Theoretische Chemie I — Prof. Martin Schütz

2. Übungsblatt: **Spin, Slaterdeterminanten** — Uni Regensburg

WS 2014/15

Aufgabe 1: Spin-adaptierte Konfigurationen

Die Physikernotation der Zweielektronenintegrale ist folgendermaßen definiert:

$$\langle PQ|RS\rangle = \int \chi_P^*(\mathbf{x}_1)\chi_Q^*(\mathbf{x}_2)\frac{1}{r_{12}}\chi_R(\mathbf{x}_1)\chi_S(\mathbf{x}_2)\mathrm{d}\mathbf{x}_1\mathrm{d}\mathbf{x}_2, \tag{1}$$

wobei $\chi_I(\mathbf{x}) = \phi_i(\mathbf{r})\sigma_i(\omega)$ (oder in Braket-Notation: $|I\rangle = |\phi_i\sigma_i\rangle$) mit $\sigma = \alpha, \beta$. Die Raumorbitale $\phi_i(\mathbf{r})$ (bzw. kurz $|i\rangle$) sind orthonormal.

a) Zeigen Sie, dass gilt:

$$\langle PQ|RS\rangle = \langle QP|SR\rangle \tag{2}$$

und

$$\langle pq|rs\rangle = \langle qp|sr\rangle \tag{3}$$

sowie

$$\langle PQ|RS\rangle = \langle pq|rs\rangle\, \delta_{\sigma_p\sigma_r}\delta_{\sigma_q\sigma_s}, \tag{4}$$

wobei fr das Zweielektronenintegral über Raumorbitale $\langle pq|rs\rangle$ analog zu (eq. 1) gilt:

$$\langle pq|rs\rangle = \int \phi_p^*(\mathbf{r}_1)\phi_q^*(\mathbf{r}_2)\frac{1}{r_{12}}\phi_r(\mathbf{r}_1)\phi_s(\mathbf{r}_2)\mathrm{d}\mathbf{r}_1\mathrm{d}\mathbf{r}_2. \tag{5}$$

b) Wir betrachten nun ein Zwei-Elektronen-System. In diesem stehen uns die 4 Spinorbitale $\chi_I, \bar{\chi}_I, \chi_J, \bar{\chi}_J$ zur Verfügung, wobei gelten soll:
$\chi_P(\mathbf{x}) = \phi_p(\mathbf{r})\alpha(\omega)$, $\bar{\chi}_P(\mathbf{x}) = \phi_p(\mathbf{r})\beta(\omega)$ für $P = I, J$ und $p = i, j$.
Bilden Sie 3 Singulett- und 3 Triplett-Zustände und berechnen Sie die jeweiligen Energien:

$$E = \langle\Psi|\hat{H}|\Psi\rangle \quad \text{mit} \quad \hat{H} = \hat{H}^{core} + \frac{1}{r_{12}}. \tag{6}$$