:

$$\begin{aligned}
1 &= \int_0^\infty R_{21}^* \cdot R_{21} \cdot r^2 \cdot \mathrm{d}r \\
&= N_{21}^2 \cdot a_0^3 \cdot \int_0^\infty \varrho^4 \cdot e^{-\varrho} \mathrm{d}\varrho \\
&= 4! \cdot N_{21}^2 \cdot a_0^3 \\
N_{21} &= \sqrt{\frac{1}{3 \cdot (2a_0)^3}}
\end{aligned}$$

b) Es ist zu zeigen, dass

$$0 \overset{!}{=} \langle R_{10} \cdot Y_{00} | R_{20} \cdot Y_{00} \rangle \ ,$$

wobei durch die Tatsache, dass die Winkelfunktionen gleich sind, ein Orthogonalitätstest der Radialanteile ausreicht:

$$
\begin{aligned}
0 &\overset{!}{=} \int_0^\infty R_{10}^* \cdot R_{20} \cdot r^2 \cdot \mathrm{d}r \\
&\overset{!}{=} \int_0^\infty \left(\frac{2}{a_0^{3/2}} \cdot e^{-\varrho} \right) \cdot \left(\frac{1}{\sqrt{8} a_0^{3/2}} \cdot (2-\varrho) \cdot e^{-\frac{\varrho}{2}} \right) \cdot r^2 \cdot \mathrm{d}r \\
&\overset{!}{=} C \cdot \int_0^\infty (2\varrho^2 - \varrho^3) \cdot e^{-\frac{3\varrho}{2}} \cdot \mathrm{d}\varrho \\
&\overset{!}{=} C \cdot \underbrace{\left(2 \cdot \frac{2!}{\left(\frac{3}{2}\right)^3} - \frac{3!}{\left(\frac{3}{2}\right)^4} \right)}_{=0}
\end{aligned}
$$

Die Orthogonalität ist also erfüllt.

2.3 Radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeit

Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Bereich $\frac{a_0}{2} \leq r \leq \frac{3a_0}{4}$ ist gegeben durch das Integral

$$
\begin{aligned}
P(\tfrac{a_0}{2} \leq r \leq \tfrac{3a_0}{4}) &= \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \int_{a_0/2}^{3a_0/4} \Psi_{100}^* \cdot \Psi_{100} \cdot r^2 \cdot \sin\theta \cdot \mathrm{d}r \cdot \mathrm{d}\theta \cdot \mathrm{d}\phi \\
&= \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \int_{a_0/2}^{3a_0/4} \frac{1}{4\pi} \cdot \frac{4}{a_0^3} \cdot e^{-2\varrho} \cdot r^2 \cdot \sin\theta \cdot \mathrm{d}r \cdot \mathrm{d}\theta \cdot \mathrm{d}\phi
\end{aligned}
$$

Mit $r = a_0 \cdot \varrho$ ergibt sich

$$
\begin{aligned}
P(\tfrac{a_0}{2} \leq r \leq \tfrac{3a_0}{4}) &= \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \int_{1/2}^{3/4} \frac{1}{4\pi} \cdot \frac{4}{a_0^3} \cdot e^{-2\varrho} \cdot a_0^2 \varrho^2 \cdot \sin\theta \cdot a_0 \mathrm{d}\varrho \cdot \mathrm{d}\theta \cdot \mathrm{d}\phi \\
&= \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\phi \int_0^{\pi} \sin\theta \cdot \mathrm{d}\theta \cdot \frac{1}{4\pi} \cdot 4 \cdot \int_{1/2}^{3/4} e^{-2\varrho} \cdot \varrho^2 \cdot \mathrm{d}\varrho \\
&= 4 \cdot \left[e^{-2\varrho} \cdot \left(\frac{\varrho^2}{-2} - \frac{2\varrho}{(-2)^2} + \frac{2}{(-2)^3} \right) \right]_{1/2}^{3/4} \\
&= \frac{5}{2e} - \frac{29}{8e^{3/2}} \\
&\approx 11{,}085\,\%
\end{aligned}
$$

2.4 Das Wasserstoffatom

Es gilt die Schrödinger-Gleichung

$$
\begin{aligned}
\hat{H}\Psi_{100} &= E \cdot \Psi_{100} \\
-\frac{\hbar^2}{2m_e} \cdot \nabla^2 \Psi_{100} - \frac{e^2}{4\pi \cdot \varepsilon_0 \cdot r} \cdot \Psi_{100} &= E \cdot \Psi_{100} \\
-\frac{\hbar^2}{2m_e} \cdot \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r} \left(r^2 \cdot \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r} \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \cdot \frac{2}{a_0^{3/2}} \cdot e^{-\varrho} \right) - \frac{e^2}{4\pi \cdot \varepsilon_0 \cdot r} \cdot \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \cdot \frac{2}{a_0^{3/2}} \cdot e^{-\varrho} &= E \cdot \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \cdot \frac{2}{a_0^{3/2}} \cdot e^{-\varrho}
\end{aligned}
$$

Beidseitige Division durch $\frac{1}{\sqrt{4\pi}} \cdot \frac{2}{a_0^{3/2}}$ liefert

$$\begin{aligned}
-\frac{\hbar^2}{2m_e} \cdot \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2 \cdot \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r} e^{-\varrho}\right) - \frac{e^2}{4\pi \cdot \varepsilon_0 \cdot r} \cdot e^{-\varrho} &= E \cdot e^{-\varrho} \\
-\frac{\hbar^2}{2m_e} \cdot \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(-\frac{r^2}{a_0} \cdot e^{-\varrho}\right) - \frac{e^2}{4\pi \cdot \varepsilon_0 \cdot r} \cdot e^{-\varrho} &= E \cdot e^{-\varrho} \\
-\frac{\hbar^2}{2m_e} \cdot \frac{1}{r^2} \cdot \left(\frac{r^2}{a_0^2} - \frac{2r}{a_0}\right) \cdot e^{-\varrho} - \frac{e^2}{4\pi \cdot \varepsilon_0 \cdot r} \cdot e^{-\varrho} &= E \cdot e^{-\varrho} \\
-\frac{\hbar^2}{2m_e} \cdot \left(\frac{1}{a_0^2} - \frac{2}{r \cdot a_0}\right) \cdot e^{-\varrho} - \frac{e^2}{4\pi \cdot \varepsilon_0 \cdot r} \cdot e^{-\varrho} &= E \cdot e^{-\varrho}
\end{aligned}$$

Einsetzen des gegebenen Ausdrucks für a_0 führt auf

$$\begin{aligned}
E \cdot e^{-\varrho} &= -\frac{\hbar^2}{2m_e} \cdot \left(\frac{m_e^2 \cdot e^4}{4^2 \cdot \pi^2 \cdot \varepsilon_0^2 \cdot \hbar^4} - \frac{2m_e \cdot e^2}{4\pi \cdot \varepsilon_0 \cdot r \cdot \hbar^2}\right) \cdot e^{-\varrho} - \frac{e^2}{4\pi \cdot \varepsilon_0 \cdot r} \cdot e^{-\varrho} \\
&= -\frac{m_e^2}{2} \cdot \left(\frac{e^2}{4 \cdot \pi \cdot \varepsilon_0 \cdot \hbar}\right)^2 \cdot e^{-\varrho} \\
E &= -\frac{m_e^2}{2} \cdot \left(\frac{e^2}{4 \cdot \pi \cdot \varepsilon_0 \cdot \hbar}\right)^2 \\
&= -2{,}180 \cdot 10^{-18}\,\mathrm{J} \\
&= -13{,}61\,\mathrm{eV} \\
&= -\frac{1}{2}\ \text{Hartree}
\end{aligned}$$

Ist die Wellenfunktion nicht in einer expliziten Form bekannt oder handelt es sich nicht um einen Energieeigenwert, muss stattdessen die Schrödinger-Gleichung von links mit der Wellenfunktion multipliziert werden. Dann ergibt sich die zu lösende Gleichung als

$$\begin{aligned}
\langle \Psi_{100} | \hat{H} | \Psi_{100} \rangle &= \langle \Psi_{100} | E | \Psi_{100} \rangle \\
E &= \frac{\langle \Psi_{100} | \hat{H} | \Psi_{100} \rangle}{\langle \Psi_{100} | \Psi_{100} \rangle}
\end{aligned}$$

3 Das Variationsprinzip

3.1 Beispielpotential

a) Es ist

$$\begin{aligned}
\frac{\mathrm{d}^2 f}{\mathrm{d}x^2} &= \frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}\left(x \cdot e^{-\alpha \cdot x}\right) \\
&= \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\left(e^{-\alpha \cdot x} \cdot (1 - \alpha \cdot x)\right) \\
&= e^{-\alpha \cdot x} \cdot \alpha \cdot (\alpha \cdot x - 2)
\end{aligned}$$

und damit

$$\begin{aligned}\hat{H}f(x) &= -\frac{\hbar^2}{2m_e}\cdot\frac{\mathrm{d}^2f(x)}{\mathrm{d}x^2}+C\cdot x\cdot f(x)\\ &= -\frac{\hbar^2}{2m_e}\cdot e^{-\alpha\cdot x}\cdot\alpha\cdot(\alpha\cdot x-2)+C\cdot x\cdot x\cdot e^{-\alpha\cdot x}\\ &= \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e}\cdot\alpha\cdot(\alpha\cdot x-2)+C\cdot x^2\right)\cdot e^{-\alpha\cdot x}\end{aligned}$$

b) Das Integral ist

$$\begin{aligned}\langle f|\hat{H}|f\rangle &= \int_0^\infty f^*(x)\cdot\hat{H}f(x)\cdot\mathrm{d}x\\ &= \int_0^\infty x\cdot e^{-\alpha\cdot x}\cdot\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e}\cdot\alpha\cdot(\alpha\cdot x-2)+C\cdot x^2\right)\cdot e^{-\alpha\cdot x}\cdot\mathrm{d}x\\ &= \int_0^\infty\left(C\cdot x^3-\frac{\hbar^2\cdot\alpha^2}{2m_e}\cdot x^2+\frac{\hbar^2\cdot\alpha}{m_e}\cdot x\right)\cdot e^{-2\alpha\cdot x}\cdot\mathrm{d}x\\ &= C\cdot\frac{3!}{(2\alpha)^4}-\frac{\hbar^2\cdot\alpha^2}{2m_e}\cdot\frac{2!}{(2\alpha)^3}+\frac{\hbar^2\cdot\alpha}{m_e}\cdot\frac{1!}{(2\alpha)^2}\\ &= \frac{3C}{8\alpha^4}+\frac{\hbar^2}{8m_e\cdot\alpha}\end{aligned}$$

c) Das Überlappungsintegral ist

$$\langle f|f\rangle = \int_0^\infty f^*(x)\cdot f(x)\cdot\mathrm{d}x = \int_0^\infty x^2\cdot e^{-2\alpha\cdot x}\cdot\mathrm{d}x = \frac{2!}{(2\alpha)^3} = \frac{1}{4\alpha^3}$$

Damit ist der Erwartungswert der Energie

$$\langle\hat{H}\rangle_f = \frac{\langle f|\hat{H}|f\rangle}{\langle f|f\rangle} = \frac{\frac{3C}{8\alpha^4}+\frac{\hbar^2}{8m_e\cdot\alpha}}{\frac{1}{4\alpha^3}} = \frac{3C}{2\alpha}+\frac{\hbar^2\cdot\alpha^2}{2m_e}$$

d) Notwendige Bedingung für ein lokales Minimum ist das Verschwinden der ersten Ableitung:

$$\begin{aligned}0 &= \frac{\mathrm{d}\langle\hat{H}\rangle_f}{\mathrm{d}\alpha} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\alpha}\left(\frac{3C}{2\alpha}+\frac{\hbar^2\cdot\alpha^2}{2m_e}\right) = \frac{\hbar^2\cdot\alpha}{m_e}-\frac{3C}{2\alpha^2}\\ \alpha_{opt} &= \sqrt[3]{\frac{3C\cdot m_e}{2\hbar^2}}\end{aligned}$$

Die zweite Ableitung ist

$$\frac{\mathrm{d}^2\langle\hat{H}\rangle_f}{\mathrm{d}\alpha^2} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\alpha}\left(\frac{\hbar^2\cdot\alpha}{m_e}-\frac{3C}{2\alpha^2}\right) = \frac{\hbar^2}{m_e}+\frac{3C}{4\alpha^3}$$

und damit an der Stelle, an der die erste Ableitung verschwindet

$$\left.\frac{\mathrm{d}^2\langle\hat{H}\rangle_f}{\mathrm{d}\alpha^2}\right|_{\alpha_{opt}} = \frac{\hbar^2}{m_e}+\frac{3C}{4\cdot\frac{3C\cdot m_e}{2\hbar^2}} = \frac{3}{2}\cdot\frac{\hbar^2}{m_e}$$

und damit positiv, sodass tatsächlich ein Minimum vorliegt.

e) Es ist

$$E_{min} = \langle \hat{H} \rangle_f \Big|_{\alpha_{opt}} = \frac{3C}{2\sqrt[3]{\frac{3C \cdot m_e}{2\hbar^2}}} + \frac{\hbar^2 \cdot \left(\sqrt[3]{\frac{3C \cdot m_e}{2\hbar^2}}\right)^2}{2m_e}$$

$$= \sqrt[3]{\frac{3^3 C^3 \cdot 2\hbar^2}{2^3 \cdot 3C \cdot m_e}} + \sqrt[3]{\frac{\hbar^6 \cdot 3^2 C^2 \cdot m_e^2}{2^3 \cdot m_e^3 \cdot 2^2 \cdot \hbar^4}} = \sqrt[3]{\left(\frac{3}{2}\right)^5 \cdot \frac{C^2 \cdot \hbar^2}{m_e}}$$

3.2 Grundzustand des Wasserstoffatoms

a) Der Hamilton-Operator angewandt auf die Wellenfunktion ist

$$\hat{H}\psi_{\text{Slater}} = \left(-\frac{1}{2} \cdot \left(\frac{1}{r^2} \cdot \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2 \cdot \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\right)\right) - \frac{Z}{r}\right) e^{-\alpha_{\text{Slater}} \cdot r}$$

$$= -\frac{1}{2} \cdot \left(\frac{1}{r^2} \cdot \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(-\alpha_{\text{Slater}} \cdot r^2 \cdot e^{-\alpha_{\text{Slater}} \cdot r}\right)\right) - \frac{Z}{r} \cdot e^{-\alpha_{\text{Slater}} \cdot r}$$

$$= -\frac{1}{2} \cdot \left(\frac{1}{r^2} \cdot \left(-\alpha_{\text{Slater}} \cdot e^{-\alpha_{\text{Slater}} \cdot r} \cdot \left(2r - \alpha_{\text{Slater}} \cdot r^2\right)\right)\right) - \frac{Z}{r} \cdot e^{-\alpha_{\text{Slater}} \cdot r}$$

$$= \left(\frac{\alpha_{\text{Slater}} - Z}{r} - \frac{\alpha_{\text{Slater}}^2}{2}\right) \cdot e^{-\alpha_{\text{Slater}} \cdot r}$$

b) Das Integral ist

$$\langle \psi_{\text{Slater}} | \hat{H} | \psi_{\text{Slater}} \rangle = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{\infty} e^{-\alpha_{\text{Slater}} \cdot r} \cdot \left(\frac{\alpha_{\text{Slater}} - Z}{r} - \frac{\alpha_{\text{Slater}}^2}{2}\right) \cdot e^{-\alpha_{\text{Slater}} \cdot r} \cdot r^2 \cdot \sin\vartheta \cdot \mathrm{d}r \cdot \mathrm{d}\vartheta \cdot \mathrm{d}\varphi$$

$$= 4\pi \cdot \int_0^{\infty} \left((\alpha_{\text{Slater}} - Z) \cdot r - \frac{\alpha_{\text{Slater}}^2 \cdot r^2}{2}\right) \cdot e^{-2\alpha_{\text{Slater}} \cdot r} \cdot \mathrm{d}r$$

$$= 4\pi \cdot \left((\alpha_{\text{Slater}} - Z) \cdot \frac{1!}{4\alpha_{\text{Slater}}^2} - \frac{\alpha_{\text{Slater}}^2}{2} \cdot \frac{2!}{8\alpha_{\text{Slater}}^3}\right)$$

$$= 4\pi \cdot \left(\frac{1}{8\alpha_{\text{Slater}}} - \frac{Z}{4\alpha_{\text{Slater}}^2}\right)$$

c) Es ist das Überlappungsintegral

$$\langle \psi_{\text{Slater}} | \psi_{\text{Slater}} \rangle = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{\infty} e^{-2\alpha_{\text{Slater}} \cdot r} \cdot r^2 \cdot \sin\vartheta \cdot \mathrm{d}r \cdot \mathrm{d}\vartheta \cdot \mathrm{d}\varphi$$

$$= 4\pi \cdot \int_0^{\infty} e^{-2\alpha_{\text{Slater}} \cdot r} \cdot r^2 \cdot \sin\vartheta \cdot \mathrm{d}r$$

$$= 4\pi \cdot \frac{2!}{8\alpha_{\text{Slater}}^3}$$

und damit der Erwartungswert der Energie

$$\begin{aligned}
\langle \hat{H} \rangle_{\psi_{\text{Slater}}} &= \frac{\langle \psi_{\text{Slater}} | \hat{H} | \psi_{\text{Slater}} \rangle}{\langle \psi_{\text{Slater}} | \psi_{\text{Slater}} \rangle} \\
&= \frac{4\pi \cdot \left(\frac{1}{8\alpha_{\text{Slater}}} - \frac{Z}{4\alpha_{\text{Slater}}^2} \right)}{4\pi \cdot \frac{2!}{8\alpha_{\text{Slater}}^3}} \\
&= \frac{\alpha_{\text{Slater}}^2}{2} - \alpha_{\text{Slater}} \cdot Z
\end{aligned}$$

d) Notwendige Bedingung für ein Minimum von $\langle \hat{H} \rangle_{\psi_{\text{Slater}}}$ in Bezug auf α_{Slater} ist das Verschwinden der ersten Ableitung

$$\begin{aligned}
0 &= \frac{\mathrm{d} \langle \hat{H} \rangle_{\psi_{\text{Slater}}}}{\mathrm{d}\alpha_{\text{Slater}}} \\
\alpha_{\text{Slater}} &= Z
\end{aligned}$$

e) Die Wellenfunktion ist damit

$$\psi_{\text{Slater}}(r) = e^{-Z \cdot r}$$

und die minimale Energie damit

$$E_{\min} = \frac{Z^2}{2} - Z \cdot Z = -\frac{Z^2}{2},$$

im Falle des Wasserstoffatoms ($Z = 1$) damit $-\frac{1}{2}$ Hartree.

f) a) Der Hamilton-Operator angewandt auf die Wellenfunktion ist

$$\begin{aligned}
\hat{H}\psi_{\text{Gauß}} &= \left(-\frac{1}{2} \cdot \left(\frac{1}{r^2} \cdot \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r} \left(r^2 \cdot \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r} \right) \right) - \frac{Z}{r} \right) e^{-\alpha_{\text{Gauß}} \cdot r^2} \\
&= -\frac{1}{2} \cdot \left(\frac{1}{r^2} \cdot \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r} \left(-2\alpha_{\text{Gauß}} \cdot r^3 \cdot e^{-\alpha_{\text{Gauß}} \cdot r^2} \right) \right) - \frac{Z}{r} \cdot e^{-\alpha_{\text{Gauß}} \cdot r^2} \\
&= -\frac{1}{2} \cdot \left(\frac{1}{r^2} \cdot \left(-6\alpha_{\text{Gauß}} \cdot r^2 + 4\alpha_{\text{Gauß}}^2 \cdot r^4 \right) \cdot e^{-\alpha_{\text{Gauß}} \cdot r^2} \right) - \frac{Z}{r} \cdot e^{-\alpha_{\text{Gauß}} \cdot r^2} \\
&= \left(3\alpha_{\text{Gauß}} - 2\alpha_{\text{Gauß}}^2 \cdot r^2 - \frac{Z}{r} \right) \cdot e^{-\alpha_{\text{Gauß}} \cdot r^2}
\end{aligned}$$

b) Damit ist das Integral

$$\begin{aligned}
\langle \psi_{\text{Gauß}} | \hat{H} | \psi_{\text{Gauß}} \rangle &= \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{\infty} e^{-\alpha_{\text{Gauß}} \cdot r^2} \cdot \left(3\alpha_{\text{Gauß}} - 2\alpha_{\text{Gauß}}^2 \cdot r^2 - \frac{Z}{r} \right) \cdot e^{-\alpha_{\text{Gauß}} \cdot r^2} \cdot r^2 \cdot \sin\vartheta \cdot \mathrm{d}r \cdot \mathrm{d}\vartheta \cdot \mathrm{d}\varphi \\
&= 4\pi \cdot \int_0^{\infty} \left(3\alpha_{\text{Gauß}} \cdot r^2 - 2\alpha_{\text{Gauß}}^2 \cdot r^4 - Z \cdot r \right) \cdot e^{-2\alpha_{\text{Gauß}} \cdot r^2} \cdot \mathrm{d}r \\
&= 4\pi \cdot \left(3\alpha_{\text{Gauß}} \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{4(2\alpha_{\text{Gauß}})^{3/2}} - 2\alpha_{\text{Gauß}}^2 \cdot \frac{3\sqrt{\pi}}{8(2\alpha_{\text{Gauß}})^{5/2}} - Z \cdot \frac{1}{4\alpha_{\text{Gauß}}} \right) \\
&= 4\pi \cdot \left(\frac{3}{16} \cdot \sqrt{\frac{\pi}{2\alpha_{\text{Gauß}}}} - Z \cdot \frac{1}{4\alpha_{\text{Gauß}}} \right)
\end{aligned}$$

c) Mit dem Überlappungsintegral

$$\begin{aligned}
\langle\psi_{\text{Gauß}}|\psi_{\text{Gauß}}\rangle &= \int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{\infty} e^{-2\alpha_{\text{Gauß}}\cdot r^2}\cdot r^2\cdot\sin\vartheta\cdot \mathrm{d}r\cdot\mathrm{d}\vartheta\cdot\mathrm{d}\varphi \\
&= 4\pi\cdot\int_0^{\infty} e^{-2\alpha_{\text{Gauß}}\cdot r^2}\cdot r^2\cdot\mathrm{d}r \\
&= 4\pi\cdot\frac{\sqrt{\pi}}{4\cdot(2\alpha_{\text{Gauß}})^{3/2}} \\
&= \left(\frac{\pi}{2\alpha_{\text{Gauß}}}\right)^{3/2}
\end{aligned}$$

ergibst sich ein Erwartungswert des Hamilton-Operators von

$$\begin{aligned}
\langle\hat{H}\rangle_{\psi_{\text{Gauß}}} &= \frac{\langle\psi_{\text{Gauß}}|\hat{H}|\psi_{\text{Gauß}}\rangle}{\langle\psi_{\text{Gauß}}|\psi_{\text{Gauß}}\rangle} \\
&= \frac{4\pi\cdot\left(\frac{3}{16}\cdot\sqrt{\frac{\pi}{2\alpha_{\text{Gauß}}}}-Z\cdot\frac{1}{4\alpha_{\text{Gauß}}}\right)}{\left(\frac{\pi}{2\alpha_{\text{Gauß}}}\right)^{3/2}} \\
&= (2\alpha_{\text{Gauß}})^{3/2}\cdot\left(\frac{3}{4}\cdot\sqrt{\frac{1}{2\alpha_{\text{Gauß}}}}-Z\cdot\frac{1}{\sqrt{\pi}\cdot\alpha_{\text{Gauß}}}\right) \\
&= \frac{3}{2}\cdot\alpha_{\text{Gauß}}-Z\cdot\sqrt{\frac{8\alpha_{\text{Gauß}}}{\pi}}
\end{aligned}$$

d) Damit ist das potentielle Minimum bei

$$\begin{aligned}
0 &= \frac{\mathrm{d}\langle\hat{H}\rangle_{\psi_{\text{Gauß}}}}{\mathrm{d}\alpha_{\text{Gauß}}} = \frac{3}{2}-Z\cdot\sqrt{\frac{2}{\pi\cdot\alpha_{\text{Gauß}}}} \\
\alpha_{\text{Gauß}} &= \frac{8Z^2}{9\pi}
\end{aligned}$$

e) Es ergibt sich die Wellenfunktion

$$\psi_{\text{Gauß}}(r) = \exp\left(-\frac{8Z^2}{9\pi}\cdot r^2\right)$$

und damit die minimale Energie

$$E_{\text{min}} = \frac{3}{2}\cdot\frac{8Z^2}{9\pi}-Z\cdot\sqrt{\frac{8\,\frac{8Z^2}{9\pi}}{\pi}} = -\frac{4Z^2}{3\pi}\ ,$$

was im Fall des Wasserstoffatoms ($Z = 1$) einer Energie von $-\frac{4}{3\pi}$ Hartree $\approx -0{,}4244$ Hartree entspricht.

g) Die Slater-Funktion gibt die bessere Beschreibung – im Falle des Wasserstoffatoms liefert sie im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung eine exakte Lösung. Die Gauß-Funktion hat im Bereich kleiner r einen zu geringen Abfall (bei r=0 ist der Abfall der Slater-Funktion maximal, der der Gauß-Funktion null), für große r aufgrund des r^2 im Nenner dagegen einen zu starken Abfall. Dies entspricht Elektronen, die stärker am im Mittel erwarteten Ort lokalisiert sind.

4 Störungstheorie

4.1 Störung im Kastenpotential

a) Der Hamilton-Operator der Störung ist gegeben durch

$$\hat{H}^{(1)} = \hat{V}^{(1)} = \begin{cases} 0 & \text{wenn } x < \frac{L-a}{2} \\ \varepsilon & \text{wenn } \frac{L-a}{2} \leq x \leq \frac{L+a}{2} \\ 0 & \text{wenn } x > \frac{L+a}{2} \end{cases}$$

b) Die allgemeine störungstheoretische Ansatz der Schrödinger-Gleichung ist

$$\sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k \cdot \left(\hat{H}^{(k)} - E^{(k)}\right) \cdot \sum_{l=0}^{\infty} \lambda^l \cdot \Psi^{(l)} = 0$$

oder umgeordnet für die Störungstheorie n-ter Ordnung

$$\sum_{m=0}^{n} \lambda^m \cdot \sum_{k=0}^{m} \left(\hat{H}^{(k)} - E^{(k)}\right) \Psi^{(m-k)} = 0$$

Für $m = 0$ ergibt sich die ungestörte Schrödinger-Gleichung:

$$\left(\hat{H}^{(0)} - E^{(k)}\right) \Psi^{(0)} = 0$$

und für $m = 1$

$$\left(\hat{H}^{(0)} - E^{(0)}\right) \Psi^{(1)} + \left(\hat{H}^{(1)} - E^{(1)}\right) \Psi^{(0)} = 0$$

beziehungsweise

$$\left|\hat{H}^{(0)} - E^{(0)}\middle|\Psi^{(1)}\right\rangle + \left|\hat{H}^{(1)} - E^{(1)}\middle|\Psi^{(0)}\right\rangle = 0$$

Von links mit $\Psi^{(0)}$ multipliziert:

$$\left\langle\Psi^{(0)}\middle|\hat{H}^{(0)} - E^{(0)}\middle|\Psi^{(1)}\right\rangle + \left\langle\Psi^{(0)}\middle|\hat{H}^{(1)} - E^{(1)}\middle|\Psi^{(0)}\right\rangle = 0$$

Aus der Hermitezität von $\hat{H}^{(0)}$ folgt, dass der linke Summand umformuliert werden kann:

$$\left\langle\Psi^{(0)}\middle|\hat{H}^{(0)} - E^{(0)}\middle|\Psi^{(1)}\right\rangle = \left\langle\Psi^{(1)}\middle|\hat{H}^{(0)} - E^{(0)}\middle|\Psi^{(0)}\right\rangle^* = 0$$

wegen der oben genannten Schrödinger-Gleichung $|\hat{H}^{(0)} - E^{(0)}|\Psi^{(0)}\rangle = 0$, sodass der linke Summand wegfällt. Es gilt entsprechend

$$\begin{aligned} \left\langle\Psi^{(0)}\middle|\hat{H}^{(1)} - E^{(1)}\middle|\Psi^{(0)}\right\rangle &= 0 \\ \left\langle\Psi^{(0)}\middle|E^{(1)}\middle|\Psi^{(0)}\right\rangle &= \left\langle\Psi^{(0)}\middle|\hat{H}^{(1)}\middle|\Psi^{(0)}\right\rangle \end{aligned}$$

Da $E^{(1)}$ nur ein multiplikativer Operator ist, vereinfacht sich dies zu

$$E^{(1)} \cdot \left\langle\Psi^{(0)}\middle|\Psi^{(0)}\right\rangle = \left\langle\Psi^{(0)}\middle|\hat{H}^{(1)}\middle|\Psi^{(0)}\right\rangle ,$$

wobei $\Psi^{(0)}$ normiert ist, sodass sich der stark vereinfachte Ausdruck

$$E^{(1)} = \left\langle\Psi^{(0)}\middle|\hat{H}^{(1)}\middle|\Psi^{(0)}\right\rangle$$

ergibt. Eingesetzt:

$$E^{(1)} = \int_0^L \left(\Psi^{(0)}(x)\right)^* \cdot \hat{H}^{(1)} \cdot \left(\Psi^{(0)}(x)\right) \cdot \mathrm{d}x$$
$$= \int_0^{\frac{L-a}{2}} \left(\Psi^{(0)}(x)\right)^* \cdot 0 \cdot \left(\Psi^{(0)}(x)\right) \cdot \mathrm{d}x + \int_{\frac{L-a}{2}}^{\frac{L+a}{2}} \left(\Psi^{(0)}(x)\right)^* \cdot \varepsilon \cdot \left(\Psi^{(0)}(x)\right) \cdot \mathrm{d}x + \int_{\frac{L+a}{2}}^{L} \left(\Psi^{(0)}(x)\right)^* \cdot 0 \cdot \left(\Psi^{(0)}(x)\right) \cdot \mathrm{d}x$$

Da das Potential außerhalb der Störung unverändert ist, vereinfacht sich dies:

$$\begin{aligned}
E^{(1)} &= \int_{\frac{L-a}{2}}^{\frac{L+a}{2}} \left(\Psi^{(0)}(x)\right)^* \cdot \varepsilon \cdot \left(\Psi^{(0)}(x)\right) \cdot \mathrm{d}x \\
&= \int_{\frac{L-a}{2}}^{\frac{L+a}{2}} \sqrt{\frac{2}{L}} \cdot \sin\left(\frac{n \cdot \pi \cdot x}{L}\right) \cdot \varepsilon \cdot \sqrt{\frac{2}{L}} \cdot \sin\left(\frac{n \cdot \pi \cdot x}{L}\right) \cdot \mathrm{d}x \\
&= \frac{2\varepsilon}{L} \cdot \int_{\frac{L-a}{2}}^{\frac{L+a}{2}} \sin^2\left(\frac{n \cdot \pi \cdot x}{L}\right) \mathrm{d}x \\
&= \frac{2\varepsilon}{L} \cdot \left[\frac{x}{2} - \frac{L}{4n \cdot \pi} \cdot \sin\left(\frac{2n \cdot \pi \cdot x}{L}\right)\right]_{\frac{L-a}{2}}^{\frac{L+a}{2}} \\
&= \frac{2\varepsilon}{L} \cdot \left(\left(\frac{L+a}{4} - \frac{L}{4n \cdot \pi} \cdot \sin\left(n \cdot \pi \cdot \frac{L+a}{L}\right)\right) - \left(\frac{L-a}{4} - \frac{L}{4n \cdot \pi} \cdot \sin\left(n \cdot \pi \cdot \frac{L-a}{L}\right)\right)\right) \\
&= \varepsilon \cdot \frac{a}{L} + \frac{\varepsilon}{2n \cdot \pi} \cdot \left(\sin\left(n \cdot \pi - n \cdot \pi \cdot \frac{a}{L}\right) - \sin\left(n \cdot \pi + n \cdot \pi \cdot \frac{a}{L}\right)\right)
\end{aligned}$$

n ist eine ganze Zahl. Im Fall, dass diese gerade ist, können vom Argument des Sinus die ganzen Perioden abgezogen werden und es ergibt sich

$$\begin{aligned}
E^{(1)} &= \varepsilon \cdot \frac{a}{L} + \frac{\varepsilon}{2n \cdot \pi} \cdot \left(\sin\left(-n \cdot \pi \cdot \frac{a}{L}\right) - \sin\left(n \cdot \pi \cdot \frac{a}{L}\right)\right) \\
&= \varepsilon \cdot \frac{a}{L} - \frac{\varepsilon}{n \cdot \pi} \cdot \sin\left(n \cdot \pi \cdot \frac{a}{L}\right)
\end{aligned}$$

Im Fall, dass n ungerade ist, führt das Abziehen der ganzen Perioden auf

$$E^{(1)} = \varepsilon \cdot \frac{a}{L} + \frac{\varepsilon}{2n \cdot \pi} \cdot \left(\sin\left(\pi - n \cdot \pi \cdot \frac{a}{L}\right) - \sin\left(\pi + n \cdot \pi \cdot \frac{a}{L}\right)\right) \ ,$$

was entsprechend der gegebenen Integrationshilfe auf dasselbe Ergebnis führt, welches sich weiter vereinfachen lässt:

$$E^{(1)} = \varepsilon \cdot \left(\frac{a}{L} - \frac{1}{n \cdot \pi} \cdot \sin \frac{a \cdot n \cdot \pi}{L}\right)$$

c) Einsetzen der gegebenen Daten führt auf die Energiekorrektur

$$\begin{aligned}
E^{(1)} &= \varepsilon \cdot \left(\frac{L}{10L} - \frac{1}{1 \cdot \pi} \cdot \sin \frac{L \cdot 1 \cdot \pi}{10L}\right) \\
&= \varepsilon \cdot \left(\frac{1}{10} - \frac{1}{\pi} \cdot \sin \frac{\pi}{10}\right)
\end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
&= \varepsilon \cdot \left(\frac{1}{10} - \frac{\sqrt{5}-1}{4\pi} \right) \\
&\approx 0{,}163\,684\,\%\,\varepsilon
\end{aligned}
$$

4.2 Anharmonischer Oszillator

a)

b)