Prof. Dr. Tobias Brandes
Dr. Clive Emary
Dipl. Phys. Arash Azhand
Dipl. Phys. Mathias Hayn

5. Übungsblatt – Theoretische Physik V: Quantenmechanik II

Abgabe: Fr. 25.11.2011 11:00 Uhr im Briefkasten am Ausgang des ER-Gebäudes
Bei den schriftlichen Ausarbeitungen werden ausführliche Kommentare zum Vorgehen erwartet. Dafür gibt es auch Punkte! Die Abgabe soll in Dreiergruppen erfolgen.

Aufgabe 13 (10 Punkte): *Heitler–London-Theorie des Wasserstoffmoleküls*
Wir betrachten zwei wechselwirkende Elektronen, welche durch den Hamiltonian $\mathcal{H} = \mathcal{H}_a + \mathcal{H}_b + \mathcal{H}_W$ beschrieben werden. Hier sind die Ein-Teilchen-Hamiltonians durch $\mathcal{H}_\alpha$ $(\alpha = a, b)$ und der Zwei-Teilchen-Wechselwirkungs-Hamiltonian durch $\mathcal{H}_W$ gegeben. Für die Ein-Elektronen-Ortswellenfunktionen $\phi_\alpha(\mathrm{r})$ gilt

$$\mathcal{H}_0\phi_\alpha(\mathbf{r}) = \epsilon_\alpha\phi_\alpha(\mathbf{r}), \quad \mathcal{H}_0 = \mathcal{H}_a + \mathcal{H}_b.$$

Als Ansatz für den Zwei-Elektronen-Zustand betrachten wir die Variations-Wellenfunktion

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = c_1\Psi_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + c_2\Psi_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), \quad \Psi_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \equiv \phi_a(\mathbf{r}_1)\phi_b(\mathbf{r}_2), \quad \Psi_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \equiv \phi_a(\mathbf{r}_2)\phi_b(\mathbf{r}_1)$$

aus der Heitler–London-Theorie.

(a) Drücken Sie die Variations-Energie $E \equiv \langle\Psi|\,\mathcal{H}\,|\Psi\rangle / \langle\Psi|\Psi\rangle$ mit Hilfe der Coulomb- $(V \equiv \langle\Psi_1|\,\mathcal{H}_W\,|\Psi_1\rangle = \langle\Psi_2|\,\mathcal{H}_W\,|\Psi_2\rangle)$, Austausch- $(U \equiv \langle\Psi_1|\,\mathcal{H}_W\,|\Psi_2\rangle = \langle\Psi_2|\,\mathcal{H}_W\,|\Psi_1\rangle)$, und Überlapp- $(l \equiv \langle\phi_a|\phi_b\rangle = \langle\phi_b|\phi_a\rangle)$ Integrale aus. Hierfür können Sie annehmen, daß $\epsilon_a = \epsilon_b$ gilt.

(b) Zeigen Sie, daß die Stationarität der Energie die zwei Lösungen $c_1 = c_2$, $\Psi_{\mathrm{symm}} \propto \Psi_1 + \Psi_2$ und $c_1 = -c_2$, $\Psi_{\mathrm{antisymm}} \propto \Psi_1 - \Psi_2$ liefert. Finden Sie die entsprechenden Energien E_{symm} und E_{antisymm}.

(c) Mit Berüchsichtigung des Elektron-Spins, lassen sich vier antisymmetrische Zustände aus diesen zwei Bahn-Wellenfunktionen konstruieren (1 Singulett und 3 Tripletts):

$$\begin{aligned}
|\Psi_s\rangle &= |\Psi_{\mathrm{symm}}\rangle \otimes \frac{1}{\sqrt{2}}\left[|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle\right] \\
|\Psi_{t,1}\rangle &= |\Psi_{\mathrm{antisymm}}\rangle \otimes |\uparrow\uparrow\rangle \\
|\Psi_{t,0}\rangle &= |\Psi_{\mathrm{antisymm}}\rangle \otimes \frac{1}{\sqrt{2}}\left[|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle\right] \\
|\Psi_{t,-1}\rangle &= |\Psi_{\mathrm{antisymm}}\rangle \otimes |\downarrow\downarrow\rangle
\end{aligned}$$

Drücken Sie diese vier Zustände als Linearkombinationen von Slater-Determinanten aus.

Aufgabe 14 (10 Punkte): *Ein einfaches Modell für das Wasserstoffmolekül*

In dieser Aufgabe betrachten wir ein anderes vereinfachtes Modell für das Wasserstoffmolekül. Die beiden Protonen bezeichnen wir jeweils mit A bzw. B. Die Basisvektoren der räumlichen Freiheitsgrade der Elektronen sollen nur aus einem Orbital pro Proton bestehen. Diese bezeichnen wir mit $|A\rangle$ und $|B\rangle$ und beide seien orthonormal, d.h. $\langle A|B\rangle = 0$.
Der Zustand im Hilbert-Raum des Zwei-Elektronen-Systems besteht aus einem Spin und einem Orbital-Anteil, $|\psi\rangle = |\mathrm{Spin}\rangle \otimes |\mathrm{Orbital}\rangle$. Ein Beispiel für einen Zustand, bei welchem das erste Elektron im Orbital B (beim Proton B) mit einem Spin *oben* ist und das zweite Elektron im Orbital A (beim Proton A) mit einem Spin *unten* ist, lautet $|\uparrow\downarrow\rangle \otimes |BA\rangle$.

5. Übung TPV WS11/12

(a) Welche Zustände gibt es für das Zwei-Elektronen-System *ohne* Beachtung des Pauli-Prinzips?

(b) Auf Grund des Pauli-Prinzips ist der Zustand des Zwei-Elektronen-Systems antisymmetrisch bzgl. der Vertauschung der zwei Elektronen. Die Zustände, welche antisymmetrisch (symmetrisch) im Spin-Anteil sind, werden hier als Spin-Singulett (Triplett) bezeichnet. Wie lauten die Spin-Singulett und die Spin-Triplett-Anteile der Zustände und wie die dazugehörigen symmetrischen, bzw. antisymmetrischen Orbital-Anteile? Normieren Sie diese Zustände.

Im Folgenden beschränken wir uns auf den Unterraum mit Zuständen, deren Spin-Anteil ein Singulett ist. Der Hamilton-Operator $\hat{H}_\mathsf{S}$ besteht aus einem kinetischen und einem potentiellen Anteil, $\hat{T}$ und $\hat{U}$. Der kinetische Anteil ist auf den Übergang eines der beiden Elektronen von einem Orbital in ein anderes Orbital zurückzuführen. *Ein* solcher Übergang wäre z.B. durch den Operator $-t\,|A\,A\rangle\,\langle A\,B|$ gegeben, bei welchem das zweite Elektron vom Orbital B zum Orbital A übergeht. Die Stärke dieser Prozesse ist durch den Parameter $t > 0$ gegeben. Der potentielle Anteil $\hat{U}$ resultiert aus der Coulomb-Wechselwirkung der beiden Elektronen im gleichen Orbital. Die Energieskala ist hier durch den Parameter $U > 0$ bestimmt.

(c) Wie sehen die Anteile $\hat{T}$ und $\hat{U}$ des Hamilton-Operators aus? [Hinweis: Es gibt acht Beiträge in $\hat{T}$ und zwei in $\hat{U}$.]

(d) Zeigen Sie, dass sich der Hamilton-Operator $\hat{H}_\mathsf{S}$ mit den Orbital-Anteilen des Spin-Singuletts als Basis durch die Matrix

$$\begin{pmatrix} U & 0 & -\sqrt{2}\,t \\ 0 & U & -\sqrt{2}\,t \\ -\sqrt{2}\,t & -\sqrt{2}\,t & 0 \end{pmatrix}$$

darstellen lässt.

(e) Bestimmen Sie die Eigenwerte E_n von $\hat{H}_\mathsf{S}$. Wie lautet die Grundzustandsenergie E_0 und der Orbital-Anteil des Grundzustandes $|E_0\rangle$?

(f) Wie sieht der Orbital-Anteil des Grundzustandes $|E_0\rangle$ in den Grenzfällen $U \gg t$ und $t \gg U$ aus? Vergleichen Sie Ihre Ergebnisse mit der Heitler–London-Theorie.