

Übungen zur Vorlesung Theoretische Chemie II

1. Was sind identische Teilchen und warum sind diese grundsätzlich ununterscheidbar?
2. Auf dem letzten Zettel wurde gezeigt, dass der Vertauschungsoperator \hat{p}_{ij} ein hermitescher Operator ist. Zeigen Sie nun, dass der Permutationsoperator \hat{P}_k in der Regel nicht hermitesch ist.
3. Vereinfachen Sie den Erwartungswert des Einteilchenoperators $\frac{1}{|x_1|}$ für eine Zweielektronen-Slaterdeterminante Ψ (Elektronenkoordinaten x_1 und x_2). Entwickeln Sie die Determinante explizit und setzen Sie diese Entwicklung in $\langle \Psi | \frac{1}{|x_1|} | \Psi \rangle$ ein.
4. Vereinfachen Sie den Erwartungswert des Zweiteilchenoperators $\frac{1}{|x_1-x_2|}$ für eine Dreielektronen-Slaterdeterminante Ψ (Elektronenkoordinaten x_1, x_2 und x_3). Entwickeln Sie die Determinante explizit und setzen Sie diese Entwicklung in $\langle \Psi | \frac{1}{|x_1-x_2|} | \Psi \rangle$ ein.
5. Der Coulomb-Hamilton-Operator beschreibt das Verhalten nicht-relativistischer geladener Teilchen. Um bei Fermionen zumindest einen Teil der relativistischen Effekte zu berücksichtigen, kann der sogenannte Breit-Pauli-Hamilton-Operator genutzt werden. Dieser enthält verschiedene zusätzliche Kopplungen, die auf die räumlichen und die Spin-Koordinaten der Fermionen wirken. Einer der Terme hat die Form

$$\hat{H}_{SpinSpin} = c \sum_{(i<j)=1}^N \hat{\vec{S}}_i \cdot \hat{\vec{S}}_j, \quad \text{mit} \quad \hat{\vec{S}}_i = \frac{\hbar}{2} (\sigma_i^x, \sigma_i^y, \sigma_i^z)^\dagger. \quad (1)$$

Dabei bezeichnen σ_i^x , σ_i^y und σ_i^z die sogenannten Paulimatrizen für das jeweilige Fermion i , welche die Darstellung der Spin-Operatoren in den Eigenfunktionen zu \hat{S}_z sind. Sie lauten

$$\sigma_i^x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_i^y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \sigma_i^z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (2)$$

Die Physik von Eisen-(III)-*low-spin*-Komplexen wird durch relativistische Effekte beeinflusst. Dabei tritt der Erwartungswert von $\hat{H}_{SpinSpin}$ über die 5-Elektronen Slater-Determinante mit den folgenden Einteilchenfunktionen auf:

$$\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (3)$$

Berechnen sie diesen Erwartungswert.

(Hinweis: Die Elektronen befinden sich in drei verschiedenen *d*-Orbitalen.)