



Theoretische Modellierung und Simulation Übungsblatt Nr. 10, 30.06.2010

Die Übungsblätter können heruntergeladen werden von

<http://www.uni-ulm.de/theochem/>

Die Aufgaben werden besprochen in den Übungen im Linux Chemie-Computer-Labor

Aufgabe 14: Quantenchemische Rechnungen zu H₂

Verschiedene quantenchemische Verfahren können zu verschiedenen Ergebnissen führen, da nicht alle Verfahren gleich exakt sind bzw. nicht für alle Anwendungen gleich gut geeignet sind.

Berechnen Sie mit Gaussian die Eigenschaften von H₂ mit folgenden Methoden, die in der Vorlesung besprochen werden: Hartree-Fock, MP2, und DFT (Dichtefunktionaltheorie) mit dem B3LYP-Funktional. Berechnen Sie zunächst die Grundzustandseigenschaften des H₂ Moleküls, indem Sie die Struktur von H₂ optimieren. Wählen Sie als Basissatz 3-21G und 6-311G. Bestimmen Sie den H-H Gleichgewichtsabstand und die H₂ Gesamtenergie für die drei Methoden und die zwei Basissätze.

Berechnen Sie nun mit allen Methoden die H₂ Bindungsenergie $E_{\text{H}_2}^{\text{bind}}$, die gegeben ist durch

$$E_{\text{H}_2}^{\text{bind}} = E_{\text{H}_2}^{\text{gesamt}} - 2E_{\text{H}}^{\text{gesamt}}, \quad (1)$$

wobei $E_{\text{H}_2}^{\text{gesamt}}$ und $E_{\text{H}}^{\text{gesamt}}$ die Gesamtenergien des H₂-Moleküls bzw. des isolierten H-Atoms sind. Beachten Sie, dass Sie beim isolierten H-Atom wegen des einen ungepaarten Atoms den Spin "unrestricted" wählen müssen.

Zusatzaufgabe: Berechnen Sie mit den verschiedenen Methoden auch die H₂ Schwingungsfrequenz. Bestimmen Sie zusätzlich die H-H Potentialenergiekurve, indem Sie für verschiedene H-H Abstände von $d_{\text{H-H}} = 0.4 \text{ \AA}$ bis $d_{\text{H-H}} = 5 \text{ \AA}$ die Gesamtenergie berechnen. Tragen Sie die Werte so auf, dass der Energienullpunkt bei $2E_{\text{H}}^{\text{gesamt}}$ liegt. Solche Daten lassen sich gut in einem Spreadsheet bearbeiten. In Linux können Sie dazu das Office-Paket `OpenOffice` verwenden, das sich mit `ooffice` starten lässt und das auch `Excel`-Dateien bearbeiten kann.

Aufgabe 15: Zwei quantenmechanische Teilchen in einem 1D-Kasten

In einem eindimensionalen Kasten von $x = -1$ bis $x = 1$ mit unendlich hohen Potentialwänden seien zwei identische, nicht-wechselwirkende Teilchen mit Koordinaten x_A und x_B , die sich im ersten und im zweiten angeregten Zustand befinden, was den Quantenzahlen $n = 2$ bzw. $n = 3$ entspricht (Warum?). Mögliche Zustände sind

$$\Psi_{2,3}(x_A, x_B) = \psi_2(x_A)\psi_3(x_B) \quad (2)$$

$$\Psi_{3,2}(x_A, x_B) = \psi_3(x_A)\psi_2(x_B) \quad (3)$$

Schreiben Sie $\Psi_{2,3}(x_A, x_B)$ und $\Psi_{3,2}(x_A, x_B)$ explizit hin. Was ist die Gesamtenergie E dieser Zustände? Plotten Sie $|\Psi_{2,3}(x_A, x_B)|^2$ und $|\Psi_{3,2}(x_A, x_B)|^2$ als Funktion von x_A und x_B z.B. als 3D-Darstellung mit `maple` und zeigen Sie, dass die Wahrscheinlichkeitsdichte beider Funktionen nicht invariant gegenüber dem Vertauschen der beiden Teilchen ist. Bilden Sie die symmetrische und die antisymmetrische Kombination von $\Psi_{2,3}$ und $\Psi_{3,2}$ und plotten deren Wahrscheinlichkeitsdichten. Sind diese jetzt invariant gegenüber dem Vertauschen beider Teilchen?