

Übungen zur Vorlesung Theoretische Chemie II

1. Welche grundsätzlichen Näherungen macht man bei der Hartree-Fock Methode?
2. Betrachten Sie das HHe^+ Molekülion. Stellen Sie den (Gesamt-) Hamilton-Operator \hat{H} für dieses System auf und führen Sie die Born-Oppenheimer Näherung durch. Wie lautet der elektronische Hamilton-Operator \hat{H}_{el} des Systems? Die Einelektronen-Basis bestehe aus zwei orthonormierten Funktionen φ_1 und φ_2 . Wie lauten damit die Hartree-Fock Gleichungen?
3. Zeigen Sie, dass der Erwartungswert des Fock-Operators bezüglich einer Slater-Determinante, d.h. $\langle \Psi_n | \hat{f} | \Psi_n \rangle$, invariant ist bezüglich unitärer Transformationen der zugrunde liegenden Einteilchenfunktionen.
4. Betrachten Sie das Hartree-Fock Potential für ein N -Elektronensystem mit den Coulomb- und Austauschoperatoren \hat{J}_i und \hat{K}_i .

Zeigen Sie die Gültigkeit von

$$\left(\sum_{\substack{i=1 \\ i \neq k}}^N \hat{J}_i - \hat{K}_i \right) \varphi_{n_k} = \left(\sum_{i=1}^N \hat{J}_i - \hat{K}_i \right) \varphi_{n_k}$$

bzw. die Gültigkeit der äquivalenten Aussage

$$(\hat{J}_k - \hat{K}_k) \varphi_{n_k} = 0.$$

5. Betrachten Sie ein molekulares System mit N Elektronen.
 - (a) Wie lautet der elektronische Hamilton-Operator \hat{H}_{el} des Systems?
 - (b) Der Hartree-Fock Hamilton-Operator ist definiert als

$$\hat{H}_0 = \sum_{i=1}^N \hat{f}(i),$$

wobei der Fock-Operator $\hat{f}(i)$ nur auf das i -te Elektron wirkt.

Ist der Hartree-Fock Hamilton-Operator exakt, d.h. gilt $\hat{H}_0 = \hat{H}_{\text{el}}$?

- (c) Die Hartree-Fock Gleichungen seien nun gelöst und die optimalen Einteilchenfunktionen seien φ_{n_i} , $i = 1, 2, \dots, N$.

Untersuchen Sie mit Hilfe der Definition der Slaterdeterminanten, ob eine Slaterdeterminante aus N beliebigen, verschiedenen φ_{n_i} aus dem Satz der Lösungsfunktionen auch Eigenfunktion zu \hat{H}_0 ist. Wenn ja, was ist der zugehörige Eigenwert?