

Übungen zur Vorlesung Theoretische Chemie II

1. Slater-Condon-Regeln

Wir benötigen nicht nur Erwartungswerte sondern auch Matrixelemente mit Slater-Determinanten $\langle K | \hat{A} | L \rangle$. Dabei unterscheiden sich die Slater-Determinanten $|K\rangle$ und $|L\rangle$ durch die gewählten Einteilchenfunktionen φ_{n_i} , welche jedoch der gleichen orthonormalen Basis $\{\varphi_{n_i}\}$ entstammen. $|K\rangle$ und $|L\rangle$ seien dabei durch paarweise Vertauschungen in maximale Übereinstimmung gebracht.

Untersuchen Sie nun, was man für die Matrixelemente von folgenden Ein- und Zweiteilchenoperatoren erhält, wenn $|K\rangle$ und $|L\rangle$ sich nur in m ($m = 1, 2, 3, \dots$) Einteilchenfunktionen unterscheiden:

$$H^{(1)} = \sum_{i=1}^N H_i^{(1)} \qquad H^{(2)} = \sum_{\substack{i,j=1 \\ i < j}}^N H_{ij}^{(2)}$$

2. Atomare Einheiten

Häufig werden in der theoretischen Chemie atomare Einheiten genutzt. In diesem Einheitensystem haben das Plancksche Wirkungsquantum \hbar , die Coulombkonstante $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}$ und die Masse des Elektrons m_e den Wert 1.

- Drücken sie die Einheiten für den Abstand, die Zeit, den Impuls, die Geschwindigkeit und die Energie durch die Einheiten von \hbar , $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}$ und m_e aus.
(Hinweis: Die Lösung für die Geschwindigkeit ist $[v] = [\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar}]$)
- Was ist Energie des Wasserstoffatoms in diesen Einheiten?
- Was sind die Umrechnungsfaktoren zwischen Wellenzahlen, der hier bestimmten Energie-Einheit und Elektronenvolt?