

Übungen zur Vorlesung Theoretische Chemie II

1. Betrachten Sie ein Dimer von zwei nicht wechselwirkenden H_2 Molekülen in einer symmetrischen Anordnung, die jeweils in Minimalbasis beschrieben werden.

Zu der Grundzustands Full-CI Funktion $|\Phi_0\rangle$ tragen aus Symmetriegründen die Einfach- und Dreifachanregungen nicht bei. Mit den Orbitalen und der Notation der Vorlesung gilt:

$$|\Phi_0\rangle = c_0 |1234\rangle + c_1 |5634\rangle + c_2 |1278\rangle + c_3 |5678\rangle$$

- (a) Zeigen Sie, dass das FCI Eigenwertproblem

$$\begin{pmatrix} 0 & K & K & 0 \\ K & 2D & 0 & K \\ K & 0 & 2D & K \\ 0 & K & K & 4D \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_0 \\ c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} = E_c \begin{pmatrix} c_0 \\ c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} \quad (1)$$

lautet. Dabei ist E_c die Full-CI-Korrelationsenergie des H_2 Dimers, $K = (1_A 2_A | 1_A 2_A)$, und $2D = 2h_{22} + J_{22} - (2h_{11} + J_{11})$.

- (b) Setzen Sie $c_0 = 1$. Begründen Sie, dass Sie diese Freiheit haben. Zeigen Sie, dass dann $c_1 = c_2$ gilt.
- (c) Zeigen Sie, dass $c_3 = E_c / (E_c - 4D)$ gilt.
- (d) Zeigen Sie, dass $c_1 = 2K / (E_c - 4D)$ gilt.
- (e) Zeigen Sie, dass für die Full-CI-Grundzustandsenergie

$$E_c = 2D - 2\sqrt{D^2 + K^2},$$

und für die Koeffizienten $c_3 = c_1^2$ gilt.