

1. Zeitabhängigkeit und Tunneleffekt im H_2^+ Molekülion

Wir betrachten ein H_2^+ Molekülion und wollen die zeitliche Evolution eines Zustandes untersuchen. Wir verwenden die beiden LCAO Ansätze $\psi_{\pm} = C_{\pm}(\psi_A \pm \psi_B)$ wie in der Vorlesung aufgezeigt, mit $\psi_{A,B}$ der H-Atom Wellenfunktion auf Atom A, B.

- Zur Vereinfachung nehmen wir an, dass das Überlappintegral $S \ll 1$ ist. Was bedeutet dies physikalisch? Schreibe die normierten Wellenfunktionen unter Berücksichtigung von $S \ll 1$ auf.
- Unter Vernachlässigung des Kern-Kern Abstossungsterms und mit $S \ll 1$ ist die Energie des Elektrons $E_{\pm} = -Ry + C \pm D$, wobei C und D das Coulomb- und das Austauschintegral sind. Wir führen $\hbar\omega_0 \equiv -Ry + C$ und $\hbar\omega_T \equiv 2D$ ein. Finde die Wellenfunktionen Ψ_{\pm} des zeitabhängigen Schrödingerproblems

$$\frac{\partial \Psi_{\pm}}{\partial t} = \hat{H} \Psi_{\pm}, \quad (1)$$

unter Verwendung von ω_0 und ω_T .

- Aus diesen zeitabhängigen Wellenfunktionen lässt sich ein sogenanntes Wellenpaket Ψ durch Überlagerung gewinnen:

$$\Psi(r, t) = d_1 \Psi_+ + d_2 \Psi_- \quad (2)$$

Zeige, dass auch Ψ die zeitabhängige Schrödingergleichung löst. (Überlagerungsprinzip)

- Wie muss man die Koeffizienten d_1 und d_2 zur Anfangszeit $t = 0$ wählen, dass dann das Elektron im Zustand Ψ gerade auf Atom A (im Zustand ψ_A) ist.
- Schreibe nun die zeitabhängige Wellenfunktion $\Psi(t)$ mit obiger Anfangsbedingung hin. Berechne und skizziere die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons auf Atom A, B als Funktion der Zeit. Beschreibe die Elektronbewegung.
- Skizziere das Potential, welches das Elektron aufgrund der Kerne A und B einwirkt, auf der Achse die durch die Kerne geht. Trage auch die Energien der Lösungen ψ_{\pm} , $\Psi(t)$ und die H-Atom Bindungsenergie ein.

2. Grenzwerte im H_2^+ Molekulation

Mit dem LCAO Ansatz und nach Subtraktion des Kern-Kern Termes können die Eigenwerte im H_2^+ geschrieben werden als:

$$\tilde{\epsilon}_{\pm} = \epsilon_{\pm} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} = -Ry + \frac{C \pm D}{1 \pm S}, \quad (3)$$

wobei

$$S = \left(1 + \frac{R}{a_0} + \frac{R^2}{3a_0^2}\right) \exp\left(-\frac{R}{a_0}\right), \quad (4)$$

$$C = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(-\frac{1}{R} + \left(\frac{1}{a_0} + \frac{1}{R}\right) \exp\left(-\frac{2R}{a_0}\right)\right), \quad (5)$$

$$D = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{a_0} \left(1 + \frac{R}{a_0}\right) \exp\left(-\frac{R}{a_0}\right). \quad (6)$$

- Was ist die physikalische Bedeutung von $\lim_{R \rightarrow 0} \tilde{\epsilon}$
- Welchem Atomaren Zustand entspricht $R \rightarrow 0$ beim H_2^+ Molekül? Und was für eine Energie hat dieser Zustand?
- Berechne $\lim_{R \rightarrow 0} \tilde{\epsilon}_+$. Vergleicht man das mit dem erwarteten Wert für $\tilde{\epsilon}_+$ (siehe b), was lässt sich daraus über die LCAO Näherung im Limes $R \rightarrow 0$ sagen?
- Für die antisymmetrische Lösung ϵ_- bedeutet der Limes $\lim_{R \rightarrow 0}$, dass $\psi \rightarrow 0$ und $(1 - S) \rightarrow 0$. Wie gross ist $\lim_{R \rightarrow 0} [C - D]$? Wir nehmen an, dass $\lim_{R \rightarrow 0} \left[\frac{C-D}{1-S}\right]$ einen endlichen Wert hat.
- Was folgt jetzt für $\lim_{R \rightarrow 0} \tilde{\epsilon}_-$?
- Wie gross ist $\lim_{R \rightarrow \infty} [C/(1 \pm S)]$?
- Wie gross ist $\lim_{R \rightarrow \infty} (C \pm D)/(1 \pm S)$?
- Was ist das exakten Resultat (d.h. keine LCAO Näherung)? Vergleich? Was lässt sich über die LCAO Näherung im Limes $R \rightarrow \infty$ sagen?

Weil $\lim_{R \rightarrow \infty} D < 0$, könnte man jetzt vermuten, dass $\lim_{R \rightarrow \infty} [E - E^0] = 0^\mp$ für ψ_{\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.

3. Einfluss des Elektronenspins (fakultativ)

Im Allgemeinen versucht man die Schrödingergleichung eines Moleküls mittels einer Linearkombination von molekularen Orbitalen zu lösen. Das bedeutet für die Ortswellenfunktion des Wasserstoffmoleküls eine Linearkombination einerseits der Konfiguration $\phi_a(\vec{r}_1)\phi_b(\vec{r}_2)$ mit Elektron 1 auf Proton a und Elektron 2 auf Proton b , und andererseits der Konfiguration $\phi_a(\vec{r}_2)\phi_b(\vec{r}_1)$ mit Elektron 2 auf Proton a und Elektron 1 auf Proton b , d.h.

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = N[\phi_a(\vec{r}_1)\phi_b(\vec{r}_2) \pm \phi_a(\vec{r}_2)\phi_b(\vec{r}_1)], \quad (7)$$

wobei N ein Normierungsfaktor ist. Auf ähnliche Weise kann man die Spinfunktion als eine Linearkombination von einerseits Elektron 1 mit Spin σ_A und Elektron 2 mit Spin σ_B , und andererseits Elektron 2 mit Spin σ_A und Elektron 1 mit Spin σ_B schreiben. σ_A und σ_B können beide die Werte *up* und *down*, bzw. α und β annehmen. Es folgt dann

$$\sigma(1, 2) = M[\sigma_A(1)\sigma_B(2) \pm \sigma_A(2)\sigma_B(1)]. \quad (8)$$

M ist ein Normierungsfaktor.

- (a) Zeige, dass es 4 mögliche Gesamtwellenfunktionen $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\sigma(1, 2)$ gibt. Welche sind vom Pauliprinzip her erlaubt?
- (b) Leite aus den erlaubten Gesamtwellenfunktionen die Singlet- und Tripletzustände der Elektronenspins her.
- (c) Welcher Zustand hat im Wasserstoffmolekül die tiefste Energie?