Universität Potsdam
Theoretische Chemie
Prof. P. Saalfrank

WS 2017/18

Übungen zur Vorlesung Theoretische Chemie I: Teil 2, Chemische Bindung (Modul A8)

Blatt 1

Aufgabe 1: *Atomare Einheiten.*

a) Drücken Sie in atomaren Einheiten aus:

- $3.0\,\mathrm{eV}$, $6.1 \times 10^{-21}\,\mathrm{J}$, $2000\,\mathrm{cm}^{-1}$.
- $2.0\,\text{Å}$, $15\,\mathrm{m}$, $17\,\mathrm{pm}$.

b) Welches sind die atomaren Einheiten (ausgedrückt durch E_h, $\hbar$, a_0) der folgenden Größen? Geben Sie jeweils den Umrechnungsfaktor X von atomaren nach SI-Einheiten an (Bsp.: $1\ a_0 = 0.52918 \cdot 10^{-10}$ m).

- Zeit
- Geschwindigkeit
- Kraft
- Dipolmoment
- Elektrische Feldstärke
- Polarisierbarkeit

c) Geben Sie die Energie folgender Systeme in atomaren Einheiten an:

- C^{5+} in den Zuständen $n = 1$ und $n = 3$.
- Li (Konfiguration $(1s)^2(2s)^1$) im Modell unabhängiger Elektronen.
- Bonus: Wie lautet für Li (mit interelektronischer Wechselwirkung) der Hamiltonoperator in atomaren Einheiten?

Aufgabe 2: *Elektronische Wellenfunktionen.*

a) Gegeben seien zwei Spinorbitale

$$\begin{aligned}\chi_1(\underline{r},\omega) &= \psi_{1s}(\underline{r}) \cdot \alpha(\omega) \\ \chi_2(\underline{r},\omega) &= \psi_{2p_z}(\underline{r}) \cdot \alpha(\omega)\end{aligned}$$

des Wasserstoffatoms.

Zeigen Sie, unter Berücksichtigung der Orthonormalität der räumlichen Orbitale ψ_{1s} und ψ_{2p_z}, sowie der Orthonormalität der Spinfunktionen $\alpha(\omega)$ und $\beta(\omega)$, dass auch die Spinorbitale orthonormal sind. Zeigen Sie hierzu, dass

$$\begin{aligned}\langle\chi_1|\chi_1\rangle = \int \chi_1^*(\underline{r},\omega)\chi_1(\underline{r},\omega)\; d\underline{r}d\omega &= 1 \\ \langle\chi_2|\chi_2\rangle &= 1 \\ \langle\chi_1|\chi_2\rangle &= 0\end{aligned}$$

b) Aus χ_1 und χ_2 kann eine Slater-Determinante für ein hypothetisches Zweielektronensystem ("H^--Ion ohne interelektronische Wechselwirkung")

$$\Psi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) \end{vmatrix} \tag{1}$$

erzeugt werden.

i) Warum setzt man elektronische Wellenfunktionen in Determinantenform an?

ii) Schreiben Sie die Determinante als Summe von Produkten von Raumorbitalen und Spinfunktionen.

iii) Zeigen Sie, dass die Slater-Determinante auf 1 normiert ist, also $\int\int \Psi^*(1,2)\;\Psi(1,2)\; d\underline{r}_1\; d\underline{r}_2\; d\omega_1\; d\omega_2 = 1$.

iv) Versuchen Sie zu entscheiden, ob es sich bei (1) um einen Singulett- oder einen Triplettzustand handelt. Versuchen Sie hierzu, $\psi(1,2)$ in der Produktfrom $R(\underline{r}_1, \underline{r}_2) \cdot \Phi(\omega_1, \omega_2)$ zu schreiben.

v) Zeigen Sie, dass mit der Wahl $\chi_1 = \psi_{2p_z} \cdot \alpha$ und $\chi_2 = \psi_{2p_z} \cdot \alpha$, die Slater-Determinante (1) verschwindet. Welchen Schluss ziehen Sie daraus?