

## Übungen zur Vorlesung Theoretische Chemie I

1. Es werden analog zu Aufgabe 2 von Blatt 8 Moleküle in der starren Rotatornäherung betrachtet.  $I_x$ ,  $I_y$  und  $I_z$  bezeichnen wieder die Hauptträgheitsmomente. Geben sie die Eigenenergien für folgende Spezialfälle an.

- (a) Sphärischer Kreisel: Betrachten Sie ein Molekül, dessen Rotation durch den Hamiltonoperator

$$\hat{H} = \frac{1}{2I} \hat{L}^2 \quad (1)$$

beschrieben wird. Dabei ist  $I = I_x = I_y = I_z$ .

- (b) Symmetrischer Kreisel: Betrachten Sie ein Molekül, dessen Rotation durch den Hamiltonoperator

$$\hat{H} = \frac{1}{2I_{\perp}} \hat{L}^2 - \frac{I_{\perp} - I_{\parallel}}{2I_{\perp}I_{\parallel}} \hat{L}_z^2 \quad (2)$$

beschrieben wird. Dabei ist  $I_{\perp} = I_x = I_y$  und  $I_{\parallel} = I_z$ .

2. Die  $z$ -Komponente des Drehimpulsoperators ist gegeben als  $\hat{L}_z = \hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x$ . Die Darstellung von  $\hat{L}_z$  in kartesischen Koordinaten ist  $\hat{L}_z = \frac{\hbar}{i} (x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x})$ . Zeigen Sie, dass in sphärischen Polarkoordinaten ( $x = r \cos(\phi) \sin(\theta)$ ,  $y = r \sin(\phi) \sin(\theta)$ ,  $z = r \cos(\theta)$ ) gilt:  $\hat{L}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \phi}$ .  
Hinweis: Transformieren Sie dazu den Differentialoperator  $\frac{\partial}{\partial \phi}$  in kartesische Koordinaten.
3. In Analogie zu den Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren des harmonischen Oszillators definiert man für Drehimpulsoperatoren die Leiteroperatoren

$$\hat{L}_+ = \hat{L}_x + i\hat{L}_y, \quad \hat{L}_- = \hat{L}_x - i\hat{L}_y.$$

In dieser Aufgabe untersuchen wir Eigenschaften der Leiteroperatoren, die das Berechnen der Eigenwerte von  $\hat{L}^2$  und  $\hat{L}_z$  ermöglichen.

- (a) Bestimmen Sie die Kommutatoren  $[\hat{L}_z, \hat{L}_+]$ ,  $[\hat{L}_z, \hat{L}_-]$  und  $[\hat{L}_+, \hat{L}_-]$ .
- (b)  $\Psi$  sei eine Eigenfunktion von  $\hat{L}_z$  zum Eigenwert  $\hbar\mu$ . Zeigen Sie, dass  $\hat{L}_+\Psi$  und  $\hat{L}_-\Psi$  ebenfalls Eigenfunktionen von  $\hat{L}_z$  sind und bestimmen Sie die Eigenwerte.  
Hinweis: Benutzen Sie dazu das Ergebnis von Aufgabenteil (a).

### Hausaufgabe:

4. (c) Zeigen Sie, dass  $\hat{L}_- \hat{L}_+ = \hat{L}^2 - \hat{L}_z^2 - \hbar \hat{L}_z$  und  $\hat{L}_+ \hat{L}_- = \hat{L}^2 - \hat{L}_z^2 + \hbar \hat{L}_z$ .  
(d) Nutzen Sie die Gleichungen aus Aufgabe (c) und die Eigenwertgleichungen

$$\hat{L}^2 \Psi_{\lambda\mu} = \hbar^2 \lambda \Psi_{\lambda\mu}, \quad \hat{L}_z \Psi_{\lambda\mu} = \hbar \mu \Psi_{\lambda\mu},$$

um die folgenden Skalarprodukte nachzurechnen:

$$\begin{aligned} \langle \hat{L}_+ \Psi_{\lambda\mu} | \hat{L}_+ \Psi_{\lambda\mu} \rangle &= \hbar^2 (\lambda - \mu(\mu + 1)) \\ \langle \hat{L}_- \Psi_{\lambda\mu} | \hat{L}_- \Psi_{\lambda\mu} \rangle &= \hbar^2 (\lambda - \mu(\mu - 1)) \end{aligned}$$

Für das Skalarprodukt  $\langle \hat{L}_+ \Psi_{\lambda\mu} | \hat{L}_+ \Psi_{\lambda\mu} \rangle = |\hat{L}_+ \Psi_{\lambda\mu}|^2$  gilt:

$$\begin{aligned} \langle \hat{L}_+ \Psi_{\lambda\mu} | \hat{L}_+ \Psi_{\lambda\mu} \rangle &= \hbar^2 (\lambda - \mu(\mu + 1)) \geq 0 \\ \lambda &\geq \mu(\mu + 1) \end{aligned} \quad (*)$$

Das bedeutet, zu gegebenem  $\lambda$  existiert ein maximales  $\mu$ .

Gleichheit in (\*) ergibt sich dann, wenn  $|\hat{L}_+ \Psi_{\lambda\mu}\rangle = 0$ . Dieser Fall tritt für  $\mu = \mu_{max}$  ein, denn die Anwendung von  $\hat{L}_+$  auf  $|\Psi_{\lambda\mu}\rangle$  ergäbe sonst eine Eigenfunktion zu  $\hat{L}_z$  mit dem Eigenwert  $\hbar(\mu_{max} + 1)$  (siehe Aufgabenteil (b)), und das wäre größer als  $\hbar\mu_{max}$ . Folglich gibt es ein  $\mu_{max}$  mit:

$$\lambda = \mu_{max}(\mu_{max} + 1)$$

Analog folgt aus  $\langle \hat{L}_- \Psi_{\lambda\mu} | \hat{L}_- \Psi_{\lambda\mu} \rangle \geq 0$  die Existenz eines minimalen  $\mu$ :

$$\lambda = \mu_{min}(\mu_{min} - 1)$$

Da  $\mu$  durch  $\hat{L}_+$  bzw.  $\hat{L}_-$  in ganzen Schritten erhöht oder erniedrigt wird, gilt zudem:

$$\mu_{max} = \mu_{min} + N$$

Die letzten drei Bedingungen gelten alle gleichzeitig, somit:

$$\begin{aligned} \lambda &= \lambda \\ \mu_{min}(\mu_{min} - 1) &= \mu_{max}(\mu_{max} + 1) \\ \mu_{min}(\mu_{min} - 1) &= (\mu_{min} + N) \cdot (\mu_{min} + N + 1) \\ \mu_{min}^2 - \mu_{min} &= \mu_{min}^2 + \mu_{min} \cdot (N + 1) + N \cdot \mu_{min} + N \cdot (N + 1) \\ 0 &= \mu_{min} \cdot (2N + 2) + N \cdot (N + 1) \\ \mu_{min} &= -\frac{N}{2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Also: } \mu &= -\frac{N}{2}, \left(-\frac{N}{2} + 1\right), \dots, \frac{N}{2} \\ \lambda &= \mu_{max}(\mu_{max} + 1) = \frac{N}{2} \left(\frac{N}{2} + 1\right) \end{aligned}$$

Einführung der Quantenzahl  $l = \frac{N}{2}$

$\implies$  Eigenwerte von  $\hat{L}_z$ :  $-l\hbar, (-l+1)\hbar, \dots, l\hbar$   
Eigenwerte von  $\hat{L}^2$ :  $l(l+1)\hbar^2$ , wobei  $l = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots$   
auch halbzahlige Werte!