



Theoretische Chemie III

Übungsblatt Nr. 3

WS 2019/20

Zusammenfassung 2 Slater-Condon-Regeln

- (a) Fassen Sie die Matrixelemente $\langle \psi | \hat{H} | \psi, \psi_i^a, \psi_{ij}^{ab}, \psi_{ijk}^{abc} \rangle$ für $\hat{H} = \hat{O}_1 + \hat{O}_2$ in einer Tabelle zusammen.
- (b) Welche Matrixelemente werden 0? Begründen Sie.
- (c) Welche der folgenden Matrixelemente $\langle \psi_j^b | \hat{H} | \psi, \psi_i^a, \psi_{ij}^{ab}, \psi_{ijk}^{abc} \rangle$ sind 0?

Aufgabe 5 Slater-Condon-Regeln

Gegeben sei die Slaterdeterminante für ein System mit 3 Elektronen:

$$|\Psi_0\rangle = \frac{1}{\sqrt{3!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\mathbf{x}_1) & \varphi_1(\mathbf{x}_2) & \varphi_1(\mathbf{x}_3) \\ \varphi_2(\mathbf{x}_1) & \varphi_2(\mathbf{x}_2) & \varphi_2(\mathbf{x}_3) \\ \varphi_3(\mathbf{x}_1) & \varphi_3(\mathbf{x}_2) & \varphi_3(\mathbf{x}_3) \end{vmatrix}$$

wobei die tiefgestellte Zahl bei φ für den Orbitalindex und bei \mathbf{x} für den Elektronenindex steht. Nutzen Sie dieses konkrete Beispiel um in der folgenden Aufgabe die einzelnen Schritte explizit an einzelnen Termen zu diskutieren.

- (a) Zeigen Sie, dass $\langle \Psi_0 | \frac{1}{r_{12}} | \Psi_0 \rangle = \langle \Psi_0 | \frac{1}{r_{23}} | \Psi_0 \rangle$ indem sie die Eigenschaften der Determinante ausnutzen. Begründen Sie mit dieser Argumentation die Verwendung des folgenden Ausdrucks für eine N Elektronen Slaterdeterminante.

$$\hat{O}_2 = \sum_{\beta > \alpha} \frac{1}{r_{\alpha\beta}} = \frac{N(N-1)}{2} \frac{1}{r_{12}}$$

α und β bezeichnen dabei die Elektronen (1, 2, 3 usw.).

- (b) Schreiben Sie nun zunächst alle Terme der oben gegebenen Determinante aus und zeigen Sie an diesem Beispiel, dass folgendes gilt:

$$\langle \Psi_0 | \hat{O}_2 | \Psi_0 \rangle = \frac{1}{2} \sum_i^3 \sum_j^3 \langle ij | ij \rangle \quad \langle \Psi_0 | \hat{O}_2 | \Psi_3^4 \rangle = \sum_i^3 \langle i3 | i4 \rangle \quad \langle \Psi_0 | \hat{O}_2 | \Psi_{32}^{45} \rangle = \langle 32 | 45 \rangle$$

$|\Psi_3^4\rangle$ und $|\Psi_{32}^{45}\rangle$ sind dabei ein- bzw. zweifach angeregte Zustände.

Aufgabe 6 Basissätze

In TC2 haben Sie bereits den Basissatz STO-3G kennengelernt, bei dem eine sog. *kontrahierte* Basisfunktion geschrieben werden kann als

$$\chi^{STO-3G}(r) = d_1 \chi^G(\alpha_1, r) + d_2 \chi^G(\alpha_2, r) + d_3 \chi^G(\alpha_3, r)$$

wobei d_n die Kontraktionskoeffizienten und α die Exponenten der Gauß-Funktionen bezeichnet, die beide im Basissatz fest vorgegeben sind.

- (a) Erläutern Sie, weshalb eine SCF-Rechnung mit separaten Basisfunktionen $\chi^G(\alpha_1, r)$, $\chi^G(\alpha_2, r)$ und $\chi^G(\alpha_3, r)$ aufwendiger ist als eine Rechnung mit kontrahierten Funktionen.
- (b) Mit welchem Ziel werden die drei Gauß-Funktionen in STO-3G kontrahiert bzw. nach welchem Kriterium wurden die Parameter bestimmt?

Für Rechnungen an Molekülen werden üblicherweise keine *minimalen* Basissätze (eine Basisfunktion pro Atomorbital, z.B. STO-3G) verwendet. Häufig enthält der Basissatz zwei oder drei kontrahierte Basisfunktionen pro Atomorbital, was als double- ζ oder triple- ζ Basis bezeichnet wird.

- (c) Welchen Sinn könnte es haben, z.B. das 1s-Orbital des Wasserstoffs mit zwei Funktionen (eine kompakter am Kern, die andere breiter) zu beschreiben? Vergleichen Sie dazu die Situation in molekularem Wasserstoff mit einem System, in dem Wasserstoff partiell negativ geladen ist.
- (d) Wie viele Basisfunktionen werden in einer double- ζ Basis für Sauerstoff verwendet?

Aufgabe 7 Produkt-Theorem für Gauß-Funktionen

Gehen Sie von zwei Gauß-Funktionen

$$\chi_1(\alpha, \mathbf{r}) = e^{-\alpha(\mathbf{r}-\mathbf{R}_A)^2} \quad \text{und} \quad \chi_2(\beta, \mathbf{r}) = e^{-\beta(\mathbf{r}-\mathbf{R}_B)^2}$$

mit Zentren bei \mathbf{R}_A und \mathbf{R}_B aus und zeigen Sie, dass das Produkt wieder eine Gauß-Funktion ergibt:

$$\chi_1(\alpha, \mathbf{r})\chi_2(\beta, \mathbf{r}) = K e^{-\gamma(\mathbf{r}-\mathbf{R}_P)^2}$$

Bestimmen Sie den Orbitalexponenten γ , das Zentrum der Produkt-Gauß-Funktion \mathbf{R}_P , sowie den Vorfaktor K .

Hinweis: $(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A)^2$ steht für das Skalarprodukt des Vektors $\mathbf{r} - \mathbf{R}_A$ mit sich selbst, also

$$(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A)^2 = (x - x_A)^2 + (y - y_A)^2 + (z - z_A)^2$$

Ist dasselbe Vorgehen auch bei Slater-Funktionen $\chi(\alpha, \mathbf{r}) = e^{-\alpha|\mathbf{r}-\mathbf{R}_A|}$ möglich?