Prof. Dr. Eckehard Schöll, PhD und Dr. Kathy Lüdge
Dr. Clive Emary, Dipl. Phys. Stefan Fruhner, Dipl. Phys. Miriam Wegert, Dipl. Phys. Philipp Zedler

12. Übungsblatt – Theoretische Physik V: Quantenmechanik II

Abgabe: Mo. 25.01.2010 bis 18:00 Uhr, Briefkasten ER-Gebäude und mit ISIS

Bei den schriftlichen Ausarbeitungen werden ausführliche Kommentare zum Vorgehen erwartet. Dafür gibt es auch Punkte! Die Abgabe soll in Dreiergruppen erfolgen.

Aufgabe 28 (8 Punkte): *Oszillator im elektrischen Feld*

Ein Teilchen der Masse m und Ladung e befinde sich in einem harmonischen Potenzial $\frac{m\omega^2 x^2}{2}$. Zusätzlich wird ein konstantes elektrisches Feld $\mathcal{E}$ in x-Richtung angelegt.

(a) Bestimmen Sie die exakten Energieeigenwerte des Problems durch quadratische Ergänzung.

(b) Zeigen Sie, dass in der zweiten Ordnung der nichtentarteten zeitunabhängigen Störungstheorie für einen Störoperator $\hat{V}$ gilt: $E_k^{(2)} = \sum_{n\neq k} \frac{\left|\langle k|\hat{V}|n\rangle\right|^2}{E_k - E_n}$.

(c) Betrachten Sie das elektrische Feld als Störung $\hat{V} = -e\mathcal{E}\hat{x}$ und berechnen Sie die Energie-Korrekturen aller Niveaus des harmonischen Oszillators in erster und zweiter Ordnung der zeitunabhängigen Störungstheorie. *Hinweis:* Stellen Sie die Störung durch die Leiteroperatoren dar und nutzen Sie deren Eigenschaften aus.

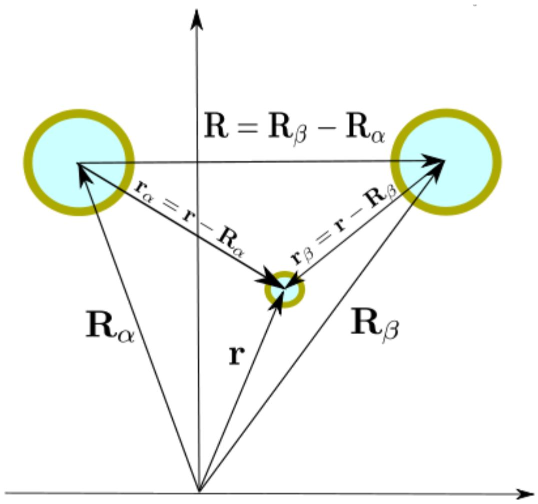
Aufgabe 29 (12 Punkte): *Ionisiertes Wasserstoffmolekül H_2^+: kovalente Bindung*

Das ionisierte Wasserstoffmolekül H_2^+ besteht aus einem Elektron mit der Ortskoordinate $\mathbf{r}$ und zwei Wasserstoffkernen mit den Massen M_1 und M_2 an den Orten $\mathbf{R}_\alpha$ und $\mathbf{R}_\beta$. Die aus der Born-Oppenheimer-Näherung resultierende Schrödinger-Gleichung für die elektronischen Zustände lautet:

$$H^{El}\psi_\nu(\mathbf{r};\mathbf{R}_\alpha,\mathbf{R}_\beta) = E_\nu^{El}(\mathbf{R}_\alpha,\mathbf{R}_\beta)\psi_\nu(\mathbf{r};\mathbf{R}_\alpha,\mathbf{R}_\beta)$$

mit dem Hamilton-Operator

$$H^{El} = -\frac{\hbar^2}{2m}\triangle_{\mathbf{r}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\left(\frac{1}{R} - \frac{1}{\mathbf{r}_\alpha} - \frac{1}{\mathbf{r}_\beta}\right).$$



Dabei hängen $E_\nu^{El}(\mathbf{R}_\alpha,\mathbf{R}_\beta)$ und $\psi_\nu(\mathbf{r};\mathbf{R}_\alpha,\mathbf{R}_\beta)$ parametrisch von den Kernkoordinaten $\mathbf{R}_\alpha$ und $\mathbf{R}_\beta$ ab. Für die Grundzustandswellenfunktion des H_2^+-Ions kann näherungsweise der Ansatz

$$\psi(\mathbf{r}) = c_\alpha\varphi_\alpha(\mathbf{r}_\alpha) + c_\beta\varphi_\beta(\mathbf{r}_\beta)$$

verwendet werden, wobei c_α und c_β komplexe Koeffizienten und $\varphi_i(\mathbf{r}_i)$ um den i-ten Kern konzentrierte (normierte) Wellenfunktionen sind $i \in \{\alpha, \beta\}$.

(a) Zeigen Sie, dass man mit obigem Ansatz nach dem Ritz'schen Variationsverfahren folgendes Gleichungssystem zur Bestimmung der Entwicklungskoeffizienten c_α und c_β erhält:

$$\begin{pmatrix} H_{\alpha\alpha} - E^{El}T_{\alpha\alpha} & H_{\alpha\beta} - E^{El}T_{\alpha\beta} \\ H_{\beta\alpha} - E^{El}T_{\beta\alpha} & H_{\beta\beta} - E^{El}T_{\beta\beta}\end{pmatrix}\begin{pmatrix} c_\alpha \\ c_\beta\end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0\end{pmatrix}. \quad (1)$$

Bitte Rückseite beachten!⟶

Die Matrixelemente H_{ij} des Hamilton-Operators und die Überlappmatrixelemente T_{ij} sind dabei definiert durch

$$H_{ij} = \int \varphi_i^* H^{El} \varphi_j \; d^3\mathbf{r}; \quad T_{ij} = \int \varphi_i^* \varphi_j \; d^3\mathbf{r} \, .$$

(b) Zeigen Sie, dass aus Gl. (1) für die elektronischen Energieeigenwerte und -zustände folgt:

$$E_\pm = \frac{H_{\alpha\alpha} \pm H_{\alpha\beta}}{1 \pm T}; \quad \psi_\pm = \frac{1}{\sqrt{2(1 \pm T)}} (\varphi_\alpha \pm \varphi_\beta) \, .$$

Hinweis: Es gilt $H_{\alpha\alpha} = H_{\beta\beta}$ und $H_{\alpha\beta} = H_{\beta\alpha}$. Denken Sie auch daran, dass die Wellenfunktion normiert sein muss.

Man kann sich dem Problem auch von einer anderen Seite nähern. Eine einfache Beschreibung für das Elektron im H_2^+-Ion ist durch folgendes Modellpotenzial gegeben:

$$V(x) = -\frac{e^2}{\pi\epsilon_0} \big(\delta(x-a) + \delta(x+a)\big).$$

Die Lösung der Wellenfunktion lautet:

$$\psi(x) = A_\pm \begin{cases} e^{kx} & \text{für } -\infty < x < -a \\ \frac{1}{1 \pm e^{2ka}} \left(e^{kx} \pm e^{-kx}\right) & \text{für } -a < x < a \\ \pm e^{-kx} & \text{für } a < x < \infty \end{cases}$$

mit einer Konstanten $A_\pm$. [1]

(c) Leiten Sie ausgehend von der Lösung der Wellenfunktion eine Bestimmungsgleichung für die Energie $E(a)$ des gebundenen Elektrons her.
Hinweis: Betrachten Sie dazu die Ableitung der Wellenfunktion an den Unstetigkeitsstellen.

(d) Zeigen Sie, dass zu jedem Kernabstand $2a$ *genau eine symmetrische* Lösung der stationären Schrödingergleichung mit Energie $E_+ < 0$ (gebundenes Elektron) existiert.

(e) Zeigen Sie, dass es eine weitere *antisymmetrische* Lösung zur Energie $E_- < 0$ gibt, wenn für den Kernabstand $2a > \pi\hbar^2\epsilon_0/(me^2)$ gilt.

(f) Stellen Sie die Aufenthaltswahrscheinlichkeit einer typischen symmetrischen sowie antisymmetrischen Lösung graphisch dar und geben Sie ein Argument, warum es bei diesem Modell sinnvoll ist, nur nach symmetrischen und antisymmetrischen Lösungen zu suchen. (Für eine qualitative Untersuchung ist eine Normierung nicht notwendig. Sie können zur Darstellung $A_\pm = 1$ setzen.)

(g) Stellen Sie die Energieeigenwerte $E_\pm(a)$ aus (c) und (d) graphisch dar.

(h) Als Gesamtenergie des H_2^+-Moleküls kann die Funktion $W_\pm(a) = E_\pm(a) + e^2/(4\pi\epsilon_0 a)$ betrachtet werden (der Zusatzterm modelliert die Coulomb-Abstoßung der Kerne). Zeigen Sie graphisch, dass je nach Symmetrie der Wellenfunktion Bindung oder Abstoßung vorliegt.

---

[1] Diese Lösung erhält man aus dem Ansatz

$$\begin{aligned} \psi_1(x) &= A_1 e^{kx} + A_2 e^{-kx} && \text{für } -\infty < x < -a \\ \psi_2(x) &= B_1 e^{kx} + B_2 e^{-kx} && \text{für } -a < x < a \\ \psi_3(x) &= C_1 e^{kx} + C_2 e^{-kx} && \text{für } a < x < \infty \end{aligned}$$

durch Symmetrie- und Stetigkeitsüberlegungen.