

## 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

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

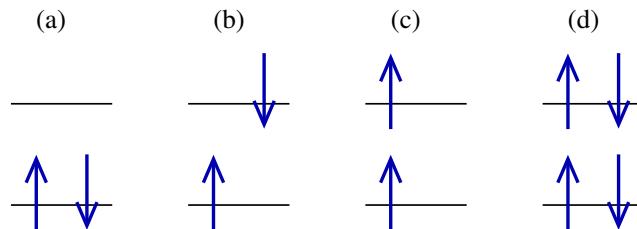
- (b) in spinbereinigter Form (unter der Annahme  $|\Psi_0\rangle = |(\psi_1\alpha)(\psi_1\beta)\rangle$ , also “restricted Hartree-Fock”)

an.

**AUFGABE 2:** *Konfigurationen*

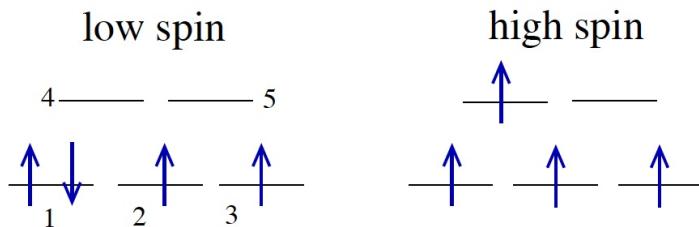
- (a) Berechnen Sie die Energien der folgenden symbolisch angedeuteten Konfigurationen, ausgedrückt durch Integrale über die Molekülorbitale  $\psi_i(r)$ :

$h_{ii} = \langle \psi_i | \hat{h} | \psi_i \rangle$  (Rumpfintegrale),  $J_{ij} = \langle \psi_i \psi_j | \psi_i \psi_j \rangle$  (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<sup>4</sup>-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  $\Delta$ -SCF-Methode zur Berechnung von Ionisationspotentialen und Elektronenaffinitäten? Welche Fehler macht man dabei, insbesondere im Vergleich zu Koopmans' Theorem?