

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

### Blatt 8

**Aufgabe 19:** Slaterdeterminanten und Energien von Konfigurationen.

- Wie lautet die elektronische Schrödingergleichung für das  $\text{H}_2$ -Molekül in atomaren Einheiten?
- Stellen Sie die Slater-Determinanten (i) für die Grundzustandskonfiguration  $(\psi_1)^2 = (1\sigma_g)^2$  des  $\text{H}_2$ -Moleküls auf (ein  $\alpha$ - und ein  $\beta$ -Elektron in  $1\sigma_g$ ), sowie (ii) für die niedrigste Triplett-Konfiguration  $(\psi_1)^1(\psi_1)^1 = (1\sigma_g)^1(1\sigma_u)^1$  (jeweils ein  $\alpha$ -Elektron in den Orbitalen  $1\sigma_g$  und  $1\sigma_u$ ).
- (i) Zeigen Sie explizit, dass für den Singulettzustand von  $\text{H}_2$  der Raumanteil symmetrisch und der Spinanteil der betreffenden Slaterdeterminante antisymmetrisch ist. (ii) Zeigen Sie, dass es beim Triplett genau umgekehrt ist.
- Drücken Sie die elektronische Energie (i) für das Singulett und (ii) für das Triplett von  $\text{H}_2$  als Funktion von Einteilchenintegralen  $h_{aa}$ , Coulombintegralen  $J_{ab}$ , sowie Austauschintegralen  $K_{ab}$  aus.
- Drücken Sie die elektronische Energie für  $\text{Li}_2^+$  in der Elektronenkonfiguration  $(\psi_1)^2(\psi_2)^2(\psi_3)^1$  als Funktion von Einteilchenintegralen  $h_{aa}$ , Coulombintegralen  $J_{ab}$ , sowie Austauschintegralen  $K_{ab}$  aus.

**Aufgabe 20:** Koopmans' Theorem.

- Eine Hartree-Fock-Rechnung mit einem mittelgroßen Basissatz (6-31G\*\*) ergibt für die sieben niedrigsten Orbitale von  $\text{H}_2\text{O}$  die folgenden Orbitalenergien (in Hartree-Einheiten,  $E_h$ ): -20.541, -1.3492, -0.71721, -0.57287, -0.50066, +0.15259, +0.21857.

- (i) Wie groß ist nach Koopmans' Theorem das niedrigste Ionisationspotential von  $\text{H}_2\text{O}$ ?
  - (ii) Licht höchstens welcher Wellenlänge (in nm) muss demnach verwendet werden, um  $\text{H}_2\text{O}$  ionisieren zu können?
  - (iii) Nimmt  $\text{H}_2\text{O}$  nach Koopmans' Theorem freiwillig ein zusätzliches Elektron auf oder nicht? Begründen Sie Ihre Aussage.
- b) Welche Fehler macht man bei der Anwendung von Koopmans' Theorem? Wie kann man diese korrigieren?

**Aufgabe 21:** Elektronenkorrelation.

- a) Wie ist die (Elektronen-) Korrelationsenergie definiert?
- b) Nennen Sie mindestens zwei Verfahren, mit deren Hilfe man die Korrelationsenergie berechnen kann.
- c) Wahr oder falsch?
  - Im Wasserstoffatom gibt es weder Austausch- noch Korrelationsenergie.
  - Im Grundzustand des  $\text{H}_2$ -Moleküls ist die Austauschenergie betragsmäßig größer als die Korrelationsenergie.
  - Das 1. Hohenberg-Kohn-Theorem besagt, dass man die elektronische Energie eines Moleküls eindeutig aus seiner Wellenfunktion berechnen kann.
  - In der Hartree-Fock-Theorie ist Austausch-, nicht aber Korrelationsenergie berücksichtigt.
  - Die Vernachlässigung der Korrelationsenergie führt meist zu zu niedrigen Reaktionsbarrieren.
  - Zur Berechnung von van-der-Waals-Wechselwirkungen benötigt man Elektronenstrukturmethoden, die die Korrelationsenergie berücksichtigen.
  - Die Berücksichtigung der Korrelationsenergie erhöht die elektronische Energie eines Mehrelektronensystems.