



Theoretische Chemie III

Übungsblatt Nr. 4

WS 2019/20

Zusammenfassung 3 Hartree-Fock

- Rekapitulieren Sie noch einmal die Teilschritte zur Herleitung der kanonischen Hartree-Fock-Gleichungen.
- Schreiben Sie die Roothaan-Hall-Gleichung auf und erklären Sie (mit Formel) die Bedeutung der Koeffizienten in der Matrix \mathbf{C} . Welcher Ansatz führt zur Einführung der MO-Koeffizienten und welcher Vorteil ergibt sich daraus?
- Skizzieren Sie den Ablauf einer SCF-Rechnung zur Lösung der Roothaan-Hall-Gleichung. Welche Daten des Systems müssen Sie zu Beginn der Rechnung festlegen und was erhalten Sie als Ergebnis?

Aufgabe 8 Methode der Lagrange-Multiplikatoren

Gegeben sei die Funktion

$$f(x, y) = xe^{-x^2-y^2}.$$

Bestimmen Sie das Minimum dieser Funktion entlang der Geraden $y = x$ mit Hilfe der Methode der Lagrange-Multiplikatoren:

Verwenden Sie die Lagrange-Funktion

$$L(x, y, \lambda) = xe^{-x^2-y^2} + \lambda(y - x)$$

in die, mit Hilfe des Lagrange-Multiplikators λ , die Nebenbedingung $y - x = 0$ miteinbezogen wurde. Berechnen Sie die partiellen Ableitungen von $L(x, y, \lambda)$ nach allen drei Variablen und setzen Sie die Ableitungen gleich Null. Lösen Sie anschliessend das erhaltene Gleichungssystem. (Eine tiefere Einführung in die Methode mit Beispielrechnungen finden Sie z.B. unter <http://massmatics.de/de/files/2012/09/Lagrangeoptimierung-v1.0.pdf>)

Aufgabe 9 Unitäre Transformation der Wellenfunktion

Es sei eine unitäre Transformationsmatrix U ($UU^\dagger = 1$) gegeben, die die Orbitale φ in die Orbitale φ' transformiert:

$$\varphi'_i = \sum_j \varphi_j U_{ji}$$

(a) Es sei $|\Psi\rangle$ die Slaterdeterminante über die Orbitale φ_i und $|\Psi'\rangle$ über die Orbitale φ'_i . Die Matrix \mathbf{A} bezeichne die Matrix, deren Determinante in $|\Psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det(\mathbf{A})$ auftritt (Orbitalindex = Spaltenindex, Elektronenindex = Zeilenindex). Zeigen Sie, dass für die transformierte Determinante $|\Psi'\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det(\mathbf{A}\mathbf{U})$ gilt.

(b) Verwenden Sie $\det(\mathbf{A}\mathbf{B}) = \det(\mathbf{A}) \det(\mathbf{B})$ und die Definition einer unitären Matrix, um zu zeigen, dass gilt:

$$\det(\mathbf{U}) = e^{i\phi}$$

und zeigen Sie, dass sich $|\Psi'\rangle$ und $|\Psi\rangle$ nur um diesen sog. Phasenfaktor unterscheiden.

(c) Welche Auswirkung hat der Phasenfaktor auf beobachtbare Größen, wie Erwartungswerte und Aufenthaltswahrscheinlichkeiten/Ladungsdichten? Beweisen Sie dies, indem Sie $\langle\Psi|\Psi\rangle$ mit $\langle\Psi'|\Psi'\rangle$ und $\langle\Psi|\hat{O}|\Psi\rangle$ mit $\langle\Psi'|\hat{O}|\Psi'\rangle$ vergleichen.

Aufgabe 10 Unitäre Transformation des Fockoperators

Die allgemeinen Hartree-Fock Gleichungen lauten:

$$\hat{F} |\varphi_i\rangle = \sum_j \epsilon_{ji} |\varphi_j\rangle,$$

wobei der Fockoperator definiert ist als:

$$\hat{F} = \hat{h} + \sum_j^N (\hat{J}_j - \hat{K}_j).$$

(a) Zeigen Sie, dass die Lagrangemultiplikatoren ϵ_{ki} die Matrixelemente des Fockoperators $\langle\varphi_k|\hat{F}|\varphi_i\rangle$ in der Molekülorbitalbasis sind.

Da die Matrix ϵ_{ki} hermitesch ist, kann man immer eine unitäre Transformation \mathbf{U} finden, die ϵ_{ki} diagonalisiert, wobei ϵ' eine Diagonalmatrix ist:

$$\epsilon' = \mathbf{U}^\dagger \epsilon \mathbf{U}$$

Transformiert man ebenfalls die Molekülorbitale φ_i mit dieser Matrix \mathbf{U} :

$$\varphi'_i = \sum_j \varphi_j U_{ji}$$

so erhält man schließlich die kanonischen Hartree-Fock Gleichungen:

$$\hat{F} |\varphi'_i\rangle = \epsilon'_i |\varphi'_i\rangle,$$

wobei die $|\varphi'_i\rangle$ Eigenfunktionen des Fockoperators mit Eigenwert ϵ'_i sind.

(b) Zeigen Sie, dass die transformierten Molekülorbitale $\{\varphi'_i\}$ genauso wie die ursprünglichen Molekülorbitale $\{\varphi_i\}$ orthonormal sind.

(c) Zeigen Sie, dass der Fockoperator \hat{F} invariant bezüglich unitärer Transformation ist, dass also gilt:

$$\hat{F} = \hat{h} + \sum_j^N (\hat{J}_j - \hat{K}_j) = \hat{h} + \sum_j^N (\hat{J}'_j - \hat{K}'_j) = \hat{F}'$$

Nutzen Sie dazu die Definitionen von \hat{J} , \hat{K} , \hat{J}' und \hat{K}' :

$$\begin{aligned} \hat{J}_j \varphi_i(1) &= \left[\int \varphi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_j(2) d\mathbf{x}_2 \right] \varphi_i(1) & \hat{K}_j \varphi_i(1) &= \left[\int \varphi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_i(2) d\mathbf{x}_2 \right] \varphi_j(1) \\ \hat{J}'_j \varphi'_i(1) &= \left[\int \varphi_j'^*(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi'_j(2) d\mathbf{x}_2 \right] \varphi'_i(1) & \hat{K}'_j \varphi'_i(1) &= \left[\int \varphi_j'^*(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi'_i(2) d\mathbf{x}_2 \right] \varphi'_j(1) \end{aligned}$$

(d) Leiten Sie die Formel für ein Coulomb- und Austauschmatrixelement ($J_{\mu\nu} = \langle \mu | \hat{J} | \nu \rangle$, $K_{\mu\nu} = \langle \mu | \hat{K} | \nu \rangle$) in der AO-Basis (durch Einsetzen des LCAO-Ansatzes) her.