

Das  $H_2^+$ -Molekül besteht aus 2 Protonen (bei  $\vec{R}_1$  und  $\vec{R}_2$ ) und einem Elektron am Ort  $\vec{r}$ . Im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung wird der Abstand  $R = |\vec{R}_1 - \vec{R}_2|$  der beiden Protonen festgehalten und die elektronische Energie wird in Abhängigkeit von  $R$  berechnet. In atomaren Einheiten (Rydberg und  $a_B$ ) lautet die dann zu lösende Schrödingergleichung

$$\hat{H} \phi(\vec{r}, \vec{R}_1, \vec{R}_2) = E_{el} \phi(\vec{r}, \vec{R}_1, \vec{R}_2) \quad \text{mit} \quad \hat{H} = -\Delta_{\vec{r}} - \frac{2}{|\vec{r} - \vec{R}_1|} - \frac{2}{|\vec{r} - \vec{R}_2|} + \frac{2}{|\vec{R}_1 - \vec{R}_2|}.$$

**Aufgabe 22: Einfaches Modell für das  $H_2^+$ -Molekül [3 Punkte]**

In einem einfachen Modell wird die Wellenfunktion des  $H_2^+$ -Moleküls durch eine Überlagerung von zwei zueinander orthogonalen Funktionen  $\chi_1$  und  $\chi_2$  beschrieben. Dabei sei  $\chi_j$  am  $j$ -ten Atom lokalisiert.

$$\tilde{\phi}(\vec{r}) = c_1 \chi_1(\vec{r}) + c_2 \chi_2(\vec{r}) \quad \text{mit} \quad \langle \chi_i | \chi_j \rangle = \delta_{i,j}.$$

Die Matrixelemente mit dem Hamiltonoperator nehmen folgende Werte an:

$$E_0 = \langle \chi_1 | \hat{H} | \chi_1 \rangle = \langle \chi_2 | \hat{H} | \chi_2 \rangle \quad \text{und} \quad W = \langle \chi_1 | \hat{H} | \chi_2 \rangle = \langle \chi_2 | \hat{H} | \chi_1 \rangle.$$

- [2P] Berechnen Sie die Energieeigenwerte und die Entwicklungskoeffizienten  $c_j$ .
- [1P] Diskutieren Sie die physikalische Bedeutung dieses Ergebnisses.

**Aufgabe 23:  $H_2^+$ -Molekül: Variationsrechnung [9 Punkte]**

Die Eigenenergien des Moleküls sollen hier näherungsweise im Rahmen einer Variationsrechnung bestimmt werden. Als Ansatzfunktion wählen wir eine Linearkombination aus Wasserstoff 1s-Funktionen  $\tilde{\phi}(\vec{r}) = c_1 \varphi_1(\vec{r}) + c_2 \varphi_2(\vec{r})$  mit:

$$\varphi_1(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-|\vec{r} - \vec{R}_1|} \quad \text{und} \quad \varphi_2(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-|\vec{r} - \vec{R}_2|}.$$

Aus Symmetriegründen muss  $c_1 = \pm c_2$  sein. Daher ergeben sich zwei Ansatzfunktionen, die wir mit  $\tilde{\phi}_{\pm}$  bezeichnen wollen.

- [7P] Berechnen Sie mit den beiden Ansatzfunktionen nach dem Variationsprinzip die Energie des Grundzustandes und des 1. angeregten Zustandes mittels:

$$\tilde{E}_{\pm}(R) = \frac{\langle \tilde{\phi}_{\pm} | \hat{H} | \tilde{\phi}_{\pm} \rangle}{\langle \tilde{\phi}_{\pm} | \tilde{\phi}_{\pm} \rangle}.$$

- [2P] Zeichnen und diskutieren Sie  $\tilde{E}_{\pm}$  als Funktion von  $R$ . Bei welchem Abstand  $R_0$  ist die Energie minimal? Wie groß ist dann die elektronische Grundzustandsenergie?

Hilfsintegrale:

$$\begin{aligned} I_1 &= \int \varphi_1(\vec{r}) \Delta_{\vec{r}} \varphi_1(\vec{r}) d^3 r = -1 \\ I_2 &= \int \varphi_1(\vec{r}) \Delta_{\vec{r}} \varphi_2(\vec{r}) d^3 r = e^{-R} \left( \frac{R^2}{3} - R - 1 \right) \\ I_3 &= \int \varphi_1(\vec{r}) \frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}_1|} \varphi_1(\vec{r}) d^3 r = 1 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
I_4 &= \int \varphi_1(\vec{r}) \frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}_2|} \varphi_1(\vec{r}) d^3 r = -e^{-2R} \left(1 + \frac{1}{R}\right) + \frac{1}{R} \\
I_5 &= \int \varphi_1(\vec{r}) \frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}_1|} \varphi_2(\vec{r}) d^3 r = \int \varphi_1(\vec{r}) \frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}_2|} \varphi_2(\vec{r}) d^3 r = (1 + R) e^{-R} \\
I_6 &= \int \varphi_1(\vec{r}) \varphi_2(\vec{r}) d^3 r = S = e^{-R} \left(\frac{R^2}{3} + R + 1\right)
\end{aligned}$$

Alle anderen Integrale ergeben sich mit Hilfe von Symmetrieargumenten!

### Aufgabe 24: Virialsatz

[8 Punkte]

Analog zum Virialsatz der klassischen Mechanik lässt sich auch in der Quantenmechanik ein Virialsatz ableiten.

- a) [3P] Gegeben sei der Hamiltonoperator  $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$ . Betrachten Sie die Zeitableitung des Erwartungswertes von  $\hat{r} \cdot \hat{p}$  in einem gebundenen Eigenzustand von  $\hat{H}$  mit Hilfe der Ehrenfest'schen Bewegungsgleichung und leiten Sie den Virialsatz

$$\langle \hat{T} \rangle = \frac{1}{2} \langle \hat{r} \cdot \nabla_{\vec{r}} V(\vec{r}) \rangle$$

ab.

- b) [1P] Zeigen Sie, dass für Potentiale der Form  $V(r) \sim r^n$  der Virialsatz lautet:

$$\langle \hat{T} \rangle = \frac{n}{2} \langle \hat{V} \rangle.$$

Wie lautet das Resultat für den dreidimensionalen harmonischen Oszillator und wie für das Coulombpotential beim Wasserstoffatom?

- c) [4P] Für Moleküle ist eine Verallgemeinerung von b) notwendig.

- i) [1P] Eine Funktion  $f$  der Variablen  $u_1, \dots, u_n$  mit der Eigenschaft  $f(\lambda u_1, \dots, \lambda u_n) = \lambda^s f(u_1, \dots, u_n)$  heißt homogen vom Grad  $s$ .  $\lambda$  ist eine reelle Zahl. Zeigen Sie, dass dann gilt:

$$\sum_{i=1}^n u_i \frac{\partial f}{\partial u_i}(u_1, \dots, u_n) = s f(u_1, \dots, u_n).$$

- ii) [1P] Im Fall des  $\text{H}_2^+$ -Ions ist das Potential eine homogene Funktion vom Grad  $-1$  bzgl. der elektronischen Koordinate  $\vec{r}$  und der Kernkoordinaten  $\vec{R}_1$  und  $\vec{R}_2$ . Zeigen Sie, dass im Fall der Born-Oppenheimer-Näherung gilt:

$$2 \langle \hat{T} \rangle + \langle V \rangle = - \left\langle \left( \vec{R}_1 \cdot \vec{\nabla}_{\vec{R}_1} + \vec{R}_2 \cdot \vec{\nabla}_{\vec{R}_2} \right) V \right\rangle = - \left( \vec{R}_1 \cdot \vec{\nabla}_{\vec{R}_1} + \vec{R}_2 \cdot \vec{\nabla}_{\vec{R}_2} \right) E(\vec{R}_1, \vec{R}_2).$$

- iii) [1P] Die Energie hängt für  $\text{H}_2^+$  nur vom Abstand  $R = |\vec{R}_1 - \vec{R}_2|$  ab. Begründen Sie, warum damit

$$2 \langle \hat{T} \rangle + \langle V \rangle = R \frac{dE}{dR}$$

gilt.

- iv) [1P] Welche Beziehung zwischen  $\langle \hat{T} \rangle$  und  $\langle \hat{V} \rangle$  erhält man für den Gleichgewichtsabstand  $R_0$  und für  $R \rightarrow \infty$ ?