

### 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  $\Psi_{\pm}$  des zeitabhängigen Schrödingerproblems

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

unter Verwendung von  $\omega_0$  und  $\omega_T$ .

- Aus diesen zeitabhängigen Wellenfunktionen lässt sich ein sogenanntes Wellenpaket  $\Psi$  durch Überlagerung gewinnen:

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

Zeige, dass auch  $\Psi$  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  $\Psi$  gerade auf Atom A (im Zustand  $\psi_A$ ) 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  $\psi_{\pm}$ ,  $\Psi(t)$  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  $\epsilon_-$  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 exakte 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  $\psi_{\pm}$  und dass es deshalb jedenfalls für  $\psi_+$  ein Minimum mit  $E - E^0 < 0$  gibt, d.h. einen gebundenen Zustand. Dies lässt sich durch explizite Berechnung bestätigen.

### 3. Einfluss des Elektronenspins

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  $\sigma_A$  und Elektron 2 mit Spin  $\sigma_B$ , und andererseits Elektron 2 mit Spin  $\sigma_A$  und Elektron 1 mit Spin  $\sigma_B$  schreiben.  $\sigma_A$  und  $\sigma_B$  können beide die Werte *up* und *down*, bzw.  $\alpha$  und  $\beta$  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?