

Übung 1. LS -Multipletts

Lernziel: Multipletts $\mathcal{H}_L \otimes \mathcal{H}_S$ sind Tensorprodukte von Eigenräumen von \mathbf{L}^2 und \mathbf{S}^2 . Durch Spin-Bahn-Kopplung werden sie in Eigenräume von $\mathbf{J}^2 = (\mathbf{L} + \mathbf{S})^2$ aufgespalten.

Wenn nur die elektrostatische Coulomb-Wechselwirkung berücksichtigt wird, ist der Hamiltonoperator H eines Atoms invariant unter Drehungen des physikalischen Raums und des Spinraums. Äquivalent: H kommutiert mit dem Gesamtbahndrehimpuls \mathbf{L} und mit dem Gesamtspin \mathbf{S} . Eigenräume von H sind also Multipletts $\mathcal{H}_L \otimes \mathcal{H}_S$, wobei $\mathcal{H}_L/\mathcal{H}_S$ Eigenräume von $\mathbf{L}^2/\mathbf{S}^2$ sind, die eine irreduzible Darstellung von $SO(3)/SU(2)$ der Dimension $2L + 1/2S + 1$ tragen.

Multipletts $\mathcal{H}_L \otimes \mathcal{H}_S$ werden durch ^{2S+1}A bezeichnet, wobei $A = S, P, D, \dots$ für $L = 0, 1, 2, \dots$

- (a) Eine p^2 -Konfiguration zerfällt in die Multipletts 1D , 3P und 1S . Das 1S Multiplett hat $L = S = 0$ und ist also eindimensional. Da Multipletts durch Linearkombinationen von Slaterdeterminanten aufgespannt werden, ist der 1S Zustand proportional zu

$$(|1, -1\rangle + |-1, 1\rangle - |0, 0\rangle) \otimes (|\uparrow, \downarrow\rangle - |\downarrow, \uparrow\rangle), \quad (1)$$

wobei $|m, m'\rangle \equiv |1, m\rangle \otimes |1, m'\rangle$ und $\{|L, m\rangle\}_{m=-L, \dots, L}$ ist eine Basis für \mathcal{H}_L .

Zeige durch explizite Rechnung, dass dieser Zustand tatsächlich ein Eigenzustand von $\mathbf{L}^2 = (\mathbf{L}_1 + \mathbf{L}_2)^2$ und von $\mathbf{S}^2 = (\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2)^2$ zu den Eigenwerten $L = S = 0$ ist.

- (b) Zeige, dass der Gesamtdrehimpuls $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ mit $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ kommutiert. Durch Spin-Bahn-Kopplung wird also ein Multiplett in Eigenräume von \mathbf{J}^2 aufgespalten.

Übung 2. Aufspaltung des entarteten Energieminimums

Lernziel: Der Grundzustand eines symmetrischen Doppeltopfs mit unendlich hoher Barriere ist zweimal entartet. Für eine endlich hohe Barriere wird die Entartung durch Wechselwirkung aufgehoben. Es bilden sich Bonding- und Antibonding-Zustände mit Energiedifferenz ΔE .

Betrachte ein allgemeines symmetrisches Doppeltopfpotential mit einer Barriere U zwischen den Töpfen. Falls die Energiebarriere $U = \infty$ wäre, könnten wir die beiden Töpfe separat betrachten und hätten als Grundzustand des rechten bzw. linken Topfes $|\psi_0(x)\rangle$ bzw. $|\psi_0(-x)\rangle$, beide mit Energie E_0 . Der Grundzustand des Gesamtsystems ist also zweimal entartet.

- (a) Finde die Eigenzustände $|\psi_1(x)\rangle$ und $|\psi_2(x)\rangle$ des Systems für den Fall einer schwachen Kopplung zwischen $|\psi_0(x)\rangle$ und $|\psi_0(-x)\rangle$ ("hohe" Barriere U). Die Zustände $|\psi_1(x)\rangle$ und $|\psi_2(x)\rangle$ heissen Bonding- bzw. Antibonding-Zustände.
- (b) Berechne in diesem Fall die Energieaufspaltung ΔE in Abhängigkeit von $\psi_0(0)$ und $\psi_0'(0)$.

Hinweis: Schreibe die Schrödingergleichung für die verschiedenen $|\psi\rangle$, kombiniere sie geschickt und integriere.

Übung 3. Kernspektrum des zweiatomigen Moleküls

Lernziel: Das Morse-Potential ist eine gute Beschreibung für die Relativbewegung der Kerne in einem zweiatomigen Molekül. Nahe am Minimum ist das System ein gestörter harmonischer Oszillator (allgemein gültig). Durch Rotation wird das Molekül gestreckt.

Es hat sich herausgestellt, dass das Potential für die Relativbewegung der Kerne in einem zweiatomigen Molekül ziemlich exakt durch eine einfache analytische Funktion mit drei Parametern beschrieben werden kann.

$$U(R) = U_0 \left(e^{-2(R-R_0)/a} - 2e^{-(R-R_0)/a} \right), \quad U_0 > 0. \quad (2)$$

Gleichung (2) ist das *Morse-Potential*. Es geht exponentiell gegen 0 für grosse R und hat den minimalen Wert $-U_0$ bei $R = R_0$. Falls die "Breite" a etwas kleiner ist als R_0 , ist U gross und positiv für $R = 0$.

Die Schrödinger-Gleichung für die Relativbewegung der beiden Kerne ist gegeben durch

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla^2 + U(R) \right] \psi(R, \theta, \varphi) = E\psi(R, \theta, \varphi), \quad (3)$$

mit der reduzierten Masse $M = M_1 M_2 / (M_1 + M_2)$. Durch den Separationsansatz $\psi(R, \theta, \varphi) = \frac{\chi(R)}{R} Y_{lm}$ erhält man die radiale Gleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{d^2 \chi}{dR^2}(R) + W(R)\chi(R) = E\chi(R) \quad \text{mit} \quad W(R) = U(R) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2MR^2}, \quad (4)$$

für $l = 0, 1, 2, \dots$ der Gesamtdrehimpuls des Systems. Nach Born und Oppenheimer betrachten wir den zweiten Term in $W(R)$ als kleine Störung. Für kleine Schwingungen kann das Potential W um das Minimum R_1 entwickelt werden,

$$W(R) = W_0 + \frac{1}{2} K_0 (R - R_1)^2 + b(R - R_1)^3 + c(R - R_1)^4 + O((R - R_1)^5). \quad (5)$$

- (a) Für $b = c = 0$ ist (4) das Eigenwertproblem eines harmonischen Oszillators. Die beiden letzten Terme von (5) kann man störungstheoretisch behandeln. Dabei liefert der zweitletzte Term einen Beitrag in zweiter Ordnung, der vergleichbar ist mit dem Beitrag erster Ordnung des letzten Terms. Berechne beide. Man erhält die Eigenwerte

$$E = W_0 + \hbar \sqrt{\frac{K_0}{M}} \left(\nu + \frac{1}{2} \right) - \frac{\hbar^2 b^2}{MK_0} \left[\frac{15}{4} \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2 + \frac{7}{16} \right] + \frac{3\hbar^2 c}{2MK_0} \left[\left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2 + \frac{1}{4} \right], \quad (6)$$

wobei $\nu = 1, 2, \dots$ die Quantenzahl des harmonischen Oszillators ist.

- (b) Vergleiche dieses Ergebnis mit dem eindimensionalen Fall (ohne Drehimpuls) im Vorlesungsskript (Gleichung 3.146).
- (c) Berechne das minimierende $R = R_1$ von $W(R)$ in erster Ordnung in $l(l+1)$ und schliesse daraus, dass das Molekül durch Rotation gestreckt wird.