

Aufgabenblatt 3: Theoretische Chemie I (Computerchemie)

1. (1.5 Punkte) *Schreiben Sie die einfach angeregte Singulett Wellenfunktion von H_2 für den Hartree und den HF Ansatz auf.*

Hartree:

$$\Psi(r_1, r_2) = \phi_1(r_1)\alpha\phi_2(r_2)\beta$$

HF:

$$\Psi(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1(r_1)\alpha\phi_2(r_2)\beta - \phi_1(r_2)\alpha\phi_2(r_1)\beta)$$

$$\Psi(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \det \begin{pmatrix} \phi_1(r_1)\alpha & \phi_2(r_1)\beta \\ \phi_1(r_2)\alpha & \phi_2(r_2)\beta \end{pmatrix}$$

2. (2 Punkte) *Berechnen Sie die Elektronendichte für den ersten angeregten HF-Singulettzustand:*

$$\rho(r_1) = 2 \int |\Psi_3(r_1, r_2)|^2 dr_2$$

(die MO's sind orthogonal!) Achtung: Normierung der Wellenfunktion:

$$\Psi_3(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \det \begin{pmatrix} \phi_1(r_1)\alpha & \phi_2(r_1)\beta \\ \phi_1(r_2)\alpha & \phi_2(r_2)\beta \end{pmatrix}$$

$$\Psi_3(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1(r_1)\alpha\phi_2(r_2)\beta - \phi_1(r_2)\alpha\phi_2(r_1)\beta)$$

$$\begin{aligned} \rho(r_1) &= 2 \int |\Psi_3(r_1, r_2)|^2 dr_2 = \int |\phi_1(r_1)\alpha\phi_2(r_2)\beta - \phi_1(r_2)\alpha\phi_2(r_1)\beta|^2 dr_2 = \\ &= \int |\phi_1(r_1)\alpha\phi_2(r_2)\beta|^2 dr_2 + \int |\phi_1(r_2)\alpha\phi_2(r_1)\beta|^2 dr_2 - \\ &\quad \int |\phi_1(r_1)\alpha\phi_2(r_2)\beta\phi_1(r_2)\alpha\phi_2(r_1)\beta|^2 dr_2 \end{aligned}$$

Der letzte Term verschwindet wegen der Spinindikatoren α und β . Da die Orbitale ϕ_i orthonormal sind, ist das Integral über r_2 gleich 1, und wir erhalten:

$$\rho(r_1) = |\phi_1(r_1)|^2 + |\phi_2(r_1)|^2 = \sum_{i=1}^2 |\phi_i(r_1)|^2$$

3. (0.5 Punkte) *Ist K_{22} gleich oder ungleich 0?*

$K_{22} = 0$, da Singulett und da das Austauschintegral bei verschiedenen Spins verschwindet.

4. (1.5 Punkte) *Die Bindungsenergiekurve, die wir für H_2^+ diskutiert haben, ist qualitativ auch für H_2 zu finden. Erklären Sie, warum für große Bindungsabstände die CI Koeffizienten in etwa gleich groß sind, während C_2 für kleine Abstände sehr viel kleiner als C_1 ist.*

Die Bindungsenergiekurve sieht qualitativ so aus:

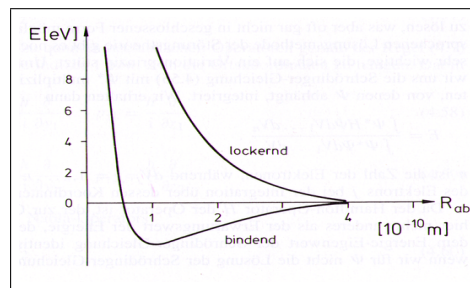


FIG. 1: Energie vs. R_{ab} des symmetrischen und antisymmetrischen Zustands

Mit der Slaterdeterminante für den angeregten Zustand

$$\Psi_2(r_1, r_2) = \det \begin{pmatrix} \phi_2(r_1)\alpha(1) & \phi_2(r_1)\beta(1) \\ \phi_2(r_2)\alpha(2) & \phi_2(r_2)\beta(2) \end{pmatrix}$$

wird im CI Ansatz diese Wellenfunktion (Singulett) verwendet:

$$\Psi(r_1, r_2) = C_1\Psi_1(r_1, r_2) + C_2\Psi_2(r_1, r_2) \quad (.1)$$

$\Psi_1(r_1, r_2)$ ist die Slaterdeterminante für den Grundzustand. Die Konstanten C_1 und C_2 werden in der Weise bestimmt (Variationsprinzip), dass die Gesamtenergie minimal wird. Dies kann man nun quantitativ für die beiden Geometrien diskutieren:

(a) Große Abstände:

Wie man an der Bindungsenergiekurve sehen kann, haben hier die beiden elektronischen

Zustände annähernd die gleiche Energie. Damit können beide Zustände mit gleichem Gewicht zur Gesamtwellenfunktion beitragen:

$$C_1 \approx C_2$$

(b) Am Gleichgewichtsabstand:

Hier liegt der Grundzustand energetisch viel tiefer als der erste angeregte Zustand. Man würde also erwarten, dass nur der Grundzustand beiträgt, also $C_1 = 1$ und $C_2 = 0$ gilt. Dies ist nun genau die HF Wellenfunktion.

Bei HF tritt nun aber, durch Vernachlässigung der Coulomb-Korrelationen, eine starke Coulomb Abstoßung auf, die zu einer Erhöhung der Gesamtenergie führt. Die Wellenfunktion des ersten angeregten Zustands ist anti-bindend, d.h. die Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Bindungsbereich ist stark reduziert. Elektronen in diesem Zustand können sich, anschaulich gesprochen, aus dem Weg gehen. Allerdings muss Energie aufgewendet werden, um die Elektronen dorthin anzuregen. Daher gibt es hier eine Balance, die durch die aufzuwendende Anregungsenergie und die reduzierte Coulomb-Abstoßung entsteht. Als Resultat wird ein Bruchteil der Elektronen angeregt, was zu

$$C_1 \gg C_2$$

führt.

5. (1,5 Punkte) *Ein Molekül besitze drei MO's ϕ_1 , ϕ_2 und ϕ_3 und zwei Elektronen die im obersten und untersten Orbital sind. Schreiben Sie für den Singulett und Triplett Zustand die Energie auf. Wie sieht die HF Determinante aus? (Spinindikatoren weglassen!)*

Singulett: $E = h_{11} + h_{33} + J_{13}$

Triplett: $E = h_{11} + h_{33} + J_{13} - K_{13}$

Man kann nun die Wellenfunktion als Determinante der drei Orbitale schreiben.

Allerdings ist Orbital ϕ_2 unbesetzt. Wir können dieses auch weglassen.

$$\Psi(r_1, r_2) = \det \begin{pmatrix} \phi_1(r_1) & \phi_3(r_1) \\ \phi_1(r_2) & \phi_3(r_2) \end{pmatrix}$$

6. (2 Punkte) *Berechnen Sie mit dem Ansatz*

$$\Psi_1(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \det \begin{pmatrix} \phi_1(r_1)\alpha(1) & \phi_1(r_1)\beta(1) \\ \phi_1(r_2)\alpha(2) & \phi_1(r_2)\beta(2) \end{pmatrix}$$

den Erwartungswert für den Operator der kinetischen Energie \hat{T} Berechnen Sie dazu:

$$\int \Psi_1^*(r_1, r_2) \left(- \sum_{i=1}^2 \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i \right) \Psi_1(r_1, r_2) dr_1 dr_2$$

$$\begin{aligned} & \int \Psi_1^*(r_1, r_2) \left(- \sum_{i=1}^2 \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i \right) \Psi_1(r_1, r_2) dr_1 dr_2 = \\ & \frac{1}{2} \int (\phi_1(r_1)\alpha(1)\phi_1(r_2)\beta(2)) \left(- \sum_{i=1}^2 \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i \right) (\phi_1(r_1)\alpha(1)\phi_1(r_2)\beta(2)) dr_1 dr_2 - \\ & \frac{1}{2} \int (\phi_1(r_1)\alpha(1)\phi_1(r_2)\beta(2)) \left(- \sum_{i=1}^2 \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i \right) (\phi_1(r_1)\beta(1)\phi_1(r_2)\alpha(2)) dr_1 dr_2 - \\ & \frac{1}{2} \int (\phi_1(r_1)\beta(1)\phi_1(r_2)\alpha(2)) \left(- \sum_{i=1}^2 \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i \right) (\phi_1(r_1)\alpha(1)\phi_1(r_2)\beta(2)) dr_1 dr_2 + \\ & \frac{1}{2} \int (\phi_1(r_1)\beta(1)\phi_1(r_2)\alpha(2)) \left(- \sum_{i=1}^2 \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i \right) (\phi_1(r_1)\beta(1)\phi_1(r_2)\alpha(2)) dr_1 dr_2 = \end{aligned}$$

(die beiden mittleren Terme fallen weg wegen der Spin-indizes!)

$$\begin{aligned} & = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 \frac{\hbar^2}{2m} \int \phi_1(r_i) \Delta_i \phi_1(r_i) dr_i - \\ & \quad 0 - \\ & \quad 0 - \\ & \frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 \frac{\hbar^2}{2m} \int \phi_1(r_i) \Delta_i \phi_1(r_i) dr_i = \end{aligned}$$

$$= - \sum_{i=1}^2 \frac{\hbar^2}{2m} \int \phi_1(r_i) \Delta_i \phi_1(r_i) dr_i.$$

D.h., die kinetische Energie ist formal mit der kinetischen Energie in der Hartree Theorie identisch. Beachten Sie jedoch, daß die Orbitale in Hartree und HF Theorie unterschiedlich sind, daher sind die numerischen Werte der kinetischen Energien unterschiedlich.

Die Elektron-Kern Wechselwirkung lässt sich analog berechnen und ist ebenso in Hartree und HF formal gleich. Analog verhält es sich mit dem Hartree Term J.