

TC1 – Grundlagen der Theoretischen Chemie

Irene Burghardt (burghardt@chemie.uni-frankfurt.de)

Praktikumsbetreuung:

Konstantin Falahati (k.falahati@yahoo.com)

Jan von Cosel (jvcosel@theochem.uni-frankfurt.de)

Robert Binder (rbinder@theochem.uni-frankfurt.de)

Tianji Ma (beiai@hotmail.de)

Vorlesung: Di 10h-12h, Fr 9h-10h

Übungen: Fr 10h-11h

Web site: <http://www.theochem.uni-frankfurt.de/TC1>

Pauli-Prinzip

(PP1) Die Gesamtwellenfunktion ist antisymmetrisch¹

(PP2) Zwei Elektronen dürfen nicht dieselben Quantenzahlen haben

¹i.e., Elektronen sind Fermionen – im Falle von Bosonen ist die Gesamtwellenfunktion symmetrisch

Relation zwischen Pauli-Prinzip 1 und 2

- Annahme: Spinzustände der beiden Elektronen sind gleich: (α_1, α_2)
- PP1 sagt aus, dass der räumliche Anteil der Wellenfunktion antisymmetrisch sein muss: $(a(1)b(2) - b(1)a(2))$
- Wenn wir nun verlangen, dass a und b dieselben Orbitale sind, erhalten wir: $(a(1)a(2) - a(1)a(2)) = 0$
- Daraus folgt, dass ein Zustand, in dem die Elektronen denselben Spin *und* dieselben Orbitale haben, nicht existiert (PP2)

Slater-Determinanten

z.B. Grundzustand Helium:

$$\begin{aligned}\Psi(1, 2) &= \psi_{1s}(r_1)\psi_{1s}(r_2)\left\{\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha_1\beta_2 - \beta_1\alpha_2)\right\} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_{1s}(r_1)\alpha_1 & \psi_{1s}(r_1)\beta_1 \\ \psi_{1s}(r_2)\alpha_2 & \psi_{1s}(r_2)\beta_2 \end{vmatrix} \\ &\equiv \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_{1s}^\alpha(1) & \psi_{1s}^\beta(1) \\ \psi_{1s}^\alpha(2) & \psi_{1s}^\beta(2) \end{vmatrix}\end{aligned}$$

- $\psi_{1s}^\alpha(1)$ etc.: “Spinorbitale”
- Vertauschung der Elektronen führt zum Austausch zweier Zeilen und damit zur Vorzeichenänderung
- Werden die Elektronen als identisch angenommen, so sind die beiden Zeilen gleich und die Determinante verschwindet

Determinanten: “eingebaute Antisymmetrie”

- **Vorzeichenwechsel, wenn zwei Zeilen (Spalten) vertauscht werden:**

$$\begin{vmatrix} 1 & 2 \\ 3 & 4 \end{vmatrix} = -2 \qquad \begin{vmatrix} 3 & 4 \\ 1 & 2 \end{vmatrix} = +2$$

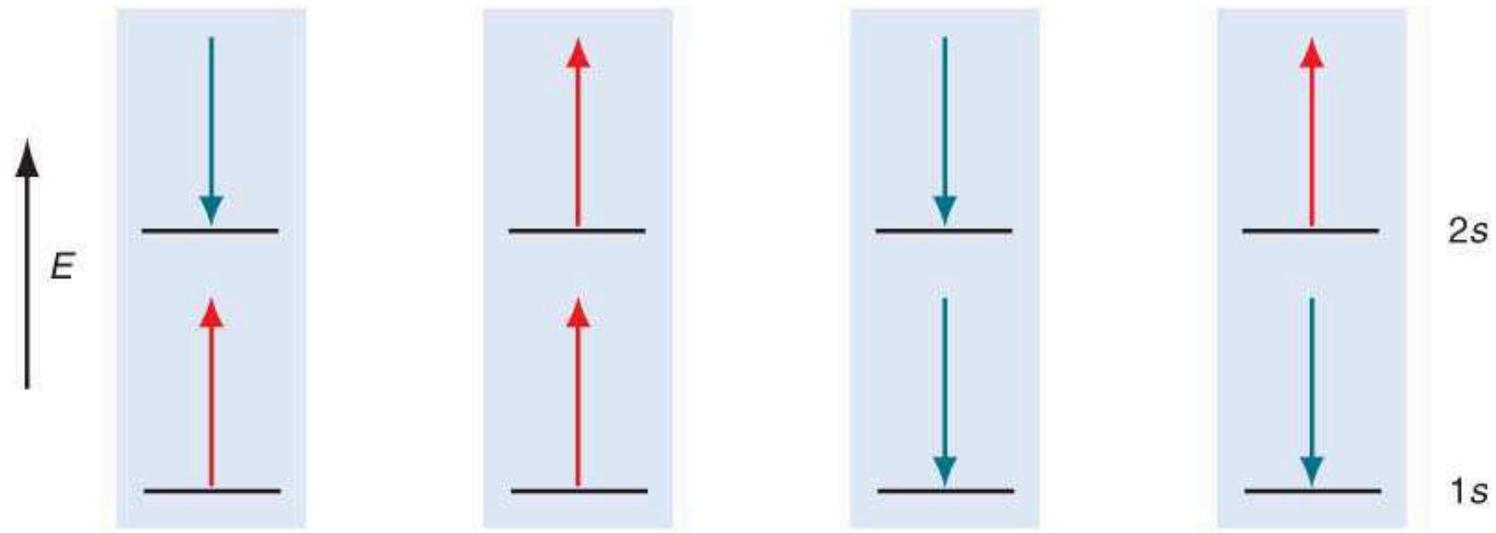
—→ **Austausch zweier Elektronen führt zu Vorzeichenwechsel der Wellenfunktion**

- **Eine Determinante mit zwei identischen Zeilen oder Spalte ist gleich null:**

$$\begin{vmatrix} 1 & 2 \\ 1 & 2 \end{vmatrix} = 0 \qquad \begin{vmatrix} 3 & 3 \\ 1 & 1 \end{vmatrix} = 0$$

—→ **Zwei Elektronen können nicht das gleiche Set von Quantenzahlen annehmen (Pauli-Prinzip)**

Helium – angeregter Zustand



$$\psi_1(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s(1)\alpha(1) & 2s(1)\beta(1) \\ 1s(2)\alpha(2) & 2s(2)\beta(2) \end{vmatrix}$$

$$\psi_2(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s(1)\alpha(1) & 2s(1)\alpha(1) \\ 1s(2)\alpha(2) & 2s(2)\alpha(2) \end{vmatrix}$$

$$\psi_3(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s(1)\beta(1) & 2s(1)\beta(1) \\ 1s(2)\beta(2) & 2s(2)\beta(2) \end{vmatrix}$$

$$\psi_4(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s(1)\beta(1) & 2s(1)\alpha(1) \\ 1s(2)\beta(2) & 2s(2)\alpha(2) \end{vmatrix}$$

“Configuration State Functions”

- Zu beachten ist, dass einzelne Slaterdeterminanten nicht notwendigerweise die korrekte Raum- und Spinsymmetrie besitzen.
- Sogenannte *Configuration State Functions* sind symmetrieadaptierte Linearkombinationen von Slaterdeterminanten, die die korrekten Symmetrien besitzen (Eigenfunktionen von \hat{H} , \hat{S} , \hat{S}_z , wobei \hat{S} der Gesamtspin ist).

Beispiel: $|\psi_+\rangle (1/\sqrt{2})(|\alpha_1\rangle|\beta_2\rangle - |\beta_1\rangle|\alpha_2\rangle) = \psi_1(1, 2) - \psi_4(1, 2)$

wobei $|\psi_+\rangle = (1/\sqrt{2})(a(1)b(2) + b(1)a(2))$

($\psi_1(1, 2)$ und $\psi_4(1, 2)$ sind auf der vorhergehenden Seite definiert)