

Quantenchemie (ThC1): Aufgabenblatt 2

1. (1P) Zeigen Sie, daß Ψ in Gl. 51 normiert ist.

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N}}(c_a\phi_a + c_b\phi_b)$$

Mit $N = c_a^2 + c_b^2 + 2c_a c_b S_{ab}$

Normierung:

$$\begin{aligned} \int \Psi^*(r)\Psi(r)d^3r &= 1 \\ \frac{1}{N} \int (c_a\phi_a + c_b\phi_b)^*(c_a\phi_a + c_b\phi_b)d^3r &= \\ \frac{1}{N} \left(c_a^2 \int |\phi_a|^2 d^3r + c_b^2 \int |\phi_b|^2 d^3r + 2c_a c_b \int \phi_a \phi_b d^3r \right) &= \\ \frac{1}{N} (c_a^2 + c_b^2 + 2c_a c_b S_{ab}) &= 1 \end{aligned}$$

2. (2P) Leiten Sie die 2te Zeile in Gl. 56 ab, indem Sie Gl. 55 nach c_b differenzieren .

Wir starten bei Gl. 42

$$E(c_a^2 + c_b^2 + 2c_a c_b S_{ab}) = (c_a^2 H_{aa} + c_b^2 H_{bb} + 2c_a c_b H_{ab})$$

und leiten diese nun nach c_b ab:

$$\frac{\partial}{\partial c_b} (E(c_a^2 + c_b^2 + 2c_a c_b S_{ab})) = \frac{\partial}{\partial c_b} (c_a^2 H_{aa} + c_b^2 H_{bb} + 2c_a c_b H_{ab})$$

Mit $\frac{\partial E}{\partial c_b} = 0$ ergibt sich:

$$2Ec_b + 2c_a S_{ab} = 2c_b H_{bb} + 2c_a H_{ab}$$

oder

$$c_a(H_{ab} - ES_{ab}) + c_b(H_{bb} - E) = 0$$

was der zweiten Zeile von Gl. 43 entspricht.

3. (1,5 P) Berechnen Sie, analog zu Gl. 60, die in den Matrixelementen H_{bb} auftretenden Integrale und diskutieren Sie die auftretenden Terme T , J und K .

$$\begin{aligned}
 H_{bb} &= \int \phi_b \hat{H} \phi_b d^3r \\
 &= \int \phi_b \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{e^2}{r_a} - \frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{e^2}{r_b} \right) \phi_b d^3r \\
 &= -\frac{\hbar^2}{2m} \int \phi_b \Delta \phi_b d^3r - \frac{e^2}{4\pi\epsilon} \int \phi_b \frac{1}{r_b} \phi_b d^3r - \frac{e^2}{4\pi\epsilon} \int \phi_b \frac{1}{r_a} \phi_b d^3r \\
 &=: T_b + J_{bb} + J_{ba} = E_a + J_{ba}
 \end{aligned}$$

T_b ist die kinetische Energie des Elektrons im Orbital b

$E_b = T_b + J_{bb}$ ist die Energie des Wasserstoffatoms b

J_{ab} ist die zusätzliche Coulom-Energie des Elektrons an b durch das Kernpotential von a

K_{ab} ist der Austauschterm: dieser tritt hier nicht auf, da er das Integral über die beiden Orbitale a und b enthält.

4. (2,5 P) Hartree Methode: Zeigen Sie für die Wellenfunktion

$$\Psi_1(r_1, r_2) = \phi_1(r_1)\phi_1(r_2),$$

daß Gl. 73 bzw. Gl. 74 gilt. Für diese Wellenfunktion kann man die Spinindikatoren α und β weglassen. Beachten Sie, daß ϕ_1 und ϕ_2 normiert sind.

$$\begin{aligned}
 E &= \int \int \Psi_1^*(r_1, r_2) H \Psi_1(r_1, r_2) d^3r_1 d^3r_2 \\
 &= \int \int \phi_1^*(r_1) \alpha \phi_1^*(r_2) \beta H \phi_1(r_1) \alpha \phi_1(r_2) \beta d^3r_1 d^3r_2
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \hat{T} &= -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_2 \\
 \langle \hat{T} \rangle &= \int \int \phi_1^*(r_1) \phi_1^*(r_2) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_2 \right) \phi_1(r_1) \phi_1(r_2) d^3r_1 d^3r_2 = \\
 &= \int \phi_1^*(r_1) \left(\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_1 \right) \phi_1(r_1) d^3r_1 - \int \phi_1^*(r_2) \left(\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_2 \right) \phi_1(r_2) d^3r_2
 \end{aligned}$$

(0.5 P)

 V_{eN} (1 P)

$$\begin{aligned}
\int \phi_1^*(r_1)\phi_1^*(r_2)V_{eK}\phi_1(r_1)\phi_1(r_2)dr_1dr_2 &= \\
&= - \int \phi_1^*(r_1)\phi_1^*(r_2)\frac{1}{4\pi\epsilon}\frac{e^2}{r_{a1}}\phi_1(r_1)\phi_1(r_2)dr_1dr_2 \\
&= - \int \phi_1^*(r_1)\phi_1^*(r_2)\frac{1}{4\pi\epsilon}\frac{e^2}{r_{a2}}\phi_1(r_1)\phi_1(r_2)dr_1dr_2 \\
&= - \int \phi_1^*(r_1)\phi_1^*(r_2)\frac{1}{4\pi\epsilon}\frac{e^2}{r_{b1}}\phi_1(r_1)\phi_1(r_2)dr_1dr_2 \\
&= - \int \phi_1^*(r_1)\phi_1^*(r_2)\frac{1}{4\pi\epsilon}\frac{e^2}{r_{b2}}\phi_1(r_1)\phi_1(r_2)dr_1dr_2 = \\
&= - \int \frac{1}{4\pi\epsilon}\frac{e^2|\phi_1(r_1)|^2}{r_{a1}}dr_1 \\
&= - \int \frac{1}{4\pi\epsilon}\frac{e^2|\phi_1(r_2)|^2}{r_{a2}}dr_2 \\
&= - \int \frac{1}{4\pi\epsilon}\frac{e^2|\phi_1(r_1)|^2}{r_{b1}}dr_1 \\
&= - \int \frac{1}{4\pi\epsilon}\frac{e^2|\phi_1(r_2)|^2}{r_{b2}}dr_2 = \\
&= - \sum_{\alpha=a,b} \sum_{i=1,2} \int \frac{1}{4\pi\epsilon}\frac{e^2|\phi_i(r_i)|^2}{r_{\alpha i}}dr_i
\end{aligned}$$

 V_{ee} (1 Punkt)

$$\begin{aligned}
\int \phi_1^*(r_1)\phi_1^*(r_2)V_{ee}\phi_1(r_1)\phi_1(r_2)dr_1dr_2 &= \\
&= \int \phi_1^*(r_1)\phi_1^*(r_2)\frac{1}{4\pi\epsilon}\frac{e^2}{r_{12}}\phi_1(r_1)\phi_1(r_2)dr_1dr_2 \\
&= \int \frac{1}{4\pi\epsilon}\frac{e^2|\phi_1(r_1)|^2|\phi_1(r_2)|^2}{r_{12}}dr_1dr_2
\end{aligned}$$

5. (1,5 P) *Erklären Sie so knapp wie möglich, warum in der Hartree-Theorie die Elektron-Elektron Abstoßung überschätzt wird.*

Die Wellenfunktion in der Hartree Theorie ist durch den Produktansatz gekennzeichnet. Dies führt dazu, dass die Elektron-Elektron Wechselwirkung nur in 'gemittelter' Weise berechnet wird. Die e-e Wechselwirkung wird als Wechselwirkung klassischer Ladungsverteilungen behandelt. Anschaulich betrachtet führt dies dazu, dass sich die Elektronen im Mittel räumlich zu nahe kommen. Im Mittel ist also der e-e

Abstand zu klein, was artifiziell ist und durch den Produktansatz bedingt ist. Kleine Abstände führen durch das Coulomb Gesetz zu einer großen Abstoßung. Da die kurzen Abstände ein Artefakt sind, ist damit auch die Überschätzung der Coulomb Abstoßung ein Artefakt. (1Punkt).

Ist dieses Problem in der HF Theorie vollständig gelöst?

Dies ist in HF nur partiell gelöst, da die Korrelation nur für Elektronen gleichen Spins behandelt wird. (0.5 P).