



Theoretische Chemie – Quantenmechanik II

Übungsblatt Nr. 2, 09.05.2017

Die Übungsblätter können heruntergeladen werden von

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

Die Aufgaben werden besprochen im Seminar am 23.05.2017

Aufgabe 3: Das H_2^+ Molekül

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.

Vergleichen Sie das Ergebnis, wenn anstelle der exakten Wellenfunktionen Gaußfunktionen

$$\langle \mathbf{x} | 1s_{1,2} \rangle = \psi_{1,2}(\mathbf{x}) = \left(\frac{2\alpha}{\pi} \right)^{3/4} \exp(-\alpha(\mathbf{x} - \mathbf{X}_{1,2})^2)$$

verwendet werden.

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

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

so dass

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

und

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

Zusatzaufgabe: 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 Aufgabe 3, 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.