



Theoretische Chemie – Quantenmechanik II

Übungsblatt Nr. 1, 06.05.2019

Die Übungsblätter können heruntergeladen werden von

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

Die Aufgaben werden besprochen im Seminar am 21.05.2019

Aufgabe 1: Spin-Projektionsoperatoren

Betrachten Sie zwei Teilchen mit Spin \mathbf{S}_1 and \mathbf{S}_2 ($s_1 = s_2 = \frac{\hbar}{2}$).

- 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 $\chi(s_1, s_2)$?
- 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: Zweielektronenatom in Störungstheorie

In erster Ordnung Störungstheorie ist der Beitrag der Elektron-Elektron-Wechselwirkung beim Zweielektronenatom gegeben durch (vgl. Gl. 6.29)

$$\Delta_{1s^2}^{(1)} = \left\langle \frac{e^2}{r_{12}} \right\rangle_{1s^2} = \int \int \frac{Z^6}{\pi^2 a_0^6} e^{-2Z(r_1+r_2)/a_0} \frac{e^2}{r_{12}} d^3r_1 d^3r_2 \quad (1)$$

Benutzen Sie im Gegensatz zur Vorlesung die Fourierdarstellung von $1/|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| = 1/r_{12}$

$$\frac{1}{r_{12}} = \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \exp(i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)) \frac{4\pi}{k^2}, \quad (2)$$

um den Störungsterm auszurechnen. Durch diese Ersetzung werden die Integrale über d^3r_1 und d^3r_2 entkoppelt.

Hinweis: Benutzen Sie ohne Beweis die folgenden Integrale:

$$\int d^3r \exp(-\alpha r) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) = \frac{8\pi\alpha}{(k^2 + \alpha^2)^2}, \quad (3)$$

$$\int_0^\infty \frac{dx}{(1+x^2)^4} = \frac{5\pi}{32}. \quad (4)$$