KAI BRANDHORST

JOHANNES NEUGEBAUER

COMPUTERCHEMIE

TECHNISCHE UNIVERSITÄT BRAUNSCHWEIG

Copyright © 2012-2025

Dr. Kai Brandhorst
0000-0002-7028-8631
k.brandhorst@tu-braunschweig.de

Prof. Dr. Johannes Neugebauer
0000-0002-8923-4684
j.neugebauer@uni-muenster.de

TECHNISCHE UNIVERSITÄT BRAUNSCHWEIG
UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK
UNIVERSITÄTSPLATZ 1
38106 BRAUNSCHWEIG
GERMANY

Dieses Werk ist lizenziert unter einer Creative Commons "Namensnennung 4.0 International" Lizenz.

DOI: 10.24355/dbbs.084-202511131605-0

Version: November 2025

Inhaltsverzeichnis

1 *Einleitung* 7

2 *Quantenmechanische Grundlagen* 9

3 *Einelektronenwellenfunktionen* 39

4 *Vielelektronenwellenfunktionen* 63

5 *Das Hartree–Fock-Verfahren* 77

6 *Der LCAO-Ansatz* 83

7 *Basissätze* 97

8 *Geometrieoptimierung* 111

Vorwort

Dieses Dokument dient als Skript zur Vorlesung „Computerchemie“ an der Technischen Universität Braunschweig.

Die Vorlesung „Computerchemie“ setzt gewisse Grundkenntnisse der Quantenmechanik voraus, wie sie im Rahmen der Vorlesung „PC III: Aufbau der Materie“ an der TU Braunschweig vermittelt werden. Darüber hinaus werden auch gewisse mathematische Grundkenntnisse vorausgesetzt, insbesondere:

- komplexe Zahlen
- Lösen einfacher Differentialgleichungen
- Eigenwertprobleme
- lineare Algebra

Kapitel 1

Einleitung

Computerchemie kann im weitesten Sinne als die Entwicklung und Anwendung von Computerprogrammen zur Berechnung , Simulation und Vorhersage von Strukturen, Eigenschaften und Reaktivitäten chemischer Systeme verstanden werden. Sie wird gewöhnlich als ein Teilgebiet der *Theoretischen Chemie* angesehen, die sich zusätzlich auch allgemein mit der Entwicklung neuer Theorien und theoretischer Modelle zur Beschreibung chemischer Vorgänge beschäftigt.

Der Begriff *Molecular Modelling*, der ebenfalls häufig im Zusammenhang mit der Computerchemie fällt, bezieht sich in erster Linie auf die Anwendung von Computerprogrammen (auch solcher, die sehr einfache theoretische Modelle umsetzen) zur Lösung praktisch relevanter Probleme. Dabei ist weniger wichtig, ob die verwendete Theorie strengen Anfrorderungen genügt, sondern ob sie erfolgreich experimentelle Befunde für ein gegebenes Problemfeld simulieren kann.

Die Abgrenzung der Begriffe ist jedoch fließend. Während zwar sowohl die Computerchemie als auch das Molecular Modelling gewöhnlich als Teilgebiete der Theoretischen Chemie angesehen werden, gibt es durchaus auch Molecular–Modelling-Anwendungen, die in den Bereich der Molekularbiologie oder Pharmazie (z.B. „Docking“) fallen. Ebenfalls gibt es Berührungspunkte der Computerchemie zur Molekülphysik und zur Biophysik, z.B. im Bereich der Spektroskopie.

Ein zentraler Aspekt in der Theoretischen Chemie, der auch die Struktur der Computerchemie-Vorlesung wesentlich prägt, ist die Born–Oppenheimer-Näherung, die eine Trennung der Beschreibung von elektronischen und Kern-Freiheitsgraden erlaubt. Damit ergeben sich innerhalb der Theoretischen Chemie zwei große Problemkreise:

- die genaue Berechnung der elektronischen Energie und der zugehörigen elektronischen Eigenschaften bei vorgegebener Struktur des Moleküls, und

- die Berechnung von Eigenschaften und Prozessen, die auf der elektronischen Energie als Funktion der Kernkoordinaten beruhen (z.B. Gleichgewichtsstrukturen, Reaktions-, Aktivierungsenergien, Reaktionspfade bzw. -mechanismen, Schwingungsfrequenzen, Thermodynamik und Kinetik chemischer Reaktionen).

Beide Aspekte sind für die Computerchemie wichtig und werden in der Vorlesung behandelt. Der Schwerpunkt liegt in dieser einführenden Veranstaltung auf dem ersten Problemkreis, da die Ergebnisse des zweiten Aspekts notwendigerweise auf der Qualität der berechneten elektronischen Energie beruhen, die sich von Methode zu Methode deutlich unterscheiden kann. Die unkritische Anwendung quantenchemischer Methoden hat daher der Computerchemie einen schwierigen Stand eingebracht – sowohl bei experimentellen Chemikern, die den Eindruck haben, dass man immer irgendeine Methode finden kann, die das experimentelle Ergebnis reproduziert (zusammen mit vielen anderen Methoden, die falsche Ergebnisse liefern), als auch bei den Theorie-Entwicklern, die die reine Anwendung der Computerchemie manchmal mit der Unkenntnis der zu Grunde liegenden Methodik gleichsetzen.

Ein wichtiges Lernziel der Vorlesung ist es daher, die in der Computerchemie angewandten theoretischen Methoden, insbesondere die der Quantenchemie, einordnen und verstehen zu können, um ihre Einsatzgebiete besser einschätzen und Problemfälle erkennen zu können. Denn richtig eingesetzt hat die Computerchemie in den letzten Jahren unglaubliche Erfolge feiern können, und liefert wichtige Erkenntnisse speziell in solchen Gebieten der Chemie, wo Experimente allein zu komplex werden.

Um diese Ziel zu erreichen, ist die Kenntnis der Grundzüge der Quantenmechanik notwendig, die im ersten Kapitel dieses Skriptes wiederholt werden. Allerdings kann dieses Skript weder ein Lehrbuch der Quantenmechanik noch der Computerchemie ersetzen. Folgende Bücher seien daher an dieser Stelle empfohlen:

- Christopher J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry*, 2nd ed., Wiley, Chichester (2004).
- Frank Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, 2nd ed., Wiley, Chichester (2007)
- Peter Atkins, Ronald Friedman, *Molecular Quantum Mechanics*, 5th ed., Oxford University Press, Oxford (2011).
- Attila Szabo, Neil S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, Dover Publications, Mineola (1996)

Kapitel 2

Quantenmechanische Grundlagen

2.1 Postulate der Quantenmechanik

Ganz allgemein können Theorien nicht „hergeleitet“, sondern lediglich „vorgeschlagen“ werden. Eine wichtige Voraussetzung für akzeptable Theorien ist nach Karl Popper das Kriterium der *Falsifizierbarkeit*, sie muss also widerlegbar sein, ihre Allgemeingültigkeit kann jedoch niemals abschließend bewiesen werden.

Als Beispiel sei das Versagen der klassischen Physik zur Beschreibung sehr kleiner bzw. schneller Teilchen angeführt, welches schlussendlich die Einführung einer neuen Theorie – der Quantenmechanik – erfordert hat.

Eine Theorie zeichnet sich im Allgemeinen dadurch aus, dass sie durch einen Satz von Postulaten definiert ist, aus welchen alle anderen Gesetzmäßigkeiten streng mathematisch abgeleitet und auf ihre Aussagekraft an Experimenten getestet werden können.

Die Quantenmechanik basiert auf den folgenden Postulaten:

2.1.1 Quantenmechanische Zustände

Das grundlegende Postulat der Quantenmechanik kann wie folgt formuliert werden:

Postulat 1: Ein quantenmechanisches System ist vollständig beschrieben durch eine quadratintegrable Funktion der Koordinaten der enthaltenen Teilchen und der Zeit.

Im Gegensatz zu den Zustandsgleichungen der klassischen Physik, nach denen beispielsweise aus der Kenntnis von Ort und Geschwindigkeit eines klassischen Teilchens und der auf dieses wirkenden Kräfte die Bahnkurve nach den Newtonschen Gesetzen vorhergesagt werden kann, ist die Information über die räumliche und zeitliche Entwicklung eines Systems eine Funktion der Teilchen selber. Gewöhnlich wählt man als Symbol für diese – auch als „Wellenfunktion“ bezeichnete – Funktion das Ψ. Für ein System mit einem Teilchen (z.B. einem Elektron) gilt

also:

$$\Psi = \Psi\left(\vec{\mathbf{r}}, t\right) \tag{2.1}$$

wobei der Vektor $\vec{\mathbf{r}}$ die Position des Teilchens im Raum ist,

$$\vec{\mathbf{r}} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}. \tag{2.2}$$

Für Systeme die aus mehreren Teilchen bestehen (z.B. einem Proton und einem Elektron, wie im Wasserstoffatom), ist Ψ eine Funktion sämtlicher Teilchenkoordinaten

$$\Psi = \Psi\left(\vec{\mathbf{r}}_1, \vec{\mathbf{r}}_2, \ldots, \vec{\mathbf{r}}_N, t\right), \tag{2.3}$$

wobei N hier die Anzahl der Teilchen ist, und

$$\vec{\mathbf{r}}_i = \begin{pmatrix} x_i \\ y_i \\ z_i \end{pmatrix} \tag{2.4}$$

die Koordinaten der einzelnen Teilchen sind. Die Wellenfunktion Ψ für ein System aus N Teilchen ist demnach eine Funktion von $3N$ Raumkoordinaten und der Zeit.

Das Postulat besagt, dass das System *vollständig* durch die Angabe dieser Funktion bestimmt ist. Das bedeutet, dass *alle* Informationen, die man über dieses System haben kann, in dieser Funktion stecken.

Des Weiteren ist gefordert, dass die Wellenfunktion „quadratintegrabel“ sein muss. Dieser etwas sperrige Begriff sagt nichts anderes aus, als dass für eine quadratintegrable (i.A. komplexwertige) Funktion $\Psi\left(\vec{\mathbf{r}}, t\right)$ die folgende Bedingung erfüllt sein muss,

$$\sqrt{\int_a^b \left|\Psi\left(\vec{\mathbf{r}}, t\right)\right|^2 \mathrm{d}\vec{\mathbf{r}}} = \sqrt{\int_a^b \Psi^*\left(\vec{\mathbf{r}}, t\right) \Psi\left(\vec{\mathbf{r}}, t\right) \mathrm{d}\vec{\mathbf{r}}} < \infty. \tag{2.5}$$

Das Absolutquadrat der Wellenfunktion $\left|\Psi\left(\vec{\mathbf{r}}, t\right)\right|^2 = \Psi^*\left(\vec{\mathbf{r}}, t\right) \Psi\left(\vec{\mathbf{r}}, t\right)$ entspricht gemäß der sog. Born-Interpretation[1] einer Wahrscheinlichkeitsdichte, so dass

[1] Die Born-Interpretation kann aus den folgenden Postulaten hergeleitet werden.

$$\left|\Psi\left(\vec{\mathbf{r}}, t\right)\right|^2 \mathrm{d}\vec{\mathbf{r}} = \left|\Psi\left(x, y, z, t\right)\right|^2 \mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z \tag{2.6}$$

der Wahrscheinlichkeit entspricht, das durch Ψ beschriebene Teilchen zur Zeit t im Volumenelement $\mathrm{d}\vec{\mathbf{r}}$ bzw. $\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z$ zu finden. Da sich das Teilchen irgendwo befinden muss, muss die Summe der Wahrscheinlichkeiten über alle infinitesimal kleinen Volumenelemente gleich eins (100%) sein. Diese Summe über unendlich viele infinitesimal kleine Volumenelemente kann als Integral ausgedrückt werden,

$$\int_{-\infty}^{\infty} \left|\Psi\left(\vec{\mathbf{r}}, t\right)\right|^2 \mathrm{d}\vec{\mathbf{r}} = 1 \tag{2.7}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} \left|\Psi\left(x, y, z, t\right)\right|^2 \mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z = 1 \tag{2.8}$$

Eine Wellenfunktion deren Integral über das Absolutquadrat einen endlichen Wert N annimmt

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi(\vec{\mathbf{r}}, t)|^2 \, \mathrm{d}\vec{\mathbf{r}} = N \tag{2.9}$$

kann mittels Division durch N bzw. $\sqrt{N}$ immer „normiert“ werden

$$\frac{1}{N} \int_{-\infty}^{\infty} |\Psi(\vec{\mathbf{r}}, t)|^2 \, \mathrm{d}\vec{\mathbf{r}} = 1 \tag{2.10}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \left| \frac{1}{\sqrt{N}} \Psi(\vec{\mathbf{r}}, t) \right|^2 \mathrm{d}\vec{\mathbf{r}} = 1. \tag{2.11}$$

Die Forderung der *Quadratintegrabilität* ist demnach gleichbedeutend mit dem Begriff der *Normierbarkeit*. Diese Forderung wird von Funktionen erfüllt deren Funktionswerte nicht unendlich groß sind, bzw. sich die unendlich großen Werte ausschließlich über ein infinitesimal kleines Intervall erstrecken.

Wie später noch deutlich werden wird, müssen akzeptable Wellenfunktionen *eindeutig* sein.[2] Des Weiteren muss die Funktion stetig sein, da wir Ableitungen der Funktion berechnen können müssen, und auch ihre 1. Ableitung muss stetig sein, zumindest für Potentiale, die nicht unendlich groß sind. Damit bildet z.B. das Teilchen in einem Kasten mit unendlich hohen Potentialwänden eine Ausnahme, da dort die Wellenfunktion in der Tat eine unstetige 1. Ableitung an den Kastenwänden hat.

[2] Diese Forderung wird eigentlich schon durch den Begriff „Funktion“ deutlich.

2.1.2 Observablen in der Quantenmechanik

Das grundlegende Postulat der Quantenmechanik (*vide supra*) besagt, dass sämtliche Informationen – also auch alle beobachtbaren bzw. messbaren Eigenschaften – in der Wellenfunktion enthalten sind; es trifft allerdings keinerlei Aussagen darüber, wie diese Informationen aus der Wellenfunktion ermittelt werden können. Mit dieser Problematik beschäftigt sich das zweite Postulat der Quantenmechanik. Es besagt:

Postulat 2: Jede beobachtbare Größe („Observable“) eines Systems wird von einem linearen, hermiteschen Operator [im Hilbertraum quadratintegrabler Funktionen] repräsentiert, der die folgenden Vertauschungsrelationen erfüllt $[\hat{q}, \hat{p}_{q'}] = \imath\hbar\delta_{q,q'}$, $[\hat{q}, \hat{q}'] = 0$, $[\hat{p}_q, \hat{p}_{q'}] = 0$ *wobei* q *und* q' *jeweils einer der Koordinaten* x, y *und* z *entsprechen und* $\hat{p}_q$ *und* $\hat{p}_{q'}$ *die Impulsoperatoren entlang der entsprechenden Richtung sind.*

Nach diesem Postulat sind also klassische Observablen durch quantenmechanische Operatoren zu ersetzen, welche die o.g. Bedingungen erfüllen müssen.

Operatoren Ein Operator ist eine mathematische Vorschrift, durch die man aus mathematischen Objekten (z.B. Funktionen) neue Objekte bilden kann. Diese Vorschriften können beispielsweise die Addition,

Subtraktion, Multiplikation, Division, Differentiation, Integration, etc. sein. Als allgemeine Bezeichnung für Operatoren soll hier $\hat{A}$, $\hat{B}$ verwendet werden; die Funktionen, auf die diese Operatoren wirken, seien mit ψ, φ symbolisiert. Nach dem 2. Postulat haben die in der Quantenmechanik auftretenden Operatoren die Eigenschaften der Linearität und der Hermitezität.

Linearität Für einen linearen Operator $\hat{A}$ gilt

$$\hat{A}\,(\alpha\psi + \beta\varphi) = \alpha\hat{A}\psi + \beta\hat{A}\varphi, \tag{2.12}$$

wobei α und β Konstanten sind.

Hermitezität Für hermitesche (oder selbstadjungierte) Operatoren gelten folgende Eigenschaften:

$$\int \varphi^*(\hat{A}\psi)\mathrm{d}\vec{\mathbf{r}} = \int \psi^*(\hat{A}\varphi)\mathrm{d}\vec{\mathbf{r}} = \int (\hat{A}\psi)^*\varphi\mathrm{d}\vec{\mathbf{r}} = \int (\hat{A}\varphi)^*\psi\mathrm{d}\vec{\mathbf{r}}. \tag{2.13}$$

Für *reelle* Operatoren und Wellenfunktionen kann auf die Komplexkonjugation verzichtet werden und es ergibt sich die einfachere Beziehung

$$\int \varphi(\hat{A}\psi)\mathrm{d}\vec{\mathbf{r}} = \int \psi(\hat{A}\varphi)\mathrm{d}\vec{\mathbf{r}}. \tag{2.14}$$

Wenn diese Forderung erfüllt ist, bezeichnet man den Operator als *symmetrisch*. Die Hermitezität ist wegen $\hat{A}^* = \hat{A}$ sowie der Vertauschbarkeit von Faktoren (Kommutativgesetz) für alle reellen multiplikativen Operatoren erfüllt.

Ortsdarstellung und Impulsdarstellung von Operatoren Das zweite Postulat der Quantenmechanik ist in Form von abstrakten Orts- und Impulsoperatoren formuliert. Konkrete *Darstellungen* dieser Operatoren erhält man indem man diese Operatoren als konkrete mathematische Operatoren (wie z.B. Multiplikation, Differentiation, etc.) ausdrückt. Die gängigste Darstellung des Orts- und Impulsoperators ist die sogenannte *Ortsdarstellung*, in der der Ortsoperator $\hat{q}$ durch die Multiplikation mit einer Ortskoordinate q (z.B. x) und der Impulsoperator $\hat{p}_q$ parallel zu q als Ableitung bezüglich dieser Koordinate definiert ist:

$$\text{Ortsdarstellung}: \quad q \longrightarrow \hat{q} = q\times \quad p_q \longrightarrow \hat{p}_q = -\imath\hbar\frac{\partial}{\partial q} \tag{2.15}$$

mit $\hbar = \frac{h}{2\pi}$. Warum der Impulsoperator genau in dieser Art und Weise dargestellt wird, wird später noch deutlich. Für den Moment kann es aber als fundamentales Postulat der Quantenmechanik angesehen werden.

Neben der Ortsdarstellung gibt es weitere Arten der Darstellung von Operatoren. In der sogenannten *Impulsdarstellung* wird der Impulsoperator $\hat{p}_q$ parallel zu q durch einfache Multiplikation und der Ortsoperator $\hat{q}$ als Ableitung bezüglich des Impulses p_q definiert:

$$\text{Impulsdarstellung}: \quad q \longrightarrow \hat{q} = \imath\hbar\frac{\partial}{\partial p_q} \quad p_q \longrightarrow \hat{p}_q = p_q\times \tag{2.16}$$

Beide Darstellungen sind äquivalent und erfüllen die Bedingungen des 2. Postulats.

Vektorielle Darstellung des Orts- und Impulsoperators Die Definitionen für die x-, y- und z-Komponenten des Orts- und Impulsoperators können auch zu einer vektoriellen (Orts-)Darstellung zusammengefasst werden:

$$\text{Ortsdarstellung}: \quad \vec{\mathbf{r}}_i \longrightarrow \hat{\vec{\mathbf{r}}}_i = \vec{\mathbf{r}}_i \times \quad \vec{\mathbf{p}}_i \longrightarrow \hat{\vec{\mathbf{p}}}_i = -\imath\hbar\vec{\nabla}_i \tag{2.17}$$

Der zusätzliche Index i macht deutlich, dass das System auch mehrere Teilchen enthalten kann, so dass den klassischen Impulsen der verschiedenen Teilchen nun verschiedene Ableitungsoperatoren entsprechen. Des Weiteren wurde ein neues Symbol $\vec{\nabla}_i$ – der sogenannte *Nabla-Operator* – eingeführt,

$$\vec{\nabla}_i = \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x_i} \\ \frac{\partial}{\partial y_i} \\ \frac{\partial}{\partial z_i} \end{pmatrix}. \tag{2.18}$$

Dieser Operator ist also ein Differentialoperator in Form eines Vektors. Wird er auf eine skalare Funktion angewendet, so ist das Ergebnis ein Vektor.

Kommutatoren Eine wichtige Eigenschaft von quantenmechanischen Operatoren ist die, dass im Allgemeinen die mehrfache Anwendung von verschiedenen Operatoren ($\hat{A}$ gefolgt von $\hat{B}$, $\hat{A}\hat{B}$, bzw. $\hat{B}$ gefolgt von $\hat{A}$, $\hat{B}\hat{A}$) zu verschiedenen Resultaten führt. Allgemein gilt also für quantenmechanische Operatoren

$$\hat{A}\hat{B} \neq \hat{B}\hat{A}, \tag{2.19}$$

das heißt, dass Operatoren im Allgemeinen nicht *kommutieren*. Die Größe $\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$ heißt *Kommutator von $\hat{A}$ und $\hat{B}$* und wird $[\hat{A}, \hat{B}]$ geschrieben:

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}. \tag{2.20}$$

Kommutator $[\hat{x}, \hat{p}_x]$ in der Ortsdarstellung Der Kommutator $[\hat{x}, \hat{p}_x]$ in der Ortsdarstellung kann durch Einsetzen der entsprechenden Darstellungen des Orts- und Impulsoperators in Gl. 2.20 ausgewertet werden.[3] Da es sich jeweils um Operatoren handelt welche auf eine Funktion f wirken, gilt:

[3] Hier ist willkürlich x als Koordinate gewählt. Man erhält entsprechende Ergebnisse für y und z.

$$\begin{aligned}
[\hat{x}, \hat{p}_x] f &= (\hat{x}\hat{p}_x - \hat{p}_x\hat{x})\, f && (2.21)\\
&= -x\imath\hbar\frac{\partial}{\partial x} f + \imath\hbar\frac{\partial}{\partial x} x f && (2.22)\\
&= -x\imath\hbar\frac{\partial}{\partial x} f + \imath\hbar f + x\imath\hbar\frac{\partial}{\partial x} f && (2.23)\\
&= \imath\hbar f && (2.24)\\
[\hat{x}, \hat{p}_x] &= \imath\hbar && (2.25)
\end{aligned}$$

Der Kommutator des Ortes und des entsprechenden Impulses entlang der gleichen Koordinate ist also von Null verschieden. Beispielhaft sei

hier auch noch der Kommutator für den Ort und einen Impuls orthogonal zu der Ortskoordinate ausgewertet:

$$
\begin{aligned}
[x, p_y] f &= (x p_y - p_y x)\, f && (2.26)\\
&= -x\imath\hbar \frac{\partial}{\partial y} f + \imath\hbar \frac{\partial}{\partial y} x f && (2.27)\\
&= -x\imath\hbar \frac{\partial}{\partial y} f + 0 f + x\imath\hbar \frac{\partial}{\partial y} f && (2.28)\\
&= 0 f && (2.29)\\
[x, p_y] &= 0 && (2.30)
\end{aligned}
$$

Wie man leicht erkennt, ist der Kommutator für den Orts- und Impulsoperator immer Null wenn der Impuls orthogonal zu der Ortskoordinate ist. Allgemein gilt also:

$$[\hat{q}, \hat{p}_{q'}] = \imath\hbar\delta_{q,q'} \tag{2.31}$$

wobei das sog. Kronecker-Delta $\delta_{i,j}$ eingeführt wurde, welches folgendermaßen definiert ist:

$$\delta_{i,j} = \begin{cases} 0 & i \neq j \\ 1 & i = j \end{cases} \tag{2.32}$$

Wie erwartet erfüllen die Definitionen des Orts- und Impulsoperators in der Orts- so wie in der Impulsdarstellung[4] die Forderungen des 2. Postulats der Quantenmechanik bzgl. der Kommutation der Operatoren. Die explizite Darstellung der Kommutatoren $[\hat{q}, \hat{q}'] = 0$ und $[\hat{p}_q, \hat{p}_{q'}] = 0$ ist trivial.

[4] Dies wird in der Übung gezeigt

Konstruktion von Operatoren für andere Observablen Für die Konstruktion von quantenmechanischen Operatoren für andere klassische Observablen gilt folgendes Rezept:

1. *Drücke die klassische Observable in Form von Ort und Impuls aus.*
2. *Ersetze Ort und Impuls durch ihre quantenmechanischen Operatoren.*

Zum Beispiel kann der Operator für die kinetische Energie eines Teilchens aus der klassischen Gleichung für die kinetische Energie hergeleitet werden:

$$t_i = \frac{1}{2} m_i \left|\vec{\mathbf{v}}_i\right|^2 \tag{2.33}$$

Hier ist m_i die Masse des Teilchens und $\vec{\mathbf{v}}_i$ seine Geschwindigkeit. Diese wiederum kann über den Impuls des Teilchens ausgedrückt werden,

$$\vec{\mathbf{v}}_i = \frac{\vec{\mathbf{p}}_i}{m_i}. \tag{2.34}$$

somit kann die klassische kinetische Energie ausgedrückt werden als

$$t_i = \frac{\left|\vec{\mathbf{p}}_i\right|^2}{2m_i}. \tag{2.35}$$

Der quantenmechanische Operator für die kinetische Energie ergibt sich damit durch die Operator-Ersetzung $\vec{\mathbf{p}}_i \longrightarrow \hat{\vec{\mathbf{p}}}_i$ zu

$$\hat{t}_i = \frac{\left|\hat{\vec{\mathbf{p}}}_i\right|^2}{2m_i} \tag{2.36}$$

$$= -\hbar^2 \frac{\vec{\nabla}_i^2}{2m_i} \tag{2.37}$$

$$= -\hbar^2 \frac{\Delta_i}{2m_i}. \tag{2.38}$$

Hier haben wir den sog. *Laplace-Operator* Δ_i eingeführt,

$$\Delta_i = \vec{\nabla}_i^2 = \vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_i = \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x_i} & \frac{\partial}{\partial y_i} & \frac{\partial}{\partial z_i} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x_i} \\ \frac{\partial}{\partial y_i} \\ \frac{\partial}{\partial z_i} \end{pmatrix} \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}. \tag{2.39}$$

Im Gegensatz zu $\vec{\nabla}_i$ ist $\Delta_i = \vec{\nabla}_i^2$ ein Skalarprodukt zweier Vektor-Operatoren und damit ein skalarer Operator.

2.1.3 Erlaubte Messwerte

Ein quantenmechanisches System ist nach dem 1. Postulat vollständig durch die entsprechende Wellenfunktion $\Psi = \Psi\left(\vec{\mathbf{r}}_1, \vec{\mathbf{r}}_2, \ldots, \vec{\mathbf{r}}_N, t\right)$ charakterisiert und jede Observable wird nach dem 2. Postulat durch einen entsprechenden Operator repräsentiert. Das 3. Postulat der Quantenmechanik trifft nun eine Aussage darüber, welche Werte konkret messbar sind:

Postulat 3: Die einzig möglichen Messwerte für eine klassische Observable A sind die Eigenwerte a_i des entsprechenden quantenmechanischen Operators $\hat{A}$.

Gilt für einen Operator $\hat{A}$, der auf eine Funktion Ψ wirkt, die Beziehung

$$\hat{A}\Psi = a\Psi \tag{2.40}$$

so ist Ψ eine *Eigenfunktion* von $\hat{A}$ und die Konstante a ist der zugehörige *Eigenwert*. Häufig gibt es mehrere, teilweise auch unendlich viele Eigenwerte und Eigenfunktionen zu einem Operator. Die Gesamtheit aller Eigenwerte des Operators wird als *Spektrum* des Operators bezeichnet. In der Quantenmechanik haben die auftretenden Operatoren jedoch ein diskretes Spektrum, d.h. es gibt nur eine endliche Anzahl von Eigenwerten a_i, so dass

$$\hat{A}\Psi_i = a_i\Psi_i. \tag{2.41}$$

Eigenwerte hermitescher Operatoren Sei $\hat{A}$ ein hermitescher Operator, und ψ eine normierte Eigenfunktion von $\hat{A}$ mit Eigenwert a so kann Gl. 2.41 durch Multiplikation von links mit ψ^* und anschließender

Integration über $\vec{\mathbf{r}}$ umgeformt werden:

$$\hat{A}\Psi = a\Psi \tag{2.42}$$

$$\int \Psi^* \hat{A}\Psi \mathrm{d}\vec{\mathbf{r}} = \int \Psi^* a\Psi \mathrm{d}\vec{\mathbf{r}} \tag{2.43}$$

$$\int \Psi^* \hat{A}\Psi \mathrm{d}\vec{\mathbf{r}} = a \underbrace{\int \Psi^* \Psi \mathrm{d}\vec{\mathbf{r}}}_{1} \tag{2.44}$$

$$\int \Psi^* \hat{A}\Psi \mathrm{d}\vec{\mathbf{r}} = a. \tag{2.45}$$

Der komplex konjugierte Eigenwert a^* ist demnach gegeben durch

$$a^* = \left(\int \Psi^* \hat{A}\Psi \mathrm{d}\vec{\mathbf{r}}\right)^* \tag{2.46}$$

$$= \int (\Psi^* \hat{A}\Psi)^* \mathrm{d}\vec{\mathbf{r}} \tag{2.47}$$

$$= \int (\hat{A}\Psi)^* \Psi \mathrm{d}\vec{\mathbf{r}} \tag{2.48}$$

und aufgrund der Hermitezität von $\hat{A}$ (vgl. Gl. 2.13) folgt

$$= \int \Psi^* \hat{A}\Psi \mathrm{d}\vec{\mathbf{r}} \tag{2.49}$$

$$= a. \tag{2.50}$$

Die Eigenwerte hermitescher Operatoren sind demnach reell. Dieser Fakt ist auch intuitiv leicht einsehbar da Messwerte immer reell sein müssen und die quantenmechanischen Operatoren nach dem 2. Postulat hermitesch sein müssen.

Eigenfunktionen hermitescher Operatoren Sei $\hat{A}$ ein hermitescher Operator mit den Eigenfunktionen ψ_a, ψ_b und den zugehörigen Eigenwerten λ_a, λ_b wobei $\lambda_a \neq \lambda_b$ gelte:

$$\hat{A}\psi_a = \lambda_a \psi_a \tag{2.51}$$

$$\hat{A}\psi_b = \lambda_b \psi_b. \tag{2.52}$$

Für einen hermiteschen Operator $\hat{A}$ gilt

$$\int \psi_b^* (\hat{A}\psi_a) \mathrm{d}\vec{\mathbf{r}} = \int \psi_a (\hat{A}\psi_b)^* \mathrm{d}\vec{\mathbf{r}}. \tag{2.53}$$

Einsetzen von Gl. 2.51 und 2.52 ergibt

$$\lambda_a \int \psi_b^* \psi_a \mathrm{d}\vec{\mathbf{r}} = \lambda_b^* \int \psi_a \psi_b^* \mathrm{d}\vec{\mathbf{r}}. \tag{2.54}$$

Da die Eigenwerte hermitescher Operatoren reell sind, gilt $\lambda_b^* = \lambda_b$ und damit folgt

$$(\lambda_a - \lambda_b) \int \psi_b^* \psi_a \mathrm{d}\vec{\mathbf{r}} = 0. \tag{2.55}$$

Gemäß Voraussetzung sollen die Eigenwerte verschieden sein, $\lambda_a \neq \lambda_b$, womit

$$\int \psi_b^* \psi_a \mathrm{d}\vec{\mathbf{r}} = 0. \tag{2.56}$$

Die Eigenfunktionen hermitescher Operatoren zu verschiedenen Eigenwerten sind also *orthogonal*.[5]

[5] Im Falle "entarteter" Eigenfunktionen (zwei oder mehr verschiedene Eigenfunktionen mit gleichen Eigenwerten) gilt die Orthogonalität nicht automatisch. Durch geeignete Linearkombinationen lassen sich aber immer orthogonale Eigenfunktionen konstruieren.

Insgesamt folgt damit unter Berücksichtigung der Normierungsbedingung für gültige Wellenfunktionen, dass die Menge aller Eigenfunktionen $\{\psi_a\}$ eines hermiteschen Operators $\hat{A}$ einen vollständigen orthonormalen Satz von Eigenfunktionen (bzw. eine vollständige Basis) im jeweiligen Hilbertraum bildet,

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_a\left(\vec{\mathbf{r}}\right)^* \psi_b\left(\vec{\mathbf{r}}\right) \mathbf{d}\vec{\mathbf{r}} = \delta_{a,b} \tag{2.57}$$

Praktisch bedeutet das, dass jede Funktion Ψ exakt in eine Linearkombination von Eigenfunktionen eines quantenmechanischen Operators entwickelt werden kann,

$$\Psi = \sum_{i=1}^{N} c_i \psi_i \tag{2.58}$$

wobei N die Dimension des jeweiligen Hilbertraums ist. Um die Koeffizienten c_i zu bestimmen, multipliziert man die obige Gleichung von links mit ψ_j und integriert über alle Raumkoordinaten $\vec{\mathbf{r}}$ aller im System enthaltenen Teilchen

$$\Psi = \sum_{i=1}^{N} c_i \psi_i \tag{2.59}$$

$$\int \psi_j^* \Psi \mathrm{d}\vec{\mathbf{r}} = \int \psi_j^* \sum_{i=1}^{N} c_i \psi_i \mathrm{d}\vec{\mathbf{r}} \tag{2.60}$$

$$= \sum_{i=1}^{N} c_i \int \psi_j^* \psi_i \mathrm{d}\vec{\mathbf{r}} \tag{2.61}$$

Da die Eigenfunktionen hermitescher Operatoren orthonormal sind, folgt damit

$$= \sum_{i=1}^{N} c_i \delta_{j,i} \tag{2.62}$$

$$= c_j \tag{2.63}$$

Der Koeffizient c_j entspricht also der Projektion von Ψ auf die Basisfunktion ψ_j, oder der Komponente von Ψ entlang ψ_j.

Anhand der Normierungsbedingung

$$\int \Psi^* \Psi \mathrm{d}\vec{\mathbf{r}} = 1 \tag{2.64}$$

kann man noch ableiten

$$\int \Psi^* \Psi \mathrm{d}\vec{\mathbf{r}} = \sum_i \sum_j c_i^* c_j \int \psi_i^* \psi_j \mathrm{d}\vec{\mathbf{r}} \tag{2.65}$$

$$= \sum_i \sum_j c_i^* c_j \delta_{i,j} \tag{2.66}$$

$$= \sum_i c_i^* c_i \tag{2.67}$$

$$= \sum_i |c_i|^2 \tag{2.68}$$

und damit

$$\sum_i |c_i|^2 = 1. \tag{2.69}$$

Dies ist wichtig im Hinblick auf das folgende Postulat.

2.1.4 Wahrscheinlichkeiten und Mittelwerte

Das dritte Postulat macht Aussagen über die *möglichen* Messwerte bei der Messung einer Observablen A, es macht aber keine Aussagen darüber, ob tatsächlich alle möglichen Werte auch auftreten bzw. mit welcher Wahrscheinlichkeit sie auftreten werden. Das vierte Postulat besagt dazu:

Postulat 4: Die Wahrscheinlichkeit P_i dafür, den Eigenwert λ_i einer Observablen mit dem Operator $\hat{A}$ zu messen, ist gegeben durch $P_i = |c_i|^2$. c_i ist der Koeffizient der Eigenfunktion λ_i in der Entwicklung der Wellenfunktion Ψ in die Eigenfunktionen ψ_i von $\hat{A}$.

Nach Gl. 2.69 gilt

$$\sum_i |c_i|^2 = \sum_i P_i = 1, \tag{2.70}$$

so dass die Interpretation von $|c_i|^2$ als Wahrscheinlichkeit die Forderung erfüllt, dass die Summe über alle möglichen Wahrscheinlichkeiten insgesamt eins ergeben muss.

Dieses vierte Postulat wird häufig alternativ auch in der folgenden Form eingeführt:

Postulat 4' Wird ein quantenmechanisches System durch eine Wellenfunktion Ψ beschrieben, so ist der durchschnittliche Messwert einer Observablen A in einer Reihe von Messungen durch den Erwartungswert $\langle \hat{A} \rangle$ des entsprechenden Operators gegeben.

Der *Erwartungswert* $\langle \hat{A} \rangle$ eines Operators $\hat{A}$ für einen beliebigen quantenmechanischen Zustand Ψ ist definiert als:

$$\langle \hat{A} \rangle = \frac{\int \Psi^* \hat{A} \Psi \mathrm{d}\vec{\mathbf{r}}}{\int \Psi^* \Psi \mathrm{d}\vec{\mathbf{r}}}. \tag{2.71}$$

Für normierte Wellenfunktionen Ψ vereinfacht sich dieser Ausdruck nach Gl. 2.64 zu

$$\langle \hat{A} \rangle = \int \Psi^* \hat{A} \Psi \mathrm{d}\vec{\mathbf{r}}. \tag{2.72}$$

und da akzeptable Wellenfunktionen immer normierbar sind, werden wir im Folgenden davon ausgehen, dass alle Wellenfunktionen normiert sind.

Setzt man die Entwicklung aus Gl. 2.59 in die Definition des Erwartungswertes (Gl. 2.72) ein

$$\langle \hat{A} \rangle = \int \left(\sum_{i=1}^{N} c_i \psi_i \right)^* \hat{A} \left(\sum_{j=1}^{N} c_j \psi_j \right) \mathrm{d}\vec{\mathbf{r}} \tag{2.73}$$

so können die Summen über die Koeffizienten vor das Integral gezogen werden

$$= \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} c_i^* c_j \int \psi_i^* \hat{A} \psi_j \mathrm{d}\vec{\mathbf{r}}. \tag{2.74}$$

Da (nach Voraussetzung) die ψ_i Eigenfunktionen des Operators $\hat{A}$ sind, können wir Gl. 2.51 nutzen

$$= \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} c_i^* c_j \int \psi_i^* \lambda_j \psi_j \mathrm{d}\vec{\mathbf{r}} \tag{2.75}$$

und den so erhaltenen Eigenwert λ_i ebenfalls vor das Integral ziehen

$$= \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} c_i^* c_j \lambda_j \int \psi_i^* \psi_j \mathrm{d}\vec{\mathbf{r}}. \tag{2.76}$$

Da die Eigenfunktionen eines hermiteschen Operators orthogonal sind, gilt nach Gl. 2.57

$$= \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} c_i^* c_j \lambda_j \delta_{i,j} \tag{2.77}$$

und aufgrund des Kronecker-Deltas $\delta_{i,j}$ reduziert sich die Doppelsummation zu einer einfachen Summation,

$$= \sum_{i=1}^{N} c_i^* c_i \lambda_i \delta_{i,i} \tag{2.78}$$

$$= \sum_{i=1}^{N} |c_i|^2 \lambda_i. \tag{2.79}$$

Der Erwartungswert ist damit die Summe der gewichteten Eigenwerte

$$= \sum_{i=1}^{N} P_i \lambda_i, \tag{2.80}$$

und entspricht damit der Definition eines klassischen *Mittelwertes* $\overline{A}$ der Observablen A,

$$\langle \hat{A} \rangle = \overline{A}. \tag{2.81}$$

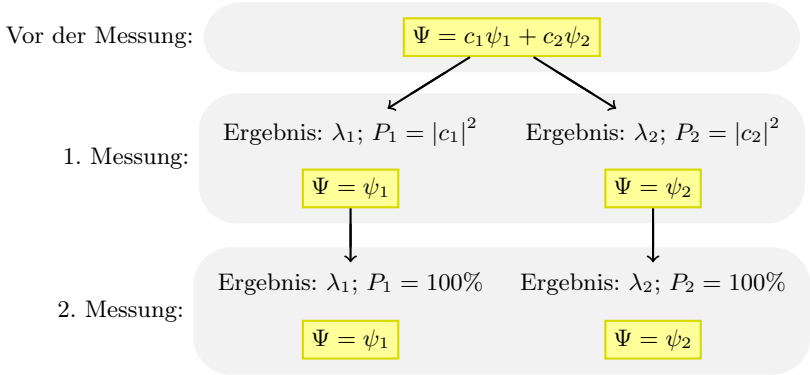

Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des Reduktionspostulates. Wird in einer Messung der Eigenwert λ_i gefunden, so befindet sich das System unmittelbar nach der Messung im Eigenzustand ψ_i.

2.1.5 Messprozess und Kollaps der Wellenfunktion

Postulat 4 liefert die Verknüpfung von Wellenfunktionen und Operatoren, die nötig ist, um quantitative Aussagen über den Ausgang von Messungen zu machen: Wenn das System durch eine Wellenfunktion beschrieben ist, die eine Superposition verschiedener Eigenfunktionen eines Operators ist, werden verschiedene Messungen unterschiedliche individuelle Messergebnisse liefern. Jedes einzelne Messergebnis wird einem Eigenwert des Operators entsprechen, und die relativen Häufigkeiten sind gegeben durch die Quadrate der Entwicklungskoeffizienten für die jeweilige Eigenfunktion.

Im Umkehrschluss bedeutet das aber auch, dass für ein System, das sich in einem Eigenzustand des jeweiligen Operators befindet, also

$$\Psi = \psi_i, \tag{2.82}$$

die Wahrscheinlichkeiten für sämtliche prinzipiell möglichen Ergebnisse λ_j gleich Null sind, mit Ausnahme der Wahrscheinlichkeit für die Messung von λ_i, die

$$P_i = |c_i|^2 = 1 \tag{2.83}$$

ist. Befindet sich das System also im Eigenzustand Ψ_i des Operators, so werden wir mit 100%iger Wahrscheinlichkeit den Messwert λ_i erhalten.

Ist Ψ eine Linearkombination von Eigenfunktionen des Operators $\hat{A}$, so führt eine Messung von A zu einem sog. *Kollaps* der Wellenfunktion. Dies wird in einem Zusatz zu Postulat 4 beschrieben, der machmal als *Reduktionspostulat* bezeichnet wird, welches schematisch in Abb. 2.1 dargestellt ist.

Führt man also unmittelbar nach der ersten Messung, bei der man den Eigenwert λ_i erhalten hat, eine zweite Messung derselben Größe durch, so wird auch die zweite Messung das Ergebnis λ_i liefern, und zwar mit einer Wahrscheinlichkeit von 100%.

Der Zusatz „unmittelbar nach der Messung“ ist hierbei wichtig, denn wenn der Zustand des Systems nach der Messung kein stationärer Zustand ist, dann wird sich das System zeitlich entwickeln (vgl. Abschnitt 2.1.7).[6]

[6] Streng genommen gilt diese 100%ige Wahrscheinlichkeit nur dann wenn der Operator für die zu messende Größe mit dem Hamiltonoperator kommutiert. Wir kommen darauf noch zurück.

2.1.6 Interpretation der Wellenfunktion

Das nächste Postulat betrifft die Interpretation der Wellenfunktion selbst und wird üblicherweise als *Born-Interpretation* bezeichnet:

Postulat 5: Die Wahrscheinlichkeit ein Teilchen im Volumenelement $\mathrm{d}\vec{\mathbf{r}}$ *am Punkt* $\vec{\mathbf{r}}$ *zu finden ist proportional zu* $|\Psi(\vec{\mathbf{r}})|^2\,\mathrm{d}\vec{\mathbf{r}}$.

Im 3-dimensionalen Raum ist das Volumenelement $\mathrm{d}\vec{\mathbf{r}} = \mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z$. Daraus folgt, dass die Größe $|\Psi(\vec{\mathbf{r}})|^2$ eine *Wahrscheinlichkeitsdichte* in dem Sinne ist, dass sie eine Wahrscheinlichkeit liefert wenn sie mit dem Volumen $\mathrm{d}\vec{\mathbf{r}}$ multipliziert wird. Die Wellenfunktion selbst ist eine *Wahrscheinlichkeitsamplitude* und hat keine direkte physikalische Interpretation. $|\Psi(\vec{\mathbf{r}})|^2$ ist eine reelle, positive Zahl, wohingegen die Wellenfunktion (Amplitude) $\Psi(\vec{\mathbf{r}})$ im Allgemeinen komplex ist und auch negative Werte annehmen kann. Für normierte Wellenfunktionen wird die Proportionalitätsbeziehung der Born-Interpretation zu einer Gleichheitsbeziehung.

Anhand dieser Interpretation wird nochmals deutlich, dass die Wellenfunktion *quadratintegrabel* bzw. *normierbar* sein muss,

$$\int |\Psi(\vec{\mathbf{r}})|^2\,\mathrm{d}\vec{\mathbf{r}} < \infty \tag{2.84}$$

denn es muss eine endliche Wahrscheinlichkeit geben, ein Teilchen irgendwo im Raum zu finden[7]. Daraus folgt, dass $\Psi(\vec{\mathbf{r}}) \to 0$ für $\vec{\mathbf{r}} \to \pm\infty$, da $\int |\Psi(\vec{\mathbf{r}})|^2\,\mathrm{d}\vec{\mathbf{r}}$ sonst unendlich wäre.

[7] Für normierte Wellenfunktionen ist diese Wahrscheinlichkeit gleich eins.

2.1.7 Zeitliches Verhalten quantenmechanischer Systeme

Das letzte Postulat beschreibt das zeitliche Verhalten quantenmechanischer Systeme:

Postulat 6: Das zeitliche Verhalten eines quantenmechanischen Systems wird durch die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung beschrieben:

$$\imath\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = \hat{H}\Psi. \tag{2.85}$$

Bei dieser Gleichung handelt es sich um eine partielle Differentialgleichung 1. Ordnung bzgl. der Zeit. Diese Gleichung beschreibt also die zeitliche Änderung der Wellenfunktion mit der Zeit $\frac{\partial\Psi}{\partial t}$ in Abhängigkeit der Wellenfunktion selbst Ψ. Um konkrete zeitliche Entwicklungen der Wellenfunktion angeben zu können muss daher eine Anfangsbedingung angeben werden. Formal kann die Gleichung dann wie folgt gelöst

werden,

$$\imath\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = \hat{H}\Psi \tag{2.86}$$

$$\frac{\partial\Psi}{\partial t} = \frac{1}{\imath\hbar}\hat{H}\Psi \tag{2.87}$$

$$\int_{t_0}^{t}\frac{\partial\Psi}{\partial t}\mathrm{d}t = \int_{t_0}^{t}\frac{1}{\imath\hbar}\hat{H}\Psi\mathrm{d}t \tag{2.88}$$

$$\Psi\left(\vec{\mathbf{r}},t\right) - \Psi\left(\vec{\mathbf{r}},t_0\right) = \int_{t_0}^{t}\frac{1}{\imath\hbar}\hat{H}\Psi\mathrm{d}t \tag{2.89}$$

$$\Psi\left(\vec{\mathbf{r}},t\right) = \Psi\left(\vec{\mathbf{r}},t_0\right) + \int_{t_0}^{t}\frac{1}{\imath\hbar}\hat{H}\Psi\mathrm{d}t \tag{2.90}$$

d.h. die Wellenfunktion zum Zeitpunkt t kann berechnet werden wenn eine Wellenfunktion zum Zeitpunkt t_0 bekannt ist. Die zeitliche Änderung von Ψ wird durch die Wirkung des sog. *Hamiltonoperators* $\hat{H}$ bestimmt, dem quantenmechanischen Operator für die Gesamtenergie eines Systems. $\hat{H}$ ist gegeben als Summe der Operatoren für die kinetische ($\hat{T}$) und potentielle ($\hat{V}$) Energie des Systems,

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}. \tag{2.91}$$

Aus Gl. 2.90 folgt, dass sich quantenmechanische Zustandsfunktionen zeitlich streng kausal, also vorhersagbar entwickeln. Daraus kann man jedoch nicht folgern (vgl. vorherige Postulate), dass auch die Ergebnisse von individuellen Messungen vorhersagbar sind. Vorhersagbar sind lediglich die Mittelwerte der Messungen bzw. die Wahrscheinlichkeiten für bestimmte Messergebnisse.

Einen Spezialfall stellen die Eigenzustände (bzw. Eigenfunktionen) des Hamiltonoperators dar, für die gilt,[8]

$$\hat{H}\Psi_i\left(\vec{\mathbf{r}},t\right) = E_i\Psi_i\left(\vec{\mathbf{r}},t\right). \tag{2.92}$$

[8] Diese Gleichung wird sehr oft ohne Indizes für die Eigenfunktionen geschrieben. In solchen Fällen ist gewöhnlich gemeint, dass die Gleichung für eine bestimmte Eigenfunktion des Operators (in der Regel der Zustand mit der geringsten Gesamtenergie E, dem sog. Grundzustand) formuliert ist.

Setzt man Gl. 2.86 in diese Gleichung ein,

$$\imath\hbar\frac{\partial\Psi_i\left(\vec{\mathbf{r}},t\right)}{\partial t} = E_i\Psi_i\left(\vec{\mathbf{r}},t\right), \tag{2.93}$$

erhält man eine partielle Differentialgleichung 1. Ordnung *mit konstanten Koeffizienten* bzgl. der Zeit t. Gleichungen dieser Art können häufig durch Einsetzen eines Produktansatzes für die zeitabhängige Wellenfunktion gelöst werden. Sei also

$$\Psi_i\left(\vec{\mathbf{r}},t\right) = \Phi_i\left(\vec{\mathbf{r}}\right)\cdot\Theta_i\left(t\right). \tag{2.94}$$

Damit wird die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung zu

$$\imath\hbar\Phi_i\left(\vec{\mathbf{r}}\right)\frac{\partial\Theta_i\left(t\right)}{\partial t} = E_i\Phi_i\left(\vec{\mathbf{r}}\right)\Theta_i\left(t\right). \tag{2.95}$$

Multiplikation auf beiden Seiten zuerst mit $\frac{1}{\Phi_i(\vec{\mathbf{r}})}$

$$\imath\hbar\frac{\partial\Theta_i\left(t\right)}{\partial t} = E_i\Theta_i\left(t\right) \tag{2.96}$$

und dann mit $\frac{1}{\Theta_i(t)}$

$$\imath\hbar\frac{1}{\Theta_i(t)}\frac{\partial\Theta_i(t)}{\partial t} = E_i \tag{2.97}$$

führt unter Berücksichtigung, dass die partielle und totale Ableitung nach t hier gleich sind (da die Funktion $\Theta_i(t)$ nur von t abhängt), zu

$$\frac{1}{\Theta_i(t)}\frac{\mathrm{d}\Theta_i(t)}{\mathrm{d}t} = -\frac{\imath E_i}{\hbar}. \tag{2.98}$$

Integration über die Zeit t

$$\int\frac{1}{\Theta_i(t)}\frac{\mathrm{d}\Theta_i(t)}{\mathrm{d}t}\mathrm{d}t = -\frac{\imath E_i}{\hbar}\int\mathrm{d}t \tag{2.99}$$

$$\int\frac{\mathrm{d}\Theta_i(t)}{\Theta_i(t)}\mathrm{d}t = -\frac{\imath E_i}{\hbar}\int\mathrm{d}t \tag{2.100}$$

$$\ln\left[\Theta_i(t)\right] = -\frac{\imath E_i}{\hbar}t \tag{2.101}$$

führt schließlich zu dem Ausdruck für den zeitabhängigen Teil der Wellenfunktion

$$\Theta_i(t) = e^{-\frac{\imath E_i t}{\hbar}}. \tag{2.102}$$

Damit wird die Wellenfunktion aus Gl. 2.94 zu,

$$\Psi_i(\vec{\mathbf{r}}, t) = \Phi_i(\vec{\mathbf{r}})\cdot e^{-\frac{\imath E_i t}{\hbar}}. \tag{2.103}$$

Solche Funktionen, die Eigenfunktionen des Hamiltonoperators sind, werden als *stationäre Zustände* bezeichnet. Der Grund dafür liegt darin, dass sämtliche Erwartungswerte (für zeitunabhängige Operatoren $\hat{A}$) unabhängig von der Zeit sind,

$$\langle\hat{A}\rangle = \int\Psi^*\hat{A}\Psi\mathrm{d}\vec{\mathbf{r}} \tag{2.104}$$

$$= \int\Phi^*\hat{A}\Phi e^{+\frac{\imath E_i t}{\hbar}}e^{-\frac{\imath E_i t}{\hbar}}\mathrm{d}\vec{\mathbf{r}} \tag{2.105}$$

$$= \int\Phi^*\hat{A}\Phi\mathrm{d}\vec{\mathbf{r}}, \tag{2.106}$$

d.h., die zeitabhängigen *Phasenfaktoren* heben sich durch die Komplexkonjugation gegenseitig auf.

Für nichtstationäre Zustände gilt dagegen, dass schon das Betragsquadrat $|\Psi|^2$ zeitabhängig ist, welches ja eine Wahrscheinlichkeitsdichte für das Auffinden des Systems angibt. Dem entsprechend können auch Erwartungswerte für nichtstationäre Zustände zeitabhängig sein.

2.2 Der Hamiltonoperator für Moleküle

Der Hamiltonoperator (benannt nach William Rowan Hamilton, 1805–1865, irischer Mathematiker und Physiker) ist der Energieoperator in der Quantenmechanik, d.h. er entspricht der klassischen Observablen

der Energie. Klassisch ist die Energie E eines Systems gegeben als die Summe der kinetischen Energie T und der potentiellen Energie V,

$$E = T + V. \tag{2.107}$$

Entsprechend kann auch der Hamiltonoperator $\hat{H}$ als Summe aus einem Operator für die kinetische Energie $\hat{T}$ und die potentielle Energie $\hat{V}$ geschrieben werden,

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}. \tag{2.108}$$

2.2.1 Kinetische Energie

Um den Hamiltonoperator für ein Molekül zu bestimmen, drückt man die klassische kinetische Energie in Form der Impulse aller Teilchen des Moleküls aus. Die kinetische Energie t_i eines einzelnen Teilchens i mit Masse m_i und Impuls $\vec{\mathbf{p}}_i = m_i \vec{\mathbf{v}}_i$ ist gegeben durch

$$t_i = \frac{1}{2} m_i \left|\vec{\mathbf{v}}_i\right|^2 = \frac{1}{2m_i} \left|\vec{\mathbf{p}}_i\right|^2, \tag{2.109}$$

wobei $\vec{\mathbf{v}}_i$ die Geschwindigkeit des Teilchens ist. Die gesamte kinetische Energie ist die Summe der kinetischen Energien aller n_T Teilchen des Systems,

$$T = \sum_{i=1}^{n_T} t_i = \sum_{i=1}^{n_T} \frac{1}{2} m_i \left|\vec{\mathbf{v}}_i\right|^2 = \sum_{i=1}^{n_T} \frac{1}{2m_i} \left|\vec{\mathbf{p}}_i\right|^2 \tag{2.110}$$

Dieser Ausdruck drückt die gesamte kinetische Energie in Form der Impulse der einzelnen Teilchen aus. Um nun den quantenmechanischen Operator für die kinetische Energie zu erhalten, ersetzt man den klassischen Impuls $\vec{\mathbf{p}}_i$ durch den quantenmechanischen Impulsoperator $\hat{\vec{\mathbf{p}}}_i$[9,10]

$$\vec{\mathbf{p}}_i \longrightarrow \hat{\vec{\mathbf{p}}}_i = -\imath\hbar\vec{\nabla}_i \tag{2.113}$$

Es stellt sich nun die Frage, was man in der Quantenmechanik typischerweise unter einem „Teilchen“ und einem „System“ versteht: Ein „System“ ist gewöhnlich das zu untersuchende Molekül. Sollen chemische Reaktionen analysiert werden, besteht das System möglicherweise auch aus mehreren Molekülen. Speziell in den letzten Jahren ist aber auch die Frage immer wichtiger geworden, wie das Medium (Lösungsmittel, etc.) die Eigenschaften eines Moleküls oder eine chemische Reaktion beeinflusst. In solchen Studien kann das System neben den eigentlich interessanten Molekülen auch noch viele, mitunter hunderte oder tausende, Lösungsmittelmoleküle enthalten.

Die für die Chemie relevanten Teilchen ergeben sich aus den Prozessen, die in der Chemie untersucht werden. Häufig hört man Aussagen wie „Die Chemie ist die Physik der Elektronenhülle“, und tatsächlich betreffen chemische Prozesse in aller Regel Veränderungen des elektronischen Systems eines Moleküls und die damit einhergehenden Umlagerungen im Kerngerüst. In vielen Fällen kann man sogar noch einschränkend sagen, dass nur die Valenzelelektronen im Molekül interessant sind. Aus Sicht der Quantenmechanik stellt sich natürlich

[9] Hier wurde die Ortsdarstellung gewählt.

[10] Wenn der Operator $\vec{\nabla}$ mit einem Index versehen ist, so zeigt der Index das Teilchen an, nach dessen Koordinaten $\vec{\nabla}$ ableitet. Im vorliegenden Fall etwa ist der Index i, bezeichnet also den Koordinatenvektor

$$\vec{\mathbf{r}}_i = \begin{pmatrix} x_i \\ y_i \\ z_i \end{pmatrix}. \tag{2.111}$$

Damit wird der Operator $\vec{\nabla}_i$ zu

$$\vec{\nabla}_i = \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x_i} \\ \frac{\partial}{\partial y_i} \\ \frac{\partial}{\partial z_i} \end{pmatrix}. \tag{2.112}$$

die interessante Frage, wie man diese von den Rumpfelektronen unterscheiden kann, und ob diese Unterscheidung immer eindeutig ist.

Zusammenfassend kann man jedenfalls sagen, dass in der Chemie normalerweise nur die Elektronen und die Atomkerne interessant sind, wohingegen der innere Aufbau der Kerne und Elektronen für die Chemie in der Regel nicht interessant ist[11]. Zur Beschreibung von chemischen Prozessen ist es daher gerechtfertigt, die Elektronen und Atomkerne als punktförmige Teilchen mit einer gewissen Masse, einer bestimmten Ladung und evtl. mit einer weiteren quantenmechanischen Eigenschaft – dem sog. Spin – zu beschreiben.

[11] Eine offensichtliche Ausnahme sind Kernreaktionen.

Der Operator für die kinetische Energie eines Moleküls ist damit aus dieser Sicht die Summe der Operatoren für die kinetischen Energien der Atomkerne $\hat{T}_{\text{nuc}}$ („nuc“ steht für „nuclei“) und der Summe der Operatoren für die kinetischen Energien der Elektronen $\hat{T}_{\text{el}}$,

$$\hat{T} = \hat{T}_{\text{nuc}} + \hat{T}_{\text{el}} \tag{2.114}$$

$$= \sum_{I=1}^{N} \hat{T}_I + \sum_{i=1}^{n} \hat{T}_i \tag{2.115}$$

$$= \underbrace{-\sum_{I=1}^{N} \frac{\hbar^2}{2m_I} \vec{\nabla}_I^2}_{\hat{T}_{\text{nuc}}} \underbrace{- \sum_{i=1}^{n} \frac{\hbar^2}{2m_{\text{el}}} \vec{\nabla}_i^2}_{\hat{T}_{\text{el}}}, \tag{2.116}$$

wobei die erste Summe über alle Atomkerne I läuft, die zweite über alle Elektronen i, und N und n den Gesamtzahlen der Atomkerne und Elektronen entsprechen. Die Elektronenmasse m_{el} ist natürlich für alle Elektronen identisch und trägt daher keinen Index i.

2.2.2 Potentielle Energie

Auch für die potentielle Energie müssen einige Annahmen getroffen werden: Zum einen geht man gewöhnlich davon aus, dass das System keine Wechselwirkungen mit der Umgebung hat (also dass es z.B. keine äußeren elektromagnetischen Felder und auch kein externes Gravitationsfeld gibt). Des weiteren vernachlässigt man von den vier fundamentalen Kräften in der Physik (starke Kernkraft, schwache Kernkraft, elektromagnetische Kraft, Gravitationskraft) alle bis auf die elektromagnetische. Genauer gesagt geht man sogar nur davon aus, dass nur elektrostatische Wechselwirkungen zwischen geladenen Teilchen wirken. Diese Vereinfachung ist gerechtfertigt, da die aus der starken und schwachen Kernkraft resultierenden Wechselwirkungsenergien sich bei chemischen Reaktionen in aller Regel nicht ändern, und die Gravitationskraft für die (extrem leichten) Elementarteilchen um Größenordnungen kleiner ist als die elektrostatische Kraft.

Damit ist die potentielle Energie in einem chemischen Molekül gleich der Summe aller elektrostatischen bzw. *Coulomb-Wechselwirkungsenergien* der geladenen Teilchen. Die Coulomb-Energie zweier Teilchen mit Ladungen q_1 und q_2 an den Positionen $\vec{\mathbf{r}}_1$ und $\vec{\mathbf{r}}_2$ ist,

$$E_{\text{Coulomb}} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{q_1 q_2}{|\vec{\mathbf{r}}_2 - \vec{\mathbf{r}}_1|}, \tag{2.117}$$

wobei ε_0 die Dielektrizitätskonstante des Vakuums ist. Um nun den Operator $\hat{V}$ für die gesamte potentielle Energie des Systems zu bestimmen, summiert man über alle Paare geladener Teilchen. In Molekülen treten dabei drei verschiedene Arten von Wechselwirkungen auf:

- Wechselwirkungen zwischen zwei Kernen $\hat{V}_{\text{nuc,nuc}}$
- Wechselwirkungen zwischen einem Kern und einem Elektron $\hat{V}_{\text{nuc,el}}$
- Wechselwirkungen zwischen zwei Elektronen $\hat{V}_{\text{nuc,nuc}}$.

Da die Ladung eines Elektrons[12] geschrieben werden kann als $q_i = -e$, die eines Atomkerns mit Kernladungszahl Z_I als $q_I = Z_I e$, und da die potentielle Energie lediglich vom Ort des Teilchens abhängt, der quantenmechanisch (in der Ortsdarstellung) durch den entsprechenden multiplikativen Operator ersetzt wird ($q \longrightarrow \hat{q} = q\times$), ergibt sich für den gesamten Operator der potentiellen Energie

[12] e ist hier *nicht* zu verwechseln mit der Eulerschen Zahl $e \approx 2,71828$, sondern ist die Elementarladung $e \approx 1,602 \cdot 10^{-19}$ C.

$$\hat{V} = \hat{V}_{\text{nuc,nuc}} + \hat{V}_{\text{nuc,el}} + \hat{V}_{\text{el,el}} \tag{2.118}$$

$$= \underbrace{\sum_{J=1}^{N} \sum_{I=J+1}^{N} \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \frac{Z_I Z_J}{\left|\vec{\mathbf{R}}_I - \vec{\mathbf{R}}_J\right|}}_{\hat{V}_{\text{nuc,nuc}}} + \underbrace{\sum_{I=1}^{N} \sum_{i=1}^{n} \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \frac{-Z_J}{\left|\vec{\mathbf{R}}_I - \vec{\mathbf{r}}_j\right|}}_{\hat{V}_{\text{nuc,el}}}$$

$$+ \underbrace{\sum_{j=1}^{n} \sum_{i=j+1}^{n} \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \frac{(-1)^2}{|\vec{\mathbf{r}}_i - \vec{\mathbf{r}}_j|}}_{\hat{V}_{\text{el,el}}} \tag{2.119}$$

$$= \underbrace{\sum_{I<J} \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}}}_{\hat{V}_{\text{nuc,nuc}}} + \underbrace{\sum_{I,i} \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \frac{-Z_J}{R_{Ii}}}_{\hat{V}_{\text{nuc,el}}} + \underbrace{\sum_{i<j} \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \frac{(-1)^2}{r_{ij}}}_{\hat{V}_{\text{el,el}}}. \tag{2.120}$$

In der letzten Zeile wurde eine vereinfachte Notation für die Doppelsummen und Abstände zwischen den Teilchen eingeführt (z.B. $R_{Ii} = \left|\vec{\mathbf{R}}_I - \vec{\mathbf{r}}_i\right|$). Die Einschränkungen $I < J$ und $i < j$ in den (nuc,nuc)- und (el,el)-Termen rühren daher, dass die Paare von Teilchen nicht doppelt gezählt werden dürfen. Bei den (nuc,el)-Termen besteht diese Gefahr nicht, da die beiden Summen über unterschiedliche Sätze von Teilchen laufen.

Den gesamten molekularen Hamiltonoperator $\hat{H}_{\text{tot}}$ („tot“ für „total“, weil er alle Teilchen des Systems umfasst) erhält man nun durch Aufsummieren der beiden Gleichungen 2.116 und 2.120

$$\hat{H}_{\text{tot}} = \hat{T}_{\text{nuc}} + \hat{T}_{\text{el}} + \hat{V}_{\text{nuc,nuc}} + \hat{V}_{\text{nuc,el}} + \hat{V}_{\text{el,el}} \tag{2.121}$$

$$= \underbrace{-\sum_{I} \frac{\hbar^2}{2m_I} \vec{\nabla}_I^2}_{\hat{T}_{\text{nuc}}} \underbrace{- \sum_{i} \frac{\hbar^2}{2m_{\text{el}}} \vec{\nabla}_i^2}_{\hat{T}_{\text{el}}} \tag{2.122}$$

$$+ \underbrace{\sum_{I<J} \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}}}_{\hat{V}_{\text{nuc,nuc}}} + \underbrace{\sum_{I,i} \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \frac{-Z_J}{R_{Ii}}}_{\hat{V}_{\text{nuc,el}}} + \underbrace{\sum_{i<j} \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \frac{1}{r_{ij}}}_{\hat{V}_{\text{el,el}}}. \tag{2.123}$$

2.3 Atomare Einheiten

Trotz aller bereits gemachten Vereinfachungen in der Notation ist der Ausdruck für $\hat{H}_{\text{tot}}$ immer noch sehr sperrig. In der Quantenmechanik hat es sich daher eingebürgert ein Einheitssystem zu verwenden in dem viele Naturkonstanten den Zahlenwert eins bekommen, so dass sich die Formelausdrücke deutlich vereinfachen. Symbolisch lassen sich diese Einheiten wie folgt definieren:

$$m_{\text{el}} = \hbar = e = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} = 1. \tag{2.124}$$

Die Gleichung ist deswegen nur symbolisch zu verstehen, weil sie sich auf die Zahlenwerte der genannten Größen bezieht. Korrekt müsste man also sagen, dass die Elektronenmasse m_{el} einer atomaren Masseneinheit entspricht, die reduzierte Planck-Konstante $\hbar$ einer atomaren Einheit der Wirkung (= Energie · Zeit), etc.

In diesen sog. *atomaren Einheiten* (englisch: *atomic units*) vereinfacht sich der Ausdruck für den Hamiltonoperator erheblich:

$$\hat{H}_{\text{tot}} = \underbrace{-\sum_I \frac{\vec{\nabla}_I^2}{2m_I}}_{\hat{T}_{\text{nuc}}} \underbrace{-\sum_i \frac{\vec{\nabla}_i^2}{2}}_{\hat{T}_{\text{el}}} + \underbrace{\sum_{I<J} \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}}}_{\hat{V}_{\text{nuc,nuc}}} + \underbrace{\sum_{I,i} \frac{-Z_J}{R_{Ii}}}_{\hat{V}_{\text{nuc,el}}} + \underbrace{\sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}}}_{\hat{V}_{\text{el,el}}}. \tag{2.125}$$

2.4 Die Born–Oppenheimer-Näherung

2.4.1 Separationsansatz für Elektronen- und Kern-Bewegung

Im vorigen Abschnitt wurde der explizite Ausdruck für den Hamiltonoperator hergeleitet und damit stellt sich nun die Frage, wie die Gesamt-Schrödingergleichung

$$\hat{H}_{\text{tot}}\Psi(\vec{\mathbf{R}}, \vec{\mathbf{r}}, t) = E_{\text{tot}}\Psi(\vec{\mathbf{R}}, \vec{\mathbf{r}}, t) \tag{2.126}$$

gelöst werden kann. Es sollen hier nur stationäre Zustände betrachtet werden. Wie in Abschnitt 2.1.7 gezeigt, sind stationäre Zustände Eigenfunktionen des Hamiltonoperators und unter dieser Voraussetzung kann die Zeitabhängigkeit der Wellenfunktion separiert werden, so dass es genügt Ψ nur als Funktion der Teilchen auszudrücken.

Da der Hamiltonoperator $\hat{H}_{\text{tot}}$ von den Kern- und Elektronenkoordinaten abhängt, muss auch die Wellenfunktion Ψ von diesen Koordinatensätzen abhängen. Bezeichnet man den Satz der Kernkoordinaten mit $\vec{\mathbf{R}}$ und den Satz aller Elektronenkoordinaten mit $\vec{\mathbf{r}}$, kann die Schrödingergleichung also explizit geschrieben werden als:

$$\hat{H}_{\text{tot}}\Psi(\vec{\mathbf{R}}, \vec{\mathbf{r}}) = E_{\text{tot}}\Psi(\vec{\mathbf{R}}, \vec{\mathbf{r}}). \tag{2.127}$$

Um diese Gleichung zu vereinfachen kann man analog zur Separation der Zeitabhängigkeit vorgehen und einen Separationsansatz vornehmen um separate Gleichungen für die zwei verschiedenen Sätze von Kern- und Elektronenkoordinaten zu erhalten. Konkret drückt man die

Gesamtwellenfunktion als Produkt einer elektronischen Wellenfunktion $\psi(\vec{\mathbf{r}})$ und einer Kern-Wellenfunktion $\chi(\vec{\mathbf{R}})$ aus,

$$\Psi(\vec{\mathbf{R}}, \vec{\mathbf{r}}) = \psi(\vec{\mathbf{r}})\chi(\vec{\mathbf{R}}). \tag{2.128}$$

Physikalisch gesehen ist eine solche Aufteilung sinnvoll, da man erwartet, dass sich die Elektronen, die ja wesentlich leichter sind als die Atomkerne, quasi instantan auf eine neue Anordnung der Atomkerne einstellen können. Anders ausgedrückt kann man sagen, dass die Kerne aus Sicht der Elektronen mehr oder weniger ruhen.

Mathematisch gesehen kann ein solcher Produktansatz jedoch nur dann richtig sein, wenn der Hamiltonoperator keinen Term enthält, welcher die zu separierenden Sätze von Koordinaten miteinander koppelt. Diese Voraussetzung ist hier *nicht* erfüllt, da der Hamiltonoperator den Term $\hat{V}_{\text{nuc,el}}$ enthält, der vom Differenzvektor $\vec{\mathbf{R}}_I - \vec{\mathbf{r}}_i$ abhängt. Damit ist der obige Produktansatz zwangsläufig eine Näherung und man muss sich überlegen, unter welchen Voraussetzungen diese Näherung gerechtfertigt ist. Diese Überlegungen gehen jedoch über den Rahmen dieses Skriptes hinaus.[13]

[13] Eine Faustregel ist, dass die Näherung gut funktioniert wenn das Molekül keine energetisch tief liegenden elektronisch angeregten Zustände besitzt.

2.4.2 Die elektronische Schrödingergleichung

Die physikalische Überlegung, dass die Elektronen sich um ein mehr oder weniger starres Kerngerüst bewegen soll nun genutzt werden, um eine Schrödingergleichung für die elektronische Wellenfunktion aufzusetzen. Die zu beschreibenden Teilchen sind dann nur noch die Elektronen, und von den Energietermen in $\hat{H}_{\text{tot}}$ fällt die kinetische Energie der Kerne weg. Die potentielle Energie $\hat{V}_{\text{nuc,nuc}}$ ist dann konstant und kann – muss aber nicht – dem Hamiltonoperator zugerechnet werden.[14] Unter dieser Annahme kann man eine „elektronische“ Schrödingergleichung formulieren,

$$\hat{H}_{\text{el}}\psi(\vec{\mathbf{r}}) = E_{\text{el}}\psi(\vec{\mathbf{r}}), \tag{2.131}$$

wobei der elektronische Hamiltonoperator $\hat{H}_{\text{el}}$ die folgende Form hat:

$$\hat{H}_{\text{el}} = \hat{T}_{\text{el}} + \hat{V}_{\text{nuc,nuc}} + \hat{V}_{\text{nuc,el}} + \hat{V}_{\text{el,el}} = \hat{H}_{\text{tot}} - \hat{T}_{\text{nuc}}. \tag{2.132}$$

Der elektronische Hamiltonoperator enthält somit zwei Terme, die sich ändern, wenn sich die Positionen $\vec{\mathbf{R}}$ der Kerne ändern, nämlich $\hat{V}_{\text{nuc,nuc}}$ und $\hat{V}_{\text{nuc,el}}$. Ein neuer Satz von Kernpositionen entspricht anschaulich einer neuen Molkülstruktur. Dies führt dazu, dass man für jede mögliche Molekülstruktur einen neuen elektronischer Hamiltonoperator aufstellen und die elektronische Schrödingergleichung, Gl. 2.131, neu lösen muss. Streng genommen hängt also sowohl die „elektronische“ Wellenfunktion als auch die elektronische Energie von den Kernkoordinaten ab,

$$\psi = \psi(\vec{\mathbf{r}}; \vec{\mathbf{R}}), \quad E_{\text{el}} = E_{\text{el}}(\vec{\mathbf{R}}). \tag{2.133}$$

Für die elektronische Wellenfunktion ψ wurde hier die Notation $\psi(\vec{\mathbf{r}}; \vec{\mathbf{R}})$ verwendet, um anzudeuten, dass nur $\vec{\mathbf{r}}$ als echtes Argument der Funktion auftaucht und damit bei der Lösung der Differentialgleichung eine Rolle spielt. Die Abhängigkeit von $\vec{\mathbf{R}}$ ist dagegen parametrisch, d.h. für jede Wahl von $\vec{\mathbf{R}}$ erhält man eine andere Funktion ψ.

[14] Der Hintergrund ist wie folgt: Wenn Ψ eine Lösung der Schrödingergleichung

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \tag{2.129}$$

ist, so ist Ψ auch eine Lösung der Gleichung

$$(\hat{H} + C)\Psi = E'\Psi, \tag{2.130}$$

wobei C eine Konstante und $E' = E + C$ ist. Physikalisch gesehen können ohnehin nur Energiedifferenzen gemessen werden und die Addition von C verschiebt lediglich den Energienullpunkt für die einzelnen Energien. Gewöhnlich wählt man als Energienullpunkt den Zustand, in dem all geladenen Teilchen einen unendlichen Abstand voneinander haben.

2.4.3 Die Kern-Schrödingergleichung

Obwohl auch ψ eine (parametrische) Abhängigkeit von den Kernkoordinaten enthält, geht man davon aus, dass der Hauptanteil der Abhängigkeit von Ψ in $\chi(\vec{\mathbf{R}})$ steckt, und ψ nur eine „langsam veränderliche" Funktion von $\vec{\mathbf{R}}$ ist (im Vergleich zu $\chi(\vec{\mathbf{R}})$). Unter dieser Annahme kann ψ bei Ableitungen nach den Kernkoordinaten als Konstante behandelt werden. Man macht also folgende Näherung:

$$\hat{T}_{\text{nuc}}\psi(\vec{\mathbf{r}};\vec{\mathbf{R}})\chi(\vec{\mathbf{R}}) \approx \psi(\vec{\mathbf{r}};\vec{\mathbf{R}})\hat{T}_{\text{nuc}}\chi(\vec{\mathbf{R}}). \tag{2.134}$$

Setzt man den Produktansatz der Wellenfunktion (Gl. 2.128) in die Gesamt-Schrödingergleichung ein

$$\hat{H}_{\text{tot}}\Psi = E_{\text{tot}}\Psi \tag{2.135}$$

$$(\hat{T}_{\text{nuc}} + \hat{H}_{\text{el}})\psi(\vec{\mathbf{r}};\vec{\mathbf{R}})\chi(\vec{\mathbf{R}}) = E_{\text{tot}}\psi(\vec{\mathbf{r}};\vec{\mathbf{R}})\chi(\vec{\mathbf{R}}), \tag{2.136}$$

nutzt die Näherung aus Gl. 2.134

$$\left(\psi(\vec{\mathbf{r}};\vec{\mathbf{R}})\hat{T}_{\text{nuc}} + \hat{H}_{\text{el}}\psi(\vec{\mathbf{r}};\vec{\mathbf{R}})\right)\chi(\vec{\mathbf{R}}) \approx E_{\text{tot}}\psi(\vec{\mathbf{r}};\vec{\mathbf{R}})\chi(\vec{\mathbf{R}}) \tag{2.137}$$

und nutzt die Tatsache, dass ψ eine Eigenfunktion des elektronischen Hamiltonoperators ist,

$$\left(\psi(\vec{\mathbf{r}};\vec{\mathbf{R}})\hat{T}_{\text{nuc}} + E_{\text{el}}(\vec{\mathbf{R}})\psi(\vec{\mathbf{r}};\vec{\mathbf{R}})\right)\chi(\vec{\mathbf{R}}) \approx E_{\text{tot}}\psi(\vec{\mathbf{r}};\vec{\mathbf{R}})\chi(\vec{\mathbf{R}}) \tag{2.138}$$

$$\psi(\vec{\mathbf{r}};\vec{\mathbf{R}})\left(\hat{T}_{\text{nuc}} + E_{\text{el}}(\vec{\mathbf{R}})\right)\chi(\vec{\mathbf{R}}) \approx \psi(\vec{\mathbf{r}};\vec{\mathbf{R}})E_{\text{tot}}\chi(\vec{\mathbf{R}}) \tag{2.139}$$

so kann der erhaltene Ausdruck durch Multiplikation mit ψ^* von links und anschließender Integration über die elektronischen Koordinaten $\vec{\mathbf{r}}$ in die Form einer „effektiven" Schrödingergleichung gebracht werden,

$$\underbrace{\int \psi^*(\vec{\mathbf{r}};\vec{\mathbf{R}})\psi(\vec{\mathbf{r}};\vec{\mathbf{R}})\mathrm{d}\vec{\mathbf{r}}}_{1}\left(\hat{T}_{\text{nuc}} + E_{\text{el}}(\vec{\mathbf{R}})\right)\chi(\vec{\mathbf{R}})$$

$$\approx \underbrace{\int \psi^*(\vec{\mathbf{r}};\vec{\mathbf{R}})\psi(\vec{\mathbf{r}};\vec{\mathbf{R}})\mathrm{d}\vec{\mathbf{r}}}_{1} E_{\text{tot}}\chi(\vec{\mathbf{R}}) \tag{2.140}$$

$$\left(\hat{T}_{\text{nuc}} + E_{\text{el}}(\vec{\mathbf{R}})\right)\chi(\vec{\mathbf{R}}) \approx E_{\text{tot}}\chi(\vec{\mathbf{R}}) \tag{2.141}$$

Hierbei wurde angenommen, dass ψ normiert ist und des weiteren wurde die Tatsache ausgenutzt, dass E_{el} und E_{tot} skalare Größen sind.

Die letzte Zeile hat die Form einer effektive Schrödingergleichung für die Kernwellenfunktion $\chi(\vec{\mathbf{R}})$ und wird daher auch als Kern-Schrödingergleichung bezeichnet. Dabei ist beachtenswert, dass die Eigenwerte aus der elektronischen Schrödingergleichung, also die Energien E_{el} als Funktion von $\vec{\mathbf{R}}$, hier die Rolle des Potentials spielen, in dem sich die Atomkerne bewegen.

Zusammenfassend kann man also sagen, dass der Separationsansatz aus Gl. 2.128 zusammen mit der Näherung in Gl. 2.134 die Aufteilung der Gesamt-Schrödingergleichung 2.126 in zwei einzelne Schrödingergleichungen ermöglicht, nämlich die elektronische Schrödingergleichung, Gl. 2.131 und die Kern-Schrödingergleichung, Gl. 2.141. Diese

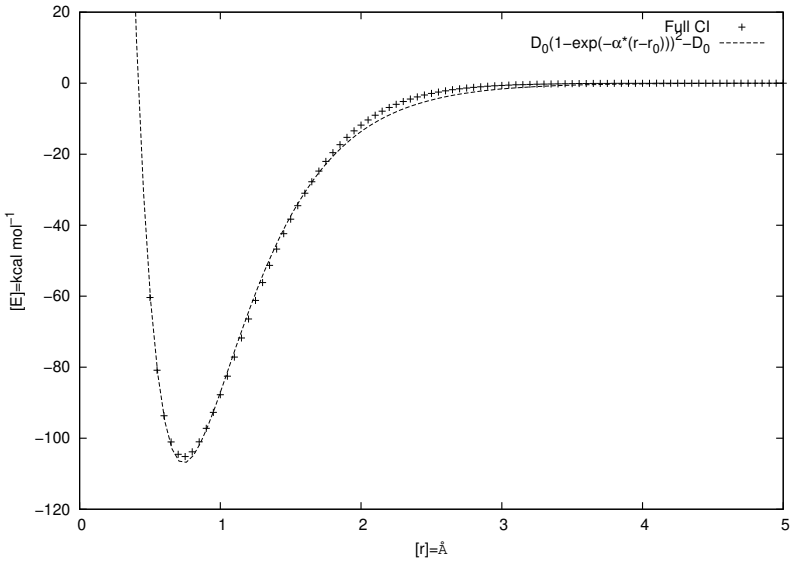

Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der Potentialenergiekurve für das Wasserstoffmolekül H_2. Die Kreuze entsprechen einzeln berechneten Datenpunkten $E(R)$ für verschiedene Abstände R. Die gestrichelte Linie entspricht dem Fit einer Morse-Funktion an die Datenpunkte.

Annahmen werden zusammen als *Born–Oppenheimer-Näherung* bezeichnet, welche effektiv eine Trennung der Beschreibung von Elektronen und Kernen liefert.

2.4.4 Potentialenergieflächen

Die elektronische Energie ist eine (parametrische) Funktion der Koordinaten $\vec{\mathbf{R}}$ aller N Atomkerne, also im allgemeinen eine Funktion von $3N$ Koordinaten. Solange kein äußeres Potential auf das Molekül einwirkt, ändert sich die Energie eines Moleküls allerdings nicht, wenn es im Raum rotiert oder sich als ganzes im Raum bewegt (translatiert). Da es drei Freiheitsgrade der Translation und drei (bzw. zwei bei linearen Molekülen) der Rotation gibt, hängt die elektronische Energie effektiv nur von $3N-6$ (bzw. $3N-5$) Koordinaten ab.

Am einfachsten ist der Fall eines zweiatomigen Moleküls. Dort gibt es nur eine $(2\cdot 3-5)$ Koordinate, die die elektronische Energie ändert, nämlich den Abstand zwischen den beiden Atomkernen. Für jeden Abstand R kann man eine Energie $E(R)$ ausrechnen, und die erhaltenen Werte in ein Diagramm eintragen. Verbindet man alle diese Datenpunkte, so erhält man eine *Potentialenergiekurve* wie in Abb. 2.2 gezeigt. Für zweiatomige Moleküle können die Datenpunkte häufig in guter Näherung als Morse-Funktion („Morse-Potential“[15]) dargestellt werden. Da Moleküle den energieärmsten Zustand anstreben, entspricht das Minimum dieser Kurve dem Bindungsabstand des zweiatomigen Moleküls.

Das Konzept der Potentialenergiekurve kann auf polyatomare Moleküle verallgemeinert werden. Schon bei dreiatomigen Molekülen ist E_{el} allerdings eine Funktion von mindestens $9-6=3$ (Kern-)Koordinaten, so dass man für die graphische Darstellung vier Dimensionen bräuchte (eine für die Energie, drei für die Koordinaten). Man spricht dann von einer „Potentialenergie-Hyperfläche“. Praktisch stellt man daher

[15] Das Morse-Potential wird durch die folgende Gleichung beschrieben:

$$E(r) = D_0\left(1-e^{-\alpha(r-r_0)}\right)^2 - D_0, \tag{2.142}$$

wobei D_0 der Tiefe des Potentialtopfes, r_0 dem Gleichgewichtsabstand und α der Krümmung am Gleichgewichtsabstand entspricht.

gewöhnlich nur Schnitte der Potentialenergie-Hyperfläche als Funktion von ein bzw. zwei Koordinaten dar, wobei alle anderen Koordinaten festgehalten werden. Der Ausdruck „Potentialenergie-Hyperfläche“ hat sich in der Praxis jedoch nicht durchgesetzt, man spricht gewöhnlich immer (unabhängig von der Zahl der Koordinaten, von denen $E_{\mathrm{el}}(\vec{\mathbf{R}})$ abhängt) einfach von einer *Potentialenergiefläche*.

Ohne die Born–Oppenheimer-Näherung gäbe es das Konzept einer Potentialenergiekurve bzw. -fläche in der Chemie nicht. Das hat die interessante Konsequenz, dass man ohne die Born–Oppenheimer-Näherung streng genommen auch nicht von einer Molekülstruktur sprechen darf, denn diese ist verknüpft mit dem Minimum auf der Potentialenergiefläche.

2.4.5 Zeitabhängige Kern-Schrödingergleichung

Die Born–Oppenheimer-Näherung wurde hier ausgehend von der zeitunabhängigen Schrödingergleichung eingeführt, sie lässt sich in gleicher Weise aber auch auf die zeitabhängige Schrödingergleichung für molekulare Systeme anwenden, wobei die Zeitabhängigkeit dann in die Kern-Wellenfunktion $\tilde{\chi}(\vec{\mathbf{R}}, t)$ eingeschlossen wird. Die resultierende zeitabhängige Kern-Schrödingergleichung lautet dann

$$\left[\hat{T}_{\mathrm{nuc}} + E_{\mathrm{el}}(\vec{\mathbf{R}}\right] \tilde{\chi}(\vec{\mathbf{R}}, t) = \imath \frac{\partial}{\partial t} \tilde{\chi}(\vec{\mathbf{R}}, t). \tag{2.143}$$

Der Teil der Theoretischen Chemie, der sich mit der Lösung dieser Gleichung beschäftigt, wird als *Quantendynamik* bezeichnet; auf dieses Gebiet soll hier jedoch nicht näher eingegangen werden. Es sei lediglich angemerkt, dass sich die Atomkerne aufgrund ihrer hohen Masse häufig auch als klassische Teilchen beschreiben lassen. Dann kann ihre Bewegung über die Newtonschen Bewegungsgleichungen ausgedrückt werden,

$$\vec{\mathbf{F}}_I = m_I \vec{\mathbf{a}}_I. \tag{2.144}$$

Die Kraft $\vec{\mathbf{F}}_I$, die dabei auf einen Atomkern I wirkt, kann ausgedrückt werden als negativer Gradient der potentiellen Energie in Bezug auf die Kernkoordinate I, und die Beschleunigung des Kerns, $\vec{\mathbf{a}}_I$, ist gleich der zweiten Zeitableitung der Kernkoordinate $\vec{\mathbf{R}}$. Damit erhält man:

$$-\vec{\nabla}_I E_{\mathrm{el}}(\vec{\mathbf{R}}) = m_I \frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}t^2} \vec{\mathbf{R}}_I(t). \tag{2.145}$$

Die negative Ableitung der elektronischen Energie in Bezug auf die Kernkoordinaten gibt damit die Richtungen an, in die die Atomkerne (in einer gegebenen Struktur) beschleunigt werden.

2.5 Diracsche Bra–Ket-Notation

In quantenmechanischen Gleichungen treten sehr häufig Integrale der Form $\int \Psi_i^* \hat{A} \Psi_j \mathrm{d}\vec{\mathbf{r}}$ auf. Da diese Ausdrücke sehr mühselig zu schreiben sind, hat es sich durchgesetzt eine Kurzschreibweise – die sog. Diracsche Bra–Ket-Notation – für Integrale der angegebenen Form zu

verwenden um die Gleichungen übersichtlicher zu halten:

$$|\Psi_i\rangle = |i\rangle = \Psi_i \tag{2.146}$$

$$\langle\Psi_i| = \langle i| = \Psi_i^* \tag{2.147}$$

$$\langle\Psi_i|\vec{\mathbf{A}}|\Psi_j\rangle = \langle\Psi_i|\vec{\mathbf{A}}\Psi_j\rangle = \langle i|\vec{\mathbf{A}}|j\rangle = \langle i|\vec{\mathbf{A}}j\rangle = \int \Psi_i^*\vec{\mathbf{A}}\Psi_j \mathrm{d}\vec{\mathbf{r}} \tag{2.148}$$

Ein *Ket* $|\Psi_i\rangle$ bzw. $|i\rangle$ entspricht also einfach der Funktion Ψ_i, das entsprechende *Bra* $\langle\Psi_i|$ bzw. $\langle i|$ dem komplex Konjugierten der Funktion. Werden Bra und Ket zusammengefügt, so impliziert das eine Integration über alle Koordinaten von denen die Funktionen im Integral abhängen.

Wenn der Operator im Integral einfach die Multiplikation mit eins ist, lässt man diesen Einheitsoperator gewöhnlich weg,

$$\langle\Psi_i|\,\hat{1}\,|\Psi_j\rangle = \langle\Psi_i|\Psi_j\rangle = \langle i|j\rangle = \int \Psi_i^*\Psi_j \mathrm{d}\vec{\mathbf{r}}. \tag{2.149}$$

Diese Notation ist sehr elegant, und kompakt. Für normierte Funktionen gilt beispielsweise $\langle i|i\rangle = 1$ und für orthogonale Funktionen $\langle i|j\rangle = 0$. Damit lässt sich Gl. 2.57 auch kürzer schreiben:

$$\langle i|j\rangle = \delta_{i,j} \tag{2.150}$$

Weiterhin gilt:

$$\langle i|j\rangle = \int \Psi_i^*\Psi_j \mathrm{d}\vec{\mathbf{r}} \tag{2.151}$$

$$= \left(\int (\Psi_i^*\Psi_j)^* \mathrm{d}\vec{\mathbf{r}}\right)^* \tag{2.152}$$

$$= \left(\int \Psi_j^*\Psi_i \mathrm{d}\vec{\mathbf{r}}\right)^* \tag{2.153}$$

$$= \langle j|i\rangle^* . \tag{2.154}$$

Des weiteren gilt für hermitesche Operatoren $\hat{A}$ zum einen

$$\left(\hat{A}\,|i\rangle\right)^* = \langle i|\,\hat{A}^* \tag{2.155}$$

$$= \langle i|\,\hat{A}, \tag{2.156}$$

und zum anderen

$$\left(\hat{A}\,|i\rangle\right)^* = |\hat{A}i\rangle^* \tag{2.157}$$

$$= \langle\hat{A}i|\,, \tag{2.158}$$

womit für hermitesche Operatoren die folgende Beziehung gilt:

$$\langle i|\,\hat{A} = \langle\hat{A}i|\,. \tag{2.159}$$

2.6 Die Heisenbergsche Unschärferelation

In beliebigen Quantenzuständen kann man nur Wahrscheinlichkeiten für das Ergebnis einer Messung angeben. Die Wahrscheinlichkeitsverteilung $P(\omega)$ für einen Messwert ω kann durch den Erwartungswert

$$\langle\hat{\Omega}\rangle = \langle\Psi|\hat{\Omega}|\Psi\rangle \tag{2.160}$$

und die Unschärfe

$$\Delta\hat{\Omega} = \sqrt{\langle\Psi|\left(\hat{\Omega} - \langle\hat{\Omega}\rangle\right)^2|\Psi\rangle} \tag{2.161}$$

charakterisiert werden. Falls $|\Psi\rangle$ ein Eigenzustand von $\hat{\Omega}$ ist, ergibt sich für die Messung mit absoluter Sicherheit der zugeordnete Eigenwert ω von $\hat{\Omega}$,

$$\begin{aligned}
\langle\hat{\Omega}\rangle &= \langle\Psi|\hat{\Omega}|\Psi\rangle && (2.162)\\
&= \langle\Psi|\omega|\Psi\rangle && (2.163)\\
&= \omega\,\langle\Psi|\Psi\rangle && (2.164)\\
&= \omega && (2.165)
\end{aligned}$$

so dass die Varianz $\Delta\hat{\Omega} = 0$ ist:

$$\begin{aligned}
\Delta\hat{\Omega} &= \sqrt{\langle\Psi|\left(\hat{\Omega} - \langle\hat{\Omega}\rangle\right)^2|\Psi\rangle} && (2.166)\\
&= \sqrt{\langle\Psi|\left(\hat{\Omega} - \omega\right)^2|\Psi\rangle} && (2.167)\\
&= \sqrt{\langle\Psi|\hat{\Omega}\hat{\Omega}|\Psi\rangle - 2\,\langle\Psi|\hat{\Omega}\omega|\Psi\rangle + \langle\Psi|\omega^2|\Psi\rangle} && (2.168)\\
&= \sqrt{\langle\Psi|\hat{\Omega}\omega|\Psi\rangle - 2\,\langle\Psi|\hat{\Omega}\omega|\Psi\rangle + \omega^2\,\langle\Psi|\Psi\rangle} && (2.169)\\
&= \sqrt{-\omega\,\langle\Psi|\hat{\Omega}|\Psi\rangle + \omega^2} && (2.170)\\
&= \sqrt{-\omega^2 + \omega^2} && (2.171)\\
&= 0 && (2.172)
\end{aligned}$$

Dieses Beispiel zeigt, dass die Unschärfe von dem gewählten Zustand abhängt. Wenn zwei (oder mehr) Messungen verschiedener Eigenschaften gleichzeitig für einen Quantenzustand durchgeführt werden, kann man nicht mehr davon ausgehen, dass der Zustand ein Eigenzustand von beiden Operatoren ist. Es soll daher nun gezeigt werden, welche „Unschärfe“ für die gleichzeitige Messung zweier verschiedener Eigenschaften zu erwarten ist:

Die beiden Messgrößen seien durch die Operatoren $\hat{A}$ und $\hat{B}$ symbolisiert. Die Unschärfe für die gemeinsame Messung ergibt sich aus dem Produkt der einzelnen Unschärfen $\Delta\hat{A}$ und $\Delta\hat{B}$

$$\Delta\hat{A}\cdot\Delta\hat{B} = \sqrt{\langle\Psi|\left(\hat{A} - \langle\hat{A}\rangle\right)^2|\Psi\rangle}\sqrt{\langle\Psi|\left(\hat{B} - \langle\hat{B}\rangle\right)^2|\Psi\rangle}. \tag{2.173}$$

Substitution von $\hat{A} - \langle\hat{A}\rangle = \hat{\tilde{A}}$, $\hat{B} - \langle\hat{B}\rangle = \hat{\tilde{B}}$ und Quadratur auf beiden Seiten ergibt

$$(\Delta\hat{A})^2(\Delta\hat{B})^2 = \langle\Psi|\hat{\tilde{A}}\hat{\tilde{A}}|\Psi\rangle\,\langle\Psi|\hat{\tilde{B}}\hat{\tilde{B}}|\Psi\rangle \tag{2.174}$$

Da die Operatoren der Quantenmechanik hermitesch sind, kann dieser Ausdruck unter Berücksichtigung von Gl. 2.159 weiter vereinfacht werden

$$(\Delta\hat{A})^2(\Delta\hat{B})^2 = \langle\hat{\tilde{A}}\Psi|\hat{\tilde{A}}\Psi\rangle\,\langle\hat{\tilde{B}}\Psi|\hat{\tilde{B}}\Psi\rangle \tag{2.175}$$

Nach der *Schwarz'schen Ungleichung* gilt allgemein

$$\langle a|a\rangle\,\langle b|b\rangle \geq |\langle a|b\rangle|^2 \tag{2.176}$$

und somit folgt

$$(\Delta\hat{A})^2(\Delta\hat{B})^2 \geq \left|\langle\hat{\tilde{A}}\Psi|\hat{\tilde{B}}\Psi\rangle\right|^2 \tag{2.177}$$

Nutzt man die Tatsache, dass das Betragsquadrat $|z|^2$ einer komplexen Zahl z immer größer ist als das Quadrat des Imaginärteils $\Im(z)$ dieser Zahl[16] und drückt man das Quadrat des Imaginärteils aus als

$$\Im(z)^2 = \left[\frac{z - z^*}{2\imath}\right]^2 \tag{2.183}$$

so folgt

$$(\Delta\hat{A})^2(\Delta\hat{B})^2 \geq \left[\frac{\langle\hat{\tilde{A}}\Psi|\hat{\tilde{B}}\Psi\rangle - \langle\hat{\tilde{A}}\Psi|\hat{\tilde{B}}\Psi\rangle^*}{2\imath}\right]^2, \tag{2.184}$$

was sich unter Ausnutzung von Gl. 2.154 auch schreiben lässt als

$$(\Delta\hat{A})^2(\Delta\hat{B})^2 \geq \left[\frac{\langle\hat{\tilde{A}}\Psi|\hat{\tilde{B}}\Psi\rangle - \langle\hat{\tilde{B}}\Psi|\hat{\tilde{A}}\Psi\rangle}{2\imath}\right]^2. \tag{2.185}$$

Die beiden „Bra-Kets“ die im Zähler dieses Ausdrucks vorkommen können nun durch Resubstitution von $\hat{\tilde{A}} = \hat{A} - \langle\hat{A}\rangle$ und $\hat{\tilde{B}} = \hat{B} - \langle\hat{B}\rangle$ vereinfacht werden, wie hier beispielhaft für den ersten Term gezeigt wird:

$$\begin{aligned}
\langle\hat{\tilde{A}}\Psi|\hat{\tilde{B}}\Psi\rangle &= \langle\Psi|(\hat{A} - \langle\hat{A}\rangle)(\hat{B} - \langle\hat{B}\rangle)|\Psi\rangle && (2.186)\\
&= \langle\Psi|\hat{A}\hat{B}|\Psi\rangle - \langle\Psi|\hat{A}\,\langle\hat{B}\rangle\,|\Psi\rangle \\
&\quad - \langle\Psi|\,\langle\hat{A}\rangle\,\hat{B}|\Psi\rangle + \langle\Psi|\,\langle\hat{A}\rangle\,\langle\hat{B}\rangle\,|\Psi\rangle && (2.187)\\
&= \langle\Psi|\hat{A}\hat{B}|\Psi\rangle - \langle\hat{B}\rangle\,\langle\Psi|\hat{A}|\Psi\rangle \\
&\quad - \langle\hat{A}\rangle\,\langle\Psi|\hat{B}|\Psi\rangle + \langle\hat{A}\rangle\,\langle\hat{B}\rangle\,\langle\Psi|\Psi\rangle && (2.188)\\
&= \langle\hat{A}\hat{B}\rangle - \langle\hat{B}\rangle\,\langle\hat{A}\rangle - \langle\hat{A}\rangle\,\langle\hat{B}\rangle + \langle\hat{A}\rangle\,\langle\hat{B}\rangle && (2.189)\\
&= \langle\hat{A}\hat{B}\rangle - \langle\hat{A}\rangle\,\langle\hat{B}\rangle && (2.190)
\end{aligned}$$

Analog dazu erhält man für den zweiten Term:

$$\langle\hat{\tilde{B}}\Psi|\hat{\tilde{A}}\Psi\rangle = \langle\hat{B}\hat{A}\rangle - \langle\hat{A}\rangle\,\langle\hat{B}\rangle \tag{2.191}$$

Bildet man die Differenz der eben gewonnenen Ausdrücke lassen sich noch weitere Vereinfachungen vornehmen

$$\begin{aligned}
\langle\hat{\tilde{A}}\Psi|\hat{\tilde{B}}\Psi\rangle - \langle\hat{\tilde{B}}\Psi|\hat{\tilde{A}}\Psi\rangle &= \langle\hat{A}\hat{B}\rangle - \langle\hat{A}\rangle\,\langle\hat{B}\rangle - (\langle\hat{B}\hat{A}\rangle - \langle\hat{A}\rangle\,\langle\hat{B}\rangle) && (2.192)\\
&= \langle\hat{A}\hat{B}\rangle - \langle\hat{B}\hat{A}\rangle && (2.193)\\
&= \langle\Psi|\hat{A}\hat{B}|\Psi\rangle - \langle\Psi|\hat{B}\hat{A}|\Psi\rangle && (2.194)\\
&= \langle\Psi|[\hat{A},\hat{B}]|\Psi\rangle\,. && (2.195)
\end{aligned}$$

Einsetzen dieses Ausdruckes in Gl. 2.185

$$(\Delta\hat{A})^2(\Delta\hat{B})^2 \geq \left[\frac{\langle\Psi|[\hat{A},\hat{B}]|\Psi\rangle}{2\imath}\right]^2 \tag{2.196}$$

[16] Eine imaginäre Zahl z kann geschrieben werden als $z = a + \imath b$, wobei a und b reelle Zahlen sind. Ihr Betragsquadrat ist somit

$$\begin{aligned}
|a + \imath b|^2 &= (a + \imath b)\,(a + \imath b)^* && (2.178)\\
&= (a + \imath b)\,(a - \imath b) && (2.179)\\
&= a^2 - \imath^2 b^2 && (2.180)\\
&= a^2 + b^2, && (2.181)
\end{aligned}$$

und da a und b reelle Zahlen sind, gilt

$$|a + \imath b|^2 \geq b^2. \tag{2.182}$$

und anschließendes Wurzelziehen liefert schließlich die allgemeine Form der sogenannten *Heisenberg'schen Unschärferelation*

$$\Delta\hat{A}\Delta\hat{B} \geq \frac{\langle\Psi|[\hat{A},\hat{B}]|\Psi\rangle}{2\imath} \tag{2.197}$$

In dieser Relation (bzw. Ungleichung) taucht der Kommutator der beiden Operatoren $\hat{A}$ und $\hat{B}$ auf. Da Kommutatoren von zwei verschiedenen quantenmechanischen Operatoren im Allgemeinen von Null verschieden sind, wodurch der gesamte Ausdruck auf der rechten Seite ebenfalls ungleich Null wird, lassen sich demnach zwei Messgrößen A und B deren Operatoren nicht miteinander kommutieren nicht mit beliebig hoher Genauigkeit gleichzeitig messen.

Beispielsweise erhält man für die Unschärfe der gleichzeitigen Messung von Ort x und Impuls p_x entlang x

$$\Delta\hat{x}\Delta\hat{p}_x \geq \frac{\langle\Psi|[\hat{x},\hat{p}_x]|\Psi\rangle}{2\imath} \tag{2.198}$$

$$\geq \frac{\langle\Psi|\imath\hbar|\Psi\rangle}{2\imath} \tag{2.199}$$

$$\geq \frac{\imath\hbar\,\langle\Psi|\Psi\rangle}{2\imath} \tag{2.200}$$

den bekannten Ausdruck

$$\Delta\hat{x}\Delta\hat{p}_x \geq \frac{\hbar}{2}, \tag{2.201}$$

welcher besagt, dass Ort und Impuls nicht mit beliebig hoher Genauigkeit gleichzeitig messbar sind.

2.7 Das Variationsprinzip

Die Born–Oppenheimer-Näherung erlaubt es, die Gesamt-Schrödingergleichung in eine elektronische und eine Kern-Schrödingergleichung aufzutrennen, was eine erhebliche Vereinfachung des Problems darstellt. Allerdings sind selbst die getrennten Schrödingergleichungen immer noch zu kompliziert, um sie geschlossen lösen zu können.[17]

[17] Eine Ausnahme bilden lediglich Moleküle mit genau einem Elektron, wie z.B. das Wasserstoffatom, das Heliumkation He^+ oder das Wasserstoffmolekülkation H_2^+.

Es stellt sich also die Frage, wie man überhaupt zu einer, wenn auch genäherten, Lösung der Schrödingergleichung kommen kann. Dazu gibt es im Prinzip zwei Varianten:

1. Man berechnet die Energie direkt als Eigenwert des Hamiltonoperators, in allgemeiner Form also als

$$\hat{H}\,|\Psi_0\rangle = E_0\,|\Psi_0\rangle\,. \tag{2.202}$$

   Der Index „0“ bezeichnet dabei die Tatsache, dass im allgemeinen der niedrigste Eigenwert von $\hat{H}$, also der Grundzustand des Moleküls von besonderem Interesse ist. Eine solche direkte Lösung ist aber nur in den einfachsten Fällen möglich. Eventuell kann man das System näherungsweise als ein einfacheres System beschreiben, für das man die exakte Lösung kennt, und dann versuchen, diese Näherung im Nachhinein zu verbessern (sog. Störungstheorie). Ein Beispiel wäre die Lösung der Kern-Schrödingergleichung für ein zweiatomiges Molekül, bei der man annimmt, dass sich $E(R)$ in der Nähe des Minimums als quadratische Funktion annähern lässt. Dann

hat die zeitunabhängige Kern-Schrödingergleichung die Form einer Schrödingergleichung für einen eindimensionalen harmonischen Oszillation, die exakt gelöst werden kann. Die Abweichung von $E(R)$ vom quadratischen Verhalten kann anschließend durch sog. anharmonische Korrekturen verbessert werden.

2. Man multipliziert die Schrödingergleichung von links mit $\langle\Psi_0|$ und integriert

$$\langle\Psi_0|\hat{H}|\Psi_0\rangle = E_0 \langle\Psi_0|\Psi_0\rangle \tag{2.203}$$

$$E_0 = \frac{\langle\Psi_0|\hat{H}|\Psi_0\rangle}{\langle\Psi_0|\Psi_0\rangle} \tag{2.204}$$

Der Ausdruck auf der rechten Seite der zweiten Zeile wird als *Rayleigh-Quotient* bezeichnet. Beschränkt man sich auf normierte Wellenfunktionen, erhält man

$$E_0 = \langle\Psi_0|\hat{H}|\Psi_0\rangle \tag{2.205}$$

Der Vorteil der zweiten Variante ist, dass man einen Erwartungswert auch mit Funktionen Φ berechnen kann, die keine exakten Eigenfunktionen von $\hat{H}$ sind. Ein wichtiges Hilfsmittel dabei ist das Variationsprinzip, das besagt:

Variationsprinzip: Der Rayleigh-Quotient liefert einen Wert, der für jede physikalisch akzeptable Testwellenfunktion Φ größer oder gleich der exakten Grundzustandsenergie E_0 ist. Er wird nur dann gleich E_0 sein, wenn die Testwellenfunktion gleich der exakten Grundzustandswellenfunktion ist.

Mathematisch ausgedrückt bedeutet dies, sofern man sich auf normierte Funktionen beschränkt,

$$E = \langle\Phi|\hat{H}|\Phi\rangle \geq \langle\Psi_0|\hat{H}|\Psi_0\rangle = E_0 \tag{2.206}$$

wobei $E = E_0$ impliziert, dass $\Phi = \Psi_0$.

Die Kriterien für akzeptable Wellenfunktionen wurden bereits im Abschnitt 2.1.1 angesprochen. Da der Hamiltonoperator, der zweite Ableitungen enthält, auf die Wellenfunktion wirkt, wird deutlich, warum die Testwellenfunktionen die dort besprochenen Eigenschaften besitzen müssen: Wäre die Funktion nicht stetig differenzierbar, könnte man keine zweite Ableitung bilden, und wäre die Funktion nicht normierbar, so könnte man den Rayleigh-Quotienten nicht berechnen.

Beweis. Der Beweis des Variationsprinzips wird hier unter der Annahme normierter Testwellenfunktionen $|\Phi\rangle$ durchgeführt, er lässt sich aber leicht auf den allgemeinen Fall ausdehnen. In Abschnitt 2.1.3 wurde gezeigt, dass die Eigenfunktionen eines hermiteschen Operators $\hat{H}$ eine vollständige Basis bilden, so dass man jede akzeptable Testwellenfunktion $|\Phi\rangle$ als eine Linearkombination der Eigenfunktionen $|\Psi_i\rangle$ von $\hat{H}$ schreiben kann,

$$|\Phi\rangle = \sum_i c_i |\Psi_i\rangle , \tag{2.207}$$

wobei gilt,

$$\hat{H}\left|\Psi_i\right\rangle = E_i\left|\Psi_i\right\rangle. \tag{2.208}$$

Dabei erfolgt die Nummerierung so, dass[18]

$$E_0 < E_1 < E_2 < \ldots \tag{2.209}$$

[18] Treten sog. entartete Zustände auf, kann es auch mehrere Eigenwerte geben, die gleich sind. Der Beweis funktioniert aber selbst dann noch.

Damit wird der Energie-Erwartungswert mit der Testwellenfunktion zu,

$$\begin{aligned}
E &= \langle\Phi|\hat{H}|\Phi\rangle && (2.210)\\
&= \langle\sum_i c_i\Psi_i|\hat{H}|\sum_j c_j\Psi_j\rangle && (2.211)\\
&= \sum_{i,j} c_i^* c_j \langle\Psi_i|\hat{H}|\Psi_j\rangle && (2.212)\\
&= \sum_{i,j} c_i^* c_j \langle\Psi_i|E_j|\Psi_j\rangle && (2.213)\\
&= \sum_{i,j} c_i^* c_j E_j \langle\Psi_i|\Psi_j\rangle && (2.214)\\
&= \sum_{i,j} c_i^* c_j E_j \delta_{i,j} && (2.215)\\
&= \sum_i c_i^* c_i E_i && (2.216)\\
&= \sum_i |c_i|^2 E_i && (2.217)
\end{aligned}$$

Aus der Normierungsbedingung folgt,

$$\begin{aligned}
1 &= \langle\Phi|\Phi\rangle && (2.218)\\
&= \langle\sum_i c_i\Psi_i|\sum_j c_j\Psi_j\rangle && (2.219)\\
&= \sum_{i,j} c_i^* c_j \langle\Psi_i|\Psi_j\rangle && (2.220)\\
&= \sum_{i,j} c_i^* c_j \delta_{i,j} && (2.221)\\
&= \sum_i c_i^* c_i && (2.222)\\
&= \sum_i |c_i|^2 && (2.223)
\end{aligned}$$

und daher

$$E_0 = E_0 \cdot 1 = E_0 \sum_i |c_i|^2 = \sum_i |c_i|^2 E_0 \tag{2.224}$$

Da $|c_i|^2$ notwendigerweise positiv ist gilt nach Voraussetzung aus Gl. 2.209

$$\sum_i |c_i|^2 E_i \geq \sum_i |c_i|^2 E_0 \tag{2.225}$$

da jeder Term der Summe auf der linken Seite größer als der entsprechende Term auf der rechten Seite ist. Die Gleichheit gilt nur dann, wenn $c_i = 0$ für $i > 0$, so dass $|c_0|^2 = 1$ sein muss. Das bedeutet aber, dass die Testwellenfunktion bis auf einen Faktor mit Betrag eins identisch zur Grundzustandswellenfunktion ist. Physikalisch ist das für

einen stationären Zustand identisch mit der Aussage, dass die Wellenfunktionen gleich sind, da alle physikalisch messbaren Größen immer nur von $|\Psi_0|^2$ abhängen, wie es bei der Besprechung der quantenmechanischen Postulate gezeigt wurde.

Damit ist der Energie-Erwartungswert E einer Testwellenfunktion immer größer als die (oder höchstens gleich der) Grundzustandsenergie E_0

$$E \geq E_0, \tag{2.226}$$

□

Das Variationsprinzip ist ein sehr leistungsfähiges Instrument in der Quantenchemie, denn es besagt, dass man jede beliebige (physikalisch akzeptable) Wellenfunktion in den Energieerwartungswert einsetzen kann. Je niedriger dann die erhaltene Energie ist, desto besser ist die Testwellenfunktion als Näherung an die exakte Wellenfunktion geeignet. Testet man viele Wellenfunktionen und enthält der Testansatz die exakte Grundzustandswellenfunktion, so wird man die exakte Grundzustandsenergie erhalten.

Eine ganze Reihe (aber nicht alle) quantenchemischer Verfahren macht sich das Variationsprinzip zunutze. Häufig geht man dabei so vor, dass man einen bestimmten *Wellenfunktionsansatz* macht, d.h. man geht von einer Wellenfunktion mit einer vorgegebenen mathematischen Form aus, die aber noch freie Parameter λ_i enthält. Es ist also $\Phi = \Phi(\lambda_1, \lambda_2, \ldots)$. Dann sucht man systematisch den Satz von Parametern λ_i, der die niedrigste Energie und damit auch die beste Näherung an die exakte Grundzustandswellenfunktion innerhalb des vorgegebenen Ansatzes liefert. Dazu muss man sicherstellen, dass die Minimierungsbedingungen

$$\frac{\partial}{\partial \lambda_i} \left(\frac{\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} \right) = 0 \tag{2.227}$$

für alle i erfüllt sind.

Kapitel 3

Einelektronenwellenfunktionen

3.1 Schrödingergleichung in relativen Koordinaten

Der Hamiltonoperator für das Wasserstoffatom lautet:

$$\hat{H}_{\text{tot}} = \underbrace{\frac{\hbar^2}{2m_1}\vec{\nabla}_1^2}_{\hat{T}_{\text{nuc}}} \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_2}\vec{\nabla}_2^2}_{\hat{T}_{\text{el}}} + \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{-Z_1}{|\vec{\mathbf{r}}_1 - \vec{\mathbf{r}}_2|}}_{\hat{V}_{\text{nuc,el}}} . \tag{3.1}$$

wobei m_1 und m_2 die Massen des Atomkerns, bzw. des Elektrons sind und $\vec{\nabla}_1^2$ und $\vec{\nabla}_2^2$ die Laplace-Operatoren bezüglich des Atomkerns bzw. des Elektrons sind. Für die Lösung der Schrödingergleichung für das Wasserstoffatom, ist es zweckmäßig, den Hamiltonoperator in Form von relativen Koordinaten auszudrücken. Dazu kann man den Kern-Elektron-Abstand

$$\vec{\mathbf{r}} = \vec{\mathbf{r}}_1 - \vec{\mathbf{r}}_2 \tag{3.2}$$

und den gemeinsamen Schwerpunkt von Atomkern und Elektron

$$\vec{\mathbf{R}} = \left(\frac{m_1}{m}\right)\vec{\mathbf{r}}_1 + \left(\frac{m_2}{m}\right)\vec{\mathbf{r}}_2 \tag{3.3}$$

definieren, wobei $m = m_1 + m_2$ die Gesamtmasse der beiden Teilchen ist.

Da der entsprechende Term des Hamiltonoperators für die potentielle Energie ohnehin schon vom relativen Abstand des Atomkerns und des Elektrons abhängt, ist die Transformation dieses Terms trivial und bedarf lediglich der Substitution aus Gl. 3.2. Um den Laplace-Operator in relativen Koordinaten auszudrücken, müssen die einzelnen Ableitungen in Form der neuen relativen Koordinaten ausgedrückt werden, wie hier am Beispiel der x-Komponenten gezeigt wird. Nach der Kettenregel gilt

$$\frac{\partial}{\partial x_1} = \frac{\partial X}{\partial x_1}\frac{\partial}{\partial X} + \frac{\partial x}{\partial x_1}\frac{\partial}{\partial x} \tag{3.4}$$

$$= \frac{m_1}{m}\frac{\partial}{\partial X} + \frac{\partial}{\partial x} \tag{3.5}$$

$$\frac{\partial}{\partial x_2} = \frac{\partial X}{\partial x_2}\frac{\partial}{\partial X} + \frac{\partial x}{\partial x_2}\frac{\partial}{\partial x} \tag{3.6}$$

$$= \frac{m_2}{m}\frac{\partial}{\partial X} - \frac{\partial}{\partial x}, \tag{3.7}$$

wobei X und x jeweils die x-Komponenten von $\vec{\mathbf{R}}$ und $\vec{\mathbf{r}}$ sind. Damit ergibt sich die Summe der x-Komponenten der beiden Laplace-Operatoren zu

$$\begin{aligned}
\frac{1}{m_1}\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{1}{m_2}\frac{\partial^2}{\partial x_2^2} &= \frac{1}{m_1}\left(\frac{m_1}{m}\frac{\partial}{\partial X} + \frac{\partial}{\partial x}\right)^2 \\
&\quad + \frac{1}{m_2}\left(\frac{m_2}{m}\frac{\partial}{\partial X} - \frac{\partial}{\partial x}\right)^2 && (3.8)\\
&= \frac{1}{m_1}\left(\frac{m_1^2}{m^2}\frac{\partial^2}{\partial X^2} + 2\frac{m_1}{m}\frac{\partial}{\partial X}\frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial^2}{\partial x^2}\right) \\
&\quad + \frac{1}{m_2}\left(\frac{m_2^2}{m^2}\frac{\partial^2}{\partial X^2} - 2\frac{m_2}{m}\frac{\partial}{\partial X}\frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial^2}{\partial x^2}\right) && (3.9)\\
&= \frac{m_1}{m^2}\frac{\partial^2}{\partial X^2} + 2\frac{1}{m}\frac{\partial}{\partial X}\frac{\partial}{\partial x} + \frac{1}{m_1}\frac{\partial^2}{\partial x^2} \\
&\quad + \frac{m_2}{m^2}\frac{\partial^2}{\partial X^2} - 2\frac{1}{m}\frac{\partial}{\partial X}\frac{\partial}{\partial x} + \frac{1}{m_2}\frac{\partial^2}{\partial x^2} && (3.10)\\
&= \frac{m_1}{m^2}\frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{1}{m_1}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{m_2}{m^2}\frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{1}{m_2}\frac{\partial^2}{\partial x^2} && (3.11)\\
&= \frac{m_1+m_2}{m^2}\frac{\partial^2}{\partial X^2} + \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}\right)\frac{\partial^2}{\partial x^2} && (3.12)\\
&= \frac{1}{m}\frac{\partial^2}{\partial X^2} + \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}\right)\frac{\partial^2}{\partial x^2} && (3.13)\\
&= \frac{1}{m}\frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{1}{\mu}\frac{\partial^2}{\partial x^2} && (3.14)
\end{aligned}$$

wobei $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1+m_2}$ die reduzierte Masse des Atomkerns und des Elektrons ist. Für die y- und z-Komponenten ergeben sich entsprechende Ausdrücke, so dass für die Transformation des Laplace-Operators insgesamt gilt:

$$\frac{1}{m_1}\vec{\nabla}_1^2 + \frac{1}{m_2}\vec{\nabla}_2^2 = \frac{1}{m}\vec{\nabla}_R^2 + \frac{1}{\mu}\vec{\nabla}_r^2 \tag{3.15}$$

Damit lautet der Ausdruck für den Hamiltonoperator in relativen Koordinaten

$$\hat{H}_{\text{tot}} = \frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}_R^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu}\vec{\nabla}_r^2 + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{-Z}{|\vec{\mathbf{r}}|}, \tag{3.16}$$

bzw. unter Berücksichtigung der Born–Oppenheimer-Näherung und mit der Vereinfachung $|\vec{\mathbf{r}}| = r$

$$\hat{H}_{\text{el}} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\vec{\nabla}_r^2 - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Z}{r} \tag{3.17}$$

3.2 Schrödingergleichung in Kugelkoordinaten

Da die Schrödingergleichung für das Wasserstoffatom die Bewegung eines Elektrons in einem kugelsymmetrischen Potential beschreibt, ist es zweckmäßig die Gleichung nicht in kartesischen sondern in Kugelkoordinaten auszudrücken.

Kartesische Koordinaten x, y, z und Kugelkoordinaten r, θ, ϕ hängen wie folgt zusammen:

$$x = r\cos\phi\sin\theta \tag{3.18}$$
$$y = r\sin\phi\sin\theta \tag{3.19}$$
$$z = r\cos\theta \tag{3.20}$$

bzw.

$$r = \sqrt{x^2+y^2+z^2} \tag{3.21}$$
$$\phi = \arctan\left(\frac{y}{r}\right) \tag{3.22}$$
$$\theta = \arccos\left(\frac{z}{r}\right) \tag{3.23}$$

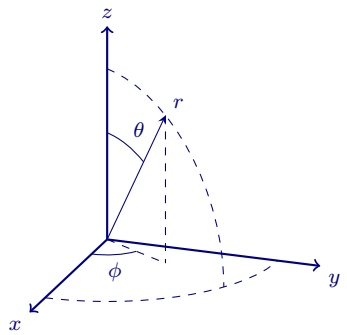

Abbildung 3.1: Definition von Kugelkoordinaten.

Um nun den Laplace-Operator in Kugelkoordinaten auszudrücken, müssen die partiellen Ableitungen nach den kartesischen Koordinaten als partielle Ableitungen nach Kugelkoordinaten ausgedrückt werden. Nach der Kettenregel gilt,

$$\frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial r}\frac{\partial r}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial \phi}\frac{\partial \phi}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial \theta}\frac{\partial \theta}{\partial x} \tag{3.24}$$
$$\frac{\partial}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial r}\frac{\partial r}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial \phi}\frac{\partial \phi}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial \theta}\frac{\partial \theta}{\partial y} \tag{3.25}$$
$$\frac{\partial}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial r}\frac{\partial r}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial \phi}\frac{\partial \phi}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial \theta}\frac{\partial \theta}{\partial z}. \tag{3.26}$$

Die partiellen Ableitungen der Kugelkoordinaten nach kartesischen Koordinaten ergeben sich zu

$$\frac{\partial r}{\partial x} = \cos\phi\sin\theta \qquad \frac{\partial \phi}{\partial x} = -\frac{1}{r}\frac{\sin\phi}{\sin\theta} \qquad \frac{\partial \theta}{\partial x} = \frac{1}{r}\cos\phi\cos\theta \tag{3.27}$$
$$\frac{\partial r}{\partial y} = \sin\phi\sin\theta \qquad \frac{\partial \phi}{\partial y} = \frac{1}{r}\frac{\cos\phi}{\sin\theta} \qquad \frac{\partial \theta}{\partial y} = \frac{1}{r}\sin\phi\cos\theta \tag{3.28}$$
$$\frac{\partial r}{\partial z} = \cos\theta \qquad \frac{\partial \phi}{\partial z} = 0 \qquad \frac{\partial \theta}{\partial z} = -\frac{1}{r}\sin\theta \tag{3.29}$$

Damit können die partiellen Ableitungen nach kartesischen Koordinaten geschrieben werden als

$$\frac{\partial}{\partial x} = \cos\phi\sin\theta\frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r}\frac{\sin\phi}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial \phi} + \frac{1}{r}\cos\phi\cos\theta\frac{\partial}{\partial \theta} \tag{3.30}$$
$$\frac{\partial}{\partial y} = \sin\phi\sin\theta\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r}\frac{\cos\phi}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial \phi} + \frac{1}{r}\sin\phi\cos\theta\frac{\partial}{\partial \theta} \tag{3.31}$$
$$\frac{\partial}{\partial z} = \cos\theta\frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r}\sin\theta\frac{\partial}{\partial \theta} \tag{3.32}$$

Der Laplace-Operator ergibt sich damit zu

$$\vec{\nabla}_r^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \tag{3.33}$$
$$\begin{aligned} &= \left[\cos\phi\sin\theta\frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r}\frac{\sin\phi}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial \phi} + \frac{1}{r}\cos\phi\cos\theta\frac{\partial}{\partial \theta}\right]^2 \\ &+ \left[\sin\phi\sin\theta\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r}\frac{\cos\phi}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial \phi} + \frac{1}{r}\sin\phi\cos\theta\frac{\partial}{\partial \theta}\right]^2 \\ &+ \left[\cos\theta\frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r}\sin\theta\frac{\partial}{\partial \theta}\right]^2. \end{aligned} \tag{3.34}$$

Um diesen Ausdruck weiter zu vereinfachen muss man beachten, dass es sich bei den Ausdrücken $\frac{\partial}{\partial r}$, $\frac{\partial}{\partial \phi}$ und $\frac{\partial}{\partial \theta}$ um Operatoren handelt, d.h. dass man beim Ausmultiplizieren dieser Gleichung noch partielle Ableitungen bilden muss, wie beispielhaft am ersten Term gezeigt werden soll:

$$\begin{aligned}\frac{\partial^2}{\partial x^2} &= \cos\phi\sin\theta\frac{\partial}{\partial r}\left[\cos\phi\sin\theta\frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r}\frac{\sin\phi}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\phi} + \frac{1}{r}\cos\phi\cos\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right] \\ &- \frac{1}{r}\frac{\sin\phi}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\phi}\left[\cos\phi\sin\theta\frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r}\frac{\sin\phi}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\phi} + \frac{1}{r}\cos\phi\cos\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right] \\ &+ \frac{1}{r}\cos\phi\cos\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\left[\cos\phi\sin\theta\frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r}\frac{\sin\phi}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\phi} + \frac{1}{r}\cos\phi\cos\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right] \end{aligned} \tag{3.35}$$

$$\begin{aligned} &= \cos\phi\sin\theta\frac{\partial}{\partial r}\left[\cos\phi\sin\theta\frac{\partial}{\partial r}\right] \\ &- \cos\phi\sin\theta\frac{\partial}{\partial r}\left[\frac{1}{r}\frac{\sin\phi}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\phi}\right] \\ &+ \cos\phi\sin\theta\frac{\partial}{\partial r}\left[\frac{1}{r}\cos\phi\cos\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right] \\ &+ \ldots \end{aligned} \tag{3.36}$$

$$\begin{aligned} &= \cos^2\phi\sin^2\theta\frac{\partial^2}{\partial r^2} \\ &- \cos\phi\sin\phi\left[-\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial\phi} + \frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial\phi\partial r}\right] \\ &+ \cos^2\phi\sin\theta\cos\theta\left[-\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial\theta\partial r}\right] \\ &+ \ldots \end{aligned} \tag{3.37}$$

Wertet man alle Ableitungen entsprechend aus ergibt sich nach vielen Vereinfachungen[1] schließlich der Ausdruck für den Laplace-Operator in Kugelkoordinaten:

[1] Die komplette Herleitung ist sehr lang und wird daher hier nicht weiter ausgeführt.

$$\vec{\nabla}_r^2 = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left[r^2\frac{\partial}{\partial r}\right] + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2} + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left[\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right] \tag{3.38}$$

Damit lautet die elektronische Schrödingergleichung für wasserstoffartige Atome in Kugelkoordinaten

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left[r^2\frac{\partial}{\partial r}\right] + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2} + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left[\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right]\right)\Psi - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\Psi = E\Psi \tag{3.39}$$

bzw.

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left[r^2\frac{\partial\Psi}{\partial r}\right] + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2\Psi}{\partial\phi^2} + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left[\sin\theta\frac{\partial\Psi}{\partial\theta}\right] + \frac{2\mu}{\hbar^2}\left(\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r} + E\right)\Psi = 0 \tag{3.40}$$

Nun kann man annehmen, dass die Wellenfunktion $\Psi(r,\phi,\theta)$ sich als Produkt eines Radialteils $R(r)$ und eines Winkelteils $Y(\phi,\theta)$ schreiben lässt

$$\Psi(r,\phi,\theta) = R(r)\cdot Y(\phi,\theta) \tag{3.41}$$

Setzt man diesen Ansatz in Gl. 3.40 ein

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left[r^2\frac{\partial}{\partial r}R(r)Y(\phi,\theta)\right]+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}R(r)Y(\phi,\theta)$$
$$+\frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left[\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}R(r)Y(\phi,\theta)\right]+\frac{2\mu}{\hbar^2}\left(\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}+E\right)R(r)Y(\phi,\theta)=0 \tag{3.42}$$

so kann der Ausdruck weiter vereinfacht werden, da die partiellen Ableitungen entweder nur auf $R(r)$ oder nur auf $Y(\phi,\theta)$ wirken

$$Y(\phi,\theta)\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left[r^2\frac{\partial}{\partial r}R(r)\right]+R(r)\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}Y(\phi,\theta)$$
$$+R(r)\frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left[\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}Y(\phi,\theta)\right]+\frac{2\mu}{\hbar^2}\left(\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}+E\right)R(r)Y(\phi,\theta)=0. \tag{3.43}$$

Multiplikation mit r^2 und Division durch $R(r)\cdot Y(\phi,\theta)$ ergibt

$$\frac{1}{R(r)}\frac{\partial}{\partial r}\left[r^2\frac{\partial}{\partial r}R(r)\right]+\frac{1}{Y(\phi,\theta)\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}Y(\phi,\theta)$$
$$+\frac{1}{Y(\phi,\theta)\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left[\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}Y(\phi,\theta)\right]+\frac{2\mu r^2}{\hbar^2}\left(\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}+E\right)=0. \tag{3.44}$$

In dieser Gleichung hängen der erste und vierte Term ausschließlich von r ab und der zweite und dritte Term hängen nur von ϕ und θ ab. Diese Gleichung kann nur für alle r, ϕ und θ erfüllt sein wenn die Summe des ersten und vierten Terms, bzw. die Summe des zweiten und dritten Terms, eine Konstante A bzw. $-A$ ist. Damit kann die elektronische Schrödingergleichung in einen Radialteil

$$\frac{1}{R(r)}\frac{\partial}{\partial r}\left[r^2\frac{\partial}{\partial r}R(r)\right]+\frac{2\mu r^2}{\hbar^2}\left(\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}+E\right)=A \tag{3.45}$$

$$\frac{\partial}{\partial r}\left[r^2\frac{\partial}{\partial r}R(r)\right]+\frac{2\mu r^2}{\hbar^2}\left(\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}+E\right)R(r)-AR(r)=0 \tag{3.46}$$

und einen winkelabhängigen Teil aufgespalten werden

$$\frac{1}{Y(\phi,\theta)\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}Y(\phi,\theta)+\frac{1}{Y(\phi,\theta)\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left[\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}Y(\phi,\theta)\right]=-A \tag{3.47}$$

$$\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}Y(\phi,\theta)+\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left[\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}Y(\phi,\theta)\right]+AY(\phi,\theta)=0 \tag{3.48}$$

3.2.1 Lösung des winkelabhängigen Teils

Für den winkelabhängigen Teil $Y(\phi,\theta)$ der Schrödingergleichung kann erneut ein Produktansatz gewählt werden

$$Y(\phi,\theta)=\Phi(\phi)\cdot\Theta(\theta) \tag{3.49}$$

Setzt man diesen Ansatz in Gl. 3.48 ein

$$\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\Phi(\phi)\Theta(\theta)+\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left[\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\Phi(\phi)\Theta(\theta)\right]+A\Phi(\phi)\Theta(\theta)=0, \tag{3.50}$$

wertet die Differentiale aus

$$\frac{\Theta(\theta)}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\Phi(\phi)+\frac{\Phi(\phi)}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left[\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\Theta(\theta)\right]+A\Phi(\phi)\Theta(\theta)=0, \tag{3.51}$$

und multipliziert mit $\sin^2\theta$ und dividiert durch $\Phi(\phi)\Theta(\theta)$

$$\frac{1}{\Phi(\phi)}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\Phi(\phi)+\frac{\sin\theta}{\Theta(\theta)}\frac{\partial}{\partial\theta}\left[\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\Theta(\theta)\right]+A\sin^2\theta=0 \tag{3.52}$$

so hängt der erste Term nur von ϕ ab wohingegen die beiden übrigen Terme nur von θ abhängen. Analog der Argumentation oben, muss der erste Term daher gleich einer Konstanten B sein. Es ergibt sich somit eine Gleichung für den sog. *Azimutalteil*

$$\frac{1}{\Phi(\phi)}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\Phi(\phi)=-B \tag{3.53}$$

$$\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\Phi(\phi)+B\Phi(\phi)=0 \tag{3.54}$$

sowie eine Gleichung für den sog. *Polarteil*

$$\frac{\sin\theta}{\Theta(\theta)}\frac{\partial}{\partial\theta}\left[\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\Theta(\theta)\right]+A\sin^2\theta=B \tag{3.55}$$

$$\frac{\sin\theta}{\Theta(\theta)}\frac{\partial}{\partial\theta}\left[\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\Theta(\theta)\right]+A\sin^2\theta-B=0 \tag{3.56}$$

Lösung des Azimutalteils Der Azimutalteil der elektronischen Schrödingergleichung in Gl. 3.54 entspricht einer homogenen Differentialgleichung zweiter Ordnung mit konstanten Koeffizienten

$$y''(x)+a_1y'(x)+a_0y(x)=0, \tag{3.57}$$

deren allgemeine Lösung ist

$$y(x)=c_1e^{\imath mx}+c_2e^{-\imath mx}. \tag{3.58}$$

wobei c_1 und c_2 beliebige Konstanten sind. Setzt man diese allgemeine Lösung in Gl. 3.54 ein und wertet die entstehende Gleichung weiter aus

$$\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\left(c_1e^{\imath m\phi}+c_2e^{-\imath m\phi}\right)+B\left(c_1e^{\imath mx}+c_2e^{-\imath mx}\right)=0 \tag{3.59}$$

$$-c_1m^2e^{\imath m\phi}-c_2m^2e^{-\imath m\phi}+Bc_1e^{\imath m\phi}+Bc_2e^{-\imath m\phi}=0 \tag{3.60}$$

$$\left(B-m^2\right)c_1e^{\imath m\phi}+\left(B-m^2\right)c_2e^{-\imath m\phi}=0 \tag{3.61}$$

so sieht man, dass diese Gleichung für $B=m^2$ stets erfüllt ist. Somit lautet die allgemeine Lösung vorerst

$$\Phi(\phi)=c_1e^{\imath m\phi}+c_2e^{-\imath m\phi}. \tag{3.62}$$

und da es keine physikalischen Zwänge gibt, welche die Wahl der konstanten Koeffizienten betreffen, kann man willkürlich $c_2 = 0$ setzen,

$$\Phi(\phi) = c_1 e^{\imath m\phi}. \tag{3.63}$$

Es gibt allerdings eine notwendige Randbedingung, welche eingehalten werden muss. Da die Funktion $\Phi(\phi)$ den Azimutalteil der Wellenfunktion beschreibt, muss man verlangen, dass $\Phi(\phi) = \Phi(\phi + 2\pi)$ gilt, da anderenfalls die Wellenfunktion nicht mehr eindeutig wäre. Es muss demnach gelten:

$$\begin{aligned}
\Phi(\phi) &= \Phi(\phi + 2\pi) && (3.64)\\
c_1 e^{\imath m\phi} &= c_1 e^{\imath m(\phi+2\pi)} && (3.65)\\
c_1 e^{\imath m\phi} &= c_1 e^{\imath m\phi} e^{\imath 2m\pi} && (3.66)\\
1 &= e^{\imath 2m\pi} && (3.67)\\
1 &= \underbrace{\cos(2m\pi)}_{=1\forall m=0,1,2,3,\ldots} + \imath \underbrace{\sin(2m\pi)}_{=0\forall m=0,\frac{1}{2},1,\frac{3}{2},2,\ldots}. && (3.68)
\end{aligned}$$

Diese Bedingung ist nur erfüllt wenn m eine ganze Zahl ($m \in \mathbb{Z}$) ist[2]. Damit folgt als allgemeine Lösung für den Azimutalteil

[2] Wie man leicht erkennt, kann m auch negativ sein.

$$\Phi(\phi) = c e^{\imath m\phi} \quad m \in \mathbb{Z} \tag{3.69}$$

Da Φ nur für bestimmte Werte m physikalisch sinnvoll ist, bezeichnet man m auch als *Quantenzahl*. Die Konstante c ist frei wählbar und kann z.B. zur Normierung der Funktion verwendet werden. Die normierte Lösung für den Azimutalteil lautet:

$$\Phi(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\imath m\phi} \quad m \in \mathbb{Z} \tag{3.70}$$

Lösung des Polarteils Aus der Lösung des Azimutalteils muss $B = m^2$ sein, also

$$\frac{\sin\theta}{\Theta(\theta)} \frac{\partial}{\partial\theta} \left[\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta}\Theta(\theta)\right] + A\sin^2\theta - m^2 = 0. \tag{3.71}$$

Multiplikation mit $\Theta(\theta)$ und Division durch $\sin^2\theta$ ergibt

$$\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left[\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta}\Theta(\theta)\right] + \left(A - \frac{m^2}{\sin^2\theta}\right)\Theta(\theta) = 0. \tag{3.72}$$

Um diese Gleichung zu lösen, drückt man $\Theta(\theta)$ als Funktion $P(x)$ aus, wobei $x = \cos\theta$ gilt. Das partielle Differential $\frac{\partial}{\partial\theta}$ wird damit nach der Kettenregel zu

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial\theta} &= \frac{\partial x}{\partial\theta}\frac{\partial}{\partial x} && (3.73)\\
&= -\sin\theta \frac{\partial}{\partial x} && (3.74)
\end{aligned}$$

Damit wird Gl.3.72 zu

$$\begin{aligned}
\frac{-\sin\theta}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial x} \left[-\sin^2\theta \frac{\partial}{\partial x} P(x)\right] + \left(A - \frac{m^2}{\sin^2\theta}\right) P(x) &= 0 && (3.75)\\
\frac{\partial}{\partial x} \left[\sin^2\theta \frac{\partial}{\partial x} P(x)\right] + \left(A - \frac{m^2}{\sin^2\theta}\right) P(x) &= 0. && (3.76)
\end{aligned}$$

Wegen

$$\sin^2\theta + \cos^2\theta = 1 \tag{3.77}$$

gilt weiterhin

$$\sin^2\theta = 1 - \cos^2\theta \tag{3.78}$$
$$= 1 - x^2 \tag{3.79}$$

so dass

$$\frac{\partial}{\partial x}\left[(1-x^2)\frac{\partial}{\partial x}P(x)\right] + \left(A - \frac{m^2}{1-x^2}\right)P(x) = 0. \tag{3.80}$$

Nach Anwenden der Kettenregel auf den ersten Term erhält man:

$$(1-x^2)\frac{\partial^2}{\partial x^2}P(x) - 2x\frac{\partial}{\partial x}P(x) + \left(A - \frac{m^2}{1-x^2}\right)P(x) = 0. \tag{3.81}$$

Nun substituiert man $P(x) = (1-x^2)^{\frac{|m|}{2}}G(x)$ und erhält[3]

$$(1-x^2)^{1+\frac{|m|}{2}}\frac{\partial^2}{\partial x^2}G(x) - 2x(1+|m|)(1-x^2)^{\frac{|m|}{2}}\frac{\partial}{\partial x}G(x) + (A - |m|(1+|m|))(1-x^2)^{\frac{|m|}{2}}G(x) = 0 \tag{3.82}$$

[3] Um auf diese Gleichung zu kommen sind zahlreiche (einfache) algebraische Umformungen nötig, welche hier nicht wiedergegeben sind.

bzw. nach Division durch $(1-x^2)^{\frac{|m|}{2}}$

$$(1-x^2)\frac{\partial^2}{\partial x^2}G(x) - 2x(1+|m|)\frac{\partial}{\partial x}G(x) + (A - |m|(1+|m|))G(x) = 0 \tag{3.83}$$

Diese Gleichung hat die Form

$$\frac{\partial^2 G(x)}{\partial x^2} - x^2\frac{\partial^2 G(x)}{\partial x^2} + c_1 x\frac{\partial G(x)}{\partial x} + c_2 G(x) = 0 \tag{3.84}$$

mit $c_1 = -2(1+|m|)$ und $c_2 = (A - |m|(1+|m|))$.

Aufgrund der Form der Koeffizienten vor den Differentialen liegt es nahe, dass die Lösung dieser Differentialgleichung ein Polynom ist. Allgemein kann man daher einen Lösungsversuch mit dem Ansatz

$$G(x) = \sum_i a_i x^i \tag{3.85}$$

versuchen. Setzt man diesen Ansatz in Gl. 3.84 ein, so müssen insgesamt die vier verschiedenen Terme $\frac{\partial^2 G(x)}{\partial x^2}$, $-x^2\frac{\partial^2 G(x)}{\partial x^2}$, $c_1 x\frac{\partial G(x)}{\partial x}$ und $c_2 G(x)$ gebildet werden, welche wie folgt ausgedrückt werden können:

$$\frac{\partial^2 G(x)}{\partial x^2} = \sum_{i\geq 2} i(i-1)a_i x^{i-2} \tag{3.86}$$

bzw. nach Verschiebung des Summationsindexes

$$\frac{\partial^2 G(x)}{\partial x^2} = \sum_{i\geq 0}(i+2)(i+1)a_{i+2}x^i \tag{3.87}$$
$$-x^2\frac{\partial^2 G(x)}{\partial x^2} = -x^2\sum_{i\geq 2} i(i-1)a_i x^{i-2} \tag{3.88}$$
$$= -\sum_{i\geq 2} i(i-1)a_i x^i \tag{3.89}$$

Hier und im folgenden Ausdruck kann die Summation über $i \geq 0$ ausgedehnt werden, da die zusätzlichen Terme gleich Null sind

$$-x^2 \frac{\partial^2 G(x)}{\partial x^2} = -\sum_{i\geq 0} i(i-1)a_i x^i \tag{3.90}$$

$$c_1 x \frac{\partial G(x)}{\partial x} = c_1 x \sum_{i\geq 1} i a_i x^{i-1} \tag{3.91}$$

$$= c_1 \sum_{i\geq 1} i a_i x^i \tag{3.92}$$

$$= c_1 \sum_{i\geq 0} i a_i x^i \tag{3.93}$$

$$c_2 G(x) = c_2 \sum_{i\geq 0} a_i x^i \tag{3.94}$$

Setzt man die soeben erhaltenen Ausdrücke in Gl. 3.84 ein

$$\sum_{i\geq 0}(i+2)(i+1)a_{i+2}x^i - \sum_{i\geq 0} i(i-1)a_i x^i + c_1 \sum_{i\geq 0} i a_i x^i + c_2 \sum_{i\geq 0} a_i x^i = 0 \tag{3.95}$$

erhält man nach Zusammenfassung der Summation und Ausklammern von x^i

$$\sum_{i\geq 0} \left[(i+2)(i+1)a_{i+2} - (i(i-1) - c_1 i - c_2)a_i\right] x^i = 0 \tag{3.96}$$

Da Gl. 3.96 nur erfüllt sein kann, wenn die Koeffizienten für alle x^i gleich Null sind, muss demnach gelten

$$0 = (i+2)(i+1)a_{i+2} - ((i-1)i - c_1 i - c_2)a_i \tag{3.97}$$

$$a_{i+2} = \frac{(i-1)i - c_1 i - c_2}{(i+1)(i+2)} a_i \tag{3.98}$$

$$a_{i+2} = \frac{(i-1)i + 2(1+|m|)i - (A - |m|(1+|m|))}{(i+1)(i+2)} a_i \tag{3.99}$$

$$a_{i+2} = \frac{i^2 - i + 2i + 2|m|i - A + |m| + |m|^2}{(i+1)(i+2)} a_i \tag{3.100}$$

$$a_{i+2} = \frac{i^2 + 2i|m| + |m|^2 + i + |m| - A}{(i+1)(i+2)} a_i \tag{3.101}$$

$$a_{i+2} = \frac{(i+|m|)^2 + (i+|m|) - A}{(i+1)(i+2)} a_i \tag{3.102}$$

$$a_{i+2} = \frac{(i+|m|)(i+|m|+1) - A}{(i+1)(i+2)} a_i ?plotorb \tag{3.103}$$

Da $x = \cos\theta$, ist dieses Polynom nur im Wertebereich $-1 \leq x \leq 1$ zu betrachten. Eine unendliche Serie mit Koeffizienten a_i wird allerdings für $x = \pm 1$ divergieren, und die resultierende Funktion wäre daher nicht quadratintegrabel. Da dies nicht akzeptabel ist, muss die Serie nach einer endlichen Zahl von Termen abbrechen, was bedeutet, dass es ein $i = 0, 1, 2, \ldots$ geben muss für das

$$(i+|m|)(i+|m|+1) = A. \tag{3.104}$$

Da sowohl i als auch m ganze Zahlen sind, muss die Summe $i + |m|$ ebenfalls ganzzahlig, und damit eine weitere Quantenzahl $l = i + |m|$ sein. Aus der Abbruchbedingung ergibt sich demnach die Definition von A:

$$A = l(l+1) \quad l = |m|, |m|+1, \ldots. \tag{3.105}$$

An diesem Punkt ist die Funktion $G(x)$ eindeutig (in Abhängigkeit von $|m|$ und l) definiert und somit auch $P(x)$. Die durch diese Reihenentwicklung definierten Polynome $P_l^{|m|}(x)$ werden als *zugeordnete Legendrepolynome* bezeichnet, welche wie folgt definiert sind:

$$P_l^{|m|}(x) = \frac{-1^{|m|}}{2^l l!}(1-x^2)^{\frac{|m|}{2}} \frac{\mathrm{d}^{l+|m|}}{\mathrm{d}x^{l+|m|}}(x^2-1)^l. \tag{3.106}$$

Als Gesamtlösung für den (normierten) Polarteil der Wellenfunktion ergibt sich[4]

$$\Theta(\theta) = \sqrt{\frac{2l+1}{2}\frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} P_l^{|m|}(\cos\theta) \tag{3.107}$$

[4] Die Herleitung erfolgt hier aus Zeitgründen nicht.

Die Abhängigkeit der Wellenfunktion von den beiden Winkeln ϕ und θ wird damit durch das Produkt $Y(\phi,\theta) = \Phi(\phi)\cdot\Theta(\theta)$ beschrieben

$$Y_{l,m}(\phi,\theta) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\sqrt{\frac{2l+1}{2}\frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} P_l^{|m|}(\cos\theta)e^{im\phi}. \tag{3.108}$$

Diese Funktionen werden als *Kugelflächenfunktionen* bezeichnet.

Kugelflächenfunktionen Einige ausgewählte Kugelflächenfunktionen sind explizit in Tabelle 3.1 aufgelistet. Wie man anhand dieser Tabelle erkennen kann, sind die Kugelflächenfunktionen im Allgemeinen (für $m \neq 0$) komplexe Funktionen. Da die Kugelflächenfunktionen (nur) von zwei Winkelkoordinaten abhängen, ließen sie sich in einer dreidimensionalen Abbildung darstellen, wären sie rein reell.

$Y_{l,m}(\phi,\theta)$	$l=0$	$l=1$	$l=2$
$m=-2$			$\sqrt{\frac{15}{32\pi}}\sin^2\theta\, e^{-2i\phi}$
$m=-1$		$\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta\, e^{-i\phi}$	$\sqrt{\frac{15}{8\pi}}\sin\theta\,\cos\theta\, e^{-i\phi}$
$m=0$	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}}$	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta$	$\sqrt{\frac{5}{16\pi}}\left(3\cos^2\theta-1\right)$
$m=1$		$-\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta\, e^{i\phi}$	$-\sqrt{\frac{15}{8\pi}}\sin\theta\,\cos\theta\, e^{i\phi}$
$m=2$			$\sqrt{\frac{15}{32\pi}}\sin^2\theta\, e^{2i\phi}$

Tabelle 3.1: Explizite Ausdrücke für ausgewählte Kugelflächenfunktionen $Y_{l,m}$.

Es lassen sich jedoch normierte Linearkombinationen $S_l^{\pm|m|}$ der Kugelflächenfunktionen konstruieren, die entweder *rein reell* oder *rein imaginär* sind.

$$S_l^{\pm|m|}(\phi,\theta) = N(Y_l^{+|m|}(\phi,\theta) \pm Y_l^{-|m|}(\phi,\theta)) \tag{3.109}$$

wobei N eine Normierungskonstante ist. Da die Normierungskonstante nur dafür sorgt, dass das Integral über das Betragsquadrat von $S_l^{\pm|m|}$ gleich eins wird, kann man durch geschickte Wahl (Einfügen eines Faktors $\imath$) dafür sorgen, dass die entstehenden Linearkombinationen rein

reell sind. Beispielhaft sei dies für S_1^{-1} gezeigt.

$$S_1^{-1} = N(Y_1^1 - Y_1^{-1}) \tag{3.110}$$
$$= N(-\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta\, e^{i\phi} - \sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta\, e^{-i\phi}) \tag{3.111}$$
$$= -N\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta(\, e^{i\phi} + \, e^{-i\phi}) \tag{3.112}$$
$$= -2N\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta\cos\phi \tag{3.113}$$

Im letzten Schritt wurde die eulersche Relation $e^{\pm\imath\phi} = \cos\phi \pm \imath\sin\phi$ verwendet.

Die Normierungskonstante N lässt sich dann wie folgt bestimmen:

$$1 = \int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}(S_1^{-1})^* S_1^{-1}\sin\theta \mathrm{d}\theta\mathrm{d}\phi \tag{3.114}$$
$$= N^2\frac{3}{2\pi}\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\sin^2\theta\cos^2\phi\sin\theta\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\phi \tag{3.115}$$
$$= N^2\frac{3}{2\pi}\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\sin^3\theta\cos^2\phi\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\phi \tag{3.116}$$
$$= N^2\frac{3}{2\pi}\int_0^{2\pi}\cos^2\phi\int_0^{\pi}\sin^3\theta\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\phi \tag{3.117}$$
$$= N^2\frac{3}{2\pi}\int_0^{2\pi}\cos^2\phi\left[\frac{1}{3}(\cos^2\theta - 3)\cos\theta\right]_0^{\pi} \tag{3.118}$$
$$= N^2\frac{3}{2\pi}\int_0^{2\pi}\cos^2\phi\frac{4}{3}\mathrm{d}\phi \tag{3.119}$$
$$= N^2\frac{2}{\pi}\int_0^{2\pi}\cos^2\phi\mathrm{d}\phi \tag{3.120}$$
$$= N^2\frac{2}{\pi}\left[\frac{1}{2}(\sin\phi\cos\phi + \phi)\right]_0^{2\pi} \tag{3.121}$$
$$= N^2\frac{2}{\pi}\pi \tag{3.122}$$
$$= 2N^2 \tag{3.123}$$
$$N = \pm\sqrt{\frac{1}{2}} \tag{3.124}$$

Somit folgt:

$$S_1^{-1} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\sin\theta\cos\phi \tag{3.125}$$

Analog dieser Vorgehensweise lassen sich so reelle Linearkombinationen bilden, von denen die ersten in Tabelle 3.2 aufgeführt sind.

$S_l^m(\phi,\theta)$	$l=0$	$l=1$	$l=2$
$m=-2$			$\sqrt{\frac{15}{16\pi}}\sin^2\theta\sin 2\phi$
$m=-1$		$\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\sin\theta\cos\phi$	$\sqrt{\frac{15}{4\pi}}\sin\theta\cos\theta\cos\phi$
$m=0$	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}}$	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta$	$\sqrt{\frac{5}{16\pi}}\left(3\cos^2\theta - 1\right)$
$m=1$		$\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\sin\theta\sin\phi$	$\sqrt{\frac{15}{4\pi}}\sin\theta\cos\theta\sin\phi$
$m=2$			$\sqrt{\frac{15}{16\pi}}\sin^2\theta\cos 2\phi$

Tabelle 3.2: Explizite Ausdrücke für reellwertige Linearkombinationen S_l^m der Kugelflächenfunktionen $Y_{l,m}$.

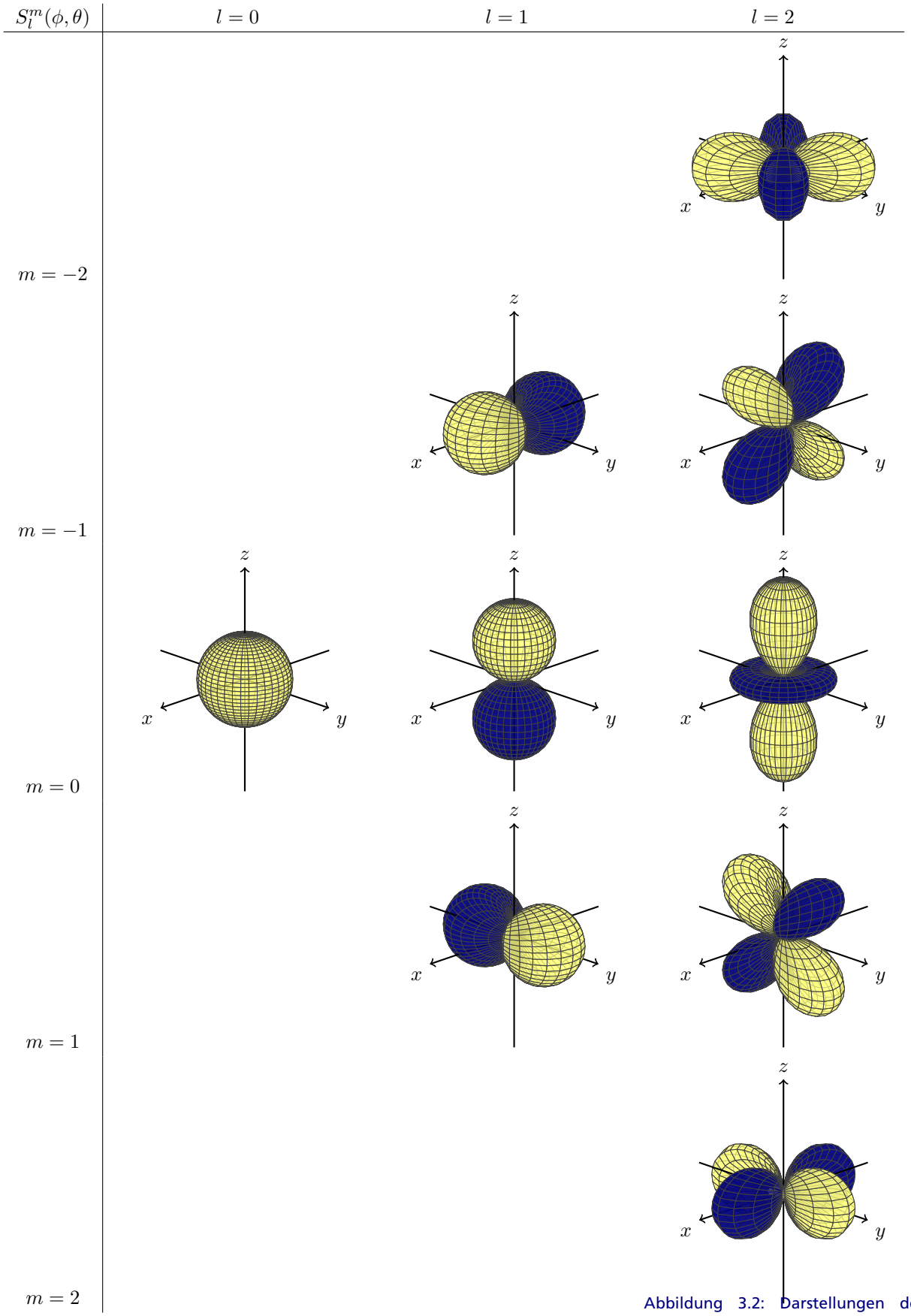

Abbildung 3.2: Darstellungen der reellwertigen Linearkombinationen $S_l^m(\phi,\theta)$ der Kugelflächenfunktionen. Diese Funktionen beschreiben die Winkelabhängigkeit von Einelektronenwellenfunktionen.
Die Farbgebung symbolisiert die (willkürlich wählbaren) Vorzeichen.

Da die Funktionen $S_l^m(\phi,\theta)$ rein reellwertig sind und von (nur) zwei Winkelvariablen abhängen, können sie visualisiert werden, wie in Abbildung 3.2 gezeigt.

Diese reellwertigen Funktionen sind für die Gestalt der einzelnen Orbitale verantwortlich. Es soll an dieser Stelle aber ausschließlich betont werden, dass es sich bei den in Abbildung 3.2 dargestellten Funktionen lediglich um *eine von unendlich vielen Möglichkeiten* handelt.

3.2.1.1 Weitere Linearkombinationen von d-Orbitalen

Die reellwertigen Linearkombinationen der Kugelflächenfunktionen für $l = 2$ bilden den winkelabhängigen Teil der d-Orbitale. Entsprechend ihrer Gestalt im kartesischen Koordinatensystem werden diese Funktionen als d_{z^2}, $d_{x^2-y^2}$, d_{xy}, d_{xz} und d_{yz} bezeichnet.

$$d_{xy} = S_2^{-2}(\phi,\theta) = \sqrt{\frac{15}{16\pi}}\sin^2\theta\sin 2\phi \tag{3.126}$$

$$d_{xz} = S_2^{-1}(\phi,\theta) = \sqrt{\frac{15}{4\pi}}\sin\theta\cos\theta\cos\phi \tag{3.127}$$

$$d_{z^2} = S_2^{0}(\phi,\theta) = \sqrt{\frac{5}{16\pi}}\left(3\cos^2\theta - 1\right) \tag{3.128}$$

$$d_{yz} = S_2^{1}(\phi,\theta) = \sqrt{\frac{15}{4\pi}}\sin\theta\cos\theta\sin\phi \tag{3.129}$$

$$d_{x^2-y^2} = S_2^{2}(\phi,\theta) = \sqrt{\frac{15}{16\pi}}\sin^2\theta\cos 2\phi \tag{3.130}$$

Diese Funktionen sind orthonormiert und durch unitäre Transformationen lassen sich prinzipiell unendlich viele orthonormierte Linearkombinationen daraus bilden

$$\begin{pmatrix} d_1 \\ d_2 \\ d_3 \\ d_4 \\ d_5 \end{pmatrix} = \mathbf{U}\begin{pmatrix} d_{z^2} \\ d_{x^2-y^2} \\ d_{xy} \\ d_{xz} \\ d_{yz} \end{pmatrix}, \tag{3.131}$$

wobei $\mathbf{U}$ eine unitäre Matrix ist.[5] Durch geeignete Wahl der Matrix $\mathbf{U}$ ist es so möglich, symmetrieadaptierte Linearkombinationen zu bilden, welche für die intuitive Beschreibung geeigneter sind.

[5] Für unitäre Matrizen gilt:

$$\mathbf{U}\mathbf{U}^{\mathrm{T}} = \mathbf{1} \tag{3.132}$$

$$\mathbf{U}^{-1} = \mathbf{U}^{\mathrm{T}} \tag{3.133}$$

Äquivalente e_g-Orbitale für oktaedrische Komplexe Für die Diskussion von Bindungsverhältnissen in oktaedrischen Übergangsmetallkomplexen, in denen die Liganden zur Aufhebung der energetischen Entartung der d-Orbitale führt, ist es beispielsweise anhand der Form der typischen d-Orbitale nicht offensichtlich, warum die e_g-Orbitale ($d_{x^2-y^2}$ und d_{z^2}) energetisch entartet sind, da sie eine sehr unterschiedliche Gestalt haben. Für die t_{2g}-Orbitale (d_{xy}, d_{xz} und d_{yz}) hingegen ist die energetische Entartung offensichtlich, da diese drei Orbitale die gleiche Gestalt haben. Man kann sich also nun die Frage stellen ob es möglich ist, eine Linearkombination der $d_{x^2-y^2}$- und d_{z^2}-Funktionen zu bilden, so dass die entstehenden Orbitale eine äquivalente Gestalt haben. Ohne Herleitung[6] sei hier nur angegeben, dass eine solche Li-

[6] Das wird in der Übung gezeigt.

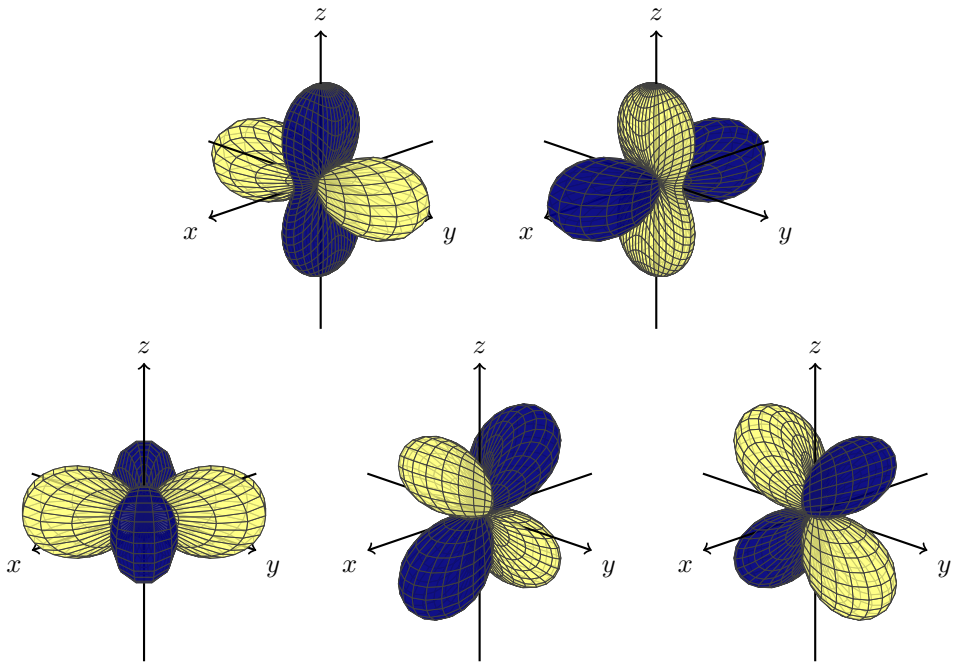

Abbildung 3.3: Linearkombination der reellwertigen Kugelflächenfunktionen mit äquivalenten e_g-Orbitalen.

nearkombination möglich ist[7]

$$\mathbf{U} = \begin{pmatrix} \sqrt{\frac{1}{2}} & \sqrt{\frac{1}{2}} & 0 & 0 & 0 \\ -\sqrt{\frac{1}{2}} & \sqrt{\frac{1}{2}} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \tag{3.134}$$

[7] Kai Brandhorst, J. Grunenberg, and Matthias Tamm. Two equivalent e_g orbitals for the discussion of bonding in octahedral complexes. *J. Chem. Educ.*, 85(12):1682–1695, 2008

Die so entstehenden Funktionen sind in Abbildung 3.3 dargestellt.

5 äquivalente d-Orbitale Darüber hinaus ist es sogar möglich durch eine geeignete Linearkombination fünf äquivalente d-Orbitale zu erzeugen. [8] Dies gelingt durch die folgende Transformationsmatrix

$$\mathbf{U} = \begin{pmatrix} \sqrt{\frac{1}{5}} & \sqrt{\frac{2}{5}} & 0 & \sqrt{\frac{2}{5}} & 0 \\ \sqrt{\frac{1}{5}} & \sqrt{\frac{2}{5}}\cos\frac{2\pi}{5} & \sqrt{\frac{2}{5}}\sin\frac{2\pi}{5} & -\sqrt{\frac{2}{5}}\cos\frac{\pi}{5} & \sqrt{\frac{2}{5}}\sin\frac{\pi}{5} \\ \sqrt{\frac{1}{5}} & -\sqrt{\frac{2}{5}}\cos\frac{\pi}{5} & \sqrt{\frac{2}{5}}\sin\frac{\pi}{5} & \sqrt{\frac{2}{5}}\cos\frac{2\pi}{5} & -\sqrt{\frac{2}{5}}\sin\frac{2\pi}{5} \\ \sqrt{\frac{1}{5}} & -\sqrt{\frac{2}{5}}\cos\frac{\pi}{5} & -\sqrt{\frac{2}{5}}\sin\frac{\pi}{5} & \sqrt{\frac{2}{5}}\cos\frac{2\pi}{5} & \sqrt{\frac{2}{5}}\sin\frac{2\pi}{5} \\ \sqrt{\frac{1}{5}} & \sqrt{\frac{2}{5}}\cos\frac{2\pi}{5} & -\sqrt{\frac{2}{5}}\sin\frac{2\pi}{5} & -\sqrt{\frac{2}{5}}\cos\frac{\pi}{5} & -\sqrt{\frac{2}{5}}\sin\frac{\pi}{5} \end{pmatrix} \tag{3.135}$$

[8] Richard E. Powell. The five equivalent d orbitals. *J. Chem. Educ.*, 45(1):45–47, 1968; Linus Pauling and Vance McClure. Five equivalent d orbitals. *J. Chem. Educ.*, 47(1):15–17, 1970; I. T. Keaveny and Linus Pauling. Five equivalent d orbitals. continuum of sets. *Israel J. Chem.*, 10(2):211–220, 1972; and Carl W. David. Visualizing five equivalent d orbitals. *J. Chem. Educ.*, 72(12):A238–A239, 1995

Die Herleitung hierzu ist recht aufwendig und soll daher hier nicht besprochen werden. Die fünf äquivalenten d-Orbitale sind in Abbildung 3.4 dargestellt.

3.2.2 Lösung des Radialteils

Wie bereits in Gl. 3.46 gezeigt, lautet die Gleichung, die den Radialteil der elektronischen Wellenfunktion beschreibt

$$\frac{\partial}{\partial r}\left[r^2\frac{\partial}{\partial r}R(r)\right] + \frac{2\mu r^2}{\hbar^2}\left(\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r} + E\right)R(r) - AR(r) = 0. \tag{3.136}$$

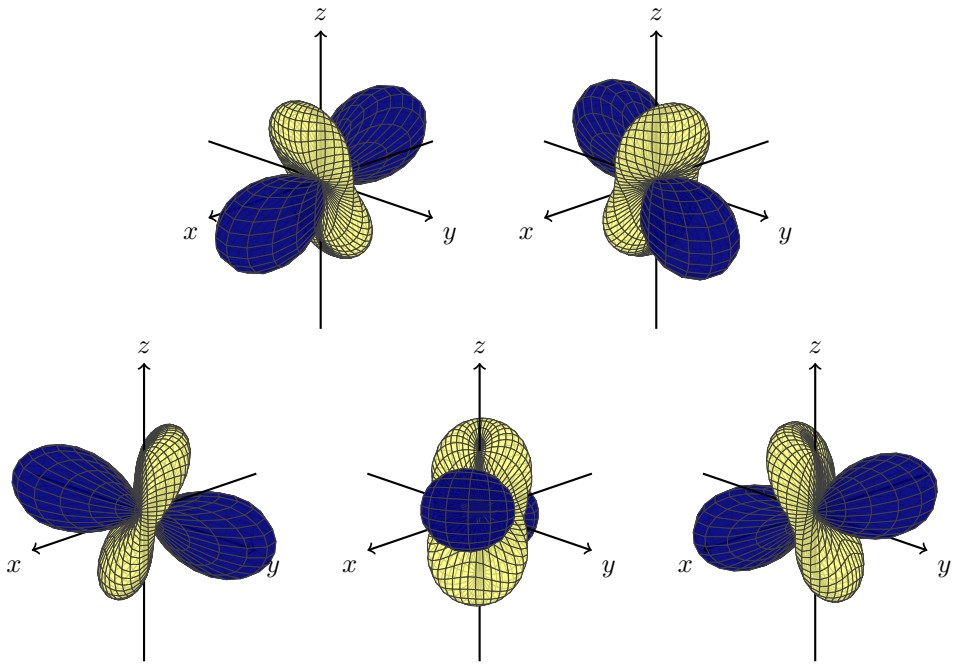

Abbildung 3.4: Linearkombination der reellwertigen Kugelflächenfunktionen die zu fünf äquivalenten d-Orbitalen führt.

Aus der Lösung des winkelabhängigen Teils der elektronischen Wellenfunktion ist bekannt, dass $A = l(l+1)$ und somit

$$\frac{\partial}{\partial r}\left[r^2\frac{\partial}{\partial r}R(r)\right]+\frac{2\mu r^2}{\hbar^2}\left(\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}+E\right)R(r)-l(l+1)R(r)=0. \quad (3.137)$$

Anwenden der Produktregel auf den ersten Term ergibt

$$r^2\frac{\partial^2}{\partial r^2}R(r)+2r\frac{\partial}{\partial r}R(r)+\frac{2\mu r^2}{\hbar^2}\left(\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}+E\right)R(r)-l(l+1)R(r)=0. \quad (3.138)$$

Division durch r^2 und Umstellen ergeben schließlich

$$\frac{\partial^2}{\partial r^2}R(r)+\frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}R(r)+\frac{2\mu E}{\hbar^2}R(r)+\frac{2\mu}{\hbar^2}\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}R(r)-\frac{l(l+1)}{r^2}R(r)=0. \quad (3.139)$$

Das Erscheinungsbild dieser Gleichung kann noch durch folgende Definitionen vereinfacht werden

$$a=\frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{e^2\mu} \quad b=l(l+1) \quad k^2=\frac{2\mu|E|}{\hbar^2} \quad (3.140)$$

wobei fortan nur noch gebundene Zustände, für die $E<0$ gilt, betrachtet werden sollen. Diese Einschränkung erlaubt es, das Vorzeichen des dritten Terms zu wechseln:

$$\frac{\partial^2}{\partial r^2}R(r)+\frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}R(r)-k^2R(r)+\frac{2Z}{ar}R(r)-\frac{b}{r^2}R(r)=0. \quad (3.141)$$

Führt man zur weiteren Vereinfachung die folgenden Kurzschreibweisen $R'(r)=\frac{\partial}{\partial r}R(r)$ und $R''(r)=\frac{\partial^2}{\partial r^2}R(r)$ ein, so können die beiden

ersten Terme zusammengefasst werden

$$R''(r) + \frac{2}{r}R'(r) + \left(\frac{2Z}{ar} - \frac{b}{r^2} - k^2\right) R(r) = 0 \quad (3.142)$$

$$\frac{1}{r}R'(r) + \frac{1}{r}R'(r) + R''(r) + \left(\frac{2Z}{ar} - \frac{b}{r^2} - k^2\right) R(r) = 0 \quad (3.143)$$

$$\frac{1}{r}R'(r) + \frac{1}{r}(R'(r) + rR''(r)) + \left(\frac{2Z}{ar} - \frac{b}{r^2} - k^2\right) R(r) = 0 \quad (3.144)$$

$$\frac{1}{r}R'(r) + \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}(rR'(r)) + \left(\frac{2Z}{ar} - \frac{b}{r^2} - k^2\right) R(r) = 0 \quad (3.145)$$

$$\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}(R(r) + rR'(r)) + \left(\frac{2Z}{ar} - \frac{b}{r^2} - k^2\right) R(r) = 0 \quad (3.146)$$

$$\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}(rR(r)) + \left(\frac{2Z}{ar} - \frac{b}{r^2} - k^2\right) R(r) = 0 \quad (3.147)$$

Nun führt man eine Hilfsfunktion $U(r) = rR(r)$ ein und multipliziert die Gleichung anschließend mit r:

$$\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}U(r) + \frac{1}{r}\left(\frac{2Z}{ar} - \frac{b}{r^2} - k^2\right) U(r) = 0 \quad (3.148)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial r^2}U(r) + \left(\frac{2Z}{ar} - \frac{b}{r^2} - k^2\right) U(r) = 0 \quad (3.149)$$

Nun führt man eine neue Variable $\rho = 2kr$ ein und bildet die entsprechenden Differentiale:

$$\rho = 2kr \qquad r = \frac{\rho}{2k} \quad (3.150)$$

$$\frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}r} = 2k \qquad \mathrm{d}\rho = 2k\mathrm{d}r \quad (3.151)$$

$$\mathrm{d}\rho^2 = 4k^2\mathrm{d}r^2 \quad \mathrm{d}r^2 = \frac{\mathrm{d}\rho^2}{4k^2}. \quad (3.152)$$

Setzt man diese Ausdrücke in Gl. 3.149 ein,

$$4k^2\frac{\partial^2}{\partial \rho^2}U(\rho) + \left(\frac{4kZ}{a\rho} - \frac{4k^2b}{\rho^2} - k^2\right) U(\rho) = 0 \quad (3.153)$$

$$4k^2\frac{\partial^2}{\partial \rho^2}U(\rho) + \left(\frac{4k^2Z}{ak\rho} - \frac{4k^2b}{\rho^2} - k^2\right) U(\rho) = 0 \quad (3.154)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial \rho^2}U(\rho) + \left(\frac{Z}{ak\rho} - \frac{b}{\rho^2} - \frac{1}{4}\right) U(\rho) = 0 \quad (3.155)$$

kommt man nach Einführung einer weiteren Hilfsgröße $\lambda = \frac{Z}{ka}$ und der Rücksubstitution von b schließlich zu

$$\frac{\partial^2}{\partial \rho^2}U(\rho) + \frac{\lambda}{\rho}U(\rho) - \frac{l(l+1)}{\rho^2}U(\rho) - \frac{1}{4}U(\rho) = 0 \quad (3.156)$$

Diese Differentialgleichung kann nicht ohne weiteres gelöst werden, allerdings sind aus physikalischen Gründen zwei Randbedingungen bekannt, die die Funktion $R(r)$ bzw. $U(\rho)$ erfüllen muss. Ein Elektron kann sich niemals am Kern aufhalten, daher muss $U(0) = 0$ sein. Weiterhin muss die Funktion quadratintegrabel sein, sie muss daher für große Abstände r (bzw. ρ) gegen Null gehen, d.h. $U(r) = 0, r \to \infty$.

Ein sinnvoller Ansatz für die Funktion $U(\rho)$, welcher beide geforderten Randbedingungen erfüllt, lautet

$$U(\rho) = U_0(\rho)U_\infty(\rho)P(\rho), \tag{3.157}$$

wobei $P(\rho)$ ein (noch näher zu spezifizierendes) Polynom in ρ ist.

Randbedingung für $r \to \infty$ Um eine Lösung der Differentialgleichung für $r \to \infty$ zu finden, betrachtet man den Beitrag der einzelnen Terme der Gl. 3.156. Für große r gehen der zweite und dritte Term gegen Null, so dass im Grenzfall $r \to \infty$ nur eine Lösung für die Gleichung

$$\frac{\partial^2}{\partial\rho^2}U_\infty(\rho) - \frac{1}{4}U_\infty(\rho) = 0 \tag{3.158}$$

gefunden werden muss. Wie man leicht überprüfen kann, ist

$$U_\infty(\rho) = e^{\pm\frac{\rho}{2}} \tag{3.159}$$

eine Lösung dieser Differentialgleichung, da aber die Lösung $e^{\frac{\rho}{2}}$ für große r nicht gegen Null läuft, scheidet diese Lösung nach dem zweiten Postulat der Quantenmechanik aus. Damit ergibt sich:

$$U_\infty(\rho) = e^{-\frac{\rho}{2}} \tag{3.160}$$

Randbedingung für $r \to 0$ Die Lösung der Differentialgleichung 3.156 für $r \to 0$ erhält man analog: Die dominanten Terme im Fall $r \to 0$ sind der erste und der dritte, da diese beiden Terme quadratisch bzgl. ρ sind. Demnach reduziert sich die zu lösende Differentialgleichung zu

$$\frac{\partial^2}{\partial\rho^2}U_0(\rho) - \frac{l(l+1)}{\rho^2}U_0(\rho) = 0. \tag{3.161}$$

Wie man ebenfalls leicht nachprüfen kann, ist

$$U_0(\rho) = \rho^{l+1} \tag{3.162}$$

eine Lösung dieser Gleichung.

Der Ansatz zur Lösung der ursprünglichen Differentialgleichung 3.156 lautet demnach

$$U(\rho) = U_0(\rho)U_\infty(\rho)P(\rho) \tag{3.163}$$

$$= \rho^{l+1}e^{-\frac{\rho}{2}}P(\rho) \tag{3.164}$$

wobei $P(\rho)$ ein Polynom in ρ ist

$$P(\rho) = \sum_i a_i\rho^i. \tag{3.165}$$

Setzt man Gl. 3.164 in Gl. 3.156 ein

$$\frac{\partial^2}{\partial\rho^2}\left(\rho^{l+1}e^{-\frac{\rho}{2}}P(\rho)\right) + \left(\frac{\lambda}{\rho}\rho^{l+1} - \frac{l(l+1)}{\rho^2}\rho^{l+1} - \frac{1}{4}\rho^{l+1}\right)e^{-\frac{\rho}{2}}P(\rho) = 0 \tag{3.166}$$

$$\frac{\partial^2}{\partial\rho^2}\left(\rho^{l+1}e^{-\frac{\rho}{2}}P(\rho)\right) + \left(\lambda\rho^l - l(l+1)\rho^{l-1} - \frac{1}{4}\rho^{l+1}\right)e^{-\frac{\rho}{2}}P(\rho) = 0 \tag{3.167}$$

wertet den ersten Term weiter aus

$$\begin{aligned}
\frac{\partial^2}{\partial\rho^2}\left(\rho^{l+1}e^{-\frac{\rho}{2}}P(\rho)\right) &= \frac{\partial}{\partial\rho}\left((l+1)\rho^l e^{-\frac{\rho}{2}}P(\rho)\right) \\
&+ \frac{\partial}{\partial\rho}\left(-\frac{1}{2}\rho^{l+1}e^{-\frac{\rho}{2}}P(\rho)\right) \\
&+ \frac{\partial}{\partial\rho}\left(\rho^{l+1}e^{-\frac{\rho}{2}}P'(\rho)\right) \\
&= l(l+1)\rho^{l-1}e^{-\frac{\rho}{2}}P(\rho) - \frac{1}{2}(l+1)\rho^l e^{-\frac{\rho}{2}}P(\rho) \\
&+ (l+1)\rho^l e^{-\frac{\rho}{2}}P'(\rho) \\
&- \frac{1}{2}(l+1)\rho^l e^{-\frac{\rho}{2}}P(\rho) + \frac{1}{4}\rho^{l+1}e^{-\frac{\rho}{2}}P(\rho) \\
&- \frac{1}{2}\rho^{l+1}e^{-\frac{\rho}{2}}P'(\rho) \\
&+ (l+1)\rho^l e^{-\frac{\rho}{2}}P'(\rho) - \frac{1}{2}\rho^{l+1}e^{-\frac{\rho}{2}}P'(\rho) \\
&+ \rho^{l+1}e^{-\frac{\rho}{2}}P''(\rho) \qquad (3.168)
\end{aligned}$$

und fasst die einzelnen Terme in P, P' bzw. P'' zusammen, erhält man schließlich:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial^2}{\partial\rho^2}\left(\rho^{l+1}e^{-\frac{\rho}{2}}P(\rho)\right) &= \left(l(l+1)\rho^{l-1} - (l+1)\rho^l + \frac{1}{4}\rho^{l+1}\right)e^{-\frac{\rho}{2}}P(\rho) \\
&+ \left(2(l+1)\rho^l - \rho^{l+1}\right)e^{-\frac{\rho}{2}}P'(\rho) \\
&+ \rho^{l+1}e^{-\frac{\rho}{2}}P''(\rho) \qquad (3.169)
\end{aligned}$$

Setzt man diesen Ausdruck wieder in Gl. 3.167 ein, so lässt sich der entstehende Ausdruck noch weiter vereinfachen:

$$\begin{aligned}
&\left(l(l+1)\rho^{l-1} - (l+1)\rho^l + \frac{1}{4}\rho^{l+1}\right)e^{-\frac{\rho}{2}}P(\rho) \\
&\qquad + \left(2(l+1)\rho^l - \rho^{l+1}\right)e^{-\frac{\rho}{2}}P'(\rho) \\
&\qquad + \rho^{l+1}e^{-\frac{\rho}{2}}P''(\rho) \\
&+ \left(\lambda\rho^l - l(l+1)\rho^{l-1} - \frac{1}{4}\rho^{l+1}\right)e^{-\frac{\rho}{2}}P(\rho) = 0 \qquad (3.170) \\
&\left(\lambda\rho^l - (l+1)\rho^l\right)P(\rho) \\
&\qquad + \left(2(l+1)\rho^l - \rho^{l+1}\right)P'(\rho) \\
&\qquad + \rho^{l+1}P''(\rho) = 0 \qquad (3.171) \\
&(\lambda - l - 1)\,\rho^l P(\rho) \\
&\qquad + (2(l+1) - \rho)\,\rho^l P'(\rho) \\
&\qquad + \rho\rho^l P''(\rho) = 0 \qquad (3.172) \\
&\rho P''(\rho) + (2(l+1) - \rho)\,P'(\rho) + (\lambda - l - 1)\,P(\rho) = 0 \qquad (3.173)
\end{aligned}$$

Um diese Gleichung zu lösen müssen zunächst noch die Ausdrücke für $P(\rho)$, $P'(\rho)$ und $P''(\rho)$ eingesetzt werden, welche wie folgt definiert sind:

$$P(\rho) = \sum_{i\geq 0} a_i\rho^i \quad P'(\rho) = \sum_{i\geq 1} a_i i\rho^{i-1} \quad P''(\rho) = \sum_{i\geq 2} a_i i(i-1)\rho^{i-2} \qquad (3.174)$$

Einsetzen dieser Ausdrücke in Gl. 3.173 ergibt

$$\rho \sum_{i\geq 2} a_i i(i-1)\rho^{i-2} + (2(l+1)-\rho)\sum_{i\geq 1} a_i i\rho^{i-1} + (\lambda - l - 1)\sum_{i\geq 0} a_i\rho^i = 0 \tag{3.175}$$

$$\sum_{i\geq 2} a_i i(i-1)\rho^{i-1} + 2(l+1)\sum_{i\geq 1} a_i i\rho^{i-1} - \sum_{i\geq 1} a_i i\rho^i + (\lambda - l - 1)\sum_{i\geq 0} a_i\rho^i = 0 \tag{3.176}$$

$$\sum_{i\geq 2} a_i i(i-1)\rho^{i-1} + 2(l+1)\left(a_1 + \sum_{i\geq 2} a_i i\rho^{i-1}\right) - \left(a_1\rho + \sum_{i\geq 2} a_i i\rho^i\right) + (\lambda - l - 1)\left(a_0 + a_1\rho + \sum_{i\geq 2} a_i\rho^i\right) = 0 \tag{3.177}$$

$$\sum_{i\geq 2} a_i i(i-1)\rho^{i-1} + \sum_{i\geq 2} 2(l+1)a_i i\rho^{i-1} - \sum_{i\geq 2} a_i i\rho^i + \sum_{i\geq 2}(\lambda - l - 1)\, a_i\rho^i + 2(l+1)a_1 - a_1\rho + (\lambda - l - 1)\,(a_0 + a_1\rho) = 0 \tag{3.178}$$

$$\sum_{i\geq 2}(i(i-1) + 2(l+1)i)\, a_i\rho^{i-1} + \sum_{i\geq 2}(\lambda - l - 1 - i)\, a_i\rho^i + 2(l+1)a_1 - a_1\rho + (\lambda - l - 1)\,(a_0 + a_1\rho) = 0 \tag{3.179}$$

Nun substituiert man in der ersten Summe $i = i' + 1$

$$\sum_{i'\geq 1}((i'+1)i' + 2(l+1)(i'+1))\, a_{i'+1}\rho^{i'} + \sum_{i\geq 2}(\lambda - l - 1 - i)\, a_i\rho^i + 2(l+1)a_1 - a_1\rho + (\lambda - l - 1)\,(a_0 + a_1\rho) = 0 \tag{3.180}$$

und benennt dann die Variable i' einfach i

$$\sum_{i\geq 1}((i+1)i + 2(l+1)(i+1))\, a_{i+1}\rho^i + \sum_{i\geq 2}(\lambda - l - 1 - i)\, a_i\rho^i + 2(l+1)a_1 + a_0\,(\lambda - l - 1) + (\lambda - l - 1 - 1)\, a_1\rho = 0 \tag{3.181}$$

$$\sum_{i\geq 1}((i+1)i + 2(l+1)(i+1))\, a_{i+1}\rho^i + \sum_{i\geq 1}(\lambda - l - 1 - i)\, a_i\rho^i + 2(l+1)a_1 + a_0\,(\lambda - l - 1) = 0 \tag{3.182}$$

$$\sum_{i\geq 1}\left[\left((i+1)i+2(l+1)(i+1)\right)a_{i+1}+(\lambda-l-1-i)\,a_i\right]\rho^i$$
$$+2(l+1)a_1+a_0\,(\lambda-l-1)=0 \tag{3.183}$$

Damit diese Gleichung erfüllt ist, müssen alle Koeffizienten aller auftretenden Potenzen ρ^i sowie der verbleibende Term gleich Null sein. Es muss demnach gelten:

$$\left((i+1)i+2(l+1)(i+1)\right)a_{i+1}+(\lambda-l-1-i)\,a_i=0 \tag{3.184}$$
$$2(l+1)a_1+a_0\,(\lambda-l-1)=0 \tag{3.185}$$

Aus Gleichung 3.184 kann man eine Rekursionsbeziehung für die Koeffizienten a_{i+1} in Abhängigkeit von a_i gewinnen

$$a_{i+1}=\frac{-\lambda+l+1+i}{(i+1)(2(l+1)+i)}a_i \tag{3.186}$$

Wertet man diesen Ausdruck explizit für $i=0$ aus

$$a_1=\frac{-\lambda+l+1}{2(l+1)}a_0 \tag{3.187}$$

und setzt diesen Ausdruck in Gl. 3.185 ein

$$2(l+1)\frac{-\lambda+l+1}{2(l+1)}a_0+a_0\,(\lambda-l-1)=0 \tag{3.188}$$
$$-(\lambda-l-1)a_0+a_0\,(\lambda-l-1)=0 \tag{3.189}$$
$$0=0 \tag{3.190}$$

so erkennt man, dass auch diese Gleichung erfüllt wird. Damit ist das Polynom $P(\rho)$ nun definiert. Es bleibt nun zu untersuchen, ob diese Lösung den Anforderungen an eine akzeptable Funktion genügt.

Das Polynom $P(\rho)$ kann nur dann eine akzeptable Funktion im Sinne des 2. Postulates sein, wenn es für $i\to\infty$ gegen einen endlichen Wert konvergiert. Um dies zu untersuchen, ist es hilfreich, einen Blick auf das Verhältnis der Koeffizienten a_{i+1} und a_i zu werfen:

$$\frac{a_{i+1}}{a_i}\equiv\frac{i}{i^2}\equiv\frac{1}{i} \tag{3.191}$$

Vergleicht man dieses Verhältnis mit dem Verhältnis der Koeffizienten der Reihenentwicklung der Exponentialfunktion

$$e^x=\sum_i^\infty b_i x^i=\sum_i^\infty\frac{x^i}{i!} \tag{3.192}$$

so stellt man fest, dass das Verhältnis der Koeffizienten

$$\frac{b_{i+1}}{b_i}\equiv\frac{i!}{(i+1)!}\equiv\frac{(i)(i+1)(\ldots)}{(i+1)(i+2)(\ldots)}\equiv\frac{1}{i} \tag{3.193}$$

beider Reihenentwicklungen gleich ist. Das Polynom $P(\rho)$ verhält sich demnach wie eine Exponentialfunktion

$$P(\rho)\equiv e^\rho. \tag{3.194}$$

Damit ergäbe sich für die Funktion $U(\rho)$

$$U(\rho) = e^{-\frac{\rho}{2}}\rho^{l+1}e^{\rho} = e^{\frac{\rho}{2}}\rho^{l+1} \tag{3.195}$$

jedoch ein exponentielles Verhalten bezüglich ρ, und damit wäre die Funktion nicht quadratintegrabel.

Als Konsequenz muss man fordern, dass die Reihenentwicklung des Polynoms endlich bleibt, d.h. dass $a_i = 0$ ab einem bestimmten i_{max}. Diese Forderung wird erfüllt wenn es ein i_{max} gibt, für das der Zähler in Gleichung 3.186 gleich Null wird

$$l + 1 + i_{max} - \lambda = 0. \tag{3.196}$$

Da l und i_{max} natürliche Zahlen sind, muss auch λ eine ganze Zahl sein, und stellt damit eine *Quantenzahl* dar. Üblicherweise wird diese Zahl mit n bezeichnet, so dass die Konvergenzbedingung für das Polynom auch formuliert werden kann als

$$n = l + 1 + i_{max}. \tag{3.197}$$

Da $i \geq 0$ gilt, folgt somit

$$n \geq l + 1 \quad l \geq 0 \tag{3.198}$$

Insgesamt ergibt sich damit, dass das Polynom $P(\rho)$ einen Maximalgrad von $n - l - 1$ hat

$$P(\rho) = \sum_{i=0}^{n-l-1} a_i\rho^i \tag{3.199}$$

wobei die Koeffizienten a_i durch folgende Rekursionsformel berechnet werden können

$$a_{i+1} = -\frac{n - l - 1 - i}{(i + 1)(2(l + 1) + i)}a_i \tag{3.200}$$

Das so definierte Polynom wird als *zugeordnetes Laguerre-Polynom* $L^{2l+1}_{n-l-1}(\rho)$ bezeichnet, und damit ergibt sich als akzeptable Lösung der Differentialgleichung 3.156

$$U(\rho) = e^{-\frac{\rho}{2}}\rho^{l+1}A_{n,l}L^{2l+1}_{n-l-1}(\rho) \tag{3.201}$$

wobei noch ein Normierungsfaktor $A_{n,l}$ eingefügt wurde

$$A_{n,l} = \sqrt{\frac{(n - l - 1)!}{2n[(n + l)!]^3}}. \tag{3.202}$$

Um nun zu der eigentlichen Funktion $R(r)$ zu gelangen, ersetzt man $R_{n,l}(r) = \frac{U(\rho)}{r}$ und substituiert $\rho = 2kr$ und $n = \lambda = \frac{Z}{ka}$ bzw. $k = \frac{Z}{na}$ und gelangt zu

$$R_{n,l}(r) = \frac{2Z}{na}\frac{1}{\rho}e^{-\frac{\rho}{2}}\rho^{l+1}A_{n,l}L^{2l+1}_{n-l-1}(\rho) \tag{3.203}$$

was nach Vereinfachung und Normierung die endgültige Form der Radialwellenfunktion ergibt:

$$R_{n,l}(r) = \sqrt{\left(\frac{2Z}{na}\right)^3 \frac{(n - l - 1)!}{2n[(n + l)!]^3}}e^{-\frac{Zr}{na}}\left(\frac{2Zr}{na}\right)^l L^{2l+1}_{n-l-1}\left(\frac{2Zr}{na}\right) \tag{3.204}$$

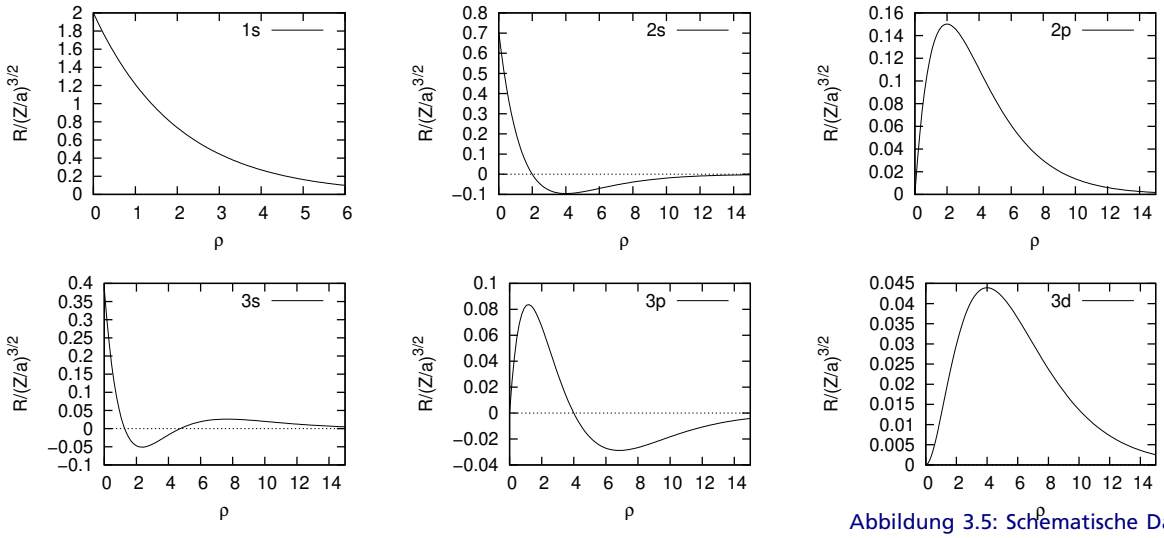

Abbildung 3.5: Schematische Darstellung ausgewählter Radialwellenfunktionen.

Für $n = 1, 2, 3$ sind die expliziten Funktionen in Tabelle 3.3 angegeben. Entsprechende Kurvenverläufe dieser Funktionen sind in Abbildung 3.5 dargestellt.

Tabelle 3.3: Explizite Ausdrücke ausgewählter Radialwellenfunktionen.

n	l	Bez.	$R_{n,l}(\rho)$
1	0	1s	$\left(\frac{Z}{a}\right)^{\frac{3}{2}} 2e^{-\frac{\rho}{2}}$
2	0	2s	$\left(\frac{Z}{a}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{2\sqrt{2}}(2-\rho)e^{-\frac{\rho}{2}}$
	1	2p	$\left(\frac{Z}{a}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{2\sqrt{6}}\rho e^{-\frac{\rho}{2}}$
3	0	3s	$\left(\frac{Z}{a}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{9\sqrt{3}}(6-6\rho+\rho^2)e^{-\frac{\rho}{2}}$
	1	3p	$\left(\frac{Z}{a}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{9\sqrt{6}}(4-\rho)\rho e^{-\frac{\rho}{2}}$
	2	3d	$\left(\frac{Z}{a}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{9\sqrt{30}}\rho^2 e^{-\frac{\rho}{2}}$

Orbitale Damit lautet die Gesamtlösung der Schrödingergleichung für Einelektronenwellenfunktionen

$$\Psi_{n,l,m}(r,\phi,\theta) = R_{n,l}(r) \cdot Y_{l,m}(\phi,\theta) \tag{3.205}$$

$$= \sqrt{\left(\frac{2Z}{na}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}} e^{-\frac{Zr}{na}} \left(\frac{2Zr}{na}\right)^l L_{n-l-1}^{2l+1}\left(\frac{2Zr}{na}\right)$$

$$\cdot \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sqrt{\frac{2l+1}{2}\frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} P_l^{|m|}(\cos\theta) e^{im\phi} \tag{3.206}$$

Die durch diese Lösung definierten *Einelektronenwellenfunktionen* werden in der Chemie als *Orbitale* bezeichnet. Da sie von drei Koordinaten abhängen und im allgemeinen komplexwertige Funktionen sind, können Orbitale *nicht* (im dreidimensionalen Raum) dargestellt werden. Es lassen sich lediglich Isoflächen im dreidimensionalen Raum darstellen, bei denen man beispielsweise die Fläche darstellt, in der sich ein Elektron mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit aufhält.

Mögliche Energieniveaus Die möglichen Energieniveaus für wasserstoffartige Systeme ergeben sich ausgehend von Gl. 3.140

$$k^2 = \frac{2\mu|E|}{\hbar^2} \tag{3.207}$$

$$|E| = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} \tag{3.208}$$

und Substitution von

$$n = \lambda = \frac{Z}{ka} \tag{3.209}$$

$$k = \frac{Z}{na} \tag{3.210}$$

$$|E| = \frac{\hbar^2 Z^2}{2n^2 a^2 \mu}. \tag{3.211}$$

Setzt man nun noch den Ausdruck für a aus Gl. 3.140 ein und berücksichtigt, dass nach Voraussetzung $E < 0$, gelangt man schließlich zu

$$E = -\frac{Z^2 \mu e^4}{32 n^2 \pi^2 \varepsilon_0^2 \hbar^2} \tag{3.212}$$

$$E \approx -\frac{Z^2}{n^2} \frac{m_e e^4}{32\pi^2 \varepsilon_0^2 \hbar^2} \tag{3.213}$$

$$\approx -\frac{Z^2}{n^2} \cdot 2,179872619 \cdot 10^{-18}\,\mathrm{J} \tag{3.214}$$

$$\approx -\frac{Z^2}{n^2} \cdot 13,60569618\,\mathrm{eV} \tag{3.215}$$

Kapitel 4

Vielelektronenwellenfunktionen

Im letzten Kapitel wurde gezeigt, dass die elektronische Schrödingergleichung für beliebige Einelektronensysteme analytisch gelöst werden kann. Diese Lösungen wurden als Einelektronenwellenfunktionen, bzw. als Orbitale bezeichnet.

In diesem Kapitel wird es darum gehen, wie man Wellenfunktionen für ein Vielelektronensystem bestimmen kann. Für Moleküle wird der Hamiltonoperator aus zwei Gründen deutlich komplizierter: Erstens haben Moleküle in aller Regel mehr als ein Elektron, so dass man einen Elektron–Elektron-Wechselwirkungsterm berücksichtigen muss, und die Wellenfunktion hängt auch von den Koordinaten aller Elektronen ab. Des Weiteren besteht ein Molekül aus mehreren Atomkernen. Das hat zur Folge, dass das Potential in der Schrödingerlgleichung nicht mehr kugelsymmetrisch (wie in Atomen) ist und die Aufteilung in einen Radial- und einen Winkelanteil nicht mehr möglich ist. Beide Probleme werden im Folgenden an den jeweils einfachsten Beispielen beschrieben, nämlich am Helium-Atom (einem Zweielektronenatom) und am H_2^+-Molekülion (einem Einelektronenmolekül).

4.1 Das Helium-Atom

Für das Helium-Atom hat der elektronische Hamiltonoperator in atomaren Einheiten die Form,

$$\hat{H}_{\mathrm{el}} = -\frac{\vec{\nabla}_1^2}{2} - \frac{\vec{\nabla}_2^2}{2} - \frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2} + \frac{1}{r_{1,2}}. \tag{4.1}$$

Dabei sind $\vec{\mathbf{r}}_1$ und $\vec{\mathbf{r}}_2$ die Koordinaten der beiden Elektronen, der Atomkern wird als Ursprung des Koordinatensystems betrachtet (d.h. $\vec{\mathbf{R}} = 0$). Damit sind $r_1 = |\vec{\mathbf{r}}_1|$ und $r_2 = |\vec{\mathbf{r}}_2|$ die Abstände der Elektronen 1 und 2 vom Atomkern, und $r_{1,2} = |\vec{\mathbf{r}}_1 - \vec{\mathbf{r}}_2|$ ist der Abstand zwischen den beiden Elektronen. Außerdem wurde berücksichtigt, dass die Kernladungszahl für Helium $Z = 2$ ist. Der Index am $\vec{\nabla}^2$-Operator bezeichnet das Elektron, nach dessen Koordinaten der Operator ableitet.

Nun kann man einen Einelektronenoperator $\hat{\mathbf{h}}_i$ definieren,

$$\hat{h}_i = \hat{h}_i(\vec{\mathbf{r}}_i) = -\frac{\vec{\nabla}_i^2}{2} - \frac{2}{r_i}. \tag{4.2}$$

Mit dieser Definition lautet der elektronische Hamiltonoperator für das Helium-Atom

$$\hat{H}_{\mathrm{el}} = \hat{h}_1 + \hat{h}_2 + \frac{1}{r_{1,2}}. \tag{4.3}$$

4.1.1 Der Hartree-Produktansatz

Gäbe es keine Elektron-Elektron-Wechselwirkung, so wäre der elektronische Hamiltonoperator einfach die Summe der beiden Einelektronenoperatoren,

$$\hat{H}_{\mathrm{el}} = \hat{h}_1 + \hat{h}_2. \tag{4.4}$$

In diesem Fall könnte man für die Wellenfunktion einen Produktansatz machen, da kein Teil des Operators die beiden Koordinaten $\vec{\mathbf{r}}_1$ und $\vec{\mathbf{r}}_2$ koppelt,

$$\Psi(\vec{\mathbf{r}}_1, \vec{\mathbf{r}}_2) = \psi_1(\vec{\mathbf{r}}_1)\psi_2(\vec{\mathbf{r}}_2), \tag{4.5}$$

denn,

$$\hat{H}_{\mathrm{el}}\Psi(\vec{\mathbf{r}}_1, \vec{\mathbf{r}}_2) = E_{\mathrm{el}}\Psi(\vec{\mathbf{r}}_1, \vec{\mathbf{r}}_2) \tag{4.6}$$

$$(\hat{h}_1 + \hat{h}_2)\psi_1(\vec{\mathbf{r}}_1)\psi_2(\vec{\mathbf{r}}_2) = E_{\mathrm{el}}\psi_1(\vec{\mathbf{r}}_1)\psi_2(\vec{\mathbf{r}}_2) \tag{4.7}$$

$$\psi_2(\vec{\mathbf{r}}_2)\hat{h}_1\psi_1(\vec{\mathbf{r}}_1) + \psi_1(\vec{\mathbf{r}}_1)\hat{h}_2\psi_2(\vec{\mathbf{r}}_2) = E_{\mathrm{el}}\psi_1(\vec{\mathbf{r}}_1)\psi_2(\vec{\mathbf{r}}_2) \tag{4.8}$$

$$\frac{\hat{h}_1\psi_1(\vec{\mathbf{r}}_1)}{\psi_1(\vec{\mathbf{r}}_1)} + \frac{\hat{h}_2\psi_2(\vec{\mathbf{r}}_2)}{\psi_2(\vec{\mathbf{r}}_2)} = E_{\mathrm{el}}. \tag{4.9}$$

Der erste Term der letzten Zeile hängt nur von $\vec{\mathbf{r}}_1$ ab, der zweite nur von $\vec{\mathbf{r}}_2$. Die rechte Seite der Gleichung ist konstant. Ändert man $\vec{\mathbf{r}}_1$, so bleiben der zweite Term auf der linken Seite und die rechte Seite konstant. Das kann aber nur erfüllt sein, wenn der erste Term selbst konstant ist (unabhängig davon, wie $\vec{\mathbf{r}}_1$ gewählt wird). Entsprechendes gilt auch für den zweiten Term. Bezeichnet man die beiden Terme mit ε_1 und ε_2, so erhält man also zwei Gleichungen:

$$\hat{h}_1\psi_1(\vec{\mathrm{r}}_1) = \varepsilon_1\psi_1(\vec{\mathrm{r}}_1) \tag{4.10}$$

$$\hat{h}_2\psi_2(\vec{\mathrm{r}}_2) = \varepsilon_2\psi_2(\vec{\mathrm{r}}_2). \tag{4.11}$$

Diese Gleichungen können analytisch gelöst werden, da die Operatoren $\hat{h}_1$ und $\hat{h}_2$ beide die Form des elektronischen Hamiltonoperators für das He^+-Kation haben. Die Lösungen sind also die typischen Wellenfunktionen und Energien für wasserstoffartige Ionen.

Außerdem stellt man fest, dass

$$\varepsilon_1 + \varepsilon_2 = E_{\mathrm{el}}, \tag{4.12}$$

das heißt, dass der Näherungswert für die Energie des Helium-Atoms unter Vernachlässigung der Elektron–Elektron-Wechselwirkung einfach die Summe der Energien ist, die die Elektronen haben würden, wenn das jeweils andere Elektron nicht existieren würde. Einen solchen Produktansatz, wie er hier verwendet wurde, nennt man *Hartree-Produkt* (nach Douglas R. Hartree, * 1897; † 1958).

Der Hartree-Produktansatz hat als Konsequenz, dass die Wahrscheinlichkeitsdichten für die beiden Elektronen völlig unabhängig voneinander sind,

$$|\Psi(\vec{\mathbf{r}}_1, \vec{\mathbf{r}}_2)|^2 = |\psi_1(\vec{\mathbf{r}}_1)|^2 \cdot |\psi_2(\vec{\mathbf{r}}_2)|^2. \tag{4.13}$$

Das widerspricht aber der Erfahrung. So erwartet man z.B., dass die Anwesenheit von Elektron 1 an einem Ort $\vec{\mathbf{r}}_1$ wegen der Coulomb-Abstoßung zwischen den Elektronen die Wahrscheinlichkeit absenkt, dass sich auch Elektron 2 diesem Punkt nähert. Anders ausgedrückt, gibt es Wechselwirkungen zwischen Elektronen, die im Hartree-Produktansatz nicht berücksichtigt werden.

4.1.2 Energieausdruck für das Helium-Atom in Hartree-Näherung

Wenngleich der Hartree-Produktansatz eine Näherung darstellt, welche die Wechselwirkung der Elektronen untereinander nicht berücksichtigt, kann das Hartree-Produkt als Näherungslösung verwendet werden. Für den Energieausdruck im Hartree-Formalismus ergibt sich so:

$$E = \frac{\langle \psi_1(\vec{\mathbf{r}}_1)\psi_2(\vec{\mathbf{r}}_2)|\hat{h}_1 + \hat{h}_2 + \frac{1}{r_{1,2}}|\psi_1(\vec{\mathbf{r}}_1)\psi_2(\vec{\mathbf{r}}_2)\rangle}{\langle \psi_1(\vec{\mathbf{r}}_1)\psi_2(\vec{\mathbf{r}}_2)|\psi_1(\vec{\mathbf{r}}_1)\psi_2(\vec{\mathbf{r}}_2)\rangle} \tag{4.14}$$

Unter der Annahme, dass die Orbitale ψ_1 und ψ_2 normiert sind[1], erhält man für den Nenner des Energieausdrucks,

[1] Nicht-normierte Orbitale lassen sich immer normieren, also in normierte Orbitale überführen

$$\langle \psi_1(\vec{\mathbf{r}}_1)\psi_2(\vec{\mathbf{r}}_2)|\psi_1(\vec{\mathbf{r}}_1)\psi_2(\vec{\mathbf{r}}_2)\rangle = \langle \psi_1(\vec{\mathbf{r}}_1)|\psi_1(\vec{\mathbf{r}}_1)\rangle \cdot \langle \psi_2(\vec{\mathbf{r}}_2)|\psi_2(\vec{\mathbf{r}}_2)\rangle = 1, \tag{4.15}$$

bzw. in Integralschreibweise

$$\begin{aligned} &\int\int \psi_1^*(\vec{\mathbf{r}}_1)\psi_2^*(\vec{\mathbf{r}}_2)\psi_1(\vec{\mathbf{r}}_1)\psi_2(\vec{\mathbf{r}}_2)\mathrm{d}\vec{\mathbf{r}}_1\mathrm{d}\vec{\mathbf{r}}_2 \\ &= \int \psi_1^*(\vec{\mathbf{r}}_1)\psi_1(\vec{\mathbf{r}}_1)\mathrm{d}\vec{\mathbf{r}}_1 \cdot \int \psi_2^*(\vec{\mathbf{r}}_2)\psi_2(\vec{\mathbf{r}}_2)\mathrm{d}\vec{\mathbf{r}}_2 = 1. \end{aligned} \tag{4.16}$$

Der Zähler des Energieausdrucks lässt sich ebenfalls vereinfachen, da $\hat{h}_1$ nur auf die Koordinaten von Elektron 1 wirkt und $\hat{h}_2$ entsprechend nur auf die von Elektron 2. Lediglich der Operator $\frac{1}{r_{1,2}}$ wirkt auf die Koordinaten beider Teilchen. Daher erhält man

$$E = \langle \psi_1(\vec{\mathbf{r}}_1)\psi_2(\vec{\mathbf{r}}_2)|\hat{h}_1 + \hat{h}_2 + \frac{1}{r_{1,2}}|\psi_1(\vec{\mathbf{r}}_1)\psi_2(\vec{\mathbf{r}}_2)\rangle \tag{4.17}$$

$$\begin{aligned} &= \underbrace{\langle \psi_1(\vec{\mathbf{r}}_1)|\hat{h}_1|\psi_1(\vec{\mathbf{r}}_1)\rangle}_{h_1} \cdot \langle \psi_2(\vec{\mathbf{r}}_2)|\psi_2(\vec{\mathbf{r}}_2)\rangle \\ &+ \underbrace{\langle \psi_2(\vec{\mathbf{r}}_2)|\hat{h}_2|\psi_2(\vec{\mathbf{r}}_2)\rangle}_{h_2} \cdot \langle \psi_1(\vec{\mathbf{r}}_1)|\psi_1(\vec{\mathbf{r}}_1)\rangle \\ &+ \underbrace{\langle \psi_1(\vec{\mathbf{r}}_1)\psi_2(\vec{\mathbf{r}}_2)|\frac{1}{r_{1,2}}|\psi_1(\vec{\mathbf{r}}_1)\psi_2(\vec{\mathbf{r}}_2)\rangle}_{J_{1,2}} \end{aligned} \tag{4.18}$$

$$= h_1 + h_2 + J_{1,2}. \tag{4.19}$$

Das Integral $J_{1,2}$ wird als Coulomb-Integral bezeichnet. Manchmal verwendet man für Integrale dieses Typs eine abgewandelte Bra–Ket-Notation, um die Integration über $\vec{\mathbf{r}}_1$ und $\vec{\mathbf{r}}_2$ getrennt darzustellen:

$$J_{1,2} = \langle \psi_1(\vec{\mathbf{r}}_1)\psi_2(\vec{\mathbf{r}}_2)|\frac{1}{r_{1,2}}|\psi_1(\vec{\mathbf{r}}_1)\psi_2(\vec{\mathbf{r}}_2)\rangle \tag{4.20}$$

$$= \langle \psi_1(\vec{\mathbf{r}}_1)\,\langle \psi_2(\vec{\mathbf{r}}_2)|\frac{1}{r_{1,2}}|\psi_2(\vec{\mathbf{r}}_2)\rangle\,\psi_1(\vec{\mathbf{r}}_1)\rangle \tag{4.21}$$

Da man die Reihenfolge der Integration über $\vec{\mathbf{r}}_1$ und $\vec{\mathbf{r}}_2$ vertauschen darf, gilt analog:

$$J_{1,2} = J_{2,1} \tag{4.22}$$

$$= \langle \psi_2(\vec{\mathbf{r}}_2)\psi_1(\vec{\mathbf{r}}_1)|\frac{1}{r_{1,2}}|\psi_2(\vec{\mathbf{r}}_2)\psi_1(\vec{\mathbf{r}}_1)\rangle \tag{4.23}$$

$$= \langle \psi_2(\vec{\mathbf{r}}_2)\,\langle \psi_1(\vec{\mathbf{r}}_1)|\frac{1}{r_{1,2}}|\psi_1(\vec{\mathbf{r}}_1)\rangle\,\psi_2(\vec{\mathbf{r}}_2)\rangle \tag{4.24}$$

Um die Bedeutung des Coulomb-Operators näher zu verstehen, kann Gl. 4.19 auch anders geschrieben werden:

$$E = h_1 + h_2 + J_{1,2} \tag{4.25}$$

$$E + J_{1,2} = h_1 + J_{1,2} + h_2 + J_{1,2} \tag{4.26}$$

$$= \underbrace{\langle \psi_1(\vec{\mathbf{r}}_1)|\hat{h}_1|\psi_1(\vec{\mathbf{r}}_1)\rangle}_{h_1} + \underbrace{\langle \psi_1(\vec{\mathbf{r}}_1)\,\langle \psi_2(\vec{\mathbf{r}}_2)|\frac{1}{r_{1,2}}|\psi_2(\vec{\mathbf{r}}_2)\rangle\,\psi_1(\vec{\mathbf{r}}_1)\rangle}_{J_{1,2}}$$

$$+ \underbrace{\langle \psi_2(\vec{\mathbf{r}}_2)|\hat{h}_2|\psi_2(\vec{\mathbf{r}}_2)\rangle}_{h_2} + \underbrace{\langle \psi_2(\vec{\mathbf{r}}_2)\,\langle \psi_1(\vec{\mathbf{r}}_1)|\frac{1}{r_{1,2}}|\psi_1(\vec{\mathbf{r}}_1)\rangle\,\psi_2(\vec{\mathbf{r}}_2)\rangle}_{J_{1,2}} \tag{4.27}$$

$$= \underbrace{\langle \psi_1(\vec{\mathbf{r}}_1)|\hat{h}_1 + \langle \psi_2(\vec{\mathbf{r}}_2)|\frac{1}{r_{1,2}}|\psi_2(\vec{\mathbf{r}}_2)\rangle\,|\psi_1(\vec{\mathbf{r}}_1)\rangle}_{\varepsilon_1^{\text{eff}}}$$

$$+ \underbrace{\langle \psi_2(\vec{\mathbf{r}}_2)|\hat{h}_2 + \langle \psi_1(\vec{\mathbf{r}}_1)|\frac{1}{r_{1,2}}|\psi_1(\vec{\mathbf{r}}_1)\rangle\,|\psi_2(\vec{\mathbf{r}}_2)\rangle}_{\varepsilon_2^{\text{eff}}} \tag{4.28}$$

Die beiden Terme in dem so gewonnenen Ausdruck können als effektive Energien $\varepsilon_1^{\text{eff}}$ und $\varepsilon_2^{\text{eff}}$ angesehen werden und haben jeweils die Form eines effektiven Einelektronenoperators $\hat{h}_1^{\text{eff}}$ bzw. $\hat{h}_2^{\text{eff}}$, der auf Einelektronenwellenfunktionen wirkt:

$$\varepsilon_1^{\text{eff}} = \langle \psi_1(\vec{\mathbf{r}}_1)|\hat{h}_1^{\text{eff}}|\psi_1(\vec{\mathbf{r}}_1)\rangle \tag{4.29}$$

$$\varepsilon_2^{\text{eff}} = \langle \psi_2(\vec{\mathbf{r}}_2)|\hat{h}_2^{\text{eff}}|\psi_2(\vec{\mathbf{r}}_2)\rangle \tag{4.30}$$

mit

$$\hat{h}_1^{\text{eff}} = \hat{h}_1 + \underbrace{\langle \psi_2(\vec{\mathbf{r}}_2)|\frac{1}{r_{1,2}}|\psi_2(\vec{\mathbf{r}}_2)\rangle}_{\hat{J}_2} \tag{4.31}$$

$$= -\frac{\vec{\nabla}_1^2}{2} - \frac{2}{r_1} + \underbrace{\int \psi_2^*(\vec{\mathbf{r}}_2)\frac{1}{r_{1,2}}\psi_2(\vec{\mathbf{r}}_2)\mathrm{d}r_2}_{\hat{J}_2} \tag{4.32}$$

$$\hat{h}_2^{\text{eff}} = \hat{h}_2 + \underbrace{\langle \psi_1(\vec{\mathbf{r}}_1)|\frac{1}{r_{1,2}}|\psi_1(\vec{\mathbf{r}}_1)\rangle}_{\hat{J}_1} \tag{4.33}$$

$$= -\frac{\vec{\nabla}_2^2}{2} - \frac{2}{r_2} + \underbrace{\int \psi_1^*(\vec{\mathbf{r}}_1)\frac{1}{r_{1,2}}\psi_1(\vec{\mathbf{r}}_1)\mathrm{d}r_1}_{\hat{J}_1} \tag{4.34}$$

Damit gilt also

$$h_1 = \varepsilon_1^{\text{eff}} - J_{1,2} \tag{4.35}$$
$$h_2 = \varepsilon_2^{\text{eff}} - J_{1,2} \tag{4.36}$$

so dass man die Hartree-Energie (Gl. 4.18) auch folgendermaßen schreiben kann:

$$E = \varepsilon_1^{\text{eff}} + \varepsilon_2^{\text{eff}} - J_{1,2} \tag{4.37}$$

Man kann also jetzt schon erkennen, dass die Energie im Hartree-Formalismus *nicht* gleich der Summe der Orbitalenergien ist.

Auf diese Weise erhält man die Bestimmungsgleichungen für die beiden Funktionen $\psi_1(\vec{\mathbf{r}}_1)$ bzw. $\psi_2(\vec{\mathbf{r}}_2)$, die den Gleichungen 4.10 und 4.11 sehr ähneln,

$$\hat{h}_1^{\text{eff}}\psi_1(\vec{\mathrm{r}}_1) = \varepsilon_1^{\text{eff}}\psi_1(\vec{\mathrm{r}}_1) \tag{4.38}$$
$$\hat{h}_2^{\text{eff}}\psi_2(\vec{\mathrm{r}}_2) = \varepsilon_2^{\text{eff}}\psi_2(\vec{\mathrm{r}}_2). \tag{4.39}$$

Die effektiven Einelektronenoperatoren enthalten nun jedoch einen zusätzlichen Term $\vec{J}_i$, welcher als *Coulomb-Operator* bezeichnet wird. Dieser Operator lässt sich auf verschiedene Weisen schreiben,

$$\hat{J}_1 = \int \psi_1^*(\vec{\mathbf{r}}_1)\frac{1}{r_{1,2}}\psi_1(\vec{\mathbf{r}}_1)\mathrm{d}r_1 \tag{4.40}$$
$$= \int \frac{|\psi_1(\vec{\mathbf{r}}_1)|^2}{r_{1,2}}\mathrm{d}r_1 \tag{4.41}$$
$$= \langle\psi_1(\vec{\mathbf{r}}_1)|\frac{1}{r_{1,2}}|\psi_1(\vec{\mathbf{r}}_1)\rangle\,. \tag{4.42}$$

Die Bra–Ket-Schreibweise in der letzten Zeile impliziert dabei, dass nur über die Koordinate integriert wird, von denen ψ_1 abhängt.[2]

Die vorletzte Zeile erlaubt eine physikalische Interpretation des Coulomb-Operators: $|\psi_1(\vec{\mathbf{r}}_1)|^2$ ist nach der Born-Interpretation die gemittelte Teilchendichte von Elektron 1 an der Position $\vec{\mathbf{r}}_1$. Betrachtet man ein kleines Volumenelement $\mathrm{d}\vec{\mathbf{r}}_1$ um diese Position herum, so ist die mittlere von Elektron 1 in diesem Volumenelement hervorgerufene Ladung $-e|\psi_1(\vec{\mathbf{r}}_1)|^2\mathrm{d}\vec{\mathbf{r}}_1$ (bzw. $-|\psi_1(\vec{\mathbf{r}}_1)|^2\mathrm{d}\vec{\mathbf{r}}_1$ in atomaren Einheiten). Wenn sich Elektron 2 an der Position $\vec{r}_2$ befindet, so spürt es dort durch Elektron 1 *im Mittel* die Wechselwirkungsenergie $(-e)^2\frac{|\psi_1(\vec{\mathbf{r}}_1)|^2}{r_{1,2}}\mathrm{d}r_1$ (bzw. $\frac{|\psi_1(\vec{\mathbf{r}}_1)|^2}{r_{1,2}}\mathrm{d}r_1$ in atomaren Einheiten). Die gesamte Coulomb-Wechselwirkungsenergie, die auf Elektron 2 an $\vec{\mathbf{r}}_2$ wirkt, erhält man, indem man über alle möglichen Positionen $\vec{\mathbf{r}}_1$ von Elektron 1 integriert, also $\int\frac{|\psi_1(\vec{\mathbf{r}}_1)|^2}{r_{1,2}}\mathrm{d}r_1 = \hat{J}_1$. Darin ist auch die Benennung von $\hat{J}_1$ als Coulomb-Operator begründet: Er enthält die *gemittelte* elektrostatische Wechselwirkung mit dem anderen Elektron.

Die Bestimmungsgleichungen 4.38 und 4.39 werden als *Hartree-Gleichungen* bezeichnet, hier für den speziellen Fall des Helium-Atoms. Aufgrund der Form der effektiven Hamilton-Operatoren in diesen Gleichungen kann man sehen, dass die Operatoren von den eigentlichen Lösungsfunktionen ψ_1 und ψ_2 abhängen. Genauer gesagt hängt das Potential („Feld“) in den Hamiltonoperatoren von den Lösungsfunktionen ab. Daher kann man diese Gleichungen nur iterativ lösen: Man

[2] Oft wird einfach auch der Koordinatensatz von ψ_1 entweder nur mit der „Nummer“ des Elektrons versehen, oder einfach ganz weggelassen,

$$\hat{J}_1 = \hat{J}_1(\vec{\mathrm{r}}_2) \tag{4.43}$$
$$= \langle\psi_1(\vec{\mathbf{r}}_1)|\frac{1}{r_{1,2}}|\psi_1(\vec{\mathbf{r}}_1)\rangle \tag{4.44}$$
$$= \langle\psi_1(1)|\frac{1}{r_{1,2}}|\psi_1(1)\rangle \tag{4.45}$$
$$= \langle\psi_1|\frac{1}{r_{1,2}}|\psi_1\rangle \tag{4.46}$$

Im letzten Fall muss man überlegen, von welcher Koordinate der Operator $\hat{J}_1$ abhängt. Da er Teil des Operators $\hat{h}_2^{\text{eff}}$ ist, muss er von $\vec{\mathbf{r}}_2$ abhängen. Da im Integral aber der Operator $\frac{1}{r_{1,2}} = \frac{1}{|\vec{\mathbf{r}}_1-\vec{\mathbf{r}}_2|}$ auftaucht, bedeutet das, dass die Funktion ψ_1 von $\vec{\mathbf{r}}_1$ abhängt, über die dann im Bra–Ket-Integral integriert wird.

bestimmt zunächst eine Näherung für ψ_1 und ψ_2, z.B. indem man die Elektron–Elektron-Wechselwirkung vernachlässigt und die analytisch bekannten Lösungsfunktionen von Gl. 4.10 und 4.11 verwendet. Dann setzt man diese Näherungslösungen in die Gleichungen für die Operatoren, Gl. 4.32 und 4.34, ein und verwendet diese Operatoren in den Hartree-Gleichungen. Das liefert neue Näherungslösungen, die man wiederum zur Konstruktion neuer Operatoren $\hat{h}_i^{\text{eff}}$ verwendet. Dieses Verfahren wird dann iterativ so lange wiederholt, bis sich die Lösungsfunktionen praktisch nicht mehr ändern. Die Lösungsfunktionen sind dann konsistent mit den Funktionen, die man zur Konstruktion des effektiven Feldes benutzt hat. Man spricht daher von der Methode des selbstkonsistenten Feldes, oder auf Englisch von der *Self-Consistent-Field-(SCF-)Methode*. Die Einelektronenfunktionen im Hartree-Produkt (ψ_1, ψ_2) bezeichnet man auch als (Hartree-)*Orbitale*, die entsprechenden Eigenwerte in Gl. 4.38 und 4.39 als (Hartree-)*Orbitalenergien*.

4.2 Allgemeine Form der Hartree-Gleichungen

Die oben besprochene Form der Hartree-Gleichungen bzw. des Hartree-Energieausdrucks kann auf andere Atome und Moleküle verallgemeinert werden. Die Hartree-Gleichungen lauten dann

$$\hat{h}_i^{\text{eff}}\psi_i(\vec{\mathbf{r}}_i) = \varepsilon_i\psi_i(\vec{\mathbf{r}}_i) \tag{4.47}$$

mit

$$\hat{h}_i^{\text{eff}} = \hat{h}_i + \sum_{j\neq i}\hat{J}_j, \tag{4.48}$$

wobei der Einelektronenoperator $\hat{h}_i$ im allgemeinen Molekülfall die Form[3]

$$\hat{h}_i = -\frac{\vec{\nabla}_i^2}{2} - \sum_I^N \frac{Z_I}{|\vec{\mathrm{r}}_i - \vec{\mathbf{R}}_I|} \tag{4.49}$$

hat, also die Coulomb-Wechselwirkung des Elektrons mit *allen* N Atomkernen im Molekül enthält. Der Coulomb-Operator $\hat{J}_j$ ist entsprechend der vorherigen Definition gegeben als

$$\hat{J}_j = \hat{J}_j(\vec{\mathbf{r}}_i) = \langle\psi_j(\vec{\mathbf{r}}_j)|\frac{1}{r_{i,j}}|\psi_j(\vec{\mathbf{r}}_j)\rangle\,. \tag{4.50}$$

Der allgemeine Hartree-Energieausdruck lautet somit

$$E_{\text{Hartree}} = \sum_{i=1}^n h_i + \sum_{i<j}^n J_{i,j} = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i^{\text{eff}} - \sum_{i<j}^n J_{i,j} \tag{4.51}$$

4.3 Hartree-Produkt und Slaterdeterminanten

4.3.1 Das Pauli-Prinzip für den Zweielektronenfall

Elementarteilchen in der Physik sind ununterscheidbar. Man kann z.B. Elektronen nicht markieren und so voneinander unterscheiden, wie dies bei makroskopischen Objekten möglich ist. Daher können aus der Wellenfunktion abgeleitete Observablen oder Wahrscheinlichkeitsdichten

[3] in atomaren Einheiten

auch nicht davon abhängen, in welcher Reihenfolge die Teilchen benannt werden. Alle Observablen hängen vom Absolutquadrat $|\Psi|^2$ der Wellenfunktion Ψ ab. Man kann also folgern, dass sich $|\Psi|^2$ nicht ändern darf, wenn man zwei Teilchen umbenennt bzw. deren Teilchenkoordinaten vertauscht. Es muss also gelten:

$$|\Psi(\vec{\mathbf{r}}_1, \vec{\mathbf{r}}_2)|^2 = |\Psi(\vec{\mathbf{r}}_2, \vec{\mathbf{r}}_1)|^2 \tag{4.52}$$

Diese Eigenschaft wird entweder von *symmetrischen*

$$\Psi(\vec{\mathbf{r}}_1, \vec{\mathbf{r}}_2) = \Psi(\vec{\mathbf{r}}_2, \vec{\mathbf{r}}_1) \tag{4.53}$$

oder von *antisymmetrischen*

$$\Psi(\vec{\mathbf{r}}_1, \vec{\mathbf{r}}_2) = -\Psi(\vec{\mathbf{r}}_2, \vec{\mathbf{r}}_1) \tag{4.54}$$

Wellenfunktionen erfüllt. Experimentell findet man tatsächlich, dass es zwei unterschiedliche Klassen von Teilchen gibt, die sich darin unterscheiden, ob ihre Wellenfunktionen symmetrisch oder antisymmetrisch sind. Die ersteren bezeichnet man als *Bosonen*, die zweiten als *Fermionen*. Elektronen gehören zu den Fermionen, also müssen Vielelektronenwellenfunktionen antisymmetrisch gegenüber der Vertauschung zweier Elektronen sein. Die allgemeine Forderung, dass eine fermionische Vielteilchenwellenfunktion antisymmetrisch gegenüber der Vertauschung zweier Teilchen sein muss, bezeichnet man als *Antisymmetrie-Prinzip* oder als *Pauli-Prinzip*. Wie später noch deutlich werden wird, ist das Pauli-Verbot, das besagt, dass zwei Elektronen in einem Atom nicht in allen Quantenzahlen übereinstimmen dürfen, eine Konsequenz dieser allgemeinen Formulierung des Pauli-Prinzips.

Als erster Lösungsansatz für eine Vielelektronenwellenfunktion wurde das Hartree-Produkt gewählt. Ein einfacher Test zeigt, dass das Hartree-Produkt das Pauli-Prinzip verletzt:

$$\Psi(\vec{\mathbf{r}}_1, \vec{\mathbf{r}}_2) = \psi_1(\vec{\mathbf{r}}_1)\psi_2(\vec{\mathbf{r}}_2) \neq -\psi_1(\vec{\mathbf{r}}_2)\psi_2(\vec{\mathbf{r}}_1) = -\Psi(\vec{\mathbf{r}}_2, \vec{\mathbf{r}}_1). \tag{4.55}$$

Ein Hartree-Produktansatz ist demnach ungeeignet für die Konstruktion von Vielelektronenwellenfunktionen. Allerdings kann man einen sehr ähnlichen Wellenfunktionsansatz ausprobieren, indem man eine Linearkombination aus den zwei möglichen Hartree-Produkten bildet:

$$\Phi(\vec{\mathbf{r}}_1, \vec{\mathbf{r}}_2) = \psi_1(\vec{\mathbf{r}}_1)\psi_2(\vec{\mathbf{r}}_2) - \psi_1(\vec{\mathbf{r}}_2)\psi_2(\vec{\mathbf{r}}_1) \tag{4.56}$$

Vertauscht man nun die Koordinaten der Elektronen,

$$\begin{aligned}
\Phi(\vec{\mathbf{r}}_2, \vec{\mathbf{r}}_1) &= \psi_1(\vec{\mathbf{r}}_2)\psi_2(\vec{\mathbf{r}}_1) - \psi_1(\vec{\mathbf{r}}_1)\psi_2(\vec{\mathbf{r}}_2) && (4.57)\\
&= -\left(\psi_1(\vec{\mathbf{r}}_1)\psi_2(\vec{\mathbf{r}}_2) - \psi_1(\vec{\mathbf{r}}_2)\psi_2(\vec{\mathbf{r}}_1)\right) && (4.58)\\
&= -\Phi(\vec{\mathbf{r}}_1, \vec{\mathbf{r}}_2) && (4.59)
\end{aligned}$$

so stellt man fest, dass dieser Ansatz, der als *antisymmetrisiertes* Hartree-Produkt bezeichnet wird, das Pauli-Prinzip erfüllt. Eine andere Schreibweise für ein solches antisymmetrisiertes Produkt ist eine aus den Orbitalen aufgebaute Determinante,

$$\Phi(\vec{\mathbf{r}}_1, \vec{\mathbf{r}}_2) = \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{\mathbf{r}}_1) & \psi_2(\vec{\mathbf{r}}_1) \\ \psi_1(\vec{\mathbf{r}}_2) & \psi_2(\vec{\mathbf{r}}_2) \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{\mathbf{r}}_1) & \psi_1(\vec{\mathbf{r}}_2) \\ \psi_2(\vec{\mathbf{r}}_1) & \psi_2(\vec{\mathbf{r}}_2) \end{vmatrix} \tag{4.60}$$

wie man leicht durch Auflösen der Determinante überprüfen kann.

4.3.2 Slater-Determinanten

Es zeigt sich, dass das obige Konstruktionsprinzip auch für den allgemeinen n-Elektronenfall funktioniert, d.h. man kann eine antisymmetrisierte Vielelektronen-Wellenfunktion konstruieren, indem man die Orbitale aus einem Hartree-Produkt in Form einer Determinante schreibt,[4]

$$\Phi(\vec{\mathbf{r}}_1, \vec{\mathbf{r}}_2, \ldots, \vec{\mathbf{r}}_n) = \tilde{n} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{\mathbf{r}}_1) & \psi_2(\vec{\mathbf{r}}_1) & \cdots & \psi_n(\vec{\mathbf{r}}_1) \\ \psi_1(\vec{\mathbf{r}}_2) & \psi_2(\vec{\mathbf{r}}_2) & \cdots & \psi_n(\vec{\mathbf{r}}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\vec{\mathbf{r}}_n) & \psi_2(\vec{\mathbf{r}}_n) & \cdots & \psi_n(\vec{\mathbf{r}}_n) \end{vmatrix}. \tag{4.62}$$

[4] Da die Determinante einer Matrix gleich der Determinante der Transponierten der Matrix ist

$$\det(\mathbf{A}) = \det(\mathbf{A}^{\mathrm{T}}), \tag{4.61}$$

ist es egal, ob die Nummerierung der Orbitale (bzw. der Elektronen) in den Zeilen oder Spalten variiert. Vgl. dazu Gl. 4.60

Dabei wurde ein (noch zu bestimmender) Normierungsfaktor $\tilde{n}$ eingeführt,

$$\tilde{n} = \frac{1}{\sqrt{\langle\Phi|\Phi\rangle}}. \tag{4.63}$$

Eine vereinfachte Notation für eine solche sogenannte *Slater-Determinante* (SD) ist

$$\Phi(\vec{\mathbf{r}}_1, \vec{\mathbf{r}}_2, \ldots, \vec{\mathbf{r}}_n) = ||\psi_1(\vec{\mathbf{r}}_1)\psi_2(\vec{\mathbf{r}}_2)\ldots\psi_n(\vec{\mathbf{r}}_n)||. \tag{4.64}$$

Diese Notation enthält den Normierungsfaktor, der für normierte Orbitale den Wert

$$\tilde{n} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \tag{4.65}$$

hat, wobei n die Zahl der Elektronen im System ist.

Ein wesentlicher Unterschied der Slater-Determinante zum Hartree-Produkt ist, dass die Elektronen ihre Individualität verloren haben: Im Hartree-Produkt enthält jedes Orbital ψ_i genau einen Koordinatensatz $\vec{\mathrm{r}}_i$, d.h. man kann sagen, dass Elektron 1 durch das Orbital ψ_1 beschrieben wird, Elektron 2 durch Orbital ψ_2, etc. Für Slater-Determinanten gilt diese Interpretation nicht mehr, denn dort tauchen alle Elektronen (bzw. alle Koordinaten) in allen Orbitalen auf, wenngleich ein einzelnes Orbital immer nur von den Koordinaten eines Elektrons abhängt.

4.3.3 Spin

Eine weitere Eigenschaft der Elektronen, die bislang nicht beachtet wurde, ist der Spin. Der Spin verhält sich in gewisser Weise wie ein Drehimpuls, insbesondere stellt man experimentell fest, dass der Elektronenspin zwei verschiedene Einstellungen relativ zu einem Magnetfeld einnehmen kann. Allerdings sollte man diesen Vergleich nicht zu weit treiben, denn schließlich beschreibt man die Elektronen als Punktladungen, und Teilchen ohne endliche Ausdehnung können keinen Drehimpuls im klassischen Sinne besitzen.

Wie alle Eigenschaften in der Quantenmechanik ist der Spin mit einem Operator verknüpft. Da ein Drehimpuls ein Vektor ist, kann man erwarten, dass man für jede Komponente einen Operator braucht, und die entsprechenden Eigenwerte die möglichen Messwerte für die x-, y- und z-Komponente des Spins liefern. Diese Operatoren werden mit $\hat{s}_x$, $\hat{s}_y$ und $\hat{s}_z$ bezeichnet. Manchmal ist nur der Betrag des Drehimpulses

interessant, daher definiert man zweckmäßigerweise einen Operator für das Quadrat des Spins,

$$\hat{s}^2 = \hat{s}_x^2 + \hat{s}_y^2 + \hat{s}_z^2. \tag{4.66}$$

Drehimpulsoperatoren, und damit auch die Spin-Operatoren, haben charakteristische Kommutator-Eigenschaften, die dazu führen, dass man nicht alle drei Komponenten des Drehimpulses (oder Spins) gleichzeitig scharf messen kann. Man kann allerdings $\hat{s}^2$ und eine beliebige der drei Komponenten gleichzeitig scharf messen. Die experimentell festgestellten zwei Einstellungsmöglichkeiten relativ zu einem Magnetfeld werden durch die Eigenfunktion des Operators beschrieben, die der Komponente des Spins in Richtung des Magnetfeldes entspricht. Als Konvention bezeichnet man gewöhnlich die z-Richtung als Richtung des Magnetfeldes. Man kann nun formal eine Koordinate für den Spin von Teilchen i einführen, die mit s_i bezeichnet wird. Ist nun σ die Funktion, die den Spinzustand des Teilchens charakterisiert, so lautet die Eigenwertgleichung für $\hat{s}_z$ in atomaren Einheiten,

$$\hat{s}_z \sigma(s_i) = m_s \sigma(s_i), \tag{4.67}$$

wobei die Quantenzahl m_s die Werte $\pm\frac{1}{2}$ annehmen kann.

Um also einen Einelektronenzustand vollständig zu beschreiben, benötigt man eine Funktion, die von vier Koordinaten (drei Raumkoordinaten, eine Spinkoordinate) abhängt. Dieser Koordinatensatz sei wie folgt bezeichnet:

$$\vec{\mathbf{x}} = \begin{pmatrix} r_x \\ r_y \\ r_z \\ s \end{pmatrix}. \tag{4.68}$$

Folglich müssen auch die Orbitale formal Funktionen von vier Koordinaten sein

$$\psi_i = \psi_i(\vec{\mathbf{x}}_i) = \psi_i(\vec{\mathbf{r}}_i, s_i). \tag{4.69}$$

Nun kann man sich zu Nutze machen, dass der Hamiltonoperator keinen Term enthält, der Spin-Koordinaten mit räumlichen Koordinaten koppelt.[5] Unter dieser Voraussetzung lassen sich die Koordinaten separieren und man erhält ein *Spin-Orbital* $\psi_i(\vec{\mathbf{x}}_i)$ einfach, indem man eine Funktion $\phi_i(\vec{\mathbf{r}}_i)$, die nur von den räumlichen Koordinaten eines Teilchens abhängt, mit einer Spinfunktion $\sigma_i(s_i)$ multipliziert,

$$\psi_i(\vec{\mathbf{x}}_i) = \phi_i(\vec{\mathbf{r}}_i)\sigma_i(s_i). \tag{4.70}$$

Die Funktion $\phi_i(\vec{\mathbf{r}}_i)$ wird als *Raumorbital* bezeichnet. Wie bereits erwähnt, gibt es für die Spinfunktion zwei Möglichkeiten, die den Eigenwerten $\pm\frac{1}{2}$ für den Operator $\hat{s}_z$ entsprechen. Der Einfachheit halber bezeichnet man die zugehörigen Eigenfunktionen als $\alpha(s_i)$ für $m_s = +\frac{1}{2}$ und als $\beta(s_i)$ für $m_s = -\frac{1}{2}$.

Integrale über Spinfunktionen kann man nun symbolisch einführen, da die Spinkoordinate eine abstrakte Koordinate ist. Allerdings kann man für die Integration ausnutzen, dass die Eigenfunktionen des Operators $\hat{s}_z$ orthonormiert sind,

$$\langle \sigma_i | \sigma_j \rangle = \delta_{i,j}. \tag{4.71}$$

[5] Genauer gesagt enthält der Hamiltonoperator überhaupt keinen Spin-abhängigen Operator, da die elektronische Energie als unabhängig vom Spin betrachtet wird.

Speziell gilt also,

$$\langle\alpha|\alpha\rangle = \langle\beta|\beta\rangle = 1 \tag{4.72}$$

$$\langle\alpha|\beta\rangle = \langle\beta|\alpha\rangle = 0. \tag{4.73}$$

Wie später noch deutlich werden wird, können durch die Orthonormalität der Spinfunktionen viele Integrale deutlich vereinfacht werden, denn für Integrale über beliebige, spinunabhängige Operatoren $\hat{\Omega}$ gilt,

$$\langle\psi_i(\vec{\mathbf{x}}_i)|\hat{\Omega}|\psi_j(\vec{\mathbf{x}}_i)\rangle = \langle\phi_i(\vec{\mathbf{r}}_i)|\hat{\Omega}|\phi_j(\vec{\mathbf{r}}_i)\rangle_{\vec{\mathbf{r}}_i} \cdot \langle\sigma_i(s_i)|\sigma_j(s_i)\rangle_{s_i}. \tag{4.74}$$

Die Indizes an den Integralen dienen hier als kleine Hilfe um zu verdeutlichen, über welche Variablen in dem jeweiligen Bra-Ket integriert wird. Aufgrund er Orthogonalität der Spinfunktionen, werden alle Integrale dieses Typs automatisch zu Null werden, wenn die Spinfunktionen unterschiedlich sind.

4.4 Slaterdeterminante für das Helium-Atom

Als konkretes Beispiel soll hier ein normiertes, antisymmetrisiertes Hartree-Produkt (also eine Slaterdeterminante) für das Helium-Atom aufgestellt werden. Mit der vorher eingeführten Notation lautet die Zweielektronenfunktion,

$$\Phi(\vec{\mathbf{x}}_1, \vec{\mathbf{x}}_2) = ||\psi_1(\vec{\mathbf{x}}_1)\psi_2(\vec{\mathbf{x}}_2)|| \tag{4.75}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_1(\vec{\mathbf{x}}_1)\psi_2(\vec{\mathbf{x}}_2) - \psi_2(\vec{\mathbf{x}}_1)\psi_1(\vec{\mathbf{x}}_2)\right]. \tag{4.76}$$

Um mit diesem Wellenfunktionsansatz die Energie des Helium-Atoms auszurechnen, muss der Energieerwartungswert E_{SD} ermittelt werden,

$$E_{\mathrm{SD}} = \langle\Phi|\hat{H}|\Phi\rangle \tag{4.77}$$

$$= \langle\Phi|\hat{h}_1 + \hat{h}_2 + \frac{1}{r_{1,2}}|\Phi\rangle \tag{4.78}$$

Setzt man nun den Wellenfunktionsansatz aus Gl. 4.76 in diese Gleichung ein, so ergeben sich vier Terme

$$\begin{aligned} E_{\mathrm{SD}} = \frac{1}{2}\Bigg[& \underbrace{\langle\psi_1(\vec{\mathbf{x}}_1)\psi_2(\vec{\mathbf{x}}_2)|\hat{h}_1 + \hat{h}_2 + \frac{1}{r_{1,2}}|\psi_1(\vec{\mathbf{x}}_1)\psi_2(\vec{\mathbf{x}}_2)\rangle}_{A} \\ & + \underbrace{\langle\psi_2(\vec{\mathbf{x}}_1)\psi_1(\vec{\mathbf{x}}_2)|\hat{h}_1 + \hat{h}_2 + \frac{1}{r_{1,2}}|\psi_2(\vec{\mathbf{x}}_1)\psi_1(\vec{\mathbf{x}}_2)\rangle}_{B} \\ & - \underbrace{\langle\psi_1(\vec{\mathbf{x}}_1)\psi_2(\vec{\mathbf{x}}_2)|\hat{h}_1 + \hat{h}_2 + \frac{1}{r_{1,2}}|\psi_2(\vec{\mathbf{x}}_1)\psi_1(\vec{\mathbf{x}}_2)\rangle}_{C} \\ & - \underbrace{\langle\psi_2(\vec{\mathbf{x}}_1)\psi_1(\vec{\mathbf{x}}_2)|\hat{h}_1 + \hat{h}_2 + \frac{1}{r_{1,2}}|\psi_1(\vec{\mathbf{x}}_1)\psi_2(\vec{\mathbf{x}}_2)\rangle}_{D}\Bigg] \end{aligned} \tag{4.79}$$

Dieser Energieausdruck kann deutlich vereinfacht werden, wenn man sich folgendes vor Augen führt: In der Funktion $\psi_i(\vec{\mathbf{x}}_i)$ bezeichnet $\vec{\mathbf{x}}_i$ die Koordinate eines ganz bestimmten Teilchens. Wählt man eine andere Koordinate, so beschreibt die Funktion ein anderes Teilchen. Hat man allerdings ein (bestimmtes) Integral zu lösen, so hat die (Integrations-)Variable lediglich die Bedeutung eines Zählindexes, den man (wie in einer Summe) umbenennen darf. Allerdings müssen die verschiedenen Integrationsvariablen bei Mehrfachintegralen immer unterschiedlich heißen. Man kann also z.B. die Integrationsvariablen in Term B von $\vec{\mathbf{x}}_1$ und $\vec{\mathbf{x}}_2$ in $\vec{\mathbf{x}}_u$ und $\vec{\mathbf{x}}_v$ umbenennen und erhält,

$$\text{Term}\, B = \langle \psi_2(\vec{\mathbf{x}}_u)\psi_1(\vec{\mathbf{x}}_v)|\hat{h}_1 + \hat{h}_2 + \frac{1}{r_{1,2}}|\psi_2(\vec{\mathbf{x}}_u)\psi_1(\vec{\mathbf{x}}_v)\rangle \tag{4.80}$$

Analog kann man nun $\vec{\mathbf{x}}_u$ und $\vec{\mathbf{x}}_v$ in $\vec{\mathbf{x}}_2$ und $\vec{\mathbf{x}}_1$ umbenennen,

$$\begin{aligned}
\text{Term}\, B &= \langle \psi_2(\vec{\mathbf{x}}_2)\psi_1(\vec{\mathbf{x}}_1)|\hat{h}_1 + \hat{h}_2 + \frac{1}{r_{1,2}}|\psi_2(\vec{\mathbf{x}}_2)\psi_1(\vec{\mathbf{x}}_1)\rangle && (4.81)\\
&= \langle \psi_1(\vec{\mathbf{x}}_1)\psi_2(\vec{\mathbf{x}}_2)|\hat{h}_1 + \hat{h}_2 + \frac{1}{r_{1,2}}|\psi_1(\vec{\mathbf{x}}_1)\psi_2(\vec{\mathbf{x}}_2)\rangle && (4.82)\\
&= \text{Term}\, A && (4.83)
\end{aligned}$$

Aus dem gleichen Grund sind auch die Terme C und D gleich, so dass der Energieerwartungswert nur noch zwei Terme enthält,

$$\begin{aligned}
E_{\text{SD}} = &\underbrace{\langle \psi_1(\vec{\mathbf{x}}_1)\psi_2(\vec{\mathbf{x}}_2)|\hat{h}_1 + \hat{h}_2 + \frac{1}{r_{1,2}}|\psi_1(\vec{\mathbf{x}}_1)\psi_2(\vec{\mathbf{x}}_2)\rangle}_{A}\\
&- \underbrace{\langle \psi_1(\vec{\mathbf{x}}_1)\psi_2(\vec{\mathbf{x}}_2)|\hat{h}_1 + \hat{h}_2 + \frac{1}{r_{1,2}}|\psi_2(\vec{\mathbf{x}}_1)\psi_1(\vec{\mathbf{x}}_2)\rangle}_{C}
\end{aligned} \tag{4.84}$$

Des Weiteren entspricht Term A dem Energieerwartungswert für eine Wellenfunktion aus dem Hartree-Produktansatz (Gl. 4.18) mit den gleichen Spinorbitalen ψ_1 und ψ_2

$$\begin{aligned}
E_{\text{SD}} = &\underbrace{h_1 + h_2 + J_{1,2}}_{A}\\
&- \underbrace{\langle \psi_1(\vec{\mathbf{x}}_1)\psi_2(\vec{\mathbf{x}}_2)|\hat{h}_1 + \hat{h}_2 + \frac{1}{r_{1,2}}|\psi_2(\vec{\mathbf{x}}_1)\psi_1(\vec{\mathbf{x}}_2)\rangle}_{C}\,.
\end{aligned} \tag{4.85}$$

Der Unterschied im Energieausdruck liegt also im Kreuzterm C. Auch dieser Term lässt sich weiter vereinfachen. Da sie Spinorbitale orthonormal sind, und $\psi_1 \neq \psi_2$ gelten muss[6], verschwinden die Beiträge der

[6] Ansonsten ist die Slaterdeterminante einfach Null, d.h. es gibt keine Teilchen

Einelektronenoperatoren in Term C,

$$
\begin{aligned}
&\langle\psi_1(\vec{\mathbf{x}}_1)\psi_2(\vec{\mathbf{x}}_2)|\hat{h}_1+\hat{h}_2+\frac{1}{r_{1,2}}|\psi_2(\vec{\mathbf{x}}_1)\psi_1(\vec{\mathbf{x}}_2)\rangle \\
&=\langle\psi_1(\vec{\mathbf{x}}_1)\psi_2(\vec{\mathbf{x}}_2)|\hat{h}_1|\psi_2(\vec{\mathbf{x}}_1)\psi_1(\vec{\mathbf{x}}_2)\rangle \\
&+\langle\psi_1(\vec{\mathbf{x}}_1)\psi_2(\vec{\mathbf{x}}_2)|\hat{h}_2|\psi_2(\vec{\mathbf{x}}_1)\psi_1(\vec{\mathbf{x}}_2)\rangle \\
&+\langle\psi_1(\vec{\mathbf{x}}_1)\psi_2(\vec{\mathbf{x}}_2)|\frac{1}{r_{1,2}}|\psi_2(\vec{\mathbf{x}}_1)\psi_1(\vec{\mathbf{x}}_2)\rangle \qquad (4.86)\\
&=\langle\psi_1(\vec{\mathbf{x}}_1)|\hat{h}_1|\psi_2(\vec{\mathbf{x}}_1)\rangle\cdot\underbrace{\langle\psi_2(\vec{\mathbf{x}}_2)|\psi_1(\vec{\mathbf{x}}_2)\rangle}_{=0} \\
&+\langle\psi_2(\vec{\mathbf{x}}_2)|\hat{h}_2|\psi_1(\vec{\mathbf{x}}_2)\rangle\cdot\underbrace{\langle\psi_1(\vec{\mathbf{x}}_1)|\psi_2(\vec{\mathbf{x}}_1)\rangle}_{=0} \\
&+\langle\psi_1(\vec{\mathbf{x}}_1)\psi_2(\vec{\mathbf{x}}_2)|\frac{1}{r_{1,2}}|\psi_2(\vec{\mathbf{x}}_1)\psi_1(\vec{\mathbf{x}}_2)\rangle \qquad (4.87)\\
&=\langle\psi_1(\vec{\mathbf{x}}_1)\psi_2(\vec{\mathbf{x}}_2)|\frac{1}{r_{1,2}}|\psi_2(\vec{\mathbf{x}}_1)\psi_1(\vec{\mathbf{x}}_2)\rangle\,. \qquad (4.88)
\end{aligned}
$$

Hier wurde ausgenutzt, dass der Operator $\hat{h}_1 = \hat{h}_1(\vec{\mathbf{x}}_1)$ nur auf die Koordinate $\vec{\mathbf{x}}_1$ wirkt, der Operator $\hat{h}_2 = \hat{h}_2(\vec{\mathbf{x}}_2)$ dagegen nur auf die Koordinate $\vec{\mathbf{x}}_2$. Dadurch können die Doppelintegrale über $\vec{\mathbf{x}}_1$ und $\vec{\mathbf{x}}_2$ jeweils als Produkt zweier Integrale über die Koordinaten jeweils eines Elektrons geschrieben werden. Diese Technik wird auch als *Faktorisierung* eines Integrals bezeichnet. Aufgrund der Orthonormalität der Spinorbitale bleibt von Term C daher nur der Zweielektronenterm übrig, der mit $K_{1,2}$ bezeichnet wird,

$$K_{1,2} = \langle\psi_1(\vec{\mathbf{x}}_1)\psi_2(\vec{\mathbf{x}}_2)|\frac{1}{r_{1,2}}|\psi_2(\vec{\mathbf{x}}_1)\psi_1(\vec{\mathbf{x}}_2)\rangle\,. \qquad (4.89)$$

Der Term $K_{1,2}$ hat eine Form, die dem Coulomb-Integral $J_{1,2}$ sehr ähnlich ist,

$$J_{1,2} = \langle\psi_1(\vec{\mathbf{x}}_1)\psi_2(\vec{\mathbf{x}}_2)|\frac{1}{r_{1,2}}|\psi_1(\vec{\mathbf{x}}_1)\psi_2(\vec{\mathbf{x}}_2)\rangle\,, \qquad (4.90)$$

jedoch sind im Ket-Teil die Koordinaten von Teilchen 1 und 2 ausgetauscht. Aus diesem Grund bezeichnet man dieses Integral auch als *Austausch-Integral*. Während man $J_{1,2}$ noch klassisch als die mittlere elektrostatische Wechselwirkung zweier Elektronen begreifen kann, gibt es für das Austauschintegral keine klassische Analogie. Es ist eine Konsequenz der Antisymmetrieforderung, also des Pauli-Prinzips.

Insgesamt ergibt sich somit für den gesamten Energieausdruck, den man mit einer Slaterdeterminante für das Helium-Atom (oder allgemein ein Zweielektronensystem) erhält,

$$E_{\mathrm{SD}} = h_1 + h_2 + J_{1,2} - K_{1,2}. \qquad (4.91)$$

Da sowohl das Coulomb-Integral $J_{1,2}$ als auch das Austausch-Integral $K_{1,2}$ positiv sind kann man folgern, dass die Coulomb-Wechselwirkung im Vergleich zu nicht-wechselwirkenden Elektronen die Energie anhebt. Die Forderung nach einer antisymmetrischen Wellenfunktion hingegen sorgt für eine niedrigere Energie als es für ein einfaches Hartree-Produkt der Fall war.

4.4.1 Singulett-Zustand

Eine Eigenschaft von Determinanten ist, dass sie Null werden wenn zwei Zeilen oder zwei Spalten in der Determinante gleich sind. Für Slaterdeterminanten bedeutet das, dass sich nur dann eine physikalisch akzeptable Vielelektronenwellenfunktion ergibt, wenn keine Einelektronenwellenfunktion mehrmals in der Slaterdeterminante auftritt. Speziell für den Zweielektronenfall lässt sich leicht durch Einsetzen überprüfen, dass die Slaterdeterminante gleich Null wird

$$\Phi(\vec{\mathbf{x}}_1, \vec{\mathbf{x}}_2) = ||\psi_1(\vec{\mathbf{x}}_1)\psi_1(\vec{\mathbf{x}}_2)|| \tag{4.92}$$

$$= \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{\mathbf{x}}_1) & \psi_1(\vec{\mathbf{x}}_2) \\ \psi_1(\vec{\mathbf{x}}_1) & \psi_1(\vec{\mathbf{x}}_2) \end{vmatrix} \tag{4.93}$$

$$= \psi_1(\vec{\mathbf{x}}_1) \cdot \psi_1(\vec{\mathbf{x}}_2) - \psi_1(\vec{\mathbf{x}}_2) \cdot \psi_1(\vec{\mathbf{x}}_1) \tag{4.94}$$

$$= 0 \tag{4.95}$$

und damit nicht akzeptabel ist. Daraus resultiert das Pauli-Verbot (manchmal auch als „Chemiker-Variante“ des Pauli-Prinzips bezeichnet), wonach zwei Elektronen nicht in allen Quantenzahlen übereinstimmen dürfen. Denn die Quantenzahlen charakterisieren die Einelektronenfunktionen, und wenn alle Quantenzahlen gleich sind, so bedeutet das, dass zwei gleiche Spinorbitale in der Slaterdeterminante auftreten.

Allerdings können sehr wohl zwei gleiche Raumorbitale auftreten, sofern die Spinfunktionen unterschiedlich sind. In dem Fall redet man von *gepaarten Spins*, und insgesamt ergibt sich ein Singulett-Zustand mit Gesamtspin Null. Eine entsprechende Slaterdeterminante lässt sich aufbauen, indem man z.B. das $1s$-Raumorbital des Helium-Atoms doppelt besetzt, d.h. man benutzt es zwei mal in der Slaterdeterminante und kombiniert es einmal mit einer α- und einmal mit einer β-Spinfunktion

$${}^1\Phi = ||\phi_{1s}(\vec{\mathbf{r}}_1)\alpha(s_1)\phi_{1s}(\vec{\mathbf{r}}_2)\beta(s_2)|| \tag{4.96}$$

$$= ||\psi_{1s\alpha}(\vec{\mathbf{x}}_1)\psi_{1s\beta}(\vec{\mathbf{x}}_2)||. \tag{4.97}$$

Die Zweielektronenintegrale für diesen Singulett-Zustand haben die folgende Form,

$$J_{1,2} = \langle \psi_{1s\alpha}(\vec{\mathbf{x}}_1)\psi_{1s\beta}(\vec{\mathbf{x}}_2)|\frac{1}{r_{1,2}}|\psi_{1s\alpha}(\vec{\mathbf{x}}_1)\psi_{1s\beta}(\vec{\mathbf{x}}_2)\rangle \tag{4.98}$$

$$= \langle \phi_{1s}(\vec{\mathbf{r}}_1)\phi_{1s}(\vec{\mathbf{r}}_2)|\frac{1}{r_{1,2}}|\phi_{1s}(\vec{\mathbf{r}}_1)\phi_{1s}(\vec{\mathbf{r}}_2)\rangle$$

$$\cdot \underbrace{\langle \alpha(s_1)|\alpha(s_1)\rangle}_{=1} \cdot \underbrace{\langle \beta(s_2)|\beta(s_2)\rangle}_{=1} \tag{4.99}$$

$$= \langle \phi_{1s}(\vec{\mathbf{r}}_1)\phi_{1s}(\vec{\mathbf{r}}_2)|\frac{1}{r_{1,2}}|\phi_{1s}(\vec{\mathbf{r}}_1)\phi_{1s}(\vec{\mathbf{r}}_2)\rangle \tag{4.100}$$

bzw.

$$K_{1,2} = \langle \psi_{1s\alpha}(\vec{\mathbf{x}}_1)\psi_{1s\beta}(\vec{\mathbf{x}}_2)|\frac{1}{r_{1,2}}|\psi_{1s\alpha}(\vec{\mathbf{x}}_2)\psi_{1s\beta}(\vec{\mathbf{x}}_1)\rangle \tag{4.101}$$

$$= \langle \phi_{1s}(\vec{\mathbf{r}}_1)\phi_{1s}(\vec{\mathbf{r}}_2)|\frac{1}{r_{1,2}}|\phi_{1s}(\vec{\mathbf{r}}_2)\phi_{1s}(\vec{\mathbf{r}}_1)\rangle$$

$$\cdot \underbrace{\langle \alpha(s_1)|\beta(s_1)\rangle}_{=0} \cdot \underbrace{\langle \beta(s_2)|\alpha(s_2)\rangle}_{=0} \tag{4.102}$$

$$= 0. \tag{4.103}$$

Das Austausch-Integral verschwindet also für Paare von Elektronen mit unterschiedlichem Spin.

4.4.2 Triplett-Zustand

Die beiden Elektronen in einem Zweielektronensystem wie dem Helium-Atom können aber auch in einem anderen elektronischen Zustand vorliegen, in dem sie dieselbe Spinfunktion haben. Dann müssen allerdings die räumlichen Anteile der Spinorbitale unterschiedlich sein, um eine akzeptable Gesamtwellenfunktion zu erhalten. Das ist in einem Triplett-Zustand mit Gesamt-Spin $S = 1$ bzw. Multiplizität $2S+1 = 3$ der Fall. Für das Helium-Atom ergibt sich ein Triplett-Zustand z.B. dann, wenn man ein $1s$- und ein $2s$-Orbital, jeweils mit α-Spin, in die Slaterdeterminante aufnimmt,

$$^3\Phi = ||\phi_{1s}(\vec{\mathbf{r}}_1)\alpha(s_1)\phi_{2s}(\vec{\mathbf{r}}_2)\alpha(s_2)|| \tag{4.104}$$

$$= ||\psi_{1s\alpha}(\vec{\mathbf{x}}_1)\psi_{2s\alpha}(\vec{\mathbf{x}}_2)||. \tag{4.105}$$

In diesem Fall haben die Zweielektronenintegrale die Form,

$$J_{1,2} = \langle \psi_{1s\alpha}(\vec{\mathbf{x}}_1)\psi_{2s\alpha}(\vec{\mathbf{x}}_2)|\frac{1}{r_{1,2}}|\psi_{1s\alpha}(\vec{\mathbf{x}}_1)\psi_{2s\alpha}(\vec{\mathbf{x}}_2)\rangle \tag{4.106}$$

$$= \langle \phi_{1s}(\vec{\mathbf{r}}_1)\phi_{2s}(\vec{\mathbf{r}}_2)|\frac{1}{r_{1,2}}|\phi_{1s}(\vec{\mathbf{r}}_1)\phi_{2s}(\vec{\mathbf{r}}_2)\rangle$$

$$\cdot \underbrace{\langle \alpha(s_1)|\alpha(s_1)\rangle}_{=1} \cdot \underbrace{\langle \alpha(s_2)|\alpha(s_2)\rangle}_{=1} \tag{4.107}$$

$$= \langle \phi_{1s}(\vec{\mathbf{r}}_1)\phi_{2s}(\vec{\mathbf{r}}_2)|\frac{1}{r_{1,2}}|\phi_{1s}(\vec{\mathbf{r}}_1)\phi_{2s}(\vec{\mathbf{r}}_2)\rangle \tag{4.108}$$

bzw.

$$K_{1,2} = \langle \psi_{1s\alpha}(\vec{\mathbf{x}}_1)\psi_{2s\alpha}(\vec{\mathbf{x}}_2)|\frac{1}{r_{1,2}}|\psi_{1s\alpha}(\vec{\mathbf{x}}_2)\psi_{2s\alpha}(\vec{\mathbf{x}}_1)\rangle \tag{4.109}$$

$$= \langle \phi_{1s}(\vec{\mathbf{r}}_1)\phi_{2s}(\vec{\mathbf{r}}_2)|\frac{1}{r_{1,2}}|\phi_{1s}(\vec{\mathbf{r}}_2)\phi_{2s}(\vec{\mathbf{r}}_1)\rangle$$

$$\cdot \underbrace{\langle \alpha(s_1)|\alpha(s_1)\rangle}_{=1} \cdot \underbrace{\langle \alpha(s_2)|\alpha(s_2)\rangle}_{=1} \tag{4.110}$$

$$= \langle \phi_{1s}(\vec{\mathbf{r}}_1)\phi_{2s}(\vec{\mathbf{r}}_2)|\frac{1}{r_{1,2}}|\phi_{1s}(\vec{\mathbf{r}}_2)\phi_{2s}(\vec{\mathbf{r}}_1)\rangle\,. \tag{4.111}$$

Austausch-Integrale treten also auf, wenn Spinorbitale mit derselben Spinfunktion in der Slaterdeterminante vorhanden sind.

Kapitel 5

Das Hartree–Fock-Verfahren

Im Abschnitt 4.2 wurden die Gleichungen angegeben, mit denen die optimalen Orbitale für einen Hartree-Produktansatz bestimmt werden können. „Optimal“ ist dabei im Sinne des Variationsprinzips zu verstehen, denn man erhält diejenigen Orbitale, die den Energieerwartungswert minimieren. Den Formalismus zur Optimierung dieser Orbitale bezeichnet man als *Hartree-Verfahren*.

Wählt man hingegen als Ansatz für die Vielelektronenwellenfunktion eine Slaterdeterminante, so landet man beim sog. *Hartree–Fock-(HF-)Verfahren*, welches sich durch zwei elementare Anweisungen charakterisieren lässt:

- Benutze eine Slaterdeterminante Φ als Ansatz für die elektronische Vielteilchenwellenfunktion.
- Finde diejenigen Orbitale ψ_i, die den Energieerwartungswert

$$E_{\mathrm{SD}} = \frac{\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} \tag{5.1}$$

  für diese Slaterdeterminante minimieren.

Man kann das Minimierungsproblem auch folgendermaßen formulieren: Finde diejenigen Orbitale ψ_i, die die Energie

$$E_{\mathrm{SD}} = \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle \tag{5.2}$$

minimieren, wobei sichergestellt sein muss, dass Φ normiert ist. Die Normierung von Φ ist automatisch sichergestellt, wenn die Orbitale in der Slaterdeterminante orthonormiert sind. Für den Zweielektronenfall heißt das, dass die Normierungs-Nebenbedingungen

$$\langle \psi_1 | \psi_1 \rangle = \langle \psi_2 | \psi_2 \rangle = 1 \tag{5.3}$$

erfüllt sein müssen.

Um die Energie in Gl. 5.2 in Bezug auf die Orbitale zu minimieren, geht man folgendermaßen vor:

1. Man schreibt den Energieerwartungswert E_{SD} explizit in Form von Integralen über die Orbitale ψ_i statt in Form von Integralen über Φ.

2. Man betrachtet die Änderung der Energie, δE_{SD}, bei einer Änderung eines der Orbitale $\psi_i \to \psi_i + \delta\psi_i$

3. Man fordert, dass die Änderung δE_{SD} für beliebige (infinitesimale) Änderungen in den Orbitalen (unter Beachtung der Nebenbedingungen) gleich Null ist.

5.1 Das Hartree–Fock-Verfahren am Beispiel des Helium-Atoms

Die drei wesentlichen Schritte des Hartree–Fock-Verfahrens werden in diesem Abschnitt am Beispiel des Helium-Atoms illustriert.

5.1.1 Energieerwartungswert als Funktion von Orbitalen

Der Energieerwartungswert für eine Slaterdeterminante aus zwei Orbitalen wurde bereits in Kapitel 4 in Gl. 4.91 hergeleitet, wobei hier die Integrale explizit ausgeschrieben wurden.

$$\begin{aligned} E_{\mathrm{SD}} &= h_1 + h_2 + J_{1,2} - K_{1,2} && (5.4)\\ &= \langle\psi_1(\vec{\mathbf{x}}_1)|\hat{h}_1|\psi_1(\vec{\mathbf{x}}_1)\rangle + \langle\psi_2(\vec{\mathbf{x}}_2)|\hat{h}_2|\psi_2(\vec{\mathbf{x}}_2)\rangle \\ &+ \langle\psi_1(\vec{\mathbf{x}}_1)\psi_2(\vec{\mathbf{x}}_2)|\frac{1}{r_{1,2}}|\psi_1(\vec{\mathbf{x}}_1)\psi_2(\vec{\mathbf{x}}_2)\rangle \\ &- \langle\psi_1(\vec{\mathbf{x}}_1)\psi_2(\vec{\mathbf{x}}_2)|\frac{1}{r_{1,2}}|\psi_2(\vec{\mathbf{x}}_1)\psi_1(\vec{\mathbf{x}}_2)\rangle && (5.5) \end{aligned}$$

5.1.2 Änderung der Energie bei Änderung eines Orbitals

Eine infinitesimalen Änderung $\delta\psi_i$ eines der Orbitale ψ_i ändert den Enegieerwartungwert E_{SD} um einen Betrag δE_{SD}. Dieser Abschnitt beschäftigt sich nun damit, einen konkreten Ausdruck für diese Änderung herzuleiten. Die explizite Änderung von ψ_1 soll hier betrachtet werden, die Herleitung verläuft aber völlig analog für die Variation von ψ_2.

Der Enegieerwartungswert E_{SD} ist die Summe der vier Integrale h_1, h_2, $J_{1,2}$ und $-K_{1,2}$ und die Gesamtänderung δE_{SD} ergibt sich damit als Summe über die Änderungen in den vier Integralen. Die Änderung in einem der Integrale ist gegeben durch den Wert des Integrals nach der Ersetzung $\psi_1 \to \psi_1 + \delta\psi_1$ minus dem Wert des Integrals vor der Ersetzung. Da hier nur Änderungen erster Ordnung betrachtet werden sollen (entsprechend einer ersten „Ableitung“ von E_{SD} nach ψ_1), können alle Terme vernachlässigt werden, in denen $\delta\psi_1$ quadratisch oder mit höheren Potenzen auftritt. Für das Einelektronenintegral h_1 erhält

man,

$$\begin{aligned}
\delta h_1 &= \langle \psi_1(\vec{\mathbf{x}}_1) + \delta\psi_1(\vec{\mathbf{x}}_1)|\hat{h}_1|\psi_1(\vec{\mathbf{x}}_1) + \delta\psi_1(\vec{\mathbf{x}}_1)\rangle \\
&\quad - \langle \psi_1(\vec{\mathbf{x}}_1)|\hat{h}_1|\psi_1(\vec{\mathbf{x}}_1)\rangle && (5.6)\\
&= \langle \psi_1(\vec{\mathbf{x}}_1)|\hat{h}_1|\psi_1(\vec{\mathbf{x}}_1)\rangle + \langle \delta\psi_1(\vec{\mathbf{x}}_1)|\hat{h}_1|\psi_1(\vec{\mathbf{x}}_1)\rangle \\
&\quad + \langle \psi_1(\vec{\mathbf{x}}_1)|\hat{h}_1|\delta\psi_1(\vec{\mathbf{x}}_1)\rangle + \langle \delta\psi_1(\vec{\mathbf{x}}_1)|\hat{h}_1|\delta\psi_1(\vec{\mathbf{x}}_1)\rangle \\
&\quad - \langle \psi_1(\vec{\mathbf{x}}_1)|\hat{h}_1|\psi_1(\vec{\mathbf{x}}_1)\rangle && (5.7)\\
&= \langle \delta\psi_1(\vec{\mathbf{x}}_1)|\hat{h}_1|\psi_1(\vec{\mathbf{x}}_1)\rangle + \langle \psi_1(\vec{\mathbf{x}}_1)|\hat{h}_1|\delta\psi_1(\vec{\mathbf{x}}_1)\rangle \\
&\quad + \underbrace{\langle \delta\psi_1(\vec{\mathbf{x}}_1)|\hat{h}_1|\delta\psi_1(\vec{\mathbf{x}}_1)\rangle}_{\text{vernachlässigbar}} && (5.8)\\
&= \langle \delta\psi_1(\vec{\mathbf{x}}_1)|\hat{h}_1|\psi_1(\vec{\mathbf{x}}_1)\rangle + \text{c.c.} && (5.9)
\end{aligned}$$

Die Abkürzung „c.c.“ steht dabei für *complex conjugated*, also komplex konjugiert, und bezeichnet den zweiten Term in der vorletzten Zeile, der wegen der Hermitizität von $\hat{h}$ dem komplex konjugierten des ersten Terms entspricht. Der dritte Term, der zwei Faktoren $\delta\psi_1$ im Integranden enthält, wurde in der letzten Zeile vernachlässigt.

Die Änderung von h_2 mit ψ_1 ist noch deutlich einfacher zu berechnen: Da h_2 gar nicht von ψ_1 abhängt, ist

$$\delta h_2 = 0. \tag{5.10}$$

Für das Coulomb-Integral erhält man mit der gleichen Argumentation,

$$\begin{aligned}
\delta J_{1,2} &= \langle (\psi_1(\vec{\mathbf{x}}_1) + \delta\psi_1(\vec{\mathbf{x}}_1))\psi_2(\vec{\mathbf{x}}_2)|\frac{1}{r_{1,2}}|(\psi_1(\vec{\mathbf{x}}_1) + \delta\psi_1(\vec{\mathbf{x}}_1))\psi_2(\vec{\mathbf{x}}_2)\rangle \\
&\quad - \langle \psi_1(\vec{\mathbf{x}}_1)\psi_2(\vec{\mathbf{x}}_2)|\frac{1}{r_{1,2}}|\psi_1(\vec{\mathbf{x}}_1)\psi_2(\vec{\mathbf{x}}_2)\rangle && (5.11)\\
&= \langle \delta\psi_1(\vec{\mathbf{x}}_1)\psi_2(\vec{\mathbf{x}}_2)|\frac{1}{r_{1,2}}|\psi_1(\vec{\mathbf{x}}_1)\psi_2(\vec{\mathbf{x}}_2)\rangle + \text{c.c.} && (5.12)
\end{aligned}$$

und für das Austausch-Integral ergibt sich analog,

$$\begin{aligned}
\delta K_{1,2} &= \langle (\psi_1(\vec{\mathbf{x}}_1) + \delta\psi_1(\vec{\mathbf{x}}_1))\psi_2(\vec{\mathbf{x}}_2)|\frac{1}{r_{1,2}}|(\psi_1(\vec{\mathbf{x}}_2) + \delta\psi_1(\vec{\mathbf{x}}_2))\psi_2(\vec{\mathbf{x}}_1)\rangle \\
&\quad - \langle \psi_1(\vec{\mathbf{x}}_1)\psi_2(\vec{\mathbf{x}}_2)|\frac{1}{r_{1,2}}|\psi_1(\vec{\mathbf{x}}_2)\psi_2(\vec{\mathbf{x}}_1)\rangle && (5.13)\\
&= \langle \delta\psi_1(\vec{\mathbf{x}}_1)\psi_2(\vec{\mathbf{x}}_2)|\frac{1}{r_{1,2}}|\psi_1(\vec{\mathbf{x}}_2)\psi_2(\vec{\mathbf{x}}_1)\rangle + \text{c.c.} && (5.14)
\end{aligned}$$

Die Änderung in der Norm des Orbitals ist entsprechend,

$$\begin{aligned}
&\langle \psi_1(\vec{\mathbf{x}}_1) + \delta\psi_1(\vec{\mathbf{x}}_1)|\psi_1(\vec{\mathbf{x}}_1) + \delta\psi_1(\vec{\mathbf{x}}_1)\rangle - \langle \psi_1(\vec{\mathbf{x}}_1)|\psi_1(\vec{\mathbf{x}}_1)\rangle && (5.15)\\
&= \langle \delta\psi_1(\vec{\mathbf{x}}_1)|\psi_1(\vec{\mathbf{x}}_1)\rangle + \text{c.c.} && (5.16)
\end{aligned}$$

5.1.3 Minimierung der Energie mittels des Lagrange-Verfahrens

Die Minimierungsforderung, dass $\delta E_{SD} = 0$ für jede beliebige Änderung $\delta\psi_i$, und die Normierungs-Nebenbedingungen für die Orbitale können bequem durch das Verfahren der *Lagrange-Multiplikatoren* zusammengefasst werden. Dazu formuliert man die Nebenbedingungen

so, dass die rechte Seite der Gleichung gleich Null ist, multipliziert die Gleichung mit einem sog. *Lagrange-Multiplikator* ε_i (dessen Bedeutung in aller Regel erst später klar wird) und addiert sie zu der eigentlich zu minimierenden Größe. Den Vorgang kann man auch mehrfach anwenden, wenn man, wie hier, mehrere Nebenbedingungen zu beachten hat. Das so erhaltene *Lagrange-Funktional*[1] L kann man unbeschränkt, also ohne Beachtung irgendwelcher Nebenbedingungen minimieren. Man muss allerdings für die Optimierung neben der Forderung $\delta L = 0$ für beliebige $\delta\psi_i$ auch sicherstellen, dass die partiellen Ableitungen nach den Lagrange-Multiplikatoren ε_i gleich Null sind,

$$\frac{\partial L}{\partial \varepsilon_i} = 0. \tag{5.17}$$

Im konkreten Fall des Helium-Atoms lauten die Nebenbedingungen

$$\langle \psi_1(\vec{\mathbf{x}}_1)|\psi_1(\vec{\mathbf{x}}_1)\rangle - 1 = 0 \tag{5.18}$$

$$\langle \psi_2(\vec{\mathbf{x}}_2)|\psi_2(\vec{\mathbf{x}}_2)\rangle - 1 = 0 \tag{5.19}$$

$$\langle \psi_1(\vec{\mathbf{x}}_1)|\psi_2(\vec{\mathbf{x}}_1)\rangle = 0 \tag{5.20}$$

$$\langle \psi_2(\vec{\mathbf{x}}_2)|\psi_1(\vec{\mathbf{x}}_2)\rangle = 0. \tag{5.21}$$

Daher lautet das Lagrange-Funktional für das Hartree–Fock-Verfahren,[2]

$$L = E_{\mathrm{SD}} - \varepsilon_1(\langle\psi_1|\psi_1\rangle - 1) - \varepsilon_2(\langle\psi_2|\psi_2\rangle - 1) \tag{5.22}$$

Die Änderung von L durch eine Änderung $\delta\psi_1 \to \psi_1 + \delta\psi_1$ ist dann,

$$\delta L = \delta E_{\mathrm{SD}} - \varepsilon_1(\langle\delta\psi_1|\psi_1\rangle + \text{c.c.}) \tag{5.23}$$

$$= \delta h_1 + \delta J_{1,2} - \delta K_{1,2} - \varepsilon_1(\langle\delta\psi_1|\psi_1\rangle + \text{c.c.}) \tag{5.24}$$

$$= \Bigg[\langle\delta\psi_1|\hat{h}_1|\psi_1\rangle + \langle\delta\psi_1 \underbrace{\langle\psi_2|\frac{1}{r_{1,2}}|\psi_2\rangle}_{\hat{J}_2} \psi_1\rangle$$

$$- \langle\delta\psi_1| \underbrace{\langle\psi_2|\frac{1}{r_{1,2}}|\psi_1\rangle\,|\psi_2\rangle}_{\hat{K}_2|\psi_1\rangle} - \varepsilon_1 \langle\delta\psi_1|\psi_1\rangle \Bigg] + \text{c.c.} \tag{5.25}$$

$$= \langle\delta\psi_1|\hat{h}_1 + \hat{J}_2 - \hat{K}_2 - \varepsilon_1|\psi_1\rangle + \text{c.c.}. \tag{5.26}$$

Hier wurde von der Definition des Coulomb- und Austausch-Operators

$$\hat{J}_2\,|\psi_1(\vec{\mathbf{x}}_1)\rangle = \langle\psi_2(\vec{\mathbf{x}}_2)|\frac{1}{r_{1,2}}|\psi_2(\vec{\mathbf{x}}_2)\rangle\,|\psi_1(\vec{\mathbf{x}}_1)\rangle \tag{5.27}$$

$$\hat{K}_2\,|\psi_1(\vec{\mathbf{x}}_1)\rangle = \langle\psi_2(\vec{\mathbf{x}}_2)|\frac{1}{r_{1,2}}|\psi_1(\vec{\mathbf{x}}_2)\rangle\,|\psi_2(\vec{\mathbf{x}}_1)\rangle \tag{5.28}$$

Gebrauch gemacht. Besonders zu beachten ist dabei, dass der Coulomb-Operator eine „Multiplikation“ mit einem Orbital auf beiden Seiten beinhaltet, wobei der Austausch-Operator die Orbitale austauscht.

Da ψ_1 und ψ_1^* im Prinzip unabhängig variiert werden können, müssen die beiden Terme in Gl. 5.26 separat gleich Null gesetzt werden,

[1] Der Begriff des Funktionals ist eine Weiterentwicklung des Begriffs der Funktion: Eine Funktion $f(x)$ ordnet jeder Zahl x_i eine andere Zahl $f(x_i)$ zu. Ein Funktional dagegen ordnet jeder Funktion $f(x)$ eine Zahl $F[f]$ zu, was durch die eckigen Klammern ausgedrückt wird. Ein Beispiel für ein Funktional ist die Norm $N[\psi]$, die jeder Funktion ψ die Zahl $N[\psi] = \langle\psi|\psi\rangle$ zuordnet. Offensichtlich hängt $N[\psi]$ von der gesamten Funktion $\psi(\vec{\mathbf{x}})$ und nicht nur von ihrem Wert an einer bestimmten Stelle $\vec{\mathbf{x}}$ ab.

[2] Das Hartree–Fock-Verfahren ist hier vereinfacht dargestellt. Im Prinzip müssten auch die Orthogonalitätsbedingungen $\langle\psi_i|\psi_j\rangle = \delta_{i,j}$ noch mit berücksichtigt werden. Die Art und Weise auf die die resultierenden Gleichungen gelöst werden stellt aber gewöhnlich ohnehin sicher, dass die Funktionen orthogonal sind.

um die Energie zu minimieren. Wenn man mit reellen Funktionen ψ_1 arbeitet, was man in der Praxis meistens macht, führen beide Minimierungen auf die gleichen Arbeitsgleichungen. Diese Gleichungen erhält man aus der Forderung

$$\langle \delta\psi_1 | \hat{h}_1 + \hat{J}_2 - \hat{K}_2 - \varepsilon_1 | \psi_1 \rangle = 0, \tag{5.29}$$

die für jedes beliebige $\langle \delta\psi|$ erfüllt sein müssen. Das ist nur dann möglich, wenn der Ausdruck rechts von $\langle \delta\psi|$ gleich Null ist, also wenn

$$\left(\hat{h}_1 + \hat{J}_2 - \hat{K}_2 - \varepsilon_1\right) \psi_1 = 0, \tag{5.30}$$

bzw.

$$\left(\hat{h}_1 + \hat{J}_2 - \hat{K}_2\right) \psi_1 = \varepsilon_1 \psi_1. \tag{5.31}$$

Auf dieselbe Art und Weise führt die Variation von ψ_2 auf die Minimierungsbedingung

$$\left(\hat{h}_2 + \hat{J}_1 - \hat{K}_1\right) \psi_2 = \varepsilon_2 \psi_2. \tag{5.32}$$

Die beiden Variationsgleichungen bezeichnet man als Hartree–Fock-Gleichungen. Sie haben die Form einer effektiven Einteilchen-Schrödingergleichung, in der $\hat{J}_i$ und $\hat{K}_i$ eine Art gemitteltes Elektron-Elektron-Wechselwirkungspotenital darstellen.

5.2 Allgemeine Form der Hartree–Fock-Gleichungen

Die allgemeine Form der Hartree–Fock-Gleichungen für den Vielelektronenfall soll hier nicht im Detail abgeleitet werden. Es sei lediglich angegeben, dass der Energieausdruck die Form

$$E_{\mathrm{SD}} = \sum_{i=1}^{n} h_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{n} (J_{i,j} - K_{i,j}) \tag{5.33}$$

hat. Die Variationsrechnung liefert dann die sog. *kanonischen Hartree–Fock-Gleichungen* für die optimalen Orbitale ψ_i,

$$\underbrace{\left[\hat{h}_i + \sum_{j=1}^{n} (\hat{J}_j - \hat{K}_j)\right]}_{\hat{f}_i} \psi_i = \varepsilon_i \psi_i \tag{5.34}$$

$$\hat{f}_i \psi_i = \varepsilon_i \psi_i, \quad i = 1, 2, \ldots, n. \tag{5.35}$$

Das Problem an diesen Gleichungen ist, dass sowohl die Coulomb-Operatoren $\hat{J}_j$ als auch die Austausch-Operatoren $\hat{K}_j$ von den Orbitalen abhängen, die eigentlich erst als Lösungen der Gleichungen erhalten werden. Daher lassen sich die HF-Gleichungen nur iterativ lösen, und das Hartree–Fock-Verfahren ist damit wiederum eine SCF-Methode. Der Begriff „SCF“ wird in der Literatur sogar häufig als Synonym für die Hartree–Fock-Methode benutzt, obwohl auch andere Verfahren mit einem Self-Consistent-Field-Formalismus arbeiten.

Eine Anmerkung sollte noch zum sog. *Fock-Operator* $\hat{f}$ gemacht werden: Im entsprechenden Operator für die Hartree–Gleichungen in Gl.

4.48 ist der Coulomb-Operator $\hat{J}_i$ in der Gleichung für ψ_i explizit ausgeschlossen. Der Hintergrund dafür ist die Tatsache, dass ein Elektron nicht mit sich selbst wechselwirkt. In den Hartree–Fock-Gleichungen taucht diese Einschränkung nicht mehr auf, weil sich die beiden Operatoren $\hat{J}_i$ und $\hat{K}_i$ gegenseitig aufheben wenn sie auf ψ_i wirken,

$$\begin{aligned}(\hat{J}_j - \hat{K}_j)\psi_i(\vec{\mathbf{x}}_1) &= \langle\psi_j(\vec{\mathbf{x}}_2)|\frac{1}{r_{1,2}}|\psi_j(\vec{\mathbf{x}}_2)\rangle\,\psi_i(\vec{\mathbf{x}}_1) \\ &\quad - \langle\psi_j(\vec{\mathbf{x}}_2)|\frac{1}{r_{1,2}}|\psi_i(\vec{\mathbf{x}}_2)\rangle\,\psi_j(\vec{\mathbf{x}}_1) \qquad (5.36)\\ &= 0 \quad \text{für} \quad i = j. \qquad (5.37)\end{aligned}$$

Die „Selbstwechselwirkung“, die im Operator $\hat{J}_i$ steckt, wenn er auf ψ_i angewendet wird, wird also durch den Operator $\hat{K}_i$ wieder kompensiert. [3]

[3] In der (technisch sehr ähnlichen) Dichtefunktionaltheorie ist dies nicht mehr der Fall, da $\hat{K}_i$ dort durch einen einfacheren Ausdruck angenähert und dabei für viele Anwendungen sogar verbessert wird. Allerdings hebt sich dann die Selbstwechselwirkung nicht mehr exakt auf, wodurch andere Probleme entstehen.

Kapitel 6

Der LCAO-Ansatz

6.1 Basissatzentwicklung für Orbitale

Im letzten Kapitel wurden die Arbeitsgleichungen hergeleitet, mit denen die optimalen Orbitale für eine Slaterdeterminante bestimmt werden können. Es stellt sich nun die Frage, wie diese Gleichungen im allgemeinen Molekülfall gelöst werden können. Ein möglicher Ansatz dazu ist eine sog. *Basissatzentwicklung*, d.h. man drückt die Orbitale ψ in Form einer Linearkombination von (bekannten, aber frei wählbaren) Basisfunktionen $\tilde{\chi}$ aus

$$\psi(\vec{\mathbf{x}}) = \sum_{\mu=1}^{m} c_\mu \tilde{\chi}_\mu(\vec{\mathbf{x}}). \tag{6.1}$$

Die Entwicklungskoeffizienten c_μ geben dabei an, wie groß der Beitrag einer Basisfunktion zu einem Orbital ψ ist. Im Allgemeinen benötigt man unendlich viele Basisfunktionen um ein Orbital exakt darstellen zu können. Da dies nicht praktikabel ist, arbeitet man in der Praxis (nur) mit einem endlichen Satz von Basisfunktionen.

In der oben beschriebenen Gleichung enthalten die Basisfunktionen auch einen Spinanteil. Dieser ist jedoch normalerweise für alle Basisfunktionen in der Entwicklung gleich, da ψ entweder eine α- oder eine β-Spinfunktion enthält. Daher kann die Basissatzentwicklung unter Verwendung spinunabhängiger Basisfunktionen $\chi(\vec{\mathbf{r}})$ auch einfach für die Raumorbitale angegeben werden,

$$\phi(\vec{\mathbf{r}}) = \sum_{\mu=1}^{m} c_\mu \chi_\mu(\vec{\mathbf{r}}), \tag{6.2}$$

wobei der Zusammenhang zwischen den beiden Ansätzen folgendermaßen ist,

$$\psi(\vec{\mathbf{x}}) = \phi(\vec{\mathbf{r}})\sigma(s) \tag{6.3}$$

$$\tilde{\chi}_\mu(\vec{\mathbf{x}}) = \chi_\mu(\vec{\mathbf{r}})\sigma(s). \tag{6.4}$$

6.2 Der LCAO-Ansatz für Einelektronensysteme

Obwohl man die Basissatzentwicklung letztlich für Vielelektronensysteme nutzen will, soll hier die grundsätzliche Idee an einem einfa-

chen Einelektronensystem illustriert werden. Das Einelektronenbeispiel kann als Spezialfall einer Slaterdeterminante betrachtet werden, die identisch ist mit dem einzigen Orbital, das sie enthält,

$$\Phi(\vec{\mathbf{x}}) = ||\psi(\vec{\mathbf{x}})|| = \psi(\vec{\mathbf{x}}). \tag{6.5}$$

Das H_2^+-Molekülion ist ein solcher Fall. Der elektronische Hamiltonoperator für H_2^+ lautet

$$\hat{H} = -\frac{\vec{\nabla}^2}{2} - \frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2}, \tag{6.6}$$

wobei R_1 und R_2 den Abstand des Elektrons von Atomkern 1 bzw. 2 bezeichnen.[1] Dabei muss man bedenken, dass man den Kern–Kern-Abstoßungsbeitrag zum Hamiltonoperator ($\frac{1}{R}$, wobei R der Kern–Kern-Abstand ist) im Prinzip mit in $\hat{H}$ aufnehmen kann. Da es sich für das elektronische Problem jedoch um eine Konstante handelt, kann dieser Beitrag auch einfach nachträglich auf die Energie (bei einem gegebenen Abstand) addiert werden.

[1] Der Vergleich mit Gl. 4.49 zeigt, dass dies gleich dem Einelektronenoperator im Hartree- und damit auch im Hartree–Fock-Formalismus ist. Für ein Einelektronensystem besteht der Fock-Operator $\hat{f}$ nur aus dem Einelektronenanteil, und damit gilt

$$\hat{H} = \hat{h} = \hat{f}. \tag{6.7}$$

Da es sich hier um ein Einelektronensystem handelt, kann man für die Bestimmung der optimalen Wellenfunktion (ohne Umweg über den Hartree–Fock-Formalismus) direkt das Variationsprinzip benutzen. Obwohl die elektronische Schrödingergleichung für das H_2^+-Ion analytisch lösbar ist, soll hier eine Näherungslösung mittels einer Basissatzentwicklung ausprobiert werden. Hierzu müssen nun geeignete Basisfunktionen gewählt werden.

6.2.1 Wahl der Basisfunktionen

Das Variationsprinzip besagt zwar, dass man beliebige Basisfunktionen wählen kann, allerdings sollte man berücksichtigen, dass man im Endeffekt Matrixelemente des Hamiltonoperators mit allen Kombinationen von Basisfunktionen berechnen muss. Durch eine geschickte Wahl der Basisfunktionen kann man aber deren Anzahl m, die zum Erreichen einer bestimmten Genauigkeit benötigt wird, klein halten.

Es stellt sich also die Frage, was „gute“ Basisfunktionen für das vorliegende Problem sind. Dazu kann man zwei Grenzfälle betrachten:

Das Elektron befindet sich nahe bei Atomkern 1. In diesem Fall ist R_1 sehr viel kleiner als R_2, so dass die Coulomb-Anziehung von Kern 2 in erster Näherung vernachlässigt werden kann, also

$$\hat{H} \approx -\frac{\vec{\nabla}^2}{2} - \frac{1}{R_1}. \tag{6.8}$$

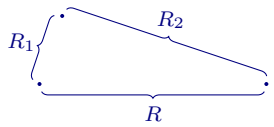

Abbildung 6.1: Das Elektron befindet sich nahe bei Atomkern 1.

Das ist aber gerade der Hamiltonoperator für das Wasserstoffatom $H^{(1)}$. Die Eigenfunktionen (und Energien) dieses Hamiltonoperators sind die Orbitale des Wasserstoffatoms. Insbesondere ist die Grundzustandswellenfunktion für diesen Operator eine $1s$-Funktion mit Zentrum an der Position von Atomkern 1, welche mit χ_1 bezeichnet sei. Daraus kann man schließen, dass das Orbital ϕ in der Nähe von Atomkern 1 in guter Näherung gegeben ist als,

$$\phi(\vec{\mathbf{r}})_{R_2 \gg R_1} \approx \chi_1(\vec{\mathbf{r}}) \tag{6.9}$$

Das Elektron befindet sich nahe bei Atomkern 2. In diesem Fall ist R_1 sehr viel größer als R_2, so dass die Coulomb-Anziehung von Kern 1 in erster Näherung vernachlässigt werden kann, also

$$\hat{H} \approx -\frac{\vec{\nabla}^2}{2} - \frac{1}{R_2}. \tag{6.10}$$

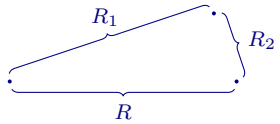

Abbildung 6.2: Das Elektron befindet sich nahe bei Atomkern 2.

Das ist der Hamiltonoperator für das Wasserstoffatom $H^{(2)}$, und die Grundzustandswellenfunktion für diesen Operator ist eine 1s-Funktion mit Zentrum an der Position von Atomkern 2, welche mit χ_2 bezeichnet sei. Daraus kann man schließen, dass das Orbital ϕ in der Nähe von Atomkern 2 in guter Näherung gegeben ist als,

$$\phi(\vec{\mathbf{r}})_{R_2 \ll R_1} \approx \chi_2(\vec{\mathbf{r}}) \tag{6.11}$$

Die Situation im H_2^+ sollte sich also näherungsweise beschreiben lassen wenn man das Orbital $\phi(\vec{\mathbf{r}})$ als Linearkombination der beiden 1s-Funktionen beschreibt,

$$\phi(\vec{\mathbf{r}}) = c_1\chi_1(\vec{\mathbf{r}}) + c_2\chi_2(\vec{\mathbf{r}}). \tag{6.12}$$

Da ϕ das Orbital im Molekül(-ion) darstellt, wird es als *Molekülorbital* (MO) bezeichnet. Die Basisfunktionen hingegen sind die Orbitale des Wasserstoffatoms (mit unterschiedlichen Zentren). Daher bezeichnet man einen solchen Ansatz, in dem man Molekülorbitale aus Atomorbitalen (AO) aufbaut, auch als LCAO-Ansatz (nach dem englischen Ausdruck *linear combination of atomic orbitals).*

6.2.2 Minimierung der Energie

In dem oben gewählten Ansatz sind die Entwicklungskoeffizienten c_i bislang noch nicht näher bestimmt und da diese im Prinzip frei wählbar sind, kann man diese Freiheit nutzen um die die Energie des Systems variationell zu minimieren. Dazu setzt man die Basissatzentwicklung explizit in den Energieausdruck ein und leitet ihn nach den Entwicklungskoeffizienten ab. Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass alle Funktionen reell sind,[2] erhält man, [3]

$$E = \frac{\langle\phi|\hat{H}|\phi\rangle}{\langle\phi|\phi\rangle} \tag{6.13}$$

$$= \frac{c_1^2\langle\chi_1|\hat{H}|\chi_1\rangle + 2c_1c_2\langle\chi_1|\hat{H}|\chi_2\rangle + c_2^2\langle\chi_2|\hat{H}|\chi_2\rangle}{c_1^2\langle\chi_1|\chi_1\rangle + 2c_1c_2\langle\chi_1|\chi_2\rangle + c_2^2\langle\chi_2|\chi_2\rangle} \tag{6.14}$$

$$= \frac{c_1^2H_{1,1} + 2c_1c_2H_{1,2} + c_2^2H_{2,2}}{c_1^2S_{1,1} + 2c_1c_2S_{1,2} + c_2^2S_{2,2}}. \tag{6.15}$$

[2] Damit ist wegen der Hermitezität von $\hat{H}$ auch $\langle\chi_1|\hat{H}|\chi_2\rangle = \langle\chi_2|\hat{H}|\chi_1\rangle$.

[3] Die Energie kann hier direkt über die räumliche Funktion ϕ ausgedrückt werden, da die Integration über die Spinkoordinate separiert werden kann und einfach eins ergibt.

Die in der letzten Zeile eingeführten Integrale $H_{i,j}$ können als Elemente der *Hamiltonmatrix* $\mathbf{H}$ betrachtet werden; analog sind die *Überlappintegrale* $S_{i,j}$ Elemente der *Überlappmatrix* $\mathbf{S}$. Für die Überlappintegrale sollte beachtet werden, dass die Basisfunktionen gewöhnlich nicht orthogonal sind ($S_{i,j} \neq 0$), wohl aber normiert ($S_{i,i} = 1$). Daher gilt

$$E = \frac{c_1^2H_{1,1} + 2c_1c_2H_{1,2} + c_2^2H_{2,2}}{c_1^2 + 2c_1c_2S_{1,2} + c_2^2}. \tag{6.16}$$

Dass die Basisfunktionen im Allgemeinen nicht orthogonal sein können, ist leicht einzusehen, da sie jeweils an den beiden Atomkernen zentriert sind. Wäre der Abstand zwischen den Atomkernen Null, so hätte man zwei (normierte) 1s-Funktionen mit demselben Zentrum, ihr Überlapp $S_{1,2}$ wäre also Eins. Bei großem Abstand allerdings überlappen die Basisfunktionen kaum, und $S_{1,2} = 0$.

Die Minimierungsbedingungen für die Energie lauten,

$$\frac{\partial E}{\partial c_1} = 0 \quad \text{und} \quad \frac{\partial E}{\partial c_2} = 0. \tag{6.17}$$

Die Ableitung nach c_1 lautet,

$$\frac{\partial E}{\partial c_1} = \frac{(2c_1H_{1,1} + 2c_2H_{1,2}) \cdot (c_1^2 + 2c_1c_2S_{1,2} + c_2^2)}{(c_1^2 + 2c_1c_2S_{1,2} + c_2^2)^2} \tag{6.18}$$

$$- \frac{(c_1^2H_{1,1} + 2c_1c_2H_{1,2} + c_2^2H_{2,2}) \cdot (2c_1 + 2c_2S_{1,2})}{(c_1^2 + 2c_1c_2S_{1,2} + c_2^2)^2}. \tag{6.19}$$

Aus Gl. 6.16 kann man folgern, dass

$$(c_1^2H_{1,1} + 2c_1c_2H_{1,2} + c_2^2H_{2,2}) = E \cdot (c_1^2 + 2c_1c_2S_{1,2} + c_2^2), \tag{6.20}$$

was man nun in Gl. 6.19 einsetzen kann

$$\frac{\partial E}{\partial c_1} = \frac{(2c_1H_{1,1} + 2c_2H_{1,2}) \cdot (c_1^2 + 2c_1c_2S_{1,2} + c_2^2)}{(c_1^2 + 2c_1c_2S_{1,2} + c_2^2)^2} \tag{6.21}$$

$$- \frac{E \cdot (c_1^2 + 2c_1c_2S_{1,2} + c_2^2) \cdot (2c_1 + 2c_2S_{1,2})}{(c_1^2 + 2c_1c_2S_{1,2} + c_2^2)^2} \tag{6.22}$$

$$= \frac{(2c_1H_{1,1} + 2c_2H_{1,2}) - E \cdot (2c_1 + 2c_2S_{1,2})}{(c_1^2 + 2c_1c_2S_{1,2} + c_2^2)} \tag{6.23}$$

Damit lautet die Minimierungsbedingung

$$\frac{(2c_1H_{1,1} + 2c_2H_{1,2}) - E \cdot (2c_1 + 2c_2S_{1,2})}{(c_1^2 + 2c_1c_2S_{1,2} + c_2^2)} = 0, \tag{6.24}$$

welche nur erfüllt sein kann, wenn der Zähler des Bruches gleich Null ist

$$(2c_1H_{1,1} + 2c_2H_{1,2}) - E \cdot (2c_1 + 2c_2S_{1,2}) = 0 \tag{6.25}$$

$$(H_{1,1} - E)c_1 + (H_{1,2} - ES_{1,2})c_2 = 0. \tag{6.26}$$

Ganz analog erhält man aus der zweiten Minimierungsbedingung (Ableitung nach c_2)

$$(H_{1,2} - ES_{1,2})c_1 + (H_{2,2} - E)c_2 = 0. \tag{6.27}$$

Diese beiden Gleichungen können in einem sog. *Säkulargleichungssystem* zusammengefasst werden

$$\begin{pmatrix} H_{1,1} - E & H_{1,2} - ES_{1,2} \\ H_{1,2} - ES_{1,2} & H_{2,2} - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}. \tag{6.28}$$

Ein solches Gleichungssystem hat nur dann eine nicht-triviale Lösung, wenn die sog. *Säkulardeterminante* gleich Null ist,

$$\begin{vmatrix} H_{1,1} - E & H_{1,2} - ES_{1,2} \\ H_{1,2} - ES_{1,2} & H_{2,2} - E \end{vmatrix} = 0. \tag{6.29}$$

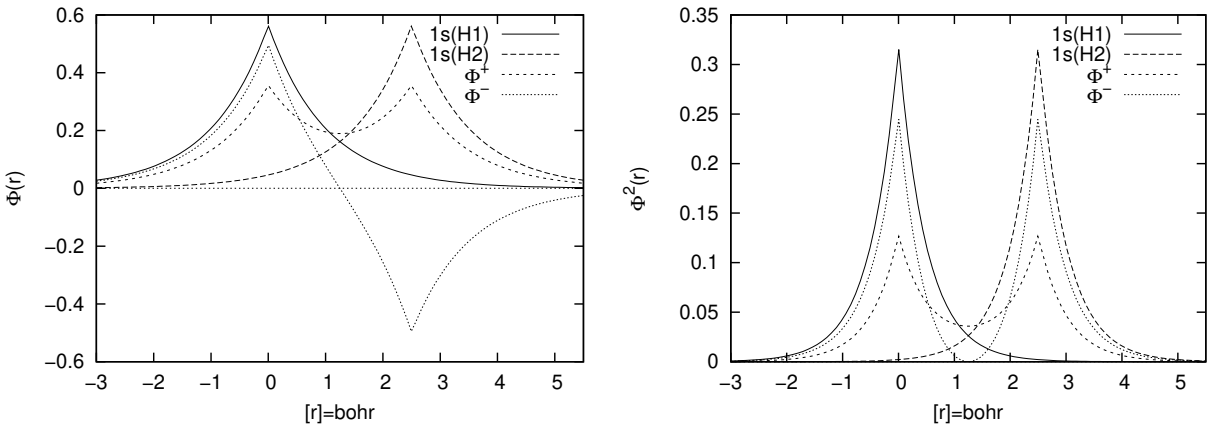

Abbildung 6.3: Schnitt entlang der Kern–Kern-Verbindungsachse durch die Molekülorbitale ϕ_+ und ϕ_- (links) sowie ihre Quadrate (rechts) für das H_2^+-Molekülion, berechnet für einen Abstand von $R = 2,5$ bohr. Ebenfalls gezeigt sind die $1s$-Atomorbitale (χ_1 und χ_2 im Haupttext), zentriert and den jeweiligen Atomkernen.

Bei H_2^+ handelt es sich um ein symmetrisches Problem und auch die Basisfunktionen sind bis auf ihren Aufpunkt identisch. Daher gilt $H_{1,1} = H_{2,2} = \alpha$. Weiterhin gilt $H_{1,2} = H_{2,1} = \beta$ und $S_{1,2} = S_{2,1} = S$. Damit kann das Säkulargleichungssystem kompakter ausgedrückt werden:

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \tag{6.30}$$

$$(\alpha - E)^2 - (\beta - ES)^2 = 0. \tag{6.31}$$

Diese Gleichung hat zwei Lösungen

$$(\alpha - E_-) = (\beta - E_+ S) \qquad (\alpha - E_+) = -(\beta - E_+ S) \tag{6.32}$$

$$E_- - E_- S = \alpha - \beta \qquad E_+ + E_+ S = \alpha + \beta \tag{6.33}$$

$$E_- = \frac{\alpha - \beta}{1 - S} \qquad E_+ = \frac{\alpha + \beta}{1 + S} \tag{6.34}$$

Die zugehörigen Koeffizienten, die man erhält wenn man jeweils eine dieser Energien in die Säkulargleichung, Gl. 6.28, einsetzt, lauten[4]

$$\text{für } E_+: \quad c_1^+ = c_2^+ = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} \tag{6.35}$$

$$\text{für } E_-: \quad c_1^- = -c_2^- = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}, \tag{6.36}$$

und entsprechen damit einem symmetrischen bzw. einem antisymmetrischen Molekülorbital,

$$\phi_+(\vec{r}) = c_1^+ \chi_1(\vec{r}) + c_2^+ \chi_2(\vec{r}) \tag{6.37}$$

$$= c_1^+ \chi_1(\vec{r}) + c_1^+ \chi_2(\vec{r}) \tag{6.38}$$

$$\phi_-(\vec{r}) = c_1^- \chi_1(\vec{r}) + c_2^- \chi_2(\vec{r}) \tag{6.39}$$

$$= c_1^- \chi_1(\vec{r}) - c_1^- \chi_2(\vec{r}) \tag{6.40}$$

Die beiden MOs sowie ihre Quadrate sind zusammen mit den Atomorbitalen in Abb. 6.3 dargestellt.

Um zu verstehen, was diese Lösungen bedeuten, muss man sich klarmachen, welche Bedeutungen α und β haben. Der Wert von α ist nach dem Variationsprinzip ein Näherungswert für die Energie, wenn man

[4] Durch Einsetzen erhält man lediglich die Bedingungen $c_1^+ = c_2^+$ bzw. $c_1^- = -c_2^-$, der Zahlenwert selbst ergibt sich aus der Normierungsbedingung.

nur eine der beiden Basisfunktionen benutzt hätte. Aufgrund der Symmetrie des Systems ist es dabei egal, welche der beiden $1s$-Funktionen man wählt. Allerdings wäre das eine schlechte Wahl zur Beschreibung von H_2^+, da die Funktion ja an einem Atomkern zentriert ist, und damit dem Elektron gar nicht die Freiheit gibt, sich auch am anderen Atomkern aufzuhalten. Man würde somit eher die (hypothetische) Situation eines neutralen Wasserstoffatoms beschreiben, dem sich eine positive Punktladung nähert. Das sieht man α auch an, wenn man es explizit ausschreibt,

$$\alpha = H_{1,1} = \underbrace{\langle\chi_1| - \frac{\vec{\nabla}^2}{2} - \frac{1}{R_1}|\chi_1\rangle}_{E_{1s}} - \underbrace{\langle\chi_1|\frac{1}{R_2}|\chi_1\rangle}_{j}. \tag{6.41}$$

Man erkennt, dass α gleich der Atomorbitalenergie eines $1s$-Wasserstofforbitals (E_{1s}) ist, zu der noch ein Integral addiert werden muss, das die Form einer elektrostatischen Wechselwirkung des Elektrons (beschrieben durch seine Ladungsdichte $-e|\chi_1|^2$) mit Atomkern 2 hat. Nimmt man auch die Kern–Kern-Abstoßung mit in den Hamiltonoperator auf, so erhält man

$$\alpha' = \alpha + \langle\chi_1|\frac{1}{R}|\chi_1\rangle = \alpha + \frac{1}{R}\underbrace{\langle\chi_1|\chi_1\rangle}_{=1} \tag{6.42}$$

$$= E_{1s} - j + \frac{1}{R}. \tag{6.43}$$

Die letzten beiden Terme heben sich teilweise (bei größeren Abständen auch vollständig[5]) auf, so dass näherungsweise

$$\alpha' \approx E_{1s}. \tag{6.44}$$

[5] Elektron 1 ist um Atomkern 1 lokalisiert, so dass für große Abstände $R \approx R_2$.

Ähnlich erhält man für β,

$$\beta = H_{2,1} = \underbrace{\langle\chi_2| - \frac{\vec{\nabla}^2}{2} - \frac{1}{R_1}|\chi_1\rangle}_{E_{1s}S} - \underbrace{\langle\chi_2|\frac{1}{R_2}|\chi_1\rangle}_{k}. \tag{6.45}$$

Das Integral $-k$ kann man als elektrostatische Wechselwirkung einer *Austauschladungsdichte* $-e\chi_2(\vec{\mathbf{r}})\chi_1(\vec{\mathbf{r}})$ mit dem Atomkern 2 verstehen. Auch hier kann man nachträglich noch die Kern–Kern-Abstoßung mit in den Hamiltonoperator aufnehmen. Man erhält

$$\beta' = \beta + \langle\chi_2|\frac{1}{R}|\chi_1\rangle = \beta + \frac{1}{R}S \tag{6.46}$$

$$= E_{1s} - k + \frac{1}{R}S. \tag{6.47}$$

Wegen der Form des Integrals k hängt dieses, genau wie die anderen beiden Terme und damit auch β insgesamt, vom Überlapp der beiden Atomorbitale ab.

Wenn man nun für einen Moment annimmt, dass S im Ausdruck für die Energie gegenüber 1 vernachlässigt werden kann, so erhält man die beiden Lösungen

$$E_\pm = \alpha \pm \beta. \tag{6.48}$$

Man findet also zwei Energien für das System, die symmetrisch um die Energie α aufgespalten sind. Berücksichtigt man noch den Kern–Kern-Abstoßungsbeitrag erhält man

$$E'_{\pm} = \alpha \pm \beta + \frac{1}{R} \tag{6.49}$$
$$= \alpha' \pm \beta \tag{6.50}$$
$$\approx E_{1s} \pm \beta. \tag{6.51}$$

Die Energien $E_{\pm}$ der Molekülorbitale, die hier den gesamten elektronischen Energien entsprechen, sind also näherungsweise symmetrisch um die Atomorbitalenergie des $1s$-Orbitals aufgespalten. Da β im vorliegenden Fall negativ ist, ist das MO ϕ_+, das gewöhnlich wegen seiner Symmetrie als σ_g bezeichnet wird, energetisch näherungsweise um den Betrag $|\beta|$ gegenüber E_{1s} abgesenkt, ϕ_- (auch als σ_u bezeichnet) dagegen näherungsweise energetisch um $|\beta|$ angehoben.

Der Grundzustand entspricht dem MO ϕ_+, und die Tatsache, dass seine Energie tiefer liegt als die des AO χ_1 zeigt, dass es sich hier um eine chemische Bindung handelt: Die Energie des Molekülions ist geringer als die eines Wasserstoffatoms und eines freien Protons (mit einer elektronischen Energie von Null). Das MO $\phi_+ = \sigma_g$ wird deswegen auch als bindendes MO bezeichnet, $\phi_- = \sigma_u$ dagegen als antibindendes MO.

Eine etwas bessere Näherung für die Energiewerte erhält man, wenn man im Ausdruck für $E_{\pm}$, Gl. 6.35-6.36, lediglich annimmt, dass $S < 1$, ohne es jedoch völlig zu vernachlässigen. Dann gilt näherungsweise

$$E_+ = \frac{\alpha + \beta}{1 + S} \approx (\alpha + \beta)(1 - S) = \alpha + [\beta - S(\alpha + \beta)] \tag{6.52}$$
$$= \alpha + [\beta - S\alpha] - S\beta \tag{6.53}$$
$$= (\alpha + \tilde{\beta}) - S\beta \tag{6.54}$$
$$E_- = \frac{\alpha - \beta}{1 - S} \approx (\alpha - \beta)(1 + S) = \alpha - [\beta - S(\alpha + \beta)] \tag{6.55}$$
$$= \alpha - [\beta - S\alpha] - S\beta \tag{6.56}$$
$$= (\alpha - \tilde{\beta}) - S\beta, \tag{6.57}$$

wobei $\tilde{\beta} = \beta - S\alpha$. Zum besseren Verständnis muss man bedenken, dass im vorliegenden Fall sowohl α als auch β negativ sind, S jedoch positiv. Anschaulich bedeutet das: Die Energie des bindenden MOs wird zunächst um $|\tilde{\beta}|$ abgesenkt[6], dann jedoch um $|S\beta|$ wieder angehoben. Die Energie des antibindenden MOs wird zunächst um $|\tilde{\beta}|$ angehoben, und dann nochmals um $|S\beta|$ angehoben. Das antibindende MO wird also stärker destabilisiert, als das bindende MO stabilisiert wird (siehe auch Abb. 6.5). Allerdings gilt diese Interpretation nur, wenn die Näherungen in Gl. 6.52 und 6.55 anwendbar sind, d.h. nicht mehr bei großem Überlapp.

[6] Hier wurde angenommen, dass $\tilde{\beta} < 0$.

6.2.3 Abstandsabhängigkeit der Lösungen

Da das Überlappintegral S, der Operator $\frac{1}{R}$ bzw. die Operatoren $\frac{1}{R_1}$ und $\frac{1}{R_2}$ von den Kernpositionen abhängen, sind die Integrale α, β,

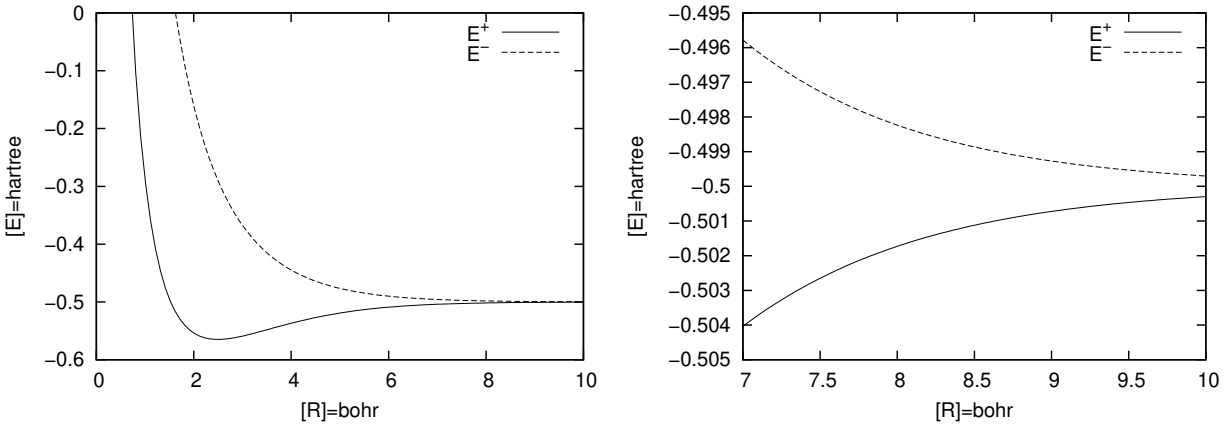

Abbildung 6.4: Energien des bindenden (E'_+) und antibindenden (E'_-) MO des H_2^+-Molekülions als Funktion des Abstandes zwischen den beiden Atomkernen. Das rechte Diagramm zeigt eine vergrößerten Ausschnitt des linken.

S, j, k und damit auch die Energien $E_\pm$ (bzw. $E'_\pm$, welche den $\frac{1}{R}$-Term enthalten) abhängig vom Abstand der beiden Atomkerne. Die Integrale lassen sich aber für $1s$-Basisfunktionen analytisch auswerten; daher kann man auch die Energie als Funktion des Abstandes leicht berechnen. Setzt man die Definitionen von α und β aus Gl. 6.41 und 6.45 in Gl. 6.52 bzw. 6.55 ein, so erhält man

$$E_\pm = E_{1s} - \frac{j \pm k}{1 \pm S} \tag{6.58}$$

wobei

$$S = \left(1 + R + \frac{R^2}{3}\right) e^{-R} \tag{6.59}$$

$$j = \frac{1}{R} - \left(1 + \frac{1}{R}\right) e^{-2R} \tag{6.60}$$

$$k = (1 + R)\, e^{-R} \tag{6.61}$$

Die Energien (inkl. des Kern–Kern-Beitrages) des bindenden und antibindenden MOs sind in Abb. 6.4 als Funktionen von R einmal in der Übersicht von 0 bis 10 bohr und einmal vergrößert für die Abstände 7 bis 10 bohr dargestellt.

In der vergrößerten Darstellung sieht man sehr schön die nahezu symmetrische Aufspaltung um die Orbitalenergie eines $1s$-Orbitals (0.5 in atomaren Einheiten), stellt aber auch dort schon leichte Abweichungen von der Symmetrie fest: Das bindende Orbital ist tatsächlich etwas weniger stark stabilisiert als das antibindende destabilisiert ist. In der linken Abbildung erkennt man, dass die Grundzustandsenergie bei ca. 2,5 bohr ein Minimum erreicht. Daraus kann man folgern, dass das H_2^+-Molekülion einen Bindungsabstand von etwa 2,5 bohr haben wird. Bei sehr kurzen Abständen gelten die Näherungen zur Abschätzung der Aufspaltung nicht mehr, und auch der Grundzustand liegt energetisch höher als die Energie eines Wasserstoffatoms und eines Protons.

6.2.4 Homonuklearer und heteronuklearer Fall

Das H_2^+-Molekülion stellt insofern einen Spezialfall dar, als dass die Diagonalelemente $H_{1,1} = \alpha$ und $H_{2,2} = \alpha$ gleich sind. Im generellen

Fall eines Einelektronen-Molekülions mit zwei verschiedenen Atomkernen wäre das nicht mehr der Fall, da schon die entsprechenden AO-Energien nicht gleich sind, als die man α (bzw. α') ja näherungsweise ansehen kann.

Im heteronuklearen Fall hätte man zwei verschiedene AO-Basisfunktionen (χ_A und χ_B für Atomsorte A bzw. B) und müsste also zwei verschiedene Werte von α berücksichtigen. Dabei ist

$$\alpha_A = \langle \chi_A | \hat{H} | \chi_A \rangle \tag{6.62}$$

etwa gleich der Energie von AO χ_A in Atom A (wenn $\hat{H}$ den Kern–Kern-Beitrag enthält), und entsprechend ist

$$\alpha_B = \langle \chi_B | \hat{H} | \chi_B \rangle \tag{6.63}$$

etwa gleich der Energie von AO χ_B in Atom B. Die Energien der beiden MOs für das Molekülion A–B erhält man aus der Forderung einer verschwindenden Determinante,

$$\begin{vmatrix} \alpha_A - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha_B - E \end{vmatrix} = 0, \tag{6.64}$$

was unter der Annahme $S = 0$ zu den Lösungen

$$E_\pm = \frac{1}{2}(\alpha_A + \alpha_B) \pm \frac{1}{2}\sqrt{(\alpha_A - \alpha_B)^2 + 4\beta^2}, \tag{6.65}$$

führt. Aufgrund der Beziehung

$$\sqrt{a^2 + b^2} \leq |a| + |b| \tag{6.66}$$

kann man schließen, dass die energetische Absenkung des bindenden MOs im homonuklearen Fall deutlich größer als im heteronuklearen Fall mit großen Unterschieden in den Orbitalenergien ist. In Gl. 6.65 entspricht der erste Term gerade dem Mittelwert aus den Energien der zwei Orbitale A und B. Wäre β gleich Null, so würde die Differenz der beiden Orbitalenergien durch den Wurzelterm genau ausgeglichen und man würde die unveränderten Atomorbitalenergien erhalten $E_\pm = \alpha_{A/B}$. Da im Wurzelterm aber auch noch der Term $4\beta^2$ auftritt, werden die Energien der MOs weiter abgesenkt, bzw. weiter angehoben. Je größer der Unterschied zwischen α_A und α_B ist, desto weniger fällt der Term $4\beta^2$ ins Gewicht. Entsprechend „mischen“ die Orbitale im heteronuklearen Fall wenig, und die resultierenden MOs sind immer noch stark von einem der beiden AOs dominiert. Im homonuklearen Fall erhält man dagegen eine 50:50-Mischung der beiden beteiligten AOs.

6.3 Der LCAO-Ansatz im Hartree–Fock-Verfahren

6.3.1 Die Roothaan–Hall-Gleichungen

Während für Einelektronensysteme die Orbitale die Bedeutung der vollen elektronischen Wellenfunktion haben, sind die Orbitale in Vielelektronensystemen im Prinzip nichts weiter als mathematische Hilfsobjekte, aus denen eine Vielelektronenwellenfunktion (Slaterdeterminante) konstruiert wird. Wie bereits gezeigt, müssen die variationell

optimalen Orbitale die Hartree–Fock-Gleichungen erfüllen,[7]

$$\hat{f}\phi_i(\vec{\mathbf{r}}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{\mathbf{r}}) \tag{6.67}$$

[7] Der Einfachheit halber, sind hier die HF-Gleichungen für Raumorbitale angegeben.

Die einzelnen Orbitale ϕ_i können nun (wie beim LCAO-Ansatz) in eine Basis entwickelt werden

$$\phi_i(\vec{\mathbf{r}}) = \sum_{\mu}^{m} c_{\mu,i}\chi_\mu(\vec{\mathbf{r}}). \tag{6.68}$$

Nun kann man alle Koeffizienten $c_{\mu,i}$ für ein bestimmtes Orbital $\phi_i(\vec{\mathbf{r}})$ in einem Vektor $\vec{\mathbf{c}}_i$ zusammenfassen. Dieser Vektor definiert dann bei festgelegten Basisfunktionen eindeutig das MO.

Setzt man diesen Ansatz in die HF-Gleichungen ein, erhält man

$$\hat{f}\sum_{\mu}^{m} c_{\mu,i}\left|\chi_\mu\right\rangle = \varepsilon_i \sum_{\mu}^{m} c_{\mu,i}\left|\chi_\mu\right\rangle. \tag{6.69}$$

Diese Gleichung kann nun mit einer beliebigen Basisfunktion $\langle\chi_\nu|$ multipliziert (und integriert) werden,

$$\langle\chi_\nu|\hat{f}\sum_{\mu}^{m} c_{\mu,i}|\chi_\mu\rangle = \langle\chi_\nu|\varepsilon_i\sum_{\mu}^{m} c_{\mu,i}|\chi_\mu\rangle \tag{6.70}$$

$$\sum_{\mu}^{m} c_{\mu,i}\underbrace{\langle\chi_\nu|\hat{f}|\chi_\mu\rangle}_{f_{\nu,\mu}} = \varepsilon_i\sum_{\mu}^{m} c_{\mu,i}\underbrace{\langle\chi_\nu|\chi_\mu\rangle}_{S_{\nu,\mu}} \tag{6.71}$$

$$\sum_{\mu}^{m} c_{\mu,i} f_{\nu,\mu} = \varepsilon_i\sum_{\mu}^{m} c_{\mu,i} S_{\nu,\mu} \tag{6.72}$$

$$\sum_{\mu}^{m} c_{\mu,i}(f_{\nu,\mu} - \varepsilon_i S_{\nu,\mu}) = 0. \tag{6.73}$$

Die Integrale $f_{\nu,\mu}$ können als Elemente der *Fock-Matrix* $\mathbf{f}$ aufgefasst werden, ebenso werden die $S_{\nu,\mu}$ als Elemente der Überlapp-Matrix $\mathbf{S}$ bezeichnet. Man erhält eine solche Gleichung für jede Wahl von ν, und man kann alle diese Gleichungen in einem linearen Gleichungssystem zusammenfassen

$$\begin{pmatrix} f_{1,1}-\varepsilon_i S_{1,1} & f_{1,2}-\varepsilon_i S_{1,2} & \cdots & f_{1,m}-\varepsilon_i S_{1,m} \\ f_{2,1}-\varepsilon_i S_{2,1} & f_{2,2}-\varepsilon_i S_{2,2} & \cdots & f_{2,m}-\varepsilon_i S_{2,m} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ f_{m,1}-\varepsilon_i S_{m,1} & f_{m,2}-\varepsilon_i S_{m,2} & \cdots & f_{m,m}-\varepsilon_i S_{m,m} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{1,i} \\ c_{2,i} \\ \vdots \\ c_{m,i} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix}. \tag{6.74}$$

In Matrix–Vektor-Notation kann das auch geschrieben werden als,

$$(\mathbf{f} - \varepsilon_i\mathbf{S})\vec{\mathbf{c}}_i = \vec{\mathbf{0}}. \tag{6.75}$$

Eine solche Gleichung muss für jedes Molekülorbital i gelöst werden. Insgesamt entstehen aus m Basisfunktionen m Molekülorbitale und jedes einzelne wird durch einen Koeffizientenvektor $\vec{\mathbf{c}}_i$ definiert. Schreibt man die m Spaltenvektoren $\vec{\mathbf{c}}_i$ in Form einer Matrix auf und die zugehörigen Energien ε_i als Diagonalelemente einer Matrix ϵ, so erhält man ein verallgemeinertes Eigenwertproblem,

$$\mathbf{fC} = \epsilon\mathbf{SC} \tag{6.76}$$

welches sich hervorragend dazu eignet, durch Standard-Programme für lineare Algebra gelöst zu werden, sofern man alle nötigen Matrixelemente (sprich: Integrale) zuvor berechnet hat.

Die Roothann–Hall-Gleichungen haben nur Lösungen für bestimmte Werte der Orbitalenergien ε_i, die man wiederum aus der Forderung bestimmen kann, dass die Determinante der Matrix $(\mathbf{f} - \varepsilon_i \mathbf{S})$ verschwindet. Ein Problem besteht hier allerdings insofern, als dass der Fock-Operator selbst, der ja zur Berechnung der Matrixelemente $f_{\nu,\mu}$ benötigt wird, von den Lösungsvektoren $\vec{\mathbf{c}}_i$ abhängt, denn er enthält die MOs in den Coulomb- und Austauschoperatoren ($\hat{J}_j$ und $\hat{K}_j$),

$$f_{\nu,\mu} = \langle \chi_\nu | \hat{f} | \chi_\mu \rangle \tag{6.77}$$

$$= \langle \chi_\nu | \hat{h} + \sum_{j=1}^{n} (\hat{J}_j - \hat{K}_j) | \chi_\mu \rangle \,. \tag{6.78}$$

Z.B. ist das Integral über die Coulomb-Operatoren gegeben als

$$\langle \chi_\nu | \underbrace{\sum_{i=1}^{n} \langle \phi_i | \frac{1}{r_{i,j}} | \phi_i \rangle}_{\hat{J}_j} | \chi_\mu \rangle$$

$$= \langle \chi_\nu | \sum_{i=1}^{n} \langle \sum_{\lambda=1}^{m} c_{\lambda,i} \chi_\lambda | \frac{1}{r_{i,j}} | \sum_{\rho=1}^{m} c_{\rho,i} \chi_\rho \rangle | \chi_\mu \rangle \tag{6.79}$$

$$= \sum_{i=1}^{n} \sum_{\lambda=1}^{m} \sum_{\rho=1}^{m} c^*_{\lambda,i} c_{\rho,i} \langle \chi_\nu \langle \chi_\lambda | \frac{1}{r_{i,j}} | \chi_\rho \rangle \chi_\mu \rangle \tag{6.80}$$

Hier zeigt sich wiederum, dass eine Lösung der HF-Gleichungen, auch in Basisform, nur iterativ über ein SCF-Verfahren erfolgen kann. D.h. man startet zunächst mit einer Näherung für die $\vec{\mathbf{c}}_i$, die man zur Konstruktion einer ersten Fock-Matrix verwendet, löst dann die Roothaan–Hall-Gleichungen, und erhält daraus verbesserte Vektoren $\vec{\mathbf{c}}_i$, für die man wiederum eine Fock-Matrix aufstellt, etc.. Diesen Prozess wiederholt man solange, bis die neu erhaltenen Vektoren im Rahmen einer voreingestellten Genauigkeit mit denen übereinstimmen, die zur Berechnung der Fock-Matrix benutzt wurden.

6.3.2 MO-Diagramme und Bindungsordnung

Die schematische Lage der Molekülorbitalenergien relativ zu den entsprechenden Atomorbitalenergien[8] wird häufig in Molekülorbitalschemata angegeben. Eine schematische Darstellung ist in Abb. 6.5 gezeigt. Die genaue Lage der MO-Energien und die Beiträge der AOs zu den einzelnen MOs kann im Allgemeinen nur durch eine (HF-)Rechnung bestimmt werden. Qualitative Abschätzungen sind jedoch anhand der folgenden Leitlinien möglich:

- AOs können nur dann zu einem MO beitragen, wenn sie die passende Symmetrie haben. Z.B. können die s-artigen AOs in zweiatomigen Molekülen nicht zu den π-Orbitalen beitragen, allerdings können die p_z-AOs zu den σ-MOs beitragen, wobei die z-Richtung die Kern–Kern-Verbindungsachse definiert.

[8] Genauer sollte man sagen: relativ zu den Atomorbitalenergien in einer Art „Promolekül", in der die Elektronen in den AOs schon die elektrostatische Wechselwirkung mit den anderen Atomen und Elektronen fühlen, aber noch keine Molekülorbitale ausgebildet haben, ähnlich der Größe α im Einelektronenfall in Abschnitt 6.2.

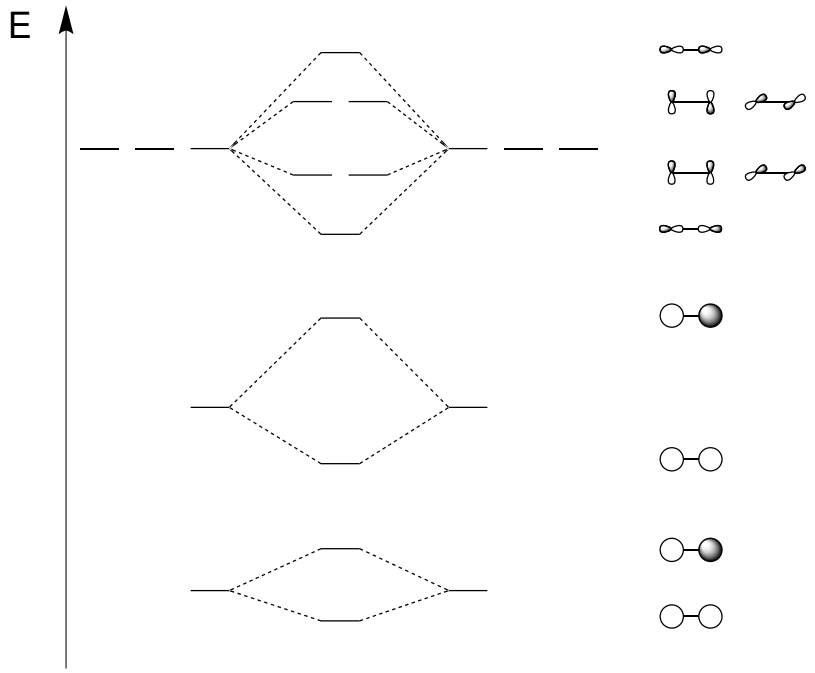

Abbildung 6.5: Schematische Darstellung der Lage der AO- und MO-Energien und der zugehörigen Molekülorbitale für zweiatomige Moleküle der 2. Periode. Rumpforbitale überlappen gewöhnlich wenig, da sie sehr kompakt sind, so dass meistens nur Valenzorbitale eine ausgeprägte Mischung zeigen. Aber auch bei den Valenzorbitalen gibt es Orbitalpaare, die besser, und andere, die schlechter überlappen.

- Damit AOs effektiv mischen können, müssen sie ähnliche Energien haben. Anderenfalls ist die Mischung zwischen den Orbitalen sehr gering.
- Das Ausmaß der Mischung zweier Orbitale wird letztlich bestimmt durch den Parameter β. Wie in Abschnitt 6.2.2 gezeigt, ist β groß wenn der Überlapp zwischen den beiden AOs groß ist. Rumpforbitale überlappen gewöhnlich wenig, da sie sehr kompakt sind, so dass meistens nur Valenzorbitale eine ausgeprägte Mischung zeigen. Aber auch bei den Valenzorbitalen gibt es Orbitalpaare, die besser, und andere, die schlechter überlappen. In manchen Fällen kann man sogar abschätzen, wie sich der Überlapp ändert, wenn man z.B. Bindungswinkel im Molekül ändert.

MOs, die gegenüber den AOs, aus denen sie (hauptsächlich) zusammengesetzt sind, energetisch abgesenkt sind, bezeichnet man als *bindend*, solche, die energetisch angehoben sind sind, als *antibindend*, und solche, die energetisch unverändert bleiben, als *nichtbindend*. Da schon die genaue Definition der AO-Energien nicht sehr klar ist, und auch die Mischungsverhältnisse sehr komplex sein können, ist diese Zuordnung jedoch nicht immer ganz eindeutig möglich.

Die *Bindungsordnung* n_{BO} in einem zweiatomigen Molekül kann man abschätzen, indem man die Zahl der Elektronen in antibindenden Molekülorbitalen (n_a) von der Zahl derer in antibindenden MOs (n_b) abzieht und durch zwei teilt,

$$n_{\mathrm{BO}} = \frac{n_b - n_a}{2}. \tag{6.81}$$

Dem liegt die Idee zu Grunde, dass es in Molekülen häufig *Elektronenpaarbindungen* gibt. Aber wie bereits am Beispiel von H_2^+ gezeigt

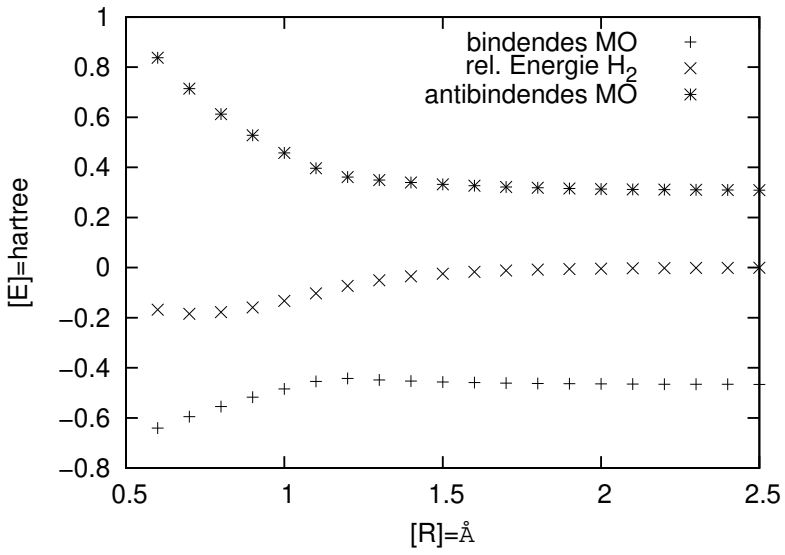

Abbildung 6.6: Gesamtenergie und Lage des bindenden und antibindenden MOs im Wasserstoffmolekül bei verschiedenen Bindungsabständen, basierend auf einer Hartree–Fock-Rechnung (Basissatz: STO-3G). Das antibindende MO ist stärker destabilisiert als das bindende MO stabilisiert ist.

wurde, ist die chemische Bindung in keiner Weise an das Vorhandensein von Elektronenpaaren geknüpft, sondern funktioniert auch bestens für einzelne Elektronen.

Anhand der Ergebnisse einer Hartree–Fock-Rechnung kann man Bindungsordnungen berechnen. Allerdings muss man dafür gewisse Definitionen treffen, die die obigen Fragen betreffen. Hier soll nur festgestellt werden, dass dafür die MO-Koeffizienten $c_{\mu,i}$ eine entscheidende Rolle spielen, da sie die Beiträge der AOs zu den MOs quantifizieren. Damit hängt in einer HF-Rechnung die Bindungsordnung aber auch von der Wahl der Basisfunktionen ab.

Kapitel 7

Basissätze

7.1 Lösungsansätze für die HF-Gleichungen

Für die Lösung der Hartree–Fock-Gleichungen gibt es zwei prinzipiell unterschiedliche Ansätze, nämlich die numerische Lösung der Gleichungen und die Basissatzentwicklung, die zu den Roothaan–Hall-Gleichungen führt.

7.1.1 Numerische Lösung

Bei der numerischen Lösung der HF-Gleichungen erzeugt man ein Punktgitter in dem Raumbereich, in dem die Orbitale nicht-verschwindende Werte annehmen, und löst dann die Gleichungen punktweise an jedem Gitterpunkt $\vec{\mathbf{r}}_k$. Bei n_p Gitterpunkten hat man also n_p Gleichungen

$$\hat{f}\phi_i(\vec{\mathbf{r}}_k) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{\mathbf{r}}_k) \tag{7.1}$$

für die verschiedenen Gitterpunkte $\vec{\mathbf{r}}_k$ zu lösen.

Ohne tief in die Details zu gehen, sei an dieser Stelle nur erwähnt, dass man die Funktionen $\phi_i(\vec{\mathbf{r}}_k)$ auf einem regulären Gitter mit äquidistanten Abständen

$$h = x_{i+1} - x_i = y_{j+1} - y_j = z_{k+1} - z_k \tag{7.2}$$

auswertet. Da es sich prinzipiell um die Lösung einer Differentialgleichung handelt, muss auch der Laplaceoperator numerisch ausgewertet werden. Die einfachste Art dafür ist durch folgenden Ausdruck gegeben (vgl. Abbildung 7.1)

$$\begin{aligned}\nabla^2\phi(x_i, y_j, z_k) = \frac{1}{h^2}(&-6\phi(x_i, y_j, z_k)\\ &+ \phi(x_{i-1}, y_j, z_k) + \phi(x_{i+1}, y_j, z_k)\\ &+ \phi(x_i, y_{j-1}, z_k) + \phi(x_i, y_{j+1}, z_k)\\ &+ \phi(x_i, y_j, z_{k-1}) + \phi(x_i, y_j, z_{k+1})) + \mathcal{O}(h^2)\end{aligned} \tag{7.3}$$

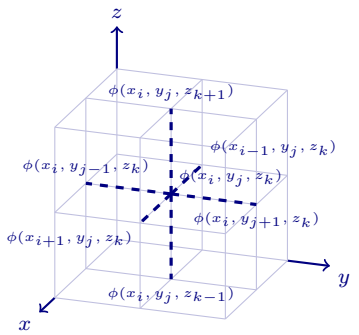

Abbildung 7.1: Schematische Darstellung der Vorgehensweise bei der numerischen Lösung der Hartree–Fock-Gleichungen.

Der Vorteil der numerischen HF-Rechnungen ist, dass man damit (nahezu) beliebig hohe Genauigkeit erreichen kann, wenn man nur hinreichend viele Gitterpunkte benutzt. Dadurch sind numerische HF-Rechnungen Referenzrechnungen für Basissatzmethoden. Für atomare

HF-Rechnungen ist dieses Vorgehen relativ einfach, da in sphärischen Koordinaten der Winkelanteil der Wellenfunktion analytisch bestimmt werden kann, so dass nur ein radiales Punktgitter benötigt wird.

Auch für zweiatomige Moleküle lassen sich numerische HF-Rechnungen noch einigermaßen einfach durchführen, allerdings sind numerische Berechnungen an beliebigen polyatomaren Molekülen deutlich schwieriger und haben sich nicht als Standard etablieren können.

7.1.2 Basissatzmethode

Bei den Basissatzmethoden greift man auf die bereits im letzten Kapitel eingeführte Entwicklung aus Gl. 6.68 zurück.

$$\phi_i(\vec{\mathbf{r}}) = \sum_{\mu}^{m} c_{\mu,i}\chi_\mu(\vec{\mathbf{r}}). \tag{7.4}$$

Im Prinzip sind die Basisfunktionen $\chi_\mu(\vec{\mathbf{r}})$ in dieser Entwicklung völlig frei wählbar, und tatsächlich verwenden Quantenchemieprogramme teilweise sehr unterschiedliche Arten von Funktionen, darunter Exponentialfunktionen, Gaußfunktionen oder periodische (Sinus-, Kosinus-) Funktionen.

Bei der Lösung des H_2^+-Problems war die Überlegung für die Wahl der Basis die, dass die atomaren Orbitale der verschiedenen in einem Molekül vorhandenen Atome einen physikalisch sinnvollen Startpunkt für die Beschreibung von Molekülorbitalen bilden. Die Basissatzentwicklung kann man demnach auch etwas detaillierter schreiben als

$$\phi_i(\vec{\mathbf{r}}) = \phi_i^{\mathrm{MO}}(\vec{\mathbf{r}}) = \sum_{\mu}^{m} c_{\mu,i}\chi_\mu^{\mathrm{AO}}(\vec{\mathbf{r}}), \tag{7.5}$$

d.h. die MOs werden in einer Basis aus AOs entwickelt. Für Moleküle, die nur Wasserstoffatome enthalten, ist das kein größeres Problem, da die AOs für Wasserstoff analytisch angegeben werden können. Die AOs für Vielelektronenatome sind aber nicht mehr analytisch bekannt, daher muss man hier anders vorgehen, nämlich indem man die AOs selbst erst in eine Basis von Hilfsfunktionen entwickelt. Das betrifft allerdings nur den Radialteil, da die Winkelanteile aufgrund der sphärischen Symmetrie genau wie für wasserstoffartige Atome den Kugelflächenfunktionen entsprechen, also immer noch als *s*-, *p*-, *d*-Funktionen etc. klassifiziert werden können.

7.2 Slaterfunktionen: STOs

Für den Radialanteil sind die numerischen HF-Rechnungen an Atomen hilfreich. Aus ihnen erhält man Tabellen, die den Wert der Radialfunktion als Funktion des Abstandes zum Atomkern angeben. Man stellt bei der Analyse dieser Daten fest, dass man die Radialanteile der Atomorbitale mit guter Genauigkeit durch sog. *Slater-Funktionen* (Slater-type orbitals, STOs) annähern kann,

$$\chi_i^{\mathrm{STO}}(\vec{\mathbf{r}}) = \tilde{N} r^{n_{\mathrm{eff}}-1} e^{-\frac{Z_{\mathrm{eff}} r}{n_{\mathrm{eff}}}} Y_l^{m_l}(\theta,\phi). \tag{7.6}$$

Dabei ist $Y_l^{m_l}(\theta, \phi)$ der Winkelanteil in Form einer Kugelflächenfunktion und $\tilde{N}$ ein Normierungsfaktor. Dass dieser Ansatz auch physikalisch sinnvoll ist, sieht man daran, dass er für wasserstoffartige Atome exakt ist. Für Vielelektronenatome können n_{eff} und Z_{eff} als effektive Fit-Parameter aufgefasst werden. Basierend auf solchen Fits hat Slater sog. Abschirmregeln formuliert, mit denen man die Valenzelektronen in Vielelektronensystemen wie effektive Einelektronensysteme beschreiben kann, indem die Hauptquantenzahl n und die Kernladung Z durch „effektive“ Werte ersetzt werden. Die effektive Kernladung entspricht also der Kernladung des Atoms abzüglich eines effektiven Abschirmbetrags durch die anderen Elektronen.

Das Ziel sollte jetzt sein, jedes AO näherungsweise durch ein STO zu ersetzen, so dass die Basissatzentwicklung die folgende Form hat:

$$\phi_i(\vec{\mathbf{r}}) = \phi_i^{\text{MO}}(\vec{\mathbf{r}}) = \sum_{\mu}^{m} c_{\mu,i} \chi_\mu^{\text{STO}}(\vec{\mathbf{r}}), \tag{7.7}$$

Ein weiteres Problem ist nun allerdings, dass man zur Lösung der Roothaan–Hall-Gleichungen (also der HF-Gleichungen in Basisform) und zur Berechnung der Hartree–Fock-Energie eine Vielzahl von Integralen über diese Basisfunktionen auswerten muss. Insbesondere benötigt man Überlappintegrale,

$$S_{\nu,\mu} = \langle \chi_\nu | \chi_\mu \rangle \,, \tag{7.8}$$

und Fock–Matrix-Integrale

$$f_{\nu,\mu} = \langle \chi_\nu | \hat{f} | \chi_\mu \rangle \tag{7.9}$$

$$= \langle \chi_\nu | \hat{h} + \sum_{j=1}^{n} \left(\hat{J}_j - \hat{K}_j \right) | \chi_\mu \rangle \,. \tag{7.10}$$

Die Fock–Matrix-Integrale enthalten einerseits die Einelektronenintegrale,

$$h_{\nu,\mu} = \langle \chi_\nu | \hat{h} | \chi_\mu \rangle \,, \tag{7.11}$$

und andererseits Coulomb-

$$\langle \chi_\nu | \sum_{i=1}^{n} \langle \phi_i | \frac{1}{r_{i,j}} | \phi_i \rangle \, | \chi_\mu \rangle$$

$$= \langle \chi_\nu | \sum_{i=1}^{n} \langle \sum_{\lambda=1}^{m} c_{\lambda,i} \chi_\lambda | \frac{1}{r_{i,j}} | \sum_{\rho=1}^{m} c_{\rho,i} \chi_\rho \rangle \, | \chi_\mu \rangle \tag{7.12}$$

$$= \sum_{i=1}^{n} \sum_{\lambda=1}^{m} \sum_{\rho=1}^{m} c_{\lambda,i}^* c_{\rho,i} \, \langle \chi_\nu \, \langle \chi_\lambda | \frac{1}{r_{i,j}} | \chi_\rho \rangle \, \chi_\mu \rangle \tag{7.13}$$

und Austausch-Integrale

$$\langle \chi_\nu | \sum_{i=1}^{n} \langle \phi_i | \frac{1}{r_{i,j}} | \chi_\mu \rangle \, | \phi_i \rangle$$

$$= \langle \chi_\nu | \sum_{i=1}^{n} \langle \sum_{\lambda=1}^{m} c_{\lambda,i} \chi_\lambda | \frac{1}{r_{i,j}} | \chi_\mu \rangle \, | \sum_{\rho=1}^{m} c_{\rho,i} \chi_\rho \rangle \tag{7.14}$$

$$= \sum_{i=1}^{n} \sum_{\lambda=1}^{m} \sum_{\rho=1}^{m} c_{\lambda,i}^* c_{\rho,i} \, \langle \chi_\nu \, \langle \chi_\lambda | \frac{1}{r_{i,j}} | \chi_\mu \rangle \, \chi_\rho \rangle \,. \tag{7.15}$$

Coulomb- und Austauschintegrale enthalten also beide sog. *Zweielektronenintegrale* vom Typ

$$g_{\nu,\lambda,\rho,\mu} = \langle \chi_\nu \, \langle \chi_\lambda | \frac{1}{r_{i,j}} | \chi_\rho \rangle \, \chi_\mu \rangle \,, \tag{7.16}$$

in denen bis zu vier verschiedene Basisfunktionen an bis zu vier verschiedenen Atomkernen („Zentren“) auftauchen können.[1] Das bedeutet, dass bei m Basisfunktionen m^4 Integrale $g_{\nu,\lambda,\rho,\mu}$ berechnet werden müssen.[2] Unglücklicherweise muss man feststellen, dass solche Integrale mit Slaterfunktionen nicht analytisch lösbar sind, speziell im Mehrzentrenfall (bei Basisfunktionen an drei bzw. vier verschiedenen Zentren). Die übrigen Integrale lassen sich auch mit Slaterfunktionen analytisch lösen.

[1] Die Zweielektronenintegrale werden daher auch oftmals als *Vierzentrenintegrale* bezeichnet.

[2] Gruppen dieser Integrale sind identisch, die Zahl der benötigten Integrale ist aber immer noch proportional zu m^4

Wenn eine analytische Lösung nicht möglich ist, so kann man immer noch versuchen, die Integrale numerisch zu lösen. Allerdings ist der Aufwand, der für eine hinreichende Genauigkeit einer solchen numerischen Lösung notwendig ist, so hoch, dass dieses Verfahren in der Praxis kaum eine Rolle spielt – speziell, weil sehr viele Integrale dieses Typs berechnet werden müssen.

7.3 Gaußfunktionen: GTOs

7.3.1 Analytische Form der GTOs

Eine von Boys in den 1960er Jahren vorgeschlagene Lösung des Problems besteht darin statt der STOs sog. Gauß-artige Funktionen (Gaussian-type orbitals, GTOs) zu verwenden. Gewöhnlich ersetzt man in diesen Funktionen die Kugelflächenfunktionen durch sog. kartesische Kugelflächenfunktionen. Damit lauten die GTOs

$$\chi_\mu^{\mathrm{GTO}}(\vec{\mathbf{r}}) = \tilde{N}^{\mathrm{GTO}} x^i y^j z^k \cdot e^{-\alpha r^2}, \tag{7.17}$$

sofern sich – wie bisher immer angenommen – der Aufpunkt der Funktion, also gewöhnlich der entsprechende Atomkern, im Koordinatenursprung befindet. Da GTOs aber speziell für den polyatomaren Fall interessant sind, seien hier auch die expliziten Funktionen für den Fall angegeben, dass sich der entsprechende Atomkern, an dem das GTO zentriert ist, bei $\vec{\mathbf{R}} = (X, Y, Z)^{\mathrm{T}}$ befindet,

$$\chi_\mu^{\mathrm{GTO}}(\vec{\mathbf{r}}) = \tilde{N}^{\mathrm{GTO}} \underbrace{(x-X)^i (y-Y)^j (z-Z)^k}_{\text{kartesische Kugelflächen-Funktion}} \cdot e^{-\alpha(\vec{\mathbf{r}}-\vec{\mathbf{R}})^2}. \tag{7.18}$$

Für die kartesischen Kugelflächenfunktionen entspricht die Summe der Potenzen $(i+j+k)$ der Nebenquantenzahl l, mit der man die entsprechenden sphärischen Kugelflächenfunktionen klassifiziert.[3] Der Parameter α dient dazu, das GTO in seiner Form dem entsprechenden STO (oder direkt einem numerisch vorliegenden AO) anzupassen. $\tilde{N}^{\mathrm{GTO}}$ ist wiederum ein Normierungsfaktor.

[3] Die Anzahl der kartesischen Kugelflächenfunktionen ergibt sich durch die möglichen Kombinationen $l = x + y + z$ und beträgt $(l+1)(l+2)/2$. Für $l > 1$ hat dies die Konsequenz, dass die Anzahl der kartesischen Kugelflächenfunktionen größer ist, als $2l+1$.

	l	2l+1	(l+1)(l+2)/2
s	0	1	1
p	1	3	3
d	2	5	6
f	3	7	10
g	4	9	15

Mit GTOs lass sich die Zweielektronenintegrale analytisch über Rekursionsbeziehungen lösen, die z.B. unter den Namen *McMurchie-Davidson*- oder *Rys*-Integration seit dem Ende der 1970er Jahre entwickelt wurden.

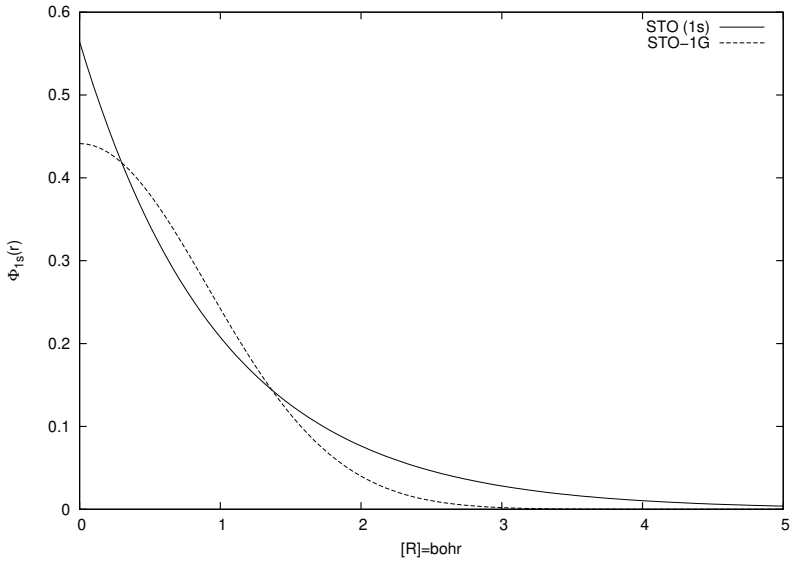

Abbildung 7.2: Vergleich eines STO mit einem GTO. Die problematischen kurz- und langreichweitigen Bereiche sind hier gut zu erkennen.

7.3.2 Probleme der GTOs

GTOs lösen das Problem der Zweielektronenintegrale in HF-Rechnungen. Allerdings ist die Form der GTOs weniger gut den Problemen der Quantenchemie angepasst. In Abb. 7.2 ist ein Vergleich eines STOs mit einem GTO zu sehen der zeigt, welche Schwierigkeiten der Einsatz von GTOs mit sich bringt: Das GTO gibt zwar den groben Verlauf des STOs (das in diesem Fall exakt ist, weil es sich um das Wasserstoff-1s-Orbital handelt) einigermaßen gut wieder, allerdings hat das GTO am Kern selbst eine Steigung von Null, während das STO eine endliche Steigung (einen sog. *Cusp*) am Atomkern aufweist. Dadurch wird die Elektronenverteilung in der Nähe des Atomkerns durch GTOs nur schlecht beschrieben, was schwere Konsequenzen für Eigenschaften wie NMR- oder ESR-Parameter haben kann, die teilweise direkt von der Elektronendichte am Atomkern abhängen.

Aber auch im langreichweitigen Bereich sind GTOs schlechter geeignet, da sie wegen des $e^{-\alpha r^2}$-Verlaufs deutlich schneller abfallen als die STOs mit ihrem $e^{-\zeta r}$-artigen Verlauf. Das ist deswegen problematisch, weil der langreichweitige Verlauf der AOs für die korrekte Beschreibung chemischer Bindungen mitentscheidend ist. Eine Lösung für diese Problematik besteht darin, für jedes anzunähernde STO mehrere GTOs zu verwenden.

7.4 Strukturierung und Notation von Basissätzen

Da man im Allgemeinen mehr als ein GTO verwenden muss um ein STO bzw. ein AO gut anzunähern, und da man zusätzliche Basisfunktionen für spezielle Einsatzzwecke braucht, wurde in den vergangenen Jahrzehnten eine Vielzahl von Standard-Basissätzen entwickelt. In diesem Abschnitt sollen nun die verschiedenen Basissätze hinsichtlich ihrer Struktur klassifiziert und ihre Notation erklärt werden.

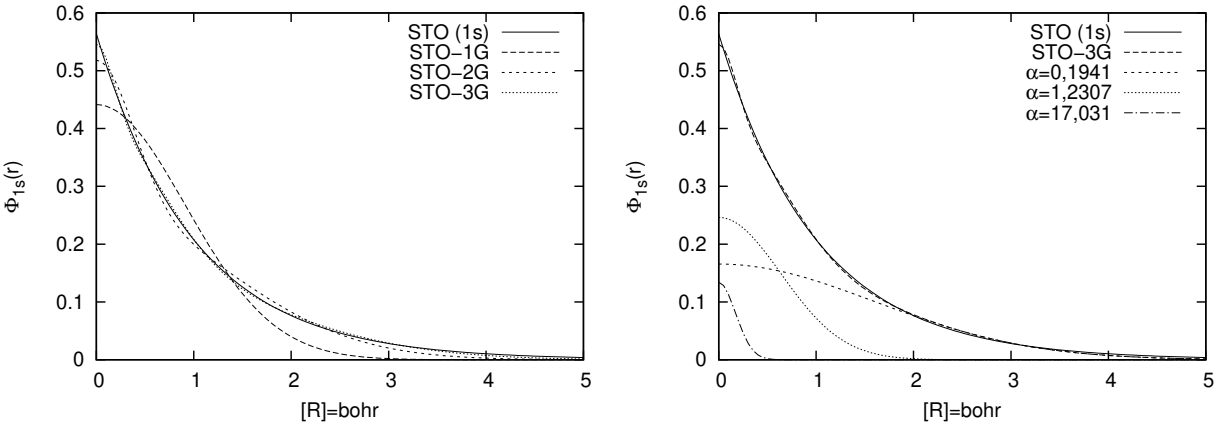

Abbildung 7.3: Vergleich eines STO mit einem CGTO vom STO-NG-Typ für $N = 1, 2$ und 3 (links), und Beitrag der einzelnen PGTOs zum STO-3G-CGTO (rechts).

7.4.1 Minimale Basissätze STO-NG

Bei minimalen Basissätzen vom STO-NG-Typ wird zunächst ein STO benutzt, um ein AO anzunähern. Dann verwendet man N GTOs in einer fest vorgegebenen Kombination, um dieses eine STO anzunähern,

$$\chi_A^{\mathrm{STO}}(\vec{\mathbf{r}}) \approx \chi_A^{\mathrm{CGTO}}(\vec{\mathbf{r}}) = \sum_{\mu=1}^{N} b_{\mu,A} \chi_\mu^{\mathrm{PGTO}}(\vec{\mathbf{r}}). \tag{7.19}$$

Diese Kombination bezeichnet man auch als *kontrahiertes* GTO (contracted GTO, CGTO), die einzelnen darin vorkommenden Funktionen als *primitive* GTOs oder PGTOs. Die Zahl N der PGTOs in einem CGTO wird auch als *Kontraktionslänge* bezeichnet. Abb. 7.3 zeigt STO-NG-Basisfunktionen mit $N = 1, 2$ und 3 (links) sowie die Beiträge der einzelnen PGTOs zum CGTO für $N = 3$ (rechts). Man sieht deutlich, wie mit zunehmender Zahl von primitiven Funktionen das STO besser und besser wiedergegeben wird. Entscheidend ist jedoch, dass die Koeffizienten $b_{\mu,A}$ im SCF nicht variiert werden – im Gegensatz zu den Koeffizienten $\vec{\mathbf{c}}_i$ in der Basissatzentwicklung. Sie sind Teil der „Wahl der Basisfunktionen“, die vorab erfolgt.

Minimale Basissätze werden auch als *Single-ζ*- (Single-Zeta-, SZ-) Basen bezeichnet, da nur ein STO (mit einem Exponenten ζ) verwendet wird (bzw. eine Näherung an dieses STO in Form eines CGTOs). Sie spielen in der Computerchemie praktisch keine Rolle mehr, weil sie zu wenig flexibel sind, um Eigenschaften von Molekülen hinreichend zu beschreiben. Der STO-3G-Basissatz wird manchmal noch verwendet, um qualitative Informationen über Bindungsverhältnisse zu bekommen. Man sollte Basissätze dieses Typs keinesfalls in Produktionsrechnungen verwenden.[4]

[4] Für erste Abschätzungen zur Struktur und elektronischen Eigenschaften von Molekülen liefern Hartree–Fock-Rechnungen unter Verwendung des STO-3G-Basisatzes allerdings häufig recht gute Ergebnisse und eignen sich daher sehr gut für Voroptimierungen.

7.4.2 Systematische Verbesserung von Basissätzen

Man kann Basissätze systematisch verbessern, indem man für jedes AO mehrere Basisfunktionen anbietet. Die Nomenklatur ist dabei wie folgt:

SZ: *Single-Zeta*-Basis, eine Basisfunktion pro AO

DZ: *Double-Zeta*-Basis, zwei Basisfunktionen pro AO

TZ: *Triple-Zeta*-Basis, drei Basisfunktionen pro AO

QZ: *Quadruple-Zeta*-Basis, vier Basisfunktionen pro AO

5Z: *Quintuple-Zeta*-Basis, fünf Basisfunktionen pro AO

...

Der Rechenaufwand steigt erheblich, wenn man zu einem größeren Basissatz übergeht: Wechselt man von einer SZ- auf eine DZ-Basis, so verdoppelt sich die Zahl der Basisfunktionen von m auf $2m$. Der limitierende Faktor bei HF-Rechnungen ist gewöhnlich die Integralberechnung, da die Zahl der Integrale von der vierten Potenz der Zahl der Basisfunktionen abhängt. Verdoppelt sich die Zahl der Basisfunktionen, so steigt die Zahl der Integrale um den Faktor $\frac{(2m)^4}{m^4} = 2^4 = 16$. Wechselt man von einer SZ-Basis auf eine QZ-Basis, so steigt der Rechenaufwand schon um den Faktor 256.

In den meisten Fällen ist jedoch die höhere Flexibilität einer größeren Basis nur für die Valenzorbitale nötig, da diese an verschiedenartigen Bindungen beteiligt sein können. Die Rumpforbitale dagegen ändern sich wenig, wenn sich die chemische Umgebung des Atoms ändert. Aus diesem Grund hat man sogenannte *Split-Valence-* oder *Valence-N-Zeta*-Basen entwickelt, die für die Rumpforbitale lediglich SZ-Qualität besitzen und deshalb effizienter sind, für die Valenzorbitale dagegen mehr Basisfunktionen verwenden und daher ähnlich gute Ergebnisse liefern wie die oben besprochenen Basissätze:

VDZ: *Valence-Double-Zeta*-Basis, SZ für Rumpf-AOs, DZ für Valenz-AOs[5]

[5] Ein Synonym für VDZ ist *Split valence* oder SV.

VTZ: *Valence-Triple-Zeta*-Basis, SZ für Rumpf-AOs, TZ für Valenz-AOs

VQZ: *Valence-Quadruple-Zeta*-Basis, SZ für Rumpf-AOs, QZ für Valenz-AOs

V5Z: *Valence-Quintuple-Zeta*-Basis, SZ für Rumpf-AOs, 5Z für Valenz-AOs

...

Allerdings ist hier die Nomenklatur nicht immer ganz eindeutig und auch nicht immer ganz zutreffend: Statt VDZ liest man häufig auch DZV oder entsprechend TZV statt VTZ. Außerdem haben manche Basissätze, die als VTZ, VQZ etc. bezeichnet werden, nicht SZ, sondern DZ-, TZ- etc. Qualität für die Rumpforbitale. Im Allgemeinen besagt also ein „V“ im Basissatznamen nur, dass die Rumpforbitale mit weniger Basisfunktionen beschrieben werden als die Valenzorbitale.

Dazu noch eine wichtige Anmerkung: *Jedes* MO wird in den *vollständigen* Satz von Basisfunktionen entwickelt. D.h. auch die Rumpforbitale in Molekülen werden in einen größeren Satz von Funktionen entwickelt, wenn man beispielsweise von einer SZ- auf eine VDZ-Basis

wechselt. Allerdings sind die zusätzlichen Funktionen in der VDZ-Basis darauf optimiert, die Valenzorbitale gut wiederzugeben, so dass die Rumpforbitale weniger stark von der größeren Basis profitieren.

7.4.3 Pople'sche Basissätze

Eine weit verbreitete Klasse von Basissätzen, für die auch eine eigene Notation verwendet wird, sind die auf John Pople zurückgehenden Basen mit Namen wie 3-21G, 6-31G, 6-311G etc., bei denen die Zahlen vor dem Strich die Qualität der Basis für den Rumpfbereich angeben, die nach dem Strich die für den Valenzbereich. Das „G" kennzeichnet einfach, dass es sich hierbei um *Gauß*-Basen (also Basen mit GTOs) handelt. Die Anzahl der Ziffern innerhalb eines Bereichs (Rumpf- oder Valenzbereich) gibt dabei an, wie viele CGTO-Basisfunktionen pro AO verwendet werden (also die „Zeta"-Qualität der Basis), die Ziffer selber gibt an, wie viele PGTOs in dem jeweiligen CGTO vorkommen.[6] Da alle aufgeführten Basen nur eine Ziffer vor dem Strich, aber zwei oder drei Ziffern nach dem Strich aufweisen, sind sie also vom VDZ- (3-21G, 6-31G) bzw. VTZ-Typ (6-311G).

[6] Diese Nomenklatur ist nur deswegen eindeutig, weil in diesen Basen nie mehr als 9 PGTOs pro CGTO verwendet werden.

Die 6-31G-Basis beispielsweise besteht aus insgesamt drei Arten von CGTOs: Für jedes Rumpf-AO gibt es ein CGTO, das sich aus sechs PGTOs zusammensetzt, und für jedes Valenz-AO gibt es zwei CGTOs, von denen eines aus drei PGTOs und eines nur aus einem PGTO (identisch mit dem CGTO) besteht.

Sieht man sich beispielsweise ein Atom mit einem $1s$- und einem $2s$-Orbital an, so hätte man also in der 6-31G-Basis insgesamt 10 primitive Basisfunktionen, die sich folgendermaßen auf die drei kontrahierten Basisfunktionen aufteilen (vgl. auch Tab. 7.1),

$$\chi_A^{\mathrm{CGTO}}(\vec{\mathbf{r}}) = \sum_{\nu=1}^{6} b_{\nu,A}\chi_\nu^{\mathrm{PGTO}}(\vec{\mathbf{r}}) \tag{7.20}$$

$$\chi_B^{\mathrm{CGTO}}(\vec{\mathbf{r}}) = \sum_{\nu=7}^{9} b_{\nu,B}\chi_\nu^{\mathrm{PGTO}}(\vec{\mathbf{r}}) \tag{7.21}$$

$$\chi_C^{\mathrm{CGTO}}(\vec{\mathbf{r}}) = \sum_{\nu=10}^{10} b_{\nu,C}\chi_\nu^{\mathrm{PGTO}}(\vec{\mathbf{r}}) = \chi_{10}^{\mathrm{PGTO}}(\vec{\mathbf{r}}) \tag{7.22}$$

In einer atomaren HF-Rechnung für dieses Atom würde jedes AO in die volle Basis aus drei CGTOs entwickelt,

$$\phi_i^{\mathrm{AO}}(\vec{\mathbf{r}}) = \sum_{X=A}^{C} c_{X,i}\chi_X^{\mathrm{CGTO}}(\vec{\mathbf{r}}) \tag{7.23}$$

Bei diesem Beispiel sollte man jedoch Folgendes bedenken: Schon für die Atome Lithium und Beryllium, die streng genommen allein durch ein $1s$- und ein $2s$-AO beschrieben werden können, enthalten praktisch alle Basissätze auch $2p$-Basisfunktionen. D.h. auch die drei $2p$-AOs werden als Valenzorbitale mitgezählt, und bei DZ-Qualtität im Valenzbereich macht das (2 CGTOs pro Valenz-AO)·(4 Valenz-AOs) = 8 CGTOs im Valenzbereich. Die Zahl der PGTOs ist (3+1 PGTOs pro Valenz-AO)·(4 Valenz-AOs) = 16 PGTOs im Valenzbereich. Damit hat

Atom	Orbitaltyp	Kontraktionslänge 3-21G	6-31G	**		++	
He	s	2	3	+p	1	+s	1
	s	1	1				
Li	s	3	6	+d	1	+sp	1
	sp	2	3				
	sp	1	1				
Na	s	3	6	+d	1	+sp	1
	sp	3	6				
	sp	2	3				
	sp	1	1				
K	s	3	6	+d	1	+sp	1
	sp	3	6				
	sp	3	6				
	sp	2	3				
	sp	1	1				

Tabelle 7.1: Vergleich zweier Pople'scher Basissätze für die vier Atome Helium, Lithium, Natrium und Kalium. Der Orbitaltyp sp steht für eine s-Funktion und drei p-Funktionen. Die beiden letzten Spalten geben die zusätzlichen Funktionen an, wenn Polarisations- (**), und/oder diffuse (++) Funktionen zu den normalen Basissätzen hinzugefügt werden sollen.

also die 6-31G-Basis für ein Lithium-Atom insgesamt 9 CGTOs und 22 PGTOs. Nichtsdestotrotz würden bei einer atomaren HF-Rechnung für Lithium aufgrund der Symmetrie lediglich die s-artigen Funktionen verwendet (s- und p-Funktionen können bei sphärischer Symmetrie des Systems nicht mischen).

Die Kontraktionskoeffizienten $b_{\nu,X}$ im obigen Beispiel werden im SCF nicht mehr weiter variiert. Daher ist es wichtig, dass sie zuvor gut gewählt werden. Eine einfache Möglichkeit ist es, eine atomare Hartree–Fock-Rechnung durchzuführen, in der alle Kontraktionskoeffizienten frei variabel gelassen werden. Anschließend gruppiert man die Funktionen je nach Hauptbeitrag zu den einzelnen Atomorbitalen, und behält die Entwicklungskoeffizienten der atomaren HF-Rechnung als Kontraktionskoeffizienten für eine kontrahierte Basis bei.

Man unterscheidet zwei verschiedene Kontraktionsarten: Taucht jedes PGTO nur in einem bestimmten CGTO auf, so spricht man von segmentierter Kontraktion (segmented contraction). Wird dagegen jedes PGTO in jeder CGTO-Entwicklung verwendet, so spricht man von allgemeiner Kontraktion (generalized contraction).

7.4.4 Polarisationsfunktionen

Bisher wurde davon ausgegangen, dass die Basisfunktionen so optimiert sind, dass sie die AOs in einem freien Atom möglichst gut wiedergeben. In einem Molekül aber werden AOs durch andere Atome polarisiert. Das $1s$-Orbital des Wasserstoffatoms im H–Cl-Molekül beispielsweise wird stark polarisiert sein. Verwendet man aber nur s-artige Basisfunktionen, wird man eine solche Polarisation nie beschreiben können: Die Form des Basissatzes erzwingt dann eine sphärische Symmetrie des $1s$-Orbitals im Wasserstoff. Um solche Polarisationseffekte zu erlauben, benötigt man p-artige Funktionen.[7]

Allgemein benötigt man zur Polarisation einer Basisfunktion mit Nebenquantenzahl l Polarisationsfunktionen mit der Nebenquanten-

[7] Natürlich wird das $1s$-Orbital mit AOs des Chlor-Atoms mischen, wodurch die sphärische Symmetrie gebrochen wird. Allerdings wird die Beschreibung der Bindungsverhältnisse durch Polarisationsfunktionen deutlich verbessert.

zahl $(l + 1)$, d.h.

- s-Funktionen werden durch p-Funktionen polarisiert
- p-Funktionen werden durch d-Funktionen polarisiert
- d-Funktionen werden durch f-Funktionen polarisiert
- f-Funktionen werden durch g-Funktionen polarisiert
- etc.

Die Pople-Notation für Basissätze mit Polarisationsfunktionen soll an den folgenden Beispielen demonstriert werden:

6-31G* oder 6-31G(d): 6-31G-Basis mit Polarisationsfunktionen für alle „Schweratome“ (in der Quantenmechanik heißt das: für alle Atome außer Wasserstoff[8]). Der Name 6-31G(d) lässt darauf schließen, dass es keine f-Funktionen in diesem Basissatz gibt, dass die Basis also formal keine Polarisationsfunktionen z.B. für Übergangsmetalle enthält. Allerdings benutzen einige Programme den Zusatz „(d)“ tatsächlich als Synonym für den Stern (*). In Zweifelsfällen sollte man die Dokumentation des Quantenchemieprogramms zu Rate ziehen.

[8] und Helium, das aber ohnehin selten in Molekülrechnungen auftaucht.

6-31G** oder 6-31G(d,p): Polarisationsfunktionen an allen Atomen

Eine andere Notation (nach R. Ahlrichs) für Polarisationsfunktionen ist:

TZVP: TZV-Basis mit einem Satz von Polarisationsfunktionen an allen Atomen (z.B. p-Funktionen für H, d-Funktionen für C, etc.)

TZVPP: TZV-Basis mit zwei Sätzen von Polarisationsfunktionen an allen Atomen (z.B. p- und d-Funktionen für H, d- und f-Funktionen für C, etc.)

7.4.5 Diffuse Funktionen

Als diffuse Funktionen bezeichnet man Basisfunktionen mit sehr kleinen Exponenten. Diese Funktionen fallen also sehr langsam vom Atomzentrum her ab und sind deswegen geeignet auch schwach gebundene Elektronen zu beschreiben, die sich im Mittel relativ weit vom Atomkern (bzw. von den Atomkernen im Molekül) entfernt aufhalten. Speziell sind diese Funktionen wichtig zur Beschreibung von Anionen oder von Molekülen in elektronisch angeregten Zuständen.

Die Notation nach Pople für Basissätze mit diffusen Funktionen lautet:

6-31+G(d): 6-31G(d)-Basis mit diffusen Funktionen für alle „Schweratome“

6-31++G(d,p): 6-31G(d,p)-Basis mit diffusen Funktionen an allen Atomen

7.5 Basissatzsuperpositionsfehler (BSSE)

Nach dem Variationsprinzip kann man erwarten, dass eine Vergrößerung des Basissatzes die Energie in einer LCAO-Rechnung erniedrigt, da die Molekülorbitale, die in die Slaterdeterminante (und damit in den Ansatz für die Gesamtwellenfunktion) eingehen, größere variationelle Freiheit besitzen, also besser dargestellt werden. Wenn die Energie beim Hinzufügen weiterer Basisfunktionen nicht weiter absinkt, so bezeichnet man die erhaltenen Ergebnisse als *Basissatz-Limit*. Man kann auch sagen, dass die Basis gesättigt ist, oder dass die Rechnung hinsichtlich der Basis konvergiert ist. In der Praxis ist eine vollständige Sättigung der Basis allerdings schwer zu erreichen.

7.5.1 Effektive Basissatzqualität bei atomzentrierten Basisfunktionen

Bei Berechnungen mit atomzentrierten Basisfunktionen (z.B. Gauß- oder Slaterfunktionen) kann eine nicht-vollständige Basis an einem Atom auch dadurch verbessert werden, dass sich Basisfunktionen an benachbarten Atomen bis zu diesem Atom erstrecken. Dann hängt aber die effektive Qualität der Basis an einem Atom von seinem Abstand zu den anderen Atomen ab. Man würde annehmen, dass sich diese effektive Qualität der Basis verbessert, wenn man die Atome näher zusammen bringt. Das bedeutet auch, dass sich die Basissatzqualität ändert, wenn man verschiedene Strukturen eines Moleküls berechnet. Tatsächlich ergibt sich ein Fehler in relativen Energien durch diese Änderung der effektiven Basissatzqualität, den man als *Basissatz-Superpositionsfehler* (englisch: *basis set superposition error*, BSSE) bezeichnet.

Wie kann man den BSSE umgehen? Drei Möglichkeiten, die plausibel erscheinen, sind:

- Man verwendet von vornherein eine Basis, die so groß ist, dass der BSSE keine großen Auswirkungen hat. Es gibt Hinweise, dass das häufig bereits ab Triple-Zeta-Basen mit Polarisationsfunktionen der Fall ist, ab Basen mit Quadruple-Zeta-Qualität und Polarisationsfunktionen ist der BSSE selten ein signifikantes Problem.

- Man kann Basisfunktionen einfach überall dort platzieren, wo in irgendeiner der Rechnungen ein Atomkern ist. Berechnet man beispielsweise die Energie des H_2-Moleküls in einer minimalen Basis bei Abständen von 1 bis 5 Å in Schritten von 1 Å, so könnte man sechs 1*s*-artige Basisfunktionen anbieten, eine an der Position von Wasserstoffatom 1 bei 0 Å, und jeweils eine an den möglichen Positionen des zweiten Wasserstoffatoms von 1 bis 5 Å. Damit hätte man in jeder Rechnung genau dieselbe Basis. Diese Möglichkeit wird jedoch bei größeren Molekülen sehr unpraktisch und kann auch zu Problemen führen, wenn die Basisfunktionen zu nahe aneinanderliegen.

- Eine dritte Möglichkeit ist es, Basisfunktionen zu verwenden, die

gar nicht atomzentriert sind. Einige Quantenchemieprogramme arbeiten z.B. mit ebenen Wellen (engl. *plane waves*). Die Qualität der Basis ist in solchen Rechnungen völlig unabhängig davon, wo sich die Atome in der Rechnung befinden. Allerdings braucht man in solchen Fällen noch mal deutlich mehr Basisfunktionen als beim Übergang von Gauß- zu Slaterfunktionen, da ebene Wellen (Sinus- bzw. Kosinus-Funktionen) nur noch sehr bedingt dazu geeignet sind, Atom- bzw. Molekülorbitale darzustellen.

7.5.2 Counterpoise-Korrektur

Zum Problem wird der BSSE besonders bei der Berechnung von Bindungsenergien, die man berechnet, indem man ein Molekül oder einen Komplex in zwei Teile aufteilt. Das kann man am Beispiel eines Wirt–Gast-Komplexes verdeutlichen: Die Bindungsenergie E_{Bindung} des Komplexes kann man bestimmen, indem man zunächst die Energie des Komplexes ($E(\text{W}-\text{G})$) und dann die der beiden Komponenten ($E(\text{W})$, $E(\text{G})$) berechnet und deren Differenz bildet,[9]

$$E_{\text{Bindung}} = E(\text{W}-\text{G}) - (E(\text{W}) + E(\text{G})). \tag{7.24}$$

[9] Genau genommen ist dies die Energie der Bindungsbildung. Die Bindungsenergie wäre $-E_{\text{Bindung}}$.

Bei der Berechnung von $E(\text{W}-\text{G})$ wird die Basis sowohl für den Wirts- als auch für den Gast-Teil effektiv größer sein als bei der Berechnung von $E(\text{W})$ und von $E(\text{G})$. Daher wird die Energie des Komplexes zusätzlich abgesenkt. Die Überschätzung der Bindungsstärke ist eine typische Auswirkung des BSSE.

Man kann die obige Gleichung noch etwas genauer schreiben, indem man mit einem Subskript angibt, welche Basisfunktionen man verwendet hat, nämlich die von Wirt *und* Gast für $E(\text{W}-\text{G})$ und die von Wirt *bzw.* Gast *allein* für $E(\text{W})$ bzw. $E(\text{G})$. Die Gleichung lautet dann,

$$E_{\text{Bindung}} = E_{WG}(\text{W}-\text{G}) - (E_W(\text{W}) + E_G(\text{G})). \tag{7.25}$$

Wichtig ist hierbei auch, dass die Strukturen aller Systeme (Wirt+Gast, Wirt, Gast) einzeln geometrieoptimiert werden, denn natürlich können die Fragmente nach der Bindungsdissoziation (bzw. vor der Bindungsbildung) ihre optimale Struktur annehmen. Schematisch ist dies in der oberen Reihe der Abb. 7.4 gezeigt.

Um nun den BSSE abschätzen zu können, kann man eine Korrektur berechnen, die anzeigt, wie sehr die beiden Fragmente energetisch stabilisiert werden, wenn auch bei der Berechnung der Monomere (Wirt bzw. Gast einzeln) die Basisfunktionen des jeweils anderen Fragments mit angeboten werden. In der praktischen Durchführung erreicht man das durch sog. *Ghost-Atome*, also Atome, die lediglich durch ihre Basisfunktionen, aber nicht durch geladene Atomkerne oder Elektronen in der Rechnung auftauchen (siehe die zweite Zeile in Abb. 7.4). Diese sog. *Counterpoise-(CP-)Korrektur* berechnet man also wie folgt,

$$\Delta E_{\text{CP}} = \underbrace{(E^*_W(W) - E^*_{WG}(W))}_{\text{Stabilisierung W}} + \underbrace{(E^*_G(G) - E^*_{WG}(G))}_{\text{Stabilisierung G}}. \tag{7.26}$$

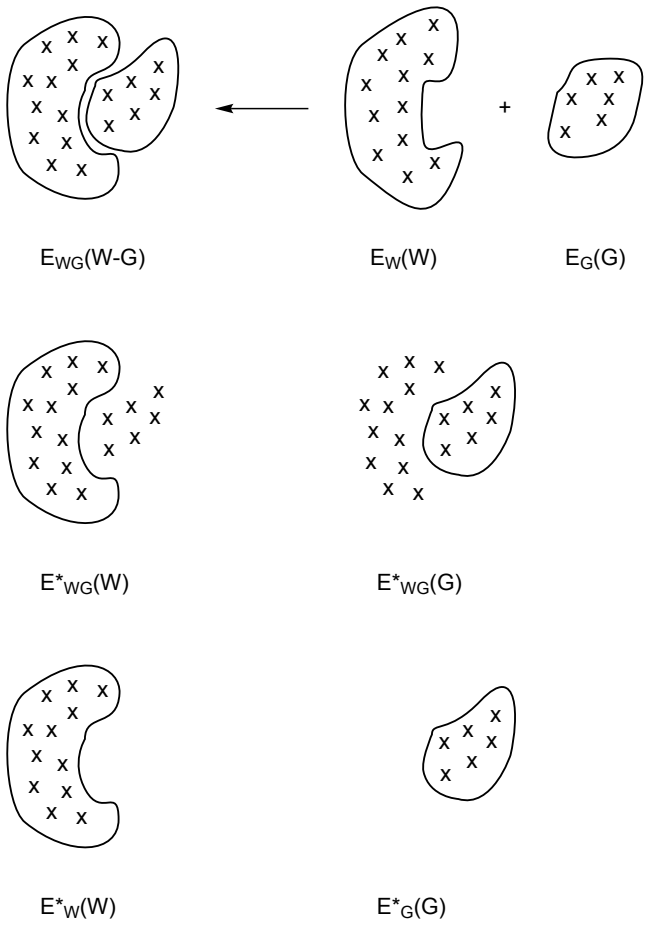

Abbildung 7.4: Schematische Darstellung der Energiebeiträge und der zugehörigen Strukturen, die für die Berechnung der Bindungsenergie des Wirt–Gast-Komplexes (W-G) und der Counterpoise-Korrektur notwendig sind. Die Zentren der Basisfunktionen sind durch Kreuze gekennzeichnet. Die Kreuze in der zweiten Zeile außerhalb der Wirts- bzw. Gaststruktur kennzeichnen die Position der Ghostatome.

Der Stern bedeutet hier, dass die Energie für diejenige Struktur der Fragmente berechnet wird, die diese im Komplex annehmen. Wie in der ersten Zeile von Abb. 7.4 angedeutet ist, kann diese Struktur sich von der Struktur der freien Fragmente signifikant unterscheiden. Der erste Term auf der rechten Seite der obigen Gleichung liefert die energetische Stabilisierung der Wirtsmoleküls durch die Basisfunktionen des Gastmoleküls, der zweite Term die Stabilisierung des Gastmoleküls durch die Basisfunktionen des Wirtsmoleküls im Komplex. Wegen des Variationsprinzips werden beide Terme größer oder gleich Null sein, da $E^*_W(W) \geq E^*_{WG}(W)$ und $E^*_G(G) \geq E^*_{WG}(G)$. Beim Erreichen einer vollständigen Basis geht diese Korrektur gegen Null.

Die CP-korrigierte Bindungsenergie erhält man dann als

$$E^{\mathrm{CP}}_{\mathrm{Bindung}} = E_{\mathrm{Bindung}} + \Delta E_{\mathrm{CP}} \tag{7.27}$$

Man kann argumentieren, dass der BSSE zum Teil eine physikalische Tatsache widerspiegelt, nämlich einen partiellen Ladungstransfer bzw. eine Polarisation des einen Bindungspartners durch den anderen. Insofern überschätzt die CP-Korrektur gewöhnlich den BSSE, und ein pragmatischer Ratschlag könnte lauten, statt der zusätzlichen Rechnungen für die CP-Korrektur lieber von vornherein eine größere Basis zu verwenden.

Kapitel 8

Geometrieoptimierung

8.1 Charakterisierung von Potentialenergieflächen

Das Konzept der Potentialenergie(hyper-)fläche wurde bereits in Abschnitt 2.4.4 eingeführt. An dieser Stelle soll die Frage beantwortet werden, welche Teile einer Potentialenergiefläche für Berechnungen gewöhnlich relevant sind.

Grundlage für diese Überlegungen ist die Tatsache, dass die elektronische Energie eine Funktion aller Kernkoordinaten ist, die zu einem Vektor $\vec{\mathbf{R}}$ zusammengefasst werden können. Anders ausgedrückt kann man sagen: Zu jeder Anordnung der Atome im Raum ($\vec{\mathbf{R}}$ = Molekülstruktur) gibt es eine elektronische Energie $E(\vec{\mathbf{R}})$.

8.1.1 Wahl des Koordinatensystems

Kartesische Koordinaten Die Geometrie eines Moleküls, das aus N Atomen besteht kann durch die Angabe von $3N$ kartesischen Koordinaten vollständig beschrieben werden, da sich jedes Atom in drei Raumrichtungen (X, Y, Z) bewegen kann.

Diese Art der Beschreibung von Molekülstrukturen ist sehr intuitiv, und praktisch alle Quantenchemieprogramme arbeiten (auch) mit kartesischen Koordinaten, bzw. erlauben die Angabe von Molekülstrukturen in eben diesen Koordinaten. Für das Quantenchemieprogramm Gaussian kann die Molekülstruktur in folgender Weise in kartesischen Koordinaten angegeben werden:

```
# hf/sto-3g

Title

0 1
H 0.000 0.000 0.000
H 0.000 0.000 1.000
```

Interne Koordinaten Eine andere Möglichkeit zur Beschreibung von Molekülstrukturen sind sog. *interne Koordinaten*. Dabei macht man sich zu Nutze, dass sich die Energie eines Moleküls (in Abwesenheit

eines externen Potentials) bei Translationen und Rotationen des gesamten Moleküls im Raum nicht ändert. Für die verbleibenden Freiheitsgrade definiert man Koordinaten wie z.B. Bindungslängen, Bindungswinkel und Diederwinkel, um die Struktur des Moleküls zu spezifizieren. Für ein zweiatomiges Molekül reicht es, die Energie als Funktion des Abstandes zwischen den beiden Atomen anzugeben, und für ein dreiatomiges Molekül kann man die Energie als Funktion zweier Bindungslängen und eines Bindungswinkels angeben. Für größere Moleküle wird allerdings der Vorteil durch Verwendung interner Koordinaten immer geringer, da das Verhältnis der Zahl interner Koordinaten ($3N - 6$) zu der Zahl kartesischer Koordinaten ($3N$) gegen eins geht.

Interne Koordinaten spielen allerdings auch heute noch eine wichtige Rolle, wenn man z.B. anhand von experimentellen Ergebnissen weiß, dass ein Molekül eine bestimmte Symmetrie hat. Durch eine geschickte Wahl von geeigneten internen Koordinaten (und evtl. Hilfskoordinaten) kann man so eine gewisse Symmetrie erzwingen. Man stellt dann eine sog. *Z-Matrix* auf, wie im folgenden Beispiel für das Molekül Benzol (Punktgruppe: D_{6h}) gezeigt wird:

```
# opt=z-matrix freq=noraman hf/sto-3g

Benzol D6h

0 1
X
C 1 rXC
C 1 rXC 2 aCXC
C 1 rXC 3 aCXC 2 dCXCC
C 1 rXC 4 aCXC 3 dCXCC
C 1 rXC 5 aCXC 4 dCXCC
C 1 rXC 6 aCXC 5 dCXCC
H 2 rCH 3 aHCC 1 dHCCX
H 3 rCH 4 aHCC 1 dHCCX
H 4 rCH 5 aHCC 1 dHCCX
H 5 rCH 6 aHCC 1 dHCCX
H 6 rCH 7 aHCC 1 dHCCX
H 7 rCH 2 aHCC 1 dHCCX

rXC 1.3868
rCH 1.0825

aCXC 60.0
aHCC 120.0
dCXCC 180.0
dHCCX 180.0
```

An diesem Beispiel kann man erkennen, dass es manchmal hilfreich sein kann, eine Z-Matrix aufzustellen, da das Benzolmolekül in der Punktgruppe D_{6h} nur über zwei Freiheitsgrade verfügt, nämlich den

C–X-Abstand (wobei X ein sog. *Dummy-Atom* im Zentrum des Moleküls ist) und den C–H-Abstand. Alle übrigen Bindungswinkel und Diederwinkel sind durch die Symmetrie vorgegeben. In diesem konkreten Fall hängt die Energie also nur von zwei Freiheitsgraden anstatt von 30 ab, welche man anhand der Anzahl der Atome zu erwarten hätte.

8.1.2 Stationäre Punkte

Wenn man annimmt, dass man die Potentialenergiefläche einigermaßen gut kennt, und wenn man pro Freiheitsgrad zehn Datenpunkte (für feste Werte aller anderen Koordinaten) berechnet, so muss man feststellen, dass man schon bei Molekülen mit mehr als drei Atomen kaum noch in der Lage ist, $E(\vec{\mathbf{R}})$ auch nur halbwegs vollständig zu charakterisieren. Denn für drei Freiheitsgrade in einem dreiatomigen Molekül müsste man bereits 10^3 Datenpunkte berechnen, je einen für jede Kombination der 10 Werte jeder Koordinate. Bei einem vieratomigen Molekül wären es bereits 10^6, also eine Million Datenpunkte. Solche Berechnungen sind nur noch mit sehr hohem Aufwand durchführbar, spätestens aber bei Molekülen mit fünf oder mehr Atomen und entsprechend mehr als 10^9 Datenpunkten ist ein solches Verfahren nicht mehr praktikabel.

In solchen Fällen begnügt man sich häufig damit, nur noch gewisse Ausschnitte der Potentialenergiefläche zu betrachten, z.B. die Energie als Funktion einer bestimmten Bindungslänge oder eines Bindungswinkels.

In der überwiegenden Zahl quantenchemischer Untersuchungen sieht die Fragestellung aber noch anders aus. Man interessiert sich in erster Linie für die Struktur des Moleküls im Gleichgewicht, also die energieärmste Struktur. Diese Struktur stellt ein Minimum der Funktion $E(\vec{\mathbf{R}})$ in Bezug auf alle Koordinaten in $\vec{\mathbf{R}}$ dar.

Wenn man eine Reaktionsenergie z.B. für eine Umlagerung berechnen möchte, so benötigt man die Energie des Eduktes und des Produktes. Beide bestehen aus der selben Anzahl an Elektronen und den selben Atomkernen, und beide entsprechen ebenfalls einem (lokalen) Minimum der Energie. Die Differenz der beiden Energien entspricht der Reaktionsenergie, und aus dem Vorzeichen der Reaktionsenergie wird auch klar, welche der beiden Molekülstrukturen thermodynamisch stabiler ist.

Für die Chemie ist aber neben der thermodynamischen Stabilität auch die Frage nach der kinetischen Stabilität einer Verbindung von enormer Wichtigkeit. Dazu muss man die Aktivierungsenergien für die möglichen Reaktionswege des Moleküls kennen. Die Aktivierungsenergie ist der Energieunterschied zwischen der Energie des Moleküls in der Edukt-Struktur und der höchsten Energie, die es entlang des Reaktionsweges zur Produkt-Struktur durchläuft. Das Molekül muss also eine gewisse Energiebarriere überwinden, wird dabei aber bevorzugt den Reaktionsweg einschlagen, für den diese Barriere minimal ist. Damit ist der Punkt maximaler Energie entlang des Reaktions-

weges, also der Übergangszustand, ein Sattelpunkt 1. Ordnung, d.h. ein Maximum entlang einer Koordinatenrichtung (der sog. *Reaktionskoordinate*), aber ein Minimum entlang aller übrigen $3N - 7$ internen Koordinaten in nicht-linearen Molekülen.[1]

Man sieht also, dass für die Chemie die Lokalisierung und Charakterisierung stationärer Punkte (Minima = Gleichgewichtsstrukturen, Sattelpunkte 1. Ordnung = Übergangszustände) auf der Potentialenergiefläche eine extrem wichtige Anwendung darstellt.

[1] Eine typische Analogie ist ein Wanderer im Gebirge, der von einem Tal in ein Nachbartal möchte. Es wird für gewöhnlich den Weg über den Gebirgspass wählen, und nicht den über einen Gipfel.

8.2 Geometrieoptimierungstechniken

Da die vollständige Charakterisierung einer Potentialenergiefläche für Moleküle mit mehr als drei Atomen praktisch unmöglich ist, kann man nicht einfach in einer Tabelle mit allen Werten $E(\vec{\mathbf{R}})$ nachschauen um die niedrigste Energie und die zugehörige Struktur $\vec{\mathbf{R}}$ (also die Gleichgewichtsstrukture eines Moleküls) zu finden. Stattdessen kann man aber häufig, basierend auf chemischer Intuition und Erfahrung, eine Molekülstruktur raten, von der man annimmt, dass sie in etwa der Gleichgewichtsstruktur entspricht. Ausgehend von dieser Struktur kann man dann versuchen, die Koordinaten im Molekül systematisch so zu verändern, dass man ein Minimum der Energie (oder einen Übergangszustand) findet.

8.2.1 Gradient und Hesse-Matrix

Mathematisch bedeutet das, dass man die Funktion $E(\vec{\mathbf{R}})$ in Bezug auf alle Koordinaten in $\vec{\mathbf{R}}$ minimieren muss. Dazu kann man sich zu Nutze machen, dass man mit den gängigen Quantenchemieprogrammen für eine bestimmte Molekülstruktur nicht nur die Energie selbst berechnen kann, sondern auch ihre (partiellen) ersten und zweiten Ableitungen nach den Kernkkoordinaten $\vec{\mathbf{R}}$. Die partiellen ersten Ableitungen fasst man im *Gradientenvektor* $\vec{\mathbf{g}}$ zusammen, einem Vektor mit $3N$ Komponenten,[2]

$$\vec{\mathbf{g}} = \begin{pmatrix} \frac{\partial E}{\partial X_1} \\ \frac{\partial E}{\partial Y_1} \\ \frac{\partial E}{\partial Z_1} \\ \frac{\partial E}{\partial X_2} \\ \vdots \\ \frac{\partial E}{\partial Y_N} \\ \frac{\partial E}{\partial Z_N} \end{pmatrix} . \tag{8.1}$$

[2] Dies gilt für kartesische Koordinaten. Prinzipiell können auch Ableitungen nach internen Koordinaten berechnet werden, bzw. die Ableitungen nach kartesischen Koordinaten können in interne Koordinaten transformiert werden.

wobei $X_1, Y_1, Z_1, \ldots$ für die X-, Y- und Z-Koordinate von Atomkern 1, etc. stehen.

Die Matrix der (gemischten) zweiten Ableitungen von E bezeichnet man als *Hesse-Matrix* $\mathbf{H}$,

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial X_1 \partial X_1} & \frac{\partial^2 E}{\partial X_1 \partial Y_1} & \cdots & \frac{\partial^2 E}{\partial X_1 \partial Z_N} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial X_2 \partial X_1} & \frac{\partial^2 E}{\partial X_2 \partial Y_1} & \cdots & \frac{\partial^2 E}{\partial X_2 \partial Z_N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial^2 E}{\partial Z_N \partial X_1} & \frac{\partial^2 E}{\partial Z_N \partial Y_1} & \cdots & \frac{\partial^2 E}{\partial Z_N \partial Z_N} \end{pmatrix} . \tag{8.2}$$

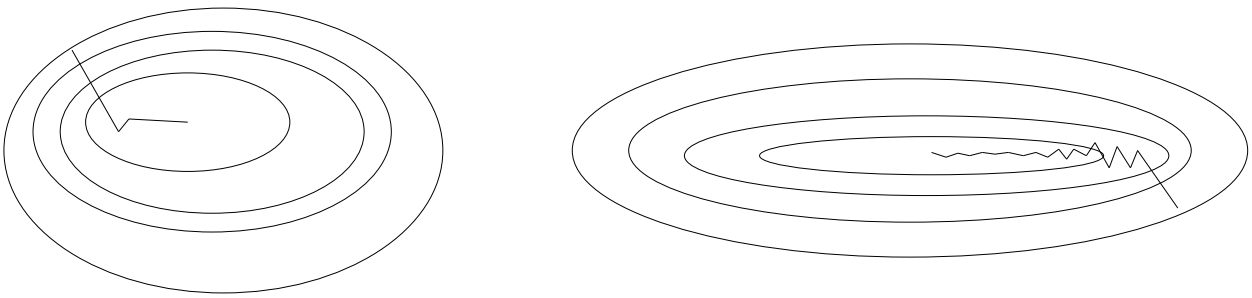

Abbildung 8.1: Verlauf einer Geometrieoptimierung mit dem Steepest–Descent-Verfahren. Die Linien verbinden Punkte gleicher Energie, entsprechen also den „Höhenlinien" der Potentialenergiefläche. Links ist ein „einfacher Fall", rechts ein „schwieriger Fall" mit langsamer Konvergenz abgebildet.

Wie die Energie selbst, so sind auch $\vec{\mathbf{g}}$ und $\mathbf{H}$ natürlich abhängig von der Molekülstruktur, d.h. sie sind Funktionen von $\vec{\mathbf{R}}$. Die Kenntnis von E, $\vec{\mathbf{g}}$ und evtl. $\mathbf{H}$ erlaubt das Auffinden (lokaler) Minima, wofür verschiedene Optimierungstechniken zur Verfügung stehen.

Natürlich kann man versuchen, die Energie nur durch Berechnung verschiedener Werte $E(\vec{\mathbf{R}})$ zu minimieren. Ein Verfahren dafür ist unter dem Namen *Simplex-Methode* bekannt. Allerdings sind diese Verfahren gewöhnlich extrem ineffizient, speziell da die Berechnung des Gradientenvektors in aller Regel deutlich weniger Zeit in Anspruch nimmt als die Berechnung der Energie $E(\vec{\mathbf{R}})$ selbst, wenn man $E(\vec{\mathbf{R}})$ vorher bereits berechnet hat. Die Berechnung der Hesse-Matrix dagegen ist deutlich aufwendiger. Als Faustregel gilt, dass diese Berechnung etwa $3N$ mal so aufwendig ist wie die eigentliche Energieberechnung.

8.2.2 Steepest Descent

Eines der einfachsten Verfahren, das neben der Energie selbst auch noch die Informationen des Gradientenvektors ausnutzt, ist das sog. *Steepest-Descent*-Verfahren (englisch für „steilster Abstieg"). Man geht dabei wie folgt vor: Da der Gradientenvektor in die Richtung des steilsten Energieanstiegs zeigt, berechnet man $\vec{\mathbf{g}}$ für die Startstruktur und ändert dann die Koordinaten in mehreren Schritten entlang $-\vec{\mathbf{g}}$. An jedem Schritt berechnet man die neue Energie E und wiederholt diesen Vorgang so lange, bis die Energie wieder ansteigt. Dann berechnet man erneut den Gradientenvektor, aus dem man eine neue Suchrichtung erhält, und geht erneut so lange in Richtung des neuen negativen Gradienten, bis die Energie wieder ansteigt. Diese Prozedur wiederholt man so lange, bis der Gradient selbst Null (innerhalb einer gewissen vorgewählten Toleranz) ist. Denn die notwendige Bedingung für eine Minimumsstruktur ist $\vec{\mathbf{g}} = \vec{\mathbf{0}}$.

Das Verfahren ist schematisch in Abb. 8.1 dargestellt. Wie man in der rechten Bildhälfte sieht, ist die Konvergenz dieses Verfahrens oftmals nicht besonders gut, da die neue Suchrichtung teilweise den Effekt der alten Suchrichtung wieder zunichte machen kann. Besonders wenn man schon nahe am Minimum ist, wo der Betrag des Gradienten klein ist, ist die Suchrichtung oft nicht optimal. Allerdings ist das Steepest–Descent-Verfahren sehr robust da die Optimierung langsam aber sicher in Richtung des nächstgelegenen Minimums führt. Steepest–Descent-Verfahren werden deswegen bevorzugt zu Beginn von Geometrieopti-

mierungen eingesetzt, speziell wenn die Startstrukturen möglicherweise schlecht gewählt sind. Sobald die Norm des Gradienten jedoch kleiner wird, sind andere Verfahren deutlich besser.

8.2.3 Conjugate-Gradient

Das *Conjugate–Gradient-Verfahren* ist dem Steepest-Descent sehr ähnlich, versucht jedoch das Problem der schlechten Konvergenz zu verbessern, indem die Suchrichtungen besser gewählt werden. Man beginnt mit der Berechnung des Gradientenvektors und nutzt als erste Suchrichtung

$$\vec{\mathbf{d}}_1 = -\vec{\mathbf{g}}(\vec{\mathbf{R}}_1), \tag{8.3}$$

genau wie beim Steepest-Descent. Hier wurde explizit die Struktur angegeben, für die der Gradient berechnet wird ($\vec{\mathbf{R}}_1$). Ab der zweiten Such-Iteration variiert man jedoch die Suchrichtung so, dass Komponenten entlang der alten Suchrichtung möglichst vermieden werden. Die neue Suchrichtung ist also ein modifizierter Gradientenvektor,

$$\vec{\mathbf{d}}_i = -\vec{\mathbf{g}}(\vec{\mathbf{R}}_i) + \beta_i \vec{\mathbf{d}}_{i-1}. \tag{8.4}$$

Der zweite Term auf der rechten Seite entfernt gewissermaßen Beiträge entlang der Suchrichtung in Iteration $i-1$ aus der Suchrichtung für die aktuelle Iteration i. $\vec{\mathbf{R}}_i$ ist die Struktur, die den Startpunkt für die Suchiteration i bildet. Der Parameter β_i ist ein Wichtungsparameter für das Entfernen der alten Suchrichtung. Das Conjugate–Gradient-Verfahren kann die Konvergenz des Steepest-Descent teilweise deutlich verbessern, in der Praxis sind allerdings Verfahren, die auch (Näherungen für) die Hesse-Matrix benutzen, noch deutlich erfolgreicher.

8.2.4 Newton–Raphson-Verfahren

Mathematisch gesehen ist die Geometrieoptimierung nichts anderes als die Minimierung der Funktion $E(\vec{\mathbf{R}})$ nach allen Koordinaten in $\vec{\mathbf{R}}$. Das Hauptproblem das dabei besteht ist, dass die Funktion $E(\vec{\mathbf{R}})$ nicht als analytische Funktion bekannt ist, und man damit ihre Extrema nicht einfach mit Papier und Bleistift bestimmen kann, wie dies bei einer Funktion $f(x,y) = (x-x_0)^2 + (y-y_0)^2$ der Fall wäre, die ihr Minimum bei (x_0, y_0) hat.

Ein gängiger Trick in den Naturwissenschaften für Funktionen die man nicht kennt ist die Taylor-Reihenentwicklung. Für die Optimierung reicht es, die Funktion $E(\vec{\mathbf{R}})$ in eine Taylor-Reihe zweiter Ordnung zu entwickeln. Das ist so, als wenn man eine Modellfunktion für $E(\vec{\mathbf{R}})$ konstruiert, die für die gegenwärtige Molekülstruktur dieselbe Energie E_0, denselben Gradienten $\vec{\mathbf{g}}$ und dieselbe Hesse-Matrix $\mathbf{H}$ besitzt wie die richtige Energiefunktion.

Im eindimensionalen Fall sieht diese Taylor-Reihenentwicklung zwei-

ter Ordnung folgendermaßen aus:

$$E(X) = E(X_0 + \Delta X) \tag{8.5}$$

$$\approx E(X_0) + \left(\frac{\partial E}{\partial X}\right)_{X_0} \cdot (X - X_0)$$

$$+ \frac{1}{2}(X - X_0)\left(\frac{\partial^2 E}{\partial X^2}\right)_{X_0}(X - X_0) \tag{8.6}$$

$$= E(X_0) + \left(\frac{\partial E}{\partial X}\right)_{X_0} \cdot \Delta X + \frac{1}{2}\Delta X \left(\frac{\partial^2 E}{\partial X^2}\right)_{X_0} \Delta X \tag{8.7}$$

Analog ergibt sich für den multidimensionalen Fall:[3]

$$E(\vec{\mathbf{R}}) = E(\vec{\mathbf{R}}_0 + \Delta\vec{\mathbf{R}}) \tag{8.8}$$

$$\approx E(\vec{\mathbf{R}}_0) + \vec{\mathbf{g}}^{\mathrm{T}} \cdot \Delta\vec{\mathbf{R}} + \frac{1}{2}\Delta\vec{\mathbf{R}}^{\mathrm{T}}\mathbf{H}\Delta\vec{\mathbf{R}}. \tag{8.9}$$

[3] Das T steht hier für die transponierte Matrix bzw. den transponierten Vektor, z.B. wird aus dem Spaltenvektor $\vec{\mathbf{g}}$ durch Transponieren der Zeilenvektor $\vec{\mathbf{g}}^{\mathrm{T}}$.

Die notwendige Bedingung für ein Minimum (und auch für einen Sattelpunkt) lautet

$$\frac{\partial E}{\partial X} = 0, \tag{8.10}$$

bzw. im mehrdimensionalen Fall

$$\vec{\mathbf{g}} = \vec{\mathbf{0}}. \tag{8.11}$$

Im mehrdimensionalen Fall müssen also eigentlich $3N$ Gleichungen erfüllt sein, die aber bequem in dieser Vektor-Gleichung zusammengefasst werden können. Mit der oben angegebenen Taylor-Reihe ist man nun in der Lage, zumindest das Minimum der Modell-Energiefunktion zu bestimmen. Dazu leitet man die rechte Seite von Gl. 8.7 ab und setzt sie gleich Null

$$\left(\frac{\partial E}{\partial X}\right)_{X_0} + \left(\frac{\partial^2 E}{\partial X^2}\right)_{X_0} \Delta X = 0 \tag{8.12}$$

$$\Delta X = \frac{-\left(\frac{\partial E}{\partial X}\right)_{X_0}}{\left(\frac{\partial^2 E}{\partial X^2}\right)_{X_0}}. \tag{8.13}$$

Analog kann man im mehrdimensionalen Fall, ausgehend von Gl. 8.9, verfahren

$$\vec{\mathbf{g}} + \mathbf{H}\Delta\vec{\mathbf{R}} = \vec{\mathbf{0}} \tag{8.14}$$

$$\Delta\vec{\mathbf{R}} = -\mathbf{H}^{-1}\vec{\mathbf{g}}. \tag{8.15}$$

Dabei ist $\mathbf{H}^{-1}$ die inverse Matrix[4] zu $\mathbf{H}$.

[4] Die Inverse $\mathbf{A}^{-1}$ einer Matrix $\mathbf{A}$ hat die Eigenschaft, dass die Matrixmultiplikation von $\mathbf{A}^{-1}$ mit $\mathbf{A}$ die Einheitsmatrix $\mathbf{1}$ ergibt, $\mathbf{A}^{-1}\mathbf{A} = \mathbf{E}$.

Mit dem so berechneten $\Delta\vec{\mathbf{R}}$ kann man, ausgehend von einer Startstruktur $\vec{\mathbf{R}}_0$, eine neue bessere Struktur $\vec{\mathbf{R}}_{\mathrm{neu}} = \vec{\mathbf{R}}_0 + \Delta\vec{\mathbf{R}}$ finden. Wenn die Potentialenergiefläche tatsächlich ein quadratisches Verhalten hat, so würde dieses sog. *Newton–Raphson*-Verfahren in einem Schritt zum Minimum führen. Speziell in der Nähe eines lokalen Minimums ist die Potentialenergiefläche häufig fast quadratisch[5], und man erzielt mit dem Newton–Raphson-Algorithmus sehr gute Konvergenz, viel besser als bei den rein gradientenbasierten Verfahren.

[5] ein anderer Ausdruck hierfür ist „harmonisch"

Das Problem des Newton–Raphson-Verfahrens ist, dass man zur Berechnung von $\Delta\vec{\mathbf{R}}$ die (Inverse der) Hesse-Matrix berechnen muss.

Wie bereits erwähnt ist das ein sehr aufwendiger Rechenschritt. Daher haben sich in der Praxis sog. *Hessian–Update-Verfahren* etabliert, die versuchen, ausgehend von mehreren Berechnungen des Gradienten für verschiedene Strukturen in der Geometrieoptimierung, eine Näherung für die Hesse-Matrix zu erhalten. Im eindimensionalen Fall entspricht das der genäherten Berechnung der zweiten Ableitung als Differenzenquotient

$$\frac{\mathrm{d}^2 f(x)}{\mathrm{d}x^2} = \frac{\mathrm{d}f'(x)}{\mathrm{d}x} \tag{8.16}$$

$$\approx \frac{\Delta f'(x)}{\Delta x} \tag{8.17}$$

$$= \frac{f'(x+\Delta x) - f'(x)}{\Delta x}, \tag{8.18}$$

allerdings ist der mehrdimensionale Fall deutlich komplizierter, speziell wenn man mit vielen verschiedenen Strukturen arbeiten muss, bei denen sich mehrere Koordinaten gleichzeitig ändern. Daher gibt es verschiedene „Rezepte“ für die Konstruktion einer guten Näherung. Die bekanntesten sind die Verfahren von *Broyden*, *Fletcher*, *Goldfarb* und *Shanno* (BFGS) sowie von *Davidon*, *Fletcher* und *Powell* (DFP). Newton–Raphson-(NR-)artige Methoden mit Näherungen für die (inverse) Hesse-Matrix bezeichnet man als *Quasi-* oder *Pseudo*-NR-Methoden. Im Gegensatz zu den ausschließlich gradientenbasierten Methoden kann man mit (Quasi-)NR-Methoden auch Übergangszustände optimieren.

8.3 Charakterisierung stationärer Punkte

Hat man mit einem Geometrieoptimierungsverfahren einen stationären Punkt gefunden, so muss man noch überprüfen, ob es sich dabei um ein Minimum oder um einen Übergangszustand, bzw. ein Maximum handelt. Für den eindimensionalen Fall bedeutet das, dass man überprüfen muss, ob

$$\frac{\partial^2 E}{\partial X^2} > 0, \tag{8.19}$$

denn ist die zweite Ableitung kleiner als Null, so handelt es sich um ein Maximum. Im mehrdimensionalen Fall muss man überprüfen, ob die Eigenwerte λ_i der Hesse-Matrix alle größer als Null sind. Diese Eigenwerte entsprechen den partiellen zweiten Ableitungen entlang bestimmter Koordinaten, die als *Normalkoordinaten* bezeichnet werden, und die die Richtung der Normalschwingungen des Moleküls angeben. Man erhält die Normalkoordinaten aus den Eigenvektoren der Hesse-Matrix.[6] Die Berechnung der Hesse-Matrix wird daher auch häufig als Schwingungsanalyse oder (Schwingungs-)Frequenzanalyse bezeichnet. Der Vorteil der Normalkoordinaten gegenüber den kartesischen Koordinaten ist, dass alle gemischten zweiten Ableitungen verschwinden.[7] Deswegen kann man den zweiten Ableitungen entlang der Normalkoordinaten direkt ansehen, ob die Energie entlang einer bestimmten Richtung tatsächlich ein Minimum darstellt, oder nicht.

Für Übergangszustände sucht man aber gerade einen stationären Punkt, der entlang einer Koordinatenrichtung ein Maximum darstellt.

[6] Um die Eigenwerte λ_i und die Eigenvektoren $\vec{\mathbf{L}}_i$ der Hesse-Matrix zu erhalten, muss man die Gleichung

$$\mathbf{H}\vec{\mathbf{L}}_i = \lambda_i \vec{\mathbf{L}}_i \tag{8.20}$$

lösen. Diese Gleichung hat $3N$ mögliche Lösungen λ_i, $\vec{\mathbf{L}}_i$, die man alle bestimmen muss.

[7] Die Hesse-Matrix in Normalkoordinaten ist eine Diagonalmatrix.

Die Forderung für einen Übergangszustand würde also (neben $\vec{\mathbf{g}} = 0$) lauten, dass *genau* einer der Eigenwerte der Hesse-Matrix negativ sein muss, alle anderen dagegen positiv. Die Normalkoordinate zum negativen Eigenwert gibt dann die Richtung an, die vom Edukt-Minimum zum Produkt-Minimum führt, sie stellt also die *Reaktionskoordinate* dar.

Es sollte noch erwähnt werden, dass Schwingungswellenzahlen/-frequenzen aus den Quadratwurzeln der Eigenwerte λ_i erhalten werden können, also

$$\tilde{\nu}_i \propto \sqrt{\lambda_i}. \tag{8.21}$$

Da viele Quantenchemie-Programme bei einer Frequenzanalyse nicht die Eigenwerte λ_i, sondern direkt die Schwingungswellenzahlen ausgeben, müssten bei Übergangszuständen eigentlich imaginäre Wellenzahlen auftauchen. Es hat sich jedoch eingebürgert, statt einer imaginären Wellenzahl einfach eine negative Wellenzahl anzugeben. Das Vorzeichen signalisiert dann einfach, dass der zugehörige Eigenwert der Hesse-Matrix ein negatives Vorzeichen trägt.

8.4 Lokale vs. Globale Optimierung

Mit den besprochenen Verfahren zur Geometrieoptimierung findet man in aller Regel nur das nächstgelegene Minimum. Bei Molekülen, die in vielen verschiedenen Konformationen vorliegen können, bedeutet das, dass man lediglich die Konformation finden wird, die der gewählten Startstruktur am ähnlichsten ist. Das gleiche gilt natürlich auch für verschiedene Isomere bzw. verschiedene Konfigurationen. Startet man beispielsweise für das Molekül mit der Summenformel C_2H_4O mit einer enolartigen Struktur, so wird man zwar die optimalen Bindungslängen und -winkel des Ethenol-Moleküls erhalten, aber nicht die Struktur des energieärmeren Ethanals. Um unter allen möglichen Konfigurationen bzw. Konformationen diejenige mit der niedrigsten Energie zu finden, also das sog. *globale Minimum*, müsste man sich Startstrukturen für alle denkbaren Konfigurationen bzw. Konformationen überlegen, und für jede dieser Strukturen eine Geometrieoptimierung durchführen. Häufig kann man aufgrund chemischer Erfahrung schon eine Reihe von Strukturen ausschließen, aber speziell bei ungewöhnlichen Molekülen übersieht man leicht relevante Konformere.

In anderen Fällen, z.B. bei Oligopeptiden (oder noch schlimmer bei Proteinen) ist die Zahl der Konformere so groß, dass man nicht mehr per Hand alle Startstrukturen aufsetzen kann. In solchen Fällen können empirische Verfahren helfen, die anhand empirischer Regeln und parametrisierter Energieausdrücke sehr schnell eine große Zahl von Konformeren generieren und hinsichtlich ihrer Energie vergleichen können. Die energetisch niedrigsten Kandidatenstrukturen einer solchen Konformerensuche kann man dann mit quantenchemischen Geometrieoptimierungen weiter untersuchen. Manchmal werden zu einer solchen Konformerensuche auch Methoden der Moleküldynamik eingesetzt, bei denen man sich, wiederum meistens auf Basis parametrisierter Energieausdrücke, die zeitliche Bewegung der Moleküle ansieht, um

Rückschlüsse auf ihre optimale Struktur zu erhalten. Nach wie vor ist jedoch das Problem der globalen Optimierung von z.B. Proteinstrukturen ungelöst und Gegenstand aktiver Forschung.