

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

Blatt 4

Aufgabe 8: *Nichtlineare Variationsrechnung.*

Berechnen Sie die Grundzustandsenergie des eindimensionalen harmonischen Oszillators mit Hilfe der (nichtlinearen) Variationsrechnung. Verwenden Sie hierzu als Variationsprobefunktion $\tilde{\phi}(x) = e^{-\beta x^2}$.

Schritte:

1. Bestimmen Sie $E(\beta) = \langle \tilde{\phi} | \hat{H} | \tilde{\phi} \rangle / \langle \tilde{\phi} | \tilde{\phi} \rangle$.
2. Berechnen Sie das optimale β unter Verwendung der Bedingung $dE/d\beta = 0$.
3. Berechnen Sie $E(\beta)$ und $\tilde{\phi}(\beta)$ mit Hilfe des optimalen β . Vergleichen Sie die Variationslösung mit dem exakten Ergebnis.

Hilfe:

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \quad (1)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-\alpha x^2} dx = \frac{1}{2\alpha} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \quad (2)$$

Aufgabe 9: *Zweiatomige Moleküle.*

1. Die aus einer LCAO-MO-Variationsrechnung gewonnenen Ausdrücke für die niedrigsten bindenden und antibindenden MOs von H_2^+ sind

$$\psi_{1\sigma_g} = \frac{1}{\sqrt{2(1+S_{AB})}}(\varphi_A + \varphi_B) \quad (3)$$

und

$$\psi_{1\sigma_u} = \frac{1}{\sqrt{2(1-S_{AB})}}(\varphi_A - \varphi_B) \quad (4)$$

Zeigen Sie, dass $\psi_{1\sigma_g}$ und $\psi_{1\sigma_u}$ orthogonal zueinander sind.

2. Arrangieren Sie die Spezies O_2^+ , O_2 , O_2^- , O_2^{2-} gemäß steigender Bindungslänge. Geben Sie jeweils die Bindungsordnung an.
3. Von welchen der Moleküle N_2 , NO , O_2 , C_2 , F_2 und CN würden Sie erwarten, dass das Hinzufügen eines Elektrons eine Stabilisierung bewirkt? Bei welchen wirkt sich das Entfernen eines Elektrons stabilisierend aus?
4. Das Termsymbol für N_2^+ im Grundzustand ist $^2\Sigma_g^+$. Was ist der Gesamtspin und der Gesamt-Orbitaldrehimpuls des Moleküls? Zeigen Sie, dass das Termsymbol mit der Elektronenkonfiguration übereinstimmt, die sich aus dem Aufbauprinzip ergibt.