

BLATT 3

SLATERDETERMINANTEN UND HARTREE-FOCK-THEORIE

AUFGABE 1: Slaterdeterminanten

- (a) Wenn $\Psi(\underline{x}_1, \underline{x}_2, \dots, \underline{x}_N)$ als Slaterdeterminante geschrieben wird, so ist die Wellenfunktion wie gefordert antisymmetrisch. Erläutern Sie, inwieweit hieraus das Pauli-Prinzip resultiert.
- (b) Stellen Sie die Slaterdeterminante für H_2 auf,
- (i) für den Fall, dass beide Elektronen sich im Molekülorbital ψ_σ befinden und gepaart sind (Grundzustands-Singulett; Ψ_S);
 - (ii) für den Fall, dass beide Elektronen gleichen Spin besitzen und sich eines im MO ψ_σ , das andere im MO ψ_{σ^*} befindet (Triplet; Ψ_T).
 - (iii) Zeigen Sie, dass Ψ_S symmetrisch im Orts- und antisymmetrisch im Spinanteil ist, während bei Ψ_T gerade das Gegenteil gilt.
- (c) Zeigen Sie unter Ausnutzung der Orthonormalität von Spinorbitalen, dass

$$\langle \Psi_S | \Psi_S \rangle = 1 \quad (1)$$

$$\langle \Psi_S | \Psi_T \rangle = 0 \quad (2)$$

d.h., auch die Slaterdeterminanten sind orthonormiert.

AUFGABE 2: Erwartungswerte und Slater-Condon Regeln

Betrachten Sie einen Satz orthonormierter Spinorbitale $\{\chi_i(\underline{x}_i)\}$, die ein einzelnes Elektron beschreiben. Formulieren Sie

- (a) die zugehörige Orthonormierungsrelation.
- (b) den Erwartungswert des Einelektronenoperators $\hat{h}(1)$.

Die Slater-Condon Regeln helfen bei der Berechnung von Matrixelementen der Form $\langle K | \hat{O} | L \rangle$, wie Sie beispielsweise im Falle des Energieerwartungswerts in der Hartree-Fock Theorie vorkommen. Die Funktionen $|K\rangle$ und $|L\rangle$ sind Slaterdeterminanten aus orthonormierten Spinorbitalen χ_i , also $|K\rangle = |\chi_1(\underline{x}_1)\chi_2(\underline{x}_2)\dots\chi_N(\underline{x}_N)\rangle$.

Berechnen Sie die folgenden Integrale zunächst explizit und vergleichen Sie ihr Ergebnis anschließend mit den Slater-Condon Regeln.

(a) $\langle \chi_1 \chi_2 | \hat{1} | \chi_i \chi_j \rangle$

(b) $\langle \chi_1 \chi_2 | \hat{h}(1) + \hat{h}(2) | \chi_1 \chi_2 \rangle$

AUFGABE 3: *Die Hartree-Fock Gleichungen*

Die Hartree-Fock Gleichungen stellen in der molekularen, wellenfunktionsbasierten Quantenchemie den Startpunkt zur quantitativen Beschreibung von Elektronen in molekularen Systemen dar.

- (a) Welcher Ansatz wird in der Hartree-Fock Theorie für die elektronische Grundzustandswellenfunktion $|\Psi_0\rangle$ gemacht? Geben Sie $|\Psi_0\rangle$ explizit für ein N-Elektronensystem an.
- (b) Skizzieren Sie die Herleitung der kanonischen Hartree-Fock-Gleichungen auf Grundlage des Variationsprinzips.
- (c) Geben Sie den Fock-Operator $\hat{f}(1)$ explizit an. Welche Bedeutung haben die Terme $\hat{h}(1)$, $\hat{J}_b(1)$ und $\hat{K}_b(1)$?