

### Aufgabe 1: Koopman's Theorem

Gegeben sei der HF-Grundzustand eines N-Elektronensystems,

$${}^N\Psi_0 = |\psi_1\psi_2\cdots\psi_N\rangle. \quad (1)$$

Man füge nun ein zusätzliches Elektron zu dem System (in das virtuelle Orbital  $a$ ) hinzu.

- (a) Berechnen Sie, unter der Annahme, dass die besetzten Orbitale in  $\Psi_0$  auch optimal für

$${}^{N+1}\Psi^a = |\psi_1\psi_2\cdots\psi_N\psi_a\rangle \quad (2)$$

sind, die Elektronenaffinität, EA, des N+1-Systems (Koopman's Theorem):

$$EA = E_0 - E^a. \quad (3)$$

Dabei ist  $E_0$  Energie des N-Elektronensystems,  $E^a$  die des N+1 Elektronensystems.

- (b) Warum ist Koopman's Theorem besser für die Berechnung der Ionisationsenergie ( $IP = {}^{N-1}E_i - {}^N E_0 = -\epsilon_i$ ) als für die der Elektronenaffinität?

### Aufgabe 2: Brillouin's Theorem

Beweisen Sie Brillouin's Theorem

$$\langle\Psi_0|H|\Psi_i^a\rangle = 0 \quad (4)$$

mit

$$\Psi_0 = |\psi_1\psi_2\cdots\psi_i\cdots\psi_N\rangle \quad (5)$$

und

$$\Psi_i^a = |\psi_1\psi_2\cdots\psi_a\cdots\psi_N\rangle. \quad (6)$$

( $\Psi_i^a$  ist eine von Orbital  $i$  nach Orbital  $a$  einfach angeregte Slaterdeterminante!)