Übungen QM I Vorbereitungskurs
Blatt 5 – Lösung

$$H = -\frac{\hbar^2\nabla^2}{2m} - \frac{e^2}{|\vec{x}-\vec{X}_A|} - \frac{e^2}{|\vec{x}-\vec{X}_B|} + \frac{e^2}{|\vec{X}_B-\vec{X}_A|} \tag{1}$$

Als Ansatz für dieses Problem soll die Superposition von $1s$ Wellenfunktionen betrachtet werden:

$$\psi = C_A\phi_A(\vec{x}) + C_B\phi_B(\vec{x}) \tag{2}$$

mit:

$$\phi_{A,B}(\vec{x}) = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}}\exp\left(-\frac{|\vec{x}-\vec{X}_{A,B}|}{a}\right) \tag{3}$$

wobei $a = 5,3\cdot 10^{-11}$m den Bohrradius bezeichnet. Außerdem gilt für den Abstand beider Kerne $|\vec{X}_B - \vec{X}_A| = R$.
(a) z.Z.: Bedingung für Minimierung lautet:

$$(H_{AA}-\epsilon)(H_{BB}-\epsilon) - |H_{AB} - S\epsilon|^2 = 0 \tag{4}$$

Bew.:

$$\epsilon = \frac{\langle\psi|H|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} = \frac{\langle C_A\phi_A + C_B\phi_B|H|C_A\phi_A + C_B\phi_B\rangle}{\langle C_A\phi_A + C_B\phi_B|C_A\phi_A + C_B\phi_B\rangle} = \tag{5}$$

$$= \frac{C_A^*C_A\langle\phi_A|H|\phi_A\rangle + C_B^*C_B\langle\phi_B|H|\phi_B\rangle + C_A^*C_B\langle\phi_A|H|\phi_B\rangle + C_B^*C_A\langle\phi_B|H|\phi_A\rangle}{C_A^*C_A\langle\phi_A|\phi_A\rangle + C_B^*C_B\langle\phi_B|\phi_B\rangle + C_A^*C_B\langle\phi_A|\phi_B\rangle + C_B^*C_A\langle\phi_B|\phi_A\rangle} \tag{6}$$

$$\Rightarrow \frac{\partial\epsilon}{\partial C_A^*} = \frac{(Nenner)(C_AH_{AA} + C_BH_{AB}) - (C_A + C_BS)(Z\ddot{a}hler)}{(Nenner)^2} = \tag{7}$$

$$= \frac{1}{N}[(C_AH_{AA} + C_BH_{AB}) - (C_A + C_BS)\epsilon] \stackrel{!}{=} 0 \tag{8}$$

$$\Rightarrow (C_AH_{AA} + C_BH_{AB}) - (C_A + C_BS)\epsilon = 0 \tag{9}$$

$$\Rightarrow \frac{\partial\epsilon}{\partial C_B^*} \stackrel{!}{=} 0 \Rightarrow (C_BH_{BB} + C_AH_{BA}) - (C_B + C_AS^*)\epsilon = 0 \tag{10}$$

Löst man (9) nach C_A auf und setzt dies in (10) ein so erhält man die geforderte Bedingung.

$$C_A = \frac{C_BS\epsilon - C_BH_{AB}}{H_{AA}-\epsilon} \tag{11}$$

$$\stackrel{\text{in (10)}}{\Rightarrow} \left(\left(C_BH_{BB} + \frac{C_BS\epsilon - C_BH_{AB}}{H_{AA}-\epsilon}H_{BA}\right) - \left(C_B + \frac{C_BS\epsilon - C_BH_{AB}}{H_{AA}-\epsilon}S^*\right)\epsilon\right) = 0 \tag{12}$$

$$\Rightarrow C_B\left(H_{BB} + \frac{S\epsilon - H_{BA}}{H_{AA}-\epsilon}H_{BA}\right) - C_B\left(1 + \frac{S\epsilon - H_{AB}}{H_{AA}-\epsilon}S^*\right)\epsilon = 0 \tag{13}$$

$$\Rightarrow H_{BB}(H_{AA}-\epsilon) + (S\epsilon - H_{AB})H_{BA} - (H_{AA}-\epsilon)\epsilon - S^*\epsilon(S\epsilon - H_{AB}) = 0 \tag{14}$$

$$\Rightarrow (H_{AA}-\epsilon)(H_{BB}-\epsilon) + (H_{AB} - S\epsilon)(S^*\epsilon + H_{BA}) = 0 \tag{15}$$

$$\Rightarrow (H_{AA}-\epsilon)(H_{BB}-\epsilon) - |H_{AB} - S\epsilon|^2 = 0 \tag{16}$$

(b)

$$(x,y,z) \rightarrow (\mu,\gamma,\phi) \in ([1,\infty[;[-1,1];[0,2\pi[) \tag{17}$$

mit:

$$x = \frac{R}{2}\cos\phi\sqrt{(\mu^2-1)(1-\gamma^2)} \tag{18}$$

$$y = \frac{R}{2}\sin\phi\sqrt{(\mu^2-1)(1-\gamma^2)} \tag{19}$$

$$z = -\frac{R\mu\gamma}{2} \tag{20}$$

Die Jacobideterminante ist $|J| = \frac{R^3}{8}(\mu^2-\gamma^2)$.
Wir wählen das Koordinatensystem so, dass gilt:

$$\vec{X}_A = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \frac{R}{2} \end{pmatrix} \qquad \vec{X}_B = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ -\frac{R}{2} \end{pmatrix} \tag{21}$$

Damit ergibt sich:

$$|\vec{x}-\vec{X}_{A/B}| = \frac{R}{2}(\mu \pm \gamma) \tag{22}$$
$$|\vec{X}_B-\vec{X}_A| = R \tag{23}$$
$$|J| = \frac{R^3}{8}(\mu^2-\gamma^2) \tag{24}$$

Damit steht der Berechnung der Integrale nichts mehr im Wege, allerdings wollen wir uns erstmal die einzelnen Komponenten genauer anschauen:

$$\begin{aligned}
H_{AA} &= \langle\phi_A|\underbrace{-\frac{\hbar^2\nabla^2}{2m}-\frac{e^2}{|\vec{x}-\vec{X}_A|}}_{=H_0}|\phi_A\rangle - e^2\langle\phi_A|\frac{1}{|\vec{x}-\vec{X}_A|}|\phi_A\rangle + \frac{e^2}{R}\langle\phi_A|\phi_A\rangle = && (25)\\
&= E_1+\frac{e^2}{R}-e^2\langle\phi_A|\frac{1}{|\vec{x}-\vec{X}_A|}|\phi_A\rangle = E_1+\frac{e^2}{R}-e^2\cdot\alpha_A && (26)\\
H_{BB} &= E_1+\frac{e^2}{R}-e^2\langle\phi_B|\frac{1}{|\vec{x}-\vec{X}_B|}|\phi_B\rangle = E_1+\frac{e^2}{R}-e^2\cdot\alpha_B && (27)\\
H_{AB} &= E_1S+\frac{e^2}{R}S-e^2\langle\phi_A|\frac{1}{|\vec{x}-\vec{X}_A|}|\phi_B\rangle = E_1S+\frac{e^2}{R}S-e^2\cdot\beta && (28)\\
S &= \langle\phi_A|\phi_B\rangle && (29)
\end{aligned}$$

D.h. wir müssen 3 Integrale berechnen, hier wird eines vorgeführt, die anderen können mithilfe von Maple berechnet werden. Wir schauen uns den letzten Summanten von H_{AB} an:

$$\begin{aligned}
\beta &= \langle\phi_A|\frac{1}{|\vec{x}-\vec{X}_A|}|\phi_B\rangle = \langle\phi_A|\frac{2}{R(\mu+\gamma)}|\phi_B\rangle = && (30)\\
&= \frac{2}{R}\frac{R^3}{8}\frac{1}{\pi a^3}\int_0^{2\pi}d\phi\int_{-1}^{1}d\gamma\int_1^\infty d\mu\frac{\mu^2-\gamma^2}{\mu+\gamma}\exp\left(-\frac{R\mu}{a}\right) = && (31)\\
&= \frac{R^2}{2a^3}\int_1^\infty d\mu\int_{-1}^{1}d\gamma(\mu-\gamma)\exp\left(-\frac{R\mu}{a}\right) = && (32)\\
&= \frac{R^2}{a^3}\int_1^\infty d\mu\;\mu\exp\left(-\frac{R\mu}{a}\right) \overset{\substack{\text{partielle}\\ \text{Integration}}}{=} \frac{R^2}{a^3}\left[\mu\left(-\frac{a}{R}\right)\exp\left(-\frac{R\mu}{a}\right)|_1^\infty+\frac{a}{R}\int_1^\infty d\mu\exp\left(-\frac{R\mu}{a}\right)\right] = && (33)\\
&= \frac{R^2}{a^3}\left(\frac{a}{R}\exp\left(-\frac{R}{a}\right)+\frac{a^2}{R^2}\exp\left(-\frac{R\mu}{a}\right)\right) = \frac{R}{a}\left(\frac{1}{a}+\frac{1}{R}\right)\exp\left(-\frac{R}{a}\right) && (34)
\end{aligned}$$

Analog können auch S und $\alpha_{A/B}$ berechnet werden. Es stellt sich insbesondere heraus, dass im Grundzustand $\alpha_A=\alpha_B=\alpha$ (aus Symmetriegründen, das Integral muss immer gleich sein, auch wenn wir die Kerne vertauschen) ist.
Damit ergibt sich insgesamt:

$$\begin{aligned}
\alpha &= \frac{1}{R}-\mathrm{e}^{\frac{2R}{a}}\left(\frac{1}{R}+\frac{1}{a}\right) && (35)\\
\beta &= \frac{R}{a}\left(\frac{1}{a}+\frac{1}{R}\right)\mathrm{e}^{-\frac{R}{a}} && (36)\\
S &= \left(\frac{R^2}{3a^2}+\frac{R}{a}+1\right)\mathrm{e}^{-\frac{R}{a}} && (37)\\
\Rightarrow H_{AA} &= H_{BB} = E_1+e^2\,\mathrm{e}^{\frac{2R}{a}}\left(\frac{1}{R}+\frac{1}{a}\right) = A && (38)\\
\Rightarrow H_{AB} &= \left(E_1+\frac{e^2}{R}\right)S-e^2\,\frac{R}{a}\left(\frac{1}{a}+\frac{1}{R}\right)\mathrm{e}^{-\frac{R}{a}} = B && (39)
\end{aligned}$$

(c) z.Z.: Der Grundzustand besitzt zwei mögliche Energien.

$$\epsilon_\pm(R) = (1\pm S)^{-1}\left[E_1+\frac{e^2}{R}\left(1+\frac{R}{a}\right)\exp\left(-2\frac{R}{a}\right)\pm\left(E_1+\frac{e^2}{R}\right)S\mp\frac{e^2}{a}\left(1+\frac{R}{a}\right)\exp\left(-\frac{R}{a}\right)\right] \tag{40}$$

Bew.: Es gilt:

$$(H_{AA}-\epsilon)(H_{BB}-\epsilon) - |H_{AB} - S\epsilon|^2 = 0 \tag{41}$$
$$\Rightarrow \quad (A-\epsilon)^2 - (B - S\epsilon)^2 = 0 \tag{42}$$
$$\tag{43}$$

Der Betrag ist nicht mehr nötig, da wie vorher berechnet alle Werte reell sind. Im folgenden lösen wir nach ϵ auf:

$$(A-\epsilon)^2 - (B-S\epsilon)^2 = 0 \tag{44}$$
$$\Rightarrow \quad \epsilon^2 - 2A\epsilon + A^2 - B^2 + 2BS\epsilon - S^2\epsilon^2 = 0 \tag{45}$$
$$\Rightarrow \quad \epsilon^2 + \frac{2BS-2A}{1-S^2} + \frac{A^2-B^2}{1-S^2} = 0 \tag{46}$$
$$\Rightarrow \quad \epsilon_{1/2} \overset{\text{bin. Formel}}{=} \frac{1}{2(1-S^2)}\left(A - 2BS \pm \sqrt{(2BS-2A)^2 - 4(1-S^2)(A^2-B^2)}\right) = \tag{47}$$
$$= \frac{1}{1-S^2}\left(A - BS \pm \sqrt{B^2 - 2ABS + S^2A^2}\right) = \frac{1}{1-S^2}(A - BS \pm (B - SA)) \tag{48}$$
$$= \frac{1}{1-S^2}(A(1 \mp S) \pm B(1 \mp S)) = \tag{49}$$
$$= \frac{1}{1 \pm S}(A \pm B) = \tag{50}$$
$$= (1 \pm S)^{-1}\left[E_1 + \frac{e^2}{R}\left(1 + \frac{R}{a}\right)\mathrm{e}^{-2\frac{R}{a}} \pm \left(E_1 + \frac{e^2}{R}\right) S \mp \frac{e^2}{a}\left(1 + \frac{R}{a}\right)\mathrm{e}^{-\frac{R}{a}}\right] \tag{51}$$

z.Z.:

$$C_\pm^2 = \frac{1}{2 \pm 2S(R)} \tag{52}$$

Bew.:

$$1 = \langle\psi_\pm|\psi_\pm\rangle = |C_\pm|^2\langle\phi_A \pm \phi_B|\phi_A \pm \phi_B\rangle = \tag{53}$$
$$= |C_\pm|^2(((\langle\phi_A|\phi_A\rangle) + (\langle\phi_B|\phi_B\rangle) \pm 2(\langle\phi_A|\phi_B\rangle)) = |C_\pm|^2(1 + 1 \pm 2S) = \tag{54}$$
$$= |C_\pm|^2 2(1 \pm S) \tag{55}$$

Damit ergibt sich die Behauptung!