Quantenmechanik II. Musterlösung 10.

FS 11

1. Variationsrechnung für das H_2^+-Ion

Die Zustände $|A\rangle$, $|B\rangle$ sind normiert, $\langle A|A\rangle = \langle B|B\rangle = 1$ und reell, also

$$\langle\pm|\pm\rangle = \langle A|A\rangle \pm \langle A|B\rangle \pm \langle B|A\rangle + \langle B|B\rangle = 2(1 \pm \langle A|B\rangle)\ ,$$
$$\langle\pm|H|\pm\rangle = \langle A|H|A\rangle \pm 2\langle A|H|B\rangle + \langle B|H|B\rangle = 2(\langle A|H|A\rangle \pm \langle A|H|B\rangle)\ .$$

$|A\rangle$ ist ein Eigenzustand von $H_A = \vec{p}^2/2m - e^2/|\vec{x} - \vec{R}_A|$, d.h. $H_A|A\rangle = \varepsilon_0|A\rangle$ mit $\varepsilon_0 = -e^2/2a_0$, also folgt mit $H = H_A - e^2/|\vec{x} - \vec{R}_B| + e^2/R$:

$$\langle A|H|A\rangle = \varepsilon_0 + V\ , \qquad V = \frac{e^2}{R} - \langle A|\frac{e^2}{|\vec{x} - \vec{R}_B|}|A\rangle\ ,$$

$$\langle A|H|B\rangle = \varepsilon_0\langle A|B\rangle + U\ , \qquad U = \frac{e^2}{R}\langle A|B\rangle - \langle A|\frac{e^2}{|\vec{x} - \vec{R}_B|}|B\rangle$$

und

$$\varepsilon_\pm(R) = \frac{\langle\pm|H|\pm\rangle}{\langle\pm|\pm\rangle} = \varepsilon_0 + \frac{V \pm U}{1 \pm \langle A|B\rangle}\ . \qquad (1)$$

Berechnung der Integrale:

$$\frac{\vec{x} - \vec{R}_A}{R} = \frac{\xi + \eta}{2}\ , \qquad \frac{\vec{x} - \vec{R}_B}{R} = \frac{\xi - \eta}{2}\ ,$$

$$\begin{aligned}
\langle A|B\rangle &= \frac{1}{\pi a_0^3}\int d^3x\, \mathrm{e}^{-|\vec{x}-\vec{R}_A|/a_0}\mathrm{e}^{-|\vec{x}-\vec{R}_B|/a_0} \\
&= \frac{1}{\pi a_0^3}\frac{R^3}{8}\int_1^\infty d\xi \int_{-1}^1 d\eta \int_0^{2\pi} d\varphi\, (\xi^2 - \eta^2)\mathrm{e}^{-\frac{\xi+\eta}{2}\frac{R}{a_0}}\mathrm{e}^{-\frac{\xi-\eta}{2}\frac{R}{a_0}} \\
&= \frac{1}{4}\Big(\frac{R}{a_0}\Big)^3 \int_1^\infty d\xi \int_{-1}^1 d\eta\, (\xi^2 - \eta^2)\mathrm{e}^{-\xi R/a_0} \\
&= \frac{1}{4}\Big(\frac{R}{a_0}\Big)^3 \int_1^\infty d\xi\, \Big(2\xi^2 - \frac{2}{3}\Big)\mathrm{e}^{-\xi R/a_0}
\end{aligned}$$

wegen $\int_{-1}^1 d\eta\, \eta^2 = \frac{2}{3}$. Nun benötigt man

$$\begin{aligned}
\int_1^\infty d\xi\, \mathrm{e}^{-\xi R/a_0} &= \frac{a_0}{R}\mathrm{e}^{-R/a_0}\ , \\
\int_1^\infty d\xi\, \xi\mathrm{e}^{-\xi R/a_0} &= \frac{a_0}{R}\Big(1 + \frac{a_0}{R}\Big)\mathrm{e}^{-R/a_0}\ , \\
\int_1^\infty d\xi\, \xi^2\mathrm{e}^{-\xi R/a_0} &= \frac{a_0}{R}\Big(1 + 2\frac{a_0}{R} + 2\Big(\frac{a_0}{R}\Big)^2\Big)\mathrm{e}^{-R/a_0}\ .
\end{aligned}$$

Damit folgen

$$\begin{aligned}
\langle A|B\rangle &= \frac{1}{4}\Big(\frac{R}{a_0}\Big)^2\Big(2 + 4\frac{a_0}{R} + 4\Big(\frac{a_0}{R}\Big)^2 - \frac{2}{3}\Big)\mathrm{e}^{-R/a_0} \\
&= \Big(1 + \frac{R}{a_0} + \frac{R^2}{3a_0^2}\Big)\mathrm{e}^{-R/a_0}\ ,
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\langle A|\frac{e^2}{|\vec{x}-\vec{R}_B|}|A\rangle &= \frac{e^2}{\pi a_0^3}\int d^3x\,\mathrm{e}^{-2|\vec{x}-\vec{R}_A|/a_0}\frac{1}{|\vec{x}-\vec{R}_B|}\\
&= \frac{e^2}{\pi a_0^3}\frac{R^3}{8}2\pi\int_1^\infty d\xi\int_{-1}^1 d\eta\,(\xi^2-\eta^2)\mathrm{e}^{-(\xi+\eta)R/a_0}\frac{2}{(\xi-\eta)R}\\
&= \frac{e^2}{2}\Big(\frac{R}{a_0}\Big)^3\frac{1}{R}\int_1^\infty d\xi\int_{-1}^1 d\eta\,(\xi+\eta)\mathrm{e}^{-(\xi+\eta)R/a_0}
\end{aligned}$$

$$= \frac{e^2}{2}\Big(\frac{R}{a_0}\Big)^3\frac{1}{R}\Big[\Big(\int_1^\infty d\xi\,\xi\mathrm{e}^{-\xi R/a_0}\Big)\Big(\int_{-1}^1 d\eta\,e^{-\eta R/a_0}\Big)+\Big(\int_1^\infty d\xi\,\mathrm{e}^{-\xi R/a_0}\Big)\Big(\int_{-1}^1 d\eta\,\eta e^{-\eta R/a_0}\Big)\Big].$$

Wir benötigen also noch

$$\begin{aligned}
\int_{-1}^1 d\eta\,\mathrm{e}^{-\eta R/a_0} &= \frac{a_0}{R}\big(\mathrm{e}^{R/a_0}-\mathrm{e}^{-R/a_0}\big)\ ,\\
\int_{-1}^1 d\eta\,\eta\mathrm{e}^{-\eta R/a_0} &= \frac{a_0}{R}\Big(-\mathrm{e}^{-R/a_0}-\mathrm{e}^{R/a_0}+\frac{a_0}{R}\big(\mathrm{e}^{R/a_0}-\mathrm{e}^{-R/a_0}\big)\Big)\ ,
\end{aligned}$$

um zu schliessen

$$\begin{aligned}
\langle A|\frac{e^2}{|\vec{x}-\vec{R}_B|}|A\rangle &= \frac{e^2}{2a_0}\Big(\Big(-2-\frac{2a_0}{R}\Big)\mathrm{e}^{-2R/a_0}+\frac{2a_0}{R}\Big)\\
&= -\frac{e^2}{a_0}\Big(1+\frac{a_0}{R}\Big)\mathrm{e}^{-2R/a_0}+\frac{e^2}{R}\ ,
\end{aligned}$$

und damit

$$V=\frac{e^2}{a_0}\Big(1+\frac{a_0}{R}\Big)\mathrm{e}^{-2R/a_0}\ .$$

Ebenso,

$$\begin{aligned}
\langle A|\frac{e^2}{|\vec{x}-\vec{R}_B|}|B\rangle &= \frac{e^2}{\pi a_0^3}\int d^3x\,\mathrm{e}^{-|\vec{x}-\vec{R}_A|/a_0}\mathrm{e}^{-|\vec{x}-\vec{R}_B|/a_0}\frac{1}{|\vec{x}-\vec{R}_B|}\\
&= \frac{e^2}{\pi a_0^3}\frac{R^3}{8}2\pi\int_1^\infty d\xi\int_{-1}^1 d\eta\,(\xi^2-\eta^2)\mathrm{e}^{-\frac{\xi+\eta}{2}\frac{R}{a_0}}\mathrm{e}^{-\frac{\xi-\eta}{2}\frac{R}{a_0}}\frac{2}{(\xi-\eta)R}\\
&= \frac{e^2}{2}\Big(\frac{R}{a_0}\Big)^3\frac{1}{R}\int_1^\infty d\xi\int_{-1}^1 d\eta\,(\xi+\eta)\mathrm{e}^{-\xi R/a_0}\\
&= \frac{e^2}{2}\Big(\frac{R}{a_0}\Big)^3\frac{1}{R}2\int_1^\infty d\xi\,\xi\mathrm{e}^{-\xi R/a_0}\\
&= e^2\Big(\frac{R}{a_0}\Big)^2\frac{1}{R}\Big(1+\frac{a_0}{R}\Big)\mathrm{e}^{-R/a_0}=\frac{e^2}{a_0}\Big(1+\frac{R}{a_0}\Big)\mathrm{e}^{-R/a_0}
\end{aligned}$$

und damit

$$\begin{aligned}
U &= \frac{e^2}{a_0}\Big(\frac{a_0}{R}\Big(1+\frac{R}{a_0}+\frac{R^2}{3a_0^2}\Big)-\Big(1+\frac{R}{a_0}\Big)\Big)\mathrm{e}^{-R/a_0}\\
&= \frac{e^2}{a_0}\Big(\frac{a_0}{R}-\frac{2}{3}\frac{R}{a_0}\Big)\mathrm{e}^{-R/a_0}.
\end{aligned}$$

Nun sind alle Grössen in (1) bekannt. Aus der Figur 1 bekommt man als Näherung für die Bindungsenergie des H_2^+-Ions (nur $|+\rangle$ ist bindend)

$$E_b \cong 6.48 \cdot 10^{-2}\,\frac{e^2}{a_0} = 1.76\,\mathrm{eV}$$

und für den interatomaren Abstand

$$R_0 \cong 2.49\,a_0 = 1.32\,\text{Å}.$$

Experimentell:

$$E_b = 2.8\,\mathrm{eV}\;, \qquad R_0 = 1.06\,\text{Å}.$$

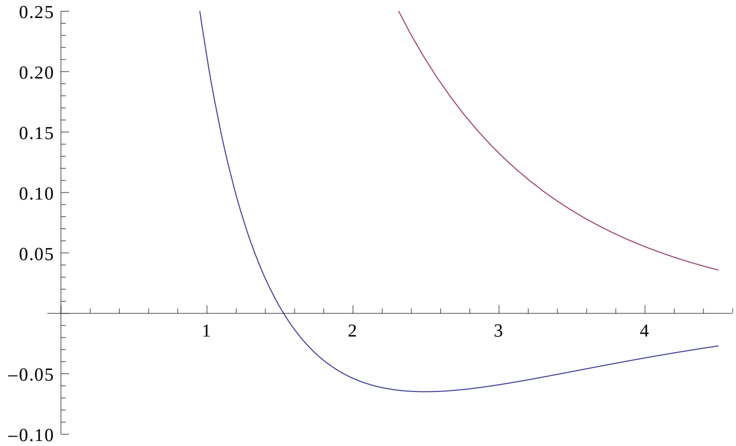

Abbildung 1: $\varepsilon_\pm(R) - \varepsilon_0$ in Einheiten von e^2/a_0 als Funktion von R/a_0 (oben: $\varepsilon_-(R)$, unten: $\varepsilon_+(R)$).