Physik IV SS 2007
Blatt 2 Abgabe: Freitag 20.04.07

1. Matrixbeschreibung des Wasserstoffmolekülions *

Betrachte ein H_2^+-Ion mit der Wellenfunktion $\psi(\vec{r})$. $\vec{r}$ ist die Position des Elektrons. Befindet sich das Elektron bei Proton 1, so habe es die Wellenfunktion $\phi_1(\vec{r})$, entsprechend bei Proton 2 die Wellenfunktion $\phi_2(\vec{r})$. Wir schreiben $\psi(\vec{r})$ als Linearkombination der molekularen Orbitale $\phi_1(\vec{r})$ und $\phi_2(\vec{r})$, also $\psi(\vec{r}) = a_1\phi_1(\vec{r}) + a_2\phi_2(\vec{r})$, und berechnen den Erwartungswert der Energie $E = \int \psi^*(\vec{r})H\psi(\vec{r})dV$. Ausschreiben liefert:

$$\begin{aligned} E &= \int a_1^*\phi_1^*(\vec{r})Ha_1\phi_1(\vec{r})dV + \int a_1^*\phi_1^*(\vec{r})Ha_2\phi_2(\vec{r})dV \\ &\quad + \int a_2^*\phi_2^*(\vec{r})Ha_1\phi_1(\vec{r})dV + \int a_2^*\phi_2^*(\vec{r})Ha_2\phi_2(\vec{r})dV \\ &= a_1^*a_1H_{11} + a_1^*a_2H_{12} + a_2^*a_1H_{21} + a_2^*a_2H_{22}, \end{aligned} \tag{1}$$

wobei wir verwendet haben, dass a_1 und a_2 Konstanten sind und $H_{ij} = \int \phi_i^*(\vec{r})H\phi_j(\vec{r})dV$. In Matrixschreibweise ergibt dies:

$$E = \begin{pmatrix} a_1^* & a_2^* \end{pmatrix} \underbrace{\begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} \end{pmatrix}}_{\hat{H}} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix}. \tag{2}$$

(a) Wenn die Distanz zwischen den Protonen d gross ist, kann das Elektron nicht von Proton 1 zu Proton 2 hüpfen. Was bedeutet dies für $\hat{H}$? Was sind die Eigenwerte und Eigenvektoren von $\hat{H}$?

Für kleines d ist das Austauschintegral zwischen $\phi_1(\vec{r})$ und $\phi_2(\vec{r})$ nicht null. Wir definieren:

$$-t \equiv H_{12} = \int \phi_1^*(\vec{r})H\phi_2(\vec{r})dV = \int \phi_2^*(\vec{r})H\phi_1(\vec{r})dV = H_{21} \tag{3}$$

$$E_1 \equiv H_{11} = \int \phi_1^*(\vec{r})H\phi_1(\vec{r})dV \tag{4}$$

$$E_2 \equiv H_{22} = \int \phi_2^*(\vec{r})H\phi_2(\vec{r})dV \tag{5}$$

Weil beide Atome identisch sind, gilt $E_1 = E_2 \equiv E_0$. Für das H_2^+-Molekül ist $t > 0$, und es wurden reelle Wellenfunktionen angenommen.

(b) Wie sieht nun $\hat{H}$ aus, und was sind seine Eigenwerte und Eigenvektoren? Was ist die physikalische Bedeutung der gefundenen Eigenwerte?

2. Nochmals das Wasserstoff-Molekülion $\mathbf{H}_2^+$

Die Wellenfunktion ψ des Wasserstoff-Molekülions kann durch Linearkombination zweier reellen Wasserstoff-Grundzustandwellenfunktionen ϕ_1, ϕ_2 näherungsweise beschrieben werden. Man findet (siehe Vorlesung) eine symmetrische (+) und eine antisymmetrische (-) Lösung $\psi_\pm = N(\phi_1 \pm \phi_2)$, die zu den folgenden Energien führen:

$$E = E^0 + \frac{C \pm D}{1 \pm S} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}\,, \tag{6}$$

wobei $R = |\vec{R}_b - \vec{R}_a|$ die Distanz zwischen den Protonen a und b bedeutet. Die Integrale S, C und D sind wie folgt definiert:

$$S \equiv \int \phi_1(r_1)\phi_2(r_2) dV\,, \tag{7}$$

$$C \equiv \int \phi_1(r_1) \left(\frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} \right) \phi_1(r_1) dV\,, \tag{8}$$

$$D \equiv \int \phi_1(r_1) \left(\frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} \right) \phi_2(r_2) dV\,. \tag{9}$$

$r_1 = |\vec{r} - \vec{R}_1|$ ist die Distanz zwischen dem Elektron und Proton 1, $r_2 = |\vec{r} - \vec{R}_2|$ die Distanz zwischen dem Elektron und Proton 2. $\vec{r}$ ist der Ortsvektor des Elektrons, $dV = d^3r$.

(a) Was ist die physikalische Bedeutung von $\lim_{R\to 0} \left[\frac{C+D}{1+S}\right]$?

(b) Für die antisymmetrische Lösung bedeutet der Limes $\lim_{R\to 0}$, dass $\psi \to 0$ und $(1 - S) \to 0$. Wie gross ist $\lim_{R\to 0} [C - D]$? Wir nehmen jetzt wie im Buch von Haken und Wolf an, dass $\lim_{R\to 0} \left[\frac{C-D}{1-S}\right]$ einen endlichen Wert hat.

(c) Was folgt jetzt für $\lim_{R\to 0} E$?

(d) Wie gross ist $\lim_{R\to\infty} [C/(1 \pm S)]$?

(e) Wie gross ist $\lim_{R\to\infty} E$?

Weil $\lim_{R\to\infty} D < 0$, könnte man jetzt vermuten, dass $\lim_{R\to\infty} \left[E - E^0\right] = 0^\mp$ für $\psi_\pm$ und dass es deshalb jedenfalls für ψ_+ ein Minimum mit $E - E^0 < 0$ gibt, d.h. einen gebundenen Zustand. Dies lässt sich durch explizite Berechnung bestätigen.