Aufgabe 9.1

Orthogonalität Alle Orbitale sind zueinander orthogonal, führt man jeweils die $\mathrm{d}\varphi$ Integration aus, ist der relevante Term entweder $\sin\varphi, \cos\varphi$ oder $\cos\varphi\sin\varphi$. Alle ergeben bei der Integration über 2π 0.

Orthonormalität Führe jeweils Integration durch:

$$\langle\phi_{2s}|\phi_{2s}\rangle = \int_0^\infty \mathrm{d}r \int_0^\pi \mathrm{d}\theta \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\varphi r^2 \sin\theta \frac{1}{16}\frac{1}{2\pi}\left[\left(2-\frac{r}{a_B}\right)\exp\left(-\frac{r}{2a_B}\right)\right]^2 \tag{1}$$

$$\overset{\text{Mathematica}}{=} a_B^3 \tag{2}$$

$$\langle\phi_{2p_x}|\phi_{2p_x}\rangle = \int_0^\infty \mathrm{d}r \int_0^\pi \mathrm{d}\theta \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\varphi r^2 \sin\theta \frac{1}{16}\frac{1}{2\pi}\left[\frac{r}{a_B}\exp\left(-\frac{r}{2a_B}\right)\sin\theta\cos\varphi\right]^2 \tag{3}$$

$$\overset{\text{Mathematica}}{=} a_B^3 \tag{4}$$

$$\langle\phi_{2p_y}|\phi_{2p_y}\rangle = \int_0^\infty \mathrm{d}r \int_0^\pi \mathrm{d}\theta \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\varphi r^2 \sin\theta \frac{1}{16}\frac{1}{2\pi}\left[\frac{r}{a_B}\exp\left(-\frac{r}{2a_B}\right)\sin\theta\sin\varphi\right]^2 \tag{5}$$

$$\overset{\text{Mathematica}}{=} a_B^3 \tag{6}$$

$$\tag{7}$$

Somit wird jedes Orbital durch den Faktor $a_B^{3/2}$ normiert.

Spiegelsymmetrie In Kugelkoordinaten lautet die Symmetriebedingung, symmetrisch beim Übergang von $\varphi \to 2\pi - \varphi$ zu sein. Dies ist offensichtlich für $|\phi_{2s}\rangle$ erfüllt, sowie aufgrund des einzelnen $\cos\varphi$ Terms für $|\phi_{2p_x}\rangle$:

$$|\Phi_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{a_B^3}}\left[\alpha|\phi_{2s}\rangle + \beta|\phi_{2p_x}\rangle\right] \tag{8}$$

$$= \frac{1}{8\sqrt{\pi a_B^3}}\exp\left(-\frac{r}{2a_B}\right)\left[\alpha\left(2-\frac{r}{a_B}\right)+\beta\frac{r}{a_B}\sin\theta\cos\varphi\right] \tag{9}$$

Die weiteren Φ_i entstehen durch $\varphi \to \varphi + n\cdot 120°$. Dabei gilt: $\cos(\varphi+120°) = -\frac{1}{2}\left[\cos\varphi + \sqrt{3}\sin\varphi\right]$ und $\cos(\varphi+240°) = -\frac{1}{2}\left[\cos\varphi - \sqrt{3}\sin\varphi\right]$. Somit folgt:

$$|\Phi_2\rangle = \frac{1}{8\sqrt{\pi a_B^3}}\exp\left(-\frac{r}{2a_B}\right)\left[\alpha\left(2-\frac{r}{a_B}\right)-\beta\frac{1}{2}\frac{r}{a_B}\sin\theta\left[\cos\varphi+\sqrt{3}\sin\varphi\right]\right] \tag{10}$$

$$|\Phi_3\rangle = \frac{1}{8\sqrt{\pi a_B^3}}\exp\left(-\frac{r}{2a_B}\right)\left[\alpha\left(2-\frac{r}{a_B}\right)-\beta\frac{1}{2}\frac{r}{a_B}\sin\theta\left[\cos\varphi-\sqrt{3}\sin\varphi\right]\right] \tag{11}$$

$$\tag{12}$$

Für die Koeffizienten folgt durch Normierung: $\alpha^2+\beta^2=1$ sowie durch Orthogonalität aller $|\Phi_i\rangle$: $\alpha^2 - \frac{1}{2}\beta^2 = 0$, daraus folgt $\alpha = \sqrt{\frac{1}{3}}$, $\beta = \sqrt{\frac{2}{3}}$.

Aufgabe 9.2

Die Linearkombination geschieht analog zur obigen Aufgabe, man erhält:

$$\begin{pmatrix}|\Phi_1\rangle\\|\Phi_2\rangle\\|\Phi_3\rangle\\|\Phi_4\rangle\end{pmatrix} = \alpha\begin{pmatrix}|\phi_{2s}\rangle\\|\phi_{2s}\rangle\\|\phi_{2s}\rangle\\|\phi_{2s}\rangle\end{pmatrix} + \beta\frac{1}{\sqrt{3}}\begin{pmatrix}1&1&1\\1&-1&-1\\-1&-1&1\\-1&1&-1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}|\phi_{2p_x}\rangle\\|\phi_{2p_y}\rangle\\|\phi_{2p_z}\rangle\end{pmatrix} \tag{13}$$

Aus Normierungsgründen folgt wieder $\alpha^2+\beta^2=1$, durch Orthogonalität erhält man für alle Kombinationen: $\alpha^2 - \frac{1}{3}\beta^2 = 0$, daraus folgt $\alpha = \frac{1}{2}, \beta = \sqrt{\frac{3}{4}}$