



Physikalische Chemie 2/ Theoretische Chemie 1

Übungsblatt Nr. 14

WS 2011/12

Aufgabe 39 - Ansätze für die Mehrelektronen-Wellenfunktion (max. 3 Pkte.)

Für ein Zweielektronen-System (z.B. He, H₂, HHe⁺ etc.) lässt sich der elektronische Hamiltonoperator \hat{H} zerlegen als:

$$\hat{H} = \underbrace{\hat{T}_1 - \sum_A \frac{1}{r_{1A}}}_{\hat{h}_1} + \underbrace{\hat{T}_2 - \sum_A \frac{1}{r_{2A}}}_{\hat{h}_2} + \hat{V}_{ee}$$

Für zwei Eielektronen-Wellenfunktionen (Orbitale) φ_i und φ_j gelte:

$$\begin{aligned}\hat{h}_1|\varphi_i\rangle &= \mathcal{E}_i|\varphi_i\rangle \\ \hat{h}_2|\varphi_j\rangle &= \mathcal{E}_j|\varphi_j\rangle\end{aligned}$$

- Schreiben Sie den Eielektronen-Hamiltonoperator \hat{h}_1 explizit für He und H₂ aus.
- Zeigen Sie, dass die Zweielektronen-Wellenfunktion $\Psi(\boldsymbol{\tau}_1, \boldsymbol{\tau}_2) = \varphi_i(\boldsymbol{\tau}_1) \cdot \varphi_j(\boldsymbol{\tau}_2)$ eine Eigenfunktion des Eielektronen-Operators \hat{O}_1 ist.
- Ist die Zweielektronen-Wellenfunktion $\Phi(\boldsymbol{\tau}_1, \boldsymbol{\tau}_2) = \varphi_i(\boldsymbol{\tau}_1) + \varphi_j(\boldsymbol{\tau}_2)$ auch eine Eigenfunktion des Eielektronen-Operators \hat{O}_1 (für $\mathcal{E}_i \neq \mathcal{E}_j$)?
- Wie groß ist im Falle des Produktansatzes $\Psi(\boldsymbol{\tau}_1, \boldsymbol{\tau}_2) = \varphi_i(\boldsymbol{\tau}_1) \cdot \varphi_j(\boldsymbol{\tau}_2)$ die Wahrscheinlichkeit $W(\boldsymbol{\tau}_1, \boldsymbol{\tau}_2)$, das Elektron 1 in $d\boldsymbol{\tau}_1$ und gleichzeitig das Elektron 2 in $d\boldsymbol{\tau}_2$ anzutreffen, in Abhängigkeit von $\varphi_i(\boldsymbol{\tau}_1)$ und $\varphi_j(\boldsymbol{\tau}_2)$? Ist die Wahrscheinlichkeit, das Elektron 1 in $d\boldsymbol{\tau}_1$ anzutreffen, demnach abhängig von der Position des zweiten Elektrons?

Aufgabe 40 - Hartree-Produkt und Slater-Determinante (max. 3 Pkte.)

Vergleichen Sie die beiden Ansätze „Hartree-Produkt“ und „Slater-Determinante“ als Ansatz für die Mehrelektronen-Wellenfunktion.

- Schreiben Sie eine allgemeine Formulierung der beiden Ansätze und erläutern Sie alle auftretenden Symbole und Indizes.
- Formulieren Sie die beiden Ansätze für ein System mit drei Molekülorbitalen. Zeigen Sie für das Beispiel, welche Anforderungen an Wellenfunktionen der Hartree-Produkt-Ansatz nicht erfüllt.