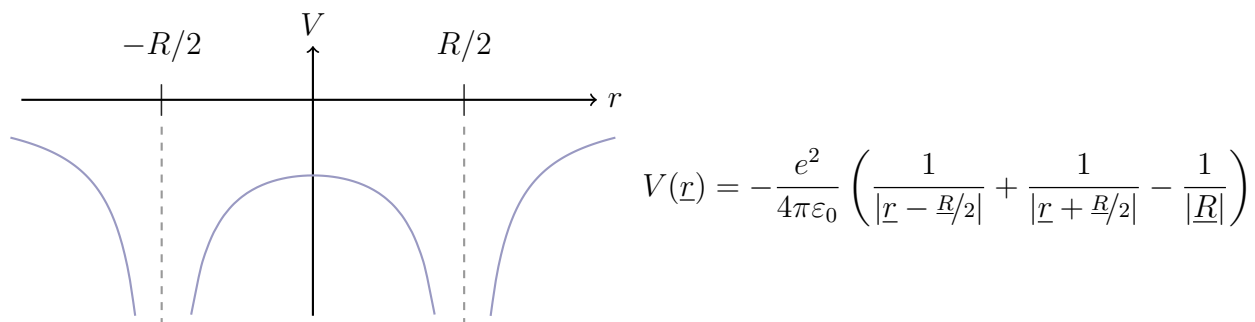


Blatt 11

Ausgabe: Freitag, 29.01.2021; Abgabe bis: Freitag, 05.02.2021, 14 Uhr (20 Punkte)

Aufgabe 1 Das Wasserstoffmolekül [20 Punkte]

Ein Elektron befinde sich im Potential von zwei jeweils einfach positiv geladenen Atomkernen:



Wir vereinfachen das Problem, indem wir die Bewegung der Atomkerne vernachlässigen wollen, und betrachten im Folgenden den Hamiltonoperator (in Ortsdarstellung)

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_r^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{|r - R/2|} + \frac{1}{|r + R/2|} - \frac{1}{|R|} \right), \quad (1)$$

wobei wir für einen gegebenen Abstand $|R|$ der Atomkerne auch die elektrostatische Abstoßung $\propto \frac{1}{|R|}$ mit berücksichtigen wollen. Weiterhin behandeln wir das Problem im Schwerpunktsystem, sodass die Atomkerne bei den Koordinaten $\pm R = \pm R \underline{e}_x$ lokalisiert sein sollen.

(1.a) (2 Punkte) Geben Sie mindestens zwei Symmetrieeoperationen an, unter denen der Hamiltonoperator eq. (1) invariant ist (mit Begründung).

Wir machen jetzt für den Grundzustand von \hat{H} den Ansatz

$$\chi(r) = c_+ \chi(r + R/2) + c_- \chi(r - R/2), \quad (2)$$

mit $c_{\pm} \in \mathbb{R}$. Hierbei ist $\chi(r)$ die Grundzustandswellenfunktion der isolierten Atomkerne (also im Limes $R \rightarrow \infty$): $\chi(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_B^3}} e^{-\frac{|r|}{a_B}}$.

(1.b) (3 Punkte) Vereinfachen Sie das Problem, indem Sie mit Hilfe der Symmetrie(n) von \hat{H} die möglichen Werte der Koeffizienten c_{\pm} einschränken. Welche Symmetrieeigenschaften besitzen die so konstruierten radialen Wellenfunktionen und warum ist eq. (2) eine gute Näherung?

- (1.c) **(2 Punkte)** Der verbleibende Freiheitsgrad kann über die Normierung der Wellenfunktion $\chi_{a/s}(\underline{r})$ fixiert werden. Bestimmen Sie für die symmetrische und antisymmetrische Linearkombination der Grundzustandswellenfunktionen $\chi(\underline{r} \pm \underline{R}/2)$ die Normierungskonstante $c_{a/s}$ als Funktion des Überlappintegrals

$$S(R) = \int_{\mathbb{R}^3} d^3\underline{r} \chi(\underline{r} + \underline{R}/2) \chi(\underline{r} - \underline{R}/2), \quad (3)$$

und geben Sie die normierten Wellenfunktionen $\chi_{a/s}(\underline{r})$ an (hier bezieht sich der Index a/s auf die jeweils antisymmetrische oder symmetrische Linearkombination).

- (1.d) **(8 Punkte)** Berechnen Sie nun die Energien $E_{s/a}(R) = \langle \chi_{a/s} | \hat{H} | \chi_{a/s} \rangle$ der beiden Linearkombinationen. Verwenden Sie dabei die Integrale

$$\int_{\mathbb{R}^3} d^3\underline{r} \frac{e^{-2r_{\pm}/\alpha}}{r_{\mp}} = \pi\alpha^2 \left(\frac{\alpha}{R} - \left[1 + \frac{\alpha}{R} \right] e^{-2R/\alpha} \right), \quad (4)$$

$$\int_{\mathbb{R}^3} d^3\underline{r} \frac{e^{-(r_+ + r_-)/\alpha}}{r_{\pm}} = \pi\alpha^2 \left(1 + \frac{R}{\alpha} \right) e^{-R/\alpha}, \quad (5)$$

$$\int_{\mathbb{R}^3} d^3\underline{r} e^{-(r_+ + r_-)/\alpha} = \pi\alpha^3 \left(1 + \frac{R}{\alpha} + \frac{1}{3} \left[\frac{R}{\alpha} \right]^2 \right) e^{-R/\alpha} \quad (6)$$

wobei $r_{\pm} = |\underline{r} \pm \underline{R}/2|$ und $\alpha \in \mathbb{R}$. Welche Linearkombination hat die niedrigere Energie? Bestimmen Sie für diese den Abstand R_0 bei dem $E(R)$ minimal wird.

Wir fügen jetzt noch ein zweites Elektron zu unserem Problem hinzu und erweitern unseren Hamiltonoperator entsprechend:

$$\hat{H}_{2e} = \sum_{j=1,2} \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\underline{r}_j}^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{|\underline{r}_j - \underline{R}/2|} + \frac{1}{|\underline{r}_j + \underline{R}/2|} - \frac{1}{|\underline{R}|} \right) \right\}. \quad (7)$$

Hierbei beziehen sich die Ortsvektoren $\underline{r}_{1,2}$ auf die beiden unterschiedlichen Elektronen. Als Ansatz für die Grundzustandswellenfunktion wählen wir das Tensorprodukt der symmetrischen Linearkombination $|\chi_s\rangle$:

$$|\chi\rangle = |\chi_s\rangle \otimes |\chi_s\rangle. \quad (8)$$

- (1.e) **(2 Punkte)** Geben Sie die Darstellung von $|\chi\rangle$ im Ortsraum an. Bestimmen Sie damit die Grundzustandsenergie von eq. (7) als Funktion der Grundzustandsenergie $E_s = \langle \chi_s | \hat{H} | \chi_s \rangle$ des Eielektronenproblems.
- (1.f) **(3 Punkte)** In eq. (7) haben wir noch die Elektron-Elektron-Wechselwirkung außer Acht gelassen. Diese erzeugt einen zusätzlichen Wechselwirkungsbeitrag $\hat{W} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\underline{r}_1 - \underline{r}_2|}$. Bestimmen Sie bezüglich des ungestörten Grundzustandes $|\chi\rangle$ die Energiekorrektur in erster Ordnung Störungstheorie, welche durch \hat{W} hervorgerufen wird, ohne die dabei auftretenden Integrale explizit zu berechnen.