

Quantenchemie und Theorie der Spektroskopie

Einleitung

1. Über die theoretischen Grundlagen der Chemie.
Postulate und Rezepte (Zustandsfunktion, Pauli-Prinzip, Operatoren, Schrödinger-Gleichung, Erwartungswerte).

Atome

2. H-Atom (Kugelkoordinaten, Quantenzahlen, komplexe und reelle Atomorbitale).
He-Atom (Elektronendichte, Singulett- und Triplett-Zustände).

Zweiatomige Moleküle

3. H_2^+ -Molekül-Ion (Born-Oppenheimer-Beschreibung, elektronische Schrödinger-Gleichung, Variationstheorem, *Linear Combination of Atomic Orbitals* (LCAO), hermitesche Eigenwertprobleme und ihre Lösung).
4. H_2 -Molekül : unabhängige Elektronen (Hartree-Produkte, Slater-Determinanten). Elektronenkorrelation (vollständige Konfigurationswechselwirkung).
5. HeH^+ -Molekül-Ion : *Self-Consistent Field* (SCF) (Funktionalvariation, *Restricted and Unrestricted Hartree-Fock Theory* (RHF & UHF)).
6. Zwei-Zentren-Integrationen über Basisorbitalen vom Slater- und Gauss-Typ. Populationsanalysen.
7. Hohenberg-Kohn-Theoreme, Dichtefunktionaltheorie.
8. Vibratorische Schrödinger-Gleichung (Kraftkonstante, linearer harmonischer Oszillator, Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren).
9. Rotatorische Schrödinger-Gleichung (Trägheitsmoment, starrer Rotator).
Translatorische Schrödinger-Gleichung (freie Partikel, Metalle).

Mehratomige Moleküle

10. Drei- und Vier-Zentren-Integrale (Gauss'sches Produkttheorem, *Gaussian Contracted Sets*, Integralapproximationen nach Rüdenberg und Mulliken (EHMO, ZDO, NDDO)).
11. Schwingungsanalyse (Normalkoordinaten).
12. Symmetrische und asymmetrische Kreiselmoleküle.

Elektrische Dipolübergänge

13. Zeitabhängige Störungstheorie, Übergangsmomente und -intensitäten.

Rückblick, Ausblick

Über die theoretischen Grundlagen der Chemie

(nach HANS PRIMAS und ULRICH MÜLLER-HEROLD : Elementare Quantenchemie. B.G. Teubner, Stuttgart (1984).)

Was darf man von einer guten naturwissenschaftlichen Theorie erwarten ?

Dass sie

- empirisch richtig
- logisch konsistent
- anschaulich
- strukturell einfach

und (mit Einschränkung)

- praktisch brauchbar

ist.

Empirische Richtigkeit erfordert, dass der Geltungsbereich der Theorie bekannt ist; innerhalb ihres Geltungsbereichs soll sie allgemein gültig sein. Numerische Übereinstimmung von berechneten und gemessenen Grössen wird verlangt, und Ergebnisse experimenteller Untersuchungen sollen voraussagbar sein. Ein signifikantes Auseinanderklaffen von Theorie und Experiment muss zu einer Revision der Theorie führen.

Die semiempirischen Modelle der Quantenchemie haben nicht den Status fundamentaler Theorien : hier wird vor allem die harte Forderung nach quantitativer Richtigkeit innerhalb des Geltungsbereichs mehr oder weniger aufgegeben (wie zum Beispiel auch in den phänomenologischen Modellvorstellungen der Valenztheorie, der Oktettregel ...).

Die *logische Konsistenz* der Theorie wird durch ihre mathematische Formalisierung erreicht. Eine fundamentale Theorie ist ein mathematisch voll formalisiertes, auf wenigen Grundpostulaten basierendes Schema.

Anschaulichkeit heisst hier nicht, dass zur Formulierung der Theorie nur Begriffe herangezogen werden, die unmittelbar aus der Alltagserfahrung gewonnen werden. Damit eine theoretische Betrachtungsweise lern- und lehrbar ist, muss sie Begriffe bilden, die einen überpersönlichen Charakter haben (wie zum Beispiel der Kreis, die natürlichen Zahlen, Ordnung und Symmetrie oder der historische Atombegriff).

Praktisch brauchbar muss eine fundamentale Theorie nicht automatisch sein. Die meisten Naturerscheinungen zeigen sich dem Wissenschaftler als äusserst verwickelte Phänomenkomplexe.

Trotzdem fordert der Theoretiker, dass die Natur durch *strukturell einfache* Theorien zu beschreiben ist, in denen man die Vielfalt ihrer Erscheinungen auf wenige Prinzipien zurückführen kann. Vom Alltagsstandpunkt aus betrachtet können strukturell einfache Theorien sogar als ausgefallen, künstlich und kompliziert erscheinen (so wie die meisten Alltagsphänomene vom theoretischen Standpunkt her gesehen überaus komplex sind). Dass der Weg von der Empirie zur Theorie historisch sehr lang und beschwerlich war (man erinnere sich zum Beispiel an das Linienspektrum des Wasserstoffatoms und die frühe Deutung dieses Schlüsselexperiments), hat eine strukturell einfache Theorie vergessen.

Die Grundpfeiler der theoretischen Chemie

sind

- die Thermodynamik (makroskopische Theorie der Stoffe),
- die statistische Mechanik,
- die Quantenmechanik (mikroskopische Theorie der Elementarpartikel).

Es gibt heute (noch) keine theoretischen oder empirischen Argumente gegen die Hypothese, dass die *ersten Prinzipien der Quantenmechanik* auch für die chemischen Phänomene Gültigkeit haben. Die für chemische Prozesse relevanten Kräfte sind im wesentlichen die aus der klassischen Physik bekannten elektromagnetischen Kräfte. Besondere chemische Kräfte gibt es nicht.

Die Kräfte der starken und schwachen Wechselwirkung spielen in der Chemie keine Rolle, wenn man die Existenz und die Stabilität der Atomkerne, sowie der Elementarteilchen Proton, Neutron und Elektron als phänomenologisch gegeben ansieht. Gravitationskräfte zwischen Elektronen und Atomkernen sind viel zu schwach, als dass sie für die chemischen Bindungsphänomene eine nennenswerte Bedeutung haben könnten.

Die numerische "ab initio"-Quantenchemie hat für kleine Moleküle sehr überzeugende Erfolge erzielt, kann aber (aus technischen Gründen) nicht grenzenlos auf immer grössere Systeme ausgedehnt werden. Ohne Quantenmechanik sind chemische Phänomene nicht zu verstehen, doch darf die Rolle physikalischer Theorien für die Chemie auch nicht überschätzt werden. Fragen wie : Was ist ein Alkalimetall ? Was ist ein Keton ? Was ist ein Enzym ? Was ist eine Zelle ? können durch quantenchemische Rechnungen nicht beantwortet werden.

Ist die Quantenchemie paradox ?

Die Quantenmechanik ist heute mehr als siebzig Jahre alt, und ihre Voraussagen wurden bisher ohne Ausnahme bestätigt. Trotzdem reißt die Diskussion und die Interpretation der Quantenmechanik nicht ab.

Das entscheidend Neue an ihr ist nämlich, dass es in Quantensystemen miteinander *inkompatible Eigenschaften* gibt. Historische begegnet man ihnen zum Beispiel unter dem Namen der Welle-Teilchen-Dualität der Materie. Man versuchte damit, innerhalb der klassischen Denkweise mit Hilfe einer Kombination von "Wellenbild" und "Teilchenbild" das Wesen des Mikrokosmos zu erfassen. Auf diese Weise sind Paradoxa nicht zu vermeiden, denn beispielsweise ist ein Elektron weder ein Teilchen noch eine Welle. Es hat in unserer gewohnten Umgebung kein Analogon. Trotzdem ist es ein reales Objekt, das in der Chemie eine entscheidend wichtige Rolle spielt und das durch die Quantenmechanik korrekt beschrieben wird. Paradoxa entstehen nur, wenn in illegitimer Weise Begriffsbildungen der klassischen Physik auf nichtklassische Objekte übertragen werden.

Zusätzliche Literatur :

Hans Primas : "Chemistry, Quantum Mechanics and Reductionism", *Lecture Notes in Chemistry* **24** (1981), Springer-Verlag, Berlin.

Hans Primas : "Kann Chemie auf Physik reduziert werden ?", *Chemie in unserer Zeit* **19** (1985), 109 & 160.

1. Postulate und Rezepte

(nach HANS PRIMAS und ULRICH MÜLLER-HEROLD : Elementare Quantenchemie. B.G. Teubner, Stuttgart (1984).)

Die Quantenmechanik ist eine schwierige, reichlich abstrakte Theorie, mit der nicht nur der Anfänger, sondern auch etablierte Fachleute ihre Schwierigkeiten haben. Glücklicherweise ist sie jedoch viel leichter anzuwenden als zu verstehen. Zum Eingewöhnen erscheint es deshalb ratsam, erst einmal zu sehen, wie man etwas macht. Irgendwann später kann man dann versuchen, die erlernten und angewandten Rezepte tiefer zu verstehen.

Bei der Formulierung solcher Rezepte lässt sich ein Mindestmass an mathematischer Formalisierung nicht vermeiden ^[1]. Selbstverständlich ist das Wesentliche naturwissenschaftlicher Theorien jedoch ihr begrifflicher Inhalt und nicht der mathematische Formalismus. Ein hochentwickelter abstrakter Apparat schafft aber weniger Schwierigkeiten als durch ihn vermieden werden.

Im folgenden beschränken wir uns meist auf die Beschreibung von Systemen aus Atomkernen und Elektronen, deren Eigenschaften sich mit der Zeit nicht ändern. Solche Systeme befinden sich in *stationären*, das heisst zeitunabhängigen Zuständen. Korrekturen durch relativistische Effekte sowie der Einfluss eines quantisierten elektromagnetischen Feldes bleiben dabei unberücksichtigt.

[1] “Die Philosophie steht geschrieben in diesem grossartigen Buch, das ich das Universum nenne, man kann es aber nicht verstehen, wenn man nicht zuvor gelernt hat, seine Sprache zu verstehen : es ist in der Sprache der Mathematik geschrieben.” (GALILEI (1623))

1.1. Operatoren

Für jede beobachtbare Eigenschaft (Observable) eines quantenmechanischen Systems existiert ein entsprechender linearer HERMITEScher ^[2] Operator.

Wie findet man die Operatoren zu einer klassischen Grösse ?

Zuerst wird der klassische Ausdruck der untersuchten Observablen in Abhängigkeit der CARTESISchen Ortskoordinaten (x, y, z) , Impulskomponenten (p_x, p_y, p_z) und der Zeit (t) formuliert. Die Zuordnung dieser klassischen Variablen zu quantenmechanischen Operatoren geschieht in der SCHRÖDINGERSchen *Ortsdarstellung* gemäss der folgenden Tabelle (*Korrespondenzprinzip*) :

	Variable	Operator
Ortskoordinaten	x, y, z	$\hat{x} = x, \hat{y} = y, \hat{z} = z$
Impulskomponenten	p_x, p_y, p_z	$\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}, \hat{p}_y = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y}, \hat{p}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z}$
Zeit	t	$\hat{t} = t$

mit $i = \sqrt{-1}$, $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ und $h = 6.626 \dots \cdot 10^{-34} Js$, der PLANCKSchen Konstanten.

Wie in der klassischen Punktmechanik ein abgeschlossenes System durch seine HAMILTON-Funktion $H = K + V$, der Summe von kinetischer Energie K und potentieller Energie V charakterisiert werden kann, wird ein quantenmechanisches System durch den seiner klassischen HAMILTON-Funktion korrespondierenden HAMILTON-Operator beschrieben.

^[2] Ein Operator \hat{O} ist heisst HERMITESch, wenn für zwei Funktionen $f(x)$ und $g(x)$ gilt :

$$\int f^*(\hat{O}g)dx = \left(\int g^*(\hat{O}f)dx \right)^* = \int g(\hat{O}f)^*dx = \int g(\hat{O}^* f^*)dx.$$

In der HAMILTONSchen Beschreibung benützt man als Basisvariable die N Ortsvektoren \mathbf{r}_j und die N Vektoren \mathbf{p}_j des linearen Impulses der punktförmig vorgestellten Partikel des Systems mit den Massen m_j :

$$H(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N) = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \frac{1}{m_j} |\mathbf{p}_j|^2 + V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N). \quad (1.1)$$

Der HAMILTON-Operator eines abgeschlossenen N -Teilchen-Systems lautet also in der SCHRÖDINGERSchen Ortsdarstellung ^[3] :

$$\hat{H} = H(\hat{\mathbf{r}}_1, \dots, \hat{\mathbf{r}}_N; \hat{\mathbf{p}}_1, \dots, \hat{\mathbf{p}}_N) = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{j=1}^N \frac{1}{m_j} \Delta_j + V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N), \quad (1.2)$$

mit

$$\Delta_j = \left(\frac{\partial^2}{\partial x_j^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_j^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_j^2} \right), \quad (1.3)$$

dem LAPLACE-Operator des Teilchens am Ort \mathbf{r}_j in CARTESISchen Koordinaten.

Kommentar :

Das Korrespondenzprinzip spielte in der Entwicklung der Quantentheorie eine grosse Rolle. Obwohl es leicht anwendbar ist, darf man sich aber nicht irreführen lassen : obwohl Worte wie “Teilchen”, “Ort” und “Impuls” vorkommen, haben diese in der Quantenmechanik eine vom klassischen Sprachgebrauch abweichende Bedeutung.

^[3] \mathbf{p}_j mit sich selbst skalar multipliziert, ergibt :

$$|\mathbf{p}_j|^2 = p_{x_j}^2 + p_{y_j}^2 + p_{z_j}^2.$$

Mit der Übersetzungsvorschrift des Korrespondenzprinzips erhält man :

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x_j} \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x_j} + \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y_j} \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y_j} + \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z_j} \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z_j} = -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial x_j^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_j^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_j^2} \right).$$

Beispiel : Der HAMILTON-Operator des Wasserstoff-Atoms

Näherung unendlich grosser Kernmasse :

Mit der Begründung, dass die Ruhemasse des Elektrons m_e sehr viel kleiner ist als die Protonen-Ruhemasse m_p ($= 1836.15 \dots \times m_e$), wird der Schwerpunkt des Zwei-Partikel-Systems mit dem Kernort (im Koordinatenursprung) gleichgesetzt.

Kinetische Energie K des Elektrons mit der Geschwindigkeit \mathbf{v} :

$$K = \frac{m_e}{2} |\mathbf{v}|^2 = \frac{1}{2m_e} |m_e \mathbf{v}|^2 = \frac{1}{2m_e} |\mathbf{p}|^2. \quad (1.4)$$

Elektrostatische Attraktionsenergie V von Elektron (Ladung $-e$) und Proton (Ladung $+e$) im Abstand $|\mathbf{r}|$ (in Einheiten des "Système International d'Unités") :

$$V = \frac{-e \cdot e}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}|}. \quad (1.5)$$

(ϵ_0 ist die Dielektrizitätskonstante des Vakuums).

HAMILTON-Funktion :

$$H(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = K(\mathbf{p}) + V(\mathbf{r}) = \frac{1}{2m_e} |\mathbf{p}|^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}|}. \quad (1.6)$$

HAMILTON-Funktion in CARTESISchen Koordinaten :

$$H(x, y, z, p_x, p_y, p_z) = \frac{1}{2m_e} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}. \quad (1.7)$$

HAMILTON-Operator in CARTESISchen Koordinaten :

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}. \quad (1.8)$$

Führt man m_e , e , \hbar und $4\pi\epsilon_0$ als Basiseinheiten ein (anstelle der vier internationalen Masseinheiten Meter, Kilogramm, Sekunde und Ampère), so erhält man den dimensionslosen HAMILTON-Operator in *atomaren Einheiten* :

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \Delta - \frac{1}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}. \quad (1.9)$$

1.2. Zustandsfunktionen

a. Jeder Zustand eines Systems aus N Partikeln wird durch eine (im allgemeinen komplexwertige) *Zustandsfunktion*

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, t) \quad (1.10)$$

aller N dreidimensionalen Ortsvektoren \mathbf{r}_i und der Zeit t beschrieben.

b. Wir interpretieren das Produkt

$$|\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, t)|^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N \quad (1.11)$$

als Wahrscheinlichkeit,

das Teilchen 1 in dem um \mathbf{r}_1 zentrierten Volumenelement,

das Teilchen 2 in dem um \mathbf{r}_2 zentrierten Volumenelement, ... und

das Teilchen N in dem um \mathbf{r}_N zentrierten Volumenelement zur Zeit t anzutreffen (*BORNsche Wahrscheinlichkeitsinterpretation*).

Ψ muss deswegen eine überall eindeutige Funktion sein.

Der durch die Volumenelemente dividierten Wahrscheinlichkeit

$$|\Psi|^2 = \Psi^* \Psi = \Psi \Psi^* \quad (1.12)$$

kommt also die Bedeutung einer *Wahrscheinlichkeitsdichte* zu, die überall reell und nicht-negativ ist : $|\Psi|^2 \geq 0$.

Da die Gesamtwahrscheinlichkeit, das Partikel zur Zeit t in irgendeinem Bereich des ganzen $3N$ -dimensionalen *Konfigurationsraums* anzutreffen, gleich 1 sein muss, lautet die *Normierungsbedingung* (zum Beispiel im CARTESischen Koordinatensystem) :

$$\int_{x_1=-\infty}^{+\infty} \int_{y_1=-\infty}^{+\infty} \dots \int_{z_N=-\infty}^{+\infty} |\Psi|^2 dx_1 dy_1 \dots dz_N := 1, \quad (1.13)$$

wobei $dx_j dy_j dz_j \equiv d\mathbf{r}_j$ ist.

Eine notwendige Voraussetzung für die Existenz dieses Integrals besteht darin, dass für alle $3N$ Ortskoordinaten q_j gelten muss :

$$\lim_{q_j \rightarrow \pm\infty} \Psi(q_j, t) = 0. \quad (1.14)$$

Eine solche *quadratintegrable* Funktion Ψ lässt sich durch Multiplikation mit einer reellen Konstanten immer auf 1 normieren.

Ein quantenmechanisches Elementarsystem (Atomkern, Proton, Neutron, Elektron) ist vollständig charakterisiert durch seine Masse, seine elektromagnetischen Momente (elektrische Ladung, magnetisches Dipolmoment, elektrisches Quadrupolmoment ...) und seinen *Spin* ^[4].

Zwei Elementarsysteme gleicher Masse, gleichen Spins und gleicher elektromagnetischer Momente können in keiner Weise unterschieden werden. Das bedeutet, dass Elektronen, Protonen, aber auch ²H-, ¹²C- und ¹³C-Kerne als *strikte identisch* zu betrachten sind. Ihre Ortskoordinaten können also miteinander vertauscht werden, ohne dass sich irgendeine physikalische Eigenschaft des Systems, dem sie angehören, ändert.

Es zeigt sich, dass es genau zwei Klassen von Elementarsystemen gibt :

- solche mit halbzahligen Spin (*Fermionen*)
wie z.B. Elektronen, Protonen und ¹³C-Kerne,
- solche mit ganzzahligen Spin (*Bosonen*)
wie z.B. ²H- und ¹²C-Kerne.

Zur Charakterisierung dieser beiden Klassen führt man eine zusätzliche Koordinate, die *Spinvariable* ω ein, die mit den Koordinaten des Ortsvektors \mathbf{r} in einem neuen, vierdimensionalen Vektor \mathbf{x} zusammengefasst wird :

$$\mathbf{x} \equiv \{\mathbf{r}, \omega\}. \quad (1.15)$$

^[4] Der Spin eines quantenmechanischen Systems ist eine Form des Drehimpulses, die es in der klassischen Mechanik von Massenpunkten nicht gibt und welche daher auch nicht über ein *Korrespondenzprinzip* in die Quantenmechanik eingeführt werden kann. Vielmehr wird er als Ergänzung zum quantenmechanischen Analogon des klassischen Drehimpulses - dem *Bahndrehimpuls* $\hat{\mathbf{l}} = \hat{\mathbf{q}} \times \hat{\mathbf{p}}$ - eingeführt. Für die Summe $\hat{\mathbf{j}} = \hat{\mathbf{l}} + \hat{\mathbf{s}}$ beider Drehimpulse gilt dann wieder ein Drehimpulserhaltungssatz.

Die CARTESISCHEN Komponenten dieses neuen *Spindrehimpulses* $\hat{\mathbf{s}}$ können als quadratische Matrizen dargestellt werden, die gewissen *Vertauschungsrelationen* genügen. Den grössten Eigenwert einer dieser Matrizen (dividiert durch \hbar) nennt man den *Spin* des betreffenden Systems, die Anzahl dieser Eigenwerte repräsentiert seine verschiedenen Orientierungsmöglichkeiten.

Das nun formulierbare PAULISCHE *Ausschlussprinzip* stellt eine weitere Anforderung an die Ψ -Funktion :

c. Nur solche Zustandsfunktionen eines Systems mit gleichartigen Teilchen sind zulässig, die symmetrisch (antisymmetrisch) bezüglich einer simultanen Vertauschung der Ortskoordinaten zweier ununterscheidbarer Bosonen (Fermionen) sind. Für zwei identische Partikel j und k schreibt man das PAULI-Prinzip zum Beispiel wie folgt :

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_k, \dots, \mathbf{x}_N) = \begin{matrix} \text{Bosonen} \\ \pm \\ \text{Fermionen} \end{matrix} \Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_k, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_N). \quad (1.16)$$

Auf diese Weise wird es möglich, einer nunmehr $4N$ -dimensionalen N -Partikel-Zustandsfunktion von Beginn an die allein zulässige Symmetrie-Antisymmetrie-Eigenschaft aufzuprägen. Die Spinvariable ω dient dabei der Teilchenindizierung.

Kommentar :

1. Die ganze Information über die Eigenschaften eines Systems sind in ihren zulässigen Zustandsfunktionen Ψ_j enthalten. Sie zu ermitteln, ist deshalb von höchstem Rang.

2. Man kann dabei zunächst die PAULISCHEN Symmetrie- und Antisymmetrieforderungen solange ignorieren, bis man das Ensemble von PAULI-symmetrischen und PAULI-antisymmetrischen Zustandsfunktionen ermittelt hat. Mit diesem Satz sind anschliessend solche Ψ -Funktionen zu konstruieren, die der PAULISCHEN Permutationsregel für identische Bosonen und identische Fermionen des Systems entsprechen. Auf diese Weise erhält man zum Beispiel erlaubte Zustandsfunktionen für Kerngerüste von Molekülen, die im allgemeinen sowohl unterscheidbare als auch identische Atomkerne enthalten.

3. Elektronische Zustände sind nur von den Koordinaten der ununterscheidbaren Elektronen abhängig. Diese sind identische Fermionen mit nur zwei möglichen Spin-Orientierungen, charakterisierbar durch zwei orthonormale *Spinfunktionen* $\alpha(\omega)$ und $\beta(\omega)$:

$$\int \alpha^*(\omega)\alpha(\omega)d\omega = \int \beta^*(\omega)\beta(\omega)d\omega = 1, \quad (1.17)$$

$$\int \alpha^*(\omega)\beta(\omega)d\omega = \int \beta^*(\omega)\alpha(\omega)d\omega = 0. \quad (1.18)$$

Beispiel : Zwei-Elektronen-Systeme

Setzt sich ein stationärer Zwei-Elektronen-Zustand $\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$ multiplikativ aus einem ortsabhängigen Anteil $\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ und einem reinen Spinanteil zusammen, so können vier verschiedene Produkte formuliert werden :

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \times \begin{cases} \alpha(\omega_1)\alpha(\omega_2) \\ \alpha(\omega_1)\beta(\omega_2) \\ \beta(\omega_1)\alpha(\omega_2) \\ \beta(\omega_1)\beta(\omega_2). \end{cases} \quad (1.19)$$

Während die Produkte $\alpha(\omega_1)\alpha(\omega_2)$ und $\beta(\omega_1)\beta(\omega_2)$ symmetrisch sind bezogen auf die Vertauschung beider Elektronen, sind $\alpha(\omega_1)\beta(\omega_2)$ und $\beta(\omega_1)\alpha(\omega_2)$ weder symmetrisch noch antisymmetrisch, sondern unsymmetrisch. Erst ihre beiden (durch den Faktor $\frac{1}{\sqrt{2}}$ normierten) Kombinationen

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \times \begin{cases} \alpha(\omega_1)\alpha(\omega_2) & \text{(s)} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \alpha(\omega_1)\beta(\omega_2) + \beta(\omega_1)\alpha(\omega_2) \} & \text{(s)} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \alpha(\omega_1)\beta(\omega_2) - \beta(\omega_1)\alpha(\omega_2) \} & \text{(a)} \\ \beta(\omega_1)\beta(\omega_2) & \text{(s)} \end{cases} \quad (1.20)$$

können als symmetrisch (s) oder antisymmetrisch (a) charakterisiert werden.

Damit die Antisymmetrie der Gesamtfunktion $\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$ erfüllt ist, müssen die symmetrischen Spinanteile (s) mit antisymmetrischen Ortsfunktionen $\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ verknüpft werden. Umgekehrt gehört zur antisymmetrischen Spinkombination (a) ein symmetrischer Ortsanteil.

1.3. SCHRÖDINGER-Gleichung

Die Zeitevolution der Zustandsfunktion $\Phi_j(t)$ eines Quantensystems mit einem *zeitabhängigen* HAMILTON-Operator $\hat{H}(t)$ wird durch die *zeitabhängige SCHRÖDINGER-Gleichung*

$$\hat{H}(t)\Phi_j(t) = i\hbar \frac{\partial \Phi_j(t)}{\partial t} \quad (1.21)$$

beschrieben. Zur Lösung dieser Differentialgleichung muss die Zustandsfunktion $\Phi_j(t)$ zu einem Anfangszeitpunkt ($t = 0$) vorgegeben werden.

Der HAMILTON-Operator wird immer dann *zeitabhängig*, wenn das System von aussen in deterministischer Weise gestört wird. Die zeitliche Entwicklung eines abgeschlossenen Quantensystems mit dem *zeitunabhängigen* HAMILTON-Operator \hat{H} ist gegeben durch

$$\Phi_j(t) = \Psi_j \cdot \exp\left(-\frac{itE_j}{\hbar}\right), \quad (1.22)$$

wobei Ψ_j eine Lösung der *zeitunabhängigen SCHRÖDINGER-Gleichung*

$$\hat{H}\Psi_j = \Psi_j \cdot E_j \quad (1.23)$$

ist ^[5]. Diese hat die Form einer *Eigenwertgleichung* mit dem *Eigenwert* E_j , der j -ten erlaubten Zustandsenergie des abgeschlossenen, stationären Systems. Entsprechend repräsentiert die *Eigenfunktion* Ψ_j den zugehörigen stationären Zustand.

Kommentar :

Dieses Postulat ermöglicht es, die erlaubten Energien atomarer und molekularer Systeme rechnerisch zu bestimmen, und diese mit experimentellen Ergebnissen zu vergleichen. Das Problem, die Energien stationärer Zustände zu berechnen ist damit reduziert auf die Suche nach denjenigen Ψ_j und E_j , die die *zeitunabhängige SCHRÖDINGER-Gleichung* erfüllen.

^[5] Durch Einsetzen in die *zeitabhängige Differentialgleichung* erhält man :

$$\hat{H}\Psi_j \exp\left(-\frac{itE_j}{\hbar}\right) = i\hbar \Psi_j \exp\left(-\frac{itE_j}{\hbar}\right) \cdot \frac{-iE_j}{\hbar} = \Psi_j \exp\left(-\frac{itE_j}{\hbar}\right) \cdot E_j$$

Die HERMITESche (oft sogar symmetrische) Eigenschaft des (reellen) HAMILTON-Operators hat zur Folge, dass alle seine Energie-Eigenwerte reellwertig sind : $E_j = E_j^*$.

Ferner sind zwei Zustands-Eigenfunktionen Ψ_j und Ψ_k , die zu verschiedenen Energie-Eigenwerten E_j und E_k gehören, *orthogonal* zueinander :

$$\int \Psi_j^* \Psi_k d^N \mathbf{r} = \int \Psi_k^* \Psi_j d^N \mathbf{r} = 0, \quad (1.24)$$

(Notation : $d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \equiv d^N \mathbf{r}$) [6].

Orthogonalität und Normierungsbedingung fasst man oft zusammen im KRONECKER-Symbol δ . Ψ_j und Ψ_k heissen *orthonormiert*, wenn :

$$\int \Psi_j^* \Psi_k d^N \mathbf{r} = \int \Psi_k^* \Psi_j d^N \mathbf{r} = \delta_{jk} \equiv \begin{cases} 1 & \text{falls } j = k, \\ 0 & \text{falls } j \neq k. \end{cases} \quad (1.25)$$

[6] Aus $\hat{H}\Psi_j = \Psi_j \cdot E_j$ und $\hat{H}^*\Psi_k^* = \Psi_k^* \cdot E_k^*$ erhält man durch Linksmultiplikation mit Ψ_k^* bzw. Ψ_j und anschließender Integration :

$$\begin{aligned} \int \Psi_k^* (\hat{H}\Psi_j) d^N \mathbf{r} &= \int \Psi_k^* (\Psi_j \cdot E_j) d^N \mathbf{r} = E_j \int \Psi_k^* \Psi_j d^N \mathbf{r}, \\ \int \Psi_j (\hat{H}^*\Psi_k^*) d^N \mathbf{r} &= \int \Psi_j (\Psi_k^* \cdot E_k^*) d^N \mathbf{r} = E_k^* \int \Psi_j \Psi_k^* d^N \mathbf{r}. \end{aligned}$$

Die Differenz

$$\underbrace{\int \Psi_k^* (\hat{H}\Psi_j) d^N \mathbf{r} - \int \Psi_j (\hat{H}^*\Psi_k^*) d^N \mathbf{r}}_{=0} = (E_j - E_k^*) \int \Psi_k^* \Psi_j d^N \mathbf{r}$$

muss wegen der HERMITIZITÄT des Operators gleich Null sein.

Zu unterscheiden sind zwei Fälle :

- $k = j$: Das Integral der rechten Seite verschwindet nicht. Also muss $E_j = E_j^*$ sein. Diese Bedingung ist nur für reellwertige Konstanten erfüllt.
- $k \neq j$: Das Integral der rechten Seite verschwindet, denn voraussetzungsgemäss ist $E_j \neq (E_k = E_k^*)$.

Beispiel : Translatorische SCHRÖDINGER-Gleichung

Die partielle Differentialgleichung

$$-(1/2M)\Delta(\mathbf{r})\Psi(\mathbf{r}) = \Psi(\mathbf{r}) \cdot E \quad (1.26)$$

beschreibt die Translation eines Teilchens der Masse M (in der atomaren Masseinheit m_e) in einem potentialfreien Gebiet ($V = 0$).

Eine Lösung dieser besonders einfachen SCHRÖDINGER-Gleichung gelingt durch die Technik der *Variablenseparation* mit den folgenden drei Teilschritten :

- Man setze $\Psi(\mathbf{r})$ als Produkt von Funktionen an, die ihrerseits nur von je einer Variablen abhängen (*Separationsansatz*).
- Man setze diese Produktfunktion in die partielle Differentialgleichung ein und versuche, sie in eine Summe von Termen umzuwandeln, von denen jeder nur von einer Variablen abhängt. Die Summe dieser Terme muss konstant sein.
- Weil die Argumente der verschiedenen Funktionen unabhängig voneinander variiert werden können, muss auch jeder Term für sich konstant sein. Für jede Variable lässt sich deshalb eine separate, gewöhnliche Differentialgleichung formulieren. Gelingt dies, so hat sich der Separationsansatz als gerechtfertigt erwiesen.

In CARTESISCHEN Koordinaten lautet die translatorische SCHRÖDINGER-Gleichung :

$$-\frac{1}{2M} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \Psi(x, y, z) = \Psi(x, y, z) \cdot E. \quad (1.27)$$

Der einfache (von Null verschiedene) Separationsansatz

$$\Psi(x, y, z) := X(x)Y(y)Z(z) \neq 0 \quad (1.28)$$

verknüpft drei neue, eindimensionale Funktionen $X(x)$, $Y(y)$ und $Z(z)$ multiplikativ miteinander. Durch Einsetzen in die partielle Differentialgleichung erhält man :

$$\frac{\partial^2 X(x)}{\partial x^2} \cdot YZ + X \cdot \frac{\partial^2 Y(y)}{\partial y^2} \cdot Z + XY \cdot \frac{\partial^2 Z(z)}{\partial z^2} = -2M \cdot XYZ \cdot E, \quad (1.29)$$

oder (nach Division durch $XYZ \neq 0$) :

$$\frac{1}{X} \frac{\partial^2 X(x)}{\partial x^2} + \frac{1}{Y} \frac{\partial^2 Y(y)}{\partial y^2} + \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z(z)}{\partial z^2} = -2M \cdot E. \quad (1.30)$$

Die Summe der drei linksseitigen Terme ist also konstant. Ferner bleiben bei Variation von x auch die beiden y - und z -abhängigen Summanden konstant. Nennt man die Summe aller konstanten Terme $-k_x^2$, so kann man schreiben :

$$\frac{1}{X} \frac{d^2 X}{dx^2} = -k_x^2 \quad \text{oder} \quad \frac{d^2 X}{dx^2} + k_x^2 X = 0. \quad (1.31)$$

Entsprechendes gilt für die beiden restlichen Koordinaten :

$$\frac{1}{Y} \frac{d^2 Y}{dy^2} = -k_y^2 \quad \text{oder} \quad \frac{d^2 Y}{dy^2} + k_y^2 Y = 0, \quad (1.32)$$

und

$$\frac{1}{Z} \frac{d^2 Z}{dz^2} = -k_z^2 \quad \text{oder} \quad \frac{d^2 Z}{dz^2} + k_z^2 Z = 0. \quad (1.33)$$

Die Summe der drei *Separationskonstanten* $-k_x^2$, $-k_y^2$ und $-k_z^2$ ergibt $-2M \cdot E$, also gilt :

$$k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 = 2M \cdot E. \quad (1.34)$$

Die (uneigentliche) Lösung (mit einer Konstanten \mathcal{N})

$$X(x) = \mathcal{N} \cdot \exp(ik_x x) \quad (1.35)$$

der ersten gewöhnlichen Differentialgleichung ist nicht normierbar, solange man das Integrationsgebiet nicht einschränkt :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} X^*(x) X(x) dx = \mathcal{N}^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \underbrace{\exp(-ik_x x) \exp(ik_x x)}_{=1} dx = \infty. \quad (1.36)$$

Kann sich das Teilchen frei im Raum bewegen, so wird die Wahrscheinlichkeit, es in einem endlichen Volumenelement anzutreffen, gleich Null. Man beschränkt seine Bewegung deshalb auf ein endliches Teilgebiet und erhält dadurch eigentliche, das heisst normierbare Lösungen. Für ein eindimensionales potentialfreies Gebiet der Länge L_x kann man folgende normierbare Lösungen angeben :

$$X(x) = \mathcal{N} \cdot \sin(k_x x), \quad \text{falls} \quad 0 \leq x \leq L_x. \quad (1.37)$$

Auf dem Rand des “eindimensionalen Kastens” nehmen sie den Wert Null an :

$$X(0) = X(L_x) = 0. \quad (1.38)$$

Diese *Randbedingungen* sind nur erfüllt, wenn eine natürliche Zahl von Sinushalbwellen der Länge π gleich der Gesamtlänge L_x ist :

$$k_x = \frac{n_x \pi}{L_x} \quad \text{mit} \quad n_x = 1, 2, \dots \quad (1.39)$$

Analoge Resultate erhält man aus den Differentialgleichungen für $Y(y)$ und $Z(z)$. Die erlaubten Translationsenergien werden also durch drei *Quantenzahlen* (n_x, n_y, n_z) charakterisiert :

$$E_{(n_x, n_y, n_z)} = \frac{\pi^2}{2M} \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right). \quad (1.40)$$

Im Falle geringer Partikelmasse M und kleiner “Kastenslängen” L_x , L_y und L_z ist das Spektrum der erlaubten Energien diskret oder quantisiert (“Quantentheorie”). Mit zunehmender Teilchenmasse und wachsendem Integrationsgebiet verschwindet diese Diskretisierung allerdings : ein quasi-kontinuierliches Energiespektrum entsteht ^[7]. Die zugehörigen Lösungen der translatorischen SCHRÖDINGER-Gleichung lauten :

$$\begin{aligned} \Psi_{(n_x, n_y, n_z)} &= X_{n_x}(x) Y_{n_y}(y) Z_{n_z}(z) \\ &= \mathcal{N} \cdot \sin\left(\frac{n_x \pi}{L_x} \cdot x\right) \sin\left(\frac{n_y \pi}{L_y} \cdot y\right) \sin\left(\frac{n_z \pi}{L_z} \cdot z\right). \end{aligned} \quad (1.41)$$

Aus der Normierungsbedingung $\int \Psi^* \Psi dx dy dz := 1$ erhält man schliesslich für den Normierungsfaktor \mathcal{N} ^[8] :

$$\mathcal{N} = \mathcal{N}_x \mathcal{N}_y \mathcal{N}_z = \left(\frac{2}{L_x}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{2}{L_y}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{2}{L_z}\right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{8}{L_x L_y L_z}\right)^{\frac{1}{2}}. \quad (1.42)$$

^[7] In einem Metallquader makroskopischer Ausdehnung, dessen Valenzelektronen näherungsweise als voneinander unabhängig und frei beweglich angesehen werden können, liegen die erlaubten Energien sehr dicht beieinander.

^[8] Für die normierte Teillösung $X_{n_x}(x)$ muss gelten :

$$1 := \int_0^{L_x} X_{n_x}^2(x) dx = \mathcal{N}_x^2 \underbrace{\int_0^{L_x} \sin^2\left(\frac{n_x \pi}{L_x} \cdot x\right) dx}_{=L_x/2} \implies \mathcal{N}_x = \left(\frac{2}{L_x}\right)^{\frac{1}{2}}.$$

1.4. Erwartungswerte

Wird irgendeine Observable O durch den Operator \hat{O} repräsentiert, so ist der durch ihre Messung an einer grossen Anzahl n gleichartiger Systeme im Mittel erhaltene Wert für einen durch die *normierte* Funktion Ψ beschriebenen Zustand gleich dem *Erwartungswert* \bar{O} von \hat{O} :

$$\bar{O} = \int \Psi^*(\hat{O}\Psi)d^N \mathbf{r} = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n O_j. \quad (1.43)$$

O_j bezeichnet das numerische Resultat der j -ten Messung von O .

Kommentar :

$\sigma_{O,\Psi}$ bezeichne die *Streuung* (*Standardabweichung*) der Messwerte einer Observablen O an einem System im Zustand Ψ . Ihr Quadrat $\sigma_{O,\Psi}^2$, die *Dispersion* (*Varianz*), ist gegeben durch

$$\sigma_{O,\Psi}^2 = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n \{O_j - \bar{O}\}^2, \quad (1.44)$$

also gemäss dem Erwartungswertpostulat auch durch

$$\sigma_{O,\Psi}^2 = \int \Psi^* (\{\hat{O} - \bar{O}\}^2 \Psi) d^N \mathbf{r}. \quad (1.45)$$

1. Die Dispersion $\sigma_{O,\Psi}^2$ einer Observablen O bezüglich eines Zustands Ψ verschwindet genau dann, wenn Ψ eine quadratintegrale Eigenfunktion von \hat{O} ist

$$\sigma_{O,\Psi}^2 = 0 \iff \hat{O}\Psi = \Psi \cdot o \quad \text{oder} \quad (\hat{O} - o)\Psi = 0 \quad (1.46)$$

wobei der Eigenwert o gleich dem Erwartungswert von \hat{O} bezüglich Ψ ist : $o = \int \Psi^*(\hat{O}\Psi)d^N \mathbf{r} = \bar{O}$.

2. Für zwei beliebige Observable A und B gilt ferner (ohne Herleitung) :

$$\sigma_{A,\Psi}\sigma_{B,\Psi} \geq \frac{1}{2} \left| \int \Psi^* (\{\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}\}\Psi) d^N \mathbf{r} \right|. \quad (1.47)$$

Für die Operatoren der Ortskoordinaten \hat{q} und Impulskomponenten \hat{p} , für die die *Vertauschungsrelation* $\hat{q}\hat{p} - \hat{p}\hat{q} = i\hbar$ gilt, folgt damit die berühmte HEISENBERG'sche *Unbestimmtheitsrelation*

$$\sigma_{A,\Psi}\sigma_{B,\Psi} \geq \frac{1}{2}\hbar. \quad (1.48)$$

Dieses Resultat zeigt, dass eine quantenmechanische Zustandsfunktion Ψ nie Eigenfunktion aller Operatoren sein kann. Es können also niemals alle potentiellen Eigenschaften des Systems aktualisiert sein.

Beispiel : Variationstheorem

Für eine beliebige normierte *Testfunktion* Φ ist der Erwartungswert \bar{E} der Energie immer grösser als der niedrigste exakte (zur Eigenfunktion Ψ_0 gehörende) Eigenwert E_0 :

$$\left(\bar{E} = \int \Phi^* (\hat{H}\Phi) d^N \mathbf{r} \right) \geq E_0. \quad (1.49)$$

Zum Beweis entwickelt man Φ als Linearkombination der (im allgemeinen unendlich vielen) normierten Eigenfunktionen von \hat{H} :

$$\Phi^* = \sum_{j=1}^{\infty} c_j^* \Psi_j^* \quad \text{und} \quad \Phi = \sum_{k=1}^{\infty} c_k \Psi_k, \quad (1.50)$$

wobei

$$\hat{H}^* \Psi_j^* = \Psi_j^* \cdot E_j^* \quad \text{und} \quad \hat{H} \Psi_k = \Psi_k \cdot E_k. \quad (1.51)$$

Wegen der Normiertheit von Φ und der Orthonormalität der Eigenfunktionen von \hat{H} gilt :

$$1 = \int \Phi^* \Phi d^N \mathbf{r} = \sum_{j=1}^{\infty} c_j^* \sum_{k=1}^{\infty} c_k \underbrace{\int \Psi_j^* \Psi_k d^N \mathbf{r}}_{=\delta_{jk}} = \sum_{j=1}^{\infty} c_j^* c_j. \quad (1.52)$$

Einsetzen der linearen Entwicklung ergibt :

$$\begin{aligned} \bar{E} &= \int \Phi^* (\hat{H}\Phi) d^N \mathbf{r} = \int \left(\sum_{j=1}^{\infty} c_j^* \Psi_j^* \right) \left(\hat{H} \sum_{k=1}^{\infty} c_k \Psi_k \right) d^N \mathbf{r} \\ &= \sum_{j=1}^{\infty} c_j^* \sum_{k=1}^{\infty} c_k \int \Psi_j^* (\hat{H} \Psi_k) d^N \mathbf{r} \\ &= \sum_{j=1}^{\infty} c_j^* \sum_{k=1}^{\infty} c_k \underbrace{\int \Psi_j^* (\Psi_k \cdot E_k) d^N \mathbf{r}}_{=E_k \cdot \delta_{jk}} = \sum_{j=1}^{\infty} c_j^* c_j E_j. \end{aligned} \quad (1.53)$$

E_0 , der niedrigste Eigenwert von \hat{H} , erfüllt die folgende Ungleichung :

$$\sum_{j=1}^{\infty} c_j^* c_j E_j \geq \left(\sum_{j=1}^{\infty} c_j^* c_j E_0 = E_0 \underbrace{\sum_{j=1}^{\infty} c_j^* c_j}_{=1} = E_0 \right) \quad (1.54)$$

Daraus folgt : $(\bar{E} = \int \Phi^* (\hat{H}\Phi) d^N \mathbf{r}) \geq E_0$.

Das Gleichheitszeichen ist erfüllt, wenn die Testfunktion Φ gleich der energieniedrigsten Eigenfunktion Ψ_0 von \hat{H} ist.

2. Das Wasserstoff-Atom

In der *Näherung unendlich grosser Kernmasse*, das heisst unter der Annahme, dass

- der Kern in Ruhe ist, und dass
- der Schwerpunkt des Zwei-Partikel-Systems bestehend aus Kern und Elektron mit dem Kernort gleichgesetzt werden kann,

wird die Gesamtenergie des H-Atoms und der wasserstoffähnlichen Ionen (He^\oplus , $\text{Li}^{2\oplus}$, $\text{Be}^{3\oplus}$, ...) durch den HAMILTON-Operator für das Elektron (Masse m_e und Ladung $-e$) in einem radialsymmetrischen COULOMB-Feld einer Punktladung Ze (Kernladungszahl Z) im Koordinatenursprung beschrieben. In atomaren Einheiten und CARTESISCHEN Koordinaten lautet er ähnlich wie in Gleichung (1.9) :

$$\hat{H}_{(x,y,z)} = -\frac{1}{2}\Delta_{(x,y,z)} - \frac{Z}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}. \quad (2.1)$$

Die Variablen x , y , und z der zugehörigen SCHRÖDINGER-Gleichung

$$\hat{H}_{(x,y,z)}\Psi(x, y, z) = \Psi(x, y, z) \cdot E \quad (2.2)$$

lassen sich (wegen $(x^2 + y^2 + z^2)^{-1/2}$) allerdings nicht voneinander separieren.

Hingegen führt die beschriebene Separationstechnik bei der entsprechenden SCHRÖDINGER-Gleichung

$$\left\{ -\frac{1}{2}\Delta_{(r,\vartheta,\varphi)} - \frac{Z}{r} \right\} \Psi(r, \vartheta, \varphi) = \Psi(r, \vartheta, \varphi) \cdot E \quad (2.3)$$

des *Kugelkoordinatensystems* mit den Variablen

$$0 \leq r < \infty \quad , \quad 0 \leq \vartheta < \pi \quad \text{und} \quad 0 \leq \varphi < 2\pi \quad (2.4)$$

zum Ziel.

Während der CARTESISCHE LAPLACE-Operator $\Delta_{(x,y,z)}$ die einfache, aus Gleichung (1.3) bekannte Form hat, sieht der LAPLACE-Operator in sphärischen Koordinaten sehr viel komplizierter aus :

$$\Delta_{(r,\vartheta,\varphi)} = \frac{1}{r^2} \left\{ \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right\}. \quad (2.5)$$

Am einfachsten erhält man ihn aus seiner verallgemeinerten Darstellung, dem LAPLACE-BELTRAMI-Operator.

Der LAPLACE-Operator in beliebigen Koordinatensystemen

Für die Umrechnung des LAPLACE-Operators von einem n -dimensionalen Koordinatensystem $\mathbf{u} = (u_1, u_2, \dots, u_n)$ in ein neues beliebiges n -dimensionales Koordinatensystem $\mathbf{v} = (v_1, v_2, \dots, v_n)$ mit

$$u_1 = u_1(v_1, v_2, \dots, v_n) \quad u_2 = u_2(v_1, v_2, \dots, v_n) \quad \dots \quad (2.6)$$

eignet sich besonders seine verallgemeinerte Darstellung, der LAPLACE-BELTRAMI-Operator :

$$\Delta = \frac{1}{\sqrt{g}} \sum_i \sum_j \frac{\partial}{\partial v_j} \left((\mathbf{G}^{-1})_{ij} \sqrt{g} \frac{\partial}{\partial v_i} \right) \quad (2.7)$$

(O. FORSTER : *Analysis III* (1983), §3. Partielle Integration) .

Mit g wird die Determinante der *metrischen Matrix* $\mathbf{G} = \mathbf{J}^\dagger \mathbf{J}$ bezeichnet, gebildet aus der JACOBI-Matrix \mathbf{J} und ihrer Transponierten. \mathbf{G}^{-1} ist die Inverse der Matrix \mathbf{G} .

$$g = |\mathbf{G}| = |\mathbf{J}^\dagger \mathbf{J}|, \quad \mathbf{J} = \begin{pmatrix} \frac{\partial u_1}{\partial v_1} & \frac{\partial u_1}{\partial v_2} & \dots & \frac{\partial u_1}{\partial v_n} \\ \frac{\partial u_2}{\partial v_1} & \frac{\partial u_2}{\partial v_2} & \dots & \frac{\partial u_2}{\partial v_n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial u_n}{\partial v_1} & \frac{\partial u_n}{\partial v_2} & \dots & \frac{\partial u_n}{\partial v_n} \end{pmatrix}. \quad (2.8)$$

Jede Spalte j der JACOBI-Matrix definiert die Tangentialvektoren der *Koordinatenlinien* für v_j , auf denen die übrigen $n - 1$ Koordinaten konstante Werte haben.

Beispiel : Kugelkoordinaten

Mit der eindeutigen Abbildungsvorschrift

$$x = r \sin \vartheta \cos \varphi \quad , \quad y = r \sin \vartheta \sin \varphi \quad , \quad z = r \cos \vartheta \quad (2.9)$$

zwischen CARTESISCHEN Koordinaten $\mathbf{u} := (x, y, z)$ und Kugelkoordinaten $\mathbf{v} := (r, \vartheta, \varphi)$ kann der LAPLACE-Operator für Kugelkoordinaten auf einfache Weise bestimmt werden :

$$\mathbf{J} = \begin{pmatrix} \frac{\partial x}{\partial r} & \frac{\partial x}{\partial \vartheta} & \frac{\partial x}{\partial \varphi} \\ \frac{\partial y}{\partial r} & \frac{\partial y}{\partial \vartheta} & \frac{\partial y}{\partial \varphi} \\ \frac{\partial z}{\partial r} & \frac{\partial z}{\partial \vartheta} & \frac{\partial z}{\partial \varphi} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sin \vartheta \cos \varphi & r \cos \vartheta \cos \varphi & -r \sin \vartheta \sin \varphi \\ \sin \vartheta \sin \varphi & r \cos \vartheta \sin \varphi & r \sin \vartheta \cos \varphi \\ \cos \vartheta & -r \sin \vartheta & 0 \end{pmatrix} , \quad (2.10)$$

$$\mathbf{G} = \mathbf{J}^\dagger \mathbf{J} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & r^2 & 0 \\ 0 & 0 & r^2 \sin^2 \vartheta \end{pmatrix} \quad \text{mit} \quad g = |\mathbf{G}| = r^4 \sin^2 \vartheta. \quad (2.11)$$

Wegen der Diagonalform von \mathbf{G} kann auch \mathbf{G}^{-1} sehr einfach berechnet werden

$$\mathbf{G}^{-1} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{r^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{r^2 \sin^2 \vartheta} \end{pmatrix} , \quad (2.12)$$

und der LAPLACE-Operator in Kugelkoordinaten besteht nur aus drei Termen :

$$\begin{aligned} \Delta_{(r,\vartheta,\varphi)} &= \frac{1}{\sqrt{g}} \left\{ \frac{\partial}{\partial r} \left((\mathbf{G}^{-1})_{11} \sqrt{g} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left((\mathbf{G}^{-1})_{22} \sqrt{g} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) \right. \\ &\quad \left. + \frac{\partial}{\partial \varphi} \left((\mathbf{G}^{-1})_{33} \sqrt{g} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \right\} \\ &= \frac{1}{r^2 \sin \vartheta} \left\{ \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \sin \vartheta \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{\partial}{\partial \varphi} \left(\frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \right\} \\ &= \frac{1}{r^2 \sin \vartheta} \left\{ 2r \sin \vartheta \frac{\partial}{\partial r} + r^2 \sin \vartheta \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \cos \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \sin \vartheta \frac{\partial^2}{\partial \vartheta^2} + \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right\} \\ &= \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \left\{ \frac{\partial^2}{\partial \vartheta^2} + \cot \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right\}. \quad (2.13) \end{aligned}$$

Variablenseparation der SCHRÖDINGER-Gleichung :

Separationsansatz : Ψ sei ein Produkt von Funktionen, von denen jede nur von einer Variablen abhängt :

$$\Psi(r, \vartheta, \varphi) := R(r)\Theta(\vartheta)\Phi(\varphi). \quad (2.14)$$

Ausgehend vom LAPLACE-Operator der Form (2.5) ergibt das Einsetzen der Produktfunktion in die SCHRÖDINGER-Gleichung (2.3) :

$$\begin{aligned} -\frac{1}{2r^2} \left\{ \Theta\Phi \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + R\Phi \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{d}{d\vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{d\Theta}{d\vartheta} \right) + \right. \\ \left. + R\Theta \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} \right\} - \frac{Z}{r} R\Theta\Phi = R\Theta\Phi \cdot E. \end{aligned} \quad (2.15)$$

Jeder Differentialoperator wirkt auf eine Funktion nur einer Koordinate !

Versuchen wir zunächst, die Φ -Funktion zu separieren; dies geschieht durch Multiplikation der Gleichung (2.15) mit $-2r^2 \sin^2 \vartheta / R\Theta\Phi$.

Nach dem Umordnen einiger Terme erhält man :

$$\begin{aligned} \frac{\sin^2 \vartheta}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + 2r^2 \sin^2 \vartheta \left(E + \frac{Z}{r} \right) + \\ + \frac{\sin \vartheta}{\Theta} \frac{d}{d\vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{d\Theta}{d\vartheta} \right) + \frac{1}{\Phi} \frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} = 0. \end{aligned} \quad (2.16)$$

Die ersten beiden Terme sind zwar noch gemischt r - und ϑ -abhängig, aber es gibt jetzt nur noch einen Term, der φ -abhängig ist. Solange nur φ variiert wird, bleiben die ersten drei Terme zusammen unverändert, das heisst :

$$\text{Konstante} + \frac{1}{\Phi} \frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} = 0, \quad (2.17)$$

oder

$$\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} = \alpha \cdot \Phi \quad (2.18)$$

mit α , der neu eingeführten Separationskonstanten.

Bis jetzt haben wir angenommen, dass nur φ sich ändert, während r und ϑ konstant gehalten werden. Allerdings ist auch klar, dass der φ -Term bei Variation von r und ϑ unbeeinflusst bleibt. Der φ -Term ist also stets konstant, nicht nur unter der Bedingung konstant gehaltener Koordinaten r und ϑ !

Mit (2.18) ergibt sich aus (2.16) unter Division durch $\sin^2 \vartheta$:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + 2r^2 \left(E + \frac{Z}{r} \right) + \\ & + \frac{1}{\Theta \sin \vartheta} \frac{d}{d\vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{d\Theta}{d\vartheta} \right) + \frac{\alpha}{\sin^2 \vartheta} = 0. \end{aligned} \quad (2.19)$$

Mit der Division durch $\sin^2 \vartheta$ haben wir die ϑ - und r -abhängigen Terme voneinander separiert. Die ersten zwei hängen ausschliesslich von r ab, die letzten beiden ausschliesslich von ϑ . Die beiden r -abhängigen Terme zusammen müssen deshalb gleich einer Konstanten (β) sein; die Summe der ϑ -abhängigen Terme ergibt folglich $-\beta$:

$$\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + 2r^2 \left(E + \frac{Z}{r} \right) R = \beta R, \quad (2.20)$$

$$\frac{1}{\sin \vartheta} \frac{d}{d\vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{d\Theta}{d\vartheta} \right) + \frac{\alpha\Theta}{\sin^2 \vartheta} = -\beta\Theta. \quad (2.21)$$

Mit dem Separationsansatz (2.14) ist es also gelungen, die partielle Differentialgleichung (2.3) in drei gewöhnliche Differentialgleichungen (2.18), (2.20) und (2.21) aufzutrennen, von denen jede nun einzeln gelöst werden muss.

Lösung der Differentialgleichung für $\Phi(\varphi)$:

Die folgende normierte Funktion

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(im\varphi) \quad (2.22)$$

stellt eine Lösung der Differentialgleichung (2.18) dar, wie leicht durch Einsetzen der Funktion Φ und ihrer zweiten Ableitung nach φ

$$\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} = \frac{1}{\sqrt{2}} \exp(im\varphi) \cdot i^2 m^2 = -m^2 \Phi \quad (2.23)$$

gezeigt werden kann :

$$\alpha = -m^2. \quad (2.24)$$

$\Phi(\varphi)$ hat allerdings quadratintegabel und eindeutig zu sein. Für beliebige Winkel $2\pi \cdot m$ muss deshalb gelten :

$$\Phi(2\pi m + \varphi) = \Phi(\varphi). \quad (2.25)$$

Diese Bedingung periodischer Geschlossenheit ist nur dann erfüllt, wenn m ganzzahlig ist :

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (2.26)$$

m charakterisiert als *Quantenzahl* die unendlich vielen quadratintegablen und eindeutigen Lösungen der Differentialgleichung (2.18).

Ersetzt man die Lösungspaare

$$\Phi_{(m)} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(im\varphi) \quad \text{und} \quad \Phi_{(-m)} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(-im\varphi) \quad (2.27)$$

durch die folgenden renormierten Linearkombinationen :

$$\Phi_{(m,+)} = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \Phi_{(m)} + \Phi_{(-m)} \} \quad \text{und} \quad \Phi_{(m,-)} = \frac{-i}{\sqrt{2}} \{ \Phi_{(m)} - \Phi_{(-m)} \}, \quad (2.28)$$

so erhält man rein reellwertige Funktionen, die ebenfalls die Differentialgleichung (2.18) erfüllen.

Lösung der Differentialgleichung für $\Theta(\vartheta)$:

Durch die Variablensubstitution $u := \cos \vartheta$ bringt man (2.21) mit

$$\Theta(\vartheta) := f(u) = f(\cos \vartheta) \quad (2.29)$$

zunächst auf eine etwas einfachere Form ^[1] :

$$(1 - u^2) \frac{d^2 f}{du^2} - 2u \frac{df}{du} + \left\{ \beta - \frac{m^2}{1 - u^2} \right\} f(u) = 0. \quad (2.30)$$

Die Separationskonstante α wurde dabei nach (2.24) wieder durch $-m^2$ ($m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$) ersetzt. Diese LEGENDRESche *Differentialgleichung* kann für den Spezialfall $m = 0$ mit Hilfe eines Polynomansatzes für $f(u)$ gelöst werden; im allgemeinen Fall ($m \neq 0$) muss zunächst der Term $-\frac{m^2}{1-u^2} f(u)$ eliminiert werden; dies gelingt durch den folgenden *Produktansatz* :

$$f(u) = (1 - u^2)^{\frac{|m|}{2}} g(u). \quad (2.31)$$

Setzt man die Ableitungen

$$\frac{df}{du} = (1 - u^2)^{\frac{|m|}{2}} \frac{dg}{du} - |m|u(1 - u^2)^{\frac{|m|}{2}-1} g(u) \quad (2.32)$$

und

$$\begin{aligned} \frac{d^2 f}{du^2} &= (1 - u^2)^{\frac{|m|}{2}} \frac{d^2 g}{du^2} - 2|m|u(1 - u^2)^{\frac{|m|}{2}-1} \frac{dg}{du} + \\ &+ \left\{ |m|(|m| - 2)u^2(1 - u^2)^{\frac{|m|}{2}-2} - |m|(1 - u^2)^{\frac{|m|}{2}-1} \right\} g(u) \end{aligned} \quad (2.33)$$

in die LEGENDRESche Differentialgleichung (2.30) ein, so erhält man :

^[1] Setzt man die Differentialquotienten

$$\frac{d\Theta}{d\vartheta} = \frac{d\Theta}{du} \cdot \frac{du}{d\vartheta} = -\sin \vartheta \frac{d\Theta}{du} := -\sqrt{1 - u^2} \frac{df}{du}$$

und

$$\frac{d^2 \Theta}{d\vartheta^2} = -\sin \vartheta \frac{d^2 \Theta}{du^2} \cdot \frac{du}{d\vartheta} - \cos \vartheta \frac{d\Theta}{du} := (1 - u^2) \frac{d^2 f}{du^2} - u \frac{df}{du}$$

in (2.21) ein, so erhält man (2.30).

$$(1 - u^2)^{\frac{|m|}{2}+1} \frac{d^2 g}{du^2} - 2u(|m| + 1)(1 - u^2)^{\frac{|m|}{2}} \frac{dg}{du} + \left\{ (\beta - |m|)(1 - u^2)^{\frac{|m|}{2}} - m^2(1 - u^2)^{\frac{|m|}{2}} \right\} g(u) = 0. \quad (2.34)$$

Division von (2.34) durch $(1 - u^2)^{\frac{|m|}{2}}$ ergibt :

$$(1 - u^2) \frac{d^2 g}{du^2} - 2u(|m| + 1) \frac{dg}{du} + [\beta - |m|(|m| + 1)]g(u) = 0. \quad (2.35)$$

Abgesehen von einigen Konstanten unterscheidet sich (2.35) von (2.30) nur durch das Fehlen des letzten Terms. Eine (partikuläre) Lösung der neuen Differentialgleichung (2.35) findet man mit Hilfe des folgenden *Polynomansatzes* für die bisher nicht spezifizierte Funktion $g(u)$:

$$g(u) := \sum_{k=0}^{k_{max}} c_k u^k \quad \text{mit} \quad k_{max} \geq 0. \quad (2.36)$$

Die Wahl eines solchen Polynomansatzes resultiert aus der Forderung, dass die vollständige Potenzreihenentwicklung nach endlich vielen Gliedern abbrechen muss, damit $g(u)$ als Faktor in einer Zustandsfunktion für das Wasserstoffatom normierbar, das heisst quadratintegrabel ist. k_{max} entspricht dann dem Grad des Lösungspolynoms. Setzt man (2.36) und die Ableitungen

$$\frac{dg}{du} = \sum_{k=1}^{k_{max}} k c_k u^{k-1} \quad (2.37)$$

und

$$\frac{d^2 g}{du^2} = \sum_{k=2}^{k_{max}} k(k-1) c_k u^{k-2} \quad (2.38)$$

in die Gleichung (2.35) ein, so ergibt sich :

$$(1 - u^2) \sum_{k=0}^{k_{max}} k(k-1) c_k u^{k-2} - 2u(|m| + 1) \sum_{k=0}^{k_{max}} k c_k u^{k-1} + [\beta - |m|(|m| + 1)] \sum_{k=0}^{k_{max}} c_k u^k = 0. \quad (2.39)$$

Oder, nach Potenzen von u geordnet :

$$\sum_{k=0}^{k_{max}} \left\{ (k+2)(k+1)c_{k+2} - k(k-1)c_k - 2(|m|+1)kc_k + \right. \\ \left. + [\beta - |m|(|m|+1)]c_k \right\} u^k = 0. \quad (2.40)$$

Da die linke Seite für alle Werte von u Null ergeben muss, ist jeder einzelne Koeffizient von den einzelnen Potenzen von u gleich Null zu setzen, und man erhält :

$$(k+2)(k+1)c_{k+2} - k(k-1)c_k - 2(|m|+1)kc_k + \\ + [\beta - |m|(|m|+1)]c_k = 0. \quad (2.41)$$

Daraus ergibt sich die folgende *Rekursionsformel* :

$$c_{k+2} = \frac{(|m|+k)(|m|+k+1) - \beta}{(k+1)(k+2)} \cdot c_k. \quad (2.42)$$

Der Abbruch der Entwicklung (2.36) nach $k_{max} \geq 0$ Gliedern ist immer dann gewährleistet, wenn

$$c_{k_{max}+2} = 0 \quad \text{und} \quad c_{k_{max}} \neq 0. \quad (2.43)$$

Der Zähler aus (2.42) muss also für k_{max} verschwinden; für die Separationskonstante β ergibt sich daraus :

$$\beta = \underbrace{(|m| + k_{max})}_{:=l} \underbrace{(|m| + k_{max} + 1)}_{:=l} \quad \text{mit} \quad k_{max} \geq 0. \quad (2.44)$$

Führt man für die Summe von $|m|$ und k_{max} die ganze Zahl l ein, so ergibt sich für den Grad k_{max} des Polynoms (2.36) : $k_{max} = l - |m| \geq 0$, das heisst $l \geq |m|$ oder

$$l \geq 0 \quad \text{und} \quad -l \leq m \leq +l. \quad (2.45)$$

Unnormierte Lösungen der Differentialgleichung (2.35) erhält man, wenn man für den ersten geraden Koeffizienten c_0 und den ersten ungeraden Koeffizienten c_1 des Polynomansatzes beliebige Werte (zum Beispiel

1) vorgibt. Zu beliebig vorgegebenen c_0 und c_1 gibt es für ein fest vorgegebenes $\beta = l(l+1)$ mit $l \geq |m|$ genau ein Polynom

$$g_{lm}(u) = \sum_{k=0}^{l-|m|} c_k u^k \quad \text{mit} \quad \begin{cases} c_1, c_3, c_5 \dots = 0 & \text{falls } l = 0, 2, 4, \dots \\ c_0, c_2, c_4 \dots = 0 & \text{falls } l = 1, 3, 5, \dots \end{cases}, \quad (2.46)$$

dessen übrige Koeffizienten der Rekursionsformel (2.42) genügen.

$ m $	l	β	c_0	c_1	c_2	c_3	$g_{lm}(u)$	$f_{lm}(u)$
0	0	0	1				1	1
0	1	2	0	1			u	u
0	2	6	1	0	3		$1 - 3u$	$1 - 3u$
0	3	12	0	1	0	$-\frac{10}{6}$	$u - \frac{5}{3}u^3$	$u - \frac{5}{3}u^3$
1	1	2	1				1	$(1 - u^2)^{\frac{1}{2}}$
1	2	6	0	1			u	$(1 - u^2)^{\frac{1}{2}}u$
1	3	12	1	0	$-\frac{10}{2}$		$1 - 5u^2$	$(1 - u^2)^{\frac{1}{2}}(1 - 5u^2)$
2	2	6	1				1	$1 - u^2$
2	3	12	0	1			u	$(1 - u^2)u$
3	3	12	1				1	$(1 - u^2)^{\frac{3}{2}}$

Die Funktionen $f_{lm}(u)$ aus Gleichung (2.31) sind eng verwandt mit den sogenannten – den Polynomen $g_{lm}(u)$ – zugeordneten LEGENDRE-Funktionen $P_l^{|m|}$ mit der Orthogonalitätseigenschaft

$$\int_{-1}^{+1} P_l^{|m|}(u) P_{l'}^{|m|}(u) du = \frac{2}{(2l+1)} \frac{(l+|m|)!}{(l-|m|)!} \cdot \delta_{ll'}. \quad (2.47)$$

Um diesen Zusammenhang der Form

$$P_l^{|m|}(u) = N_l^{|m|} \cdot f_{lm}(u) = N_l^{|m|} \cdot (1 - u^2)^{\frac{|m|}{2}} g_{lm}(u) \quad (2.48)$$

herzustellen, bedarf es einer entsprechenden Normierung mit dem aus (2.47) zu ermittelnden Faktor $N_l^{|m|}$.

Macht man die Variablensubstitution $u := \cos \vartheta$ wieder rückgängig, so erhält man mit (2.29) schliesslich als Lösungen $\Theta_{lm}(\vartheta)$ der Differentialgleichung (2.21) :

$$\Theta_{lm}(\vartheta) = \left\{ \frac{(2l+1)(l-|m|)!}{2(l+|m|)!} \right\}^{\frac{1}{2}} P_l^{|m|}(\cos \vartheta) \quad (2.49)$$

mit den ganzzahligen Quantenzahlen m und $l \geq |m|$.

Lösung der Differentialgleichung für $R(r)$:

Zur Vereinfachung der gewöhnlichen Differentialgleichung (2.10) mit $\beta = l(l+1)$ und $l \geq |m|$ führt man zunächst eine Produktfunktion $p(r)$ ein :

$$p(r) = r \cdot R(r). \quad (2.50)$$

Einsetzen von

$$R(r) = \frac{1}{r} \cdot p(r) \quad (2.51)$$

und den Differentialquotienten

$$\frac{dR}{dr} = \frac{1}{r} \left(\frac{dp}{dr} - \frac{1}{r} \cdot p(r) \right), \quad (2.52)$$

$$\frac{d^2R}{dr^2} = \frac{1}{r} \left(\frac{d^2p}{dr^2} - \frac{2}{r} \frac{dp}{dr} + \frac{2}{r^2} \cdot p(r) \right) \quad (2.53)$$

ergibt (nach Division durch r) eine neue Differentialgleichung für $p(r)$:

$$\frac{d^2p}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} \cdot p(r) + \frac{2Z}{r} \cdot p(r) = -2E \cdot p(r). \quad (2.54)$$

Funktionen, die (2.54) erfüllen und quadratintegrabel sind, müssen für $r \rightarrow \infty$ abklingen. Um einen geeigneten Lösungsansatz zu wählen, untersucht man deshalb zunächst die Form der Differentialgleichung (2.54) beim Grenzübergang $r \rightarrow \infty$. Die Faktoren $\frac{1}{r^2}$ und $\frac{1}{r}$ in Gleichung (2.54) führen dazu, dass der zweite und der dritte Term der linken Seite gegenüber den restlichen beiden Termen vernachlässigbar sind, wenn r gross genug ist. Im Grenzfall $r \rightarrow \infty$ erhält man also aus (2.54) :

$$\frac{d^2p}{dr^2} = -2E \cdot p(r) \quad (r \rightarrow \infty) \quad (2.55)$$

Eine asymptotische Lösung von (2.55) ist offenbar :

$$p(r) = \exp(\pm\sqrt{-2E} \cdot r) \quad (r \rightarrow \infty). \quad (2.56)$$

Für bindende Zustände ist die Energie E des H-Atoms negativ; die Wurzel im Exponenten der asymptotischen Lösung (2.56) ist dann reell. Um normierbar, das heisst quadratintegrabel zu sein, muss $p(r)$ ferner genügend rasch mit wachsendem r verschwinden, das heisst : nur das

negative Vorzeichen des Exponenten in (2.56) kommt in Frage. Ein sinnvoller Lösungsansatz $p(r)$ für die Differentialgleichung (2.54) sollte die asymptotische Lösung (2.56) (mit negativem Vorzeichen des Exponenten) als Faktor enthalten; man wählt deshalb :

$$p(r) = \exp(-\sqrt{-2E} \cdot r) \cdot q(r), \quad (2.57)$$

wobei die Funktion $q(r)$ noch weiter zu spezifizieren sein wird.

Setzt man (2.57) sowie die Differentialquotienten

$$\frac{dp}{dr} = \exp(-\sqrt{-2E} \cdot r) \left(\frac{dq}{dr} - \sqrt{-2E} \cdot q(r) \right), \quad (2.58)$$

$$\frac{d^2p}{dr^2} = \exp(-\sqrt{-2E} \cdot r) \left(\frac{d^2q}{dr^2} - 2\sqrt{-2E} \cdot \frac{dq}{dr} - 2E \cdot q(r) \right) \quad (2.59)$$

in (2.54) ein, so erhält man eine neue (die LAGUERRESche) Differentialgleichung für $q(r)$:

$$\frac{d^2q}{dr^2} - 2\sqrt{-2E} \cdot \frac{dq}{dr} - \frac{l(l+1)}{r^2} \cdot q(r) + \frac{2Z}{r} \cdot q(r) = 0, \quad (2.60)$$

für die man mit einem zu (2.36) analogen Polynomansatz

$$q(r) := \sum_{k=0}^n a_k r^k \quad (n \geq 0) \quad (2.61)$$

eine (partikuläre) Lösung finden kann.

Die Forderung, dass $q(r)$ ein Polynom vom Grad n zu sein hat, resultiert wieder aus der Eigenschaft physikalisch sinnvoller Funktionen, normierbar (das heisst quadratintegrierbar) zu sein.

Analog (2.37) und (2.38) erhält man für die erste und die zweite Ableitung von $q(r)$:

$$\frac{dq}{dr} = \sum_{k=0}^n k a_k r^{k-1}, \quad (2.62)$$

$$\frac{d^2q}{dr^2} = \sum_{k=0}^n k(k-1) a_k r^{k-2}. \quad (2.63)$$

Aus (2.60) wird durch Einsetzen von (2.61), (2.62) und (2.63) :

$$\sum_{k=0}^n \left\{ k(k-1)a_k r^{k-2} - 2\sqrt{-2E} \cdot k a_k r^{k-1} - l(l+1)a_k r^{k-2} + 2Z a_k r^{k-1} \right\} = 0 \quad (2.64)$$

und, nach dem Ausklammern von r^{k-1} :

$$\sum_{k=0}^n \left\{ (k+1)k a_{k+1} - 2\sqrt{-2E} \cdot k a_k - l(l+1)a_{k+1} + 2Z a_k \right\} r^{k-1} = 0. \quad (2.65)$$

Jeder einzelne Koeffizient vor den einzelnen Potenzen von r muss Null ergeben; der Ausdruck in den geschweiften Klammern von (2.65) ist also Null zu setzen. Daraus erhält man die folgende Rekursionsformel für die Koeffizienten des Polynomansatzes (2.61) :

$$a_{k+1} = \frac{2k\sqrt{-2E} - 2Z}{k(k+1) - l(l+1)} \cdot a_k. \quad (2.66)$$

Der Abbruch der Polynomentwicklung (2.61) nach $n \geq 0$ Potenzen ist immer dann gewährleistet, wenn

$$a_{n+1} = 0 \quad \text{und} \quad a_n \neq 0 \quad (2.67)$$

Der Zähler der Rekursionsformel muss also für $k = n \geq 0$ verschwinden. Daraus folgt :

$$n = \frac{Z}{\sqrt{-2E}} \quad (2.68)$$

oder

$$E = -\frac{Z^2}{2n^2}. \quad (2.69)$$

Der Energieeigenwert des H-Atoms hängt also nur von einer neuen Quantenzahl n ab, deren Zusammenhang mit der Quantenzahl l wie folgt ermittelt werden kann : Setzt man (2.69) in (2.66) ein, so lautet die Rekursionsformel jetzt :

$$a_{k+1} = \frac{2Z}{n} \left\{ \frac{k-n}{k(k+1) - l(l+1)} \right\} \cdot a_k, \quad (2.70)$$

oder “rückläufig” geschrieben :

$$a_k = \frac{n}{2Z} \left\{ \frac{k(k+1) - l(l+1)}{k-n} \right\} \cdot a_{k+1}. \quad (2.71)$$

a_k ist Null, falls $k = l$, das heisst $a_l = 0$. Der erste nicht-verschwindende Koeffizient ist also a_{l+1} , das heisst $a_k \neq 0$, falls $k \geq l+1$. n ist aber immer $\geq k$, das heisst $n \geq l+1$ oder $n > l$.

Aus (2.45) und der Ungleichung $n > l$ erhält man schliesslich sämtliche Kombinationsmöglichkeiten für die ganzzahligen Quantenzahlen n , l , und m :

$$n \geq 1 \quad (2.72)$$

$$0 \leq l \leq n - 1 \quad (2.73)$$

$$-l \leq m \leq +l. \quad (2.74)$$

Weil die Energie des H-Atoms nur von der Hauptquantenzahl n abhängt, es für ein gegebenes n aber wegen (2.73) und (2.74)

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2 \quad (2.75)$$

erlaubte Kombinationen der Quantenzahlen l und m gibt, ist jedes Energieniveau n^2 -fach entartet.

Fasst man die Ansätze (2.51), (2.57), und (2.61) sowie das Ergebnis (2.69) zusammen, so erhält man (mit dem Faktor N_{nl} zu normierende) Lösungsfunktionen R_{nl} der folgenden Form :

$$R_{nl}(r) = N_{nl} \cdot \exp\left(\frac{-Zr}{n}\right) \sum_{k=l+1}^n a_k r^{k-1} = N_{nl} \cdot \exp\left(\frac{-Zr}{n}\right) \sum_{k=l}^{n-1} a_{k+1} r^k, \quad (2.76)$$

die man auch als Produkt einer abfallenden Exponentialfunktion, einem “zugeordneten LAGUERRE-Polynom” $L_{n+l}^{2l+1}(\rho)$ mit $\rho = 2Zr/n$ und einem Faktor ρ^l darstellen kann :

$$R_{nl}(r) = - \left\{ \left(\frac{2Z}{n}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3} \right\}^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{\rho}{2}\right) \cdot \rho^l \cdot L_{n+l}^{2l+1}(\rho). \quad (2.77)$$

Die ersten LAGUERRE-Polynome (mit niedrigen Indizes) lauten :

$$L_1^1(\rho) = 1, \quad L_2^1(\rho) = 2\rho - 4, \quad L_3^1(\rho) = -3\rho^2 + 18\rho - 18, \quad L_3^3(\rho) = -6. \quad (2.78)$$

Zusammenfassung :

Die SCHRÖDINGER-Gleichung

$$\left\{ -\frac{1}{2}\Delta_{(r,\vartheta,\varphi)} - \frac{Z}{r} \right\} \Psi(r, \vartheta, \varphi) = \Psi(r, \vartheta, \varphi) \cdot E, \quad (2.79)$$

für die Energie E (in atomaren Einheiten) eines Elektrons im radial-symmetrischen COULOMB-Feld des punktförmig gedachten Kerns mit Ordnungszahl Z lässt sich mit Hilfe des Separationsansatzes

$$\Psi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi) := R_{nl}(r)\Theta_{lm}(\vartheta)\Phi_m(\varphi) \quad (2.80)$$

in einem sphärischen Koordinatensystem mit den Variablen r , ϑ , und φ in drei gewöhnliche Differentialgleichungen separieren. Normierte Produkte der Lösungen dieser drei Differentialgleichungen heissen *Atomorbitale*. Die werden durch drei ganzzahlige *Quantenzahlen* n , l , und m charakterisiert mit den Wertebereichen :

$$n \geq 1 \quad , \quad 0 \leq l \leq (n - 1) \quad , \quad -l \leq m \leq +l. \quad (2.81)$$

Die Energien dieser so charakterisierten Ein-Elektron-Zustände hängen nur von der Quantenzahl n ab und sind n^2 -fach *entartet* :

$$E_n = -\frac{1}{2} \frac{Z^2}{n^2}. \quad (2.82)$$

$-\frac{1}{2}$, die Grundzustands-Energie des Wasserstoff-Atoms ($Z = 1, n = 1$) ist gleich der Hälfte der atomaren Energie-Einheit (benannt nach D.R. HARTREE; $1H \equiv 27.211 \dots eV \equiv 627.51 \dots kcal/Mol$).

Die analytische Form der vierzehn energieniedrigsten, - im allgemeinen komplexwertigen - Atomorbitale und ihre Bezeichnungen werden in der folgenden Tabelle zusammengefasst :

Code	$\Psi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi)$
1s	$\Psi_{100} = (\pi)^{-\frac{1}{2}} (Z)^{\frac{3}{2}} \exp(-Zr)$
2s	$\Psi_{200} = (4)^{-1} (2\pi)^{-\frac{1}{2}} (Z)^{\frac{3}{2}} (2 - Zr) \exp(-Zr/2)$
2p ₀	$\Psi_{210} = (4)^{-1} (2\pi)^{-\frac{1}{2}} (Z)^{\frac{3}{2}} (Zr) \exp(-Zr/2) \cos \vartheta$
2p _{±1}	$\Psi_{21±1} = (8)^{-1} (\pi)^{-\frac{1}{2}} (Z)^{\frac{3}{2}} (Zr) \exp(-Zr/2) \sin \vartheta \exp(\pm i\varphi)$
3s	$\Psi_{300} = (81)^{-1} (3\pi)^{-\frac{1}{2}} (Z)^{\frac{3}{2}} (27 - 18Zr + 2Z^2r^2) \exp(-Zr/3)$
3p ₀	$\Psi_{310} = (81)^{-1} (\pi/2)^{-\frac{1}{2}} (Z)^{\frac{3}{2}} (6 - Zr)(Zr) \exp(-Zr/3) \cos \vartheta$
3p _{±1}	$\Psi_{31±1} = (81)^{-1} (\pi)^{-\frac{1}{2}} (Z)^{\frac{3}{2}} (6 - Zr)(Zr) \exp(-Zr/3) \sin \vartheta \exp(\pm i\varphi)$
3d ₀	$\Psi_{320} = (81)^{-1} (6\pi)^{-\frac{1}{2}} (Z)^{\frac{3}{2}} (Z^2r^2) \exp(-Zr/3) (3 \cos^2 \vartheta - 1)$
3d _{±1}	$\Psi_{32±1} = (81)^{-1} (\pi)^{-\frac{1}{2}} (Z)^{\frac{3}{2}} (Z^2r^2) \exp(-Zr/3) \sin \vartheta \cos \vartheta \exp(\pm i\varphi)$
3d _{±2}	$\Psi_{32±2} = (162)^{-1} (\pi)^{-\frac{1}{2}} (Z)^{\frac{3}{2}} (Z^2r^2) \exp(-Zr/3) \sin^2 \vartheta \exp(\pm 2i\varphi)$

Interessiert man sich für die Aufenthaltswahrscheinlichkeit als Funktion von r allein, so hat man über ϑ und φ zu integrieren und erhält damit die Wahrscheinlichkeit $W_{nl}(r)dr$, dass sich das Elektron im Zustand $\Psi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi)$ in einer Kugelschale mit innerem Radius r und äusserem Radius $r + dr$ befindet :

$$\begin{aligned}
 W_{nl}(r)dr &= \int_{\vartheta=0}^{2\pi} \int_{\varphi=0}^{\pi} |R_{nl}(r)\Theta_{lm}(\vartheta)\Phi_m(\varphi)|^2 r^2 dr \sin \vartheta d\vartheta d\varphi \quad (2.83) \\
 &= |R_{nl}(r)|^2 r^2 dr.
 \end{aligned}$$

$r^2 dr \sin \vartheta d\vartheta d\varphi$ ist dabei das Volumenelement in Kugelkoordinaten.

Der Graph der Antreffwahrscheinlichkeit $W_{10}(r)dr$ des Elektrons im 1s-Orbital hat sein Maximum an der Stelle $a_0 = 0.52918 \dots \text{Å}$, dem BOHRschen Radius. Dieser fungiert als atomare Längeneinheit.

Von der Winkelabhängigkeit der Atomorbitale bekommt man eine gute Vorstellung, wenn man die komplexwertigen Lösungen der Tabelle durch die korrespondierenden reellwertigen Linearkombinationen ersetzt (nach der Vorschrift (2.28)), und ein geeignetes Punktraster eines frei gewähltem Funktionswerts graphisch miteinander verbindet ("Höhenliniendarstellung").

3. Das Wasserstoff-Molekölion H_2^\oplus

H_2^\oplus , ein Dreikörpersystem aus zwei identischen Wasserstoffkernen der Masse M mit den Ortsvektoren \mathbf{R}_1 und \mathbf{R}_2 und einem Elektron der Masse m_e am Ort \mathbf{r} , ist das einfachste Molekül, das es gibt. Wir versuchen zunächst, es mit folgendem HAMILTON-Operator (in atomaren Einheiten)

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\Delta - \frac{1}{2M}(\Delta_1 + \Delta_2) - \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_1|} - \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_2|} + \frac{1}{|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|} \quad (3.1)$$

zu beschreiben. Δ_1 und Δ_2 bezeichnen die LAPLACE-Operatoren der beiden Kerne, Δ denjenigen des Elektrons.

Im BORN-OPPENHEIMER-*Bild* werden die Kerne als unvergleichlich viel schwerer als das Elektron angesehen, so dass sich die schnellen Elektronen um ein an den Stellen \mathbf{R}_1 und \mathbf{R}_2 eingefrorenes Kerngerüst bewegen. Für festgehaltene Kernpositionen ist die kinetische Energie $-(1/2M)(\Delta_1 + \Delta_2)$ der Kerne gleich Null und die Abstossungsenergie $1/|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|$ der Kerne konstant, so dass sich der HAMILTON-Operator (3.1) reduziert auf den *elektronischen HAMILTON-Operator* :

$${}^e\hat{H} = -\frac{1}{2}\Delta - \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_1|} - \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_2|} \quad (3.2)$$

Bei starrem Kerngerüst sind die stationären Zustände des Elektrons gegeben durch rein *elektronische Zustandsfunktionen* ${}^e\Psi_j = {}^e\Psi_j(\mathbf{r}; R)$, die nur noch parametrisch vom Kernabstand $R := |\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|$ abhängen ^[1]. Ebenso sind die zugehörigen Energie-Eigenwerte eE_j der *elektronischen SCHRÖDINGER-Gleichung*

$${}^e\hat{H}{}^e\Psi_j = {}^e\Psi_j \cdot {}^eE_j \quad (3.3)$$

Funktionen von R : ${}^eE_j = {}^eE_j(R)$. Trägt man die Energie der j -ten BORN-OPPENHEIMER-*Gesamtenergie*

$${}^tE_j(R) = {}^eE_j(R) + \frac{1}{R} \quad (3.4)$$

[1] Zur Beschreibung eines Ein-Elektron-Systems bedarf es (wie beim H-Atom) keiner Spinvariable.

als Funktion des Kernabstands R auf, so erhält man eine *Potentialkurve*, deren Minimum dem *Gleichgewichtsabstand* 0R_j , also der *Bindungslänge* des Moleküls im j -ten elektronischen Zustand entspricht.

Es ist eine Besonderheit des H_2^\oplus -Ions, dass seine elektronische SCHRÖDINGER-Gleichung analytisch lösbar ist. Dennoch wollen wir an diesem einfachen Beispiel nur Näherungslösungen anstreben, die wir aus dem (bereits besprochenen) allgemein anwendbaren *Variationsprinzip* ableiten können.

Dieses Variationsprinzip legt folgendes Verfahren zur (approximativen) Berechnung elektronischer Zustandsfunktionen und deren Energien nahe ^[2] : Man setzt die *Testfunktionen* $\psi_j(\mathbf{r})$ als *Linearkombinationen* einer Menge vorgegebener, linear unabhängiger *Basisfunktionen*

$$\{\phi_\mu^*(\mathbf{r}) | \mu = 1, 2, \dots, N_o\} \quad \text{und} \quad \{\phi_\nu(\mathbf{r}) | \nu = 1, 2, \dots, N_o\} \quad (3.5)$$

an :

$$\psi_j^*(\mathbf{r}) = \sum_{\mu=1}^{N_o} C_{\mu j}^* \phi_\mu^*(\mathbf{r}) \quad \text{und} \quad \psi_j(\mathbf{r}) = \sum_{\nu=1}^{N_o} C_{\nu j} \phi_\nu(\mathbf{r}), \quad (j = 1, 2, \dots, N_o) \quad (3.6)$$

und bestimmt die optimalen *Linearkoeffizienten* $C_{\mu j}^*$ und $C_{\nu j}$ wie folgt : Die (im Sinne des Variationsprinzips) beste Testfunktion ist diejenige, deren Erwartungswert (hier mit E_j bezeichnet) bei Variation der Linearkoeffizienten minimal wird, das heisst : dessen sämtliche partielle Ableitungen nach den $C_{\mu j}^*$ und den $C_{\nu j}$ verschwinden :

$$\frac{\partial E_j}{\partial C_{\mu j}^*} = \frac{\partial E_j}{\partial C_{\nu j}} = 0, \quad (\mu, \nu, j = 1, 2, \dots, N_o) \quad (3.7)$$

In einer Chemie, die sich Moleküle aus atomaren Bestandteilen aufgebaut vorstellt, ist es naheliegend, die Testfunktion $\psi_j(\mathbf{r})$ für den elektronischen Zustand j eines molekularen Systems als Linearkombination von Atomorbitalen anzusetzen (*Linear Combination of Atomic Orbitals (LCAO)*). Als Basisfunktionen wählt man zum Beispiel solche Atomorbitale, die den bereits bekannten Lösungen des H-Atoms verwandt sind.

^[2] Solange ausschliesslich *elektronische* HAMILTON-Operatoren, Zustandsfunktionen und -energien diskutiert werden, kann deren Kennzeichnung durch das hochgestellte e entfallen.

Damit die Normierung der Testfunktion bei Variation der Linearkoeffizienten gewährleistet ist, schreibt man für den Erwartungswert :

$$E_j = \frac{\int \psi_j^*(\mathbf{r}) \{\hat{H} \psi_j(\mathbf{r})\} d\mathbf{r}}{\int \psi_j^*(\mathbf{r}) \psi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r}} = \frac{\sum_{\mu, \nu=1}^{N_o} C_{\mu j}^* C_{\nu j} \overbrace{\int \phi_\mu^*(\mathbf{r}) \{\hat{H} \phi_\nu(\mathbf{r})\} d\mathbf{r}}^{:=H_{\mu\nu}}}{\sum_{\mu, \nu=1}^{N_o} C_{\mu j}^* C_{\nu j} \underbrace{\int \phi_\mu^*(\mathbf{r}) \phi_\nu(\mathbf{r}) d\mathbf{r}}_{:=S_{\mu\nu}}} \geq \mathcal{E}_j. \quad (3.8)$$

\mathcal{E}_j bezeichnet hier den wahren Eigenwert der j -ten Eigenfunktion von \hat{H} . Mit den neuen Definitionen $H_{\mu\nu}$ (HAMILTON-Integral) und $S_{\mu\nu}$ (Überlappungsintegral) in (3.8) erhält man :

$$\sum_{\mu, \nu=1}^{N_o} H_{\mu\nu} C_{\mu j}^* C_{\nu j} = \left(\sum_{\mu, \nu=1}^{N_o} S_{\mu\nu} C_{\mu j}^* C_{\nu j} \right) E_j. \quad (3.9)$$

Differenziert man partiell nach einem speziellen $C_{\mu j}^*$ (Produktregel) ^[3] :

$$\sum_{\nu=1}^{N_o} H_{\mu\nu} C_{\nu j} = \left(\sum_{\nu=1}^{N_o} S_{\mu\nu} C_{\nu j} \right) E_j + \left(\sum_{\mu, \nu=1}^{N_o} S_{\mu\nu} C_{\mu j}^* C_{\nu j} \right) \frac{\partial E_j}{\partial C_{\mu j}^*}, \quad (3.10)$$

so erhält man zusammen mit der Optimierungsbedingung (3.7) die folgende Matrixgleichung :

$$(\mathbf{HC})_{\mu j} = (\mathbf{SC})_{\mu j} E_j = (\mathbf{SCE})_{\mu j}, \quad (\mu, j = 1, 2, \dots, N_o) \quad (3.11)$$

Für die Gesamtheit der Matrixelemente lautet (3.11) :

$$\mathbf{HC} = \mathbf{SCE}. \quad (3.12)$$

- \mathbf{H} ist die HERMITESche HAMILTON-Matrix, das heisst $H_{\mu\nu} = H_{\nu\mu}^*$.
- \mathbf{S} ist die HERMITESche Matrix der Überlappungsintegrale, das heisst $S_{\mu\nu} = S_{\nu\mu}^*$.
- \mathbf{C} ist die Matrix der LCAO-Koeffizienten mit der Eigenschaft $\mathbf{C}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{C} = \mathbf{1}$ (\mathbf{C}^\dagger ist die Adjungierte von \mathbf{C} , das heisst $(\mathbf{C}^\dagger)_{ij} = C_{ji}^*$).
- \mathbf{E} ist die reelle Diagonalmatrix der Energien E_j : $(\mathbf{E})_{ij} = E_j \delta_{ij}$.

[3] Partielle Differentiation nach einem speziellen $C_{\nu j}$ liefert das entsprechende komplex konjugierte Resultat.

Die Lösung eines solchen (verallgemeinerten) Eigenwertproblems kann auf folgende Weise geschehen :

Man beginnt mit einer Umformulierung von (3.11) (zunächst ohne Indizierung der Energien) :

$$(\mathbf{H} - E\mathbf{S})\mathbf{c} = \mathbf{0}, \quad (3.13)$$

in der \mathbf{c} eine Spalte (das heisst einen Eigenvektor) der quadratischen Koeffizienten-Matrix \mathbf{C} bezeichnet :

$$\mathbf{C} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & \dots & C_{1N_o} \\ C_{21} & C_{22} & \dots & C_{2N_o} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ C_{N_o1} & C_{N_o2} & \dots & C_{N_oN_o} \end{pmatrix} := (\mathbf{c}_1 \quad \mathbf{c}_2 \quad \dots \quad \mathbf{c}_{N_o}) \quad (3.14)$$

Bei gegebenen Matrizen \mathbf{H} und \mathbf{S} hat diese Gleichung nur dann nicht-triviale Koeffizienten-Vektoren $\mathbf{c} \neq \mathbf{0}$ als Lösungen, wenn die sogenannte *Säkulardeterminante* verschwindet :

$$|\mathbf{H} - E\mathbf{S}| = 0. \quad (3.15)$$

Entwickelt man die Säkulardeterminante, so erhält man ein Polynom N_o -ten Grades in der unbekanntenen Energie E . Ein solches *charakteristisches* Polynom hat N_o Wurzeln $\{E_j | j = 1, 2, \dots, N_o\}$, die Eigenwerte der Matrix \mathbf{H} . Hat man einmal diese N_o Eigenwerte ermittelt, so erhält man die zugehörigen Eigenvektoren $\{\mathbf{c}_j | j = 1, 2, \dots, N_o\}$ (die Spaltenvektoren von \mathbf{C}), indem man unter Verwendung der Normierungsbedingung

$$\sum_{\mu, \nu=1}^{N_o} C_{\mu j}^* S_{\mu\nu} C_{\nu j} := 1 \quad (3.16)$$

jeden einzelnen Eigenwert E_j in die *Säkulargleichung* (3.13) einsetzt.

Beispiel : Minimalbasis-LCAO-Entwicklung

An jedem der Kernorte \mathbf{R}_1 und \mathbf{R}_2 des H_2^\oplus -Moleküliions sei nur eine normierte 1s-Basisfunktion zentriert : $\phi_1(\mathbf{r} - \mathbf{R}_1)$ und $\phi_2(\mathbf{r} - \mathbf{R}_2)$. \mathbf{H} und \mathbf{S} sind in diesem Falle symmetrische (2×2) -Matrizen mit $H_{21} = H_{12}$ und $H_{22} = H_{11}$, sowie $S_{21} = S_{12}$ und wegen der Normiertheit beider 1s-Atomorbitale $S_{22} = S_{11} = 1$. Die Bedingung (3.15) lautet also :

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} \\ H_{12} - ES_{12} & H_{11} - ES_{11} \end{vmatrix} = (H_{11} - E)^2 - (H_{12} - ES_{12})^2 = 0. \quad (3.17)$$

Das charakteristische Polynom ist also eine quadratische Gleichung in E mit den beiden Wurzeln :

$$E_\pm = \frac{H_{11} \pm H_{12}}{1 \pm S_{12}}. \quad (3.18)$$

Die Form der zu diesen beiden Energien gehörenden Molekülorbitale ψ_+ und ψ_- erhält man durch Einsetzen von E_+ beziehungsweise E_- in die Säkulargleichung :

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} H_{11} - E_+ S_{11} & H_{12} - E_+ S_{12} \\ H_{12} - E_+ S_{12} & H_{11} - E_+ S_{11} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_{1+} \\ C_{2+} \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} H_{11} - E_- S_{11} & H_{12} - E_- S_{12} \\ H_{12} - E_- S_{12} & H_{11} - E_- S_{11} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_{1-} \\ C_{2-} \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (3.19)$$

Mit der zusätzlichen Forderungen

$$\begin{aligned} \int \psi_+^2(\mathbf{r}) d\mathbf{r} &= \int \{C_{1+}\phi_1(\mathbf{r} - \mathbf{R}_1) + C_{2+}\phi_2(\mathbf{r} - \mathbf{R}_2)\}^2 d\mathbf{r} = 1 \\ \int \psi_-^2(\mathbf{r}) d\mathbf{r} &= \int \{C_{1-}\phi_1(\mathbf{r} - \mathbf{R}_1) + C_{2-}\phi_2(\mathbf{r} - \mathbf{R}_2)\}^2 d\mathbf{r} = 1 \end{aligned} \quad (3.20)$$

lassen sich C_{1+} und C_{2+} bzw. C_{1-} und C_{2-} eindeutig bestimmen. Man erhält dann :

$$\psi_\pm = (2 \pm 2S_{12})^{-\frac{1}{2}}(\phi_1 \pm \phi_2). \quad (3.21)$$

Die Integralwerte H_{11} , H_{12} und S_{12} hängen vom Kernabstand R ab. Sie lassen sich analytisch angeben :

$$H_{11} = -\frac{1}{2} + \left(1 + \frac{1}{R}\right) \exp(-2R), \quad (3.22)$$

$$H_{12} = \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{2} - \frac{7}{6}R - \frac{1}{6}R^2\right) \exp(-R), \quad (3.23)$$

sowie

$$S_{12} = \left(1 + R + \frac{1}{3}R^2\right) \exp(-R). \quad (3.24)$$

Schon der einfache Minimalbasis-LCAO-Variationsansatz liefert zwei BORN-OPPENHEIMER-Potentialkurven der Gesamtenergien ${}^tE_+$ und ${}^tE_-$

$${}^tE_{\pm}(R) = E_{\pm}(R) + \frac{1}{R}, \quad (3.25)$$

welche die qualitativen Eigenschaften der exakten Lösung zutreffend wiedergeben : H_2^{\oplus} besitzt im Grundzustand ${}^tE_+(R)$ ein Potentialminimum und existiert daher als stabiles Molekül. ${}^tE_-(R)$ hingegen besitzt kein solches Minimum. Man wird deshalb erwarten, dass das H_2^{\oplus} im angeregten elektronischen Zustand ψ_- zerfällt. Durch Verwendung erweiterter Sätze von Basisfunktionen (das heisst durch erhöhte Variationsflexibilität) kann man das gewonnene Resultat beliebig verbessern.

Dasselbe Ergebnis kann man auch durch die folgende alternative Standardtechnik zur Lösung der Matrixgleichung $\mathbf{HC} = \mathbf{SCE}$ erzielen :

- Orthogonalisierung der HAMILTON-Matrix durch eine orthogonalisierende Matrix \mathbf{O} mit der Eigenschaft $\mathbf{O}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{O} = \mathbf{1}$: Einfügen der Einheitsmatrix $\mathbf{1} = \mathbf{O} \mathbf{O}^{-1}$ und Multiplikation von $\mathbf{HC} = \mathbf{SCE}$ von links mit \mathbf{O}^\dagger ergibt :

$$\mathbf{O}^\dagger \mathbf{H} \mathbf{1} \mathbf{C} = \mathbf{O}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{1} \mathbf{C} \mathbf{E} \quad (3.26)$$

oder

$$\underbrace{\mathbf{O}^\dagger \mathbf{H} \mathbf{O}}_{\mathbf{H}'} \underbrace{\mathbf{O} \mathbf{O}^{-1} \mathbf{C}}_{\mathbf{C}'} = \underbrace{\mathbf{O}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{O}}_{\mathbf{S}'=\mathbf{1}} \underbrace{\mathbf{O} \mathbf{O}^{-1} \mathbf{C}}_{\mathbf{C}'} \mathbf{E}. \quad (3.27)$$

- Die so erhaltene Matrixgleichung

$$\mathbf{H}' \mathbf{C}' = \mathbf{C}' \mathbf{E} \quad (3.28)$$

der orthogonalisierten Basis ist durch *Diagonalisierung* von \mathbf{H}' zu lösen :

$$(\mathbf{C}')^\dagger \mathbf{H}' \mathbf{C}' = \mathbf{E} \quad (3.29)$$

- Die Rücktransformation von \mathbf{C}' in die ursprüngliche nicht-orthogonale Atomorbitalbasis ergibt :

$$\mathbf{C} = \mathbf{O} \mathbf{C}'. \quad (3.30)$$

Wie beschafft man sich die Matrix \mathbf{O} ?

Gebräuchlich sind drei Orthogonalisierungsverfahren zur Konstruktion der Matrix \mathbf{O} :

- Die *sukzessive* Orthogonalisierung nach SCHMIDT,
- die *kanonische* Orthogonalisierung nach LÖWDIN und
- die *symmetrische* Orthogonalisierung nach LÖWDIN.

Wie beschafft man sich die Matrix \mathbf{C}' ?

Bei der Matrixdiagonalisierung von \mathbf{H}' bedient man sich numerischer Standardtechniken, als deren einfachste das JACOBI-Verfahren anzusehen ist.

Orthogonalisierungstechniken

1. Sukzessive (SCHMIDT-) Orthogonalisierung

führt in der Minimalbasis-LCAO-Beschreibung des H_2^+ -Moleküliions zu

$$\mathbf{O} = \begin{pmatrix} 1 & -\frac{S_{12}}{\sqrt{1-S_{12}^2}} \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{1-S_{12}^2}} \end{pmatrix}. \quad (3.31)$$

Bei den beiden nach LÖWDIN benannten Verfahren bedarf es zunächst einer Diagonalisierung der Überlappungsmatrix \mathbf{S} gemäss

$$\mathbf{U}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{U} = \mathbf{s}. \quad (3.32)$$

In der Minimalbasis-LCAO-Beschreibung des H_2^+ -Moleküliions erhält man für die Eigenvektormatrix \mathbf{U} von \mathbf{S} und die dazugehörige diagonale Matrix \mathbf{s} der Eigenwerte :

$$\mathbf{U} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{s} = \begin{pmatrix} 1 + S_{12} & 0 \\ 0 & 1 - S_{12} \end{pmatrix}. \quad (3.33)$$

Aus \mathbf{s} berechnet man die ebenfalls diagonale Matrix der reziproken Eigenwerte allgemein nach :

$$\left(\mathbf{s}^{-\frac{1}{2}} \right)_{\mu\nu} = \frac{\delta_{\mu\nu}}{\sqrt{s_{\mu\mu}}}, \quad \text{also hier :} \quad \left(\mathbf{s}^{-\frac{1}{2}} \right)_{\mu\nu} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{1+S_{12}}} & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{1-S_{12}}} \end{pmatrix}. \quad (3.34)$$

2. Kanonische (LÖWDIN-) Orthogonalisierung :

$$\mathbf{O} = \mathbf{U} \mathbf{s}^{-\frac{1}{2}}. \quad (3.35)$$

Dass \mathbf{O} tatsächlich die Überlappungsmatrix eliminiert, zeigt (3.36) :

$$\mathbf{O}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{O} = \left(\mathbf{U} \mathbf{s}^{-\frac{1}{2}} \right)^\dagger \mathbf{S} \left(\mathbf{U} \mathbf{s}^{-\frac{1}{2}} \right) = \mathbf{s}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{U}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{U} \mathbf{s}^{-\frac{1}{2}} = \mathbf{s}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{s} \mathbf{s}^{-\frac{1}{2}} = \mathbf{s}^0 = \mathbf{1}. \quad (3.36)$$

3. Symmetrische (LÖWDIN-) Orthogonalisierung :

$$\mathbf{O} \equiv \mathbf{S}^{-\frac{1}{2}} = \mathbf{U} \mathbf{s}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{U}^\dagger. \quad (3.37)$$

Dass auch dieses \mathbf{O} die Matrix \mathbf{S} orthogonalisiert, sieht man aus (3.38) :

$$\mathbf{O}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{O} = \mathbf{S}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{S} \mathbf{S}^{-\frac{1}{2}} = \mathbf{S}^0 = \mathbf{1}. \quad (3.38)$$

Diagonalisierungstechnik nach JACOBI :

Sowohl in (3.29) als auch in (3.32) werden Matrixdiagonalisierungen vorgenommen. Eine besonders einfache, in der numerischen Praxis kaum noch verwendete, dafür aber leicht durchschaubare Technik ist das JACOBI-Verfahren, das sich im Fall von nur zwei reellen Basisfunktionen wie folgt analytisch darstellen lässt.

Sei \mathbf{M} eine reellwertige und symmetrische Matrix. Eigenvektoren symmetrischer Matrizen sind orthogonal. Der Prototyp einer orthogonalen Matrix \mathbf{O} ist eine Drehmatrix der folgenden Form :

$$\mathbf{O} = \begin{pmatrix} \cos \alpha & -\sin \alpha \\ \sin \alpha & \cos \alpha \end{pmatrix}. \quad (3.39)$$

Sie erfüllt die Orthonormierungsbedingung $\mathbf{O}^\dagger \mathbf{O} = \mathbf{O} \mathbf{O}^\dagger = \mathbf{1}$ für jeden beliebigen Drehwinkel α .

Gesucht ist im (2×2) -Fall also derjenige α , welcher das Matrixprodukt

$$\mathbf{O}^\dagger \mathbf{M} \mathbf{O} = \mathbf{D} \quad (3.40)$$

diagonal werden lässt. α ist demnach so zu wählen, dass $D_{12} = D_{21} := 0$.

Ausmultiplizieren von

$$\begin{pmatrix} D_{11} & D_{12} \\ D_{21} & D_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \alpha & \sin \alpha \\ -\sin \alpha & \cos \alpha \end{pmatrix} \begin{pmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{12} & M_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \alpha & -\sin \alpha \\ \sin \alpha & \cos \alpha \end{pmatrix} \quad (3.41)$$

ergibt für die beiden Ausserdiagonalelemente von \mathbf{D} :

$$D_{12} = D_{21} = (M_{11} - M_{22}) \underbrace{\sin \alpha \cos \alpha}_{\frac{1}{2} \sin(2\alpha)} + M_{12} \underbrace{(\cos^2 \alpha - \sin^2 \alpha)}_{\cos(2\alpha)}. \quad (3.42)$$

Aus der Forderung $D_{12} = D_{21} := 0$ erhält man :

$$\tan(2\alpha) = \frac{2M_{12}}{M_{22} - M_{11}} \quad \text{oder} \quad \alpha = \frac{1}{2} \arctan \left(\frac{2M_{12}}{M_{22} - M_{11}} \right). \quad (3.43)$$

Im Intervall $-\frac{\pi}{2} \leq (2\alpha) \leq +\frac{\pi}{2}$ liefert das Argument des Tangens eindeutige Funktionswerte. Also kann α alle Winkel zwischen $-\frac{\pi}{4}$ und $+\frac{\pi}{4}$ annehmen. Für den Fall $M_{11} = M_{22}$ ist α also gleich $\frac{\pi}{4}$ zu setzen.

$$\alpha = \begin{cases} \frac{\pi}{4} & \text{falls } M_{11} = M_{22}, \\ \frac{1}{2} \arctan \left(\frac{2M_{12}}{M_{22} - M_{11}} \right) & \text{andernfalls.} \end{cases} \quad (3.44)$$

Verallgemeinerung :

Im (2×2) -dimensionalen Fall mit nur einem Ausserdiagonalelement $M_{12} = M_{21}$ ist die Diagonalform von \mathbf{D} durch einmalige Bestimmung des Winkels α bereits erreicht. Die Eigenwerte D_{11} und D_{22} errechnet man aus (3.41) unter Einsetzen von (3.44).

Ist $\mathbf{M} := \mathbf{D}^{(0)}$ eine reellwertige $(N_o \times N_o)$ -Matrix, so bestimme man in einem nullten Schritt (0) sein betragsgrösstes Ausserdiagonalelement $D_{ij}^{(0)} = D_{ji}^{(0)}$. Die (3.40) analoge Transformation $\mathbf{D}^{(1)} = \mathbf{O}^{(0)\dagger} \mathbf{D}^{(0)} \mathbf{O}^{(0)}$ mit der Transformationsmatrix

$$\mathbf{O}^{(0)} = \begin{pmatrix} & & i & & j & & \\ & \ddots & \vdots & & \vdots & & \\ i & \dots & \cos \alpha_0 & \dots & -\sin \alpha_0 & \dots & \\ & & \vdots & \ddots & \vdots & & \\ j & \dots & \sin \alpha_0 & \dots & \cos \alpha_0 & \dots & \\ & & \vdots & & \vdots & & \ddots \end{pmatrix} \quad (3.45)$$

und dem Drehwinkel

$$\alpha_0 = \begin{cases} \frac{\pi}{4} & \text{falls } D_{ii}^{(0)} = D_{jj}^{(0)}, \\ \frac{1}{2} \arctan \left(\frac{2D_{ij}^{(0)}}{D_{jj}^{(0)} - D_{ii}^{(0)}} \right) & \text{andernfalls,} \end{cases} \quad (3.46)$$

bewirkt, dass zwar das Element $D_{ij}^{(1)} = D_{ji}^{(1)}$ verschwindet, nicht aber die übrigen Ausserdiagonalelemente. Man kann allerdings zeigen, dass der JACOBISCHE Iterationsprozess

$$\underbrace{\mathbf{O}^{(n-1)\dagger} \dots \mathbf{O}^{(1)\dagger} \underbrace{\mathbf{O}^{(0)\dagger} \mathbf{D}^{(0)} \mathbf{O}^{(0)}}_{\mathbf{D}^{(1)}} \mathbf{O}^{(1)} \dots \mathbf{O}^{(n-1)}}_{\mathbf{D}^{(2)}} \quad (3.47)$$

$$\underbrace{\hspace{15em}}_{\mathbf{D}^{(n)}}$$

tatsächlich nach endlich vielen Schritten n konvergiert. Unterschreitet ein gewähltes Abbruchkriterium (zum Beispiel (3.48)) eine gewisse Schwelle ε :

$$\left\{ \frac{1}{N_o^2} \sum_{\mu, \nu=1}^{N_o} \left(D_{\mu\nu}^{(n)} - D_{\mu\nu}^{(n-1)} \right)^2 \right\}^{\frac{1}{2}} < \varepsilon, \quad (3.48)$$

so erklärt man das Eigenwertproblem (3.40) als gelöst. Die Diagonale von $\mathbf{D}^{(n)} := \mathbf{D}$ enthält dann die Eigenwerte von \mathbf{M} , die Eigenvektormatrix \mathbf{O} ist gleich dem Produkt $\mathbf{O} := \mathbf{O}^{(0)} \mathbf{O}^{(1)} \dots \mathbf{O}^{(n-1)}$.

4. Das Wasserstoff-Molekül

4.1. Unabhängige und unterscheidbare Elektronen

Der elektronische HAMILTON-Operator des Wasserstoff-Moleküls lautet in atomaren Einheiten :

$$\begin{aligned}
 {}^e\hat{H}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = & \underbrace{-\frac{1}{2}\Delta^{(1)} - \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_1|} - \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_2|}}_{:=\hat{h}(\mathbf{r}_1)} \\
 & \underbrace{-\frac{1}{2}\Delta^{(2)} - \frac{1}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_1|} - \frac{1}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_2|}}_{:=\hat{h}(\mathbf{r}_2)} + \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}
 \end{aligned} \tag{4.1}$$

$\Delta^{(1)}$ und $\Delta^{(2)}$ bezeichnen die LAPLACE-Operatoren der beiden Elektronen.

Ignoriert man die interelektronische Wechselwirkungsenergie $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|^{-1}$, so setzt sich der verbleibende HAMILTON-Operator ${}^{ie}\hat{H}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ voneinander unabhängiger Elektronen (*“independent electrons”*) additiv aus zwei formgleichen Teiloperatoren $\hat{h}(\mathbf{r}_1)$ und $\hat{h}(\mathbf{r}_2)$ zusammen, von denen im BORN-OPPENHEIMER-Bild jeder nur von den Koordinaten eines Elektrons explizit abhängt :

$${}^{ie}\hat{H}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \hat{h}(\mathbf{r}_1) + \hat{h}(\mathbf{r}_2) \tag{4.2}$$

Sowohl $\hat{h}(\mathbf{r}_1)$ als auch $\hat{h}(\mathbf{r}_2)$ besitzen die Form des H_2^\oplus -Ein-Elektron-Operators (3.2). Folglich sind ihre Eigenfunktionen $\psi_j(\mathbf{r}_1)$ und $\psi_j(\mathbf{r}_2)$, die der Eigenwertgleichung

$$\hat{h}(\mathbf{r}_i)\psi_j(\mathbf{r}_i) = \psi_j(\mathbf{r}_i) \cdot E_j \tag{4.3}$$

genügen, ortsabhängige Molekülorbitale wie beim H_2^\oplus .

Setzt man diese Molekülorbitale wie schon im H_2^\oplus -Fall näherungsweise als Linearkombination zweier vorgegebener 1s-Atomorbitale an (LCAO), so sind aus diesen an den Kernorten \mathbf{R}_1 und \mathbf{R}_2 lokalisierten Basisfunktionen

$$\phi_1(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_1) \quad \text{und} \quad \phi_2(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_2) \tag{4.4}$$

genau so viele (nämlich ebenfalls zwei) linear unabhängige, delokalisierte (Raum-)Molekülorbitale konstruierbar :

$$\begin{aligned}\psi_1(\mathbf{r}_i) &= (2 + 2S_{12})^{-\frac{1}{2}}(\phi_1(\mathbf{r}_i) + \phi_2(\mathbf{r}_i)) \\ \psi_2(\mathbf{r}_i) &= (2 - 2S_{12})^{-\frac{1}{2}}(\phi_1(\mathbf{r}_i) - \phi_2(\mathbf{r}_i)),\end{aligned}\tag{4.5}$$

mit

$$S_{12} = \int \phi_1(\mathbf{r}_i)\phi_2(\mathbf{r}_i)d\mathbf{r}_i,\tag{4.6}$$

dem Überlappungsintegral der beiden Atomfunktionen.

ψ_1 und ψ_2 sind aus Symmetriegründen identisch mit den beiden Molekülorbitalen ψ_{\pm} (3.21) des H_2^{\oplus} -Molekülions.

Im Gegensatz zu den Ein-Elektron-Zustandsfunktionen (Orbitalen) des H-Atoms und des H_2^{\oplus} -Molekülions bedürfen die Elektronen des Zwei-Elektronen-Systems H_2 einer zusätzlichen Charakterisierung ihres Spins. Ein-Elektron-Funktionen, die sowohl die Ortsabhängigkeit als auch den Spin des i -ten Elektrons beschreiben, heissen *Spinorbitale* $\chi_k(\mathbf{x}_i)$. \mathbf{x}_i ist dabei sein in (1.15) eingeführter vierdimensionaler Raum-Spin-Vektor. Aus jedem rein ortsabhängigen Molekülorbital $\{\psi_j(\mathbf{r}_i)|j = 1, 2\}$ lassen sich zwei verschiedene Spinorbitale bilden, indem man es mit den beiden (in “Postulate und Rezepte” eingeführten) Spinfunktionen $\alpha(\omega_i)$ und $\beta(\omega_i)$ multipliziert :

$$\begin{aligned}\chi_1(\mathbf{x}_i) &= \psi_1(\mathbf{r}_i)\alpha(\omega_i) \equiv \psi_1 \\ \chi_2(\mathbf{x}_i) &= \psi_1(\mathbf{r}_i)\beta(\omega_i) \equiv \bar{\psi}_1 \\ \chi_3(\mathbf{x}_i) &= \psi_2(\mathbf{r}_i)\alpha(\omega_i) \equiv \psi_2 \\ \chi_4(\mathbf{x}_i) &= \psi_2(\mathbf{r}_i)\beta(\omega_i) \equiv \bar{\psi}_2.\end{aligned}\tag{4.7}$$

So konstruierte Spinorbitale heissen “eingeschränkt”, weil sie paarweise identische Raumanteile besitzen.

Die zwei Raumorbitale (4.5) sind normiert und orthogonal zueinander. Aus diesem Grund sowie wegen (1.17) und (1.18) bilden auch die vier Spinorbitale einen orthonormalen Funktionensatz :

$$\int \chi_j^*(\mathbf{x}_i)\chi_k(\mathbf{x}_i)d\mathbf{x}_i = \delta_{jk}.\tag{4.8}$$

Weil die rein ortsabhängigen Ein-Elektron-Operatoren $\hat{h}(\mathbf{r}_i)$ nicht auf die Spinkoordinaten ω_i einwirken können, erfüllen auch die Spinorbitale eine Eigenwertgleichung des Typs (4.3) :

$$\hat{h}(\mathbf{r}_i)\chi_k(\mathbf{x}_i) = \chi_k(\mathbf{x}_i) \cdot E_k\tag{4.9}$$

Dadurch, dass sich der HAMILTON-Operator ${}^{ie}\hat{H}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ des Systems zweier voneinander unabhängiger Elektronen wie in (4.2) als Summe von Ein-Elektron-Operatoren $\hat{h}(\mathbf{r}_i)$ schreiben lässt, setzt sich jede, die Eigenwertgleichung

$${}^{ie}\hat{H}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2){}^{ie}\Psi_i(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = {}^{ie}\Psi_i(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \cdot {}^{ie}E_i \quad (4.10)$$

erfüllende Zwei-Elektronen-Zustandsfunktion ${}^{ie}\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$ mit der Energie ${}^{ie}E$ multiplikativ aus zwei (von insgesamt vier konstruierbaren) Spin-orbitalen der einzelnen Elektronen zusammen :

$${}^{ie}\Psi_i(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \chi_j(\mathbf{x}_1) \cdot \chi_k(\mathbf{x}_2). \quad (4.11)$$

Die Zustandsenergie ${}^{ie}E_i$ ist dann gleich der Summe der in ${}^{ie}\Psi_i(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$ enthaltenen Orbitalenergien ^[1] :

$${}^{ie}E_i = E_j + E_k. \quad (4.12)$$

Allgemein repräsentiert ein solches HARTREE-Produkt wie in (4.11) eine *unkorrelierte* Zustandsfunktion unterscheidbarer, das heisst individueller Elektronen ^[2]. Deren simultane Antreffwahrscheinlichkeit im achtdimensionalen Volumenelement $d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2$ ist gleich dem Produkt der vierdimensionalen Einzelwahrscheinlichkeiten ^[3] :

$$|{}^{ie}\Psi_i(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)|^2 d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 = |\chi_j(\mathbf{x}_1)|^2 d\mathbf{x}_1 \cdot |\chi_k(\mathbf{x}_2)|^2 d\mathbf{x}_2 \quad (4.13)$$

^[1] (4.10) lautet zusammen mit (4.2), (4.11), (4.9) und (4.12) :

$$\begin{aligned} {}^{ie}\hat{H}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2){}^{ie}\Psi_i(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) &= \left\{ \hat{h}(\mathbf{r}_1) + \hat{h}(\mathbf{r}_2) \right\} \chi_j(\mathbf{x}_1) \cdot \chi_k(\mathbf{x}_2) \\ &= \chi_k(\mathbf{x}_2) \cdot \hat{h}(\mathbf{r}_1)\chi_j(\mathbf{x}_1) + \chi_j(\mathbf{x}_1) \cdot \hat{h}(\mathbf{r}_2)\chi_k(\mathbf{x}_2) \\ &= \chi_k(\mathbf{x}_2) \cdot \chi_j(\mathbf{x}_1)E_j + \chi_j(\mathbf{x}_1) \cdot \chi_k(\mathbf{x}_2)E_k \\ &= \chi_j(\mathbf{x}_1)\chi_k(\mathbf{x}_2)(E_j + E_k) = {}^{ie}\Psi_i(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \cdot {}^{ie}E_i \end{aligned}$$

^[2] Das HARTREE-Produkt (4.11) ordnet dem ersten Elektron eindeutig das j -te Spinorbital zu. Elektron 2 gehört dagegen zum Spinorbital χ_k .

^[3] Dass eine Gesamtwahrscheinlichkeit (zum Beispiel aus einem Spiel mit 52 Karten das Herz As zu ziehen (1/52)) gleich dem Produkt der Einzelwahrscheinlichkeiten ist (nämlich ein Herz zu ziehen (1/4) und ein As zu ziehen (1/13)), gilt nur für voneinander unabhängige, das heisst unkorrelierte Ereignisse.

4.2. Korrelierte und ununterscheidbare Elektronen

HARTREE-Produkte erfüllen weder die PAULISCHE Forderung nach Ununterscheidbarkeit der Elektronen noch das Antisymmetriprinzip in (1.16). Neben einer ersten ((4.11) entsprechenden) Zwei-Elektronen-Produktfunktion gibt es ferner noch eine zweite, äquivalente Formulierung :

$$\begin{aligned} {}^{ie}\Psi_{12}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) &= \chi_j(\mathbf{x}_1) \cdot \chi_k(\mathbf{x}_2) \\ {}^{ie}\Psi_{21}(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1) &= \chi_j(\mathbf{x}_2) \cdot \chi_k(\mathbf{x}_1). \end{aligned} \quad (4.14)$$

Für sich genommen implizieren beide Produkte die Individualität der Elektronen. Bezüglich der Vertauschung beider Elektronen sind die Produkte in (4.14) weder symmetrisch noch antisymmetrisch, sondern unsymmetrisch.

Die folgende (renormierte) Kombination beider HARTREE-Produkte :

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \chi_j(\mathbf{x}_1) \cdot \chi_k(\mathbf{x}_2) - \chi_j(\mathbf{x}_2) \cdot \chi_k(\mathbf{x}_1) \} \quad (4.15)$$

unterscheidet beide Elektronen hingegen nicht : beide Spinorbitale werden beiden Elektronen zugeordnet.

Ferner ist die Antisymmetrieforderung erfüllt, so dass man symbolisch (analog der Formulierung (1.16)) schreiben kann :

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = -\Psi(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1). \quad (4.16)$$

In anderer Schreibweise lautet das nunmehr antisymmetrisierte Produkt (4.15) :

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \chi_j(\mathbf{x}_1) & \chi_k(\mathbf{x}_1) \\ \chi_j(\mathbf{x}_2) & \chi_k(\mathbf{x}_2) \end{vmatrix} \quad (4.17)$$

Der Zeilenindex dieser SLATER-Determinante kennzeichnet die Elektronen, der Spaltenindex die besetzten Spinorbitale.

- Dem Vertauschen der Koordinaten beider Elektronen entspricht das Vertauschen der beiden Zeilen, wobei sich das Vorzeichen der Determinante ändert (Antisymmetrie-Prinzip).
- Besetzen zwei Elektronen dasselbe Spinorbital, so sind zwei Spalten der Determinante identisch, das heisst : die Determinante verschwindet (Ausschluss-Prinzip).

Oft sind folgende Regeln und Beobachtungen sehr nützlich :

- SLATER-Determinanten, welche auf die beschriebene Weise aus orthonormierten Spinorbitalen konstruiert werden, sind ebenfalls normiert. Determinanten mit verschiedenen orthonormierten Spinorbitalen sind orthogonal zueinander.
- SLATER-Determinanten sind austausch-korrelierte Mehrelektronen-Funktionen : Die Bewegungen zweier Elektronen gleichen Spins werden als voneinander abhängig beschreiben. Elektronen entgegengesetzten Spins bleiben in einer Ein-Determinanten-Beschreibung unkorreliert.
- Die Zahl der SLATER-Determinanten eines Systems aus N_e Elektronen, die man aus $2N_o > N_e$ Spinorbitalen konstruieren kann ^[4], ist gegeben durch den Binomialkoeffizienten

$$\binom{2N_o}{N_e} = \frac{(2N_o)!}{N_e!(2N_o - N_e)!}. \quad (4.18)$$

Die folgenden Kurzschreibweisen für die renormierte SLATER-Determinante (4.17) schliessen den Normierungsfaktor mit ein :

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \equiv |\chi_j(\mathbf{x}_1)\chi_k(\mathbf{x}_2)| \equiv |\chi_j\chi_k| \quad (4.19)$$

Für die Minimalbasis-Beschreibung des H₂-Moleküls sind nach Gleichung (4.18) also $\binom{4}{2} = 6$ “eingeschränkte Konfigurationen” formulierbar :

$$\begin{aligned} \Psi'_1(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) &:= |\chi_1\chi_2| = |\psi_1\bar{\psi}_1| \equiv |1\bar{1}| \\ \Psi'_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) &:= |\chi_3\chi_4| = |\psi_2\bar{\psi}_2| \equiv |2\bar{2}| \\ \Psi'_3(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) &:= |\chi_1\chi_4| = |\psi_1\bar{\psi}_2| \equiv |1\bar{2}| \\ \Psi'_4(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) &:= |\chi_3\chi_2| = |\psi_2\bar{\psi}_1| \equiv |2\bar{1}| \\ \Psi'_5(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) &:= |\chi_1\chi_3| = |\psi_1\psi_2| \equiv |12| \\ \Psi'_6(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) &:= |\chi_4\chi_2| = |\bar{\psi}_2\bar{\psi}_1| \equiv |\bar{2}\bar{1}|. \end{aligned} \quad (4.20)$$

^[4] N_o ist die Zahl der vorgegebenen Basisorbitale.

Formuliert man die Spinorbitale dieser sechs Determinanten mit getrennten Raum- und Spinanteilen, so erkennt man, dass die Funktionen Ψ'_1 und Ψ'_2 sich faktorisieren lassen : in einen symmetrischen Raumanteil und einen antisymmetrischen Spinanteil.

Die Funktionen Ψ'_5 und Ψ'_6 hingegen besitzen umgekehrt einen antisymmetrischen Raumanteil und einen symmetrischen Spinanteil.

Nur Ψ'_3 und Ψ'_4 sind nicht in gleicher Weise charakterisierbar. Ihre Faktorisierung gelingt aber mit Hilfe der folgenden (abermals renormierten) subtraktiven und additiven Kombinationen :

$$\begin{aligned}\Psi_3(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) &:= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |1\bar{2}| - |2\bar{1}| \} \\ \Psi_4(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) &:= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |1\bar{2}| + |2\bar{1}| \}\end{aligned}\tag{4.21}$$

Erst durch diesen Adaptionsprozess werden sie wie bereits die übrigen Determinanten

$$\begin{aligned}\Psi_1(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) &\equiv \Psi'_1(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \\ \Psi_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) &\equiv \Psi'_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \\ \Psi_5(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) &\equiv \Psi'_5(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \\ \Psi_6(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) &\equiv \Psi'_6(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)\end{aligned}\tag{4.22}$$

zu “reinen Konfigurationen” :

$\Psi_3(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$ ist ebenfalls symmetrisch im Raumanteil und besitzt einen antisymmetrischen, spinabhängigen Faktor .

$\Psi_4(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$ ist klassifizierbar als antisymmetrisch im Raumanteil mit symmetrischem Spinfaktor ^[5] .

^[5] Aus (4.21) erhält man mit den Definitionen in (4.20) und (4.19) :

$$\begin{aligned}\Psi_3(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) &= \frac{1}{2} \{ \psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2)\alpha(\omega_1)\beta(\omega_2) - \psi_1(\mathbf{r}_2)\psi_2(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_2)\beta(\omega_1) \\ &\quad - \psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2)\alpha(\omega_2)\beta(\omega_1) + \psi_1(\mathbf{r}_2)\psi_2(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_1)\beta(\omega_2) \} \\ &= \frac{1}{2} \{ \psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2) + \psi_1(\mathbf{r}_2)\psi_2(\mathbf{r}_1) \} \{ \alpha(\omega_1)\beta(\omega_2) - \alpha(\omega_2)\beta(\omega_1) \}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Psi_4(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) &= \frac{1}{2} \{ \psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2)\alpha(\omega_1)\beta(\omega_2) - \psi_1(\mathbf{r}_2)\psi_2(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_2)\beta(\omega_1) \\ &\quad + \psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2)\alpha(\omega_2)\beta(\omega_1) - \psi_1(\mathbf{r}_2)\psi_2(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_1)\beta(\omega_2) \} \\ &= \frac{1}{2} \{ \psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2) - \psi_1(\mathbf{r}_2)\psi_2(\mathbf{r}_1) \} \{ \alpha(\omega_1)\beta(\omega_2) + \alpha(\omega_2)\beta(\omega_1) \}\end{aligned}$$

So, wie im Ein-Elektron-Fall des H_2^\oplus -Moleküls die molekularen Ein-Elektron-Zustandfunktionen (Molekülorbitale) als Linearkombinationen vorgegebener Ein-Elektron-Basisfunktionen (Atomorbitale) entwickelt werden konnten, können auch die Zwei-Elektronen-Zustandfunktionen des H_2 -Moleküls als Linearkombinationen geeigneter (nämlich antisymmetrisierter) Zwei-Elektronen-Basisfunktionen (SLATER-Determinanten oder besser noch “reiner Konfigurationen”) entwickelt werden ^[6] .

^[6] Folgende Überlegungen sollen diese Analogie plausibel machen : Betrachtet sei eine Funktion $\Psi(x_1)$ einer einzigen Variablen x_1 , die sich als Linearkombination eines Satzes orthonormierter Basisfunktionen $\chi_j(x_1)$ darstellen lässt :

$$\Psi(x_1) = \sum_j a_j \chi_j(x_1).$$

Um eine Funktion $\Psi(x_1, x_2)$ von zwei Variablen x_1 und x_2 darstellen zu können, betrachtet man zunächst x_2 als festen Parameter, so dass gilt :

$$\Psi(x_1, x_2) = \sum_j a_j(x_2) \chi_j(x_1).$$

Die Entwicklungskoeffizienten $a_j(x_2)$ sind ihrerseits Funktionen einer Variablen (nämlich des Parameters x_2), die wieder als Linearkombination des gegebenen Basisfunktionensatzes darstellbar sind :

$$a_j(x_2) = \sum_k b_{jk} \chi_k(x_2), \quad \text{und damit :}$$

$$\Psi(x_1, x_2) = \sum_j \sum_k b_{jk} \chi_j(x_1) \chi_k(x_2).$$

Fordert man ferner, dass $\Psi(x_1, x_2) := -\Psi(x_2, x_1)$, dann ist $b_{jk} = -b_{kj}$ und $b_{jj} = 0$, und damit :

$$\Psi(x_1, x_2) = \sum_j \sum_{k>j} b_{jk} \{ \chi_j(x_1) \chi_k(x_2) - \chi_j(x_2) \chi_k(x_1) \}.$$

Die Variationsflexibilität sowohl des LCAO-Ansatzes als auch des ebenfalls linearen Variationsansatzes der *vollständigen Konfigurationswechselwirkung* steigt mit der Anzahl der vorgegebenen Atomfunktionen. “*Configuration Interaction (CI)*” erfordert aber, dass die Zwei-Elektronen-Basisfunktionen (zum Beispiel die “reinen Konfigurationen”) erst aus diesen Atomfunktionen (wie gezeigt) konstruiert werden. Die Anzahl der konstruierbaren Konfigurationen wächst nach Gleichung (4.18) allerdings dramatisch an ^[7] .

Mit den beiden vorgegebenen 1s-Atomorbitalen (4.4) der Minimalbasis-Darstellung des H₂-Moleküls ist die Anzahl der sechs möglichen Konfigurationen (4.20) oder (4.21) und (4.22) allerdings noch gering. *Full CI* führt also in diesem Falle nur zu dem sechsdimensionalen Matrix-Eigenwertproblem ${}^{(2)}\mathbf{H}{}^{(2)}\mathbf{C} = {}^{(2)}\mathbf{S}{}^{(2)}\mathbf{C}{}^{(2)}\mathbf{E}$ einer Zwei-Elektronen-Minimalbasis (zum Beispiel der “reinen Konfigurationen”).

Da sowohl die SLATER-Determinanten als auch die daraus abgeleiteten “reinen Konfigurationen” einen orthonormierten Satz aus sechs achtdimensionalen Basisfunktionen bilden, ist die zugehörige Überlappungsmatrix eine sechsdimensionale Einheitsmatrix (${}^{(2)}\mathbf{S} = \mathbf{1}$). Das allgemeinere Matrix-Eigenwertproblem ${}^{(2)}\mathbf{H}{}^{(2)}\mathbf{C} = {}^{(2)}\mathbf{S}{}^{(2)}\mathbf{C}{}^{(2)}\mathbf{E}$ wird auf die einfachere Standard-Gleichung ${}^{(2)}\mathbf{H}{}^{(2)}\mathbf{C} = {}^{(2)}\mathbf{C}{}^{(2)}\mathbf{E}$ reduziert, die zum Beispiel mit dem JACOBI-Verfahren gelöst werden kann.

Zuvor gilt es allerdings, die $(6 \times 7)/2 = 21$ verschiedenen Matrixelemente

$${}^{(2)}\mathbf{H} = \begin{pmatrix} {}^{(2)}H_{11} & {}^{(2)}H_{12} & {}^{(2)}H_{13} & {}^{(2)}H_{14} & {}^{(2)}H_{15} & {}^{(2)}H_{16} \\ {}^{(2)}H_{12} & {}^{(2)}H_{22} & {}^{(2)}H_{23} & {}^{(2)}H_{24} & {}^{(2)}H_{25} & {}^{(2)}H_{26} \\ {}^{(2)}H_{13} & {}^{(2)}H_{23} & {}^{(2)}H_{33} & {}^{(2)}H_{34} & {}^{(2)}H_{35} & {}^{(2)}H_{36} \\ {}^{(2)}H_{14} & {}^{(2)}H_{24} & {}^{(2)}H_{34} & {}^{(2)}H_{44} & {}^{(2)}H_{45} & {}^{(2)}H_{46} \\ {}^{(2)}H_{15} & {}^{(2)}H_{25} & {}^{(2)}H_{35} & {}^{(2)}H_{45} & {}^{(2)}H_{55} & {}^{(2)}H_{56} \\ {}^{(2)}H_{16} & {}^{(2)}H_{26} & {}^{(2)}H_{36} & {}^{(2)}H_{46} & {}^{(2)}H_{56} & {}^{(2)}H_{66} \end{pmatrix} \quad (4.23)$$

der Zwei-Elektronen-Basis zu ermitteln.

[7] In der Minimalbasis-Beschreibung des Benzol-Moleküls C₆H₆ (mit einem 1s, einem 2s und drei 2p-Atomorbitalen für jedes Kohlenstoff-Atom, sowie einer 1s-Funktion für jedes H-Atom) ergibt sich nach (4.18) die Anzahl der konstruierbaren Konfigurationen als $\binom{72}{42} = 1.6431 \cdot 10^{20}$.

Die Berechnung der Matrixelemente

$${}^{(2)}H_{\mu\nu} = \int \int \Psi_{\mu}^*(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \{ \hat{H}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \Psi_{\nu}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \quad (4.24)$$

geschieht nach klaren Regeln :

- “Reine Konfigurationen” müssen auf SLATER-Determinanten zurückgeführt werden.
- SLATER-Determinanten sind aufzulösen als antisymmetrisierte Produkte orthonormierter Spin(molekül)orbitale.
- Spinorbitale werden sodann auf rein ortsabhängige, ebenfalls orthonormierte Molekülorbitale reduziert durch Integration über den Spinvariablen ω_1 und ω_2 .

Es stellt sich dabei heraus, dass die meisten dieser 21 Matrixelemente gleich Null sind :

$${}^{(2)}\mathbf{H} = \begin{pmatrix} {}^{(2)}H_{11} & {}^{(2)}H_{12} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ {}^{(2)}H_{12} & {}^{(2)}H_{22} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & {}^{(2)}H_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & {}^{(2)}H_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & {}^{(2)}H_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & {}^{(2)}H_{66} \end{pmatrix} \quad (4.25)$$

Für die nicht verschwindenden sieben Matrixelemente ergeben sich schliesslich die folgenden Ausdrücke :

$$\begin{aligned} {}^{(2)}H_{11} &= 2h_{11} + [11|11] \\ {}^{(2)}H_{12} &= [12|21] \\ {}^{(2)}H_{22} &= 2h_{22} + [22|22] \\ {}^{(2)}H_{33} &= h_{11} + h_{22} + [11|22] + [12|21] \\ {}^{(2)}H_{44} &= h_{11} + h_{22} + [11|22] - [12|21] = {}^{(2)}H_{55} = {}^{(2)}H_{66} \end{aligned} \quad (4.26)$$

mit einer neuen Definition

$$h_{ab} := \int \psi_a^*(\mathbf{r}_i) \{ \hat{h}(\mathbf{r}_i) \psi_b(\mathbf{r}_i) \} d(\mathbf{r}_i) \quad (4.27)$$

für dreidimensionale Ein-Elektron-Integrale über rein ortsabhängigen Molekülorbitalen, und folgender Notation

$$[ab|cd] := \int \int \psi_a^*(\mathbf{r}_i) \psi_b(\mathbf{r}_i) |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|^{-1} \psi_c^*(\mathbf{r}_j) \psi_d(\mathbf{r}_j) d(\mathbf{r}_i) d(\mathbf{r}_j) \quad (4.28)$$

für die ebenfalls neu auftretenden sechsdimensionalen Zwei-Elektronen-Integrale über rein ortsabhängigen Molekülorbitalen.

(4.25) zeigt eine Matrix, die bereits in fünf Blöcke entlang der Hauptdiagonalen zerfallen ist. Vier davon bestehen nur aus einzelnen diagonalen Matrixelementen, die folglich bereits als Energie-Eigenwerte der zugehörigen Eigenfunktionen $\Psi_3(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$, sowie $\Psi_4(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$, $\Psi_5(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ und $\Psi_6(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ anzusehen sind. Während ${}^{(2)}H_{33} = {}^{(2)}E_3$ zu Ψ_3 gehört, also einer im ortsabhängigen Teil symmetrischen und im spinabhängigen Teil antisymmetrischen Lösung gehört, bilden die drei entarteten, das heisst energiegleichen Matrixelemente ${}^{(2)}H_{44} = {}^{(2)}E_4$, ${}^{(2)}H_{55} = {}^{(2)}E_5$ und ${}^{(2)}H_{66} = {}^{(2)}E_6$ ein *Triplet* von Zustandsfunktionen, die alle zur Klasse von Lösungen mit antisymmetrischem Orts- und symmetrischem Spinfaktor gehören.

Neben ${}^{(2)}H_{33} = {}^{(2)}E_3$ gibt es noch zwei weitere *Singulett*-Zustände, die sich in ihrer Zustandsenergie unterscheiden. Um diese Energien zu erhalten, muss man allerdings zunächst das verbleibende (2×2) -dimensionale Eigenwertproblem des übrigen Blocks lösen. Dieser ist hier der einzige, bei dem das CI-Verfahren überhaupt greift, der also tatsächlich zwei verschiedene Konfigurationen miteinander wechselwirken lässt.

Wendet man die Technik der Matrixdiagonalisierung mit dem Drehwinkel

$$\alpha = \frac{1}{2} \arctan \left(\frac{2[12|21]}{2h_{22} + [22|22] - 2h_{11} - [11|11]} \right) \quad (4.29)$$

an, so kommt man zu folgendem Resultat :

$$\begin{aligned} E_1 &= 2h_{11} + [11|11] + X + \sqrt{X^2 + [12|21]^2} \\ E_2 &= 2h_{11} + [11|11] + X - \sqrt{X^2 + [12|21]^2} \end{aligned} \quad (4.30)$$

mit

$$X := h_{22} - h_{11} + \frac{1}{2} \{ [22|22] - [11|11] \}. \quad (4.31)$$

Die Koeffizientenmatrix ${}^{(2)}\mathbf{C}$ der Minimalbasis-Darstellung des H_2 -Problems in vollständiger Konfigurationswechselwirkung hat natürlich wieder die bereits bekannte Form :

$${}^{(2)}\mathbf{C} = \begin{pmatrix} \cos \alpha & -\sin \alpha \\ \sin \alpha & \cos \alpha \end{pmatrix}. \quad (4.32)$$

5. “Self-Consistent Field”-Methoden (SCF)

Den bisher skizzierten Regeln zur Berechnung von Elementen der Matrixdarstellung (4.26) des HAMILTON-Operators im Bild der vollständigen Konfigurationswechselwirkung müssen noch weitere hinzugefügt werden. Sowohl die Ein-Elektron-Integrale (4.27) als auch die Zwei-Elektronen-Integrale (4.28) über den delokalisierten, rein ortsabhängigen Molekülorbitalen sind ihrerseits zurückzuführen auf ihre LCAO-Form. Mit

$$\begin{aligned}\psi_a^*(\mathbf{r}_i) &= \sum_{\mu=1}^{N_o} C_{\mu a}^* \phi_{\mu}^*(\mathbf{r}_i) \quad , \quad \psi_b(\mathbf{r}_i) = \sum_{\nu=1}^{N_o} C_{\nu b} \phi_{\nu}(\mathbf{r}_i) \quad , \\ \psi_c^*(\mathbf{r}_j) &= \sum_{\tau=1}^{N_o} C_{\tau c}^* \phi_{\tau}^*(\mathbf{r}_j) \quad , \quad \psi_d(\mathbf{r}_j) = \sum_{\lambda=1}^{N_o} C_{\lambda d} \phi_{\lambda}(\mathbf{r}_j) \quad ,\end{aligned}\tag{5.1}$$

erhält man für die Integrale (4.27) und (4.28) :

$$h_{ab} = \sum_{\mu=1}^{N_o} C_{\mu a}^* \sum_{\nu=1}^{N_o} C_{\nu b} \underbrace{\int \phi_{\mu}^*(\mathbf{r}_i) \{ \hat{h}(\mathbf{r}_i) \phi_{\nu}(\mathbf{r}_i) \} d(\mathbf{r}_i)}_{:=H_{\mu\nu}},\tag{5.2}$$

$$\begin{aligned}[ab|cd] &= \sum_{\mu=1}^{N_o} C_{\mu a}^* \sum_{\nu=1}^{N_o} C_{\nu b} \sum_{\tau=1}^{N_o} C_{\tau c}^* \sum_{\lambda=1}^{N_o} C_{\lambda d} \\ &\times \underbrace{\int \int \phi_{\mu}^*(\mathbf{r}_i) \phi_{\nu}(\mathbf{r}_i) |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|^{-1} \phi_{\tau}^*(\mathbf{r}_j) \phi_{\lambda}(\mathbf{r}_j) d(\mathbf{r}_i) d(\mathbf{r}_j)}_{:= (\mu\nu|\tau\lambda)}.\end{aligned}\tag{5.3}$$

Die in (5.2) und (5.3) neu eingeführten Ein-Elektron-Integrale $H_{\mu\nu}$ und Zwei-Elektronen-Integrale $(\mu\nu|\tau\lambda)$ über den ortsabhängigen atomaren Basisfunktionen sind für die hier diskutierten Zwei-Zentren-Probleme analytisch lösbar.

Ebenso sind für die gewählte Minimalbasis-Beschreibung des H_2 -Moleküls (sowie für diejenige des H_2^{\oplus} -Molekülions) die vier Linearkoeffizienten der Matrix \mathbf{C} nach (4.5) (genauso wie nach (3.21)) aus Symmetriegründen determiniert :

$$\mathbf{C} = 2 \begin{pmatrix} (1 + S_{12})^{-\frac{1}{2}} & (1 - S_{12})^{-\frac{1}{2}} \\ (1 + S_{12})^{-\frac{1}{2}} & -(1 - S_{12})^{-\frac{1}{2}} \end{pmatrix}.\tag{5.4}$$

Damit sind sämtliche Zustandsenergien $^{(2)}\mathbf{E}$ vollständig bestimmt, sowie die Koeffizienten $^{(2)}\mathbf{C}$ der linearen CI-Entwicklung.

Sind die beiden Kerne des Zwei-Elektronen-Problems allerdings verschieden wie zum Beispiel im Fall des LiH-Moleküls, so sind die Linear-koeffizienten der LCAO-Entwicklung nicht mehr symmetriedeterminiert; sie müssen vielmehr zunächst ermittelt werden. Für “geschlossenschalige” Moleküle mit gerader Elektronenzahl geschieht dies vorzugsweise mit Hilfe des prominenten HARTREE-FOCK-ROOTHAAN-Verfahrens, das im folgenden besprochen werden soll.

In Gegensatz zur bereits diskutierten CI-Methode beschränkt sich die HARTREE-FOCK-Theorie in ihrer ROOTHAANSchen Formulierung nur auf geschlossenschalige Grundzustände molekularer Systeme mit N_e Elektronen, dargestellt durch eine einzige, aus den N_e energieniedrigsten Spinorbitalen konstruierte SLATER-Determinante :

$$\Psi_0(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_{N_e}) := \left| \psi_1 \bar{\psi}_1 \psi_2 \bar{\psi}_2 \cdots \psi_{\frac{N_e}{2}} \bar{\psi}_{\frac{N_e}{2}} \right|. \quad (5.5)$$

Die bereits erwähnten Regeln zur Berechnung von Matrixelementen in einer Basis von Zwei-Elektronen-SLATER-Determinanten sind nun auf den N_e -Elektronen-Fall anzuwenden. Mit ihrer Hilfe erhält man für den Erwartungswert $^{(N_e)}E_0$ der Grundzustandsenergie des N_e -Elektronen-HAMILTON-Operators $\hat{H}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{N_e})$, der im BORN-OPPENHEIMER-Bild zusätzlich von den Kernorten \mathbf{R}_A und \mathbf{R}_B der Zentren A und B parametrisch abhängt :

$$\begin{aligned} ^{(N_e)}E_0 &= \int \Psi_0^*(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_{N_e}) \{ \hat{H}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_e}) \Psi_0(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_{N_e}) \} d^{N_e} \mathbf{x} \\ &= 2 \sum_{a=1}^{\frac{N_e}{2}} h_{aa} + \sum_{a=1}^{\frac{N_e}{2}} \sum_{c=1}^{\frac{N_e}{2}} \{ 2[aa|cc] - [ac|ca] \}, \end{aligned} \quad (5.6)$$

und durch Einsetzen der LCAO-Entwicklungen aus (5.1) :

$$\begin{aligned} ^{(N_e)}E_0 &= 2 \sum_{a=1}^{\frac{N_e}{2}} \sum_{\mu=1}^{N_o} C_{\mu a}^* \sum_{\nu=1}^{N_o} C_{\nu a} H_{\mu\nu} \\ &+ 2 \sum_{a=1}^{\frac{N_e}{2}} \sum_{c=1}^{\frac{N_e}{2}} \sum_{\mu=1}^{N_o} C_{\mu a}^* \sum_{\nu=1}^{N_o} C_{\nu a} \sum_{\tau=1}^{N_o} C_{\tau c}^* \sum_{\lambda=1}^{N_o} C_{\lambda c} (\mu\nu|\tau\lambda) \\ &- \sum_{a=1}^{\frac{N_e}{2}} \sum_{c=1}^{\frac{N_e}{2}} \sum_{\mu=1}^{N_o} C_{\mu a}^* \sum_{\nu=1}^{N_o} C_{\nu c} \sum_{\tau=1}^{N_o} C_{\tau c}^* \sum_{\lambda=1}^{N_o} C_{\lambda a} (\mu\nu|\tau\lambda). \end{aligned} \quad (5.7)$$

Nach Vertauschen der Indizes ν und λ im letzten Term, dem ‘‘Austausch-Teil’’, lautet (5.7) :

$$\begin{aligned}
(N_e)E_0 &= 2 \sum_{\mu=1}^{N_o} \sum_{\nu=1}^{N_o} H_{\mu\nu} \sum_{a=1}^{\frac{N_e}{2}} C_{\mu a}^* C_{\nu a} \\
&+ 2 \sum_{\mu=1}^{N_o} \sum_{\nu=1}^{N_o} \sum_{\tau=1}^{N_o} \sum_{\lambda=1}^{N_o} (\mu\nu|\tau\lambda) \sum_{a=1}^{\frac{N_e}{2}} \sum_{c=1}^{\frac{N_e}{2}} C_{\mu a}^* C_{\nu a} C_{\tau c}^* C_{\lambda c} \\
&- \sum_{\mu=1}^{N_o} \sum_{\nu=1}^{N_o} \sum_{\tau=1}^{N_o} \sum_{\lambda=1}^{N_o} (\mu\lambda|\tau\nu) \sum_{a=1}^{\frac{N_e}{2}} \sum_{c=1}^{\frac{N_e}{2}} C_{\mu a}^* C_{\nu a} C_{\tau c}^* C_{\lambda c}.
\end{aligned} \tag{5.8}$$

Damit die Orthonormierung der Molekülorbitale ^[1], welche in der Grundzustandsdeterminante (5.5) enthalten sind, bei der Variationsrechnung gewährleistet bleibt, bedient man sich der *LAGRANGESchen Methode der unbestimmten Multiplikatoren*. Anstelle einer (3.7) analogen Optimierungsbedingung

$$\frac{\partial (N_e)E_0}{\partial C_{\mu a}^*} = 0 \tag{5.9}$$

konstruiert man eine neue, die solche einschränkenden Nebenbedingungen zu garantieren vermag, zum Beispiel :

$$\frac{\partial}{\partial C_{\mu a}^*} \left((N_e)E_0 - 2 \sum_{a=1}^{\frac{N_e}{2}} \underbrace{\left\{ \sum_{\mu=1}^{N_o} \sum_{\nu=1}^{N_o} C_{\mu a}^* S_{\mu\nu} C_{\nu a} - 1 \right\}}_{=1} E_{aa} \right) = 0. \tag{5.10}$$

$\frac{N_e}{2}$ unbestimmte Multiplikatoren E_{aa} sorgen dafür, dass die Orthonormiertheit der $\frac{N_e}{2}$ doppelt besetzten Molekülorbitale immer erfüllt bleibt. Sie wurden so gewählt, dass man sie schliesslich als Orbitalenergien interpretieren kann.

[1] Das aus den Regeln zur Berechnung von Integralen in einer Basis von SLATER-Determinanten gewonnene Ergebnis (5.6) besitzt nur für orthonormierte Molekülorbitale Gültigkeit.

Einsetzen von (5.8) in (5.10) ergibt :

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial}{\partial C_{\mu a}^*} \left(2 \sum_{\mu=1}^{N_o} \sum_{\nu=1}^{N_o} H_{\mu\nu} \sum_{a=1}^{\frac{N_e}{2}} C_{\mu a}^* C_{\nu a} \right. \\
& + 2 \sum_{\mu=1}^{N_o} \sum_{\nu=1}^{N_o} \sum_{\tau=1}^{N_o} \sum_{\lambda=1}^{N_o} (\mu\nu|\tau\lambda) \sum_{a=1}^{\frac{N_e}{2}} \sum_{c=1}^{\frac{N_e}{2}} C_{\mu a}^* C_{\nu a} C_{\tau c}^* C_{\lambda c} \\
& - \sum_{\mu=1}^{N_o} \sum_{\nu=1}^{N_o} \sum_{\tau=1}^{N_o} \sum_{\lambda=1}^{N_o} (\mu\lambda|\tau\nu) \sum_{a=1}^{\frac{N_e}{2}} \sum_{c=1}^{\frac{N_e}{2}} C_{\mu a}^* C_{\nu a} C_{\tau c}^* C_{\lambda c} \\
& \left. - 2 \sum_{a=1}^{\frac{N_e}{2}} \left\{ \sum_{\mu=1}^{N_o} \sum_{\nu=1}^{N_o} C_{\mu a}^* S_{\mu\nu} C_{\nu a} - 1 \right\} E_{aa} \right) = 0.
\end{aligned} \tag{5.11}$$

Durch partielles Differenzieren von (5.11) nach einem speziellen $C_{\mu a}^*$ [2] erhält man [3] :

$$\begin{aligned}
& 2 \sum_{\nu=1}^{N_o} H_{\mu\nu} C_{\nu a} + 4 \sum_{\nu=1}^{N_o} \sum_{\tau=1}^{N_o} \sum_{\lambda=1}^{N_o} (\mu\nu|\tau\lambda) \sum_{c=1}^{\frac{N_e}{2}} C_{\nu a} C_{\tau c}^* C_{\lambda c} \\
& - 2 \sum_{\nu=1}^{N_o} \sum_{\tau=1}^{N_o} \sum_{\lambda=1}^{N_o} (\mu\lambda|\tau\nu) \sum_{c=1}^{\frac{N_e}{2}} C_{\nu a} C_{\tau c}^* C_{\lambda c} - 2 \sum_{\nu=1}^{N_o} S_{\mu\nu} C_{\nu a} E_{aa} = 0,
\end{aligned} \tag{5.12}$$

[2] Partielle Differentiation nach einem speziellen $C_{\nu a}$ liefert das entsprechende komplex konjugierte Resultat.

[3] Beim Differenzieren muss man folgendes beachten : Um sich zu vergegenwärtigen, dass nach einem speziellen $C_{\mu a}^*$ abgeleitet wird, setze man $\mu \equiv \mu'$ und $a \equiv a'$. Der Koeffizient $C_{\mu' a'}^*$ erscheint zum Beispiel im dritten Term von (5.11) doppelt : Einmal für $\mu = \mu'$ und $a = a'$ sowie ein zweites Mal für $\tau = \mu'$ und $c = a'$. Dies führt zu den Summen

$$\sum_{\nu, \tau, \lambda=1}^{N_o} (\mu' \lambda | \tau \nu) \sum_{c=1}^{\frac{N_e}{2}} C_{\nu a'} C_{\tau c}^* C_{\lambda c} + \sum_{\mu, \nu, \lambda=1}^{N_o} (\mu \lambda | \mu' \nu) \sum_{a=1}^{\frac{N_e}{2}} C_{\mu a}^* C_{\nu a} C_{\lambda a'},$$

die beide identisch sind. Daraus resultiert ein zusätzlicher Faktor 2.

und nach dem Ausklammern von $C_{\nu a}$ und Division durch 2 :

$$\sum_{\nu=1}^{N_o} \left(\underbrace{H_{\mu\nu} + \sum_{\tau,\lambda=1}^{N_o} \overbrace{2 \sum_{c=1}^{\frac{N_e}{2}} C_{\tau c}^* C_{\lambda c}}^{:=P_{\tau\lambda}} \left\{ (\mu\nu|\tau\lambda) - \frac{1}{2}(\mu\lambda|\tau\nu) \right\}}_{:=F_{\mu\nu}} \right) C_{\nu a} = \sum_{\nu=1}^{N_o} S_{\mu\nu} C_{\nu a} E_{aa}. \quad (5.13)$$

Mit den neu eingeführten Definitionen lautet (5.13) in kompakter Matrixschreibweise :

$$(\mathbf{FC})_{\mu a} = (\mathbf{SCE})_{\mu a}, \quad (5.14)$$

und schliesslich für alle $\mu = 1, 2, \dots, N_o$ und $a = 1, 2, \dots, \frac{N_e}{2}$:

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SCE}. \quad (5.15)$$

Gleichung (5.15) ist formal der Matrixformulierung (3.12) des Ein-Elektron-Problems H_2^\oplus in LCAO-Darstellung äquivalent. Neben den ungefähr $\frac{N_o^4}{8}$ zusätzlichen Integralen der interelektronischen Repulsion $(\mu\nu|\tau\lambda)$ (im sogenannten COULOMB-Teil) und $(\mu\lambda|\tau\nu)$ (im sogenannten *Austausch-Teil*) sind im Gegensatz zur Ein-Elektron-Gleichung (3.12) die Elemente $F_{\mu\nu}$ der FOCK-Matrix ferner von den LCAO-Koeffizienten $C_{\tau c}^*$ und $C_{\lambda c}$ abhängig : Zur Konstruktion der FOCK-Matrixelemente müssen die Eigenvektoren von \mathbf{F} bereits bekannt sein !

Da sich die Grundzustandsdeterminante (5.5) aus antisymmetrisierten Produkten der energieärmsten Spinorbitale zusammensetzt, summiert man zur Konstruktion der in (5.13) definierten, HERMITESchen *Dichtematrix* \mathbf{P} diejenigen $\frac{N_e}{2}$ Spaltenvektoren von \mathbf{C} mit den in der zugehörigen Diagonalmatrix \mathbf{E} kleinsten Energie-Eigenwerten. \mathbf{F} ist ebenso wie die in (3.8) definierte Überlappungsmatrix \mathbf{S} HERMITESch.

Wegen der Abhängigkeit der Fock-Matrix von ihrer Eigenvektormatrix \mathbf{C} muss \mathbf{F} iterativ bis zur Selbstkonsistenz von \mathbf{C} konstruiert werden.

Der Algorithmus dieses *Self-Consistent Field*-Verfahrens (SCF) besteht aus folgenden Teilschritten :

- Vorgaben :
 - Kernkoordinaten $\mathbf{R}_A, \mathbf{R}_B$ und -ladungen Z_A, Z_B beider Atome,
 - Elektronenzahl N_e ,
 - Basisfunktionen $\{\phi_\mu | \mu = 1, 2, \dots, N_o\}$.
- Integrale berechnen : $S_{\mu\nu}, H_{\mu\nu}, (\mu\nu|\tau\lambda)$.
- 0-ter Iterationsschritt (I:=0) : Vorgabe einer plausiblen Dichtematrix $\mathbf{P}^{(0)}$ (“*initial guess*”).
- Nächste Iteration $I \leftarrow I + 1$:
 - $\mathbf{F}^{(I)}$ nach (5.13) konstruieren,
 - und das Eigenwertproblem $\mathbf{F}^{(I)}\mathbf{C}^{(I)} = \mathbf{S}^{(I)}\mathbf{C}^{(I)}\mathbf{E}^{(I)}$ lösen.
 - Neue Dichtematrix $\mathbf{P}^{(I)}$ aus den so gewonnenen Koeffizienten $\mathbf{C}^{(I)}$ bestimmen.
- Unterschreitet ein Konvergenzkriterium, zum Beispiel das folgende :

$$\left\{ \frac{1}{N_o^2} \sum_{\mu, \nu=1}^{N_o} \left(P_{\mu\nu}^{(I)} - P_{\mu\nu}^{(I-1)} \right)^2 \right\}^{\frac{1}{2}} < \varepsilon \quad (5.16)$$

einen vorgegebenen Schwellenwert ε ?

? Nein : Iterationszyklus fortsetzen bei \rightarrow .

? Ja : “SCF”. Selbstkonsistenz von vorgegebener und errechneter Dichtematrix.

Elektronische Grundzustandsenergie

$${}^{(N_e)}E_0 = \frac{1}{2} \sum_{\mu, \nu=1}^{N_o} P_{\mu\nu} (H_{\mu\nu} + F_{\mu\nu}), \quad (5.17)$$

und BORN-OPPENHEIMER-Gesamtenergie berechnen :

$${}^{(N_e)}E_0^t = {}^{(N_e)}E_0 + \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|}. \quad (5.18)$$

Zu beachten ist, dass wegen

$${}^{(N_e)}E_0 = \sum_{a=1}^{\frac{N_e}{2}} \left(E_{aa} + \sum_{\mu, \nu=1}^{N_o} C_{\mu a}^* H_{\mu\nu} C_{\nu a} \right) \quad (5.19)$$

die elektronische SCF-Energie ${}^{(N_e)}E_0$ nicht gleichzusetzen ist mit der (mit 2 multiplizierten) Summe der Orbitalenergien E_{aa} aller $\frac{N_e}{2}$ doppelt besetzten Molekülorbitale.

6. Zweiatomige Born-Oppenheimer-Moleküle

Der HAMILTON-Operator eines zweiatomigen Moleküls mit N_e Elektronen sowie den Zentren A (Kernladung Z_A und -masse M_A am Ort \mathbf{R}_A) und B (Kernladung Z_B und -masse M_B am Ort \mathbf{R}_B) lautet in atomaren Einheiten :

$$\begin{aligned} \hat{H}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{N_e}, \mathbf{R}_A, \mathbf{R}_B) = & -\frac{1}{2M_A} \Delta^{(A)} - \frac{1}{2M_B} \Delta^{(B)} + \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|} \\ & + \sum_{i=1}^{N_e} \left(\underbrace{-\frac{1}{2} \Delta^{(i)} - \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|}}_{:= \hat{h}_A(\mathbf{r}_i)} \underbrace{-\frac{1}{2} \Delta^{(i)} - \frac{Z_B}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_B|}}_{:= \hat{h}_B(\mathbf{r}_i)} + \sum_{j>i}^{N_e} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right). \end{aligned} \quad (6.1)$$

$\Delta^{(A)}$ und $\Delta^{(B)}$ bezeichnen die LAPLACE-Operatoren der beiden Kerne, $\Delta^{(i)}$ denjenigen des i -ten Elektrons.

Im BORN-OPPENHEIMER-Bild festgehaltener Atomkerne entspricht der Summenterm von Gleichung (6.1) dem elektronischen HAMILTON-Operator ${}^e\hat{H}[R](\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{N_e})$. $[R]$ deutet dabei die parametrische Abhängigkeit der elektronischen Energie vom Abstand $R := |\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|$ der Kernorte an.

Die Lösungen ${}^e\Psi_j[R](\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{N_e})$ der elektronischen SCHRÖDINGER-Gleichung

$${}^e\hat{H}[R]{}^e\Psi_j[R] = {}^e\Psi_j[R] \cdot {}^eE_j[R] \quad (6.2)$$

sollen im folgenden als bekannt gelten. Für verschiedene Kernabstände R bilden die zugehörigen elektronischen Zustandsenergien ${}^eE_j[R]$ zusammen mit der Kernabstossung $Z_A Z_B / R$ die Potentialkurven

$${}^tE_j(R) = {}^eE_j[R] + \frac{Z_A Z_B}{R} \quad (6.3)$$

der BORN-OPPENHEIMER-Gesamtenergie.

Hat man erst einmal diese Potentialkurven durch (approximative) Lösung der elektronischen SCHRÖDINGER-Gleichung ermittelt, so ist es anschliessend möglich, das korrespondierende nukleare Problem unter den gleichen Annahmen zu lösen :

Weil sich die Elektronen viel schneller als die Kerne bewegen, ist die Modellvorstellung plausibel, die elektronischen Koordinaten im HAMILTON-Operator (6.1) durch ihre Mittelwerte (Erwartungswerte) zu ersetzen.

Für jede Potentialkurve entsteht so aus (6.1) ein nuklearer HAMILTON-Operator ${}^n\hat{H}[j]$ für die Energie der Kerne im gemittelten Feld der Elektronen des j -ten Zustands :

$${}^n\hat{H}[j](\mathbf{R}_A, \mathbf{R}_B) = -\frac{1}{2M_A}\Delta^{(A)} - \frac{1}{2M_B}\Delta^{(B)} + \underbrace{\frac{Z_A Z_B}{R}}_{= {}^tE_j(R)} + {}^eE_j[R]. \quad (6.4)$$

Die BORN-OPPENHEIMER-Gesamtenergie ${}^tE_j(R)$ kann nach (6.4) also als potentielle Energie der Atomkerne aufgefasst werden.

Der Energie-Eigenwert ${}^nE_k[j]$ einer vom elektronischen Zustand j abgeleiteten Lösung ${}^n\Psi_k[j](\mathbf{R}_A, \mathbf{R}_B)$ der nuklearen zweiatomigen SCHRÖDINGER-Gleichung

$${}^n\hat{H}[j](\mathbf{R}_A, \mathbf{R}_B){}^n\Psi_k[j](\mathbf{R}_A, \mathbf{R}_B) = {}^n\Psi_k[j](\mathbf{R}_A, \mathbf{R}_B) \cdot {}^nE_k[j] \quad (6.5)$$

enthält somit bereits die j -te elektronische Zustandsenergie ${}^eE_j[R]$.

Dadurch, dass die BORN-OPPENHEIMER-Approximation den Gesamt-HAMILTON-Operator (6.1) durch den nuklearen Operator (6.4) ersetzt, sind auch die Eigenwerte E_i der Gesamt-SCHRÖDINGER-Gleichung

$$\begin{aligned} \hat{H}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_e}, \mathbf{R}_A, \mathbf{R}_B)\Psi_i(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_e}, \mathbf{R}_A, \mathbf{R}_B) \\ = \Psi_i(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_e}, \mathbf{R}_A, \mathbf{R}_B) \cdot E_i \end{aligned} \quad (6.6)$$

gleichzusetzen mit einem der nuklearen Energie-Eigenwerte ${}^nE_k[j]$, in denen die j -te elektronische Energie ${}^eE_j[R]$ bereits enthalten ist :

$$\hat{H}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_e}, \mathbf{R}_A, \mathbf{R}_B) := {}^n\hat{H}[j](\mathbf{R}_A, \mathbf{R}_B) \iff E_i := {}^nE_k[j]. \quad (6.7)$$

So, wie der elektronische Operator ${}^e\hat{H}[R]$ nur noch parametrisch vom Kernabstand abhängt, enthält der nukleare Operator ${}^n\hat{H}[j]$ den elektronischen Zustandsindex j als Parameter.

Die Gesamt-Zustandsfunktion $\Psi_i(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_e}, \mathbf{R}_A, \mathbf{R}_B)$ lässt sich im so skizzierten Bild als Produkt

$$\Psi_i(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_e}, \mathbf{R}_A, \mathbf{R}_B) := {}^e\Psi_i[R](\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_e}) \cdot {}^n\Psi_i[j](\mathbf{R}_A, \mathbf{R}_B) \quad (6.8)$$

zweier Teilfunktionen darstellen. ${}^e\Psi_i[R](\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_e})$ erfüllt die elektronische SCHRÖDINGER-Gleichung (6.2) und ${}^n\Psi_i[j](\mathbf{R}_A, \mathbf{R}_B)$ die nukleare SCHRÖDINGER-Gleichung (6.5). Kerne und Elektronen werden folglich als voneinander unabhängig (unkorreliert) beschrieben.

6.1. Separation der Kern-Schrödinger-Gleichung

Die Energie der Kerne zweiatomiger Moleküle (charakterisierbar durch sechs CARTESISCHE Koordinaten $x_A, y_A, z_A, x_B, y_B, z_B$ sowie die Kernmassen M_A und M_B in atomaren Einheiten) ist ganz besonders einfach zu behandeln, da ihr Kerngerüst nur einen einzigen Freiheitsgrad besitzt. Ihre potentielle Energie hängt nur von der relativen Lage der Kerne zueinander ab. Um als Relativkoordinate den Kernabstand $R = |\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|$ wählen zu können, führt man zweckmäßigerweise ein sphärisches Koordinatensystem ein, dessen Ursprung der Ort eines der beiden Atomkerne (z.B. \mathbf{R}_A) ist :

$$\begin{aligned} R &= \sqrt{(x_B - x_A)^2 + (y_B - y_A)^2 + (z_B - z_A)^2}, \\ \vartheta &= \arccos \left(\frac{z_B - z_A}{\sqrt{(x_B - x_A)^2 + (y_B - y_A)^2 + (z_B - z_A)^2}} \right), \\ \varphi &= \arctan \left(\frac{y_B - y_A}{x_B - x_A} \right). \end{aligned} \quad (6.9)$$

Die Separation der zweikernigen SCHRÖDINGER-Gleichung in sechs gewöhnliche Differentialgleichungen gelingt, wenn man (zusammen mit der Definition $M_S := M_A + M_B$) für die drei verbleibenden Koordinaten *Schwerpunktskoordinaten* einführt ^[1] :

$$\begin{aligned} x_S &= \frac{M_A}{M_S} \cdot x_A + \frac{M_B}{M_S} \cdot x_B \\ y_S &= \frac{M_A}{M_S} \cdot y_A + \frac{M_B}{M_S} \cdot y_B \\ z_S &= \frac{M_A}{M_S} \cdot z_A + \frac{M_B}{M_S} \cdot z_B. \end{aligned} \quad (6.10)$$

^[1] Die Schwerpunktskoordinaten erhält man unmittelbar aus den *Schwerpunktsbedingungen*

$$(x_S - x_A)M_A = (x_B - x_S)M_B,$$

$$\text{oder } x_B - x_S = \frac{M_A}{M_S}(x_B - x_A), \quad \text{oder } x_S - x_A = \frac{M_B}{M_S}(x_B - x_A).$$

Formgleiche Beziehungen gelten für die analogen y - und z -Komponenten.

Die Abhängigkeit der sechs alten Koordinaten $\{x_A, y_A, z_A, x_B, y_B, z_B\}$ von den sechs neuen Koordinaten $\{x_S, y_S, z_S, R, \vartheta, \varphi\}$ wird durch die folgenden sechs Gleichungen wiedergegeben :

$$\begin{aligned} x_A &= x_S - \frac{M_B}{M_S} R \sin \vartheta \cos \varphi, & x_B &= x_S + \frac{M_A}{M_S} R \sin \vartheta \cos \varphi, \\ y_A &= y_S - \frac{M_B}{M_S} R \sin \vartheta \sin \varphi, & y_B &= y_S + \frac{M_A}{M_S} R \sin \vartheta \sin \varphi, & (6.11) \\ z_A &= z_S - \frac{M_B}{M_S} R \cos \vartheta, & z_B &= z_S + \frac{M_A}{M_S} R \cos \vartheta. \end{aligned}$$

Die nächste Aufgabe besteht darin, den LAPLACE-Operator in den neuen Koordinaten zu ermitteln. Dies kann wieder über dessen BELTRAMISCHE Form geschehen [2].

[2] Alternativ dazu erhält man ihn auch durch konsequente Anwendung von Ketten- und Produktregel, also zum Beispiel :

$$\frac{\partial}{\partial x_A} = \frac{\partial}{\partial x_S} \frac{\partial x_S}{\partial x_A} + \frac{\partial}{\partial y_S} \frac{\partial y_S}{\partial x_A} + \frac{\partial}{\partial z_S} \frac{\partial z_S}{\partial x_A} + \frac{\partial}{\partial R} \frac{\partial R}{\partial x_A} + \frac{\partial}{\partial \vartheta} \frac{\partial \vartheta}{\partial x_A} + \frac{\partial}{\partial \varphi} \frac{\partial \varphi}{\partial x_A},$$

und

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial x_A^2} &= \frac{\partial^2}{\partial x_S^2} \left(\frac{\partial x_S}{\partial x_A} \right)^2 + \frac{\partial}{\partial x_S} \frac{\partial^2 x_S}{\partial x_A^2} \\ &+ \frac{\partial^2}{\partial y_S^2} \left(\frac{\partial y_S}{\partial x_A} \right)^2 + \frac{\partial}{\partial y_S} \frac{\partial^2 y_S}{\partial x_A^2} \\ &+ \frac{\partial^2}{\partial z_S^2} \left(\frac{\partial z_S}{\partial x_A} \right)^2 + \frac{\partial}{\partial z_S} \frac{\partial^2 z_S}{\partial x_A^2} \\ &+ \frac{\partial^2}{\partial R^2} \left(\frac{\partial R}{\partial x_A} \right)^2 + \frac{\partial}{\partial R} \frac{\partial^2 R}{\partial x_A^2} \\ &+ \frac{\partial^2}{\partial \vartheta^2} \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial x_A} \right)^2 + \frac{\partial}{\partial \vartheta} \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial x_A^2} \\ &+ \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x_A} \right)^2 + \frac{\partial}{\partial \varphi} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x_A^2}. \end{aligned}$$

Aus (6.9) und (6.10) erhält man damit unter Beachtung von (6.11) :

$$\begin{aligned}\Delta^{(A)} &= \frac{\partial^2}{\partial x_A^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_A^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_A^2} = \left(\frac{M_A}{M_A + M_B} \right)^2 \underbrace{\left(\frac{\partial^2}{\partial x_S^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_S^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_S^2} \right)}_{:=\Delta^{(S)}} \\ &+ \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{2}{R} \frac{\partial}{\partial R} + \frac{1}{R^2} \frac{\partial^2}{\partial \vartheta^2} + \frac{\cot \vartheta}{R^2} \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \frac{1}{R^2 \sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2},\end{aligned}\tag{6.12}$$

und

$$\begin{aligned}\Delta^{(B)} &= \frac{\partial^2}{\partial x_B^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_B^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_B^2} = \left(\frac{M_B}{M_A + M_B} \right)^2 \underbrace{\left(\frac{\partial^2}{\partial x_S^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_S^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_S^2} \right)}_{:=\Delta^{(S)}} \\ &+ \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{2}{R} \frac{\partial}{\partial R} + \frac{1}{R^2} \frac{\partial^2}{\partial \vartheta^2} + \frac{\cot \vartheta}{R^2} \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \frac{1}{R^2 \sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}.\end{aligned}\tag{6.13}$$

Die binukleare SCHRÖDINGER-Gleichung (6.5) lautet hiermit in Schwerpunkts- und internen Kugelkoordinaten :

$$\begin{aligned}& - \frac{1}{2} \underbrace{\left[\frac{1}{M_A} \left(\frac{M_A}{M_A + M_B} \right)^2 \Delta^{(S)} + \frac{1}{M_B} \left(\frac{M_B}{M_A + M_B} \right)^2 \Delta^{(S)} \right]}_{= \frac{1}{M_A + M_B} \Delta^{(S)}} \cdot {}^n \Psi_k \\ & - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right) \left(\frac{\partial^2 ({}^n \Psi_k)}{\partial R^2} + \frac{2}{R} \frac{\partial ({}^n \Psi_k)}{\partial R} \right) \\ & - \frac{1}{2R^2} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right) \left(\frac{\partial^2 ({}^n \Psi_k)}{\partial \vartheta^2} + \cot \vartheta \frac{\partial ({}^n \Psi_k)}{\partial \vartheta} + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 ({}^n \Psi_k)}{\partial \varphi^2} \right) \\ & + {}^t E_j(R) \cdot {}^n \Psi_k = {}^n \Psi_k \cdot {}^n E_k.\end{aligned}\tag{6.14}$$

Geht man mit dem Separationsansatz

$${}^n\Psi_k(x_S, y_S, z_S, R, \vartheta, \varphi) = \Psi^{tra}(x_S, y_S, z_S)\Psi^{rot}(\vartheta, \varphi)\Psi^{vib}(R) \quad (6.15)$$

in die SCHRÖDINGER-Gleichung (6.14) ein, so läßt sie sich zunächst in drei unabhängige SCHRÖDINGER-Gleichungen separieren : In den Koordinaten $x_S, y_S, z_S, R, \vartheta$ und φ entkoppeln die erlaubten Zustandsenergien der Kerne in einen Translations-, einen Rotations- und einen Schwingungsanteil.

Mit den Bezeichnungen E^{tra} , E^{rot} und E^{vib} für die Separationskonstanten erhält man dann ^[3] :

$$-\frac{1}{2(M_A + M_B)} \cdot \Delta^{(S)}\Psi^{tra} = \Psi^{tra} \cdot E^{tra}, \quad (6.16)$$

$$-\frac{1}{2\mu R^2} \left(\frac{\partial^2 \Psi^{rot}}{\partial \vartheta^2} + \cot \vartheta \cdot \frac{\partial \Psi^{rot}}{\partial \vartheta} + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 \Psi^{rot}}{\partial \varphi^2} \right) = \Psi^{rot} \cdot E^{rot}, \quad (6.17)$$

$$-\frac{1}{2\mu} \left(\frac{d^2 \Psi^{vib}}{dR^2} + \frac{2}{R} \frac{d\Psi^{vib}}{dR} \right) + {}^t E_j(R) \cdot \Psi^{vib} = \Psi^{vib} \cdot E^{vib}. \quad (6.18)$$

Die neu eingeführte Grösse

$$\mu := \frac{M_A M_B}{(M_A + M_B)} \quad (6.19)$$

heisst *reduzierte Masse* des zweiatomigen Moleküls.

Alle drei Separationskonstanten müssen zusammen den Eigenwert ${}^n E_k$ von (6.5) ergeben, das heisst :

$${}^n E_k = E^{tra} + E^{rot} + E^{vib}. \quad (6.20)$$

^[3] Ausdrücke wie Translation, Rotation und Schwingung suggerieren zeitabhängige Vorgänge. Tatsächlich charakterisieren die Lösungen ${}^n\Psi_k$ der SCHRÖDINGER-Gleichung (6.14) aber stationäre, das heisst zeitunabhängige Zustände, die nur über die BORNsche Wahrscheinlichkeitsinterpretation physikalische Bedeutung bekommen. Man lasse sich also durch den klassischen Sinn der üblichen Terminologie sowie der Notationen *tra*, *rot* und *vib* nicht irritieren.

6.2. Lösung der translatorischen Schrödinger-Gleichung

Die Eigenfunktionen Ψ^{tra} der translatorischen SCHRÖDINGER-Gleichung (6.16) repräsentieren die kinetische Energie des Moleküls, dessen Schwerpunkt sich in einem potentialfreien Gebiet befindet. Kann sich der Schwerpunkt frei durch den ganzen Raum bewegen, so wird die Wahrscheinlichkeit, ihn in einem endlichen Volumenelement anzutreffen, gleich Null. Man beschränkt die Translation des Schwerpunkts deshalb auf ein endliches dreidimensionales Teilgebiet und erhält dadurch normierbare Eigenfunktionen Ψ^{tra} .

Wählt man ein quaderförmiges Teilgebiet mit den Kantenlängen L_x , L_y und L_z und fordert, dass der Schwerpunkt des zweiatomigen Moleküls diesen Kasten nicht verlassen darf, so erhält man für die Ψ^{tra} und E^{tra} eines Teilchens der Masse $M_A + M_B$ im “quaderförmigen Kasten” :

$$\Psi_{n_x, n_y, n_z}^{tra} = \left(\frac{8}{L_x L_y L_z} \right)^{\frac{1}{2}} \sin \left(\frac{n_x \pi}{L_x} x_S \right) \sin \left(\frac{n_y \pi}{L_y} y_S \right) \sin \left(\frac{n_z \pi}{L_z} z_S \right), \quad (6.21)$$

$$E_{n_x, n_y, n_z}^{tra} = \frac{\pi^2}{2(M_A + M_B)} \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right), \quad (6.22)$$

charakterisiert durch ganzzahlige Quantenzahlen $n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, \dots$

Die Energieformel (6.22) führt uns zu folgenden Interpretationen :

- Die Translationsenergie des zweiatomigen Moleküls ist diskretisiert. Sie ist eine Bewegungskonstante : in einem durch das Quantenzahltripel n_x, n_y, n_z determinierten Zustand ist die Translationsenergie des Moleküls an jedem Ort des Quaders dieselbe.
- Komponentenweise ist E_{n_x, n_y, n_z}^{tra} umgekehrt proportional zu den Quadraten der Seitenlängen : Je grösser der zur Verfügung stehende Raum, umso kleiner der Abstand zwischen den erlaubten Niveaux. Die Quantisierung ist eine Folge geringer Abmessungen.
- E_{n_x, n_y, n_z}^{tra} ist reziprok proportional zur Gesamtmasse $M_A + M_B$ des Moleküls. Der energetische Abstand erlaubter Zustände ist im Falle grosser Massen gering.
- Es gibt ein kleinstes Energieniveau. Die Translationsenergie des Moleküls kann folglich niemals ganz verschwinden (“Nullpunktsenergie”).
- Stehen die Kastenlängen in ganzzahligen Verhältnissen zueinander, so können sich einzelne Zustandsenergien als identisch erweisen. *Entartungen* sind in der Regel eine Folge von Symmetrien.

6.3. Lösung der rotatorischen Schrödinger-Gleichung

Für einen beliebigen festen Kernabstand R entspricht die rotatorische Differentialgleichung (6.17) der SCHRÖDINGER-Gleichung eines *starr*en Rotators, bestehend aus zwei Punktmassen M_A und M_B in konstantem Abstand R mit dem *Trägheitsmoment*

$$I = \mu R^2. \quad (6.23)$$

Die Lösungen Ψ^{rot} von (6.17) sind Produkte der Funktionen $\Theta(\vartheta)$ und $\Phi(\varphi)$, die man aus der Theorie des H-Atoms und der wasserstoffähnlichen Ionen bereits kennt :

$$\Psi_{J,m}^{rot}(\vartheta, \varphi) = \Theta_{Jm}(\vartheta)\Phi_m(\varphi) \quad \text{mit} \quad \begin{cases} J = 0, 1, 2, \dots \\ m = -J, \dots, +J. \end{cases} \quad (6.24)$$

Sieht man von den unterschiedlichen Bezeichnungen für die *Rotationsquantenzahl* J und die Quantenzahl l des H-Atoms ab, so sind die $\Theta_{Jm}(\vartheta)$ -Funktionen identisch mit den *zugeordneten* LEGENDRE-Polynomen aus Gleichung (2.49). Ebenso ist $\Phi_m(\varphi)$ schon aus Gleichung (2.22) bekannt.

Die zugehörigen Energie-Eigenwerte

$$E_J^{rot} = \frac{1}{2I} \cdot J(J + 1) \quad (6.25)$$

hängen nur von der Quantenzahl J ab und sind infolgedessen $(2J + 1)$ -fach entartet.

Die Energieformel (6.25) führt uns diesmal zur folgenden Interpretation :

- Die Abstände der Rotationsniveaux sind mit dem Trägheitsmoment des Moleküls verknüpft.
- Sind die Atommassen bekannt, so kann man über das Trägheitsmoment auf den Kernabstand schliessen. Die Kenntnis der erlaubten Rotationsenergien gibt möglicherweise Aufschluss über die Molekülgeometrie.

Zu diesen Ergebnissen kommt man wie folgt :

Setzt man den Produktansatz

$$\Psi^{rot} := \Theta(\vartheta)\Phi(\varphi) \quad (6.26)$$

in die rotatorische SCHRÖDINGER-Gleichung (6.17) ein, und multipliziert das Resultat mit $-\sin^2 \vartheta/\Theta\Phi$, so gelangt man zu :

$$\frac{1}{2I} \left(\frac{\sin^2 \vartheta}{\Theta} \frac{\partial^2 \Theta}{\partial \vartheta^2} + \frac{\sin^2 \vartheta \cot \vartheta}{\Theta} \frac{\partial \Theta}{\partial \vartheta} + \frac{1}{\Phi} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varphi^2} \right) + \sin^2 \vartheta \cdot E^{rot} = 0. \quad (6.27)$$

Wie schon demonstriert wurde, kann unter Einführung einer Separationskonstanten α die gewöhnliche Differentialgleichung (2.18) aus der partiellen (6.27) abgespalten werden. Mit $\alpha := \frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2}$ und der Multiplikation mit $\Theta/\sin^2 \vartheta$ erhält man schliesslich aus (6.27) :

$$\frac{1}{2I} \left(\frac{\partial^2 \Theta}{\partial \vartheta^2} + \cot \vartheta \frac{\partial \Theta}{\partial \vartheta} + \frac{\alpha \Theta}{\sin^2 \vartheta} \right) = -\Theta \cdot E^{rot}. \quad (6.28)$$

Einen der Gleichung (6.28) verwandten Zusammenhang kann man auch aus Gleichung (2.21) erhalten, die in ausdifferenzierter Form lautet :

$$\frac{\partial^2 \Theta}{\partial \vartheta^2} + \cot \vartheta \frac{\partial \Theta}{\partial \vartheta} + \frac{\alpha \Theta}{\sin^2 \vartheta} = -\Theta \cdot \beta. \quad (6.29)$$

Aus (2.44) wissen wir, dass $\beta = J(J+1)$ sein muss mit

$$J \geq 0 \quad \text{und} \quad -J \leq m \leq +J. \quad (6.30)$$

Durch Vergleich von (6.29) mit (6.28) erhält man schliesslich den Zusammenhang (6.25).

6.4. Lösung der vibratorischen Schrödinger-Gleichung

Die gewöhnliche Differentialgleichung (6.18) wird einfacher, wenn man $\Psi^{vib}(R)$ als Produkt der Form

$$\Psi^{vib}(R) = \frac{1}{R} \Psi(R) \quad (6.31)$$

schreibt ^[4] :

$$-\frac{1}{2\mu} \frac{d^2 \Psi}{dR^2} + {}^t E_j(R) \cdot \Psi(R) = \Psi(R) \cdot E^{vib}. \quad (6.32)$$

Identifiziert man die BORN-OPPENHEIMER-Gesamtenergie ${}^t E_j(R)$ des j -ten elektronischen Zustands mit einem Parabelpotential der Form

$${}^t E_j(R) := V(R - R_0) = \frac{1}{2} k (R - R_0)^2, \quad (6.33)$$

wobei $R - R_0 := r$ die Bedeutung einer Auslenkung aus dem Gleichgewichtsabstand R_0 bekommt, so kommt man zu einer Differentialgleichung, die identisch ist mit derjenigen eines *linearen harmonischen Oszillators* :

$$\left(\frac{d^2}{dr^2} - \mu k r^2 \right) \Psi(r) = -2\mu E^{vib} \cdot \Psi(r). \quad (6.34)$$

Die *Kraftkonstante* $k = \frac{d^2 V}{dr^2}$ entspricht dann der Federkonstante des Hookeschen Gesetzes für den Betrag $F = \frac{dV}{dr} = kr$ der Rückstellkraft^[5]. Kennt man zum Beispiel die Potentialkurve ${}^t E_0(R)$ der elektronischen Grundzustandsfunktionen ${}^e \Psi_0(R)$, so ist die zugehörige Kraftkonstante k aus der Krümmung von ${}^t E_0(R)$ an der Stelle $R = R_0$ zu bestimmen.

^[4] Einsetzen der Differentialquotienten

$$\frac{d\Psi^{vib}}{dR} = \frac{1}{R} \frac{d\Psi}{dR} - \frac{1}{R^2} \Psi,$$

und

$$\frac{d^2 \Psi^{vib}}{dR^2} = \frac{1}{R} \left(\frac{d^2 \Psi}{dR^2} - \frac{2}{R} \frac{d\Psi}{dR} + \frac{2}{R^2} \Psi \right)$$

in die Differentialgleichung (6.18) ergibt nach Multiplikation mit R die neue Gleichung (6.32).

^[5] Diese *harmonische Näherung* für die Kernschwingung eines zweiatomigen Moleküls ist allerdings nur bei kleinen Auslenkungen gut erfüllt.

Die Differentialgleichung des harmonischen Oszillators wird auf folgende Weise gelöst :

Nachdem man die Gleichung (6.32) mit dem parabolischen Potential (6.33) durch die Substitution

$$q := \sqrt{\mu\omega} \cdot r \quad \text{mit} \quad \omega := \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (6.35)$$

auf folgende Form gebracht hat ^[6] :

$$\left(\frac{d^2}{dq^2} - q^2 \right) \Phi(q) = \underbrace{-\frac{2E^{vib}}{\omega}}_{:=\lambda} \cdot \Phi(q), \quad (6.36)$$

erkennt man, dass (6.36) offenbar eine Eigenwertgleichung des Operators $\left(\frac{d^2}{dq^2} - q^2 \right)$ mit dem Eigenwert $\lambda := -\frac{2E^{vib}}{\omega}$ und der zugehörigen Eigenfunktion Φ_λ ist.

Man überzeuge sich, dass die Form (6.36) der SCHRÖDINGER-Gleichung für den linearen harmonischen Oszillator auf zweierlei verschiedene Weisen faktorisiert werden kann :

$$\underbrace{\left(\frac{d}{dq} + q \right)}_{:=a} \underbrace{\left(\frac{d}{dq} - q \right)}_{:=a^\dagger} \Phi_\lambda = (\lambda - 1) \cdot \Phi_\lambda \quad (6.37)$$

und

$$\underbrace{\left(\frac{d}{dq} - q \right)}_{:=a^\dagger} \underbrace{\left(\frac{d}{dq} + q \right)}_{:=a} \Phi_\lambda = (\lambda + 1) \cdot \Phi_\lambda. \quad (6.38)$$

Subtrahiert man (6.37) von (6.38), so erhält man nach Einführung der Notationen

$$a := \frac{d}{dq} + q \quad \text{und} \quad a^\dagger := \frac{d}{dq} - q \quad (6.39)$$

^[6] Einsetzen des Differentialquotienten

$$\frac{d^2}{dr^2} = \frac{d^2}{dq^2} \left(\frac{dq}{dr} \right)^2 + \frac{d}{dq} \frac{d^2q}{dr^2} = \mu\omega \frac{d^2}{dq^2}$$

in (6.32) und Multiplikation des Resultats mit $-\frac{2}{\omega}$ ergibt (6.36).

die folgende neuen Eigenwertgleichung :

$$(a^\dagger a - a a^\dagger)\Phi_\lambda = \{\lambda + 1 - (\lambda - 1)\} \cdot \Phi_\lambda = 2 \cdot \Phi_\lambda, \quad (6.40)$$

und damit :

$$a^\dagger a - a a^\dagger = 2. \quad (6.41)$$

Die Φ_λ sind also sowohl Eigenfunktionen des Differenzoperators $a^\dagger a - a a^\dagger$ (mit dem einzigen Eigenwert 2) als auch der Operatoren $a a^\dagger$ in (6.37) und $a^\dagger a$ in (6.38). Daraus folgern wir, dass λ nur ganzzahlige Werte annehmen kann, die entweder gerade oder ungerade sind.

Multipliziert man (6.38) von links mit a

$$\underbrace{a a^\dagger}_{=(a^\dagger a - 2)} a \Phi_\lambda = (\lambda + 1) \cdot a \Phi_\lambda, \quad (6.42)$$

und beachtet das Ergebnis (6.41) :

$$a^\dagger a a \Phi_\lambda = (\lambda + 1) \cdot a \Phi_\lambda + 2 \cdot a \Phi_\lambda = (\lambda + 3) \cdot a \Phi_\lambda, \quad (6.43)$$

so erkennt man durch Vergleich mit der Eigenwertgleichung (6.38) für den Eigenwert $\lambda + 2$:

$$a^\dagger a \Phi_{\lambda+2} = (\lambda + 2 + 1) \cdot \Phi_{\lambda+2} = (\lambda + 3) \cdot \Phi_{\lambda+2}, \quad (6.44)$$

dass

$$a \Phi_\lambda = \Phi_{\lambda+2}. \quad (6.45)$$

Damit die Energie E^{vib} des Oszillators niemals negativ wird, folgt aus der Definition in (6.36), dass λ nur negative Werte annehmen kann. Es gibt also ein maximales λ_{max} mit zugehörigem kleinsten $E_{min}^{vib} = -\frac{\lambda_{max}\omega}{2}$; die Eigenfunktion $\Phi_{\lambda_{max}+2}$ des nachfolgenden Eigenwerts $\lambda_{max} + 2$ muss deshalb verschwinden :

$$a \Phi_{\lambda_{max}} = \Phi_{\lambda_{max}+2} = 0 \quad \text{und ebenso} \quad a^\dagger a \Phi_{\lambda_{max}} = a^\dagger 0 = 0. \quad (6.46)$$

Aus (6.38) erhält man für den Eigenwert λ_{max} :

$$a^\dagger a \Phi_{\lambda_{max}} = (\lambda_{max} + 1) \cdot \Phi_{\lambda_{max}}. \quad (6.47)$$

Der Vergleich von (6.46) und (6.47) ergibt, dass $\lambda_{max} = -1$. Der Wertebereich des Eigenwerts λ umfasst also alle ungeraden negativen Zahlen :

$$\lambda = -1, -3, -5, \dots = -(2v + 1) \quad \text{mit} \quad v = 0, 1, 2, \dots \quad (6.48)$$

Aus (6.48) und der Beziehung $\lambda = -\frac{2E^{vib}}{\omega}$ lautet die Formel für die erlaubten Energien des harmonischen Oszillators :

$$E^{vib} = -\frac{\omega\lambda}{2} = \frac{\omega(2v+1)}{2} = \sqrt{\frac{k}{\mu}} \left(v + \frac{1}{2} \right). \quad (6.49)$$

Eine analoge Deduktion der zu (6.45) äquivalenten Formel für die Wirkung des Operators a^\dagger führt entsprechend zu :

$$a^\dagger \Phi_\lambda = \Phi_{\lambda-2} \quad \text{mit} \quad \lambda = -1, -3, -5, \dots \quad (6.50)$$

Die Umnumerierung von (6.45) und (6.50) mit dem Index $v = -\frac{1}{2}(\lambda+1)$ aus (6.48) ergibt :

$$a\Phi_v = \Phi_{v-1} \quad \text{und} \quad a^\dagger\Phi_v = \Phi_{v+1} \quad \text{mit} \quad v = 0, 1, 2, \dots \quad (6.51)$$

Allgemein kann also jede unnormierte Eigenfunktion Φ_v nach (6.51) durch v -maliges Anwenden des *Erzeugungsoperators* a^\dagger auf den Grundzustand Φ_0 generiert werden :

$$\Phi_v = (a^\dagger)^v \Phi_0 = \left\{ \left(\frac{d}{dq} - q \right) \left(\frac{d}{dq} - q \right) \cdots \left(\frac{d}{dq} - q \right) \right\}_{v\text{-mal}} \Phi_0. \quad (6.52)$$

Zunächst muss dazu allerdings der Grundzustand Φ_0 ermittelt werden. Weil man durch Anwenden des *Vernichtungsoperators* a auf eine Zustandsfunktion Φ_v nach (6.51) immer diejenige des nächstniedrigen Eigenwerts erzeugt, muss der Ausdruck $a\Phi_0$ für den niedrigsten Zustand Φ_0 natürlich verschwinden :

$$a\Phi_0 = \left(\frac{d}{dq} + q \right) \Phi_0 = 0 \quad \text{oder} \quad \frac{d\Phi_0}{\Phi_0} = -q dq. \quad (6.53)$$

Integration von (6.53) ergibt :

$$\ln \Phi_0 = -\frac{q^2}{2} \quad \text{oder} \quad \Phi_0 = \exp \left(-\frac{q^2}{2} \right). \quad (6.54)$$

Für Φ_1 erhält man durch Anwenden von a^\dagger auf Φ_0 :

$$\Phi_1 = a^\dagger \Phi_0 = \left(\frac{d}{dq} - q \right) \exp \left(-\frac{q^2}{2} \right) = -2q \exp \left(-\frac{q^2}{2} \right). \quad (6.55)$$

Für Φ_2 erhält man durch Anwenden von a^\dagger auf Φ_1 :

$$\Phi_2 = a^\dagger \Phi_1 = \left(\frac{d}{dq} - q \right) \left\{ -2q \exp \left(-\frac{q^2}{2} \right) \right\} = (4q^2 - 2) \exp \left(-\frac{q^2}{2} \right). \quad (6.56)$$

Sowohl Φ_0 als auch Φ_1 und Φ_2 enthalten eine GAUSS-Funktion der Form $\exp \left(-\frac{q^2}{2} \right)$. Die Funktionen 1, $-2q$, $4q^2 - 2$ sind (bis auf einen konstanten Faktor) identisch mit den HERMITESCHEN Polynomen H_0 , H_1 , H_2 der folgenden Tabelle :

v	$H_v(q)$
0	1
1	$2q$
2	$4q^2 - 2$
3	$8q^3 - 12q$
4	$16q^4 - 48q^2 + 12$
5	$32q^5 - 160q^3 + 120q$
6	$64q^6 - 480q^4 + 720q^2 - 120$
7	$128q^7 - 1344q^5 + 3360q^3 - 1680q$

Die allgemeine Form der normierten Lösungen des linearen harmonischen Oszillators lautet :

$$\Phi_v = N_v H_v(q) \exp \left(-\frac{q^2}{2} \right) \quad \text{mit} \quad q = (\mu k)^{\frac{1}{4}} (R - R_0). \quad (6.57)$$

Die Normierungskonstante beträgt

$$N_v = (2^v v! \sqrt{\pi})^{-\frac{1}{2}}. \quad (6.58)$$

6.5. Pauli-erlaubte Lösungen der Kern-Schrödinger-Gleichung

Die vorgestellten Methoden zur Lösung der der elektronischen SCHRÖDINGER-Gleichung (*Full Configuration Interaction*- und *SCF*-Verfahren) haben dem Spin, dem FERMIONISCHEN Charakter der Elektronen sowie ihrer Ununterscheidbarkeit Rechnung getragen durch aus antisymmetrisierten Produkten von Spinorbitalen konstruierte Ansatzfunktionen, den SLATER-Determinanten.

Hingegen wurde die Möglichkeit, dass es sich auch bei den Kernen der binuklearen SCHRÖDINGER-Gleichung (6.5) um identische Teilchen handeln könnte, zunächst unbeachtet gelassen. Nun, nachdem uns die möglichen Faktoren $^{tra}\Psi_{n_x, n_y, n_z}$, $^{rot}\Psi_{J, m}$ und $^{vib}\Psi_v$ der separierten nuklearen Produktfunktionen ${}^n\Psi_k$ bekannt sind, gilt es, aus ihrer Menge die PAULI-verbotenen Kombinationen auszuschliessen, und so die erlaubten Zustandsfunktionen herauszufiltern.

Im Falle eines aus zwei identischen Kernprotonen aufgebauten Wasserstoffmoleküls schreibt das PAULISCHE Ausschlussprinzip vor, dass die binukleare Zustandsfunktion (6.15) ihr Vorzeichen beim Vertauschen der beiden FERMIONISCHEN Protonen ändert. Betrachtungen, die bereits bei der Diskussion des PAULI-Prinzips für Zwei-Elektronen-Systeme angestellt worden sind, können also auf den hier zu erörternden Fall übertragen werden : zum Beispiel muss für die im spinabhängigen Teil antisymmetrische Kombination von (1.20) der rein ortsabhängige Anteil symmetrisch sein.

Der Form von (6.21) kann man entnehmen, dass die translatorische Faktorfunktion $^{tra}\Psi_{n_x, n_y, n_z}$, grundsätzlich symmetrisch ist, weil sich die Schwerpunktskoordinaten x_S , y_S und z_S beim Vertauschen beider Kernprotonen A und B nicht ändern.

Nehmen wir ferner an, das H₂-Molekül befinde sich im durch die Funktion $\Phi_0 = \exp(-q^2/2) = \exp(-\mu\omega(R - R_0)^2/2)$ charakterisierten Schwingungsgrundzustand, der wegen (6.9) ebenfalls symmetrisch ist bezogen auf das Vertauschen von A und B , so sind alle antisymmetrischen Rotationsanteile ${}^{rot}\Psi_{J,m}$ auszuschliessen. Aus der Diskussion des Wasserstoffatoms und seiner Eigenfunktionen wissen wir, dass also nur die symmetrischen Kugelflächenfunktionen $\Theta_{J,m}\Phi_m$ aus (6.24), das heisst diejenigen vom s-Typ ($J = 0$), vom d-Typ ($J = 2$), ... zur Konstruktion PAULI-erlaubter Zustandsfunktionen geeignet sind.

Umgekehrt müssen die im spinabhängigen Teil symmetrischen Kombinationen von (1.20) im rein ortsabhängige Anteil antisymmetrisch sein. Für den hier diskutierten Fall bedeutet das, dass jetzt nur die antisymmetrischen Kugelflächenfunktionen $\Theta_{J,m}\Phi_m$ PAULI-erlaubt sind, das heisst diejenigen vom p-Typ ($J = 1$), vom f-Typ ($J = 3$),

Im Schwingungsgrundzustand wird man also zwei verschiedene Typen von H₂-Molekülen zu unterscheiden haben :

- den *Para-* oder *Singulett-Wasserstoff* in einem Zustand mit antisymmetrischem spinabhängigen Teil und symmetrischem $\Psi_{J,m}^{rot}$ mit $J = 0, 2, \dots$,
- den *Ortho-* oder *Triplet-Wasserstoff* in einem Zustand mit symmetrischem spinabhängigen Teil und antisymmetrischem $\Psi_{J,m}^{rot}$, mit $J = 1, 3, \dots$.

7. Mehratomige Born-Oppenheimer-Moleküle

Die nukleare SCHRÖDINGER-Gleichung mehratomiger Moleküle mit N_a Kernen, die sich im gemittelten Feld eines der erlaubten Elektronenzustände linear begehen, zentrifugalverzerrungsfrei rotieren, sowie um ihre Gleichgewichtspositionen $\{\mathbf{R}_A^0 = (x_A^0, y_A^0, z_A^0) | A = 1, 2, \dots, N_a\}$ schwingen können, lautet :

$$\left\{ \sum_{A=1}^{N_a} \left(-\frac{1}{2M_A} \Delta^{(A)} + V(\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_A^0) \right) \right\} \Xi(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_1^0, \dots, \mathbf{R}_{N_a} - \mathbf{R}_{N_a}^0) = E \cdot \Xi(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_1^0, \dots, \mathbf{R}_{N_a} - \mathbf{R}_{N_a}^0), \quad (7.1)$$

mit $\Delta^{(A)} := \left(\frac{\partial^2}{\partial(x_A - x_A^0)^2} + \frac{\partial^2}{\partial(y_A - y_A^0)^2} + \frac{\partial^2}{\partial(z_A - z_A^0)^2} \right)$.

Um einer Lösung von (7.1) näher zu kommen, ersetzt man die $3N_a$ CARTESISCHEN Auslenkungs koordinaten $\{x_1 - x_1^0, x_2 - x_2^0, \dots, z_{N_a} - z_{N_a}^0\} = \{r_1, r_2, \dots, r_{3N_a}\}$ der N_a Atome durch $3N_a$ massegewichtete Auslenkungs koordinaten $\{q_1, q_2, \dots, q_{3N_a}\}$:

$$\begin{aligned} q_1 &:= M_1^{\frac{1}{2}} (x_1 - x_1^0) = M_1^{\frac{1}{2}} r_1 \\ q_2 &:= M_2^{\frac{1}{2}} (x_2 - x_2^0) = M_2^{\frac{1}{2}} r_2 \\ &\vdots \\ q_{3N_a} &:= M_{N_a}^{\frac{1}{2}} (z_{N_a} - z_{N_a}^0) = M_{N_a}^{\frac{1}{2}} r_{3N_a}. \end{aligned} \quad (7.2)$$

Das Ensemble der Ortsvektoren $\mathbf{R}_1^0, \mathbf{R}_2^0, \dots, \mathbf{R}_{N_a}^0$ definiert einen stationären Punkt der BORN-OPPENHEIMER-Hyperfläche, an dem sämtliche erste Ableitungen der potentiellen Energie verschwinden :

$$\left(\frac{\partial V(q_1, q_2, \dots, q_{3N_a})}{\partial q_i} \right)_0 = 0, \quad i = 1, 2, \dots, 3N_a. \quad (7.3)$$

Die tiefgestellte 0 symbolisiert die $3N_a$ Komponenten des stationären Punktes. Für die Diskussion der Stabilität eines molekularen Systems in der Nähe dieses Punktes entwickelt man die BORN-OPPENHEIMER-Hyperfläche in einer TAYLORSCHEN Reihe :

$$\begin{aligned} V = V(0) &+ \frac{1}{1!} \sum_{i=1}^{3N_a} \left(\frac{\partial V}{\partial q_i} \right)_0 q_i + \frac{1}{2!} \sum_{i,j=1}^{3N_a} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 q_i q_j \\ &+ \frac{1}{3!} \sum_{i,j,k=1}^{3N_a} \left(\frac{\partial^3 V}{\partial q_i \partial q_j \partial q_k} \right)_0 q_i q_j q_k + \dots \end{aligned} \quad (7.4)$$

Zunächst identifiziert man $V(0)$ mit dem Nullpunkt der Energieskala : $V(0) := 0$. Ferner verschwinden alle ersten partiellen Ableitungen $\left(\frac{\partial V}{\partial q_i}\right)_0$, weil die Ruhelagen (0) den Minima der (im allgemeinen mehrdimensionalen) *Potentialhyperfläche* des Moleküls entsprechen. Der Beitrag der dritten Ableitungen ist proportional zu $q_i q_j q_k$ und kann deshalb für kleine Auslenkungen vernachlässigt werden, ebenso wie höhere Terme. Übrig bleiben die zweiten Ableitungen. In dieser *harmonischen Näherung* gilt also :

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{3N_a} q_i K_{ij} q_j \quad \text{mit} \quad K_{ij} := \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j}\right)_0 = K_{ji}. \quad (7.5)$$

In den massegewichteten Koordinaten (7.2) hat die SCHRÖDINGER-Gleichung (7.1) folgende Form ^[1] :

$$\left\{ \sum_{i=1}^{3N_a} \left(\frac{\partial^2}{\partial q_i^2} - \sum_{j=1}^{3N_a} q_i K_{ij} q_j \right) \right\} \Phi(q_1, \dots, q_{3N_a}) = -2E \cdot \Phi(q_1, \dots, q_{3N_a}) \quad (7.6)$$

Ein Vergleich von (7.6) mit der Differentialgleichung (6.36) für den linearen harmonischen Oszillator führt uns zu folgende Beobachtung :

Wenn die *verallgemeinerte Kraftkonstantenmatrix* \mathbf{K} diagonal wäre, liesse sich der HAMILTON-Operator von (7.6) als Summe von Operatoren darstellen, von denen jeder nur von einer Koordinate q_i abhinge und die Form des Operators von (6.36) besässe.

Gesucht ist deshalb ein neuer Satz von $3N_a$ Koordinaten (bezeichnet mit $\{Q_1, Q_2, \dots, Q_{3N_a}\}$), die aus der Doppelsumme $\sum_{i,j} q_i K_{ij} q_j$ in (7.6) eine Einfachsumme macht. Der gesamte HAMILTON-Operator (in geschweiften Klammern) setzt sich in solchen *Normalkoordinaten* tatsächlich additiv aus $3N_a$ eindimensionalen Teiloperatoren zusammen.

[1] zum Beispiel ist

$$\frac{\partial^2}{\partial (x_A - x_A^0)^2} = \frac{\partial^2}{\partial q_1^2} \left(\frac{\partial q_1}{\partial (x_A - x_A^0)} \right)^2 + \frac{\partial}{\partial q_1} \frac{\partial^2 q_1}{\partial (x_A - x_A^0)^2} = \frac{\partial^2}{\partial q_1^2} \cdot M_1.$$

Die Diagonalisierung der symmetrischen Kraftkonstantenmatrix \mathbf{K} kann durch eine orthogonale Koordinatentransformation

$$\mathbf{T}^\dagger \mathbf{K} \mathbf{T} := \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \lambda_2 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & \lambda_{3N_a} \end{pmatrix} \equiv \mathbf{\Lambda} \quad (7.7)$$

bewerkstelligt werden. Die Eigenvektormatrix \mathbf{T} ist dabei über das JACOBIsche Verfahren oder die Säkulargleichungen $(\mathbf{K} - \lambda_j \mathbf{1})\mathbf{t}_j = \mathbf{0}$ zugänglich. \mathbf{t}_j symbolisiert dabei den zum Eigenwert λ_j gehörenden Spaltenvektor der Matrix \mathbf{T} mit der Eigenschaft $\mathbf{T}^{-1} = \mathbf{T}^\dagger$ und $\mathbf{T}^\dagger \mathbf{T} = \mathbf{1}$.

Setzt man die Umkehrung

$$\mathbf{K} = \mathbf{T} \mathbf{\Lambda} \mathbf{T}^\dagger \quad \text{oder} \quad K_{ij} = \sum_{k=1}^{3N_a} T_{ik} \lambda_k T_{kj}^\dagger \quad (7.8)$$

in die Doppelsumme von (7.6) ein, so erhält man :

$$\sum_{i=1}^{3N_a} \sum_{j=1}^{3N_a} q_i K_{ij} q_j = \sum_{k=1}^{3N_a} \lambda_k \underbrace{\sum_{i=1}^{3N_a} q_i T_{ik}}_{:=Q_k} \underbrace{\sum_{j=1}^{3N_a} q_j T_{jk}}_{:=Q_k} = \sum_{k=1}^{3N_a} \lambda_k Q_k^2. \quad (7.9)$$

Mit den partiellen Differentialquotienten einer speziellen Koordinate q_i :

$$\frac{\partial}{\partial q_i} = \sum_{k=1}^{3N_a} \frac{\partial}{\partial Q_k} \frac{\partial Q_k}{\partial q_i} = \sum_{k=1}^{3N_a} \frac{\partial}{\partial Q_k} T_{ik}, \quad (7.10)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial q_i^2} = \sum_{j=1}^{3N_a} \sum_{k=1}^{3N_a} \frac{\partial^2}{\partial Q_j \partial Q_k} T_{ij} T_{ik}, \quad (7.11)$$

lautet die Summe der zweiten Ableitungen von (7.6) aufgrund der Orthogonalität der Matrix \mathbf{T} :

$$\sum_{i=1}^{3N_a} \frac{\partial^2}{\partial q_i^2} = \sum_{j=1}^{3N_a} \sum_{k=1}^{3N_a} \frac{\partial^2}{\partial Q_j \partial Q_k} \underbrace{\sum_{i=1}^{3N_a} T_{ij} T_{ik}}_{=(\mathbf{T}^\dagger \mathbf{T})_{jk} = \delta_{jk}} = \sum_{j=1}^{3N_a} \frac{\partial^2}{\partial Q_j^2}. \quad (7.12)$$

Mit (7.12) und (7.9) bekommt die SCHRÖDINGER-Gleichung (7.6) in den Normalkoordinaten also die folgende Form :

$$\left\{ \sum_{i=1}^{3N_a} \left(\frac{\partial^2}{\partial Q_i^2} - \lambda_i Q_i^2 \right) \right\} \Psi(Q_1, \dots, Q_{3N_a}) = -2E \cdot \Psi(Q_1, \dots, Q_{3N_a}). \quad (7.13)$$

In diesen neuen Koordinaten zerfällt der nukleare HAMILTON-Operator somit in eine Summe von $3N_a$ HAMILTON-Operatoren nicht wechselwirkender $3N_a$ Freiheitsgrade. Die zu den drei Translationsfreiheitsgraden gehörenden Eigenwerte der Kraftkonstantenmatrix \mathbf{K} sind gleich Null, da sie keinen Beitrag zur potentiellen Energie liefern. Dasselbe gilt für die im allgemeinen drei (bei linearen Molekülen : zwei) Eigenwerte der Rotationsfreiheitsgrade.

Da sich der HAMILTON-Operator von (7.13) aus additiven Teiloperatoren zusammensetzt, kann man die Zustandsfunktion $\Psi(Q_1, Q_2, \dots, Q_{3N_a})$ als Produkt $3N_a$ eindimensionaler Funktionen ansetzen :

$$\Psi(Q_1, \dots, Q_{3N_a}) := \prod_{i=1}^{3N_a-6} \Psi_i^{vib}(Q_i) \prod_{j=3N_a-5}^{3N_a-3} \Psi_j^{rot}(Q_j) \prod_{k=3N_a-2}^{3N_a} \Psi_k^{tra}(Q_k) \quad (7.14)$$

Einführung der Separationskonstanten $\{-2E_i^{vib} | i = 1, \dots, 3N_a - 6\}$, $\{-2E_j^{rot} | j = 3N_a - 5, \dots, 3N_a - 3\}$, und $\{-2E_k^{tra} | k = 3N_a - 2, \dots, 3N_a\}$, die zusammen $-2E$ ergeben müssen :

$$\sum_{i=1}^{3N_a-6} E_i^{vib} + \sum_{j=3N_a-5}^{3N_a-3} E_j^{rot} + \sum_{k=3N_a-2}^{3N_a} E_k^{tra} = E \quad (7.15)$$

ermöglicht mit dem Produktansatz (7.14) die Aufspaltung von (7.13) in $3N_a$ gewöhnliche Differentialgleichungen :

$$\begin{aligned} \left(\frac{d^2}{dQ_1^2} - \lambda_1 Q_1^2 \right) \Psi_1^{vib}(Q_1) &= -2E_1^{vib} \cdot \Psi_1^{vib}(Q_1) \\ \left(\frac{d^2}{dQ_2^2} - \lambda_2 Q_2^2 \right) \Psi_2^{vib}(Q_2) &= -2E_2^{vib} \cdot \Psi_2^{vib}(Q_2) \\ &\vdots \end{aligned} \quad (7.16)$$

$$\left(\frac{d^2}{dQ_{3N_a}^2} - \lambda_{3N_a} Q_{3N_a}^2 \right) \Psi_{3N_a}^{tra}(Q_{3N_a}) = -2E_{3N_a}^{tra} \cdot \Psi_{3N_a}^{tra}(Q_{3N_a}).$$

Formale Identifikation der ersten $3N_a - 6$ Eigenwerte λ_i mit den Grössen μk aus (6.34) sowie der zugehörigen Separationskonstanten $-2E_i^{vib}$ mit dem Ausdruck $-2\mu E^{vib}$ aus (6.34) macht es möglich, die Lösungsergebnisse der SCHRÖDINGER-Gleichung für den linearen harmonischen Oszillator auf das mehratomige Problem zu übertragen. Die der Gleichung (6.49) analoge Energieformel für die i -te Normalschwingung lautet folglich :

$$E_{iv}^{vib} = \sqrt{\lambda_i} \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad \text{mit } i = 1, 2, \dots, 3N_a - 6 \quad \text{und } v = 0, 1, 2, \dots \quad (7.17)$$

Die zugehörige Lösungsfunktion lautet in Analogie zu (6.57) :

$$\Phi_{iv} = N_v \cdot H_v(Q_i) \cdot \exp\left(-\frac{Q_i^2}{2}\right) \quad (7.18)$$

mit dem Normierungsfaktor N_v aus (6.58) und den HERMITESchen Polynomen $H_v(Q_i)$.

Der Anschluss an die translatorische SCHRÖDINGER-Gleichung (6.16) des zweiatomigen Problems gelingt ebenfalls :
Lässt man die letzten drei Funktionen des Produktansatzes unsepariert, indem man anstelle von (7.14) schreibt :

$$\begin{aligned} \Psi(Q_1, \dots, Q_{3N_a}) &:= \prod_{i=1}^{3N_a-6} \Psi_i^{vib}(Q_i) \prod_{j=3N_a-5}^{3N_a-3} \Psi_j^{rot}(Q_j) \\ &\times \Psi^{tra}(Q_{3N_a-2}, Q_{3N_a-1}, Q_{3N_a}), \end{aligned} \quad (7.19)$$

und (7.15) durch

$$\sum_{i=1}^{3N_a-6} E_i^{vib} + \sum_{j=3N_a-5}^{3N_a-3} E_j^{rot} + E^{tra} = E \quad (7.20)$$

ersetzt sowie berücksichtigt, dass für die Eigenwerte der Translation gilt : $\lambda_{3N_a-2} = \lambda_{3N_a-1} = \lambda_{3N_a} = 0$, so bleiben die letzten drei Gleichungen in (7.16) unaufgelöst :

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2}{\partial Q_{3N_a-2}^2} + \frac{\partial^2}{\partial Q_{3N_a-1}^2} + \frac{\partial^2}{\partial Q_{3N_a}^2} \right) \Psi^{tra}(Q_{3N_a-2}, Q_{3N_a-1}, Q_{3N_a}) \\ = -2E^{tra} \cdot \Psi^{tra}(Q_{3N_a-2}, Q_{3N_a-1}, Q_{3N_a}). \end{aligned} \quad (7.21)$$

Identifikation der Separationskonstante $-2E^{tra}$ aus (7.21) mit der erweiterten Form von $-2(M_A + M_B + \dots) \cdot E^{tra}$ aus (6.16) führt zur Formel für die erlaubten Energien der Translation mehrkerniger Moleküle :

$$E_{n_x, n_y, n_z}^{tra} = \frac{\pi^2}{2(M_1 + M_2 + \dots + M_{N_a})} \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right). \quad (7.22)$$

Die Längen L_x, L_y, L_z definieren wieder das Volumen des einschliessenden Quaders. Alle Translationsenergien sind charakterisiert durch ein Tripel ganzzahliger Quantenzahlen $n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, \dots$. Die zugehörigen Lösungsfunktionen lauten :

$$\begin{aligned} \Psi_{n_x, n_y, n_z}^{tra}(Q_{3N_a-2}, Q_{3N_a-1}, Q_{3N_a}) &= \left(\frac{8}{L_x L_y L_z} \right)^{\frac{1}{2}} \\ &\times \sin \left(\frac{n_x \pi}{L_x} Q_{3N_a-2} \right) \sin \left(\frac{n_y \pi}{L_y} Q_{3N_a-1} \right) \sin \left(\frac{n_z \pi}{L_z} Q_{3N_a} \right). \end{aligned} \quad (7.23)$$

Übrig bleiben die zu lösenden gewöhnlichen Differentialgleichungen des mehratomigen "starren Rotators" mit den verschwindenden Eigenwerten $\lambda_{3N_a-5} = \lambda_{3N_a-4} = \lambda_{3N_a-3} = 0$ der \mathbf{K} -Matrix :

$$\begin{aligned} \left(\frac{d^2}{dQ_{3N_a-5}^2} \right) \Psi_{3N_a-5}^{rot}(Q_{3N_a-5}) &= -2E_{3N_a-5}^{rot} \cdot \Psi_{3N_a-5}^{rot}(Q_{3N_a-5}), \\ \left(\frac{d^2}{dQ_{3N_a-4}^2} \right) \Psi_{3N_a-4}^{rot}(Q_{3N_a-4}) &= -2E_{3N_a-4}^{rot} \cdot \Psi_{3N_a-4}^{rot}(Q_{3N_a-4}), \\ \left(\frac{d^2}{dQ_{3N_a-3}^2} \right) \Psi_{3N_a-3}^{rot}(Q_{3N_a-3}) &= -2E_{3N_a-3}^{rot} \cdot \Psi_{3N_a-3}^{rot}(Q_{3N_a-3}). \end{aligned} \quad (7.24)$$

Lineare Moleküle besitzen nur zwei Rotationsfreiheitsgrade. Für sie entfällt die erste dieser drei Gleichungen.

Mit einem Lösungsansatz, der für die jeweilige Normalkoordinate der Rotation spezifisch gewählt werden muss, können die Differentialgleichungen (7.24) möglicherweise von Fall zu Fall analytisch gelöst werden. Ein approximatives, aber allgemein anwendbares Lösungsverfahren wird (ähnlich dem elektronischen H_2^{\oplus} -Problem) von einem hinreichend flexiblen Variationsansatz ausgehen, der die Näherungslösungen als Linearkombination vorzuzugender Basisfunktionen darzustellen versucht.

Zu diesem Zweck kann es sich als vorteilhaft erweisen, wie schon in (7.19) die drei (oder zwei) Funktionen $\Psi_j^{rot}(Q_j)$ der Rotationsenergie

unsepariert zu lassen. Anstelle von (7.19), (7.20) und (7.24) schreibt man dann :

$$\begin{aligned} \Psi(Q_1, \dots, Q_{3N_a}) &:= \prod_{i=1}^{3N_a-6} \Psi_i^{vib}(Q_i) \\ &\times \Psi^{rot}(Q_{3N_a-5}, Q_{3N_a-4}, Q_{3N_a-3}) \\ &\times \Psi^{tra}(Q_{3N_a-2}, Q_{3N_a-1}, Q_{3N_a}), \end{aligned} \quad (7.25)$$

$$\sum_{i=1}^{3N_a-6} E_i^{vib} + E^{rot} + E^{tra} = E, \quad (7.26)$$

und

$$\begin{aligned} \underbrace{\left(\frac{\partial^2}{\partial Q_{3N_a-5}^2} + \frac{\partial^2}{\partial Q_{3N_a-4}^2} + \frac{\partial^2}{\partial Q_{3N_a-3}^2} \right)}_{:=\Delta^{rot}} \Psi^{rot} \\ = -2E^{rot} \cdot \Psi^{rot}. \end{aligned} \quad (7.27)$$

Stellt man die Funktion $\Psi^{rot}(Q_{3N_a-5}, Q_{3N_a-4}, Q_{3N_a-3})$ als Linearkombination einer festen Anzahl N_r geeigneter Basisfunktionen dar :

$$\Psi^{rot} = \sum_{\mu=1}^{N_r} c_{\mu}^{rot} \Phi_{\mu}^{rot}, \quad (7.28)$$

so erhält man die rotatorische SCHRÖDINGER-Gleichung (7.27) in algebraischer Form :

$$(\mathbf{H}^{rot} - E^{rot} \mathbf{S}^{rot}) \mathbf{c}^{rot} = \mathbf{0}, \quad (7.29)$$

mit

$$H_{\mu\nu}^{rot} := \int \Phi_{\mu}^{rot} \left\{ \underbrace{-\frac{1}{2} \Delta^{rot}}_{:=\hat{H}^{rot}} \Phi_{\nu}^{rot} \right\} dQ_{3N_a-5} dQ_{3N_a-4} dQ_{3N_a-3} \quad (7.30)$$

und

$$S_{\mu\nu}^{rot} := \int \Phi_{\mu}^{rot} \Phi_{\nu}^{rot} dQ_{3N_a-5} dQ_{3N_a-4} dQ_{3N_a-3} \quad (7.31)$$

Die Lösung der rotatorischen SCHRÖDINGER-Gleichung ist näherungsweise also auch in CARTESISchen Koordinaten möglich ^[2]. Hat man die HAMILTON-Integrale $H_{\mu\nu}^{rot}$ und Überlappungsintegrale $S_{\mu\nu}^{rot}$ der vorgegebenen Basis berechnet, so gilt es, das verallgemeinerte Eigenwertproblem mit Standardmethoden (wie zum Beispiel dem JACOBISchen Verfahren) zu lösen.

Als Basisfunktionen eignen sich natürlich solche, die man bereits aus der Theorie des “zweiatomigen starren Rotators” kennt. Da die Lage eines mehratomigen Moleküls im Raum im allgemeinen nicht nur (wie im binuklearen Fall) durch die zwei Winkel ϑ und φ des sphärischen Koordinatensystems charakterisierbar ist, bedarf es zur vollständigen Beschreibung seiner Orientierung neben dem Produkt der Winkelfunktionen $\Theta(\vartheta)$ und $\Phi(\varphi)$ einer weiteren Faktorfunktion $X(\chi)$ des dritten EULERSchen Winkels χ .

Voraussetzung für die Lösung der Matrixgleichung (7.29) ist die Kenntnis der dreidimensionalen Integrale (7.30) und (7.31). Zu diesem Zweck werden zunächst die Integrale

$$H_{\mu\nu} := \int \Phi_{\mu}(\vartheta, \varphi, \chi) \left\{ -\frac{1}{2} \Delta_{\vartheta\varphi\chi} \Phi_{\nu}(\vartheta, \varphi, \chi) \right\} d\vartheta d\varphi d\chi$$

und

$$S_{\mu\nu} := \int \Phi_{\mu}(\vartheta, \varphi, \chi) \Phi_{\nu}(\vartheta, \varphi, \chi) d\vartheta d\varphi d\chi \quad (7.32)$$

in den Winkelkoordinaten ϑ , φ und χ ausgewertet und anschliessend ins CARTESISche System transformiert.

^[2] Man beachte : Normalkoordinaten sind Linearkombinationen massengewichteter CARTESIScher Koordinaten !

Beispiel 1 : Streckschwingungen des CO₂-Moleküls

Betrachtet sei ein lineares dreiatomiges Molekül $B_{(1)}A_{(2)}B_{(3)}$ mit den Atommassen M_2 und $M_1 = M_3$ sowie der Gesamtmasse $M = 2M_1 + M_2$ (zum Beispiel CO₂). Vereinfachend beschränken wir uns ausschliesslich auf Schwingungen in Richtung der Molekülachse (x -Achse). Mit r_1, r_2 und r_3 seien die Auslenkungen der Atome $B_{(1)}, A_{(2)}$ und $B_{(3)}$ aus der Gleichgewichtslage bezeichnet. Die potentielle Energie hängt nur von den Beträgen der relativen Auslenkungen $|r_1 - r_2|$ und $|r_2 - r_3|$ der Atome A und B in den Atompaaaren $B_{(1)}A_{(2)}$ und $A_{(2)}B_{(3)}$ ab. Beide Bindungen haben die gleiche Kraftkonstante k . $V(r_1, r_2, r_3)$ ist also von folgender "harmonischer" Form :

$$\begin{aligned} V(r_1, r_2, r_3) &= \frac{1}{2}k(r_1 - r_2)^2 + \frac{1}{2}k(r_2 - r_3)^2 \\ &= \frac{1}{2}k(r_1^2 - 2r_1r_2 + 2r_2^2 - 2r_2r_3 + r_3^2). \end{aligned} \quad (7.33)$$

Ersetzt man die Auslenkungskoordinaten $r_1 = q_1 \cdot M_1^{-\frac{1}{2}}$, $r_2 = q_2 \cdot M_2^{-\frac{1}{2}}$ und $r_3 = q_3 \cdot M_3^{-\frac{1}{2}}$ durch ihre massegewichteten Analoga q_1, q_2 und q_3 , so lautet (7.33) :

$$V(q_1, q_2, q_3) = \frac{1}{2}k \left(\frac{q_1^2}{M_1} - \frac{2q_1q_2}{\sqrt{M_1M_2}} + \frac{2q_2^2}{M_2} - \frac{2q_2q_3}{\sqrt{M_2M_3}} + \frac{q_3^2}{M_3} \right). \quad (7.34)$$

Die Matrix \mathbf{K} der *massegewichteten Kraftkonstanten* $K_{ij} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0$ erhält man durch partielles Differenzieren von (7.34) :

$$\mathbf{K} = \begin{pmatrix} \frac{k}{M_1} & -\frac{k}{\sqrt{M_1M_2}} & 0 \\ -\frac{k}{\sqrt{M_1M_2}} & \frac{2k}{M_2} & -\frac{k}{\sqrt{M_2M_3}} \\ 0 & -\frac{k}{\sqrt{M_2M_3}} & \frac{k}{M_3} \end{pmatrix}. \quad (7.35)$$

Aus der Bedingung, dass die Säkulardeterminante zu verschwinden hat :

$$|\mathbf{K} - \lambda \mathbf{1}| = \begin{vmatrix} \frac{k}{M_1} - \lambda & -\frac{k}{\sqrt{M_1M_2}} & 0 \\ -\frac{k}{\sqrt{M_1M_2}} & \frac{2k}{M_2} - \lambda & -\frac{k}{\sqrt{M_1M_2}} \\ 0 & -\frac{k}{\sqrt{M_1M_2}} & \frac{k}{M_1} - \lambda \end{vmatrix} = 0 \quad (7.36)$$

folgt :

$$\left(\frac{k}{M_1} - \lambda \right) \left(\frac{2k}{M_2} - \lambda \right) \left(\frac{k}{M_1} - \lambda \right) - 2 \left(\frac{k}{M_1} - \lambda \right) \left(\frac{k^2}{M_1M_2} \right) = 0 \quad (7.37)$$

und

$$\left(\frac{k}{M_1} - \lambda\right) \left\{ \lambda^2 - \lambda \left(\frac{2k}{M_2} + \frac{k}{M_1} \right) \right\} = 0. \quad (7.38)$$

Aus dieser faktorisierten Form lassen sich die drei Eigenwerte leicht ablesen :

$$\lambda_1 = \frac{k}{M_1}, \quad \lambda_2 = \frac{2k}{M_2} + \frac{k}{M_1} = \frac{k(2M_1 + M_2)}{M_1 M_2} = \frac{kM}{M_1 M_2}, \quad \lambda_3 = 0. \quad (7.39)$$

Die Eigenvektoren

$$\mathbf{t}_j := \begin{pmatrix} T_{1j} \\ T_{2j} \\ T_{3j} \end{pmatrix} \quad j = 1, 2, 3 \quad (7.40)$$

der Eigenwerte $\{\lambda_j | j = 1, 2, 3\}$ erhält man aus der Normierungsbedingung $T_{1j}^2 + T_{2j}^2 + T_{3j}^2 = 1$ und den Säkulargleichungen $(\mathbf{K} - \lambda_j \mathbf{1})\mathbf{t}_j = \mathbf{0}$ wie folgt :

Für den ersten Eigenwert $\lambda_1 = \frac{k}{M_1}$ lauten die Säkulargleichungen :

$$(K_{11} - \lambda_1)T_{11} + K_{12}T_{21} + K_{13}T_{31} = 0, \quad (7.41)$$

$$K_{21}T_{11} + (K_{22} - \lambda_1)T_{21} + K_{23}T_{31} = 0, \quad (7.42)$$

$$K_{31}T_{11} + K_{32}T_{21} + (K_{33} - \lambda_1)T_{31} = 0. \quad (7.43)$$

Setzt man die Matrixelemente aus (7.35) ein, so heissen die drei Säkulargleichungen :

$$\left(\frac{k}{M_1} - \frac{k}{M_1}\right) T_{11} - \left(\frac{k}{\sqrt{M_1 M_2}}\right) T_{21} = 0 \quad (7.44)$$

$$- \left(\frac{k}{\sqrt{M_1 M_2}}\right) T_{11} + \left(\frac{2k}{M_2} - \frac{k}{M_1}\right) T_{21} - \left(\frac{k}{\sqrt{M_1 M_2}}\right) T_{31} = 0 \quad (7.45)$$

$$- \left(\frac{k}{\sqrt{M_1 M_2}}\right) T_{21} + \left(\frac{k}{M_1} - \frac{k}{M_1}\right) T_{31} = 0 \quad (7.46)$$

Sowohl aus (7.44) als auch aus (7.46) folgt, dass $T_{21} = 0$ ist. Setzt man also T_{21} in (7.45) gleich Null :

$$-\left(\frac{k}{\sqrt{M_1 M_2}}\right)(T_{11} + T_{31}) = 0 \quad \text{oder} \quad T_{31} = -T_{11}, \quad (7.47)$$

und beachtet die Normierungsbedingung $T_{11}^2 + T_{21}^2 + T_{31}^2 = 2T_{11}^2 := 1$, so erhält man als Ergebnis : $T_{11} = \pm \frac{1}{\sqrt{2}}$. Das Vorzeichen von T_{11} bleibt dabei unbestimmt. Wählt man den positiven Wert, so lautet der erste Eigenvektor schliesslich :

$$\mathbf{t}_1 = \begin{pmatrix} T_{11} \\ T_{21} \\ T_{31} \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} +1 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix}. \quad (7.48)$$

Auf ähnliche Weise sind die restlichen beiden Eigenvektoren zu berechnen :

$$\mathbf{t}_2 = \begin{pmatrix} T_{12} \\ T_{22} \\ T_{32} \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2M}} \begin{pmatrix} +\sqrt{M_2} \\ -2\sqrt{M_1} \\ +\sqrt{M_2} \end{pmatrix}, \quad (7.49)$$

$$\mathbf{t}_3 = \begin{pmatrix} T_{13} \\ T_{23} \\ T_{33} \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{M}} \begin{pmatrix} +\sqrt{M_1} \\ +\sqrt{M_2} \\ +\sqrt{M_1} \end{pmatrix}. \quad (7.50)$$

Am Vorzeichenmuster der so konstruierten Normalkoordinaten

$$\begin{aligned} Q_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(q_1 - q_3) = \sqrt{\frac{M_1}{2}}(r_1 - r_3) \\ Q_2 &= \frac{1}{\sqrt{2M}}(\sqrt{M_2}q_1 - 2\sqrt{M_1}q_2 + \sqrt{M_2}q_3) = \sqrt{\frac{M_1 M_2}{2M}}(r_1 - 2r_2 + r_3) \\ Q_3 &= \frac{1}{\sqrt{M}}(\sqrt{M_1}q_1 + \sqrt{M_2}q_2 + \sqrt{M_1}q_3) = \frac{1}{\sqrt{M}}(M_1 r_1 + M_2 r_2 + M_1 r_3) \end{aligned} \quad (7.51)$$

kann man bereits erkennen, dass Q_1 ein *symmetrische Streckschwingung* und Q_2 eine *unsymmetrische Streckschwingung* darstellt. Die drei massegewichteten Einzelauslenkungen der dritten Normalkoordinate (mit dem Eigenwert $\lambda_3 = 0$) haben alle dasselbe Vorzeichen. Alle drei Atome bewegen sich in einer Richtung entlang der x -Achse. Q_3 repräsentiert also einen der drei Translationsfreiheitsgrade.

Zusammen mit den beiden hier nicht erörterten, entarteten *Deformationsschwingungen* führt die Normalkoordinatenanalyse des CO_2 -Moleküls mit seinen insgesamt $3N_a = 9$ Freiheitsgraden zu vier Normalschwingungen, sowie drei Translation- und zwei Rotationskoordinaten mit verschwindenden Eigenwerten.

Beispiel 2 : Homonukleare zweiatomige Moleküle

Wenn die Methode der Normalkoordinatenanalyse universell brauchbar sein soll, muss sie auch auf Kern-SCHRÖDINGER-Gleichungen angewandt werden können, deren Lösungen uns bereits bekannt sind (wie die nukleare SCHRÖDINGER-Gleichung zweiatomiger Moleküle).

Durch eine besondere Wahl der sechs binuklearen Koordinaten wird es ferner möglich sein, die Normalkoordinaten in analytischer Form zu ermitteln : man positioniere zum Beispiel beide Atome des homonuklearen Moleküls (mit den Kernmassen $M_1 = M_2$) auf der z -Achse eines CARTESISCHEN Systems. Der Konvention (7.2) folgend, lautet dann der Satz der sechs massegewichteten Auslenkungs koordinaten :

$$\begin{aligned}
 q_1 &:= M_1^{\frac{1}{2}}(x_1 - x_1^0) = M_1^{\frac{1}{2}}r_1 \\
 q_2 &:= M_2^{\frac{1}{2}}(x_2 - x_2^0) = M_2^{\frac{1}{2}}r_2 \\
 q_3 &:= M_1^{\frac{1}{2}}(y_1 - y_1^0) = M_1^{\frac{1}{2}}r_3 \\
 q_4 &:= M_2^{\frac{1}{2}}(y_2 - y_2^0) = M_2^{\frac{1}{2}}r_4 \\
 q_5 &:= M_1^{\frac{1}{2}}(z_1 - z_1^0) = M_1^{\frac{1}{2}}r_5 \\
 q_6 &:= M_2^{\frac{1}{2}}(z_2 - z_2^0) = M_2^{\frac{1}{2}}r_6.
 \end{aligned} \tag{7.52}$$

Die potentielle Energie hängt nur von den z -Koordinaten der beiden Atome ab. Sie sei ferner von “harmonischer” Form :

$$\begin{aligned}
 V(r_5, r_6) &= \frac{k}{2} \left(\frac{r_5}{M_1^{\frac{1}{2}}} - \frac{r_6}{M_2^{\frac{1}{2}}} \right)^2 \\
 &= \frac{k}{2M_1} (r_5^2 - 2r_5r_6 + r_6^2)^2.
 \end{aligned} \tag{7.53}$$

Zweimalige partielle Differentiation von $V(r_5, r_6)$ führt entsprechend (7.5) zur Matrix \mathbf{K} der massegewichteten Kraftkonstanten :

$$\mathbf{K} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \kappa & -\kappa \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -\kappa & \kappa \end{pmatrix} \tag{7.54}$$

mit der Definition $\kappa := \frac{k}{M_1}$.

Deren Eigenwerte erhält man durch Nullsetzen der Säkulardeterminante :

$$|\mathbf{K} - \lambda \mathbf{1}| = \begin{vmatrix} 0 - \lambda & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 - \lambda & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 - \lambda & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 - \lambda & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \kappa - \lambda & -\kappa \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -\kappa & \kappa - \lambda \end{vmatrix} := 0 \quad (7.55)$$

x -, y - und z -Komponenten der Kraftkonstanten-Matrix bleiben bei der speziellen Koordinatenwahl unseres einfachen Beispiels unvermischt : Die Säkulardeterminante kann zum Beispiel in drei zweidimensionale Blöcke zerlegt werden ^[3] :

$$|\mathbf{K}^{(x)} - \lambda^{(x)} \mathbf{1}| = \begin{vmatrix} 0 - \lambda^{(x)} & 0 \\ 0 & 0 - \lambda^{(x)} \end{vmatrix} = (0 - \lambda^{(x)})^2 := 0,$$

$$|\mathbf{K}^{(y)} - \lambda^{(y)} \mathbf{1}| = \begin{vmatrix} 0 - \lambda^{(y)} & 0 \\ 0 & 0 - \lambda^{(y)} \end{vmatrix} = (0 - \lambda^{(y)})^2 := 0, \quad (7.56)$$

$$|\mathbf{K}^{(z)} - \lambda^{(z)} \mathbf{1}| = \begin{vmatrix} \kappa - \lambda^{(z)} & -\kappa \\ -\kappa & \kappa - \lambda^{(z)} \end{vmatrix} = (\kappa - \lambda^{(z)})^2 - \kappa^2 := 0.$$

Die sechs Eigenwerte sind die Wurzeln der *charakteristischen Polynome* von (7.56) :

$$\lambda_{\pm}^{(x)} = 0, \quad \lambda_{\pm}^{(y)} = 0, \quad \begin{matrix} \lambda_{+}^{(z)} = 0 \\ \lambda_{-}^{(z)} = 2\kappa. \end{matrix} \quad (7.57)$$

Bei der Bestimmung der zugehörigen Eigenvektoren sind die Säkulargleichungen $(\mathbf{K} - \lambda_j \mathbf{1})\mathbf{t}_j$ nur in den beiden letzten Fällen brauchbar. Bei der Festlegung der übrigen vier muss man ausser von der Normierungsbedingung $|\mathbf{t}_j|^2 := 1$ auch noch von der Forderung Gebrauch machen, dass die Matrizen $\mathbf{T}^{(x)}$ und $\mathbf{T}^{(y)}$ orthonormiert zu sein haben. Diese Bedingung wird zum Beispiel durch folgende konventionelle Festlegungen

^[3] Diese Wahl wird sich als zweckmässig erweisen durch ihre physikalische Deutbarkeit.

erfüllt ^[3] :

$$\begin{aligned}
\mathbf{T}^{(x)} &= \left(\mathbf{t}_+^{(x)} \quad \mathbf{t}_-^{(x)} \right) = \begin{pmatrix} T_{11}^{(x)} & T_{12}^{(x)} \\ T_{21}^{(x)} & T_{22}^{(x)} \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix}, \\
\mathbf{T}^{(y)} &= \left(\mathbf{t}_+^{(y)} \quad \mathbf{t}_-^{(y)} \right) = \begin{pmatrix} T_{11}^{(y)} & T_{12}^{(y)} \\ T_{21}^{(y)} & T_{22}^{(y)} \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix}, \\
\mathbf{T}^{(z)} &= \left(\mathbf{t}_+^{(z)} \quad \mathbf{t}_-^{(z)} \right) = \begin{pmatrix} T_{11}^{(z)} & T_{12}^{(z)} \\ T_{21}^{(z)} & T_{22}^{(z)} \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix}.
\end{aligned} \tag{7.58}$$

^[3] Die Vorzeichenkonvention aller sechs Eigenvektoren \mathbf{t}_j ist wegen der Quadrate in der Normierungsbedingung immer willkürlich. Da allerdings im Falle der Blöcke $\mathbf{K}^{(x)} = \mathbf{0}$ und $\mathbf{K}^{(y)} = \mathbf{0}$ die Säkulargleichungen als Bestimmungsgleichungen für die orthonormierten Matrizen $\mathbf{T}^{(x)}$ und $\mathbf{T}^{(y)}$ entfallen, kommen weitere Unbestimmtheiten hinzu. Zum Beispiel ist die Orthogonalität der Matrix $\begin{pmatrix} \cos \alpha & \sin \alpha \\ \sin \alpha & -\cos \alpha \end{pmatrix}$ für alle Winkel α erfüllt. Wählt man diese als Prototyp einer orthogonalen Matrix und setzt willkürlich $\alpha := \frac{\pi}{4}$, so erhält man die Lösungen (7.58). Diese haben den Vorteil, dass sich bereits ihr Vorzeichenmuster physikalisch interpretieren lässt :

- Translationen in den drei Raumrichtungen werden repräsentiert durch die Eigenvektoren $\mathbf{t}_+^{(x)}$, $\mathbf{t}_+^{(y)}$ und $\mathbf{t}_+^{(z)}$,
- die Rotation in der yz -Ebene wird repräsentiert durch den Eigenvektor $\mathbf{t}_-^{(x)}$,
- die Rotation in der xz -Ebene wird repräsentiert durch den Eigenvektor $\mathbf{t}_-^{(y)}$,
- und der einzige Schwingungsfreiheitsgrad wird repräsentiert durch den Eigenvektor $\mathbf{t}_-^{(z)}$.

Alle sechs Normalkoordinaten können also wie folgt festgelegt werden :

$$\begin{aligned}
Q_+^{(x)} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(q_1 + q_2) = \sqrt{\frac{M_1}{2}}(x_1 - x_1^0 + x_2 - x_2^0) = 0, \\
Q_-^{(x)} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(q_1 - q_2) = \sqrt{\frac{M_1}{2}}(x_1 - x_1^0 - x_2 + x_2^0) = 0, \\
Q_+^{(y)} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(q_3 + q_4) = \sqrt{\frac{M_1}{2}}(y_1 - y_1^0 + y_2 - y_2^0) = 0, \\
Q_-^{(y)} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(q_3 - q_4) = \sqrt{\frac{M_1}{2}}(y_1 - y_1^0 - y_2 + y_2^0) = 0, \\
Q_+^{(z)} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(q_5 + q_6) = \sqrt{\frac{M_1}{2}}(z_1 - z_1^0 + z_2 - z_2^0), \\
Q_-^{(z)} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(q_5 - q_6) = \sqrt{\frac{M_1}{2}}(z_1 - z_1^0 - z_2 + z_2^0).
\end{aligned} \tag{7.59}$$

Vergleicht man (7.59) mit den im gewählte Beispiel speziell festgelegten zweiatomigen Koordinaten ($\mathbf{R}_B \equiv \mathbf{R}_1$ und $\mathbf{R}_A \equiv \mathbf{R}_2$) aus (6.9) und (6.10)

$$\begin{aligned}
R &= \frac{1}{2}(z_B - z_A) \\
\vartheta &= 0 \\
\varphi &= 0 \\
x_S &= 0 \\
y_S &= 0 \\
z_S &= \frac{1}{2}(z_B + z_A),
\end{aligned} \tag{7.60}$$

so erkennt man die Äquivalenz der Normalkoordinaten (7.59) mit den Kugel- und Schwerpunktskoordinaten aus (7.60) (bis auf einen konstanten Faktor). Der Anschluss der Normalkoordinatenanalyse an die Lösungen des binuklearen Problems konnte somit hergestellt werden. Beide Lösungsverfahren haben sich im zweiatomigen Fall als gleichwertig erwiesen. Normalkoordinatenanalyse bietet allerdings den Vorteil der meist approximativen, dafür aber universellen Anwendbarkeit ohne Rückgriff aus spezielle, nicht-cartesische Koordinatensysteme.

8. Mehr-Zentren-Integrationen

Die am Beispiel zweiatomiger Moleküle besprochenen Techniken zur Lösung der elektronischen SCHRÖDINGER-Gleichung (“CI” und “SCF”) bedürfen im Mehr-Zentren-Fall N_a -atomiger Moleküle mit N_e Elektronen und dem elektronischen HAMILTON-Operator des BORN-OPPENHEIMER-Bildes

$${}^e\hat{H}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_e}) = \sum_{i=1}^{N_e} \left(-\frac{1}{2}\Delta^{(i)} + \sum_{P=1}^{N_a} \frac{-Z_P}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_P|} + \sum_{j>i}^{N_e} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right) \quad (8.1)$$

($\Delta^{(i)} = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$) einer erneuten Erörterung.

Gemäss (3.8), (5.2) und (5.3) sind eine grosse Anzahl ($\approx N_o^4$) Integrale über insgesamt N_o vorzugebenden atomaren Basisorbitalen auszuwerten, die in vier Typen unterteilt werden können. In der bisherigen Notation {1}, sowie einer ausführlichen, Atom- und Orbitalindex diskriminierenden Notation {2} unterscheidet man ^[1] :

Überlappungsintegrale :

$$\int \phi_\mu(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_M) \phi_\nu(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_N) d\mathbf{r}_i \equiv \begin{cases} S_{\mu\nu} & \{1\}, \\ \begin{pmatrix} M & N \\ \mu & \nu \end{pmatrix} & \{2\}, \end{cases} \quad (8.2)$$

Integrale der kinetischen Energie :

$$\int \phi_\mu(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_M) \left\{ -\frac{1}{2}\Delta^{(i)} \phi_\nu(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_N) \right\} d\mathbf{r}_i \equiv \begin{cases} K_{\mu\nu} & \{1\}, \\ \begin{pmatrix} M & \Delta & N \\ \mu & & \nu \end{pmatrix} & \{2\}, \end{cases} \quad (8.3)$$

Attaktionsintegrale :

$$\int \phi_\mu(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_M) \left\{ \frac{-Z_P}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_P|} \right\} \phi_\nu(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_N) d\mathbf{r}_i \equiv \begin{cases} V_{\mu\nu}^P & \{1\}, \\ \begin{pmatrix} M & P & N \\ \mu & & \nu \end{pmatrix} & \{2\}, \end{cases} \quad (8.4)$$

^[1] Der die komplexe Konjugation symbolisierende Stern kann bei Verwendung rein reellwertiger Basisfunktionen entfallen.

Repulsionsintegrale :

$$\int \int \phi_\mu(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_M) \phi_\nu(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_N) \{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|^{-1}\} \\ \times \phi_\tau(\mathbf{r}_j - \mathbf{R}_T) \phi_\lambda(\mathbf{r}_j - \mathbf{R}_L) d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j \equiv \begin{cases} (\mu\nu|\tau\lambda) & \{1\}, \\ \left(\begin{array}{cc|cc} M & N & T & L \\ \mu & \nu & \tau & \lambda \end{array} \right) & \{2\}. \end{cases} \quad (8.5)$$

Das HAMILTON-Integral aus (5.2) fasst alle Energie-Integrale, die nur von den Koordinaten eines Elektrons abhängig sind, auf folgende Weise zusammen :

$$H_{\mu\nu} \equiv K_{\mu\nu} + \sum_{P=1}^{N_a} V_{\mu\nu}^P. \quad (8.6)$$

Drei-Index-Integrale der Notation $\{1\}$ und Drei-Zentren-Integrale der Notation $\{2\}$ sind entweder vom Ein-Elektron-Attraktions- oder vom Zwei-Elektronen-Repulsionstyp. Vier-Index-Integrale (Notation $\{1\}$) und Vier-Zentren-Integrale (Notation $\{2\}$) kommen ausschliesslich bei den besonders zahlreichen Zwei-Elektronen-Repulsionsintegralen vor.

Unsere bisherige Diskussion unterstellte, dass als Basisfunktionen vornehmlich die analytisch bekannten Ein-Zentren-Orbitale des Wasserstoff-Atoms und der wasserstoffähnlichen Ionen in Frage kommen. Vom atomistischen Standpunkt aus gesehen (“atoms in molecules”) ist eine solche Wahl zwar naheliegend, sie ist aber keineswegs optimal. Tatsächlich haben sich in der numerischen Quantenchemie elektronischer Zustände besonders zwei Klassen von Basisfunktionen bewährt :

- Basisfunktionen vom SLATER-Typ (SLATER-type orbitals STO)
und
- Basisfunktionen vom GAUSS-Typ (GAUSSIAN-type orbitals GTO).

8.1. Basisfunktionen vom SLATER- und GAUSS-Typ

Das normierte, am Zentrum \mathbf{R} lokalisierte 1s-STO zum Beispiel ist ein durch den Parameter ζ verallgemeinertes Wasserstoff-1s-Orbital :

$$\phi_{1s}^{\text{STO}}(\zeta, \mathbf{r} - \mathbf{R}) = \left(\frac{\zeta^3}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \exp(-\zeta|\mathbf{r} - \mathbf{R}|). \quad (8.7)$$

Mit dem SLATER-Orbitalexponenten $\zeta := 1$ ist ϕ_{1s}^{STO} in der Tat identisch mit dem 1s-Orbital des H-Atoms.

Das normierte, am Zentrum \mathbf{R} lokalisierte 1s-GTO mit dem GAUSS-Orbitalexponenten α hat hingegen die folgende Form :

$$\phi_{1s}^{\text{GTO}}(\alpha, \mathbf{r} - \mathbf{R}) = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{4}} \exp(-\alpha|\mathbf{r} - \mathbf{R}|^2). \quad (8.8)$$

In beiden Fällen legen die positiven Orbitalexponenten fest, ob die 1s-Funktion rasch abklingt (also kompakt ist), oder ausgedehnt (diffus) erscheint.

Die auffälligsten Unterschiede zwischen zwei Funktionen $\exp(-\zeta r)$ und $\exp(-\alpha r^2)$ werden für kleine und für grosse Werte von r sichtbar : An der Stelle $r = 0$ hat die SLATER-1s-Funktion eine Spitze (“cusp”), während die entsprechende GAUSS-Funktion die Steigung 0 aufweist :

$$\begin{aligned} \left. \frac{d}{dr} \exp(-\zeta r) \right|_{r=0} &\neq 0 \\ \left. \frac{d}{dr} \exp(-\alpha r^2) \right|_{r=0} &= 0. \end{aligned} \quad (8.9)$$

Ferner fällt bei grossen r -Werten die GAUSS-Funktion viel schneller ab als das entsprechende SLATER-Orbital.

Bei der Berechnung elektronischer Zustandsfunktionen wird man zunächst den SLATER-Basen den Vorzug geben wollen : Sie beschreiben die qualitativen Besonderheiten der analytisch bekannten Molekülorbitale (zum Beispiel derjenigen des H_2^{\oplus} -Molekül-Ions) weitaus besser.

Dass man GAUSSian-type functions überhaupt ins Spiel bringt, liegt in der Tatsache begründet, dass man in jeder “SCF”-Rechnung nicht nur Ein- und Zwei-Zentren-Integrale auszuwerten hat, sondern auch solche vom Mehr-Zentren-Typ.

8.2. GAUSSsches Produkttheorem

Während die Auswertung von Mehr-Zentren-Integralen in einer Basis von SLATER-Orbitalen schwierig und aufwendig ist, gelingt sie mit GAUSS-Basen recht leicht. Der Grund dafür sei im folgenden am Beispiel zweier GAUSS-1s-Orbitale $\phi_{1s}^{\text{GTO}}(\alpha, \mathbf{r} - \mathbf{R}_A)$ und $\phi_{1s}^{\text{GTO}}(\beta, \mathbf{r} - \mathbf{R}_B)$ erläutert, die an zwei verschiedenen Zentren \mathbf{R}_A und \mathbf{R}_B lokalisiert sind.

Das Produkt dieser beiden 1s-GTO ist nämlich proportional zu einem dritten 1s-GAUSS-Orbital eines dritten Zentrums, das allerdings im allgemeinen kein Atomzentrum sein wird :

$$\phi_{1s}^{\text{GTO}}(\alpha, \mathbf{r} - \mathbf{R}_A) \phi_{1s}^{\text{GTO}}(\beta, \mathbf{r} - \mathbf{R}_B) = K_{AB} \cdot \phi_{1s}^{\text{GTO}}(p, \mathbf{r} - \mathbf{R}_P) \quad (8.10)$$

mit der Konstanten

$$K_{AB} = \left(\frac{2\alpha\beta}{\pi(\alpha + \beta)} \right)^{\frac{3}{4}} \cdot \exp \left(-\frac{\alpha\beta}{\alpha + \beta} |\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|^2 \right). \quad (8.11)$$

Der Exponent des neuen 1s-GTO mit Zentrum

$$\mathbf{R}_P = \frac{(\alpha\mathbf{R}_A + \beta\mathbf{R}_B)}{\alpha + \beta} \quad (8.12)$$

auf der Verbindungslinie der Ortsvektoren von A und B ist

$$p = \alpha + \beta. \quad (8.13)$$

Mit diesem Ergebnis lässt sich zum Beispiel ein Vier-Zentren-Repulsionsintegral (8.5) über den 1s-Funktionen μ , ν , τ und λ problemlos reduzieren auf eine Zwei-Zentren-Integration über zwei neuen, auf den Verbindungslinien MN und TL lokalisierten 1s-GTO :

$$\begin{aligned} \left(\begin{array}{cc|cc} M & N & T & L \\ \mu & \nu & \tau & \lambda \end{array} \right) &= K_{MN} K_{TL} \int \int \phi_{1s}^{\text{GTO}}(p, \mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_P) |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|^{-1} \\ &\quad \times \phi_{1s}^{\text{GTO}}(q, \mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_Q) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \end{aligned} \quad (8.14)$$

Die Auswertung dieser Integrale ist einfach.

8.3. “Contracted GAUSSian Orbitals” (CGO)

Zunächst scheint man vor folgendem Dilemma zu stehen :

- Einerseits können in GAUSS-Basen Mehr-Zentren-Integrale schnell und effizient berechnet werden.
- Andererseits werden GAUSS-Funktionen nicht als optimale Basis gelten können zur Beschreibung analytisch bekannter Molekülorbitale.

Eine einfache Möglichkeit, dieses Problem zu umgehen, besteht darin, eine Basis von *contracted GAUSSian orbitals* (CGO) zu konstruieren. Diese sind fixierte, einmal optimierte Linearkombinationen weniger “*primitiver*” GAUSS-Funktionen :

$$\phi_{\mu}^{\text{CGO}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_M) = \sum_{p=1}^L d_{p\mu} \phi_p^{\text{GTO}}(\alpha_{p\mu}, \mathbf{r} - \mathbf{R}_M). \quad (8.15)$$

L heisst *Kontraktionslänge*, die $d_{p\mu}$ und $\alpha_{p\mu}$ sind *Kontraktionskoeffizienten* beziehungsweise *Kontraktionsexponenten*.

Hinter dem Gebrauch von CGO-Basen verbirgt sich folgende Idee : Man wähle im Voraus die Kontraktionslänge sowie einen zugehörigen Satz fester Kontraktionskoeffizienten und -exponenten in einer Weise, die geeignet ist, die Basisfunktion ϕ_{μ}^{CGO} als hinreichend angepasst erscheinen zu lassen, dass sie in “CI”- oder “SCF”-Rechnungen als fertige, zur Beschreibung von Molekülorbitalen brauchbare Basisorbitale gelten können.

Vor allem eine solche Prozedur hat grosse Verbreitung gefunden : Das Anpassen einer Linearkombination von $L = 1, 2, 3, 4, 5, 6$ primitiven GAUSS-Funktionen an ein Orbital von SLATER-Typ (STO). Diese, als STO-LG bezeichnete Basis ist so konstruiert, dass zum Beispiel das folgende Überlappungsintegral

$$S = \int \phi_{\mu}^{\text{STO}}(\zeta = 1.0, \mathbf{r} - \mathbf{R}_M) \phi_{\mu}^{\text{STO-LG}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_M) \quad (8.16)$$

maximal wird. Für ein gegebenes L sind die linearen Parameter $d_{p\mu}$ und die nicht-linearen Parameter $\alpha_{p\mu}$ im Sinne des Kriteriums (8.16) zu optimieren.

8.4. RÜDENBERG's Integralapproximationen

Die Vorgabe eines Basissatzes vom *Gauss*-Typ erlaubt zwar die exakte Berechnung aller quantenchemischen Integrale (8.2), (8.3), (8.4) sowie (8.5). Dieser Vorteil wird allerdings oft erkaufte durch einen erweiterten Umfang sowie grosse Kontraktionslängen. Dennoch hat sich in der *ab-initio*-Quantenchemie die Verwendung von GAUSS-Basen gegenüber den in der an Computer-Leistung armen Frühzeit des Faches favorisierten SLATER-Funktionen vollständig durchsetzen können. Diese werden nur noch in manchen *semi-empirischen* Verfahren benutzt, welche aufwendige Integralberechnungen zu ersetzen trachten durch Modellierung von Matrixelementen (meist der HARTREE-FOCK-ROOTHAAN-Darstellung) mit Hilfe empirisch bekannter Grössen (wie zum Beispiel atomarer Ionisationsenergien).

Für eine Systematisierung vieler Näherungsmethoden der numerischen Quantenchemie eignen sich besonders zwei (hier mit $R^{(1)}$ und $R^{(2)}$ bezeichnete) von RÜDENBERG entworfene Approximationen **diatomarer Ein-Elektron- und Zwei-Elektronen-Orbitalprodukte** :

$$\begin{aligned}
 R^{(1)} &: \phi_{\mu}(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_M)\phi_{\nu}(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_N) \\
 &:= \frac{1}{2} \sum_{\mu'=1}^{n_o(M)} \begin{pmatrix} M & N \\ \mu' & \nu \end{pmatrix} \phi_{\mu}(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_M)\phi_{\mu'}(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_M) \\
 &\quad + \frac{1}{2} \sum_{\nu'=1}^{n_o(N)} \begin{pmatrix} M & N \\ \mu & \nu' \end{pmatrix} \phi_{\nu'}(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_N)\phi_{\nu}(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_N),
 \end{aligned} \tag{8.17}$$

$$\begin{aligned}
 R^{(2)} &: \phi_{\mu}(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_M)\phi_{\nu}(\mathbf{r}_j - \mathbf{R}_N) \\
 &:= \frac{1}{2} \sum_{\mu'=1}^{n_o(M)} \begin{pmatrix} M & N \\ \mu' & \nu \end{pmatrix} \phi_{\mu}(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_M)\phi_{\mu'}(\mathbf{r}_j - \mathbf{R}_M) \\
 &\quad + \frac{1}{2} \sum_{\nu'=1}^{n_o(N)} \begin{pmatrix} M & N \\ \mu & \nu' \end{pmatrix} \phi_{\nu'}(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_N)\phi_{\nu}(\mathbf{r}_j - \mathbf{R}_N).
 \end{aligned} \tag{8.18}$$

Diatomare Orbitalprodukte werden also in beiden Fällen als Linearkombinationen von Produkten aller $n_o(M)$ am Zentrum M lokalisierten Atomfunktionen sowie aller $n_o(N)$ Atomorbitale des Zentrums N dargestellt. Bilden die Atomorbitale jedes Zentrums einen *lokal orthonormierten* Satz, so sind die Linearkoeffizienten Überlappungsintegrale.

RÜDENBERGS Approximation einer Zwei-Zentren-Ein-Elektron-Wahrscheinlichkeitsdichte $\phi_\mu(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_M)\phi_\nu(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_N)$ beruht auf der folgenden abgebrochenen Entwicklung :

$$\phi_\mu(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_M) := \sum_{\nu'=1}^{n_o(N)} \begin{pmatrix} M & N \\ \mu & \nu' \end{pmatrix} \phi_{\nu'}(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_N). \quad (8.19)$$

Ein Atomorbital $\phi_\mu(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_M)$ des M -ten Atoms wird also als Linearkombination aller $n_o(N)$ am Zentrum N lokalisierten Atomfunktionen dargestellt.

Die zu (8.19) äquivalente Entwicklung des Atomorbitals $\phi_\nu(\mathbf{r}_{i(j)} - \mathbf{R}_N)$ für das i -te (oder das j -te) Elektron lautet :

$$\phi_\nu(\mathbf{r}_{i(j)} - \mathbf{R}_N) := \sum_{\mu'=1}^{n_o(M)} \begin{pmatrix} N & M \\ \nu & \mu' \end{pmatrix} \phi_{\mu'}(\mathbf{r}_{i(j)} - \mathbf{R}_M). \quad (8.20)$$

Nach Multiplikation von (8.19) mit $\phi_\nu(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_N)$ sowie von (8.20) (für Elektron i) mit $\phi_\mu(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_M)$ erhält man durch Addition beider Ergebnisse RÜDENBERGS erste Approximation (8.17). Analog erhält man durch Multiplikation von (8.19) mit $\phi_\nu(\mathbf{r}_j - \mathbf{R}_N)$ sowie von (8.20) (für Elektron j) mit $\phi_\mu(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_M)$ die RÜDENBERGSche Approximationsformel (8.18).

Dass in den RÜDENBERGSchen Entwicklungen Überlappungsintegrale auftauchen, kann man folgendermassen einsehen : Bezeichnet man die Linearkoeffizienten zunächst mit $X_{(M\mu)(N\nu')}$, so lautet (8.19) :

$$\phi_\mu(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_M) := \sum_{\nu'=1}^{n_o(N)} X_{(M\mu)(N\nu')} \phi_{\nu'}(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_N). \quad (8.21)$$

Multiplikation beider Seiten mit $\phi_\nu(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_N)$ und anschliessender Integration ergibt unter der Bedingung lokaler Orthonormiertheit :

$$\underbrace{\int \phi_\mu(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_M)\phi_\nu(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_N)d\mathbf{r}_i}_{:= \begin{pmatrix} M & N \\ \mu & \nu \end{pmatrix}} := \sum_{\nu'=1}^{n_o(N)} X_{(M\mu)(N\nu')} \underbrace{\int \phi_{\nu'}(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_N)\phi_\nu(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_N)d\mathbf{r}_i}_{=\delta_{\nu'\nu}} = X_{(M\mu)(N\nu)}. \quad (8.22)$$

Die nächste Aufgabe besteht darin, RÜDENBERGS Approximationen auf Mehr-Zentren-Integrale in (8.4) und (8.5) anzuwenden.

Anwendung der in (8.17) mit $R^{(1)}$ bezeichneten Approximation auf Drei-Zentren-Attraktionsintegrale (8.4) ergibt :

$$\begin{aligned} \left(\begin{array}{cc} M & N \\ \mu & \nu \end{array} \right)^{R^{(1)}} &:= \frac{1}{2} \sum_{\mu'=1}^{n_o(M)} \left(\begin{array}{cc} M & N \\ \mu' & \nu \end{array} \right) \left(\begin{array}{cc} M & P \\ \mu & \mu' \end{array} \right) \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{\nu'=1}^{n_o(N)} \left(\begin{array}{cc} M & N \\ \mu & \nu' \end{array} \right) \left(\begin{array}{cc} N & P \\ \nu' & \nu \end{array} \right). \end{aligned} \quad (8.23)$$

Drei-Zentren-Integrationen werden hierbei also auf Zwei-Zentren-Integrale $\left(\begin{array}{cc} A & A \\ \mu & \nu \end{array} \right)$ vom COULOMB-Typ zurückgeführt.

Entsprechendes gilt auch für die Mehr-Zentren-Repulsionsintegrale. Allerdings gibt es im Falle dieser Zwei-Elektronen-Integrale zwei Approximationsmöglichkeiten. Mit $R^{(1)}$ erhält man :

$$\begin{aligned} \left(\begin{array}{cc|cc} M & N & T & L \\ \mu & \nu & \tau & \lambda \end{array} \right)^{R^{(1)} R^{(1)}} &:= \frac{1}{2} \sum_{\mu'=1}^{n_o(M)} \left(\begin{array}{cc} M & N \\ \mu' & \nu \end{array} \right) \left(\begin{array}{cc|cc} M & M & T & L \\ \mu & \mu' & \tau & \lambda \end{array} \right)^{R^{(1)}} \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{\nu'=1}^{n_o(N)} \left(\begin{array}{cc} M & N \\ \mu & \nu' \end{array} \right) \left(\begin{array}{cc|cc} N & N & T & L \\ \nu' & \nu & \tau & \lambda \end{array} \right)^{R^{(1)}} \\ &:= \frac{1}{4} \sum_{\mu'=1}^{n_o(M)} \left(\begin{array}{cc} M & N \\ \mu' & \nu \end{array} \right) \sum_{\tau'=1}^{n_o(T)} \left(\begin{array}{cc} T & L \\ \tau' & \lambda \end{array} \right) \left(\begin{array}{cc|cc} M & M & T & T \\ \mu & \mu' & \tau & \tau' \end{array} \right) \\ &+ \frac{1}{4} \sum_{\mu'=1}^{n_o(M)} \left(\begin{array}{cc} M & N \\ \mu' & \nu \end{array} \right) \sum_{\lambda'=1}^{n_o(L)} \left(\begin{array}{cc} T & L \\ \tau & \lambda' \end{array} \right) \left(\begin{array}{cc|cc} M & M & L & L \\ \mu & \mu' & \lambda' & \lambda \end{array} \right) \\ &+ \frac{1}{4} \sum_{\nu'=1}^{n_o(N)} \left(\begin{array}{cc} M & N \\ \mu & \nu' \end{array} \right) \sum_{\tau'=1}^{n_o(T)} \left(\begin{array}{cc} T & L \\ \tau' & \lambda \end{array} \right) \left(\begin{array}{cc|cc} N & N & T & T \\ \nu' & \nu & \tau & \tau' \end{array} \right) \\ &+ \frac{1}{4} \sum_{\nu'=1}^{n_o(N)} \left(\begin{array}{cc} M & N \\ \mu & \nu' \end{array} \right) \sum_{\lambda'=1}^{n_o(L)} \left(\begin{array}{cc} T & L \\ \tau & \lambda' \end{array} \right) \left(\begin{array}{cc|cc} N & N & L & L \\ \nu' & \nu & \lambda' & \lambda \end{array} \right). \end{aligned} \quad (8.24)$$

Die uneingeschränkte Anwendung der ersten RÜDENBERG-Näherung führt zu Zwei-Zentren-Integralen $\left(\begin{array}{cc|cc} A & A & B & B \\ \mu & \nu & \tau & \lambda \end{array} \right)$ vom COULOMB-Typ.

Mit $R^{(2)}$ erhält man :

$$\begin{aligned}
\left(\begin{array}{cc|cc} M & L & T & N \\ \mu & \lambda & \tau & \nu \end{array} \right)^{R^{(2)} R^{(2)}} &:= \frac{1}{2} \sum_{\mu'=1}^{n_o(M)} \left(\begin{array}{cc} M & N \\ \mu' & \nu \end{array} \right) \left(\begin{array}{cc|cc} M & L & T & M \\ \mu & \lambda & \tau & \mu' \end{array} \right)^{R^{(2)}} \\
&+ \frac{1}{2} \sum_{\nu'=1}^{n_o(N)} \left(\begin{array}{cc} M & N \\ \mu & \nu' \end{array} \right) \left(\begin{array}{cc|cc} N & L & T & N \\ \nu' & \lambda & \tau & \nu \end{array} \right)^{R^{(2)}} \\
&:= \frac{1}{4} \sum_{\mu'=1}^{n_o(M)} \left(\begin{array}{cc} M & N \\ \mu' & \nu \end{array} \right) \sum_{\tau'=1}^{n_o(T)} \left(\begin{array}{cc} T & L \\ \tau' & \lambda \end{array} \right) \left(\begin{array}{cc|cc} M & T & T & M \\ \mu & \tau' & \tau & \mu' \end{array} \right) \\
&+ \frac{1}{4} \sum_{\mu'=1}^{n_o(M)} \left(\begin{array}{cc} M & N \\ \mu' & \nu \end{array} \right) \sum_{\lambda'=1}^{n_o(L)} \left(\begin{array}{cc} T & L \\ \tau & \lambda' \end{array} \right) \left(\begin{array}{cc|cc} M & L & L & M \\ \mu & \lambda & \lambda' & \mu' \end{array} \right) \\
&+ \frac{1}{4} \sum_{\nu'=1}^{n_o(N)} \left(\begin{array}{cc} M & N \\ \mu & \nu' \end{array} \right) \sum_{\tau'=1}^{n_o(T)} \left(\begin{array}{cc} T & L \\ \tau' & \lambda \end{array} \right) \left(\begin{array}{cc|cc} N & T & T & N \\ \nu' & \tau' & \tau & \nu \end{array} \right) \\
&+ \frac{1}{4} \sum_{\nu'=1}^{n_o(N)} \left(\begin{array}{cc} M & N \\ \mu & \nu' \end{array} \right) \sum_{\lambda'=1}^{n_o(L)} \left(\begin{array}{cc} T & L \\ \tau & \lambda' \end{array} \right) \left(\begin{array}{cc|cc} N & L & L & N \\ \nu' & \lambda & \lambda' & \nu \end{array} \right).
\end{aligned} \tag{8.25}$$

Die uneingeschränkte Anwendung der zweiten RÜDENBERG-Näherung führt zu Zwei-Zentren-Integralen $\left(\begin{array}{cc|cc} A & B & B & A \\ \mu & \lambda & \tau & \nu \end{array} \right)$ vom *Austausch-Typ*.

Diese kompliziert erscheinenden Ausdrücke vereinfachten sich sehr, wenn jede der Summen in (8.23), (8.24) und (8.25) nur aus einem einzigen Summanden bestünde. Formal gelänge dies durch Einfügen des KRONECKER-Symbols $\delta_{\nu'\nu}$ in die Summe von (8.19) und von $\delta_{\mu'\mu}$ in die Summe von (8.20).

Besonders einschneidend ist bei dieser auf MULLIKEN zurückgehenden Approximation der Verlust der *Rotationsinvarianz* : im allgemeinen sind die auf ihrer Grundlage ermittelten Integralwerte nicht mehr unabhängig von der Orientierung des gewählten CARTESISCHEN Koordinatensystems.

Obwohl auch RÜDENBERGS Formeln durch ihre begrenzte Entwicklungslänge als Näherungen aufgefasst werden müssen, behalten sie dennoch ihren analytisch strengen Charakter. Die Rotationsinvarianz-Bedingung der nicht-empirischen Quantenchemie ist sowohl für $R^{(1)}$ als auch für $R^{(2)}$ gewährleistet.

Im Sinne von MULLIKEN erhält man die folgenden (mit $M^{(1)}$ und $M^{(2)}$ gekennzeichneten) drastisch vereinfachten Approximationsformeln :

$$\begin{aligned} (V_{\mu\nu}^P)^{M^{(1)}} &:= \frac{1}{2}S_{\mu\nu}V_{\mu\mu}^P \\ &\quad + \frac{1}{2}S_{\mu\nu}V_{\nu\nu}^P. \end{aligned} \quad (8.26)$$

$$\begin{aligned} (\mu\nu|\tau\lambda)^{M^{(1)}M^{(1)}} &:= \frac{1}{2}S_{\mu\nu}(\mu\mu|\tau\lambda)^{M^{(1)}} \\ &\quad + \frac{1}{2}S_{\mu\nu}(\nu\nu|\tau\lambda)^{M^{(1)}} \\ &:= \frac{1}{4}S_{\mu\nu}S_{\tau\lambda}(\mu\mu|\tau\tau) \\ &\quad + \frac{1}{4}S_{\mu\nu}S_{\tau\lambda}(\mu\mu|\lambda\lambda) \\ &\quad + \frac{1}{4}S_{\mu\nu}S_{\tau\lambda}(\nu\nu|\tau\tau) \\ &\quad + \frac{1}{4}S_{\mu\nu}S_{\tau\lambda}(\nu\nu|\lambda\lambda). \end{aligned} \quad (8.27)$$

$$\begin{aligned} (\mu\lambda|\tau\nu)^{M^{(2)}M^{(2)}} &:= \frac{1}{2}S_{\mu\nu}(\mu\lambda|\tau\mu)^{M^{(2)}} \\ &\quad + \frac{1}{2}S_{\mu\nu}(\nu\lambda|\tau\nu)^{M^{(2)}} \\ &:= \frac{1}{4}S_{\mu\nu}S_{\tau\lambda}(\mu\tau|\tau\mu) \\ &\quad + \frac{1}{4}S_{\mu\nu}S_{\tau\lambda}(\mu\lambda|\lambda\mu) \\ &\quad + \frac{1}{4}S_{\mu\nu}S_{\tau\lambda}(\nu\tau|\tau\nu) \\ &\quad + \frac{1}{4}S_{\mu\nu}S_{\tau\lambda}(\nu\lambda|\lambda\nu). \end{aligned} \quad (8.28)$$

Mehr-Index-Integrationen werden also zurückgeführt auf Integrale $V_{\mu\nu}^A$, $(aa|bb)$ und $(ab|ba)$ vom Zwei-Index-Typ. Trotz ihres starken Näherungscharakters bilden (8.26), (8.27) und (8.28) die Grundlage des von WOLFSBERG und HELMHOLZ entworfenen, und durch HOFFMANN bekannt gewordenen *EHMO*-Verfahrens ^[2] (*Extended-HÜCKEL Molecular Orbitals*).

Dessen typisches Merkmal ist, dass die Berechnung sämtlicher Ausserdiagonalelemente $H_{\mu\nu}$ der HAMILTON-Matrix auf deren Diagonalelemente zurückgeführt wird :

$$H_{\mu\nu} \propto \frac{1}{2}S_{\mu\nu}\{H_{\mu\mu} + H_{\nu\nu}\}. \quad (8.29)$$

Das zugehörige Überlappungsintegral geht linear in diese WOLFSBERG-HELMHOLZ-Formel mit ein.

^[2] Tatsächlich führten Erfahrungen, die man mit *EHMO* gemacht hatte, zur Formulierung der WOODWARD-HOFFMANN-Regeln.

Die Begründung von (8.29) gelingt folgendermassen : Wendet man die MULLIKENSchen Näherungsformeln auf alle Attraktions- und Repulsionsintegrale des Ausdrucks (5.13) (zusammen mit (8.6)) für die FOCK-Matrix der HARTREE-FOCK-ROOTHAANSchen “SCF”-Theorie an :

$$F_{\mu\nu} = K_{\mu\nu} + \underbrace{\sum_{P=1}^{N_a} V_{\mu\nu}^P}_{:=F_{\mu\nu}^A} + \underbrace{\sum_{\tau,\lambda=1}^{N_o} P_{\tau\lambda}(\mu\nu|\tau\lambda)}_{:=F_{\mu\nu}^C} - \frac{1}{2} \underbrace{\sum_{\tau,\lambda=1}^{N_o} P_{\tau\lambda}(\mu\lambda|\tau\nu)}_{:=F_{\mu\nu}^E}, \quad (8.30)$$

so ergibt sich das folgende Bild :

- Für die Ausserdiagonalelemente des attraktiven Teils ($F_{\mu\nu}^A$) der FOCK-Matrix erhält man mit (8.26) :

$$F_{\mu\nu}^A := \frac{1}{2} S_{\mu\nu} \left\{ \underbrace{\sum_{P=1}^{N_a} V_{\mu\mu}^P}_{=F_{\mu\mu}^A} + \underbrace{\sum_{P=1}^{N_a} V_{\nu\nu}^P}_{=F_{\nu\nu}^A} \right\}. \quad (8.31)$$

- Für die Ausserdiagonalelemente des COULOMB-Teils ($F_{\mu\nu}^C$) der FOCK-Matrix erhält man mit (8.27) :

$$F_{\mu\nu}^C := \frac{1}{2} S_{\mu\nu} \left\{ \underbrace{\sum_{\tau,\lambda=1}^{N_o} P_{\tau\lambda}(\mu\mu|\tau\lambda)}_{=F_{\mu\mu}^C} + \underbrace{\sum_{\tau,\lambda=1}^{N_o} P_{\tau\lambda}(\nu\nu|\tau\lambda)}_{=F_{\nu\nu}^C} \right\}. \quad (8.32)$$

- Für die Ausserdiagonalelemente des “Exchange”-Teils ($F_{\mu\nu}^E$) der FOCK-Matrix erhält man mit (8.28) :

$$F_{\mu\nu}^E := \frac{1}{2} S_{\mu\nu} \left\{ \underbrace{\sum_{\tau,\lambda=1}^{N_o} P_{\tau\lambda}(\mu\lambda|\tau\mu)}_{=F_{\mu\mu}^E} + \underbrace{\sum_{\tau,\lambda=1}^{N_o} P_{\tau\lambda}(\nu\lambda|\tau\nu)}_{=F_{\nu\nu}^E} \right\}. \quad (8.33)$$

Auf ähnliche Weise kann man ein abermals erweitertes, nicht-empirisches *EHMO*-Verfahren auf Grundlage der rotationsinvarianten RÜDENBERG-Approximationen $R^{(1)}$ und $R^{(2)}$ konzipieren. Bei diesem sind zwar nicht nur die Diagonalelemente des Attraktions-, COULOMB- und Austausch-Teils der FOCK-Darstellung zu berechnen. Vielmehr besteht deren irreduzibler Anteil diesmal aus den diagonalen, atomindizierten Blöcken. Dennoch bedeutet auch diese wohl interpretierbare, auf diatomare Zwei-Zentren-Integrationen zurückzuführende Möglichkeit eine beachtenswerte Vereinfachung des mit $\approx N_o^4$ anwachsenden Integrationsproblems der *ab-initio*-Quantenchemie.

Eine in der semi-empirischen Quantenchemie sehr verbreitete Modellannahme ist die “Zero Differential Overlap”-Approximation (*ZDO*). Das vollständige Vernachlässigen differentieller Überlappungen

$$\phi_\mu(\mathbf{r}_i)\phi_\nu(\mathbf{r}_i)d\mathbf{r}_i \stackrel{ZDO}{:=} \delta_{\mu\nu} \cdot \phi_\mu^2(\mathbf{r}_i)d\mathbf{r}_i \quad (8.34)$$

führt natürlich zu drastischen Vereinfachungen. Die FOCK-Matrixelemente (8.30) der HARTREE-FOCK-ROOTHAAN-Theorie lauten im *ZDO*-Formalismus :

$$\begin{aligned} F_{\mu\nu}^{ZDO} = & K_{\mu\nu} + \underbrace{\sum_{P=1}^{N_a} V_{\mu\nu}^P \cdot \delta_{\mu\nu}}_{:=F_{\mu\nu}^{A.ZDO}} + \underbrace{\sum_{\tau,\lambda=1}^{N_o} P_{\tau\lambda}(\mu\nu|\tau\lambda) \cdot \delta_{\mu\nu}\delta_{\tau\lambda}}_{:=F_{\mu\nu}^{C.ZDO}} \\ & - \frac{1}{2} \underbrace{\sum_{\tau,\lambda=1}^{N_o} P_{\tau\lambda}(\mu\lambda|\tau\nu) \cdot \delta_{\mu\lambda}\delta_{\tau\nu}}_{:=F_{\mu\nu}^{E.ZDO}}, \end{aligned} \quad (8.35)$$

oder

$$\underbrace{F_{\mu\nu}^{ZDO}}_{\nu \neq \mu} = K_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\nu\mu}(\mu\mu|\nu\nu) \quad (8.36)$$

und

$$F_{\mu\mu} = K_{\mu\mu} + \sum_{P=1}^{N_a} V_{\mu\mu}^P + \sum_{\tau=1}^{N_o} P_{\tau\tau}(\mu\mu|\tau\tau) - \frac{1}{2} P_{\mu\mu}(\mu\mu|\mu\mu). \quad (8.37)$$

Zum gleichen Ergebnis kann man allerdings auch ohne Vernachlässigung der *differentiellen* Überlappung gelangen : Man ersetze das Überlappungsintegral der Formeln (8.26), (8.27), sowie des zu (8.27) analogen Ausdrucks für $(\mu\lambda|\tau\nu)^{M^{(1)}M^{(1)}}$ durch ein entsprechendes KRONECKER-Symbol. Fazit :

“Zero Differential Overlap” (*ZDO*) kann auch als erste MULLIKEN-Näherung ($M^{(1)}$) für global orthonormierte Basissätze (“Zero Integral Overlap” (*ZIO*)) gedeutet werden :

$$ZDO \equiv M^{(1)}(ZIO).$$

Ein ähnliches Ergebnis erhält man für die rotationsinvariante, weit weniger drastische “Neglect of Diatomic Differential Overlap” (*NDDO*)-Vereinfachung :

$$\phi_{\mu}(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_M)\phi_{\nu}(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_N)d\mathbf{r}_i \stackrel{NDDO}{:=} \delta_{MN} \cdot \phi_{\mu}(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_M)\phi_{\nu}(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_M)d\mathbf{r}_i. \quad (8.38)$$

Die “Neglect of Diatomic Differential Overlap”-Vorschrift (*NDDO*) zur Konstruktion einer FOCK-Matrix der HARTREE-FOCK-ROOTHAAN-Theorie

$$\underbrace{F_{(M\mu)(N\nu)}^{NDDO}}_{N \neq M} = K_{(M\mu)(N\nu)} - \frac{1}{2} \sum_{\tau=1}^{n_o(M)} \sum_{\lambda=1}^{n_o(N)} P_{(N\lambda)(M\tau)} \left(\begin{array}{cc|cc} M & M & N & N \\ \mu & \lambda & \tau & \nu \end{array} \right) \quad (8.39)$$

und

$$\begin{aligned} F_{(M\mu)(M\nu)}^{NDDO} &= K_{(M\mu)(M\nu)} + \sum_{P=1}^{N_a} \left(\begin{array}{c|c} M & P \\ \mu & \nu \end{array} \right) \\ &+ \sum_{T=1}^{N_a} \sum_{\tau=1}^{n_o(T)} \sum_{\lambda=1}^{n_o(T)} P_{(T\tau)(T\lambda)} \left(\begin{array}{cc|cc} M & M & T & T \\ \mu & \nu & \tau & \lambda \end{array} \right) \\ &- \frac{1}{2} \sum_{\tau=1}^{n_o(M)} \sum_{\lambda=1}^{n_o(M)} P_{(M\lambda)(M\tau)} \left(\begin{array}{cc|cc} M & M & M & M \\ \mu & \lambda & \tau & \nu \end{array} \right). \end{aligned} \quad (8.40)$$

kann auch aus der ersten RÜDENBERG-Approximation ($R^{(1)}$) unter der Zusatzannahme verschwindender Überlappungsintegrale (“Neglect of Diatomic Integral Overlap” (*NDIO*)) abgeleitet werden :

$$NDDO \equiv R^{(1)}(NDIO).$$

Das vereinheitlichende Zurückführen von *EHMO* und *ZDO* auf ihre gemeinsame MULLIKENSche Grundlage, sowie von *NDDO* auf die erste RÜDENBERG-Approximation wäre vielleicht nicht so bemerkenswert, wenn nicht im Lichte der vorgestellten Systematisierung in der folgenden Tabelle Lücken offenbar würden :

Traditionell	Mulliken	Mulliken	Rüdenberg	Rüdenberg
<i>A C E</i>	1 1 1	1 1 2	1 1 1	1 1 2
<i>FIO</i> <i>ZIO</i>	<i>ZDO</i>	<i>EHMO</i>	<i>NDDO</i>	

Die zweite Zeile der Tabelle gibt an, welche der beiden RÜDENBERGSchen Approximationen (beziehungsweise deren MULLIKENSchen Analoga) im Attraktionsteil (*A*), im COULOMB-Teil (*C*) und im Austausch-Teil (*E*) der FOCK-Matrix-Darstellung angewandt wird. So wie *ZIO* "Zero Integral Overlap" bedeutet, steht das Kürzel *FIO* für "Full Integral Overlap".

Systematisch bilden nämlich die RÜDENBERG-Approximation und die aus ihr ableitbare MULLIKENSche Vereinfachung die gemeinsame theoretische Grundlage der hier erwähnten semi-empirischen Konzepte :

Systematisch	Mulliken	Mulliken	Rüdenberg	Rüdenberg
<i>A C E</i>	1 1 1	1 1 2	1 1 1	1 1 2
<i>FIO</i> <i>ZIO</i>	<i>M.111.FIO</i> <i>M.111.ZIO</i>	<i>M.112.FIO</i> <i>M.112.ZIO</i>	<i>R.111.FIO</i> <i>R.111.ZIO</i>	<i>R.112.FIO</i> <i>R.112.ZIO</i>

Die vorgeschlagene Systematik gibt also Anlass zu folgenden Reinterpretationen :

$$\begin{aligned}
 EHMO &\equiv M.112.FIO, \\
 ZDO &\equiv M.111.ZIO, \\
 NDDO &\equiv R.111.ZIO.
 \end{aligned}
 \tag{8.41}$$

Alle anderen Varianten, sogar die RÜDENBERG-Approximationen selbst, haben in der quantenchemischen Praxis bisher nur wenige oder überhaupt noch keine Anwendung gefunden.

- Allen Näherungen ist gemeinsam, dass nur Ein-Zentrum- und Zwei-Zentren-Integrale ausgewertet werden müssen.
- Dabei sind in den mit 111 bezeichneten Varianten nur Repulsionsintegrale ($aa|bb$) von COULOMB-Typ zu berechnen, in den 112-Methoden sowohl ($aa|bb$)-Integrale als auch solche von Austausch-Typ ($ab|ba$). Bei diesen gelingt dafür eine vollständige Reduktion auf diagonale (im MULLIKEN-Fall M) oder atomindiziert blockdiagonale Form (im RÜDENBERG-Fall R).
- Approximationen vom RÜDENBERG-Typ sind rotationsinvariant, das heisst unabhängig von der Orientierung des CARTESISCHEN Koordinatensystems.

Diejenigen vom MULLIKEN-Typ verletzen die Rotationsinvarianzforderung, und sind deshalb ohne Zusatzannahmen unpraktikabel.

- Alle semi-empirischen Näherungsansätze stammen von den mit $R.111.FIO$ und $R.112.FIO$ bezeichneten Methoden ab. Diese haben *ab-initio*-Charakter und sind für nicht-empirische quantenchemische Konzeptionen geeignet mit bemerkenswerten technischen und interpretatorischen Vorteilen.
- Die Wirkung der RUEDENBERGSchen Approximationen aus Zwei-Zentren-Integrale ist unterschiedlich. Während solche von COULOMB-Typ $\left(\begin{array}{c|c} A & B \\ \mu & \nu \end{array} \middle| \begin{array}{c} B \\ \tau \end{array} \begin{array}{c} B \\ \lambda \end{array} \right)$ von $R^{(1)}$ reproduziert werden, zeigen Integrale vom Austausch-Typ $\left(\begin{array}{c|c} A & B \\ \mu & \lambda \end{array} \middle| \begin{array}{c} B \\ \tau \end{array} \begin{array}{c} A \\ \nu \end{array} \right)$ eine solche Reproduktionseigenschaft nur gegenüber $R^{(2)}$. Alle anderen exakt kalkulierbaren Zwei-Zentren-Integrale sollten daher besser von der “uneingeschränkten” Anwendung einer RÜDENBERGSchen Näherung ausgeschlossen werden. Die “eingeschränkte” Variante vermeidet also unnötige Übervereinfachungen.

9. Spektroskopie : elektrische Dipolübergänge

Moleküle, die einem oszillierenden elektromagnetischen Feld ausgesetzt sind, werden approximativ durch eine zeitabhängige Störungstheorie beschrieben. Von besonderem Interesse sind :

- Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen zwei Zuständen durch die Einwirkung elektromagnetischer Strahlung
- und die zugehörigen Übergangsraten.

Störungstheoretische Approximationstechniken sind für die theoretische Behandlung spektroskopischer Methoden allgemein sehr wichtig. Vom HAMILTON-Operator $\hat{H}(t)$ des Systems nimmt man an, dass er sich additiv aus einem ungestörten zeitunabhängigen Teil $\hat{H}^{(0)}$ sowie einem zeitabhängigen Störoperator $\hat{H}^{(1)}(t)$ zusammensetzt :

$$\hat{H}(t) = \hat{H}^{(0)} + \hat{H}^{(1)}(t). \quad (9.1)$$

Weil der HAMILTON-Operator zeitabhängig ist, sind also zeitabhängige Lösungen $\Psi(t)$ der zeitabhängigen SCHRÖDINGER-Gleichung gesucht :

$$\hat{H}(t)\Psi(t) = \frac{i\partial\Psi(t)}{\partial t}. \quad (9.2)$$

Die Lösungen $\Psi_n^{(0)}(t)$ der SCHRÖDINGER-Gleichung des ungestörten HAMILTON-Operators $\hat{H}^{(0)}$ seien bekannt :

$$\hat{H}^{(0)}\Psi_n^{(0)}(t) = \frac{i\partial\Psi_n^{(0)}(t)}{\partial t} \quad n = 1, 2, \dots \quad (9.3)$$

Sie sind allgemein von folgender Form :

$$\Psi_n^{(0)}(t) = \psi_n \exp(-iE_n t) \quad n = 1, 2, \dots, \quad (9.4)$$

wobei die zeitunabhängigen Funktionen ψ_n die zeitunabhängige SCHRÖDINGER-Gleichung erfüllen ^[1] :

$$\hat{H}^{(0)}\psi_n = E_n \cdot \psi_n \quad n = 1, 2, \dots \quad (9.5)$$

E_n bezeichnet die zugehörigen Energien. Die ψ_n seien reellwertig und normierbar. Als Lösungen der zeitunabhängigen SCHRÖDINGER-Gleichung sind sie orthonormiert :

$$\int \psi_k \psi_n d^N \mathbf{x} = \delta_{kn}. \quad (9.6)$$

mit $d^N \mathbf{x} \equiv dx_1 dx_2 \cdots dx_N$.

^[1] Man zeige durch Einsetzen von (9.4) in (9.3) die Gültigkeit von (9.5).

Als Lösungsansatz für eine zeitabhängige Zustandsfunktion $\Psi(t)$ von (9.2) wählt man eine Linearkombination der bekannten Funktionen $\{\Psi_n^{(0)}(t) | n = 1, 2, \dots\}$, wobei die Linearfaktoren a_n als zeitabhängig angesetzt werden :

$$\Psi(t) = \sum_n a_n(t) \Psi_n^{(0)}(t) = \sum_n a_n(t) \psi_n \exp(-iE_n t). \quad (9.7)$$

Gefragt ist nach der Zeitabhängigkeit der Linearkoeffizienten $a_n(t)$.

Einsetzen des Lösungsansatzes in die linke Seite von (9.2) ergibt :

$$\hat{H}(t)\Psi(t) = \sum_n a_n(t) \hat{H}^{(0)} \Psi_n^{(0)}(t) + \sum_n a_n(t) \hat{H}^{(1)}(t) \Psi_n^{(0)}(t). \quad (9.8)$$

Für die rechte Seite von (9.2) erhält man unter Anwendung der Differentiations-Produktregel :

$$\frac{i\partial\Psi(t)}{\partial t} = \sum_n a_n(t) \frac{i\partial\Psi_n^{(0)}(t)}{\partial t} + \sum_n \frac{ida_n(t)}{dt} \Psi_n^{(0)}(t). \quad (9.9)$$

Die linken Seiten der beiden Gleichungen sind identisch (wegen (9.2)); ebenso die ersten Terme der rechten Seiten (wegen (9.3)). Daraus folgt :

$$\sum_n a_n(t) \hat{H}^{(1)}(t) \psi_n \exp(-iE_n t) = i \sum_n \frac{da_n(t)}{dt} \cdot \psi_n \exp(-iE_n t). \quad (9.10)$$

Um einen der Differentialquotienten $\frac{da_n(t)}{dt}$ zu extrahieren, multipliziert man (9.10) mit ψ_k und integriert über sämtlichen $4N$ Raum-Spin-Koordinaten unter Ausnutzung der Orthonormalitätseigenschaft (9.6) :

$$\begin{aligned} & \sum_n a_n(t) \underbrace{\int \psi_k \hat{H}^{(1)}(t) \psi_n d^N \mathbf{x} \cdot \exp(-iE_n t)}_{:=H_{kn}^{(1)}(t)} \\ &= i \sum_n \frac{da_n(t)}{dt} \underbrace{\int \psi_k \psi_n d^N \mathbf{x} \cdot \exp(-iE_n t)}_{:=\delta_{kn}} = \frac{ida_k(t)}{dt} \cdot \exp(-iE_k t). \end{aligned} \quad (9.11)$$

Ersetzt man die Energiedifferenzen $E_k - E_n$ durch die dazu proportionalen Übergangsfrequenzen [2]

$$E_k - E_n = \omega_{kn}, \quad (9.12)$$

so lautet die zeitliche Änderungsrate eines jeden Koeffizienten a_k :

$$\frac{da_k(t)}{dt} = \frac{1}{i} \sum_n a_n(t) H_{kn}^{(1)}(t) \exp\left\{-i \underbrace{(E_n - E_k)t}_{i\omega_{kn}t}\right\}. \quad (9.13)$$

Die Integration dieser Differentialgleichung zwischen $t = 0$ und einem späteren Zeitpunkt t führt zu :

$$a_k(t) - a_k(0) = \frac{1}{i} \sum_n \int_0^t a_n(t) H_{kn}^{(1)}(t) \exp(i\omega_{kn}t) dt. \quad (9.14)$$

$a_k(t)$ hängt also von allen anderen $a_n(t)$ ab, die ebenfalls unbekannt sind und aus Gleichungen derselben Art ermittelt werden müssten.

Man nimmt deshalb zunächst an, dass die Störung schwach ist und nicht lange einwirkt. Dann wird das System durch seinen ursprünglichen (Initial-)Zustand i für alle Zeiten hinreichend gut beschrieben.

Von Interesse ist das Gewicht $a_f(t)$, mit der es sich zur Zeit t im finalen Zustand $f \neq i$ befindet. Zur Zeit $t = 0$ sind alle Koeffizienten $a_n(t)$ gleich Null, ausser $a_i(0) = 1$. Zieht man als einzige Möglichkeit die direkte Überführung des Initialzustands i in den Endzustand f in Betracht (ohne Umweg über andere Zwischenzustände; die Störung wirkt sich nur einmal aus), dann bleibt von der Summe in (9.14) nur der Summand mit Index i übrig :

$$a_f(t) - \underbrace{a_f(0)}_{=0} = \frac{1}{i} \int_0^t a_i(t) H_{fi}^{(1)}(t) \exp(i\omega_{fi}t) dt. \quad (9.15)$$

Aus denselben Gründen wird sich ferner der Koeffizient $a_i(t)$ mit der Zeit kaum ändern (im kurzen Zeitraum der Störung). Man setzt daher $a_i(t)$ im Integranden konstant 1 und erhält schliesslich für die Zeitabhängigkeit des Koeffizienten für den anfangs unbesetzten Zustand :

$$a_f(t) = \frac{1}{i} \int_0^t H_{fi}^{(1)}(t) \exp(i\omega_{fi}t) dt. \quad (9.16)$$

[2] Diese PLANCK-EINSTEIN-Relation, die eine Energiedifferenz mit der zugehörigen Übergangsfrequenz verknüpft, gilt generell für die Strahlungsemission und -absorption von Atomen und Molekülen.

Betrachtet sei eine oszillierende Störung der Frequenz $\omega = 2\pi\nu$, die zum Zeitpunkt t wirksam wird und folgende Form besitzt :

$$\hat{H}^{(1)}(t) = 2\hat{H}^{(1)} \cos(\omega t) = \hat{H}^{(1)} \{ \exp(i\omega t) + \exp(-i\omega t) \}. \quad (9.17)$$

Mit der Definition eines zeitunabhängigen Integrals

$$H_{fi}^{(1)} = \int \psi_f \hat{H}^{(1)} \psi_i d^N \mathbf{x} \quad (9.18)$$

erhält man für $a_f(t)$:

$$\begin{aligned} a_f(t) &= -iH_{fi}^{(1)} \int_0^t \{ \exp(i\omega t) + \exp(-i\omega t) \} \exp(i\omega_{fi}t) dt \\ &= -iH_{fi}^{(1)} \left[\frac{\exp\{i(\omega_{fi} + \omega)t\} - 1}{i(\omega_{fi} + \omega)} + \frac{\exp\{i(\omega_{fi} - \omega)t\} - 1}{i(\omega_{fi} - \omega)} \right]. \end{aligned} \quad (9.19)$$

Sobald die externe Störung die Übergangsfrequenz ω_{fi} erreicht, dominiert der zweite Term der ersten, der dann vernachlässigbar wird. Man erhält dann :

$$a_f(t) = \frac{-H_{fi}^{(1)}}{\omega_{fi} - \omega} [\exp\{i(\omega_{fi} - \omega)t\} - 1]. \quad (9.20)$$

Die Wahrscheinlichkeit, das System im Endzustand f nach einer Zeit t zu finden, wenn es zunächst im Zustand i gewesen war, ist :

$$\begin{aligned} P_f(t) = a_f^*(t)a_f(t) &= \frac{(H_{fi}^{(1)})^2}{(\omega_{fi} - \omega)^2} [\exp\{-i(\omega_{fi} - \omega)t\} - 1] \\ &\quad \times [\exp\{+i(\omega_{fi} - \omega)t\} - 1]. \end{aligned} \quad (9.21)$$

Ausmultiplizieren der beiden eckigen Klammern führt unter Berücksichtigung des trigonometrischen Theorems $2 \sin^2 \alpha = 1 - \cos(2\alpha)$ schliesslich zu :

$$\begin{aligned} P_f(t) &= \frac{2(H_{fi}^{(1)})^2}{(\omega_{fi} - \omega)^2} [1 - \cos\{(\omega_{fi} - \omega)t\}] \\ &= \frac{4(H_{fi}^{(1)})^2}{(\omega_{fi} - \omega)^2} [\sin^2\{\frac{1}{2}(\omega_{fi} - \omega)t\}]. \end{aligned} \quad (9.22)$$

Ferner ist zu berücksichtigen, dass das einfallende Licht nicht strikt monochromatisch ist, sondern sich aus vielen Frequenzen eines schmalen Frequenzbandes zusammensetzt. Diesem Frequenzband entspricht ein Intervall von Anregungsenergien, dem besonders bei grossen Molekülen sowie bei Festkörpern oft eine grosse Anzahl von Zustandsenergieunterschieden entspricht. Die Anzahl der Zustände in einem Energieintervall $E \dots E + dE$ dieses Energiebands ist $\rho(E)dE$, wobei $\rho(E)$ die Energie-Zustandsdichte bezeichnet. Entsprechend ist die Anzahl der Frequenzen in einem Frequenzintervall $\omega \dots \omega + d\omega$ des Frequenzbands $\rho(\omega)d\omega$. $\rho(\omega)$ wird als Frequenz-Zustandsdichte bezeichnet. Die Gesamtübergangswahrscheinlichkeit $P(t)$ ist also gleich dem Integral aller möglichen $P_f(t)$ des Energiebandes, gewichtet mit der Anzahl $\rho(E)dE = \rho(\omega)d\omega$:

$$\begin{aligned} P(t) &= 4(H_{fi}^{(1)})^2 \int_{-\omega}^{+\omega} \frac{\sin^2 \left[\frac{1}{2}(\omega_{fi} - \omega)t \right]}{(\omega_{fi} - \omega)^2} \cdot \rho(\omega) d\omega \\ &= (H_{fi}^{(1)})^2 t^2 \int_{-\omega}^{+\omega} \frac{\sin^2 \left[\frac{1}{2}(\omega_{fi} - \omega)t \right]}{\left[\frac{1}{2}(\omega_{fi} - \omega)t \right]^2} \cdot \rho(\omega) d\omega. \end{aligned} \quad (9.23)$$

Da der Integrand die Form einer Funktion $\frac{\sin^2 x}{x^2}$ hat, die schnell gegen 0 abfällt, sobald sich ω von ω_{fi} entfernt, identifiziert man die Zustandsdichtefunktion $\rho(\omega)$ mit ihrem konstanten Wert an der Stelle $\rho(\omega_{fi})$ und erhält (durch die Substitution $x := \frac{1}{2}(\omega_{fi} - \omega)t$ mit $d\omega = -\frac{2}{t}dx$) :

$$\begin{aligned} P(t) &\approx (H_{fi}^{(1)})^2 \rho(\omega_{fi}) t^2 \int_{-\omega}^{+\omega} \left\{ \frac{\sin^2 \left[\frac{1}{2}(\omega_{fi} - \omega)t \right]}{\left[\frac{1}{2}(\omega_{fi} - \omega)t \right]^2} \right\} d\omega \\ &= -2(H_{fi}^{(1)})^2 \rho(\omega_{fi}) t \int_{+x}^{-x} \left\{ \frac{\sin x}{x} \right\}^2 dx. \end{aligned} \quad (9.24)$$

Weil der Integrand für hohe Beträge von x stark abfällt, kann man das Integrationsintervall ohne grossen Fehler unendlich erweitern. Mit $-\int_{+x}^{-x} \left\{ \frac{\sin x}{x} \right\}^2 dx \approx \int_{-\infty}^{+\infty} \left\{ \frac{\sin x}{x} \right\}^2 dx = \pi$ lautet das Ergebnis :

$$P(t) \approx 2\pi(H_{fi}^{(1)})^2 \rho(\omega_{fi}) t. \quad (9.25)$$

Als Ausdruck für die Übergangsrates $W_{i \rightarrow f} := \frac{dP(t)}{dt}$ von einem Initialzustand i in einen Endzustand f erhält man schliesslich FERMI'S goldene Regel :

$$W_{i \rightarrow f} \approx 2\pi(H_{fi}^{(1)})^2 \rho(\omega_{fi}). \quad (9.26)$$

$W_{i \rightarrow f}$ ist also zeitunabhängig. Vielmehr hängt es wesentlich vom Wert des Integrals (9.18) ab.

Um die Form dieses Integrals zu analysieren, wählt man als anschauliches Beispiel einen harmonischen Oszillator, bestehend aus zwei über eine Feder miteinander verbundene Punktmassen mit der Ladung $+1$ und -1 , der in x -Richtung um seine Gleichgewichtslage schwingt, und der sich zusätzlich zwischen den Platten eines Kondensators befindet. Durch Anlegen einer sich zeitlich ändernden Spannung an die Kondensatorplatten wird ein sich zeitlich änderndes elektrisches Störfeld der Form

$$E_x(t) = 2E_x^0 \cos(\omega t) \quad (9.27)$$

ebenfalls in x -Richtung erzeugt. Handelt es sich um ein homogenes Feld, so ist $E_x(t)$ räumlich konstant. Diese Anordnung kann als Modell eines zweiatomigen Moleküls gelten, das Träger eines permanenten elektrischen Dipolmoments vom Betrag $\mu_x = x$ (in atomaren Einheiten) ist, und das mit elektromagnetischer Strahlung in Wechselwirkung tritt.

Solange kein äusseres Feld wirksam ist, wird die Schwingung des Molekülmodells durch die reduzierte Masse und die Federkonstante k bestimmt. Die Lösungsfunktionen sind diejenigen des harmonischen Oszillators. Beim Einschalten des Störfeldes besitzt der Dipol eine zusätzliche potentielle Energie

$$\hat{H}^{(1)}(t) = xE_x(t) = 2xE_x^0 \cos(\omega t). \quad (9.28)$$

$\hat{H}^{(1)}$ ist also in diesem Beispiel nach (9.17) mit xE_x^0 zu identifizieren. Das Integral (9.18) lautet dann :

$$H_{fi}^{(1)} = E_x^0 \int \psi_f x \psi_i d^N \mathbf{x}. \quad (9.29)$$

Während $E_x(t)$ als räumlich konstant angenommen wurde, besitzt die Störung eine räumliche Abhängigkeit. Der Operator x repräsentiert ein Dipolmoment (in atomaren Einheiten), weshalb Übergänge der beschriebenen Art *elektrische Dipolübergänge* genannt werden. Das Integral in (9.29) ist das zugehörige *Übergangsmoment*.

Da die Übergangsrates nach (9.26) proportional ist zum Betragsquadrat des Übergangsmoments $H_{fi}^{(1)}$, ist ein Übergang immer dann "verboten", wenn das Übergangsmoment verschwindet. Eine Analyse, die zu solchen *Auswahlregeln* führt, gelingt häufig besonders einfach auf gruppentheoretischem Wege.

Quantenchemie, Molekül- und Kristallsymmetrie

Einleitung

1. Quantenchemie und Symmetrie.
Gruppenaxiome und Gruppentheorie.

Molekülsymmetrie

2. Symmetrioperationen und -elemente, Punktgruppen.
3. Multiplikationstabellen. Reduzible und irreduzible Darstellungen.
4. Reduktion von Darstellungen. Charaktere.
5. Verschwindende quantenchemische Integrale.
Spektroskopie : Auswahlregeln für elektrische Dipolübergänge.
6. Projektionsoperatoren und Symmetriorbitale.
Singulett- und Triplett-Zustände.
7. Symmetrierniedrigung : Jahn-Teller-Effekt.

Kristallsymmetrie

8. Translationsgruppen und ihre Darstellungen. Wellenvektoren.
9. Symmetriorbitale : Bloch-Summen.
10. *Linear Combination of Bloch-Sums*, Brillouin-Zonen.
11. Hartree-Fock-Roothaan-Theorie kristalliner Systeme.
Gittersummen mit Madelung-Korrektur.
12. Energiebänder und Fermi-Flächen.
Symmetrierniedrigung : Metall-Isolator-Übergänge.

Rückblick

Literatur

Atkins P W : Molecular Quantum Mechanics. Second Edition, Oxford University Press (1983).

Brickmann J , Klöffler M , Raab H-U : Atomorbitale, *Chemie in unserer Zeit* **12**, 23 (1978).

Bunker P R , Jensen P : Molecular Symmetry and Spectroscopy. Second Edition, NRC Research Press (1998).

Försterling H-D , Kuhn H : Moleküle und Molekülanhäufungen. Springer-Verlag (1983).

Hanna M W : Quantenmechanik in der Chemie. Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt (1976).

Hensen K : Molekülbau und Spektren. Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt (1983).

Kutzelnigg W : Einführung in die Theoretische Chemie (2 Bände). Verlag Chemie, Weinheim (1975).

Lowe J P : Quantum Chemistry. Academic Press (1978).

Pauling L , Wilson E B : Introduction to Quantum Mechanics (With Applications to Chemistry). McGraw-Hill (1935). Reprint : Dover Publications (1985).

Pople J A , Beveridge D L : Approximate Molecular Orbital Theory. McGraw-Hill (1970).

Primas H , Müller-Herold U : Elementare Quantenchemie. B G Teubner, Stuttgart (1984).

Seelig F F : Quantentheorie der Moleküle. Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1974).

Szabo A , Ostlund N S : Modern Quantum Chemistry : Introduction to Advanced Electronic Structure Theory. Macmillan Publishing Company (1982).

Wagnière G H : Introduction to Elementary Molecular Orbital Theory (and to Semiempirical Methods). Springer-Verlag (1976).