Theoretische Chemie III

Übungsblatt Nr. 6

WS 2019/20

Zusammenfassung 5 Störungstheorie und MPX

(a) Wie werden der exakte Hamiltonoperator, die Energie und die Wellenfunktion im Rahmen der (Rayleigh-Schrödinger) Störungstheorie beschrieben bzw. entwickelt?

(b) Wie ist die Wellenfunktion normiert? Was ist der Vorteil einer solchen Normierung?

(c) Geben Sie einen allgemeinen Ausdruck für die Energie k-ter Ordnung an. Wie lautet die Wigner-Regel?

(d) Wie sind $\hat{H}_0$ und $\hat{H}'$ in der Møller-Plesset Störungstheorie definiert und warum?

(e) Wie sind die MP0-Energie ($E_0^{(0)}$) und die MP1-Energie ($E_0^{(0)} + E_0^{(1)}$) zu interpretieren? Geben Sie für die MP2-Korrektur ($E_0^{(2)}$) jeweils einen Ausdruck in der MO- und AO-Basis an. Wie skaliert demnach die MP2-Methode?

Aufgabe 14 RS-Störungstheorie

Der Hamilton-Operator eines Systems lasse sich zerlegen in einen exakt lösbaren Teil $\hat{H}_0$ mit den Lösungen $|\Psi_i^{(0)}\rangle$ und $E_i^{(0)}$ und einen Störoperator $\hat{V}$:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda\hat{V} \tag{1}$$

(a) Leiten Sie aus Gleichung 1, der Schrödinger Gleichung und den Entwicklungen für die Energie und die Wellenfunktion (Zusammenfassung 5) die Gleichungen λ^0-ter, λ^1-ter (vgl. Gleichung 2) und λ^2-ter Ordnung her.

$$\hat{H}_0 |\Psi_i^{(1)}\rangle + \hat{V} |\Psi_i^{(0)}\rangle = E_i^{(0)} |\Psi_i^{(1)}\rangle + E_i^{(1)} |\Psi_i^{(0)}\rangle \tag{2}$$

Da die Störwellenfunktion erster Ordnung $|\Psi_i^{(1)}\rangle$ nicht bekannt ist, wird sie aus der ungestörten Wellenfunktion wie folgt entwickelt.

$$|\Psi_i^{(1)}\rangle = \sum_{j\neq i} c_j^{(1)} |\Psi_j^{(0)}\rangle \tag{3}$$

(b) Begründen Sie die Einschränkung $j \neq i$. Bis zu welcher Ordnung lässt sich die Energie berechnen, wenn $|\Psi_i^{(1)}\rangle$ bekannt ist?

(c) Leiten Sie einen Ausdruck für $c_j^{(1)}$ her, indem sie Gleichung 3 in 2 einsetzen von links mit $\langle\Psi_k^{(0)}|$ mit $k \neq i$ multiplizieren.

$$c_j^{(1)} = \frac{\langle\Psi_j^{(0)}| \hat{V} |\Psi_i^{(0)}\rangle}{E_i^{(0)} - E_j^{(0)}} \tag{4}$$

(d) Begründen Sie die obige Annahme, dass $k \neq i$.

(e) Die Energie dritter Ordnung lässt sich wie folgt schreiben (vgl. TCII).

$$E_i^{(3)} = \langle\Psi_i^{(1)}| \hat{V} - E_i^{(1)} |\Psi_i^{(1)}\rangle \tag{5}$$

Schreiben Sie $E_i^{(2)}$ und $E_i^{(3)}$ in Abhängigkeit von $|\Psi_i^{(0)}\rangle$ aus. Verwenden Sie das Ergebnis der Aufgabe (c).

Aufgabe 15 MP2-Energie

In der obigen Aufgabe hatten wir im Rahmen der RS-Störungstheorie folgenden Ausdruck für die Energiekorrektur zweiter Ordnung des Grundzustands $|0\rangle$ erhalten. $|n\rangle$ beschreibt dabei einen angeregten Zustand.

$$E_0^{(2)} = \sum_{n\neq 0} \frac{\langle 0| \hat{V} |n\rangle \langle n| \hat{V} |0\rangle}{E_0 - E_n} \tag{6}$$

Daraus soll nun die MP2-Energiekorrektur abgeleitet werden.

(a) Werten Sie zunächst den folgen Ausdruck aus, indem Sie $\hat{V} = \hat{H} - \hat{H}_0$ einsetzen und die Slater-Condon-Regeln anwenden.

$$\sum_{n\neq 0} \langle 0| \hat{V} |n\rangle \tag{7}$$

Welche Anregungen $|n\rangle$ gehen in den Energieterm ein? Wie sähe der Term aus, wenn man zuvor keine Hartree-Fock-Rechnung durchgeführt hätte?

(b) Schreiben Sie den Nenner $(E_0 - E_n)$ als Summe von Orbitalenergien aus und geben Sie den finalen Ausdruck für $E_0^{(2)}$ an.