

Aufgabe 1

Man nutze die Wellenfunktion für den Grundzustand des Wasserstoffatoms:

$$\Phi(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-\frac{r}{a_0}}$$

Entsprechend des Skripts ergeben sich die möglichen Molekülorbitale zu:

$$\psi_g = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S_{AB}}} (\Phi_A + \Phi_B), \quad \psi_u = \frac{1}{\sqrt{2 - 2S_{AB}}} (\Phi_A - \Phi_B)$$

Wobei Φ_A, Φ_B die Wellenfunktionen für das Elektron um den jeweiligen Kern ist. Der Hamiltonoperator für dieses System lautet:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2M} \Delta + \frac{e}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_a} + \frac{1}{r_b} - \frac{1}{R} \right)$$

Daraus lassen sich die Energien der Molekülorbitale berechnen.

$$E_g = \langle \psi_g | \hat{H} | \psi_g \rangle = \frac{1}{2 + 2S_{AB}} \langle \Phi_A + \Phi_B | \hat{H} | \Phi_A + \Phi_B \rangle = \frac{H_{AA} + H_{AB}}{1 + S_{AB}}$$

$$E_u = \langle \psi_u | \hat{H} | \psi_u \rangle = \frac{1}{2 - 2S_{AB}} \langle \Phi_A - \Phi_B | \hat{H} | \Phi_A - \Phi_B \rangle = \frac{H_{AA} - H_{AB}}{1 - S_{AB}}$$

Dabei gilt: $H_{AA} = H_{BB}$. Die entsprechenden Integrale ergeben sich zu:

$$S_{AB} = \int \Phi_A \Phi_B = e^{-R} (1 + R + R^2/3)$$

$$H_{AA} = \int \Phi_A^* \hat{H} \Phi_A = \int \Phi_A^* \left(-\frac{\hbar^2}{2M} \Phi_A + \left(-\frac{1}{r_B} + \frac{1}{R} \right) \Phi_A \right) = -\frac{\hbar^2}{2M} + \frac{1}{R} - \int \Phi_A^* \frac{1}{r_B} \Phi_A$$

$$\int \Phi_A^* \frac{1}{r_B} \Phi_A = \int e^{-2R} (1 + 1/R)$$

$$\Rightarrow H_{AA} = -\frac{\hbar^2}{2M} + \frac{1}{R} - e^{-2R} (1 + \frac{1}{R})$$

$$H_{BB} = e^{-R} (1 + R)$$

In Abbildung 1 ist die Energie für den geraden und den ungeraden Zustand dargestellt. Wie man leicht erkennt, ist der gerade Zustand der bindende. In Abbildung 2 und Abbildung 3 sind die entsprechenden Wellenfunktionen und ihre Betragsquadrate für einen Abstand von $R = 4$ geplottet.

Aufgabe 2

a)

D ist die Dissoziationsenergie des Moleküls, α beschreibt den Anstieg des Potentials um den Gleichgewichtszustand

¹http://dante.phys.chemie.tu-muenchen.de/de/vorlesung/pc3/Uebungsblatt-4_Loesungen.pdf

²http://www.phys-chemie.uni-wuerzburg.de/fileadmin/08050002/user_upload/documents/SS09_Skript_9.pdf, S.20

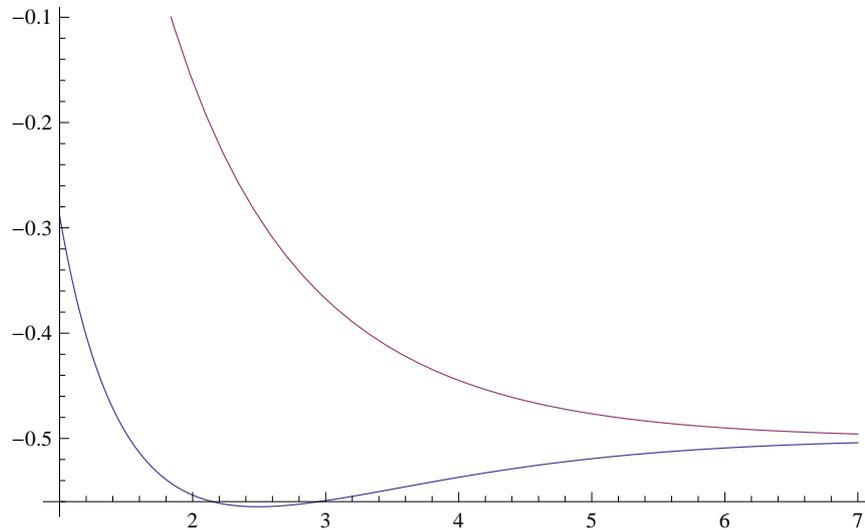


Abbildung 1: Die Energie des bindenden Zustands der geraden Wellenfunktion (blau), sowie die Energie des nicht bindenden Zustands als Funktion des Abstands

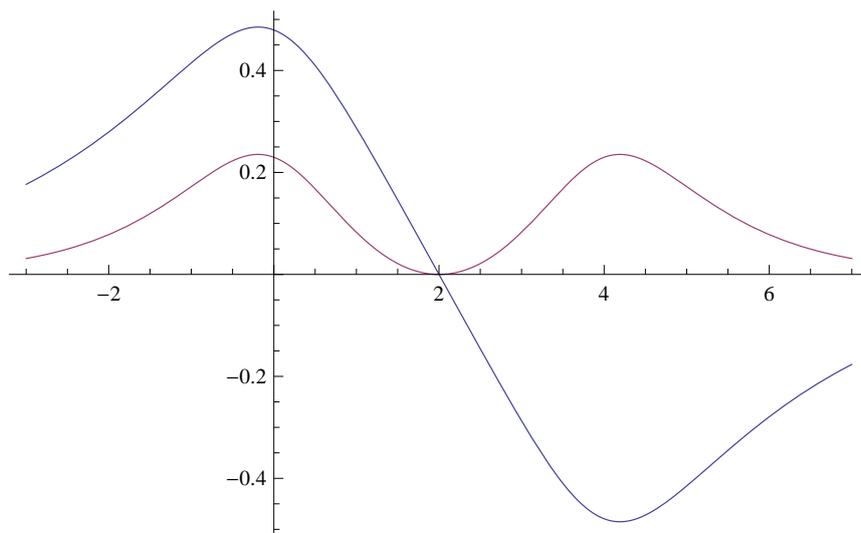


Abbildung 2: Wellenfunktion (blau), sowie deren Betragsfunktion für den nicht bindenden Zustand, $R = 4$

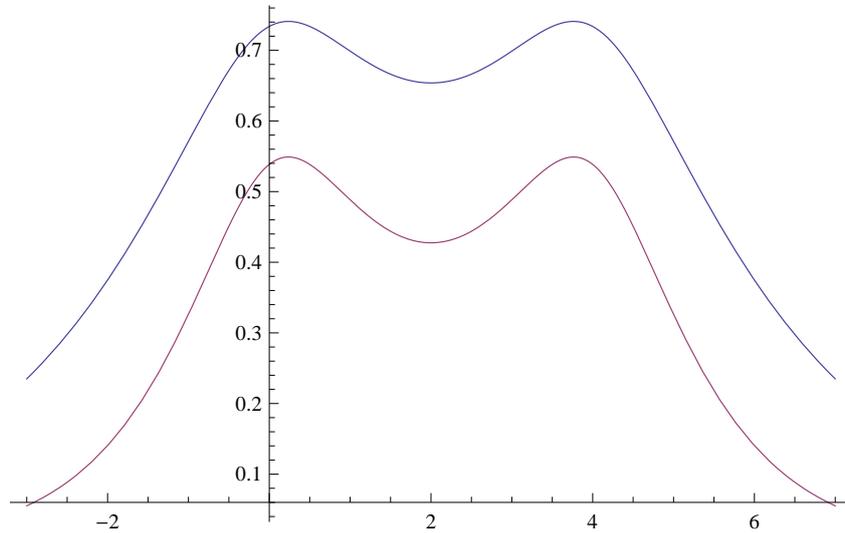


Abbildung 3: Wellenfunktion (blau), sowie deren Betragsfunktion für den bindenden Zustand, $R = 4$

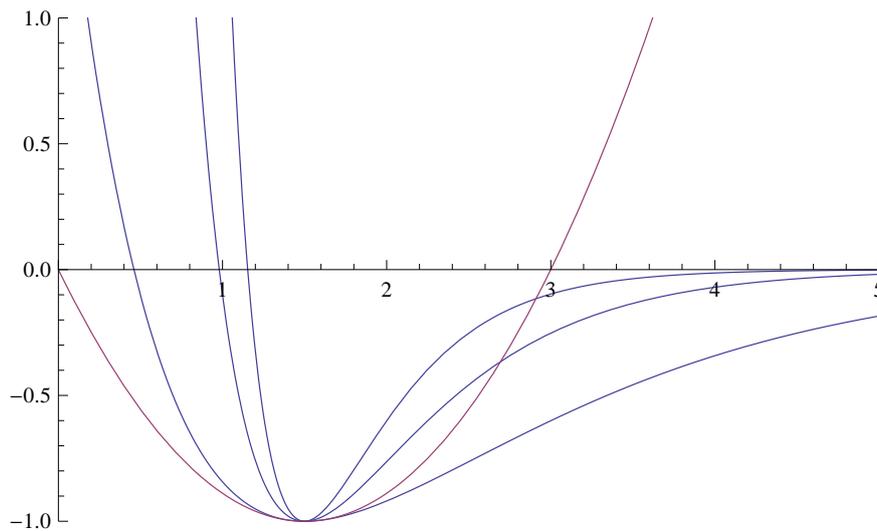


Abbildung 4: Das Morsepotential (blau) für $D = 1, r_0 = 1.5, \alpha = \{1, 2, 3\}$, , sowie die entsprechende Parabelnäherung

b)

Führe Koordinatentransformation durch: $(r - r_0) \rightarrow r$, $\frac{\alpha}{r_0} \rightarrow \alpha$. Nähere anschließend für kleine r

$$\begin{aligned} V(r) &\approx D \left[1 - 2\alpha r + 2\alpha^2 r^2 - \frac{8}{6}\alpha^3 r^3 - 2 + 2\alpha r - \alpha^2 r^2 + \frac{1}{3}\alpha^3 r^3 + O(r^4) \right] \\ &= D [-1 + \alpha^2 r^2 + O(r^3)] \end{aligned}$$

Für ein Teilchen mit Masse m im Potential der Form $V(x) = \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$ ergeben sich die möglichen Energieniveaus zu $E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2}\right)$. Entsprechend folgt für dieses System:

$$E_n = \hbar\sqrt{2\frac{D}{m}}\alpha \left(n + \frac{1}{2}\right) - D$$

Dies gilt so lange, wie $E_n < 0$. $-D$ folgt aus der Normierung, dass $E = 0$ die Energie eines freien Teilchens ist.

c)

$\Delta n = 0, \pm 1$, folgt aus den Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren, nicht benachbarte Wellenfunktionen können somit keinen elektrischen Dipolübergang haben.