



Theoretische Chemie – Quantenmechanik II

Übungsblatt Nr. 2, 07.05.2015

Die Übungsblätter können heruntergeladen werden von

<http://www.uni-ulm.de/theochem/>

Die Aufgaben werden besprochen im Seminar am 28.05.2015

Aufgabe 3: 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

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

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

$$x = \frac{R}{2} [(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)]^{1/2} \cos \phi,$$

$$y = \frac{R}{2} [(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)]^{1/2} \sin \phi,$$

$$z = \frac{R}{2} \xi \eta,$$

so dass

$$|\mathbf{r} \pm \frac{1}{2}\mathbf{R}| = \frac{R}{2}(\xi \pm \eta).$$

und

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \int_{-\infty}^{\infty} dy \int_{-\infty}^{\infty} dz = \int_0^{2\pi} d\phi \int_{-1}^1 d\eta \int_1^{\infty} d\xi \left(\frac{R}{2}\right)^3 (\xi^2 - \eta^2)$$