



Quantenchemie 1

Übungsblatt Nr. 9

WS 2011/12

Aufgabe 27 Configuration Interaction

Für ein Zweielektronensystem sei die Lösung der Hartree-Fock-Gleichungen in einer vierdimensionalen Basis mit den vier Spinorbitalen $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \varphi_4$ bekannt. Die Determinante aus den beiden Spinorbitalen mit niedrigster Orbitalenergie (die besetzten Orbitalen) stellt die Grundzustandsdeterminante dar:

$$\Psi_0 = |\varphi_1(\mathbf{x}_1)\varphi_2(\mathbf{x}_2) \rangle$$

- Wie sieht für das beschriebene System die FCI-Wellenfunktion aus? Versehen Sie die angeregten Determinanten mit expliziten Indizes (z.B. Ψ_1^3).
- Durch Lösen der Matrixeigenwertgleichung (Variationstheorem) $\mathbf{HC} = \mathbf{CE}$ können die optimalen CI-Entwicklungskoeffizienten bestimmt werden. Schreiben Sie die Matrix \mathbf{H} aus, indem Sie alle Matrixelemente in der Form $\langle \Psi_1^3 | \hat{H} | \Psi_1^3 \rangle$ schreiben. Welche Elemente sind von Null verschieden?
- Welche abgebrochene CI-Entwicklung ist fuer den angegebenen speziellen Fall ausnahmsweise identisch mit *full CI*? Welches Problem tritt ueblicherweise bei abgebrochenen CI-Entwicklungen auf?

Aufgabe 28 Dichtefunktionaltheorie

- (a) In welchem Sinne ist eine reine Dichtefunktionaltheorie "einfacher" als Wellenfunktionsbasierte Methoden?
- (b) Welcher Energiebeitrag kann leicht in Wellenfunktions-basierten Methoden formuliert, aber nur schlecht in Abhängigkeit der Dichte angegeben werden?

(Dieser Energiebeitrag ist der Grund, warum in der Kohn-Sham-Methode wieder Orbitale in die Dichtefunktionaltheorie eingeführt werden. Die Dichte $\rho(\mathbf{r})$ wird allerdings weiterhin für den Austausch-Korrelationsterm verwendet.)

- (c) Bestimmen Sie einen Ausdruck für die Dichte ρ in Abhängigkeit der Orbitale φ . Verwenden Sie

$$\rho(\mathbf{r}_1) = N \int |\Psi_0(\mathbf{r}_1, \sigma_1, \mathbf{r}_2, \sigma_2, \dots)|^2 d\sigma_1 d\mathbf{r}_2 d\sigma_2 \dots$$

wobei Ψ_0 wie in Hartree-Fock eine Slater-Determinante über die Orbitale φ darstellt, und führen Sie die Integration aus.

- (d) Geben Sie ausgehend von c) einen Ausdruck für die Dichte in Abhängigkeit der Atomorbitale χ an (entsprechend dem LCAO-Ansatz). Wie lassen sich dabei die MO-Koeffizienten zusammenfassen?