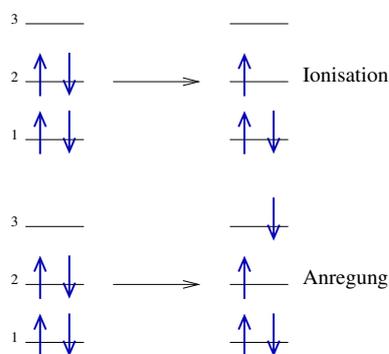


Übungen zur Vorlesung Theoretische Chemie I: Teil 2, Die chemische Bindung (Modul A8)

Blatt 9: "Übungsklausur"

Aufgabe 1: Vielelektronensysteme.

- (1a) Ein Atom habe (i) 2 oder (ii) 5 Elektronen in unterschiedlichen Orbitalen. Welches sind die möglichen Spinquantenzahlen S und Spinmultiplizitäten M ? **(2 Punkte)**
- (1b) Geben Sie die möglichen Termsymbole für die folgenden Elektronenkonfigurationen von Atomen an: (i) Na $[\text{Ne}]3p^1$, (ii) Sc $[\text{Ar}]3d^14s^2$. **(2 Punkte)**
- (1c) Ein Vierelektronensystem mit Elektronenkonfiguration $(\psi_1)^2(\psi_2)^2$ werde ionisiert bzw. angeregt – siehe Skizze:



Berechnen Sie die (i) Ionisationsenergie und (ii) die Anregungsenergie, indem Sie die Energien der gezeigten Konfigurationen als Funktion von Einteilchenintegralen h_{aa} , Coulombintegralen J_{ab} , sowie Austauschintegralen K_{ab} ausdrücken und geeignete Differenzen bilden. (Vernachlässigen von Relaxations- und Korrelationseffekten.)

(4 Punkte)

- (1d) Stellen Sie für die Konfiguration mit drei Elektronen die Slaterdeterminante auf. **(1 Punkt)**

Aufgabe 2: He^+ und He_2^{3+} .

(2a) Das Ion He^+

He^+ ist ein wasserstoffähnliches Ion. Es befinde sich anfänglich im elektronischen Grundzustand.

(i) Welche Energie besitzt der Grundzustand? **(1 Punkt)**

(Angabe in eV oder in Hartree, E_h ; $1 E_h$ (Hartree) = $2 hc R_H = 27.211$ eV; $1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19}$ J.)

(ii) Fällt die Elektronendichte von He^+ mit dem Abstand r des Elektrons vom Atomkern schneller oder langsamer ab als diejenige des H-Atoms? Begründen Sie Ihre Aussage.

(1 Punkt)

(iii) He^+ soll nun mit Licht in den ersten angeregten Zustand überführt werden. Was ist die maximale Lichtwellenlänge (in nm), die dafür noch in Frage kommt? In welchem Teil des optischen Spektrums liegt das Licht (also: sichtbar, UV, IR, Röntgen etc.)? **(2 Punkte)**

($h = 6.626 \times 10^{-34}$ Js; $c = 2.998 \times 10^8$ m/s).

(iv) Welchen Entartungsgrad besitzt der erste angeregte Zustand von He^+ ? **(1 Punkt)**

(2b) Das Molekülion He_2^{3+}

He_2^{3+} ist ein Molekülion mit einem Elektron, isoelektronisch mit H_2^+ .

(i) Stellen Sie den *elektronischen* Hamiltonoperator für He_2^{3+} in SI-Einheiten auf. Bezeichnen Sie die vorkommenden Größen. **(2 Punkte)**.

(ii) Wie groß sind die elektronischen Energien im vereinigten Atomlimit $R \rightarrow 0$ (R = Abstand der beiden He-Kerne), sowie im Dissoziationslimit $R \rightarrow \infty$? **(1 Punkt)**.

(Hinweis: Drücken Sie die Energien am besten wieder in Einheiten E_h aus.)

(iii) Geben Sie die allgemeine Gleichung an, wie man bei einem zweiatomigen Molekül mithilfe der elektronischen Energie $E_{el}(R)$ eine *Potentialkurve* $V(R)$ berechnet. (Keine speziellen Zahlenwerte für He_2^{3+} .) **(1 Punkt)**

(iv) Für He_2^{3+} ist die resultierende Potentialkurve attraktiv (bindend). Erwarteten Sie, dass die Bindungsenergie von He_2^{3+} größer oder kleiner ist als die von H_2^+ ? Begründen Sie Ihre Aussage. **(1 Punkt)**

Aufgabe 3: Polyene in der Hückeltheorie.

- (3a) Stellen Sie die Hückelmatrix für das lineare Butadienylanion $C_4H_6^-$, sowie für das zyklische Cyclobutadienylanion $C_4H_4^-$ auf. **(2 Punkte)**
- (3b) Für lineare Polyene, bestehend aus N sp^2 -hybridisierten C-Atomen, sind die Energieeigenwerte und LCAO-MO-Koeffizienten analytisch gegeben:

$$E_j = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{j\pi}{N+1}\right) \quad ; \quad j = 1, 2, \dots, N$$

$$C_{\mu j} = \sqrt{\frac{2}{N+1}} \cdot \sin\left(\frac{j\mu\pi}{N+1}\right) \quad ; \quad j, \mu = 1, 2, \dots, N$$

- (i) Berechnen Sie alle Eigenwerte E_1 - E_4 für lineares $C_4H_6^-$. **(2 Punkte)**
- (ii) Wie groß ist die Bindungsenergie von linearem $C_4H_6^-$, wie groß seine Resonanzenergie nach der Hückeltheorie? **(2 Punkte)**
- (3c) Zeichnen Sie qualitativ alle vier Hückel-Molekülorbitale für $C_4H_6^-$. **(2 Punkte)**
- (3d) Berechnen Sie quantitativ den Eigenvektor \underline{C}_2 . **(2 Punkte)**
- (3e) Was erwarten Sie für die beiden C-C-Bindungslängen $C_1 - C_2$ bzw. $C_2 - C_3$ von $C_4H_6^-$ in Vergleich zu neutralem Butadien? Begründen Sie Ihre Aussage mit Hilfe der Hückeltheorie. **(2 Punkte)**
- (3f) Berechnen Sie die Eigenwerte von zyklischem $C_4H_4^-$ mit Hilfe der graphischen Methode. **(2 Punkte)**
- (3g) Würden Sie erwarten, dass (hypothetisches) $C_4H_4^-$ eine Jahn-Teller-Verzerrung eingeht? Begründen Sie Ihre Aussage. **(1 Punkt)**

Aufgabe 4: Weitere Fragen

- (4a) Was versteht man unter der Fermienergie eines Festkörpers? **(1 Punkt)**
- (4b) Was besagen die Hundschen Regeln für Atome? **(1 Punkt)**
- (4c) Geben Sie einen quantitativen Ausdruck für die Van-der-Waals-Wechselwirkungsenergie zweier Atome A und B im Abstand R . Benennen Sie die auftretenden Größen. **(1 Punkt)**
- (4d) Wie lautet das Variationsprinzip für Wellenfunktionen? **(1 Punkt)**
- (4e) Gegeben seien die $2p_z$ -Atomorbitale zweier gleichartiger Atome. Die AO sollen nun unter Ausbildung je eines bindenden und eines antibindenden MO miteinander wechselwirken, wobei z auch die Kernverbindungsachse darstellt. Zeichnen Sie qualitativ ein Energieniveauschema und die dazugehörigen MOs (symmetrisches 2-Orbitalproblem) (i) ohne und (ii) mit Berücksichtigung des Orbitalüberlapps. **(2 Punkte)**
- (4f) Geben Sie für den Grundzustand von O_2^+ an: (i) Die Elektronenkonfiguration, (ii) das Termsymbol, (iii) die Bindungsordnung. Wird seine Bindungsenergie Ihrer Meinung nach größer oder kleiner als die von O_2 sein? **(2 Punkte)**
- (4g) Wie ist die Elektronen-Korrelationsenergie definiert? **(1 Punkt)**
- (4h) Nennen Sie zwei Methoden zur Berechnung der Korrelationsenergie. **(1 Punkt)**
- (4i) Für welche der folgenden Moleküle wird Ihrer Meinung nach die Born-Oppenheimer-Näherung besser sein: H_2^+ oder T_2^+ ? Begründen Sie Ihre Aussage. **(1 Punkt)**