

Theoretische Chemie II - Mehrteilchensysteme

Wolfgang Eisfeld
Lehrstuhl für Theoretische Chemie
Universität Bielefeld

WS 2006/2007

Inhaltsverzeichnis

1	Allgemeines	9
1.1	Isolierte Zweiteilchensysteme	9
1.2	Separable Mehrteilchensysteme	10
2	Die Adiabatische Näherung	13
3	Die Hartree- oder <i>mean-field</i> Methode	17
4	Ununterscheidbare Teilchen und das Pauli-Prinzip	23
4.1	Identische Teilchen und Ununterscheidbarkeit	23
4.1.1	Grundüberlegungen	23
4.1.2	Auswirkung auf die N -Teilchenbeschreibung	24
4.1.3	Vertauschung und Permutation ununterscheidbarer Teilchen	25
4.2	Spin-Statistik-Theorem und Pauli-Prinzip	27
5	Slater-Determinanten	31
5.1	Definition und Eigenschaften	31
5.2	Normierung der Slater-Determinante	33
5.3	Erwartungswerte von Slater-Determinanten	34
5.3.1	Erwartungswerte von Einteilchen-Operatoren	34
5.3.2	Erwartungswerte von Zweiteilchen-Operatoren	35

5.4	Matrixelemente: Die Slater-Condon-Regeln	37
6	Die Hartree-Fock-Methode	39
6.1	Die Hartree-Fock-Näherung	39
6.2	Herleitung der Hartree-Fock-Gleichungen	40
6.3	Interpretation der Hartree-Fock-Gleichungen	43
6.4	Hartree-Fock-Energie und Orbitalenergien	44
6.5	Orbitalenergien und Koopmans' Theorem	44
6.6	Brillouins Theorem	46
6.7	Closed-shell Restricted Hartree-Fock	47
6.7.1	Der Elektronenspin	47
6.7.2	LCAO-Ansatz und Algebraisierung	49
6.7.3	Lösungsprozedur: Das Hartree-Fock-SCF-Verfahren	51
6.8	Hartree-Fock-Moleküleigenschaften	52
7	Behandlung der Elektronenkorrelation	53
7.1	Konfigurationswechselwirkung (CI)	53
7.2	Beschreibung von H_2 in minimaler Basis	57
7.3	Abgebrochene CI-Entwicklung und Größenkonsistenz	60
7.4	Møller-Plesset Störungstheorie	64
8	Spin von Mehrteilchensystemen	67
8.1	Spin-Operatoren	67
8.2	Der Gesamtspin von Mehrteilchensystemen	69
8.3	Vektorkopplung	70
8.4	Kopplung von mehr als zwei Spins	73

<i>INHALTSVERZEICHNIS</i>	7
8.5 Kopplung allgemeiner Drehimpulse: Atomzustände	76
9 Grundlagen der Dichtefunktional-Theorie	79
9.1 Die Elektronendichte	79
9.2 Die Hohenberg-Kohn-Theoreme	81
9.3 Die Kohn-Sham-Methode	83
9.4 Approximative Dichtefunktionale	86
9.4.1 Die Lokale Dichte-Approximation (LDA)	87
9.4.2 Gradientenkorrekturen	88
9.4.3 Hybrid-Funktionale, Meta-GGA,	89