Übungen zur Vorlesung
Theoretische Chemie II

1. Zeigen Sie die Gültigkeit von Koopmans' Theorem. Betrachten Sie dazu die Differenz der Hartree-Fock Energien des $N-1$ Teilchenzustands $|\Psi_c^{N-1}\rangle$ und des N-Teilchenzustands $|\Psi^N\rangle$ mit

   $$\left|\Psi^N\right\rangle = |\varphi_{n_1} \dots \varphi_{n_N}\rangle \quad \text{und} \quad \left|\Psi_c^{N-1}\right\rangle = |\varphi_{n_1} \dots \varphi_{n_{c-1}} \varphi_{n_{c+1}} \dots \varphi_{n_N}\rangle \, .$$

   Welche Näherungen gehen in Koopmans' Theorem ein?

2. Untersuchen Sie, wie die closed-shell Hartree-Fock-Gleichungen lauten müßten, wenn der Elektronenspin $s = 3/2$ wäre.

3. Betrachten Sie ein 2-Elektronensystem. Als Ansatz für die Wellenfunktion wählen Sie eine Linearkombination aus zwei Slaterdeterminanten:

   $$|\Psi_n\rangle = c_0 \, |\Psi_0\rangle + c_2 \, |\Psi_{12}^{34}\rangle \;\; \text{mit}$$
   $$|\Psi_0\rangle = |\varphi_{n_1} \varphi_{n_2}\rangle$$

   Die Einteilchenfunktionen φ_{n_i} seien dabei alle reellwertig.

   Stellen Sie $|\Psi_{12}^{34}\rangle$ mittels der Einteilchenfunktionen dar.

   Bestimmen Sie die beiden Eigenwerte von $\mathbf{Hc} = \epsilon \mathbf{c}$ und den Eigenvektor zur niedrigsten Energie, mit

   $$\begin{pmatrix} H_{00} & H_{02} \\ H_{02} & H_{22} \end{pmatrix} := \mathbf{H} = \begin{pmatrix} \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle & \langle \Psi_0 | H | \Psi_{12}^{34} \rangle \\ \langle \Psi_{12}^{34} | H | \Psi_0 \rangle & \langle \Psi_{12}^{34} | H | \Psi_{12}^{34} \rangle \end{pmatrix} \qquad \text{und} \qquad \mathbf{c} = \begin{pmatrix} c_0 \\ c_2 \end{pmatrix} .$$

   Die Matrixelemente H_{00}, H_{22} und H_{02} seien dabei gegeben.