LMU

LUDWIG-
MAXIMILIANS-
UNIVERSITÄT
MÜNCHEN

Lehrstuhl für Theoretische Chemie
Prof. Dr. C. Ochsenfeld
Dr. T.-C. Jagau
Übungsgruppenleiter: Daniel Graf

Theoretische Chemie III

Übungsblatt Nr. 1

WS 2019/20

Wiederholung 1

(a) Geben Sie den Ausdruck für die Hartree-Fock-Energie an und erklären Sie die einzelnen Beiträge.

(b) Welche Form der Wellenfunktion wird in Hartree-Fock gewählt und welches Prinzip wird ausgenutzt, um die Wellenfunktion zu bestimmen?

(c) Wie viele Koordinaten hat die Wellenfunktion in einem System mit 2 Elektronen und wie kann das Quadrat der Wellenfunktion für diesen Fall interpretiert werden?

(d) Skizzieren Sie den Ablauf einer SCF-Rechnung. Warum ist das Verfahren iterativ? Was hat es mit der Bezeichnung "selbst-konsistentes Feld" (SCF) auf sich?

Aufgabe 1

Für einen hermiteschen Operator $\hat{O}$ gilt:

$$\langle i|\hat{O}|j\rangle = \langle i|\hat{O}^\dagger|j\rangle = \langle j|\hat{O}|i\rangle^*$$

(a) Zeigen Sie, dass die Eigenwerte eines hermiteschen Operators reell sind. Setzen Sie dazu zunächst i = j.

(b) Zeigen Sie, dass die Eigenfunktionen eines hermiteschen Operators zueinander orthogonal sind. Gehen Sie davon aus, dass keine entarteten Eigenwerte auftreten.

Aufgabe 2 Dichtefunktionaltheorie und Teilchen im Kasten

(a) Die Lösungen für das eindimensionale Teilchen-im-Kasten-Problem für einen Kasten der Länge L sind gegeben als

$$\varphi_j = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin(k_j x)$$

(mit $k_j = \frac{\pi}{L} j$ und $\varepsilon_j = \frac{k_j^2}{2}$) Berechnen Sie ε_1 und ε_2 unter der Annahme das $L = \pi$.

(b) Für dieses Problem wurde auch folgendes lokales Dichtefunktional optimiert:

$$T^{loc}[\rho] = 1.645 \int_{-\infty}^{\infty} dx \; \rho^3(x)$$

(Beachten Sie, dass im Kasten kein Potential herrscht $V = 0$ und außerhalb die Wellenfunktion und Dichte verschwinden und daher der kinetische Term die Gesamtenergie beschreibt.) Bestimmen Sie mittels dieses Funktionals die Energie für **ein** Teilchen in diesem Kasten. Hinweis:

$$\int_0^{\pi m} \sin^{2n}(x)\, dx = \left(\frac{1}{1+1}\right)\left(\frac{3}{3+1}\right)\left(\frac{5}{5+1}\right)\cdots\left(\frac{2n-1}{2n}\right)\pi m \quad \forall n, m \in N^+$$

(c) Bestimmen Sie weiterhin die Energie für **zwei** Teilchen im Kasten. Nehmen Sie an, dass die beiden niedrigsten Zustände besetzt sind und die Dichte additiv ist. Vernachlässigen Sie die Interferenz. Hinweis:

$$\begin{aligned}\int_0^{\pi/2} \sin^2(x)\sin^4(2x)dx &= \frac{3\pi}{32} \\ \int_0^{\pi/2} \sin^4(x)\sin^2(2x)dx &= \frac{5\pi}{64}\end{aligned}$$

(d) Vergleichen Sie die Energien aus b) und c) mit den exakten Energien aus Teilaufgabe a).