

Übungen zur Vorlesung Theoretische Chemie II

Anwendung der Hartree-Methode auf die Schwingungszustände des HCN-Moleküls. Der Hamiltonoperator ist gegeben als

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu_r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu_R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{1}{2}k_{\text{CN}}(r - r_{\text{CN}}^0)^2 + \frac{1}{2}k_{\text{HC}}(R - \alpha r - r_{\text{HC}}^0)^2.$$

(Siehe Blatt 1 für die Bedeutung von μ_r , μ_R und α .)

1. Der Hamiltonoperator hat die Form

$$\hat{H} = \hat{H}_r + \hat{H}_R + \hat{V}_{\text{WW}}(R, r),$$

wobei

$$\hat{V}_{\text{WW}} = -\alpha k_{\text{HC}} r R.$$

Geben Sie die Operatoren \hat{H}_r und \hat{H}_R an.

2. Die Wellenfunktion sei im Rahmen der Hartree-Methode approximiert als

$$\Psi(R, r) = \phi^{(R)}(R)\phi^{(r)}(r).$$

Zeigen Sie, dass in Hartree-Näherung die beiden Funktionen $\phi^{(R)}(R)$ und $\phi^{(r)}(r)$ die Gleichungen

$$\begin{aligned} \epsilon_R \phi^{(R)}(R) = & -\frac{\hbar^2}{2\mu_R} \frac{\partial^2 \phi^{(R)}(R)}{\partial R^2} + \frac{1}{2}k_{\text{HC}}(R - \alpha \bar{r} - r_{\text{HC}}^0)^2 \phi^{(R)}(R) \\ & - \frac{1}{2}\alpha^2 k_{\text{HC}} \bar{r}^2 \phi^{(R)}(R) - \alpha k_{\text{HC}} r_{\text{HC}}^0 \bar{r} \phi^{(R)}(R) \end{aligned}$$

und

$$\begin{aligned} \epsilon_r \phi^{(r)}(r) = & -\frac{\hbar^2}{2\mu_r} \frac{\partial^2 \phi^{(r)}(r)}{\partial r^2} - \frac{1}{2} \frac{\{k_{\text{CN}} r_{\text{CN}}^0 + \alpha k_{\text{HC}}(\bar{R} - r_{\text{HC}}^0)\}^2}{k_{\text{CN}} + \alpha^2 k_{\text{HC}}} \phi^{(r)}(r) \\ & + \frac{1}{2}(k_{\text{CN}} + \alpha^2 k_{\text{HC}}) \left[r - \frac{k_{\text{CN}} r_{\text{CN}}^0 + \alpha k_{\text{HC}}(\bar{R} - r_{\text{HC}}^0)}{k_{\text{CN}} + \alpha^2 k_{\text{HC}}} \right]^2 \phi^{(r)}(r) \\ & + \frac{1}{2}k_{\text{CN}}(r_{\text{CN}}^0)^2 \phi^{(r)}(r) \end{aligned}$$

erfüllen, wobei

$$\bar{r} = \int_{-\infty}^{+\infty} dr (\phi^{(r)}(r))^* r \phi^{(r)}(r) \quad \bar{R} = \int_{-\infty}^{+\infty} dR (\phi^{(R)}(R))^* R \phi^{(R)}(R).$$

(Hinweis: Die Hartree-Gleichungen können aus der Vorlesung übernommen werden.)