Prof. Dr. Axel Groß
Institut für Theoretische Chemie

Theoretische Chemie – Quantenmechanik II
Übungsblatt Nr. 1, 30.04.2012

Die Übungsblätter können heruntergeladen werden von
`http://www.uni-ulm.de/theochem/`
Die Aufgaben werden besprochen in der Übung am 07.05.2012

Aufgabe 1: Spin-Projektionsoperatoren
Betrachten Sie zwei Teilchen mit Spin $\mathbf{S_1}$ and $\mathbf{S_2}$ ($s_1 = s_2 = \frac{\hbar}{2}$).

a) Was ist der Effekt der Operatoren $P_0 = \frac{1}{4} - \frac{1}{\hbar^2}\mathbf{S_1}\cdot\mathbf{S_2}$ bzw. $P_1 = \frac{3}{4} + \frac{1}{\hbar^2}\mathbf{S_1}\cdot\mathbf{S_2}$ auf einen beliebigen Zustand $\chi(s_1, s_2)$?

b) Zeigen Sie, dass $P_{12}\chi(s_1, s_2) = \chi(s_2, s_1)$, wobei P_{12} definiert ist durch $P_{12} = \frac{1}{2} + \frac{2}{\hbar^2}\mathbf{S_1}\cdot\mathbf{S_2}$.

Hinweis: Stellen Sie $\mathbf{S_1}\cdot\mathbf{S_2}$ mit Hilfe von $S^2 = (\mathbf{S_1} + \mathbf{S_2})^2$ dar und benutzen Sie die Singulett-Triplett-Darstellung der Spinwellenfunktion. Beachten Sie dabei, dass $\mathbf{S_i}^2 = 3/4$ (Warum?).

Aufgabe 2: Das H_2^+ Molekül

a) Zwei Wasserstoffatome an den Positionen $\mathbf{X}_1$ und $\mathbf{X}_2$ seien im $1s$ Grundzustand, d.h., ihre Wellenfunktionen werden beschrieben durch

$$\langle \mathbf{x}|\, 1s_{1,2}\rangle = \psi_{1,2}(\mathbf{x}) \;=\; \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} \exp\left(-|\mathbf{x} - \mathbf{X}_{1,2}|/a_0\right)$$

Zeigen Sie, dass der Überlapp $S(R)$ beider Wellenfunktionen gegeben ist durch

$$S(R) = \langle 1s_1|\, 1s_2\rangle = \left(1 + \frac{R}{a_0} + \frac{R^2}{3a_0^2}\right)\exp(-R/a_0)\ ,$$

wobei $R = |\mathbf{X}_1 - \mathbf{X}_2|$ der Abstand der beiden Wasserstoffatome ist.

b) Der Hamiltonoperator des ionisierten H_2^+ Moleküls ist gegeben durch

$$H = \frac{\mathbf{p}}{2m_e} - \frac{e^2}{|\mathbf{x} - \mathbf{X}_1|} - \frac{e^2}{|\mathbf{x} - \mathbf{X}_2|} + \frac{e^2}{|\mathbf{X}_1 - \mathbf{X}_2|}\ .$$

Benutzen Sie die Wellenfunktionen aus Teil a, um die Hamilton-Matrixelemente $H_{11} = \langle 1s_1|H|1s_1\rangle$ und $H_{12} = \langle 1s_1|H|1s_2\rangle$ zu berechnen.

Hinweis: Benutzen Sie elliptische Koordinaten $\xi \in [1, \infty), \eta \in [-1, 1], \phi \in [0, 2\pi)$ mit

$$\begin{aligned}
x &= \frac{R}{2}\left[(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)\right]^{1/2}\cos\phi\ ,\\
y &= \frac{R}{2}\left[(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)\right]^{1/2}\sin\phi\ ,\\
z &= \frac{R}{2}\,\xi\eta\ ,
\end{aligned}$$

so dass

$$\int d^3r \;=\; \left(\frac{R}{2}\right)^3 \int_0^{2\pi} d\phi \int_{-1}^{1} d\eta \int_1^{\infty} d\xi(\xi^2 - \eta^2) \quad \text{und} \quad |\mathbf{r} \pm \frac{1}{2}\mathbf{R}| \;=\; \frac{R}{2}(\xi \pm \eta)\ .$$