

## Übungen zur Vorlesung Theoretische Chemie

1. Betrachten Sie analog zum LCAO-Ansatz für das  $\text{H}_2^+$ -Ion den Fall des  $\text{HeH}^{2+}$ -Ions.

- (a) Geben Sie die Wellenfunktion in Rahmen des LCAO-Ansatzes an (nur die 1s-Orbitale  $\psi_H$  und  $\psi_{\text{He}^+}$  der beiden beteiligten Atome sollten berücksichtigt werden).
- (b) Bestimmen Sie die Matrixgleichung, die die optimale Lösung im Sinne des linearen Variationsprinzips gibt. Nutzen Sie hierzu die gegebenen Integralwerte:

$$\begin{aligned}\alpha_1 &= \langle \psi_{\text{He}^+} | \hat{H} | \psi_{\text{He}^+} \rangle \\ \alpha_2 &= \langle \psi_H | \hat{H} | \psi_H \rangle \\ \beta &= \langle \psi_H | \hat{H} | \psi_{\text{He}^+} \rangle \\ S &= \langle \psi_H | \psi_{\text{He}^+} \rangle\end{aligned}\tag{1}$$

- (c) Bestimmen Sie die Energieeigenwerte.

Betrachten Sie im folgenden die Näherung  $S = 0$ .

- (d) Geben Sie die Energieeigenwerte an und vergleichen Sie die Resultate mit den Resultaten aus Teilaufgabe (c).
- (e) Berechnen Sie den Energiemittelwert  $\bar{E} = (E_1 + E_2)/2$ , und diskutieren Sie die Lage der Eigenwerte relativ zu den Energien  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$ .
- (f)  $E_1$  bezeichne den niedrigeren der beiden Energieeigenwerte. Zeigen Sie, daß für gegebenes  $\beta$  die Energieabsenkung des Zustands  $|\Psi_1\rangle$ , d.h.  $\alpha_1 - E_1$ , für heteronukleare Moleküle ( $\alpha_1 < \alpha_2$ ) immer kleiner ist als für homonukleare Moleküle ( $\alpha_1 = \alpha_2$ ). (Hinweis: Benutzen Sie die Ungleichung  $\sqrt{1+c^2} < 1+c$ , falls  $c > 0$ .)

Zeigen Sie weiterhin, daß der Abstand zwischen dem Mittelwert der Energie und  $E_1$ , d.h.  $\bar{E} - E_1$ , für heteronukleare Moleküle immer größer ist als für homonukleare Moleküle.

- (g) Bestimmen Sie die Energieeigenzustände  $|\Phi_n\rangle$ , d.h. die normierten Eigenvektoren der Matrix  $H$ .
- (h) Angenommen das Elektron befinde sich im Energieeigenzustand mit dem niedrigsten Eigenwert  $|\Phi_1\rangle$ . Bestimmen Sie die Wahrscheinlichkeit, das Elektron im 1s-Orbital des Wasserstoffatoms bzw. Heliumatoms zu finden, d.h. in den Zuständen  $|\psi_H\rangle$  bzw.  $|\psi_{\text{He}^+}\rangle$  zu finden.

### Hausaufgabe:

2. In einer Reihe von chemischen Verbindungen, wie zum Beispiel Diboran  $B_2H_6$ , findet man eine sogenannte Elektronen-Mangel Bindung, d.h. es sind nicht ausreichend Valenzelektronen vorhanden um genügend Elektronenpaar-Bindungen zu formen. Als ein Beispiel betrachten wir eine zwei Elektronen - drei Zentren Bindung im Rahmen der Hückel-Näherung. Der Hamiltonoperator ist entsprechend gegeben durch

$$H = \begin{pmatrix} \alpha & \beta & 0 \\ \beta & \alpha & \beta \\ 0 & \beta & \alpha \end{pmatrix}$$

- (a) Bestimmen Sie die Energieeigenwerte von  $H$ .
- (b) Bestimmen Sie die Bindungsenergie in diesem System. Diese ist definiert als die Differenz der Grundzustandsenergie ohne Wechselwirkung ( $\beta = 0$ ) und der Grundzustandsenergie mit Wechselwirkung. Beachten Sie dabei, daß jeder Energieeigenzustand mit zwei Elektronen (mit unterschiedlichem Spin) besetzt werden kann.
- (c) Vergleichen Sie die in Aufgabenteil b) berechnete Bindungsenergie mit der entsprechenden Bindungsenergie für das zwei Elektron - zwei Zentren Problem. (Hinweis: Die Energieeigenwerte für das ein Elektronen - zwei Zentren Problem können aus der Vorlesung oder aus Aufgabe 1 mit  $\alpha_1 = \alpha_2$  übernommen werden.)