

BLATT 4

INTERPRETATION DER HARTREE-FOCK-GLEICHUNGEN

AUFGABE 1: *Eliminierung der Spinvariablen*

Geben Sie die Hartree-Fock-Gleichungen für das He-Atom

(a) in nicht-spinbereinigter Form

$$\hat{f}(\underline{x})\chi_i(\underline{x}) = \varepsilon_i\chi_i(\underline{x}) \quad i = 1, 2$$

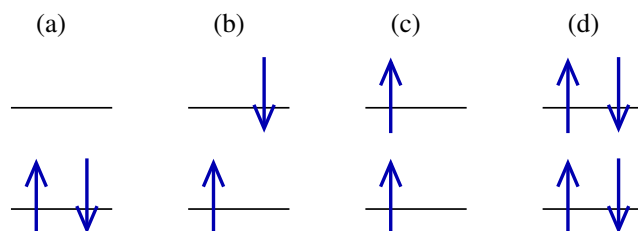
(b) in spinbereinigter Form (unter der Annahme $|\Psi_0\rangle = |(\psi_1\alpha)(\psi_1\beta)\rangle$, also “restricted Hartree-Fock”)

an.

AUFGABE 2: *Konfigurationen*

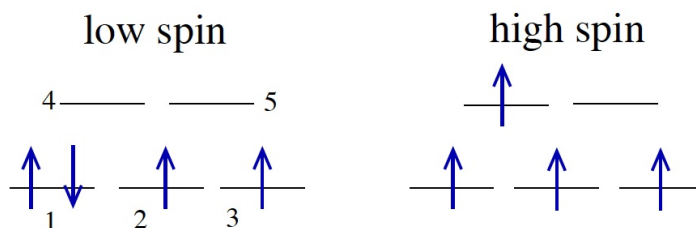
(a) Berechnen Sie die Energien der folgenden symbolisch angedeuteten Konfigurationen, ausgedrückt durch Integrale über die Molekülorbitale $\psi_i(\underline{r})$:

$h_{ii} = \langle \psi_i | \hat{h} | \psi_i \rangle$ (Rumpfindegrale), $J_{ij} = \langle \psi_i \psi_j | \psi_i \psi_j \rangle$ (Coulombintegrale), und $K_{ij} = \langle \psi_i \psi_j | \psi_j \psi_i \rangle$ (Austauschintegrale):



(b) Was bedeuten h_{ii} , J_{ij} und K_{ij} physikalisch?

(c) Gegeben seien die folgenden symbolisch angedeuteten *low spin* und *high spin* Konfigurationen eines d^4 -Übergangsmetallkomplexes mit oktaedrischem Ligandenfeld:



Berechnen Sie, unter welchen Umständen die *high-spin* Konfiguration im Rahmen der Hartree-Fock Theorie stabiler ist als die *low-spin* Konfiguration.

AUFGABE 3: *Interpretation der HF-Gleichungen*

- (a) Was besagt Koopmans' Theorem? Welche Fehler macht man bei der Anwendung von Koopmans' Theorem?
- (b) Was versteht man unter der Δ -SCF-Methode zur Berechnung von Ionisationspotentialen und Elektronenaffinitäten? Welche Fehler macht man dabei, insbesondere im Vergleich zu Koopmans' Theorem?