

Dichtefunktionaltheorie

Lecture 1: Grundlagen der Quantenmechanik

Postulate der Quantenmechanik I

1. Der **Zustand** eines Systems wird durch eine Wellenfunktion $\Psi(r_1, r_2, \dots, t)$ beschrieben.
Der Zustandsraum des Systems ist der Hilbertraum.

2. **Observable** werden von hermiteschen Operatoren repräsentiert.

$$\int f_m^* \Omega f_n d\tau = \int (\Omega f_m)^* f_n d\tau \Leftrightarrow \langle m | \Omega | n \rangle = \langle n | \Omega | m \rangle^*$$

3. Der Wert einer Observablen ist bei ihrer **Messung** gleich dem Erwartungswert des entsprechenden Operator. Einzelne Messwerte können nur Eigenwerte der entsprechenden Observable sein

$$\langle \Omega \rangle = \langle \psi | \Omega | \psi \rangle \quad \text{falls } \psi \text{ normiert ist}$$

- a) ψ sei Eigenfunktion von Ω , ω der zugehörige Eigenwert:

$$\langle \Omega \rangle = \int \psi^* \omega \psi d\tau = \omega$$

Postulate der Quantenmechanik II

- b) ψ sei keine Eigenfunktion von Ω . Die Wellenfunktion muss dann als Linearkombination von Eigenfunktionen von Ω dargestellt werden:

$$\psi = \sum_m c_m \psi_m$$

$$\begin{aligned} \langle \Omega \rangle &= \int \psi^* \Omega \psi d\tau = \int \sum_m (c_m \psi_m)^* \Omega \sum_n (c_n \psi_n) d\tau = \sum_{m,n} c_m^* c_n \int \psi_m^* \Omega \psi_n d\tau \\ &= \sum_{m,n} c_m^* c_n \omega_n \int \psi_m^* \psi_n d\tau = \sum_n |c_n|^2 \omega_n \end{aligned}$$

Eine Messung liefert hier einen der Eigenwerte von Ω , die Wahrscheinlichkeit, dass ein gewisser Wert gemessen wird, beträgt $|c_n|^2$

4. Das Betragsquadrat der Wellenfunktion gibt die **Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte** an, die Normierung sorgt anschaulich für das Setzen der Gesamtwahrscheinlichkeit auf 1.

Postulate der Quantenmechanik III

5. Jede Wellenfunktion muss die zeitabhängige **Schrödingergleichung** erfüllen:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{r}, t) \right) \psi(\mathbf{r}, t).$$

mit $\Delta = \vec{\nabla}^2 = \sum_{k=1}^n \frac{\partial^2}{\partial x_k^2}$. **Hamiltonoperator H**

Diese wird durch den Separationsansatz in einen orts- und zeitabhängigen Teil zerlegt (falls das Potential zeitunabhängig ist).

Die Randbedingungen zum Lösen der Differentialgleichungen sind:

- ψ sei stetig
- ψ sei eindeutig
- ψ sei normierbar

Der Hamiltonoperator

Klassische Hamiltonfunktion
(je ein Term für potentielle und
kinetische Energie)

$$\mathcal{H}(\mathbf{x}, \mathbf{p}) = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{x})$$

Variablen durch Operatoren
ersetzen

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + V(\hat{\mathbf{x}})$$

Wobei gilt

$$\hat{p}(x) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \quad V(\hat{x}) = V(x)$$

$$\rightarrow \mathcal{H}\psi = E\psi$$

$$\hat{H}\psi(\mathbf{x}) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{x}) \right) \psi(\mathbf{x})$$

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$$

Kinetische
Energie der
Elektronen

Kinetische
Energie der
Kerne

Attraktion
Kerne -
Elektronen

Repulsion
der
Elektronen

Repulsion
der Kerne

Mehrelektronenproblem z.B. Helium

$$\Psi = \Psi_{H1} \Psi_{H2}$$

$$H_{He} = H_{H1} + H_{H2} + V_{ee}$$

Verhindert
Separierbarkeit

Dreikörperproblem

Hartree-Fock-Verfahren

A 3D visualization of atomic orbitals, likely for a diatomic molecule. The orbitals are represented as semi-transparent spheres in shades of green and blue. A central pink sphere represents the nucleus. Several orange arrows point towards the orbitals, indicating the direction of the electric field or the orientation of the orbitals.

1. Akt: Die Slaterdeterminante

A 3D visualization of atomic orbitals, similar to the one above. It shows semi-transparent green and blue spheres representing orbitals, with a central pink nucleus and orange arrows pointing towards them.

Orbitalnäherung: $\Psi = \prod_i \chi_i \quad \chi_i \equiv \varphi(r_i)\sigma(s_i)$

- Ununterscheidbarkeit der Elektronen
- Allgemeines Pauli-Prinzip (Antisymmetrie gegenüber Permutationsoperator)
- Determinantenwellenfunktion

1. Akt: Die Slaterdeterminante

Orbitalnäherung: $\Psi = \prod_i \chi_i \quad \chi_i \equiv \varphi(r_i)\sigma(s_i)$

$$\Psi_0 \approx \Phi_{SD} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\bar{x}_1) & \chi_2(\bar{x}_1) & \cdots & \chi_N(\bar{x}_1) \\ \chi_1(\bar{x}_2) & \chi_2(\bar{x}_2) & & \chi_N(\bar{x}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_1(\bar{x}_N) & \chi_2(\bar{x}_N) & \cdots & \chi_N(\bar{x}_N) \end{vmatrix}$$

2. Akt: Auftritt Variationsprinzip

$$H_{MA} = \sum_j H_{H,j} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq l} \frac{e^2}{4\pi\epsilon |r_j - r_l|}$$

$$\langle \Psi_{\text{trial}} | \hat{H} | \Psi_{\text{trial}} \rangle = E_{\text{trial}} \geq E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle$$

$$E_0 = \min_{\Psi \rightarrow N} E[\Psi] = \min_{\Psi \rightarrow N} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle$$

mit der Nebenbedingung $\langle \chi_i | \chi_i \rangle = 1$

3. Akt: Die Hartree-Fock-Gleichungen

$$\hat{f} \chi_i = \epsilon_j \chi_i,$$

$$\hat{f}_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}} + V_{\text{HF}}(i)$$

Lagrange-multiplier

$$V_{\text{HF}}(\vec{x}_1) = \sum_j^N (\hat{J}_j(\vec{x}_1) - \hat{K}_j(\vec{x}_1))$$

$$\hat{J}_j(\vec{x}_1) = \int |\chi_j(\vec{x}_2)|^2 \frac{1}{r_{12}} d\vec{x}_2$$

$$\hat{K}_j(\vec{x}_1) \chi_i(\vec{x}_1) = \int \chi_j^*(\vec{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_i(\vec{x}_2) d\vec{x}_2 \chi_j(\vec{x}_1).$$

4. Akt: SCF

- „Raten“ eines Basissatzes (z.B. H-Wellenfkt.)
- Numerisches Lösen der HF-Gleichungen (Atome)
- Verbesserter Basissatz
- Selbstkonsistente Lösung (Self consistent field)
- Bis Hartree-Fock-Limit

5.Akt: HF für Moleküle

- Roothan Hall Gleichungen
- Born-Oppenheimer Näherung:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$$

5.Akt: HF für Moleküle

- Roothan Hall Gleichungen
- Born-Oppenheimer Näherung:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$$

$$\hat{H}_{elec} \Psi_{elec}(r, R_{param.}) = E_{elec} \Psi_{elec}$$

$$\hat{H}_n \Psi_n = E_n \Psi_n$$

Variation von $R \Rightarrow \hat{V}$

Nachteile HF (aus „chemischer“ Sicht)

- Gemitteltes Potenzialfeld
- „correlation problem“
- Nachträgliche Berücksichtigung (post-HF) zu „teuer“ für relevante Moleküle

