



Theoretische Chemie III

Übungsblatt Nr. 2

WS 2019/20

Zusammenfassung 1 Configuration Interaction

- Was versteht man in der Quantenchemie unter Elektronenkorrelation? Wie wird diese in Hartree-Fock behandelt?
- Schreiben Sie den Ansatz für den Full-CI-Energieerwartungswert und die Full-CI-Wellenfunktion auf. Ist die Anzahl der Summanden in der Wellenfunktion endlich oder unendlich?
- Wie ist die Elektronenkorrelation in Full-CI beschrieben? Wie beeinflusst die Wahl des Basissatzes die Full-CI-Energie?
- Wie (bzw. nach welchem Kriterium) wird die CI-Entwicklung bei CIS, CISD und CISDT abgebrochen? Welche weiteren Abbruchkriterien wären prinzipiell möglich?
- Erläutern Sie, warum abgebrochene CI-Entwicklungen nicht größenkonsistent sind.
- Skizzieren Sie die Blockstruktur der CI-Matrix für eine Entwicklung mit Singles, Doubles und Triples (CISDT). Welche Blöcke sind Null? Erläutern Sie damit auch, weshalb eine CIS-Rechnung die Beschreibung des Grundzustands nicht verbessert.
- Wie wird aus der CI-Matrix der CI-Energieerwartungswert bestimmt?

Aufgabe 3 Brillouin-Theorem

Werten Sie für den Hamiltonoperator

$$\hat{H} = \hat{O}_1 + \hat{O}_2 = \sum_{\alpha} \hat{h}_{\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \frac{1}{r_{\alpha\beta}}$$

das Element $\langle \psi | \hat{H} | \psi_i^a \rangle$ aus. Verwenden Sie dazu (ohne Beweis!) die Slater-Condon-Regeln aus der Vorlesung. Welchen Elementen der Fock-Matrix entspricht dieser Ausdruck und welchen Wert nimmt er somit an?

Aufgabe 4 Configuration Interaction

- (a) Die Anzahl P der angeregten Determinanten vom Anregungsgrad m (Singles: $m = 1$, Doubles: $m = 2$, etc.) lässt sich berechnen nach

$$P(m) = \binom{N_{occ}}{m} \binom{N_{virt}}{m}$$

wobei N_{occ} die Anzahl der besetzten und N_{virt} die Anzahl der virtuellen Orbitale darstellt. Bestimmen Sie die Gesamtzahl aller Determinanten in einer CISD-Wellenfunktion in Abhängigkeit von N_{occ} und N_{virt} und schreiben Sie diese als Summe ganzzahliger Potenzen:

$$P_{gesamt} = a_1 N_{occ}^{k_1} N_{virt}^{l_1} + a_2 N_{occ}^{k_2} N_{virt}^{l_2} + \dots \quad a \in \mathbb{R}; k, l \in \mathbb{N}$$

Welcher Term der Reihe wird für große Werte von N_{occ} und N_{virt} den dominanten Beitrag zu P_{gesamt} liefern (asymptotisches Verhalten)?

- (b) Jede CI-Rechnung beinhaltet eine Diagonalisierung, also die Lösung eines Eigenwertproblems der Form

$$\mathbf{H}\mathbf{C} = \mathbf{C}\mathbf{E}$$

wobei \mathbf{C} die Matrix der Eigenvektoren und \mathbf{E} die Diagonalmatrix der Eigenwerte ist. Bestimmen Sie \mathbf{C} und \mathbf{E} für folgendes \mathbf{H} :

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} 1 & 5 \\ 3 & 3 \end{pmatrix}$$