



Quantenchemie 1

Übungsblatt Nr. 12

WS 2011/12

Aufgabe 32

- (a) Schreiben Sie in der Wellenfunktion für das CCSD-Modell $|\Psi_{CCSD}\rangle = e^{\hat{T}_1 + \hat{T}_2} |\Psi_0\rangle$ das Exponential aus und geben sie alle Terme bis zu dreifachen Anregungen explizit an.
- (b) Vergleichen Sie die Wellenfunktion im CI-Doubles-, Coupled-Cluster-Doubles- und full-CI-Ansatz in Bezug auf die auftretenden angeregten Determinanten. Geben Sie außerdem jeweils die Zahl der freien Parameter in der Wellenfunktion für ein System mit N_{el} Elektronen und N_{bas} Basisfunktionen an.

Aufgabe 33

- (a) Geben Sie für

$$\langle \Psi_0 | e^{\hat{T}} \quad \text{und} \quad \langle \Psi_0 | e^{-\hat{T}}$$

die Wirkung der Exponential-Operatoren auf die Hartree-Fock-Grundzustandsdeterminante Ψ_0 im Bra an und vergleichen Sie mit der Wirkung auf ein Ket. Erläutern Sie die unterschiedliche Wirkungen, indem Sie den Cluster-Operator in Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren darstellen.

- (b) Leiten Sie ausgehend von

$$E_{CCSD} = \langle \Psi_0 | e^{-(\hat{T}_1 + \hat{T}_2)} \hat{H} e^{\hat{T}_1 + \hat{T}_2} | \Psi_0 \rangle$$

einen Ausdruck für die CCSD-Energie in Abhängigkeit von angeregten Determinanten und den Cluster-Amplituden t_i^a, t_{ij}^{ab} her. Welche Terme sind von Null verschieden? Wie verändert sich der Ausdruck, wenn man zudem Dreifach-Anregungen/Triples im Ansatz (CCSDT) berücksichtigt?

- (c) Wie viele (gekoppelte, nicht-lineare) Gleichungen ergeben sich für die Bestimmung der Amplituden im CCSD-Modell für ein System mit N_{el} Elektronen und N_{bas} Basisfunktionen?

Aufgabe 34

- (a) Nehmen Sie zunächst zwei Monomere mit jeweils zwei Elektronen an (z.B. 2 H_2 -Moleküle). Begründen Sie, wieso eine Coupled-Cluster Entwicklung mit Doubles (CCD) einer entsprechenden CI Entwicklung (CID) bei der Berechnung der Wechselwirkung zwischen den Monomeren überlegen ist.
- (b) Verallgemeinern Sie die Überlegungen aus a) für Systeme mit beliebiger Anzahl an Elektronen und ziehen Sie auch höhere Anregungen in den Monomeren in Betracht.