

## Übungen zur Vorlesung Theoretische Chemie II

1. Betrachten Sie einen Hartree Fock Zustand mit  $3\alpha$ - und  $3\beta$ -Elektronen. Die Einzeilenbasis besteht aus 20 (Raum-)Orbitalen. Geben Sie die Anzahl der Determinanten der Full-CI-Entwicklung an. Bestimmen Sie die Anzahl der Determinanten jeder Anregungsklasse.

Führen Sie die entsprechende Rechnung auch für einen Hartree Fock Zustand mit  $4\alpha$  und  $2\beta$  Elektronen, was einem Triplet Zustand entspricht, durch.

Nutzen sie die beigefügte Tabelle der Binomialkoeffizienten.

2. Betrachten Sie den Grundzustand eines Wasserstoffmoleküls in RHF Näherung. Als Minimalbasis  $\{\phi_1, \phi_2\} = \{1s_A, 1s_B\}$  wählen Sie zwei normierte  $1s$  Orbitale die an den Kernen  $A$  und  $B$  zentriert sind.  $R$  sei der Abstand der Kerne.

Wir erkennen, dass

$$\lim_{R \rightarrow \infty} \phi_1(\mathbf{r})\phi_2(\mathbf{r}) = 0 \quad (1)$$

und damit auch

$$\lim_{R \rightarrow \infty} S_{12} := \lim_{R \rightarrow \infty} \int d\mathbf{r} \phi_1(\mathbf{r})\phi_2(\mathbf{r}) = 0 \quad (2)$$

gilt.

Die Molekülorbitale ergeben sich (mit Symmetrieargumenten) zu

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S_{12}}}(\phi_1 + \phi_2) \quad \text{und} \quad \psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2 - 2S_{12}}}(\phi_1 - \phi_2).$$

Bestimmen Sie nun die Integrale  $(\psi_1|\hat{h}|\psi_1)$ ,  $(\psi_1\psi_1|\psi_1\psi_1)$  und  $(\psi_1\psi_2|\psi_2\psi_1)$  jeweils im Limit  $R \rightarrow \infty$ . Nutzen Sie dazu die Eigenschaften (1) und (2) und

$$(\phi_1\phi_1|\phi_1\phi_1) = \frac{5}{8}$$

	1	2	3	4	5	6
1	1	2	3	4	5	6
2				6	10	15
3						20
	7	8	9	10	11	12
1	7	8	9	10	11	12
2	21	28	36	45	55	66
3	35	56	84	120	165	220
4		70	126	210	330	495
5				252	462	792
6						924
	13	14	15	16	17	18
1	13	14	15	16	17	18
2	78	91	105	120	136	153
3	286	364	455	560	680	816
4	715	1001	1365	1820	2380	3060
5	1287	2002	3003	4368	6188	8568
6	1716	3003	5005	8008	12376	18564
7		3432	6435	11440	19448	31824
8				12870	24310	43758
9						48620
	19	20	21	22	23	24
1	19	20	21	22	23	24
2	171	190	210	231	253	276
3	969	1140	1330	1540	1771	2024
4	3876	4845	5985	7315	8855	10626
5	11628	15504	20349	26334	33649	42504
6	27132	38760	54264	74613	100947	134596
7	50388	77520	116280	170544	245157	346104
8	75582	125970	203490	319770	490314	735471
9	92378	167960	293930	497420	817190	1307504
10		184756	352716	646646	1144066	1961256
11				705432	1352078	2496144
12						2704156
	25	26	27	28	29	30
1	25	26	27	28	29	30
2	300	325	351	378	406	435
3	2300	2600	2925	3276	3654	4060
4	12650	14950	17550	20475	23751	27405
5	53130	65780	80730	98280	118755	142506
6	177100	230230	296010	376740	475020	593775
7	480700	657800	888030	1184040	1560780	2035800
8	1081575	1562275	2220075	3108105	4292145	5852925
9	2042975	3124550	4686825	6906900	10015005	14307150
10	3268760	5311735	8436285	13123110	20030010	30045015
11	4457400	7726160	13037895	21474180	34597290	54627300
12	5200300	9657700	17383860	30421755	51895935	86493225
13		10400600	20058300	37442160	67863915	119759850
14				40116600	77558760	145422675
15						155117520