Quantenmechanik II
Serie 8

Aufgabe 8.1 Das H_2^+-Problem: Eigenwertgleichung

Der Hamilton-Operator für ein Elektron in der Born-Oppenheimer-Approximation des H_2^+-Moleküls ist

$$H_{\rm el} = H_{\rm el}(X_1, X_2) = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta - \frac{e^2}{4\pi|x - X_1|} - \frac{e^2}{4\pi|x - X_2|}\,.$$

Ziel dieser Aufgabe ist es zu verstehen, wie man das Schrödingersche Eigenwertproblem $H_{\rm el}\psi = E\psi$ exakt löst. Dazu schreiben wir das Eigenwertproblem in elliptischen Koordinaten (λ, μ, ϕ). Diese Koordinaten sind definiert durch $\lambda := (|x - X_1| + |x - X_2|)/R$ und $\mu := (|x - X_1| - |x - X_2|)/R$, mit $R = |X_1 - X_2|$ dem Abstand zwischen den Kernen, und ϕ dem Rotationswinkel um die Kernachse. Zuerst drücken wir die kartesischen Koordinaten (x, y, z) durch (λ, μ, ϕ) aus. Dazu wählen wir z entlang der Kernachse, sodass die Kerne bei $z = \pm\frac{R}{2}$ zu liegen kommen.

i. Zeige, dass

$$\begin{aligned}
x &= \frac{R\cos\phi}{2}\sqrt{(\lambda^2 - 1)(1 - \mu^2)}\,,\\
y &= \frac{R\sin\phi}{2}\sqrt{(\lambda^2 - 1)(1 - \mu^2)}\,,\\
z &= \frac{\lambda\mu R}{2}\,,
\end{aligned}$$

wobei $\lambda \in [1, \infty)$, $\mu \in [-1, 1]$ und $\phi \in [0, 2\pi)$. Die Mengen $\{\lambda = \text{const}\}$ sind Ellipsoide, die Mengen $\{\mu = \text{const}\}$ sind Hyperboloide, deren Schnittmengen Kreise sind.

ii. In beliebigen krummlinigen Koordinaten (q^1, q^2, q^3) ist das Quadrat des infinitesimalen Linienelements gegeben durch

$$\mathrm{d}s^2 = g_{ij}\mathrm{d}q^i\mathrm{d}q^j\,,$$

wobei dies die Metrik g_{ij} in diesen Koordinaten definiert. In kartesischen Koordinaten ist $\mathrm{d}s^2 = \mathrm{d}x^2 + \mathrm{d}y^2 + \mathrm{d}z^3$, also $g_{ij} = \delta_{ij}$.

Zeige, dass mit $(q^1, q^2, q^3) = (\lambda, \mu, \phi)$ die Metrik durch

$$\begin{aligned}
g_{\lambda\lambda} = g_{11} &= \frac{R^2}{4}\frac{\lambda^2 - \mu^2}{\lambda^2 - 1}\,,\\
g_{\mu\mu} = g_{22} &= \frac{R^2}{4}\frac{\lambda^2 - \mu^2}{1 - \mu^2}\,,\\
g_{\phi\phi} = g_{33} &= \frac{R^2}{4}(\lambda^2 - 1)(1 - \mu^2)\,,
\end{aligned}$$

und $g_{ij} = 0$, $i \neq j$, gegeben ist. Insbesondere sind elliptische Koordinaten orthogonal. Zeige weiter, dass für das infinitesimale Volumenelement $\mathrm{d}V = \sqrt{|\det(g)|}\mathrm{d}q^1\mathrm{d}q^2\mathrm{d}q^3 = \mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z$ gilt.

iii. Der Laplace-Beltrami-Operator Δ ist in beliebigen krummlinigen Koordinaten durch

$$\Delta := \frac{1}{\sqrt{|g|}}\frac{\partial}{\partial q^i}\left(\sqrt{|g|}g^{ij}\frac{\partial}{\partial q^j})\right)$$

definiert, wobei $|g| = |\det(g_{ij})|$ und g^{ij} die inverse Metrik zu g_{ij} ist, d.h. $g^{ij}g_{jk} = \delta^i_k = \delta_{ik}$.

Zeige, dass der Laplace-Beltrami-Operator in elliptischen Koordinaten durch

$$\Delta = \frac{4}{R^2(\lambda^2-\mu^2)}\left\{\frac{\partial}{\partial\lambda}\left[(\lambda^2-1)\frac{\partial}{\partial\lambda}\right]+\frac{\partial}{\partial\mu}\left[(1-\mu^2)\frac{\partial}{\partial\mu}\right]\right.$$
$$\left.+\left[\frac{\lambda^2-\mu^2}{(\lambda^2-1)(1-\mu^2)}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right]\right\}$$

gegeben ist.

iv. Zeige, dass das Schrödingersche Eigenwertproblem in elliptischen Koordinaten durch

$$\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial}{\partial\lambda}\left[(\lambda^2-1)\frac{\partial\psi}{\partial\lambda}\right]+\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial}{\partial\mu}\left[(1-\mu^2)\frac{\partial\psi}{\partial\mu}\right]+\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{1}{\lambda^2-1}+\frac{1}{1-\mu^2}\right)\frac{\partial^2\psi}{\partial\phi^2}$$
$$+\frac{Re^2}{\pi}\lambda\psi+\frac{R^2E}{4}(\lambda^2-\mu^2)\psi=0$$

gegeben ist. Um diese partielle Differentialgleichung zu lösen, machen wir den Ansatz $\psi(\lambda,\mu,\phi)=L(\lambda)M(\mu)\mathrm{e}^{\mathrm{i}m_z\phi}$, wobei m_z ganzzahlig ist. Separiere die Variablen und zeige, dass die Funktionen $L(\lambda)$ und $M(\mu)$ die folgenden gewöhnlichen Differentialgleichungen erfüllen:

$$\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\lambda}\left[(\lambda^2-1)\frac{\mathrm{d}L}{\mathrm{d}\lambda}\right]+\left(A+\frac{Re^2}{\pi}\lambda+\frac{R^2E}{4}\lambda^2-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{{m_z}^2}{\lambda^2-1}\right)L=0\,,$$
$$\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\mu}\left[(1-\mu^2)\frac{\mathrm{d}M}{\mathrm{d}\mu}\right]+\left(-A+\frac{R^2E}{4}\mu^2-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{{m_z}^2}{1-\mu^2}\right)M=0\,,$$

wobei A eine Separationskonstante ist. Diese beiden Gleichungen können nun durch einen Potenzreihenansatz gelöst werden. Es folgt, wie man erwartet, dass diese Gleichungen für gegebenes R und m_z nur dann eigentliche Lösungen besitzen, falls E und A gewisse diskrete Werte annehmen. Insbesondere sind alle Eigenenergien negativ.

Aufgabe 8.2 Das H_2^+-Problem: Integration in elliptischen Koordinaten

In der Vorlseung wurde für die Grundzustandswellenfunktion des Elektrons der Ansatz $\psi_\pm(x)=C_\pm(\psi_1(x)\pm\psi_2(x))$ gemacht (Gln. 8.148ff), wobei $\psi_i(x)=(\pi a^3)^{-1/2}\exp(-|x-X_i|/a)$, $i=1,2$. Zeige, dass

$$\langle\psi_1,\,\psi_2\rangle = \left(1+\frac{R}{a}+\frac{R^2}{3a^2}\right)\mathrm{e}^{-\frac{R}{a}} := S(R)\,,$$
$$\langle\psi_1,\,H_{\mathrm{el}}\psi_2\rangle = E_1S(R)-\frac{e^2}{4\pi a}\left(1+\frac{R}{a}\right)\mathrm{e}^{-\frac{R}{a}}\,,$$

mit $R=|X_1-X_2|$, indem du elliptische Koordinaten benutzt.

Aufgabe 8.3 Das H_2^+-Problem: Vibrationen und Rotationen

Für das H_2^+-Molekül betrachten wir die Ansatzwellenfunktion $\Psi(x,X_1,X_2)=\psi_+(x,X_1.X_2)\phi(X_1,X_2)$, wobei $\psi_+(x,X_1,X_2)$ in Gleichung (8.148) definiert ist, d.h., das Elektron sei in seinem Grundzustand. Die Born-Oppenheimer-Gleichung lautet dann, in grober Näherung,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M_1}\Delta_{X_1}-\frac{\hbar^2}{2M_2}\Delta_{X_2}+\varepsilon_+(R)\right]\phi(X_1,X_2)=E\phi(X_1,X_2)\,,$$

mit $R=|X_1-X_2|$ und

$$\varepsilon_+(R)=\frac{1}{1+S(R)}\left[E_1+\frac{e^2}{4\pi R}\left(1+\frac{R}{a}\right)\mathrm{e}^{-\frac{2R}{a}}+\left(E_1+\frac{e^2}{4\pi R}S(R)\right)-\frac{e^2}{4\pi a}\left(1+\frac{R}{a}\right)\mathrm{e}^{-\frac{R}{a}}\right].$$

Separiere Schwerpunkts- und Relativbewegung, und erkläre wie du approximativ das Vibrations- und Rotationsspektrum bestimmst. Dazu benutze man einen sphärisch symmetrischen Ansatz in der Born-Oppenheimer-Gleichung für die Relativbewegung.