

Vorlesungen über **Quantenchemie**

30. Oktober 2001

Inhaltsverzeichnis

I	Chemie und Quantentheorie	2
1	Über die theoretischen Grundlagen der Chemie	3
1.1	Was darf man von einer guten Naturtheorie erwarten ? . . .	3
1.2	Die Grundpfeiler der theoretischen Chemie	5
1.3	Ist die Quantenmechanik paradox ?	6
1.4	Wege zur Quantentheorie	7
2	Wellen-Partikel-Dualität	8
2.1	Wellen	8
2.1.1	Laufende harmonische Wellen	9
2.1.2	Stehende harmonische Wellen	10
2.1.3	Die einfachste Wellengleichung und ihre Lösungen	12
2.2	Partikel	16
2.2.1	Zur klassischen Mechanik von Massenpunkten	16
2.2.2	Zur Darstellung von Bewegungsgleichungen	16
2.2.3	Konservative Systeme : Bewegungskonstanten	16
2.3	Schlüsselexperimente	17
2.3.1	Wellennatur des Lichts : Beugungsphänomene	17
2.3.2	Partikelnatur von Elektronen : die Elementarladung	20
2.3.3	Partikelnatur des Lichts : der Photoeffekt	21
2.3.4	Wellennatur von Elektronen : Materiewellen	23
2.4	Einzelereignis und Gesamtverhalten	25
3	Einfache Schrödinger-Gleichungen und ihre Lösungen	27
3.1	Quantentheorie als Materiewellen-Mechanik	27
3.2	Das Elektron im eindimensionalen Kasten	29
3.2.1	Interpretation der Eigenfunktionen	30
3.2.2	Interpretation der Eigenwerte	35
3.2.3	Elektronengasmodelle	36
3.2.4	Der Tunneleffekt	37
3.3	Quantentheorie als Implikation der statistischen Mechanik	41

4	Postulate und Rezepte	43
4.1	Operatoren (Ortsdarstellung, Korrespondenzprinzip, atomare Einheiten)	44
4.2	Zustandsfunktionen (Wahrscheinlichkeitsdichten, Spin, Pauli-Prinzip)	47
4.3	Schrödinger-Gleichung (Zeitabhängige und zeitunabhängige Form. Hermitesche Eigenwertprobleme und ihre Lösungen, Variablenseparation)	51
4.4	Erwartungswerte (Streuung, Unbestimmtheitsrelation, Variationstheorem)	56
II	Atome	58
5	Das Wasserstoffatom	59
5.1	Der Laplace-Beltrami-Operator	60
5.2	Separation der Kugelkoordinaten	62
5.3	Lösung der azimuthalen Differentialgleichung	64
5.4	Lösung der polaren Differentialgleichung	65
5.5	Lösung der radialen Differentialgleichung	69
5.6	Zusammenfassung	73
5.7	Spektallinien des Wasserstoffatoms	75
6	Das Zentralfeldmodell für Mehrelektronen-Atome	77
6.1	Elektronenkonfiguration und Hundsche Regel	79
6.2	Abschirmung der Kernladung	80
6.3	Die Schalenstruktur der Atome	81
6.4	Das Periodensystem der Elemente	82
III	Atompaare	83
7	Das Wasserstoff-Molekölion	84
7.1	Die Born-Oppenheimer-Approximation	85
7.2	Linearkombination von Atomorbitalen	86
7.3	Lösung des Matrix-Eigenwertproblems	88
	7.3.1 Orthogonalisierungstechniken	93
	7.3.2 Diagonalisierungstechnik nach Jacobi	94
7.4	Orbitalkontraktion	96
7.5	Die chemische Bindung	98

8	Das Wasserstoffmolekül	101
8.1	Individuelle und unabhängige Elektronen	101
8.2	Elektronen als ununterscheidbare Fermionen	105
8.3	Konfigurationswechselwirkung	108
8.4	Die Elektronenkorrelation	113
9	Mehrelektronen-Atompaare	115
9.1	Hartree-Fock-Roothaan-Theorie	115
9.1.1	“Self-Consistent Field”-Verfahren	119
9.1.2	Populationsanalysen und Atompopulationen	121
9.1.3	Bindungsordnungen, Atomvalenzen und -ladungen	122
9.1.4	Partitionierung der elektronischen Energie	124
9.2	Dichtefunktionaltheorie	126
10	Rückblick und Ausblick	127

Teil I

Chemie und Quantentheorie

Kapitel 1

Über die theoretischen Grundlagen der Chemie

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

Zum Studium sei ferner empfohlen :

H. PRIMAS : “Kann Chemie auf Physik reduziert werden ?”, *Chemie in unserer Zeit* **19** (1985), 109 & 160.

H. PRIMAS : “Chemistry, Quantum Mechanics and Reductionism”, *Lecture Notes in Chemistry* **24** (1981), Springer-Verlag, Berlin.

1.1 Was darf man von einer guten Naturtheorie 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.

1.2 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.

1.3 Ist die Quantenmechanik paradox ?

Die Quantenmechanik ist heute mehr als siebzig Jahre alt, und ihre Voraussagen wurden bisher ohne Ausnahme bestätigt. Trotzdem reißt die Diskussion um die Interpretation der Quantenmechanik nicht ab ^{1.1} .

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 Wellen-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 Widersprüche 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.

^{1.1}Aus der Fülle diesbezüglicher Literatur seien die folgenden drei Titel erwähnt :

K. Baumann und R.U. Sexl : “Die Deutungen der Quantentheorie”, Vieweg-Verlag, Braunschweig und Wiesbaden (1984). Das Buch enthält Wiederabdrucke wichtiger Originalabhandlungen.

F. Selleri : “Die Debatte um die Quantentheorie”, Vieweg-Verlag, Braunschweig und Wiesbaden (1983).

R. Omnès : “The Interpretation of Quantum Mechanics”, Princeton University Press, New Jersey (1994).

D. Dürr : “Bohmsche Mechanik als Grundlage der Quantenmechanik”, Springer-Verlag, Berlin und Heidelberg (2001).

1.4 Wege zur Quantentheorie

Die umfangreiche Lehrbuchliteratur bietet dem Lernenden verschiedene Zugänge zur Quantentheorie :

- den **historischen**, der die Näherungen und Irrtümer nachzeichnet, durch die man sich an eine vorläufig anerkannte, hinreichend gereifte Formulierung herangetastet hat (wie zum Beispiel im Buch von F. HUND : “Geschichte der Quantentheorie”. Bibliographisches Institut, Mannheim (1967)).
- den **empirischen**, der durch die Deutung weniger Schlüsselexperimente zeigt, wie sich mikroskopische Partikel (zum Beispiel Atome und Elektronen) verhalten, und wie die klassischen Vorstellungen zu modifizieren sind. Er setzt gute Kenntnis der klassischen Physik voraus.
- den **optischen**, der am Analogon der Wellen-Partikel-Dualität des Lichts die gleiche Dualität für Materiebausteine entwickelt.
- den **axiomatischen**, der sofort auf einen mathematischen Formalismus zusteuert.

Der axiomatische Weg ist es, den auch diese Einführung schließlich gehen wird : er genügt den Gütekriterien einer naturwissenschaftlichen Fundamentaltheorie im PRIMASSchen Sinne. Trotz der Warnungen des vorangegangenen Abschnitts wird uns aber der optische Zugang zunächst dazu dienen, ein wenig experimentelle Evidenz in das zentrale Axiom der Quantentheorie zu bringen : die zeitunabhängige SCHRÖDINGER-Gleichung.

Basierend auf den von DEBROGLIE postulierten “Materiewellen” (M.L. DEBROGLIE : “Recherches sur la théorie des quanta”. *Ann. Phys.* (Paris) **3** (1925), 22) zeichnete SCHRÖDINGER ein wellenmechanisches Bild der Quantentheorie (E. SCHRÖDINGER : “Quantisierung als Eigenwertproblem”. *Ann. Phys.* (Leipzig) **79** (1926), 361 & 489). Vor einer Diskussion der Wellen-Partikel-Dualität wollen wir deshalb die wichtigsten Begriffsbildungen der klassischen Theorie laufender und stehender harmonischer Wellen rekapitulieren, und - nach wenigen Bemerkungen über die klassische (Partikel-)Mechanik - die einfachste klassische Wellengleichung erörtern.

Kapitel 2

Wellen-Partikel-Dualität

2.1 Wellen

(nach J.P. LOWE : “Quantum Chemistry”. Academic Press, New York London (1978)).

Beim Peitschenknallen durchläuft eine lokale Störung das Medium Peitschenschnur vom Stiel bis zum Seilende. Jedes Schnursegment wird dabei aus seiner Ruheposition gebracht, in die es nach durchwandelter Auslenkung wieder zurückkehrt. Abbildung 2.1 skizziert drei Momentaufnahmen dieses Vorgangs zu den Zeiten $t = 0$, $t = t'$ und $t = 2t'$. Dies ist ein einfaches Beispiel für eine laufende Welle.

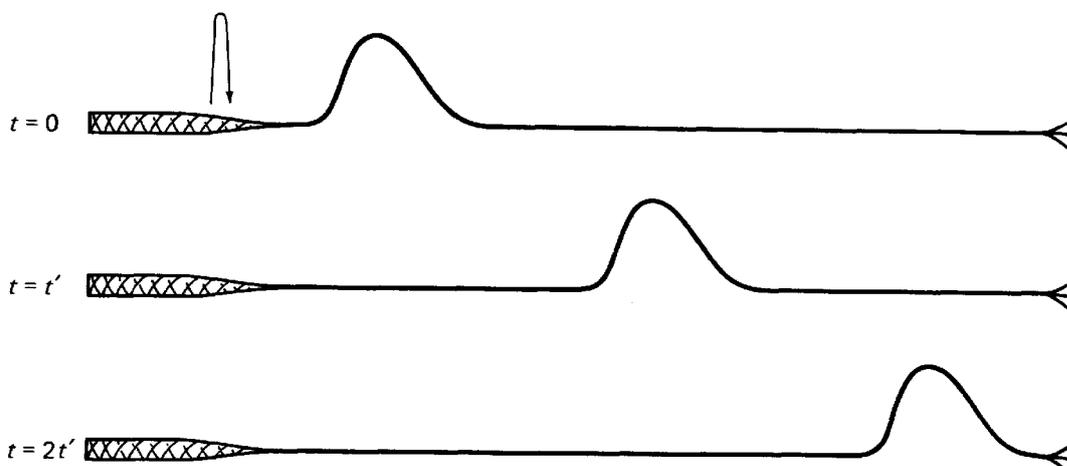


Abbildung 2.1: Peitschenknallen als *laufende Welle*.

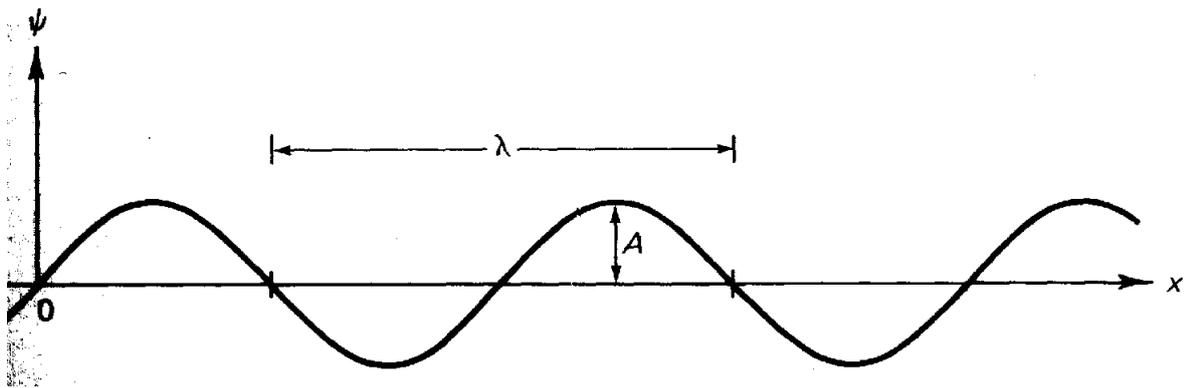


Abbildung 2.2: Momentaufnahme einer harmonischen Welle. A ist die Amplitude und λ die Wellenlänge.

2.1.1 Laufende harmonische Wellen

Besonders wichtig sind in der Physik *harmonische Wellen*, deren Profil durch eine Sinus- oder Cosinusfunktion beschrieben werden kann.

Die Maximalauslenkung A der Welle aus ihrer Ruhelage heißt *Amplitude*. Unter der *Wellenlänge* λ versteht man diejenige Strecke, die eine vollständige Schwingung einschließt. Im Moment, den die Abbildung 2.2 festhält, wird das *Wellenprofil* durch eine Ortsfunktion

$$\Psi(x) = A \sin\left(2\pi \cdot \frac{x}{\lambda}\right) \quad (2.1)$$

beschrieben.

Nehmen wir ferner an, daß die Momentaufnahme zur Zeit $t = 0$ geschah, und daß die Störung sich mit Lichtgeschwindigkeit c ausbreitet ^{2.1}, dann ist ct eine Distanz, um die das Profil zur Zeit t nach rechts verschoben wird. Die Orts- und Zeitabhängigkeit der Auslenkung beschreibt eine neue Funktion der Form :

$$\Phi(x, t) = A \sin\left\{2\pi \cdot \frac{(x - ct)}{\lambda}\right\} . \quad (2.2)$$

Die Zahl der Schwingungen pro Zeiteinheit nennt man *Frequenz* ν der Welle. Für harmonische Wellen gilt für ν die Beziehung :

$$\nu = \frac{c}{\lambda} . \quad (2.3)$$

^{2.1}Die Lichtgeschwindigkeit c beträgt im Vakuum $2.9979245(8) \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1}$.

Man beachte, daß sich eine Wellenfunktion

$$\Phi'(x, t) = A \sin \left\{ 2\pi \cdot \frac{(x - ct)}{\lambda} + \varphi \right\} \quad (2.4)$$

von Gleichung 2.2 nur durch den *Phasenwinkel* φ unterscheidet. Vergleicht man die Momentaufnahmen dieser beiden Wellenfunktionen miteinander, so ist $\Phi'(x, t)$ gegenüber $\Phi(x, t)$ verschoben. φ bewirkt also eine Translation : den *Gangunterschied*.

Mit $\varphi = 1\pi, 3\pi, \dots$ wird $\Phi'(x, t)$ um $1\left(\frac{\lambda}{2}\right), 3\left(\frac{\lambda}{2}\right), \dots$ gegenüber $\Phi(x, t)$ nach links verschoben : Wellenberge von $\Phi(x, t)$ treffen auf Wellentäler von $\Phi'(x, t)$; beide Funktionen sind dann genau *außer Phase*.

Mit $\varphi = 2\pi, 4\pi, \dots$ wird $\Phi'(x, t)$ um $2\left(\frac{\lambda}{2}\right), 4\left(\frac{\lambda}{2}\right), \dots$ gegenüber $\Phi(x, t)$ nach links verschoben : Wellenberge von $\Phi(x, t)$ treffen auf Wellenberge von $\Phi'(x, t)$, Wellentäler auf Wellentäler; beide Funktionen sind in diesen Fällen exakt *in Phase*.

2.1.2 Stehende harmonische Wellen

Wellen von physikalischem Interesse sind häufig gewissen Einschränkungen unterworfen. Eine Violine saite wird zum Beispiel so eingespannt, daß sie an Steg und Geigenhals nicht schwingen kann. Die Störung kann sich an solchen Stellen nicht weiter ausbreiten. Vielmehr hat sie bei perfekter Fixierung der Saite keine andere Wahl, als diese in entgegengesetzter Richtung erneut zu durchlaufen. Die so reflektierte Welle Φ_{\leftarrow} wird sich mit der noch unreflektierten Φ_{\rightarrow} additiv überlagern. Die Überlagerung besitzt dann folgende Form :

$$\Phi(x, t) = \Phi_{\rightarrow}(x, t) + \Phi_{\leftarrow}(x, t) . \quad (2.5)$$

Besitzen beide Komponenten gleiche Amplitude A' , Wellenlänge λ und Ausbreitungsgeschwindigkeit c , so können wir schreiben ^{2.2} :

^{2.2}Mit den Winkeln α und β gilt das folgende trigonometrische Additionstheorem : $\sin(\alpha \pm \beta) = \sin(\alpha) \cos(\beta) \pm \cos(\alpha) \sin(\beta)$.

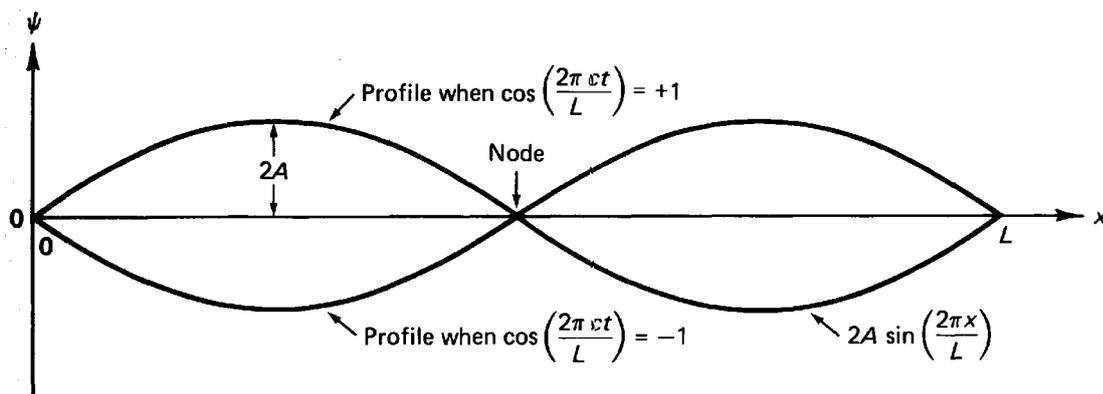


Abbildung 2.3: Stehende Welle auf einer an den Stellen $x = 0$ und $x = L$ eingespannten Saite der Länge L . Die Wellenlänge λ ist mit L identisch.

$$\begin{aligned} \Phi(x, t) &= A' \sin \left\{ 2\pi \cdot \frac{(x - ct)}{\lambda} \right\} + A' \sin \left\{ 2\pi \cdot \frac{(x + ct)}{\lambda} \right\} \\ &= 2A' \sin \left(2\pi \cdot \frac{x}{\lambda} \right) \cos \left(2\pi \cdot \frac{ct}{\lambda} \right). \end{aligned} \quad (2.6)$$

Diese Formel beschreibt eine *stehende Welle*, die so aussieht, als oszilliere sie auf der Stelle ohne das Medium zu durchwandern. An Orten, in denen die rein x -abhängige erste Faktorfunktion Null ist, verschwindet auch die Produktfunktion $\Phi(x, t)$ für alle Zeiten t . Es gibt also Stellen, an denen das Medium niemals oszilliert. Solche Stellen nennt man *Knoten*.

Die zeitabhängige Cosinusfunktion nimmt alle Werte an zwischen $+1$ und -1 . Folglich schwingt $\Phi(x, t)$ zwischen $+\sin(2\pi \cdot \frac{x}{\lambda})$ und $-\sin(2\pi \cdot \frac{x}{\lambda})$. Der ortsabhängige Teil der Produktfunktion repräsentiert demnach die maximale Auslenkung der stehenden Welle, während der zeitabhängige Teil die Bewegung des Mediums zwischen den Extrema kontrolliert. Abbildung 2.3 zeigt die "einknotige" stehende Welle einer beidseitig eingespannten Saite der Länge $L = \lambda$.

Mit der Definition einer *Kreisfrequenz*

$$\omega := 2\pi \cdot \frac{c}{\lambda} = 2\pi\nu \quad (2.7)$$

sowie mit $2A' := A$ schreibt man oft anstelle von Gleichung 2.6 :

$$\Phi(x, t) = \Psi(x) \cos(\omega t). \quad (2.8)$$

Die rein ortsabhängige Profildfunktion $\Psi(x)$ aus Gleichung 2.1 wird auch *Amplitudenfunktion* genannt.

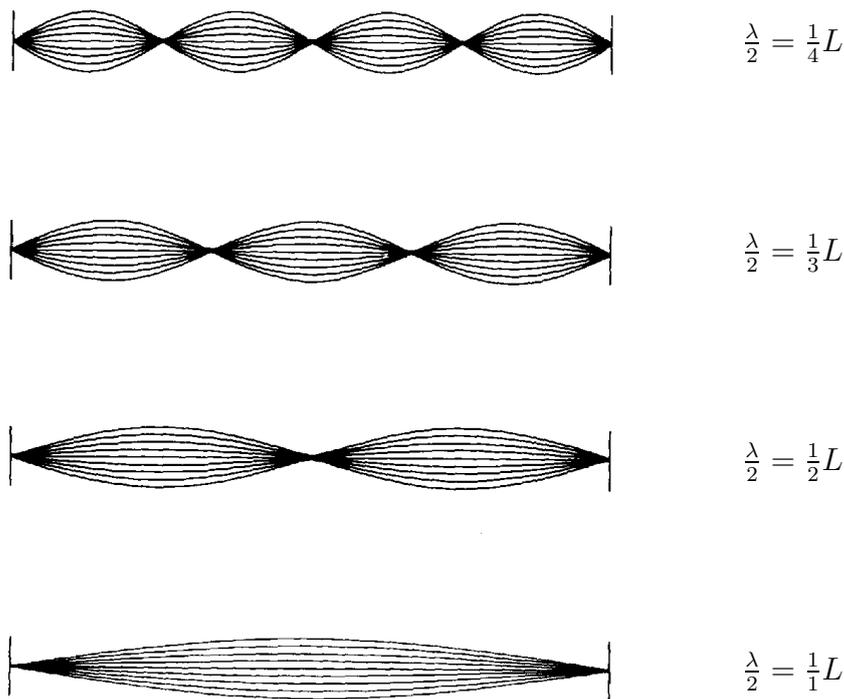


Abbildung 2.4: Verschiedene Schwingungszustände einer Saite (nach F.F. Seelig : “Quantentheorie der Moleküle”. Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1974)).

2.1.3 Die einfachste Wellengleichung und ihre Lösungen

Gespannte Saiten können in verschiedene stehende Schwingungszustände versetzt werden, die durch die Zahl ihrer Knoten oder Halbwellen charakterisiert sind. Die Abbildung 2.3 mit nur einem Knoten ist also keineswegs die einzig mögliche.

Die Amplitudenfunktionen dieser Schwingungszustände sind mathematisch beschreibbar als Lösungen $\Psi(x)$ einer Differentialgleichung zweiter Ordnung in der Ortsvariablen x , der einfachsten klassischen *Wellengleichung* :

$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} = -\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2 \Psi(x) . \quad (2.9)$$

Wir wollen jetzt demonstrieren, wie diese Wellengleichung dazu verwendet werden kann, die Natur der verschiedenen Amplitudenfunktionen einer schwingenden Saite der Länge L vollständig zu erfassen. Die Lösungen müssen dabei zusätzlich zwei *Randbedingungen* erfüllen, die dem Umstand Ausdruck geben, daß die Saite an beiden Enden ($x = 0$ und $x = L$) eingespannt ist :

$$\Psi(0) = \Psi(L) = 0 . \quad (2.10)$$

Wir fragen also : “Welche Funktionen erfüllen sowohl die Wellengleichung 2.9 als auch die Randbedingungen 2.10 ?”

Zunächst überzeuge man sich davon, daß die Amplitudenfunktion $\Psi(x) := A \sin(2\pi \cdot \frac{x}{\lambda})$ des letzten Abschnitts die Differentialgleichung 2.9 erfüllt. Dasselbe gilt allerdings auch für die entsprechende Cosinusfunktion $\Psi(x) := B \cos(2\pi \cdot \frac{x}{\lambda})$. Als Verallgemeinerung dieser beiden Lösungsfunktionen wird die folgende *Linearkombination* anzusehen sein :

$$\Psi(x) := A \sin\left(2\pi \cdot \frac{x}{\lambda}\right) + B \cos\left(2\pi \cdot \frac{x}{\lambda}\right) . \quad (2.11)$$

Sie erlaubt zusätzlich, die Faktoren A und B zu variieren.

Hierzu sei folgendes bemerkt : Auch die komplexwertigen Exponentialfunktionen $\exp(+2\pi i \cdot \frac{x}{\lambda})$ und $\exp(-2\pi i \cdot \frac{x}{\lambda})$ mit $i := \sqrt{-1}$ erfüllen die Differentialgleichung 2.9. Daß wir diese nicht auch in den allgemeinen *Lösungsansatz* 2.11 mit aufgenommen haben, hat nur einen Grund : sie sind den trigonometrischen Sinus- und Cosinusfunktionen äquivalent. Über die EULERSche Beziehung

$$\exp(\pm ikx) = \cos(kx) \pm i \sin(kx) \quad (2.12)$$

können Exponentialfunktionen nämlich durch trigonometrische Funktionen ausgedrückt werden (so wie umgekehrt); sie sind dadurch redundant. Man sagt, beide Funktionsfamilien seien voneinander *linear abhängig*.

“Wie determinieren die Randbedingungen 2.10 die Linearfaktoren A und B ?”

Die erste Bedingung für $x = 0$ fordert :

$$\Psi(0) = A \sin(0) + B \cos(0) := 0 . \quad (2.13)$$

Weil $\sin(0) = 0$ und $\cos(0) = 1$, folgt $B = 0$. Die erste Randbedingung zwingt uns also dazu, den zweiten Term unseres Lösungsansatzes zu streichen. Zurück bleibt :

$$\Psi(x) := A \sin\left(2\pi \cdot \frac{x}{\lambda}\right) . \quad (2.14)$$

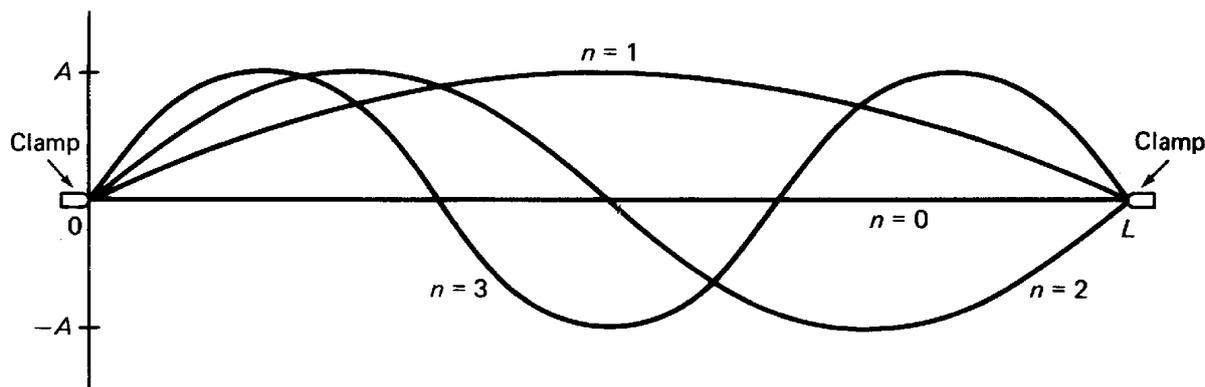


Abbildung 2.5: Vier Lösungen der zeitunabhängigen eindimensionalen Wellengleichung mit den Randbedingungen $\Psi(0) = \Psi(L) = 0$.

Die zweite Randbedingung für $x = L$ fordert :

$$\Psi(L) = A \sin\left(2\pi \cdot \frac{L}{\lambda}\right) := 0 . \quad (2.15)$$

Eine Möglichkeit, diese Bedingung zu erfüllen, besteht darin, A mit Null gleichzusetzen. Die entsprechende Lösung $\Psi(x) = 0$ ist zwar zulässig, jedoch nicht sehr interessant. Sie bedeutet, daß die Saite überhaupt nicht schwingt. Zweitens kann aber auch $2\pi \cdot \frac{L}{\lambda}$ mit $0, \pm\pi, \pm2\pi, \dots, \pm n\pi$ identifiziert werden (weil in diesen Fällen die Sinusfunktion verschwindet). Das führt zu folgender Beziehung :

$$2\pi \cdot \frac{L}{\lambda} = n\pi \quad \text{oder} \quad \lambda = \frac{2L}{n} \quad \text{mit} \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots . \quad (2.16)$$

Setzt man diesen Ausdruck in den Ansatz 2.14 ein, so erhält man die folgende allgemeine Lösung :

$$\Psi(x) = A \sin\left(n\pi \cdot \frac{x}{L}\right) \quad \text{mit} \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots . \quad (2.17)$$

Vier dieser Lösungen zeigt Abbildung 2.5 :

Die Lösung für $n = 0$ ist wieder der uninteressante Fall $\Psi(x) = 0$. Es ist auch klar, daß der Funktionensatz mit positivem n physikalisch von demjenigen mit negativem n nicht unterschieden ist; wir können uns also auf die natürlichen Zahlen $n = 1, 2, \dots$ beschränken. Die Konstante A bleibt zunächst unbestimmt. Sie determiniert die Schwingungsamplitude. Zu ihrer Bestimmung müßte bekannt sein, wieviel Energie die Saite aufgenommen hat, wie stark sie also angerissen wurde.

Ferner ist evident, daß es immer noch unendlich viele akzeptable Lösungen geben wird, obwohl durch die Randbedingungen nach Gleichung 2.10 bereits alle Funktionen wegfielen, deren ganzzahlige Vielfache von λ nicht $2L$ ergaben. Jede der akzeptablen Lösungen ist demnach charakterisiert durch die Zahl der Halbwellen im Intervall $0 \leq x \leq L$. Die Randbedingungen haben also bewirkt, nur gewisse diskrete Wellenlängen zuzulassen. Wie wir sehen werden, ist diese Besonderheit eng mit dem Phänomen einer Energiequantisierung verbunden, die der Quantentheorie ihren Namen gab.

Das hier ausgearbeitete Beispiel ist freilich besonders einfach. Aber es demonstriert, wie Differentialgleichungen und Randbedingungen dazu dienen können, erlaubte Zustände eines physikalischen Systems zu ermitteln. In besprochenen Fall hätte man diese Lösungen vielleicht auch erraten können. In komplizierteren Fällen ist das aber häufig nicht mehr möglich, so daß man auf den hier skizzierten systematischen Weg angewiesen ist.

2.2 Partikel

(nach W. KUTZELNIGG : “Einführung in die Theoretische Chemie”. Verlag Chemie, Weinheim (1975)).

Atome, Moleküle und Kristalle bestehen aus Kernen und Elektronen, die man zunächst wie in der klassischen Mechanik als Massenpunkte idealisiert.

2.2.1 Zur klassischen Mechanik von Massenpunkten

Ein klassischer Massenpunkt i bewegt sich auf einer *Bahnkurve* $\mathbf{r}_i(t)$, die seinen Ortsvektor \mathbf{r}_i als Funktion der Zeit t beschreibt. Die klassische Mechanik liefert solche Bahnkurven (oder *Trajektorien*) nicht unmittelbar, sondern gibt stattdessen Differentialgleichungen an (*Bewegungsgleichungen*), deren Lösungen die Vielfalt der möglichen Bahnkurven repräsentieren. Die einem physikalischen Problem angemessene Lösung ergibt sich erst durch Vorgabe zugehöriger *Anfangsbedingungen*.

2.2.2 Zur Darstellung von Bewegungsgleichungen

Die Bewegungsgleichungen können in verschiedenen Formalismen angegeben werden. In der NEWTONSchen Form werden *Kräfte* und *Beschleunigungen* miteinander verknüpft. Demgegenüber stehen beim HAMILTONSchen Formalismus die *kinetische Energie* E_{kin} , die *potentielle Energie* E_{pot} und ihre Summe, die *HAMILTON-Funktion*, im Mittelpunkt. Die HAMILTONSchen Bewegungsgleichungen gelten in beliebigen Koordinatensystemen, also zum Beispiel sowohl in rechtwinkligen (CARTESISchen) als auch in sphärischen Polarkoordinaten.

2.2.3 Konservative Systeme : Bewegungskonstanten

Die zwischen Kernen und Elektronen wirkende Kräfte lassen sich als Gradient einer Potentialfunktion darstellen, die weder von den Geschwindigkeiten der Partikel, noch explizit von der Zeit abhängt. In einem solchen *konservativen* Kraftfeld gilt der *Energiesatz* : die Summe von kinetischer und potentieller Energie ist zeitlich konstant. Die Gesamtenergie $E := E_{kin} + E_{pot}$ ist also eine *Bewegungskonstante*. Weitere Bewegungskonstanten (Größen, die ihren Wert während der Bewegung nicht ändern) sind der Gesamtimpuls, sowie (bei Abwesenheit äußerer Felder) der Drehimpuls.

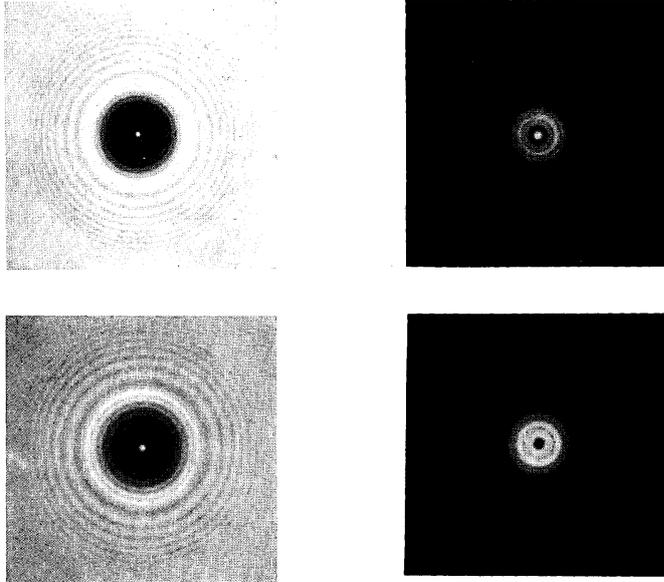


Abbildung 2.6: Links : Beugungsfigur einer Kreisschreibe als Hindernis. Rechts : Beugungsfigur einer gleich großen kreisförmigen Blendenöffnung.

2.3 Schlüsselexperimente

2.3.1 Wellennatur des Lichts : Beugungsphänomene

(nach R.W. POHL : “Optik und Atomphysik”, 12. Auflage. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (1967) “Mechanik, Akustik und Wärmelehre”, 17. Auflage. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (1969)).

Die geometrische Optik basiert auf der Beobachtung, daß eine punktförmige Lichtquelle einen Schatten wirft, dessen Gestalt durch die geometrische Projektion des Gegenstandes gegeben ist. Tatsächlich entsteht aber hinter einem scharfkantig begrenztem Objekt gar kein scharf begrenzter “geometrischer” Schatten. Vielmehr tritt auch in den Schattenbereich Licht ein : es wird an den Kanten des Hindernisses *gebeugt*.

Verwendet man einen (im Vergleich zu seinem Abstand vom Beobachter) kleinen *kreisrunden Schirm* als Objekt, so ist die Mitte des geometrischen Schattens immer hell (*POISSONScher Fleck*), unabhängig von der Größe des Schirms. Auf der optischen Achse entsprechend großer *Lochblenden* kann man hingegen verschiedene Helligkeitsgrade beobachten.

Mit wachsendem Durchmesser führen die Beugungsbilder sowohl von Kreisscheibe als auch von Kreisöffnung zum gleichen Grenzfall : der Figur für die Beugung an einer Kante (Abbildung 2.12).

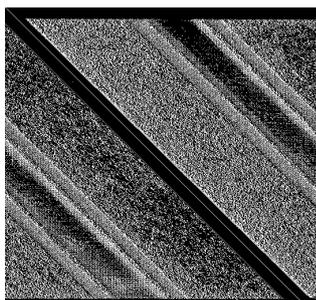


Abbildung 2.7: Beugungsfigur einer Spaltblende.

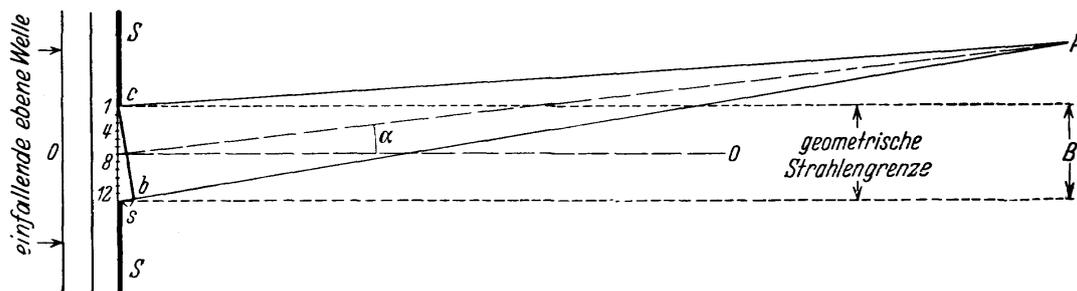


Abbildung 2.8: Zur Berechnung der Beugungsfigur einer Spaltblende.

Am besonders einfachen Beispiel der Lichtbeugung an einer Spaltblende kann man sich die Form der zugehörigen Beugungsfigur wie folgt erklären :

Der Beobachtungspunkt P befinde sich in großer Entfernung von der Blende : die beiden von den Spalträndern zum Punkt P führenden Geraden können in diesem Fall als parallel gelten. Sodann zerlege man den Spalt in eine hinreichend große Anzahl von zum Beispiel $N = 1, 2, \dots, 12$ Teilabschnitten. Jeder dieser Teilabschnitte wird jetzt als Ausgangspunkt einer Kugelwelle betrachtet, einer HUYGENSSchen *Elementarwelle*. Die Amplituden aller dieser Elementarwellen addieren sich zu der in P beobachtbaren Gesamtamplitude. Das Wesentliche bei dieser Addition ist der *Gangunterschied* zwischen den einzelnen Elementarwellen.

Zwischen dem Gangunterschied s , der Spaltbreite B und dem Beugungswinkel α besteht ein einfacher trigonometrischer Zusammenhang, den man aus Abbildung 2.8 ablesen kann :

$$\sin(\alpha) = \frac{s}{B} . \quad (2.18)$$

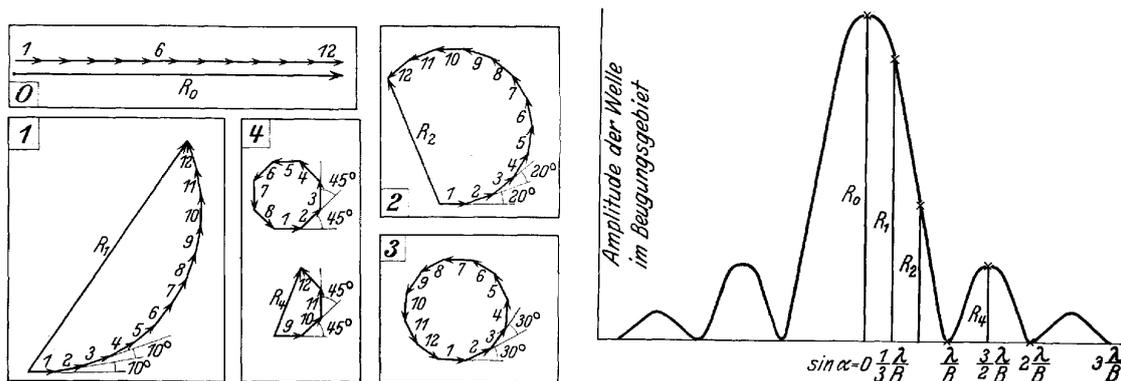


Abbildung 2.9: Beträge der Amplitudenfunktion an verschiedenen Punkten des Beobachtungsschirms für die Beugung von Licht der Wellenlänge λ an einer Spaltblende der Breite B . Gezeigt sind ferner die zur ihrer Konstruktion benötigten Hilfsfiguren. Die Intensität der Beugungsfigur ist dem Quadrat der Amplitudenfunktion proportional.

Abbildung 2.9 veranschaulicht, wie man für die fünf ausgewählten, in Einheiten von λ gemessenen Gangunterschiede s der folgenden Tabelle die zugehörigen Amplituden als Funktion von $\sin(\alpha) = \frac{s}{B}$ konstruieren kann.

$s[\lambda]$	$s/12[\lambda]$	$\varphi[\lambda := 360^\circ]$
0	0	0°
$1/3$	$1/36$	10°
$2/3$	$1/18$	20°
1	$1/12$	30°
$3/2$	$1/8$	45°

$\frac{s}{12}$ ist der Gangunterschied unmittelbar benachbarter Kugelwellen, ebenfalls in Einheiten von λ . Setzt man $\lambda := 2\pi$, so erhält man den Phasenwinkel φ zwischen diesen Elementarwellen. Bei der vektoriellen Addition aller zwölf Teilamplituden schließen aufeinanderfolgende Komponenten den Phasenwinkel φ ein.

Die so beschriebene Konstruktionsvorschrift führt zu der Amplitudenfunktion aus Abbildung 2.9. Die eigentliche Observable, der Helligkeitsgrad auf dem Beobachtungsschirm erweist sich allerdings als proportional dem Quadrat dieser Amplitudenfunktion : vor einem Vergleich mit photometrischen Intensitätsmessungen hat man also die Ordinaten des “Amplitudengebirges” zu quadrieren.

2.3.2 Partikelnatur von Elektronen : die Elementarladung

(nach C. GERTHSEN, H.O. KNESER und H. VOGEL : “Physik”, 12. Auflage. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (1974)).

Wo immer elektrische Ladungen auftreten, bestehen sie stets aus kleinsten, unteilbaren Einheiten, der *Elementarladung* $e_0 = 1.602189(2) \cdot 10^{-19}\text{C}$. HELMHOLTZ hatte die Elementarladung bereits 1881 mit dem Quotienten aus FARADAY-Konstante^{2.3} und AVOGADRO-Konstante^{2.4} identifiziert. Daß es sich bei der Elementarladung nicht um einen Mittelwert handelt, wies aber erst R.A. MILLIKAN ab 1909 nach durch seine Präzisionsmessungen mit Hilfe eines *Schwebekondensators*.

Als Ladungsträger wird ein kleines Flüssigkeitströpfchen zwischen die Platten (mit Abstand d) eines horizontal gelagerten Kondensators gebracht. In feldfreien Raum sinkt es unter dem Einfluß der Schwerkraft und dem Reibungswiderstand mit gleichförmiger Geschwindigkeit, aus der nach dem STOKESSchen Gesetz^{2.5} der Radius und damit auch das Gewicht mg bestimmt werden kann. Legt man eine veränderliche Spannung U an den Kondensator, so kann man diese so regulieren, daß das Tröpfchen im elektrischen Feld vom Betrag $E = \frac{U}{d}$ in der Schwebelage gehalten wird. Seine Ladung $q = \frac{mg}{E}$ ist dann gleich $\frac{mg \cdot d}{U}$. Mit dieser Methode fand MILLIKAN, daß die Gesamtladung solcher Tröpfchen stets ein ganzzahliges Vielfaches weniger Elementarladungen e_0 ist. Die Elementarladung ist außerdem stets mit Masse verbunden.

Experimente mit *Kathodenstrahlen* legten nahe, daß diese aus negativ geladenen Teilchen der Masse m_e bestehen. Bald erkannte man, daß jedem dieser Partikel ebenfalls eine negative Elementarladung zuzuordnen ist. Mit dem von J.J. THOMSON 1897 gemessenen Verhältnis von $\frac{e_0}{m_e}$ (wobei er die Ablenkung ausnutzte, die ein Kathodenstrahl in einem homogenen Magnetfeld erfährt), konnte die (Ruhe)-Masse $m_e = 9.10953(4) \cdot 10^{-31}\text{kg}$ dieser Partikel bestimmt werden.

Die durch $-e_0$ und m_e charakterisierten Elementarteilchen nennt man seither *Elektronen*.

^{2.3}Um ein mol eines Elektrolyten aus einfach geladenen Ionenpaaren abzuscheiden, bedarf es $96484.5(6)\text{C}$. Die so definierte *Faraday-Konstante* beträgt deshalb $9.64845(6) \cdot 10^4\text{C mol}^{-1}$.

^{2.4}Die *Avogadro-Konstante* $[6.02204(5) \cdot 10^{23}\text{ mol}^{-1}]$ gibt die in einem mol enthaltene Partikelzahl an.

^{2.5}Die Kraft, die auf ein kugelförmiges Teilchen mit Radius r und Masse m wirken muß, um es mit der Geschwindigkeit v durch eine Flüssigkeit der *Viskosität* η zu bewegen, beträgt $mg = 6\pi\eta rv$. Dabei ist $g = 9.8066(5)\text{ms}^{-2}$ der Standardwert für die *Erdbeschleunigung*.

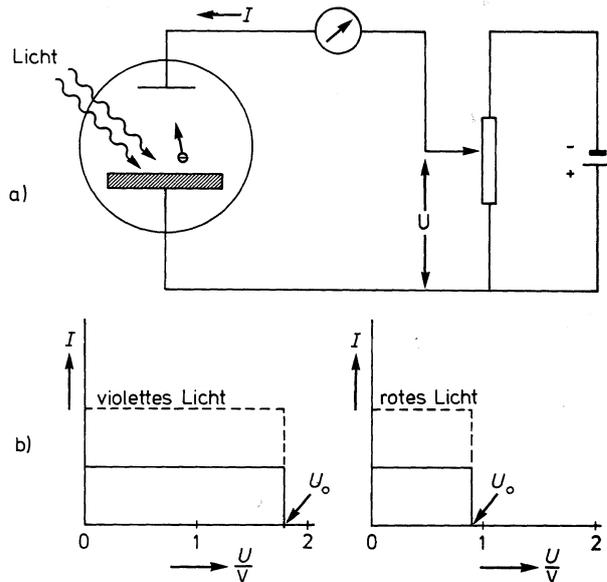


Abbildung 2.10: Meßanordnung zum Photoeffekt. a) Aufbau der Photozelle mit Verzögerungsspannung U . b) Photostrom I als Funktion von U (schematisch). Die durchbrochene Linie markiert die Strom-Spannungs-Kennlinie bei doppelter Lichtintensität.

2.3.3 Partikelnatur des Lichts : der Photoeffekt

(nach H.-D. FÖRSTERLING und H. KUHN : “Moleküle und Molekülanhäufungen”. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (1983))

Bestrahlt man ein Metall mit Licht (zum Beispiel das Alkalimetall Cs), so kann man beobachten, daß aus der Metalloberfläche Elektronen austreten (P. LENARD : “Über die lichtelektrische Wirkung”. *Ann. Phys.* **8** (1902), 149). Die Geschwindigkeit v der emittierten Elektronen hängt nur von der Farbe (das heißt der Frequenz) des eingestrahlteten monochromatischen Lichts ab, nicht aber von dessen Intensität; dagegen nimmt die Anzahl der Photoelektronen mit der Lichtintensität zu.

Abbildung 2.10 zeigt die Versuchsanordnung und den qualitativen Befund : In einem evakuierten Glaskolben befindet sich das Cäsium-Metall; gegenüber ist eine zweite Metallelektrode angeordnet, und zwischen beiden Metallen liegt die Spannung U an. Die Polarität von U wird so gewählt, daß ein austretendes Elektron auf dem Weg zur Gegenelektrode verzögert wird.

Die potentielle Energie des Elektrons im durch die Gegenspannung U erzeugten elektrischen Feld beträgt $E_{pot} = e_0U$. Solange U so klein ist, daß der Energiebetrag E_{pot} des Elektrons von seiner maximalen kinetischen Energie $E_{kin} = \frac{1}{2}m_e v^2$ überkompensiert wird, so erreichen alle Elektronen die Gegenelektrode : der Photostrom I ist deshalb unabhängig von U .

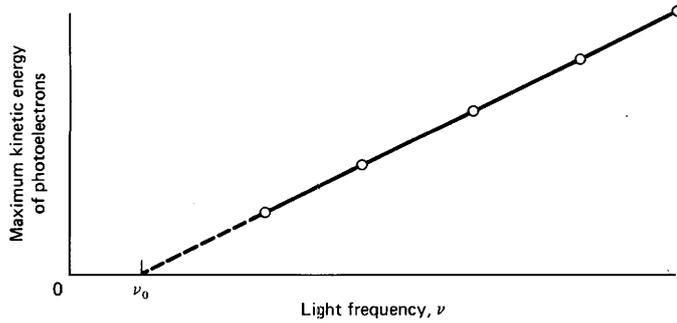


Abbildung 2.11: Maximale kinetische Energie E_{kin} von Photoelektronen als Funktion der Lichtfrequenz ν . Ein Photostrom fließt nur dann, wenn die Grenzfrequenz ν_0 nicht unterschritten wird.

Bei einer Schwellenspannung U_0 sind kinetische und potentielle Energie betragsgleich :

$$E_{kin} = \frac{1}{2}m_e v^2 = e_0 U_0 = E_{pot} . \quad (2.19)$$

Höhere Spannungen $U > U_0$ verhindern, daß die emittierten Elektronen die Gegenelektrode erreichen können : I sinkt plötzlich auf Null ab.

Trägt man die Grenzenergie $e_0 U_0$ gegen die Frequenz ν des einfallenden Lichts auf, so erhält man wie in Abbildung 2.11 eine Gerade. (R.A. MILLIKAN : “A direct photoelectric determination of Planck’s h ”. *Phys. Rev.* **7** (1916), 355).

Besonders überraschend ist, daß die Gegenspannung U von der Bestrahlungsstärke der Metallfläche (gemessen in Wm^{-2}) unabhängig ist. Dieses Faktum ist mit den Prognosen einer elektromagnetisch-klassischen Lichttheorie unvereinbar.

Der Versuch kann hingegen verstanden werden, wenn man postuliert, daß Licht in Energiepaketen (Lichtquanten, Photonen) mit den Elektronen in Wechselwirkung tritt. Die Energie eines solchen Photons ist proportional zur Lichtfrequenz : $E \propto \nu$. Jedes Photon überträgt seine Energie auf ein zugehöriges Photoelektron. Die Grenzfrequenz ν_0 ist (bei gegebener Temperatur) eine für das verwendete Anodenmetall (Cs) charakteristische Größe; die Proportionalitätskonstante h dagegen ist für alle Materialien dieselbe :

$$E = h\nu . \quad (2.20)$$

Sie wird nach ihrem Entdecker *PLANCKsches Konstante* genannt. Gleichung 2.20 verknüpft eine typische Welleneigenschaft (die Lichtfrequenz ν) mit einer Teilchenenergie E .

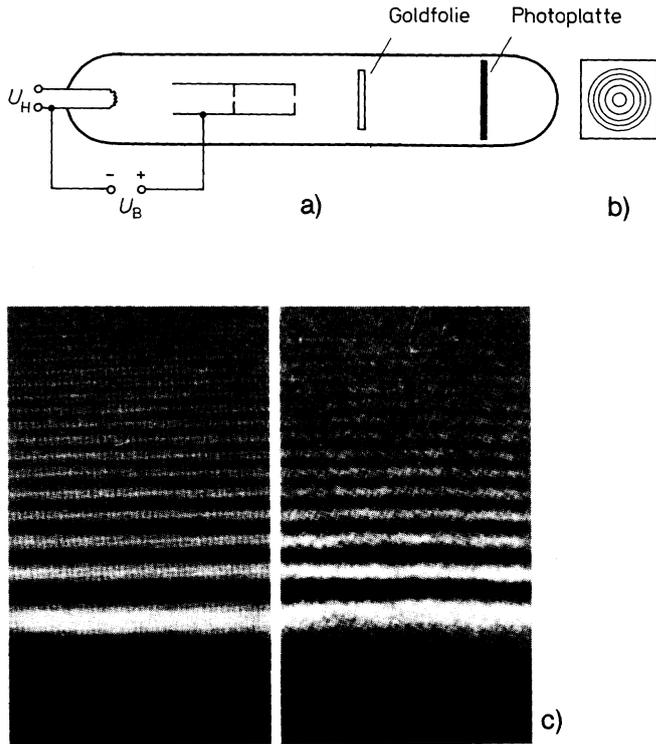


Abbildung 2.12: a) Erzeugung eines Elektronenstrahls (U_H : Heizspannung, U_B : Beschleunigungsspannung) und dessen Beugung an einer Goldfolie. b) Beugungsringe auf der Photoplatte. c) Interferenzstreifen bei der Beugung an einer Kante. Vergleich des Ergebnisses mit Licht (links) und Elektronen (rechts). Die Photos sind so vergrößert, daß in beiden Fällen der Abstand vom ersten zum zweiten Maximum gleich ist.

2.3.4 Wellennatur von Elektronen : Materiewellen

(nach H.-D. FÖRSTERLING und H. KUHN : “Moleküle und Molekülanhäufungen”. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (1983))

Die Wellennatur der Elektronen kann wie die Lichtwellen mit Beugungsexperimenten nachgewiesen werden.

Indem man die aus einem Glühdraht austretenden Elektronen im elektrischen Feld beschleunigt, erzeugt man einen Strahl wohldefinierter Elektronengeschwindigkeit v . Ein Elektron besitzt nach Durchlaufen der Beschleunigungsspannung U mindestens die kinetische Energie

$$E_{kin} = \frac{1}{2}m_e v^2 = e_0 U . \quad (2.21)$$

Für die Geschwindigkeit folgt daraus :

$$v = \sqrt{\frac{2e_0 U}{m_e}} . \quad (2.22)$$

Aus den Abständen zwischen Interferenzstreifen, die beim Beugen eines Elektronenstrahls an einer Kante entstehen, kann man analog zur Lichtwellenlänge λ eine *Materie-Wellenlänge* Λ bestimmen.

Einer historischen Arbeit von C. DAVISSON und L.H. GERMER (“Diffraction of electrons by a crystal of nickel”. *Phys. Rev.* **30** (1927), 705) kann man entnehmen, daß das Produkt von Elektronengeschwindigkeit v und -wellenlänge Λ einen konstanten Wert ergibt : $v\Lambda \approx 7.2 \cdot 10^{-4} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$.

Beim Versuch, den gleichbleibenden Zahlenwert der Dimension $\frac{\text{m}^2}{\text{s}}$ durch bereits bekannte Naturkonstanten auszudrücken, stößt man auf den Quotienten von $\frac{h}{m_e}$:

$$v\Lambda = \frac{h}{m_e} \quad \text{oder} \quad \Lambda = \frac{h}{m_e v} = \frac{h}{p} . \quad (2.23)$$

Nach ihrem Entdecker wird Gleichung 2.23 auch DEBROGLIESche Beziehung genannt. Wie Gleichung 2.20 des vorangegangenen Abschnitts verknüpft sie die typische Welleneigenschaft Λ mit einem typischen Charakteristikum für Massepartikel : dem der Elektronengeschwindigkeit entsprechenden Impuls $p = m_e v$.

Die kinetische Energie E_{kin} eines Elektrons kann man auch durch seinen Impuls ausdrücken :

$$E_{kin} = \frac{m_e v^2}{2} = \frac{m_e^2 v^2}{2m_e} = \frac{p^2}{2m_e} . \quad (2.24)$$

Bezeichnen wir ferner die potentielle Energie E_{pot} des Elektrons mit V , und schreiben wegen des Energiesatzes ($E = E_{kin} + E_{pot}$) E_{kin} als Differenz der Gesamtenergie E und $E_{pot} := V$:

$$E_{kin} = E - V , \quad (2.25)$$

so erhalten wir aus 2.24 für den Impuls :

$$p = \sqrt{2m_e(E - V)} . \quad (2.26)$$

Für die DEBROGLIESche Wellenlänge Λ kann man jetzt auch schreiben :

$$\Lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_e(E - V)}} . \quad (2.27)$$

Man beachte, daß Λ nur dann reellwertig ist, solange $E \geq V$. Die DEBROGLIE-Wellenlänge wird imaginär, falls $E < V$. Wir werden sehen, daß die Quantentheorie solche Fälle zuläßt.

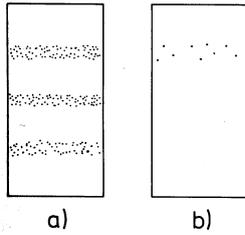


Abbildung 2.13: Interferenzbild. a) mit sehr vielen Teilchen (statistisches Verhalten); b) mit wenigen Teilchen, die alle zufallsbedingt im Bereich des obersten Streifens angetroffen werden (starke Abweichung vom statistischen Verhalten).

2.4 Einzelereignis und Gesamtverhalten

(nach H.-D. FÖRSTERLING und H. KUHN : “Moleküle und Molekülanhäufungen”. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (1983))

Zu den Beugungs- und Interferenzbildern der Abbildungen 2.6 und 2.12 führen Versuche mit sehr vielen Lichtquanten beziehungsweise Elektronen. Denken wir uns entsprechende Experimente mit nur ganz wenigen Teilchen durchgeführt, so können die von einer Photoplatte festgehaltenen neuen Beugungsbilder jedoch sehr stark von den vertrauten Ergebnissen abweichen : beispielsweise wäre es möglich, alle durch die auftreffenden Partikel ausgelösten Schwärzungen des Photomaterials nur im Bereich eines Interferenzstreifens anzutreffen wie in Abbildung 2.13. Aus statistischen Gründen werden solche Abweichungen mit zunehmender Teilchenzahl allerdings immer unwahrscheinlicher.

Während also über das *Einzelereignis* (“Wo wird sich das nächste Teilchen auf der Photoplatte manifestieren ?”) nur Wahrscheinlichkeitsaussagen gemacht werden können, ist das Interferenzbild bei sehr großen Partikelzahlen reproduzierbar : über das Gesamtverhalten kann man eine gesetzmäßige Prognose machen. Mit anderen Worten : nur für das Gesamtverhalten bei großen Teilchenzahlen, nicht aber für das Einzelereignis ist eine streng kausale Beschreibung möglich.

Sowohl bei Lichtwellen als auch bei Elektronenwellen geht das Beugungsbild mit abnehmender Wellenlänge allmählich in das Schattenbild über. Bei energiereichen Lichtquanten oder sehr schnellen Elektronen kann man mit großer Bestimmtheit vorhersagen, daß sich das Teilchen auf der Photoplatte innerhalb der geometrisch konstruierten Schattengrenze manifestieren wird; es sind also in diesem Fall bestimmte Aussagen auch über Einzelereignisse möglich (W. PAULI : “Die philosophische Bedeutung der Idee der Komplementarität”. *Experientia* **6** (1950), 72).

Wie wir erfahren haben, kann die meßbare Intensität eines auf einem Schirm beobachteten Interferenzbildes von Licht- und Elektronenwellen identifiziert werden mit dem Quadrat einer Amplitudenfunktion, die man als Überlagerung hinreichend vieler HUYGENSScher Elementarwellen erhält. Wie soll aber solch ein stetiger Zusammenhang (zum Beispiel die ordinatenquadierte Funktion aus Abbildung 2.9) erklärt werden, wenn die Partikelnatur von Photonen und Elektronen eine kontinuierliche Interpretation nicht zuläßt ?

Von EINSTEIN stammt ursprünglich der Vorschlag, das Quadrat der Amplitudenfunktion $\Psi(x)$ als *Wahrscheinlichkeitsdichte* zu deuten : die Größe $\Psi^2(x)dx$ steht dann folglich für eine *differentielle Wahrscheinlichkeit*, das zu untersuchende Teilchen in einem am Ort x lokalisierten Volumenelement dx anzutreffen. Je größer diese örtliche Antreffwahrscheinlichkeit ist, umso höher ist auch der Wert von $\Psi^2(x)dx$.

Die klassische Idee stetiger Amplitudenquadrate wird somit ersetzt durch eine kontinuierlich variierende Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion.

Kapitel 3

Einfache Schrödinger-Gleichungen und ihre Lösungen

3.1 Quantentheorie als Materiewellen-Mechanik

(nach F.F. SEELIG : “Quantentheorie der Moleküle”. Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1974)).

Die Wellengleichung 2.9 hatte uns bei der Behandlung stehender klassischer Wellen zusammen mit den Randbedingungen 2.10 in die Lage versetzt, sämtliche Schwingungszustände einer an beiden Enden eingespannten Saite zu erfassen.

Um die Natur der Materiewellen ebenso vollständig beschreiben zu können, ersetzte SCHRÖDINGER die Wellenlänge λ der klassischen zeitunabhängigen Wellengleichung 2.9 in der Form

$$\left\{ -\frac{\lambda^2}{4\pi^2} \cdot \frac{d^2}{dx^2} \right\} \Psi(x) = E \cdot \Psi(x) \quad (3.1)$$

durch die DEBROGLIESche Materiewellenlänge Λ in der Form 2.27. Mit

$$\Lambda^2 = \frac{h^2}{2m_e(E - V)} \quad (3.2)$$

erhält man :

$$\left\{ \frac{1}{2m_e} \left[-\frac{h^2}{4\pi^2} \cdot \frac{d^2}{dx^2} \right] + V \right\} \Psi(x) = E \cdot \Psi(x) . \quad (3.3)$$

Gleichung 3.3 ist SCHRÖDINGERS zeitunabhängige Wellengleichung für die eindimensionale Bewegung eines Elektrons mit potentieller Energie V und Gesamtenergie E .

Die klassische Theorie formuliert für Wellenmechanik und Teilchenmechanik verschiedene Bewegungsgleichungen. SCHRÖDINGERS Quantenmechanik hingegen macht keinen scharfen Schnitt mehr zwischen dem Wellen- und dem Partikel-Bild : es gibt nur noch *ein* fundamentales Postulat, die (zeitunabhängige) SCHRÖDINGER-Gleichung.

Wir haben bereits gesehen, daß DEBROGLIES Beziehung die Verbindung der SCHRÖDINGER-Gleichung 3.3 mit einer klassischen Wellengleichung herzustellen vermochte. Nun wollen wir 3.3 mit der klassischen Bewegungsgleichung für Massepartikel vergleichen.

Nach dem Energiesatz setzt sich die Gesamtenergie E eines Elektrons aus kinetischer ($\frac{1}{2m_e} \cdot p^2$) und potentieller Energie V zusammen :

$$\frac{1}{2m_e} \cdot p^2 + V = E . \quad (3.4)$$

Ein Vergleich mit Gleichung 3.3 veranlaßt uns dazu, die in eckige Klammern gesetzte Größe mit dem Betragsquadrat des klassischen Impulses zu identifizieren. Der klassisch-mechanische Impuls kann also in einen für die Quantenmechanik charakteristischen Differentialoperator ^{3.1} übersetzt werden :

$$p \leftrightarrow \frac{h}{2\pi i} \cdot \frac{d}{dx} . \quad (3.5)$$

Ähnliche Relationen werden sich bei der axiomatischen Fundierung der Quantentheorie als nützlich erweisen.

Die linke Seite von Gleichung 3.4 nennt man die HAMILTON-Funktion des betrachteten konservativen Systems. Entsprechend wird die geschweifte Klammer in 3.3 HAMILTON-Operator \hat{H} genannt. Ist die Anzahl und die Art der Partikel eines Teilchensystems bekannt, so ist die Konstruktion des zugehörigen HAMILTON-Operators meist nicht schwer. Schwierigkeiten macht allein das Lösen der SCHRÖDINGER-Gleichung, die man oft nur noch in der kompakten Form

$$\hat{H}\Psi = E \cdot \Psi \quad (3.6)$$

schreibt. 3.6 hat die Gestalt einer *Eigenwertgleichung* : wendet man den Operator \hat{H} auf die Funktion $\Psi(x)$ an, so erhält man dieselbe Funktion zurück, multipliziert mit einer Konstanten E . $\Psi(x)$ nennt man eine *Eigenfunktion* des Operators \hat{H} . E ist der zu dieser Eigenfunktion gehörende *Eigenwert*.

^{3.1}Operatoren sind hier als Rechenvorschriften aufzufassen. Eine auf den Operator $\frac{d}{dx}$ folgende Funktion ist also nach der Variablen x zu differenzieren.

3.2 Das Elektron im eindimensionalen Kasten

(nach J.P. LOWE : “Quantum Chemistry”. Academic Press, New York London (1978)).

Sperrt man das durch die SCHRÖDINGER-Gleichung 3.3 beschriebene Elektron in einen “eindimensionalen Kasten” der Länge L und setzt dessen potentielle Energie V gleich Null, so erzwingen die Randbedingungen

$$\Psi(0) = \Psi(L) = 0 \quad (3.7)$$

ein dem der schwingenden Saite verwandtes Verhalten.

Als Lösungsansatz für die so definierte SCHRÖDINGER-Gleichung

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e} \cdot \frac{d^2}{dx^2} \right\} \Psi(x) = E \cdot \Psi(x) \quad \text{mit} \quad 0 \leq x \leq L \quad (3.8)$$

wählen wir deshalb eine Linearkombination, die der uns bereits vertrauten Ansatzfunktion 2.11 ähnlich ist :

$$\Psi(x) := A \sin(kx) + B \cos(kx) . \quad (3.9)$$

Zu bestimmen sind die Größen A , B und k .

Die Gleichung 3.8 und 2.9 sind formgleich. Mathematisch ist die hier gestellte Aufgabe also identisch mit dem Problem, die Schwingungszustände einer schwingenden Saite zu finden. Wie bereits ausgeführt, erhält man Lösungen der Form 2.17 :

$$\Psi(x) = A \sin \left(n\pi \cdot \frac{x}{L} \right) \quad \text{mit} \quad n = 1, 2, \dots . \quad (3.10)$$

Während A zunächst noch unbestimmt bleibt, erkennt man daß $B = 0$ und $k = \frac{n\pi}{L}$.

3.2.1 Interpretation der Eigenfunktionen

Ist $\Psi(x)$ eine Eigenfunktion von \hat{H} , so gilt dies auch für die mit einer Konstanten c multiplizierten Ψ -Funktion. Eine multiplikative Konstante *kommutiert*^{3.2} nämlich mit dem Operator \hat{H} :

$$\hat{H}(c\Psi) = c \cdot \hat{H}\Psi = cE \cdot \Psi = E \cdot (c\Psi). \quad (3.11)$$

Die Identität von erstem und letztem Term dieser Gleichung belegt, daß auch $c\Psi$ Eigenfunktion von \hat{H} ist.

Welchen Wert sollte nun die noch unbestimmte Konstante A der Eigenfunktionen 3.10 im Lichte der quantentheoretischen Wahrscheinlichkeitsinterpretation erhalten ?

Von EINSTEINS Vorschlag, $\Psi^2(x)$ als Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion zu deuten, war bereits die Rede^{3.3}. Weil das Elektron eingesperrt wurde, ist es auch mit Sicherheit in seiner Zelle anzutreffen. Anders gesagt : die Gesamtwahrscheinlichkeit, das Teilchen irgendwo im "eindimensionalen Kasten" anzutreffen, kann auf 1 normiert werden. Für das Integral über allen differentiellen Wahrscheinlichkeiten $\Psi^2(x)dx$ fordern wir also :

$$\int_{x=0}^L \Psi^2(x)dx = A^2 \int_{x=0}^L \sin^2\left(n\pi \cdot \frac{x}{L}\right) dx := 1. \quad (3.13)$$

Mit dem bestimmten Integral

$$\int_{x=0}^L \sin^2\left(n\pi \cdot \frac{x}{L}\right) dx = \frac{L}{2} \quad (3.14)$$

folgt daraus :

$$A = \sqrt{\frac{2}{L}}. \quad (3.15)$$

^{3.2}Zwei Größen a und b "kommutieren" miteinander, wenn gilt : $ab = ba$.

^{3.3}Um komplexwertige Eigenfunktionen nicht auszuschließen, sollte man diese Funktion allgemeiner mit dem Betragsquadrat $|\Psi(x)|^2 \equiv \Psi^*(x)\Psi(x)$ identifizieren. $\Psi^*(x)$ ist die zu $\Psi(x)$ komplex konjugierte Funktion, deren Imaginärteil das Vorzeichen gewechselt hat :

$$\Im[\Psi^*(x)] = -\Im[\Psi(x)]. \quad (3.12)$$

Dadurch werden negative Wahrscheinlichkeitsdichten prinzipiell ausgeschlossen.

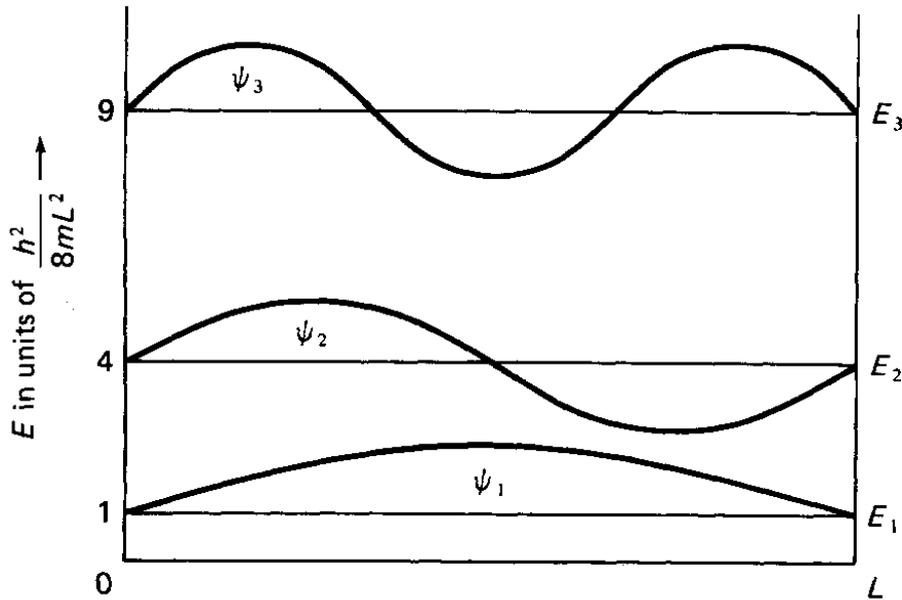


Abbildung 3.1: Eigenfunktionen des Elektrons im “eindimensionalen Kasten” für $n = 1, 2, 3$. Die Energieeinheiten der Ordinate visualisieren den energetischen Abstand dieser drei Niveaus, nicht die Funktionswerte der Lösungen $\Psi_1(x)$, $\Psi_2(x)$ und $\Psi_3(x)$. Deren Maximalwert beträgt $\sqrt{\frac{2}{L}}$.

Die so *normierten* Eigenfunktionen der SCHRÖDINGER-Gleichung lauten also :

$$\Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \cdot \sin\left(n\pi \cdot \frac{x}{L}\right) \quad \text{mit } n = 1, 2, \dots \quad (3.16)$$

Sie sind den Lösungen der schwingenden Saite ganz ähnlich. *Ein* Unterschied besteht allerdings zwischen 3.16 und 2.17 : die Lösungsfunktion für $n = 0$ bleibt jetzt ausgeschlossen. Während sie im Fall der schwingenden Saite eine physikalisch sinnvolle Situation beschreibt (die Saite schwingt überhaupt nicht), bedeutet $\Psi(x) = 0$ hier nur, daß sich das Elektron gar nicht im “eindimensionalen Kasten” befindet (was unserer Problemstellung widerspricht).

Bis auf den Grundzustand Ψ_1 besitzen alle Lösungen 2.17 mindestens einen Knoten mit $\Psi_n = 0$. Zwischen den Orten mit endlicher Antreffwahrscheinlichkeit gibt es also Stellen, an denen das Elektron niemals anzutreffen ist.

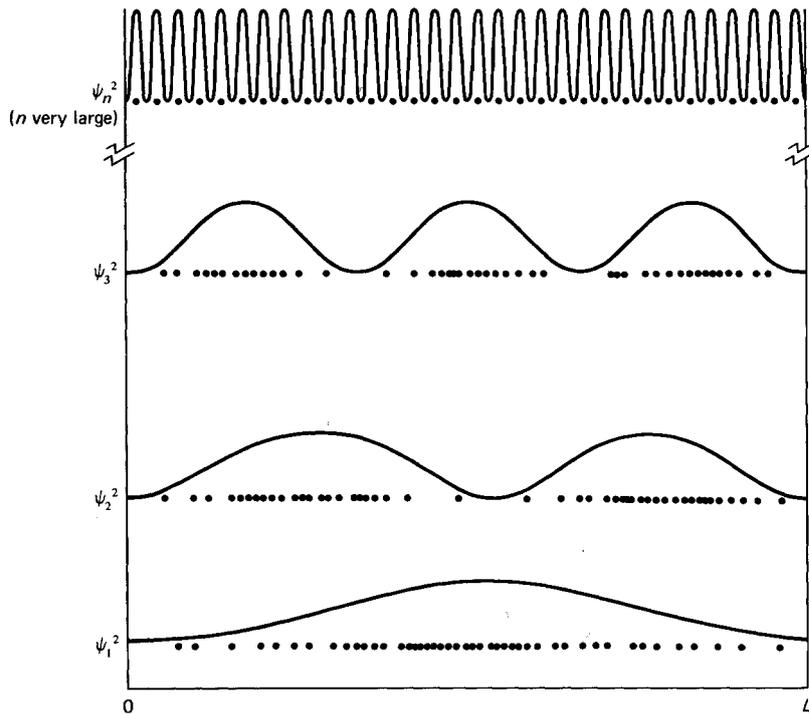


Abbildung 3.2: Ψ^2 und beobachtbare Elektronenverteilung für die drei energieärmsten sowie einen hohenenergetischen Quantenzustand des Elektrons im “eindimensionalen Kasten”.

Auf die Frage “Wie kommt das Elektron (zum Beispiel im durch $n = 2$ charakterisierten Quantenzustand) von der linken in die rechte Seite des eindimensionalen Kastens ?” kann die Wahrscheinlichkeitsinterpretation keine Antwort geben. Ihre Aussagen beziehen sich nämlich auf ein *Ensemble* gleichartig präparierter Systeme. Das Integral

$$0 \leq \int_{x=a}^b \Psi_n^2(x) dx \leq 1 \quad (3.17)$$

entspricht also einem probabilistischen *Erwartungswert*, das Elektron zwischen den Orten $0 \leq a \leq L$ und $0 \leq b \leq L$ anzutreffen.

Abbildung 3.2 illustriert ferner, daß die Antreffwahrscheinlichkeiten für die linke und die rechte Seite des Kastens identisch sind, und zwar in jedem Quantenzustand. Wir wollen uns dies klarmachen, indem wir zeigen, daß der HAMILTON-Operator invariant ist gegenüber der Spiegelung am Zentrum $x = \frac{L}{2}$, und daß infolgedessen seine Eigenfunktionen $\Psi_n(x)$ Symmetrieeigenschaften aufweisen.

1. Spiegelung bedeutet, daß x durch $L - x$ ersetzt werden kann. Für den Spiegelungsoperator \hat{R} , der auf den kinetischen Teil des HAMILTON-Operators einwirkt, gilt also :

$$\hat{R} \left[-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e} \cdot \frac{d^2}{dx^2} \right] = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e} \cdot \frac{d^2}{d(L-x)^2} = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e} \cdot \frac{d^2}{dx^2} . \quad (3.18)$$

Dabei haben wir ausgenutzt, daß $\frac{d}{d(-x)} = -\frac{d}{dx}$ und daß L eine Konstante ist. Da die potentielle Energie V ebenfalls von der Reflexion unbeeinflusst bleibt, gilt dies nun auch für den gesamten HAMILTON-Operator :

$$\hat{R}\hat{H} = \hat{H} . \quad (3.19)$$

2. Was bedeutet dieses Ergebnis für die (normierten) Eigenfunktionen ? Dazu wenden wir den Spiegelungsoperator \hat{R} auf jeden Bestandteil der Eigenwertgleichung $\hat{H}\Psi_n = E_n\Psi_n$ an :

$$(\hat{R}\hat{H})(\hat{R}\Psi_n) = (\hat{R}E_n)(\hat{R}\Psi_n) . \quad (3.20)$$

Die Konstante E bleibt von \hat{R} unbeeinflusst. Zusammen mit 3.19 ergibt sich daraus :

$$\hat{H}(\hat{R}\Psi_n) = E_n(\hat{R}\Psi_n) . \quad (3.21)$$

$\hat{R}\Psi_n$ ist also genau wie Ψ_n Eigenfunktion vom \hat{H} mit demselben Eigenwert E_n . Daraus (sowie aus dem Umstand, daß zu jedem Eigenwert nur *eine* Eigenfunktion gehört) muß man schließen : $\hat{R}\Psi$ und Ψ sind linear voneinander abhängig, das heißt sie unterscheiden sich nur durch einen konstanten Faktor c :

$$\hat{R}\Psi_n = c\Psi_n . \quad (3.22)$$

Ist Ψ normiert, so ist es die gespiegelte Funktion $\hat{R}\Psi$ auch. Also können wir schreiben :

$$1 = \int_{x=0}^L (\hat{R}\Psi_n)^2 dx = \int_{x=0}^L (c\Psi_n)^2 dx = c^2 \int_{x=0}^L \Psi_n^2 dx = c^2 . \quad (3.23)$$

Das Vorzeichen des konstanten Faktors c bleibt demnach unbestimmt :

$$\hat{R}\Psi_n = \pm\Psi_n . \quad (3.24)$$

Im Fall von $\hat{R}\Psi_n = +\Psi_n$ wird Ψ_n *symmetrisch* (oder *gerade*) genannt. Ist $\hat{R}\Psi_n = -\Psi_n$, so ist Ψ_n *antisymmetrisch* (oder *ungerade*). Funktionen, die weder symmetrisch noch antisymmetrisch sind, heißen *unsymmetrisch*. Allgemein gilt : Ist Ψ_n einzige Eigenfunktion des Eigenwerts E_n , so muß sie gegenüber Operationen, die den HAMILTON-Operator unverändert lassen entweder symmetrisch oder antisymmetrisch sein.

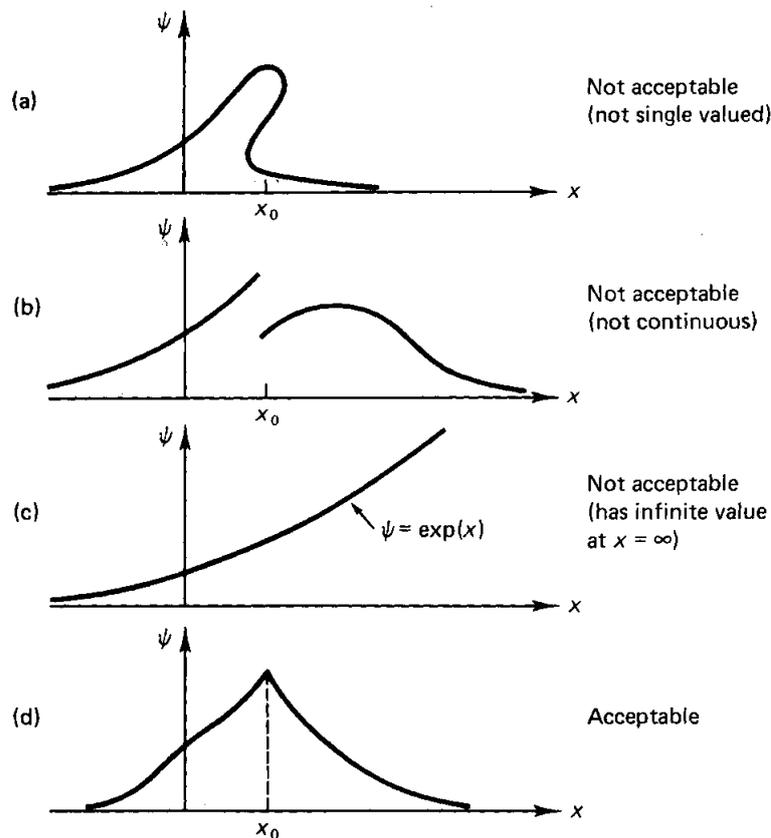


Abbildung 3.3: Akzeptable und inakzeptable Lösungsfunktionen $\Psi(x)$: (a) $\Psi(x)$ besitzt an der Stelle x_0 drei Funktionswerte. (b) $\Psi(x)$ ist an der Stelle x_0 nicht stetig. (c) $\Psi(x)$ wächst für $x \rightarrow \infty$ über alle Grenzen. (d) $\Psi(x)$ ist überall stetig. An der Stelle x_0 zeigt die Funktion eine Spitze (“*cusp*”). Ihre erste Ableitung ist also nur noch stückweise stetig. Dennoch ist auch eine solche Lösung akzeptabel.

Ferner stellt die quantentheoretische Wahrscheinlichkeitsinterpretation noch folgende Forderungen an die Form solcher $\Psi_n(x)$. Sie müssen

- eindeutige Funktionen sein,
- die zweifach differenzierbar
- und normierbar (quadratintegabel)

sind. Zweifache Differenzierbarkeit impliziert, daß $\Psi(x)$ stetig ist und eine stückweise stetige erste Ableitung besitzt.

Funktionen, die diese Zusatzanforderungen erfüllen, heißen *akzeptabel*.

Man bestätige, daß sämtliche zeitunabhängigen Eigenfunktionen der Gleichung 3.16 akzeptabel sind. Sie repräsentieren verschiedene *stationäre Zustände* des Systems.

3.2.2 Interpretation der Eigenwerte

Wir überzeugen uns nun davon, daß 3.16 auch wirklich die SCHRÖDINGER-Gleichung 3.8 erfüllt. Mit

$$\begin{aligned}
 \hat{H}\Psi_n(x) &= \left\{ -\frac{h^2}{8\pi^2m_e} \cdot \frac{d^2}{dx^2} \right\} A \sin\left(n\pi \cdot \frac{x}{L}\right) \\
 &= -\frac{h^2}{8\pi^2m_e} \left[-A \cdot \frac{n^2\pi^2}{L^2} \cdot \sin\left(n\pi \cdot \frac{x}{L}\right) \right] \\
 &= \frac{n^2h^2}{8m_eL^2} \cdot \left[A \sin\left(n\pi \cdot \frac{x}{L}\right) \right] = E_n \cdot \Psi_n(x) \quad (3.25)
 \end{aligned}$$

erhalten wir für die den Eigenfunktionen $\Psi_n(x)$ zugehörigen *Energie-Eigenwerte* des Elektrons im eindimensionalen Kasten :

$$E_n = \frac{h^2}{8m_eL^2} \cdot n^2 \quad \text{mit } n = 1, 2, \dots \quad (3.26)$$

Das auffälligste Merkmal dieser Energieformel ist, daß sie kein Energiekontinuum, sondern nur diskrete Energiewerte zuläßt, die durch die *Quantenzahlen* $n = 1, 2, \dots$ charakterisiert sind (Abbildung 3.1).

Alle erlaubten Energien sind ferner umgekehrt proportional zu L^2 : je kleiner also die Ausdehnung des Kastens ist, umso größer ist der energetische Abstand der diskreten Niveaux. Wird die Kastenlänge hingegen erweitert, umso dichter rücken benachbarte Energienniveaux zusammen. Im Grenzfall unendlicher Zellenausdehnung verschwindet deren Diskretisierung vollkommen, so daß jede Energie *erlaubt* ist.

Die Energien sind ferner proportional zu $\frac{1}{m_e}$. Ihre Separierung voneinander nimmt also ab, falls die (variabel gedachte) Masse m_e zunehmen sollte. Für ein makroskopisches Objekt wäre m_e derart groß, daß benachbarte Energieniveaux überhaupt nicht mehr voneinander unterschieden werden könnten. Auch dieses Merkmal kann als Beispiel für das *Korrespondenzprinzip* gelten. In seiner allgemeinsten Form besagt es, daß quantentheoretische Vorhersagen in diejenigen der klassischen Theorie übergehen, sobald man von der mikroskopischen Domäne in die makroskopische wechselt.

Man beachte, daß es ein niedrigstes Energiequantum $E_1 = \frac{h^2}{8m_eL^2}$ gibt. Die Energie eines Teilchens, das restriktiven Randbedingungen ausgesetzt ist, kann also niemals auf Null absinken. E_1 nennt man deshalb auch die *Nullpunktsenergie* des Systems.

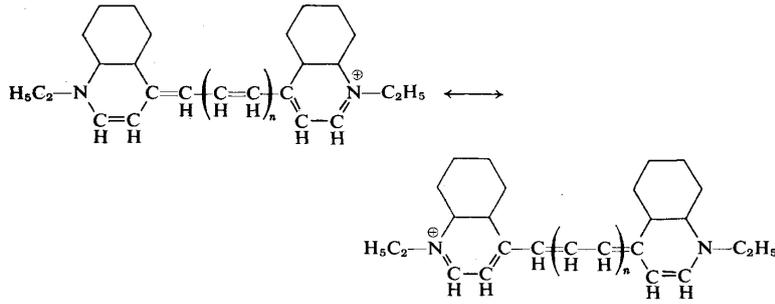


Abbildung 3.4: “Mesomere Grenzstrukturen” eines Polymethinfarbstoffs.

3.2.3 Elektronengasmodelle

H. KUHN schlug 1949 vor (*J. Chem. Phys.* **17** (1949), 1198), die beweglichen “ π -Elektronen” der Polymethinfarbstoffe (Abbildung 3.4) als unabhängige Elektronen in einem eindimensionalen Kasten zu betrachten. Von den Elektronen nimmt man in diesem *Elektronengasmodell* an, daß sie sich frei entlang des konjugierten Kohlenstoffgerüsts zwischen den beiden Stickstoffatomen bewegen können. Die Kastenlänge L_n setzte er mit der Länge des (gestreckt gedachten) C-Gerüsts plus zwei zusätzliche Bindungslängen gleich, für die er einen Mittelwert von $l = 139$ pm wählte (zwischen den Standardlängen einer C-C-Einfach- und einer C=C-Doppelbindung). Die Gesamtlänge L_n des eindimensionalen Kastens beträgt nach Abbildung 3.4 also : $L_n = 2(n + 5) \cdot l$. Innerhalb des so definierten Konjugationsbereichs befinden sich $2(n + 5)$ π -Elektronen, von denen maximal je zwei dasselbe Energieniveau besetzen können (PAULI-Prinzip).

Mit 3.26 lauten die Differenzen ΔE_n zwischen den niedrigsten unbesetzten Energieniveaus E_{n+6} und den höchsten besetzten (E_{n+5}) :

$$\Delta E_n = E_{n+6} - E_{n+5} = \frac{h^2}{8m_e L_n^2} \{ (n + 6)^2 - (n + 5)^2 \} . \quad (3.27)$$

Setzt man diese ΔE_n mit entsprechenden Photonenenergien $h\nu_n = \frac{hc}{\lambda_n}$ gleich, so kann man die λ_n mit den Wellenlängen λ_n^{exp} spektroskopischer Absorptionsmaxima vergleichen, und über die Farbe der Polymethinmoleküle mit Polymerisationsgrad n eine Prognose wagen :

n	λ_n [nm]	λ_n^{exp} [nm]	Farbe	visueller Eindruck
0	579.1	575	orange	blau
1	705.6	715	purpur	grün
2	832.3	818		
3	959.2	925		

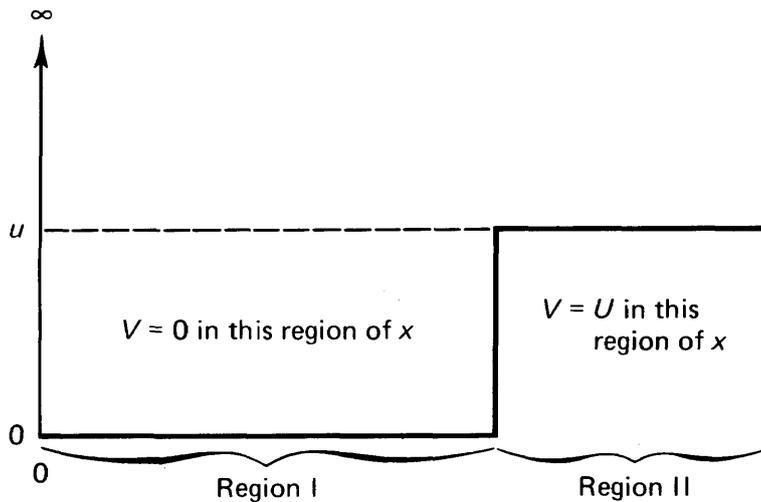


Abbildung 3.5: Zum quantenmechanischen Tunneleffekt

3.2.4 Der Tunneleffekt

Wie verhält sich das Elektron, wenn die unendlich hohe Potentialbarriere des Gebiets $x > L$ rechts vom “eindimensionalen Kasten” (Region II) auf einen endlichen Wert $V := U$ abgesenkt wird (wie in Abbildung 3.5), während V im Gebiet I ($0 \leq x \leq L$) nach wie vor gleich Null ist ?

Da die Region I sich zunächst nicht vom bereits diskutierten Kastenmodell unterscheidet, wählen wir als Lösungsansatz die ursprüngliche Linearkombination aus Gleichung 2.11 :

$$\Psi_{\text{I}}(x) := A_{\text{I}} \sin\left(2\pi \cdot \frac{x}{\lambda_{\text{I}}}\right) + B_{\text{I}} \cos\left(2\pi \cdot \frac{x}{\lambda_{\text{I}}}\right) . \quad (3.28)$$

Wie bereits diskutiert wurde, hat die Randbedingung $\Psi(0) := 0$ zur Folge, daß B_{I} verschwindet. Zurück bleibt :

$$\Psi_{\text{I}}(x) := A_{\text{I}} \sin\left(2\pi \cdot \frac{x}{\lambda_{\text{I}}}\right) . \quad (3.29)$$

Eine zweite Randbedingung des bekannten Typs gibt es im neu gestellten Problem allerdings nicht. Wir wissen aber, daß die Wellenlänge λ_{I} über die DEBROGLIE-Beziehung

$$\lambda_{\text{I}} = \frac{h}{\sqrt{2m_e(E - V_{\text{I}})}} = \frac{h}{\sqrt{2m_e E}} \quad (3.30)$$

mit der positiven Energie E zusammenhängt.

Wenden wir uns nun der zweiten Region zu mit den beiden möglichen Fällen : $E \geq U$ und $E < U$. Klassisch interpretiert bedeutet der zweite Fall, daß das Elektron nicht genügend Energie besitzt, um den Kasten zu verlassen. Weil V_{II} zwar ungleich Null, jedoch ebenfalls konstant ist, hat auch Ψ_{II} ein harmonisches Profil :

$$\Psi_{\text{II}}(x) := A_{\text{II}} \sin \left(2\pi \cdot \frac{x}{\lambda_{\text{II}}} \right) + B_{\text{II}} \cos \left(2\pi \cdot \frac{x}{\lambda_{\text{II}}} \right) . \quad (3.31)$$

Die zu 3.31 durch die EULER-Beziehung 2.12 äquivalente Exponential-Darstellung haben wir auch schon kennengelernt :

$$\Psi_{\text{II}}(x) := C_{\text{II}} \exp \left(+2\pi i \cdot \frac{x}{\lambda_{\text{II}}} \right) + D_{\text{II}} \exp \left(-2\pi i \cdot \frac{x}{\lambda_{\text{II}}} \right) . \quad (3.32)$$

Im Fall $E < U$ ist $(E - U) < 0$ und λ_{II} deshalb imaginär :

$$\lambda_{\text{II}} = \frac{h}{\sqrt{2m_e(E - U)}} , \quad (3.33)$$

also zum Beispiel das Produkt von i mit einer *positiven* Zahl.

Welche Eigenschaften haben nun die beiden Exponentialfunktionen der Gleichung 3.32 ? Die erste hat bei unserer Wahl von λ_{II} ein positiv reelles Argument. Mit größer werdendem x explodiert die Exponentialfunktion; um den Lösungsansatz 3.32 quadratintegabel zu halten, muß C_{II} also gleich Null gesetzt werden. Die zweite Funktion hat ein negativ reellwertiges Argument; sie fällt also mit steigendem x exponentiell gegen Null ab und hat ein akzeptables Verhalten. Zurück bleibt wieder :

$$\Psi_{\text{II}}(x) := D_{\text{II}} \exp \left(-2\pi i \cdot \frac{x}{\lambda_{\text{II}}} \right) . \quad (3.34)$$

Die beiden Teilansätze 3.29 und 3.32 stellen uns vor die Aufgabe, sie an der Stelle $x = L$ zu einem akzeptablen Lösungsansatz zusammenzufügen. Dieser muß also am Ort $x = L$ stetig sein und eine stetige erste Ableitung besitzen, das heißt erstens :

$$A_{\text{I}} \sin \left(2\pi \cdot \frac{L}{\lambda_{\text{I}}} \right) = D_{\text{II}} \exp \left(-2\pi i \cdot \frac{L}{\lambda_{\text{II}}} \right) . \quad (3.35)$$

Leitet man Ψ_{I} und Ψ_{II} nach x ab und setzt (um Stetigkeit zu gewährleisten) beide Ableitungen an der Stelle $x = L$ gleich, erhält man zweitens :

$$\frac{2\pi}{\lambda_{\text{I}}} \cdot A_{\text{I}} \cos \left(2\pi \cdot \frac{L}{\lambda_{\text{I}}} \right) = -\frac{2\pi i}{\lambda_{\text{II}}} \cdot D_{\text{II}} \exp \left(-2\pi i \cdot \frac{L}{\lambda_{\text{II}}} \right) . \quad (3.36)$$

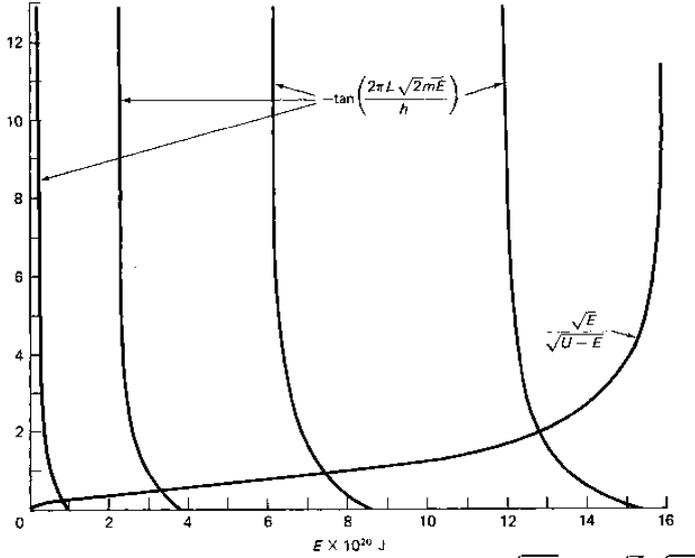


Abbildung 3.6: Graphische Lösung der Gleichung 3.38 für $L=25\text{\AA}$ und $U=1\text{ eV}$.

Beide Gleichungen besitzen den gleichen Exponentialterm. Deshalb kann man auch schreiben :

$$A_{\text{I}} \sin \left(2\pi \cdot \frac{L}{\lambda_{\text{I}}} \right) = \left(-\frac{A_{\text{I}} \lambda_{\text{II}}}{i \lambda_{\text{I}}} \right) \cos \left(2\pi \cdot \frac{L}{\lambda_{\text{I}}} \right) \quad (3.37)$$

oder

$$\tan \left(2\pi \cdot \frac{L \sqrt{2m_e E}}{h} \right) = -\frac{\sqrt{E}}{\sqrt{U-E}} . \quad (3.38)$$

Unbekannt ist nur noch die Gesamtenergie E . Sind L , m_e und U gegeben, dann erfüllen nur wenige Werte von $E < U$ Gleichung 3.38. Das Elektron kann also auch in diesem unvollständig geschlossenen Kasten nur diskrete Energien besitzen, die man der Abbildung 3.6 entnehmen kann. Darin wurde sowohl die linke als auch die rechte Seite von 3.38 gegen E aufgetragen. An den Schnittpunkten der Graphik ist Gleichung 3.38 erfüllt.

Mit den graphisch ermittelten erlaubten Energien liegen auch die DEBROGLIE-Wellenlängen λ_{I} und λ_{II} fest. Es gilt also nur noch, A_{I} und D_{II} zu bestimmen. Deren Quotient erhält man aus Gleichung 3.35. Das Normierungsintegral liefert uns schließlich die zweite Bestimmungsgleichung. Den Satz so gewonnener normierter Lösungsfunktionen zeigt Abbildung 3.7.

Bevor wir uns abschließend noch dem Fall $E \geq U$ zuwenden, wollen wir das bereits skizzierte Resultat erläutern.

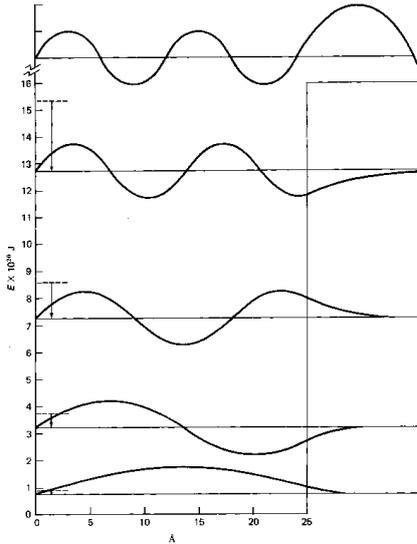


Abbildung 3.7: Lösungen des Elektrons im unvollständig geschlossenen Kasten. Die gestrichelten Linien markieren die Lage der Energieniveaus des geschlossenen Falls.

Während die erlaubten Energien des geschlossenen Kastens von n^2 abhängen, ist ihre gegenseitige Separierung jetzt geringer. Vor allem registrieren wir aber ein erstaunliches Ergebnis : es gibt eine endliche Wahrscheinlichkeit, das Elektron auch im Gebiet $x > L$ anzutreffen, obwohl seine kinetische Energie $E - U$ dort negativ sein muß. Während klassische Theorien das Eindringen in Region II ausschließen, können Quantenpartikel auch innerhalb klassischer “Wände” beobachtet werden. Besitzt die endlich hohe Potentialbarriere ferner eine ebenfalls endliche Breite, so ist zu erwarten, daß die Antreffwahrscheinlichkeit des Elektrons sogar jenseits dieser Schwelle nicht vollständig abgeklungen sein wird : Quantenmechanisch ist ein *Tunneln* durch endlich hohe Potentialbarrieren offenbar erlaubt.

Der exponentiell ansteigende Teil unseres Lösungsansatzes wurde mit Hinweis auf die Notwendigkeit ausgeschlossen, nur quadratintegrale (normierbare) Lösungsfunktionen zuzulassen. Diese Zusatzforderung hatte hier also ähnlich gewirkt, wie die Randbedingung $\Psi(L) = 0$ des rechts geschlossenen Kastens. Fällt nun wie im Fall von $E \geq U$ auch noch diese quantisierende Normierungsbedingung weg, so kann die Quadratintegrität nicht mehr erzwungen werden : man erhält infolgedessen kein quantisiertes Energiespektrum mehr, sondern nur noch ein kontinuierliches. Da die kinetische Energie im Gebiet II geringer ist als in Region I mit $V = 0$, muß sich dieser Sachverhalt auch in der DEBROGLIE-Wellenlänge niederschlagen, die ja über den Impuls p mit $E - U = \frac{p^2}{2m_e}$ zusammenhängt. Tatsächlich ist Λ für $E \geq U$ und $x > L$ auch größer als im Intervall $0 \leq x \leq L$.

3.3 Quantentheorie als Implikation der statistischen Mechanik

Der hier geschilderte, von SCHRÖDINGER 1926 beschrittene Weg zur Rationalisierung der nach ihm benannten Fundamentalgleichung beginnt mit der klassisch-kontinuierlichen Wellengleichung 2.9. Die Wellenlänge λ wird sodann ersetzt durch DEBROGLIES Materiewellen-Beziehung 2.23, die bereits einen Zusammenhang zwischen dem kontinuierlichen Wellen- und dem diskreten Partikelcharakter der Elektronen herstellt. Den Lösungsfunktionen von SCHRÖDINGERS deterministischer Eigenwertgleichung muß allerdings nachträglich wieder eine probabilistisch-statistische Interpretation aufgepägt werden, die notwendigerweise von korpuskularen Grundideen herührt. Schließlich ist auch der Übergang von den Zustandsfunktionen zu ihrem Quadrat nur "ad-hoc" zu begründen.

Man möchte also fragen, ob es nicht besser wäre, die Quantentheorie auf der Basis rein korpuskularer Vorstellungen zu formulieren ? Vielleicht ist es möglich, die quantentheoretischen Fundamentalsätze ihrerseits zurückzuführen auf einfache korpuskulare Prinzipien. Dann sollte man allerdings statistisch fundierte Wahrscheinlichkeitsinterpretationen besser gleich an den Anfang stellen, anstatt sie erst "a posteriori" einzuführen.

Dabei kann man sich leiten lassen von den Ideen LUDWIG BOLTZMANNNS, der das MAXWELLSche Geschwindigkeitsverteilungsgesetz idealer Gaspartikel statistisch zu begründen wußte. Wenn es also gelänge, SCHRÖDINGERS Eigenwertgleichung und ihre Implikationen aus statistisch-mechanischen Erwägungen BOLTZMANNNScher Prägung abzuleiten, so wäre der Quantentheorie viel von ihrer geheimnisvollen Aura genommen, die sich vor allem durch die Rationalisierungen der "Wellen-Partikel-Dualität" um sie herum ausbreitet hat ("Kopenhagener Deutung").

Als besonders vielversprechend erscheint ein von HOYER vorgetragener Begründungsentwurf (U. HOYER : "Wellenmechanik auf statistischer Grundlage". Institut für die Pädagogik der Naturwissenschaften der Universität Kiel (1983)), der sowohl DEBROGLIES Materiewellen-Idee als auch die auf wellenmechanischen Vorstellungen fußende SCHRÖDINGERSche Gleichung selbst aus BOLTZMANNNS statistischer Mechanik abzuleiten gestattet. Alle übrigen Besonderheiten der Quantentheorie (Energie-Quantisierung, Wahrscheinlichkeitsinterpretation, Unschärferelation, quantenmechanischer Impulsoperator ...) erscheinen im Lichte dieser Deutung nur als Implikationen eines konsequent vertretenen "Atomismus" im BOLTZMANNNSchen

Sinne.

Kapitel 4

Postulate und Rezepte

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

Die Quantenmechanik ist eine schwierige, reichlich abstrakte Theorie, mit der nicht nur 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 ^{4.1}. 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.

^{4.1}“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))

4.1 Operatoren (Ortsdarstellung, Korrespondenzprinzip, atomare Einheiten)

Für jede beobachtbare Eigenschaft (Observable) eines quantenmechanischen Systems existiert ein entsprechender linearer ^{4.2} HERMITEScher ^{4.3} 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 konservatives 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.

^{4.2}Ein Operator \hat{O} ist *linear*, wenn für zwei Funktionen $f(x)$ und $g(x)$ gilt :

$$\hat{O}(f + g) = \hat{O}f + \hat{O}g \quad (4.1)$$

$$\hat{O}(cf) = c \cdot \hat{O}f . \quad (4.2)$$

c ist eine beliebige Konstante.

^{4.3}Ein Operator \hat{O} heißt *Hermite*sch, wenn für zwei Funktionen $f(x)$ und $g(x)$ gilt :

$$\int f^*(\hat{O}g)dx = \left(\int g^*(\hat{O}f)dx \right)^* = \int g(\hat{O}f)^* dx = \int g(\hat{O}^* f^*) dx. \quad (4.3)$$

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 :

$$H(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N) = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \frac{1}{m_j} |\mathbf{p}_j|^2 + V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N). \quad (4.4)$$

Der HAMILTON-Operator eines abgeschlossenen N -Teilchen-Systems lautet also in der SCHRÖDINGERSchen Ortsdarstellung ^{4.4} :

$$\hat{H} = H(\hat{\mathbf{r}}_1, \dots, \hat{\mathbf{r}}_N; \hat{\mathbf{p}}_1, \dots, \hat{\mathbf{p}}_N) = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{j=1}^N \frac{1}{m_j} \Delta_j + V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N), \quad (4.7)$$

mit

$$\Delta_j = \left(\frac{\partial^2}{\partial x_j^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_j^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_j^2} \right), \quad (4.8)$$

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.

^{4.4} \mathbf{p}_j mit sich selbst skalar multipliziert, ergibt :

$$|\mathbf{p}_j|^2 = p_{x_j}^2 + p_{y_j}^2 + p_{z_j}^2. \quad (4.5)$$

Mit der Übersetzungsvorschrift des Korrespondenzprinzips erhält man :

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x_j} \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x_j} + \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y_j} \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y_j} + \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z_j} \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z_j} = -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial x_j^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_j^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_j^2} \right). \quad (4.6)$$

Beispiel : Der HAMILTON-Operator des Wasserstoffatoms

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} :

$$K = \frac{m_e}{2} |\mathbf{v}|^2 = \frac{1}{2m_e} |m_e \mathbf{v}|^2 = \frac{1}{2m_e} |\mathbf{p}|^2. \quad (4.9)$$

Elektrostatische Attraktionsenergie V von Elektron (Ladung $-e_0$) und Proton (Ladung $+e_0$) im Abstand $|\mathbf{r}|$ (in Einheiten des "Système International d'Unités") :

$$V = \frac{-e_0 \cdot e_0}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}|}. \quad (4.10)$$

(ϵ_0 ist die Dielektrizitätskonstante des Vakuums).

HAMILTON-Funktion :

$$H(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = K(\mathbf{p}) + V(\mathbf{r}) = \frac{1}{2m_e} |\mathbf{p}|^2 - \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}|}. \quad (4.11)$$

HAMILTON-Funktion in CARTESISchen Koordinaten :

$$H(x, y, z, p_x, p_y, p_z) = \frac{1}{2m_e} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) - \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0 \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}. \quad (4.12)$$

HAMILTON-Operator in CARTESISchen Koordinaten :

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0 \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}. \quad (4.13)$$

Führt man m_e , e_0 , \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* :

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \Delta - \frac{1}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}. \quad (4.14)$$

4.2 Zustandsfunktionen (Wahrscheinlichkeitsdichten, Spin, Pauli-Prinzip)

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

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, t) \quad (4.15)$$

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

b. Wir interpretieren das Produkt

$$|\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, t)|^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N \quad (4.16)$$

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

$$|\Psi|^2 = \Psi^* \Psi = \Psi \Psi^* \quad (4.17)$$

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) :

$$\int_{x_1=-\infty}^{+\infty} \int_{y_1=-\infty}^{+\infty} \dots \int_{z_N=-\infty}^{+\infty} |\Psi|^2 dx_1 dy_1 \dots dz_N := 1, \quad (4.18)$$

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 :

$$\lim_{q_j \rightarrow \pm\infty} \Psi(q_j, t) = 0. \quad (4.19)$$

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* ^{4.5}.

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 halbzahligem Spin (*Fermionen*)
wie z.B. Elektronen, Protonen und ¹³C-Kerne,
- solche mit ganzzahligem 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 :

$$\mathbf{x} \equiv \{\mathbf{r}, \omega\}. \quad (4.20)$$

^{4.5}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 :

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_k, \dots, \mathbf{x}_N) = \begin{matrix} \text{Bosonen} \\ \pm \\ \text{Fermionen} \end{matrix} \Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_k, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_N). \quad (4.21)$$

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 $\beta(\omega)$:

$$\int \alpha^*(\omega)\alpha(\omega)d\omega = \int \beta^*(\omega)\beta(\omega)d\omega = 1, \quad (4.22)$$

$$\int \alpha^*(\omega)\beta(\omega)d\omega = \int \beta^*(\omega)\alpha(\omega)d\omega = 0. \quad (4.23)$$

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 :

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \times \begin{cases} \alpha(\omega_1)\alpha(\omega_2) \\ \alpha(\omega_1)\beta(\omega_2) \\ \beta(\omega_1)\alpha(\omega_2) \\ \beta(\omega_1)\beta(\omega_2). \end{cases} \quad (4.24)$$

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 die Produkte $\alpha(\omega_1)\beta(\omega_2)$ 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

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \times \begin{cases} \alpha(\omega_1)\alpha(\omega_2) & \text{(s)} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \alpha(\omega_1)\beta(\omega_2) + \beta(\omega_1)\alpha(\omega_2) \} & \text{(s)} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \alpha(\omega_1)\beta(\omega_2) - \beta(\omega_1)\alpha(\omega_2) \} & \text{(a)} \\ \beta(\omega_1)\beta(\omega_2) & \text{(s)} \end{cases} \quad (4.25)$$

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 Spincombination (a) ein symmetrischer Ortsanteil.

4.3 Schrödinger-Gleichung (Zeitabhängige und zeitunabhängige Form. Hermitesche Eigenwertprobleme und ihre Lösungen, Variablenseparation)

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

$$\hat{H}(t)\Phi_j(t) = i\hbar \frac{\partial \Phi_j(t)}{\partial t} \quad (4.26)$$

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

$$\Phi_j(t) = \Psi_j \cdot \exp\left(-\frac{itE_j}{\hbar}\right), \quad (4.27)$$

wobei Ψ_j eine Lösung der *zeitunabhängigen* SCHRÖDINGER-Gleichung

$$\hat{H}\Psi_j = \Psi_j \cdot E_j \quad (4.28)$$

ist ^{4.6}. 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.

^{4.6} Durch Einsetzen in die zeitabhängige Differentialgleichung erhält man :

$$\hat{H}\Psi_j \exp\left(-\frac{itE_j}{\hbar}\right) = i\hbar \Psi_j \exp\left(-\frac{itE_j}{\hbar}\right) \cdot \frac{-iE_j}{\hbar} = \Psi_j \exp\left(-\frac{itE_j}{\hbar}\right) \cdot E_j \quad (4.29)$$

Die HERMITESche Eigenschaft des 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 :

$$\int \Psi_j^* \Psi_k d^N \mathbf{r} = \int \Psi_k^* \Psi_j d^N \mathbf{r} = 0, \quad (4.30)$$

(Notation : $d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \equiv d^N \mathbf{r}$) ^{4.7}.

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

$$\int \Psi_j^* \Psi_k d^N \mathbf{r} = \int \Psi_k^* \Psi_j d^N \mathbf{r} = \delta_{jk} \equiv \begin{cases} 1 & \text{falls } j = k, \\ 0 & \text{falls } j \neq k. \end{cases} \quad (4.34)$$

^{4.7} 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 :

$$\int \Psi_k^* (\hat{H}\Psi_j) d^N \mathbf{r} = \int \Psi_k^* (\Psi_j \cdot E_j) d^N \mathbf{r} = E_j \int \Psi_k^* \Psi_j d^N \mathbf{r}, \quad (4.31)$$

$$\int \Psi_j (\hat{H}^* \Psi_k^*) d^N \mathbf{r} = \int \Psi_j (\Psi_k^* \cdot E_k^*) d^N \mathbf{r} = E_k^* \int \Psi_j \Psi_k^* d^N \mathbf{r}. \quad (4.32)$$

Die Differenz

$$\underbrace{\int \Psi_k^* (\hat{H}\Psi_j) d^N \mathbf{r} - \int \Psi_j (\hat{H}^* \Psi_k^*) d^N \mathbf{r}}_{=0} = (E_j - E_k^*) \int \Psi_k^* \Psi_j d^N \mathbf{r} \quad (4.33)$$

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

$$-\frac{1}{2M}\Delta(\mathbf{r})\Psi(\mathbf{r}) = \Psi(\mathbf{r}) \cdot E \quad (4.35)$$

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 :

$$-\frac{1}{2M}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\Psi(x, y, z) = \Psi(x, y, z) \cdot E. \quad (4.36)$$

Der einfache (von Null verschiedene) Separationsansatz

$$\Psi(x, y, z) := X(x)Y(y)Z(z) \neq 0 \quad (4.37)$$

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

$$\frac{\partial^2 X(x)}{\partial x^2} \cdot YZ + X \cdot \frac{\partial^2 Y(y)}{\partial y^2} \cdot Z + XY \cdot \frac{\partial^2 Z(z)}{\partial z^2} = -2M \cdot XYZ \cdot E, \quad (4.38)$$

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

$$\frac{1}{X} \frac{\partial^2 X(x)}{\partial x^2} + \frac{1}{Y} \frac{\partial^2 Y(y)}{\partial y^2} + \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z(z)}{\partial z^2} = -2M \cdot E. \quad (4.39)$$

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 :

$$\frac{1}{X} \frac{d^2 X}{dx^2} = -k_x^2 \quad \text{oder} \quad \frac{d^2 X}{dx^2} + k_x^2 X = 0. \quad (4.40)$$

Entsprechendes gilt für die beiden restlichen Koordinaten :

$$\frac{1}{Y} \frac{d^2 Y}{dy^2} = -k_y^2 \quad \text{oder} \quad \frac{d^2 Y}{dy^2} + k_y^2 Y = 0, \quad (4.41)$$

und

$$\frac{1}{Z} \frac{d^2 Z}{dz^2} = -k_z^2 \quad \text{oder} \quad \frac{d^2 Z}{dz^2} + k_z^2 Z = 0. \quad (4.42)$$

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

$$k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 = 2M \cdot E. \quad (4.43)$$

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

$$X(x) = \mathcal{N} \cdot \exp(ik_x x) \quad (4.44)$$

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

$$\int_{-\infty}^{+\infty} X^*(x)X(x)dx = \mathcal{N}^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \underbrace{\exp(-ik_x x) \exp(ik_x x)}_{=1} dx = \infty. \quad (4.45)$$

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 :

$$X(x) = \mathcal{N} \cdot \sin(k_x x), \quad \text{falls} \quad 0 \leq x \leq L_x. \quad (4.46)$$

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

$$X(0) = X(L_x) = 0. \quad (4.47)$$

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

$$k_x = \frac{n_x \pi}{L_x} \quad \text{mit} \quad n_x = 1, 2, \dots \quad (4.48)$$

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 :

$$E_{(n_x, n_y, n_z)} = \frac{\pi^2}{2M} \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right). \quad (4.49)$$

Im Falle geringer Partikelmasse M und kleiner “Kastenlängen” 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 ^{4.8}. Die zugehörigen Lösungen der translatorischen SCHRÖDINGER-Gleichung lauten :

$$\begin{aligned} \Psi_{(n_x, n_y, n_z)} &= X_{n_x}(x) Y_{n_y}(y) Z_{n_z}(z) \\ &= \mathcal{N} \cdot \sin\left(\frac{n_x \pi}{L_x} \cdot x\right) \sin\left(\frac{n_y \pi}{L_y} \cdot y\right) \sin\left(\frac{n_z \pi}{L_z} \cdot z\right). \end{aligned} \quad (4.50)$$

Aus der Normierungsbedingung $\int \Psi^* \Psi dx dy dz := 1$ erhält man schließlich für den Normierungsfaktor \mathcal{N} ^{4.9} :

$$\mathcal{N} = \mathcal{N}_x \mathcal{N}_y \mathcal{N}_z = \left(\frac{2}{L_x}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{2}{L_y}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{2}{L_z}\right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{8}{L_x L_y L_z}\right)^{\frac{1}{2}}. \quad (4.52)$$

^{4.8} In einem Metallquader makroskopischer Ausdehnung, dessen Valenzelektronen näherungsweise als voneinander unabhängig und frei beweglich angesehen werden können, liegen die erlaubten Energien sehr dicht beieinander.

^{4.9} Für die normierte Teillösung $X_{n_x}(x)$ muß gelten :

$$1 := \int_0^{L_x} X_{n_x}^2(x) dx = \mathcal{N}_x^2 \underbrace{\int_0^{L_x} \sin^2\left(\frac{n_x \pi}{L_x} \cdot x\right) dx}_{=L_x/2} \implies \mathcal{N}_x = \left(\frac{2}{L_x}\right)^{\frac{1}{2}}. \quad (4.51)$$

4.4 Erwartungswerte (Streuung, Unbestimmtheitsrelation, Variationstheorem)

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} :

$$\bar{O} = \int \Psi^*(\hat{O}\Psi)d^N \mathbf{r} = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n O_j. \quad (4.53)$$

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

$$\sigma_{O,\Psi}^2 = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n \{O_j - \bar{O}\}^2, \quad (4.54)$$

also gemäß dem Erwartungswertpostulat auch durch

$$\sigma_{O,\Psi}^2 = \int \Psi^*(\{\hat{O} - \bar{O}\}^2\Psi)d^N \mathbf{r}. \quad (4.55)$$

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

$$\sigma_{O,\Psi}^2 = 0 \iff \hat{O}\Psi = \Psi \cdot o \quad \text{oder} \quad (\hat{O} - o)\Psi = 0 \quad (4.56)$$

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) :

$$\sigma_{A,\Psi}\sigma_{B,\Psi} \geq \frac{1}{2} \left| \int \Psi^*(\{\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}\}\Psi)d^N \mathbf{r} \right|. \quad (4.57)$$

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

$$\sigma_{A,\Psi}\sigma_{B,\Psi} \geq \frac{1}{2}\hbar. \quad (4.58)$$

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_1 gehörende) Eigenwert E_1 :

$$\left(\bar{E} = \int \Phi^* (\hat{H}\Phi) d^N \mathbf{r} \right) \geq E_1. \quad (4.59)$$

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

$$\Phi^* = \sum_{j=1}^{\infty} c_j^* \Psi_j^* \quad \text{und} \quad \Phi = \sum_{k=1}^{\infty} c_k \Psi_k, \quad (4.60)$$

wobei

$$\hat{H}^* \Psi_j^* = \Psi_j^* \cdot E_j^* \quad \text{und} \quad \hat{H} \Psi_k = \Psi_k \cdot E_k. \quad (4.61)$$

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

$$1 = \int \Phi^* \Phi d^N \mathbf{r} = \sum_{j=1}^{\infty} c_j^* \sum_{k=1}^{\infty} c_k \underbrace{\int \Psi_j^* \Psi_k d^N \mathbf{r}}_{=\delta_{jk}} = \sum_{j=1}^{\infty} c_j^* c_j. \quad (4.62)$$

Einsetzen der linearen Entwicklung ergibt :

$$\begin{aligned} \bar{E} = \int \Phi^* (\hat{H}\Phi) d^N \mathbf{r} &= \int \left(\sum_{j=1}^{\infty} c_j^* \Psi_j^* \right) \left(\hat{H} \sum_{k=1}^{\infty} c_k \Psi_k \right) d^N \mathbf{r} \\ &= \sum_{j=1}^{\infty} c_j^* \sum_{k=1}^{\infty} c_k \int \Psi_j^* (\hat{H} \Psi_k) d^N \mathbf{r} \\ &= \sum_{j=1}^{\infty} c_j^* \sum_{k=1}^{\infty} c_k \underbrace{\int \Psi_j^* (\Psi_k \cdot E_k) d^N \mathbf{r}}_{=E_k \cdot \delta_{jk}} = \sum_{j=1}^{\infty} c_j^* c_j E_j. \end{aligned} \quad (4.63)$$

E_1 , der niedrigste Eigenwert von \hat{H} , erfüllt die folgende Ungleichung :

$$\sum_{j=1}^{\infty} c_j^* c_j E_j \geq \left(\sum_{j=1}^{\infty} c_j^* c_j E_1 = E_1 \underbrace{\sum_{j=1}^{\infty} c_j^* c_j}_{=1} = E_1 \right) \quad (4.64)$$

Daraus folgt : $(\bar{E} = \int \Phi^* (\hat{H}\Phi) d^N \mathbf{r}) \geq E_1$.

Das Gleichheitszeichen ist erfüllt, wenn die Testfunktion Φ gleich der energieniedrigsten Eigenfunktion Ψ_1 von \hat{H} ist.

Teil II

Atome

Kapitel 5

Das Wasserstoffatom

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 $-e_0$) in einem radialsymmetrischen COULOMB-Feld einer Punktladung Ze_0 (Kernladungszahl Z) im Koordinatenursprung beschrieben. In atomaren Einheiten und CARTESISCHEN Koordinaten lautet er ähnlich wie in Gleichung 4.14 :

$$\hat{H}_{(x,y,z)} = -\frac{1}{2}\Delta_{(x,y,z)} - \frac{Z}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}. \quad (5.1)$$

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

$$\hat{H}_{(x,y,z)}\Psi(x, y, z) = \Psi(x, y, z) \cdot E \quad (5.2)$$

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

$$\left\{ -\frac{1}{2}\Delta_{(r,\vartheta,\varphi)} - \frac{Z}{r} \right\} \Psi(r, \vartheta, \varphi) = \Psi(r, \vartheta, \varphi) \cdot E \quad (5.3)$$

des *Kugelkoordinatensystems* mit den Variablen

$$0 \leq r < \infty \quad , \quad 0 \leq \vartheta < \pi \quad \text{und} \quad 0 \leq \varphi < 2\pi \quad (5.4)$$

zum Ziel.

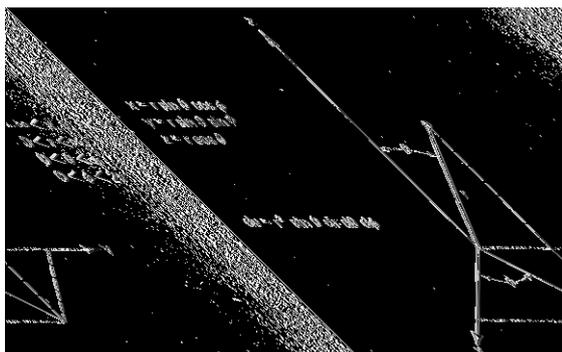


Abbildung 5.1: Sphärische Polarkoordinaten. ϕ heißt Azimutalwinkel, θ Polarwinkel.

Während der CARTESISCHE LAPLACE-Operator $\Delta_{(x,y,z)}$ die einfache, aus Gleichung 4.8 bekannte Form hat, sieht der LAPLACE-Operator in sphärischen Koordinaten sehr viel komplizierter aus :

$$\Delta_{(r,\vartheta,\varphi)} = \frac{1}{r^2} \left\{ \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right\}. \quad (5.5)$$

5.1 Der Laplace-Beltrami-Operator

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

$$u_1 = u_1(v_1, v_2, \dots, v_n) \quad u_2 = u_2(v_1, v_2, \dots, v_n) \quad \dots \quad (5.6)$$

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

$$\Delta = \frac{1}{\sqrt{g}} \sum_i \sum_j \frac{\partial}{\partial v_j} \left((\mathbf{G}^{-1})_{ij} \sqrt{g} \frac{\partial}{\partial v_i} \right) \quad (5.7)$$

(D.B. COOK : Handbook of Computational Quantum Chemistry, Oxford University Press (1998), 2) .

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} .

$$g = |\mathbf{G}| = |\mathbf{J}^\dagger \mathbf{J}|, \quad \mathbf{J} = \begin{pmatrix} \frac{\partial u_1}{\partial v_1} & \frac{\partial u_1}{\partial v_2} & \dots & \frac{\partial u_1}{\partial v_n} \\ \frac{\partial u_2}{\partial v_1} & \frac{\partial u_2}{\partial v_2} & \dots & \frac{\partial u_2}{\partial v_n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial u_n}{\partial v_1} & \frac{\partial u_n}{\partial v_2} & \dots & \frac{\partial u_n}{\partial v_n} \end{pmatrix}. \quad (5.8)$$

Beispiel : Kugelkoordinaten

Mit der eindeutigen Abbildungsvorschrift

$$x = r \sin \vartheta \cos \varphi \quad , \quad y = r \sin \vartheta \sin \varphi \quad , \quad z = r \cos \vartheta \quad (5.9)$$

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 :

$$\mathbf{J} = \begin{pmatrix} \frac{\partial x}{\partial r} & \frac{\partial x}{\partial \vartheta} & \frac{\partial x}{\partial \varphi} \\ \frac{\partial y}{\partial r} & \frac{\partial y}{\partial \vartheta} & \frac{\partial y}{\partial \varphi} \\ \frac{\partial z}{\partial r} & \frac{\partial z}{\partial \vartheta} & \frac{\partial z}{\partial \varphi} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sin \vartheta \cos \varphi & r \cos \vartheta \cos \varphi & -r \sin \vartheta \sin \varphi \\ \sin \vartheta \sin \varphi & r \cos \vartheta \sin \varphi & +r \sin \vartheta \cos \varphi \\ \cos \vartheta & -r \sin \vartheta & 0 \end{pmatrix}, \quad (5.10)$$

$$\mathbf{G} = \mathbf{J}^\dagger \mathbf{J} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & r^2 & 0 \\ 0 & 0 & r^2 \sin^2 \vartheta \end{pmatrix} \quad \text{mit} \quad g = |\mathbf{G}| = r^4 \sin^2 \vartheta. \quad (5.11)$$

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

$$\mathbf{G}^{-1} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{r^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{r^2 \sin^2 \vartheta} \end{pmatrix}, \quad (5.12)$$

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

$$\begin{aligned} \Delta_{(r,\vartheta,\varphi)} &= \frac{1}{\sqrt{g}} \left\{ \frac{\partial}{\partial r} \left((\mathbf{G}^{-1})_{11} \sqrt{g} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left((\mathbf{G}^{-1})_{22} \sqrt{g} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) \right. \\ &\quad \left. + \frac{\partial}{\partial \varphi} \left((\mathbf{G}^{-1})_{33} \sqrt{g} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \right\} \\ &= \frac{1}{r^2 \sin \vartheta} \left\{ \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \sin \vartheta \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{\partial}{\partial \varphi} \left(\frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \right\} \\ &= \frac{1}{r^2 \sin \vartheta} \left\{ 2r \sin \vartheta \frac{\partial}{\partial r} + r^2 \sin \vartheta \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \cos \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \sin \vartheta \frac{\partial^2}{\partial \vartheta^2} + \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right\} \\ &= \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \left\{ \frac{\partial^2}{\partial \vartheta^2} + \cot \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right\}. \quad (5.13) \end{aligned}$$

5.2 Separation der Kugelkoordinaten

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

$$\Psi(r, \vartheta, \varphi) := R(r)\Theta(\vartheta)\Phi(\varphi). \quad (5.14)$$

Ausgehend vom LAPLACE-Operator der Form 5.5 ergibt das Einsetzen der Produktfunktion in die SCHRÖDINGER-Gleichung 5.3 :

$$\begin{aligned} -\frac{1}{2r^2} \left\{ \Theta\Phi \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + R\Phi \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{d}{d\vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{d\Theta}{d\vartheta} \right) + \right. \\ \left. + R\Theta \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} \right\} - \frac{Z}{r} R\Theta\Phi = R\Theta\Phi \cdot E. \end{aligned} \quad (5.15)$$

Jeder Differentialoperator wirkt auf eine Funktion nur einer Koordinate !

Versuchen wir zunächst, die Φ -Funktion zu separieren; dies geschieht durch Multiplikation der Gleichung 5.15 mit $-2r^2 \sin^2 \vartheta / R\Theta\Phi$.

Nach dem Umordnen einiger Terme erhält man :

$$\begin{aligned} \frac{\sin^2 \vartheta}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + 2r^2 \sin^2 \vartheta \left(E + \frac{Z}{r} \right) + \\ + \frac{\sin \vartheta}{\Theta} \frac{d}{d\vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{d\Theta}{d\vartheta} \right) + \frac{1}{\Phi} \frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} = 0. \end{aligned} \quad (5.16)$$

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 :

$$\text{Konstante} + \frac{1}{\Phi} \frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} = 0, \quad (5.17)$$

oder

$$\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} = \alpha \cdot \Phi \quad (5.18)$$

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 5.18 ergibt sich aus 5.16 unter Division durch $\sin^2 \vartheta$:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + 2r^2 \left(E + \frac{Z}{r} \right) + \\ & + \frac{1}{\Theta \sin \vartheta} \frac{d}{d\vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{d\Theta}{d\vartheta} \right) + \frac{\alpha}{\sin^2 \vartheta} = 0. \end{aligned} \quad (5.19)$$

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 $-\beta$:

$$\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + 2r^2 \left(E + \frac{Z}{r} \right) R = \beta R, \quad (5.20)$$

$$\frac{1}{\sin \vartheta} \frac{d}{d\vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{d\Theta}{d\vartheta} \right) + \frac{\alpha \Theta}{\sin^2 \vartheta} = -\beta \Theta. \quad (5.21)$$

Mit dem Separationsansatz 5.14 ist es also gelungen, die partielle Differentialgleichung 5.3 in drei gewöhnliche Differentialgleichungen 5.18, 5.20 und 5.21 aufzutrennen, von denen jede nun einzeln gelöst werden muß.

5.3 Lösung der azimuthalen Differentialgleichung

Die folgende normierte Funktion

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(im\varphi) \quad (5.22)$$

stellt eine Lösung der Differentialgleichung 5.18 dar, wie leicht durch Einsetzen der Funktion Φ und ihrer zweiten Ableitung nach φ

$$\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(im\varphi) \cdot i^2 m^2 = -m^2 \Phi \quad (5.23)$$

gezeigt werden kann :

$$\alpha = -m^2. \quad (5.24)$$

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

$$\Phi(2\pi m + \varphi) = \Phi(\varphi). \quad (5.25)$$

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

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (5.26)$$

m charakterisiert als *Quantenzahl* die unendlich vielen quadratintegablen und eindeutigen Lösungen der Differentialgleichung 5.18.

Ersetzt man die Lösungspaare

$$\Phi_{(m)} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(im\varphi) \quad \text{und} \quad \Phi_{(-m)} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(-im\varphi) \quad (5.27)$$

durch die folgenden renormierten Linearkombinationen :

$$\Phi_{(m,+)} = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \Phi_{(m)} + \Phi_{(-m)} \} \quad \text{und} \quad \Phi_{(m,-)} = \frac{-i}{\sqrt{2}} \{ \Phi_{(m)} - \Phi_{(-m)} \}, \quad (5.28)$$

so erhält man rein reellwertige Funktionen, die ebenfalls die Differentialgleichung 5.18 erfüllen.

5.4 Lösung der polaren Differentialgleichung

Durch die Variablensubstitution $u := \cos \vartheta$ bringt man 5.21 mit

$$\Theta(\vartheta) := f(u) = f(\cos \vartheta) \quad (5.29)$$

zunächst auf eine etwas einfachere Form ^{5.1} :

$$(1 - u^2) \frac{d^2 f}{du^2} - 2u \frac{df}{du} + \left\{ \beta - \frac{m^2}{1 - u^2} \right\} f(u) = 0. \quad (5.32)$$

Die Separationskonstante α wurde dabei nach 5.24 wieder durch $-m^2$ (mit $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$) 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 :

$$f(u) = (1 - u^2)^{\frac{|m|}{2}} g(u). \quad (5.33)$$

Setzt man die Ableitungen

$$\frac{df}{du} = (1 - u^2)^{\frac{|m|}{2}} \frac{dg}{du} - |m|u(1 - u^2)^{\frac{|m|}{2}-1} g(u) \quad (5.34)$$

und

$$\begin{aligned} \frac{d^2 f}{du^2} &= (1 - u^2)^{\frac{|m|}{2}} \frac{d^2 g}{du^2} - 2|m|u(1 - u^2)^{\frac{|m|}{2}-1} \frac{dg}{du} + \\ &+ \left\{ |m|(|m| - 2)u^2(1 - u^2)^{\frac{|m|}{2}-2} - |m|(1 - u^2)^{\frac{|m|}{2}-1} \right\} g(u) \end{aligned} \quad (5.35)$$

in die LEGENDRESche Differentialgleichung 5.32 ein, so erhält man :

^{5.1} Setzt man die Differentialquotienten

$$\frac{d\Theta}{d\vartheta} = \frac{d\Theta}{du} \cdot \frac{du}{d\vartheta} = -\sin \vartheta \frac{d\Theta}{du} := -\sqrt{1 - u^2} \frac{df}{du} \quad (5.30)$$

und

$$\frac{d^2 \Theta}{d\vartheta^2} = -\sin \vartheta \frac{d^2 \Theta}{du^2} \cdot \frac{du}{d\vartheta} - \cos \vartheta \frac{d\Theta}{du} := (1 - u^2) \frac{d^2 f}{du^2} - u \frac{df}{du} \quad (5.31)$$

in 5.21 ein, so erhält man 5.32.

$$(1 - u^2)^{\frac{|m|}{2}+1} \frac{d^2 g}{du^2} - 2u(|m| + 1)(1 - u^2)^{\frac{|m|}{2}} \frac{dg}{du} + \left\{ (\beta - |m|)(1 - u^2)^{\frac{|m|}{2}} - m^2(1 - u^2)^{\frac{|m|}{2}} \right\} g(u) = 0. \quad (5.36)$$

Division von 5.36 durch $(1 - u^2)^{\frac{|m|}{2}}$ ergibt :

$$(1 - u^2) \frac{d^2 g}{du^2} - 2u(|m| + 1) \frac{dg}{du} + [\beta - |m|(|m| + 1)]g(u) = 0. \quad (5.37)$$

Abgesehen von einigen Konstanten unterscheidet sich 5.37 von 5.32 nur durch das Fehlen des letzten Terms. Eine (partikuläre) Lösung der neuen Differentialgleichung 5.37 findet man mit Hilfe des folgenden *Polynomansatzes* für die bisher nicht spezifizierte Funktion $g(u)$:

$$g(u) := \sum_{k=0}^{k_{max}} c_k u^k \quad \text{mit} \quad k_{max} \geq 0. \quad (5.38)$$

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 quadratintegrierbar ist. k_{max} entspricht dann dem Grad des Lösungspolynoms. Setzt man 5.38 und die Ableitungen

$$\frac{dg}{du} = \sum_{k=1}^{k_{max}} k c_k u^{k-1} \quad (5.39)$$

und

$$\frac{d^2 g}{du^2} = \sum_{k=2}^{k_{max}} k(k-1) c_k u^{k-2} \quad (5.40)$$

in die Gleichung 5.37 ein, so ergibt sich :

$$(1 - u^2) \sum_{k=0}^{k_{max}} k(k-1) c_k u^{k-2} - 2u(|m| + 1) \sum_{k=0}^{k_{max}} k c_k u^{k-1} + [\beta - |m|(|m| + 1)] \sum_{k=0}^{k_{max}} c_k u^k = 0. \quad (5.41)$$

Oder, nach Potenzen von u geordnet :

$$\sum_{k=0}^{k_{max}} \{(k+2)(k+1)c_{k+2} - k(k-1)c_k - 2(|m|+1)kc_k + [\beta - |m|(|m|+1)]c_k\}u^k = 0. \quad (5.42)$$

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 :

$$(k+2)(k+1)c_{k+2} - k(k-1)c_k - 2(|m|+1)kc_k + [\beta - |m|(|m|+1)]c_k = 0. \quad (5.43)$$

Daraus ergibt sich die folgende *Rekursionsformel* :

$$c_{k+2} = \frac{(|m|+k)(|m|+k+1) - \beta}{(k+1)(k+2)} \cdot c_k. \quad (5.44)$$

Der Abbruch der Entwicklung 5.38 nach $k_{max} \geq 0$ Gliedern ist immer dann gewährleistet, wenn

$$c_{k_{max}+2} = 0 \quad \text{und} \quad c_{k_{max}} \neq 0. \quad (5.45)$$

Der Zähler aus 5.44 muß also für k_{max} verschwinden; für die Separationskonstante β folgt daraus :

$$\beta = \underbrace{(|m|+k_{max})}_{:=l} \underbrace{(|m|+k_{max}+1)}_{:=l} \quad \text{mit} \quad k_{max} \geq 0. \quad (5.46)$$

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 5.38 : $k_{max} = l - |m| \geq 0$, das heißt $l \geq |m|$ oder

$$l \geq 0 \quad \text{und} \quad -l \leq m \leq +l. \quad (5.47)$$

Unnormierte Lösungen der Differentialgleichung 5.37 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

$$g_{lm}(u) = \sum_{k=0}^{l-|m|} c_k u^k \quad \text{mit} \quad \begin{cases} c_1, c_3, c_5 \dots = 0 & \text{falls } l = 0, 2, 4, \dots \\ c_0, c_2, c_4 \dots = 0 & \text{falls } l = 1, 3, 5, \dots \end{cases}, \quad (5.48)$$

dessen übrige Koeffizienten der Rekursionsformel 5.44 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 5.33 sind eng verwandt mit den sogenannten – den Polynomen $g_{lm}(u)$ – zugeordneten LEGENDRE-Funktionen $P_l^{|m|}$ mit der Orthogonalitätseigenschaft

$$\int_{-1}^{+1} P_l^{|m|}(u)P_l^{|m|}(u)du = \frac{2}{(2l+1)} \frac{(l+|m|)!}{(l-|m|)!} \cdot \delta_{ll}. \quad (5.49)$$

Um diesen Zusammenhang der Form

$$P_l^{|m|}(u) = N_l^{|m|} \cdot f_{lm}(u) = N_l^{|m|} \cdot (1 - u^2)^{\frac{|m|}{2}} g_{lm}(u) \quad (5.50)$$

herzustellen, bedarf es einer entsprechenden Normierung mit dem aus 5.49 zu ermittelnden Faktor $N_l^{|m|}$.

Macht man die Variablensubstitution $u := \cos \vartheta$ wieder rückgängig, so erhält man mit 5.29 schließlich als Lösungen $\Theta_{lm}(\vartheta)$ der Differentialgleichung 5.21 :

$$\Theta_{lm}(\vartheta) = \left\{ \frac{(2l+1)(l-|m|)!}{2(l+|m|)!} \right\}^{\frac{1}{2}} P_l^{|m|}(\cos \vartheta) \quad (5.51)$$

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

5.5 Lösung der radialen Differentialgleichung

Zur Vereinfachung der gewöhnlichen Differentialgleichung 5.10 mit der Separationskonstanten $\beta = l(l+1)$ und $l \geq |m|$ führt man zunächst eine Produktfunktion $p(r)$ ein :

$$p(r) = r \cdot R(r). \quad (5.52)$$

Einsetzen von

$$R(r) = \frac{1}{r} \cdot p(r) \quad (5.53)$$

und den Differentialquotienten

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

$$\frac{d^2R}{dr^2} = \frac{1}{r} \left(\frac{d^2p}{dr^2} - \frac{2}{r} \frac{dp}{dr} + \frac{2}{r^2} \cdot p(r) \right) \quad (5.54)$$

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

$$\frac{d^2p}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} \cdot p(r) + \frac{2Z}{r} \cdot p(r) = -2E \cdot p(r). \quad (5.55)$$

Funktionen, die 5.55 erfüllen und quadratintegabel sind, müssen für $r \rightarrow \infty$ abklingen. Um einen geeigneten Lösungsansatz zu wählen, untersucht man deshalb zunächst die Form der Differentialgleichung 5.55 beim Grenzübergang $r \rightarrow \infty$. Die Faktoren $\frac{1}{r^2}$ und $\frac{1}{r}$ in Gleichung 5.55 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 5.55 :

$$\frac{d^2p}{dr^2} = -2E \cdot p(r) \quad (r \rightarrow \infty) \quad (5.56)$$

Eine asymptotische Lösung von 5.56 ist offenbar :

$$p(r) = \exp(\pm \sqrt{-2E} \cdot r) \quad (r \rightarrow \infty). \quad (5.57)$$

Für bindende Zustände ist die Energie E des H-Atoms negativ; die Wurzel im Exponenten der asymptotischen Lösung 5.57 ist dann reell.

Um normierbar, das heißt quadratintegabel zu sein, muß $p(r)$ ferner genügend rasch mit wachsendem r verschwinden, das heißt : nur das negative Vorzeichen des Exponenten in 5.57 kommt in Frage. Ein sinnvoller Lösungsansatz $p(r)$ für die Differentialgleichung 5.55 sollte die asymptotische Lösung 5.57 (mit negativem Vorzeichen des Exponenten) als Faktor enthalten; man wählt deshalb :

$$p(r) = \exp(-\sqrt{-2E} \cdot r) \cdot q(r), \quad (5.58)$$

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

Setzt man 5.58 sowie die Differentialquotienten

$$\frac{dp}{dr} = \exp(-\sqrt{-2E} \cdot r) \left(\frac{dq}{dr} - \sqrt{-2E} \cdot q(r) \right), \quad (5.59)$$

$$\frac{d^2p}{dr^2} = \exp(-\sqrt{-2E} \cdot r) \left(\frac{d^2q}{dr^2} - 2\sqrt{-2E} \cdot \frac{dq}{dr} - 2E \cdot q(r) \right) \quad (5.60)$$

in 5.55 ein, so erhält man eine neue (die LAGUERRESche) Differentialgleichung für $q(r)$:

$$\frac{d^2q}{dr^2} - 2\sqrt{-2E} \cdot \frac{dq}{dr} - \frac{l(l+1)}{r^2} \cdot q(r) + \frac{2Z}{r} \cdot q(r) = 0, \quad (5.61)$$

für die man mit einem zu 5.38 analogen Polynomansatz

$$q(r) := \sum_{k=0}^n a_k r^k \quad (n \geq 0) \quad (5.62)$$

eine (partikulare) 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 5.39 und 5.40 erhält man für die erste und die zweite Ableitung von $q(r)$:

$$\frac{dq}{dr} = \sum_{k=0}^n k a_k r^{k-1}, \quad (5.63)$$

$$\frac{d^2q}{dr^2} = \sum_{k=0}^n k(k-1) a_k r^{k-2}. \quad (5.64)$$

Aus 5.61 wird durch Einsetzen von 5.62, 5.63 und 5.64 :

$$\sum_{k=0}^n \{k(k-1)a_k r^{k-2} - 2\sqrt{-2E} \cdot k a_k r^{k-1} - l(l+1)a_k r^{k-2} + 2Z a_k r^{k-1}\} = 0 \quad (5.65)$$

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

$$\sum_{k=0}^n \{(k+1)k a_{k+1} - 2\sqrt{-2E} \cdot k a_k - l(l+1)a_{k+1} + 2Z a_k\} r^{k-1} = 0. \quad (5.66)$$

Jeder einzelne Koeffizient vor den einzelnen Potenzen von r muß Null ergeben; der Ausdruck in den geschweiften Klammern von 5.66 ist also Null zu setzen. Daraus erhält man die folgende Rekursionsformel für die Koeffizienten des Polynomansatzes 5.62 :

$$a_{k+1} = \frac{2k\sqrt{-2E} - 2Z}{k(k+1) - l(l+1)} \cdot a_k. \quad (5.67)$$

Der Abbruch der Polynomentwicklung 5.62 nach $n \geq 0$ Potenzen ist immer dann gewährleistet, wenn

$$a_{n+1} = 0 \quad \text{und} \quad a_n \neq 0 \quad (5.68)$$

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

$$n = \frac{Z}{\sqrt{-2E}} \quad (5.69)$$

oder

$$E = -\frac{Z^2}{2n^2}. \quad (5.70)$$

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 5.70 in 5.67 ein, so lautet die Rekursionsformel jetzt :

$$a_{k+1} = \frac{2Z}{n} \left\{ \frac{k-n}{k(k+1) - l(l+1)} \right\} \cdot a_k, \quad (5.71)$$

oder "rückläufig" geschrieben :

$$a_k = \frac{n}{2Z} \left\{ \frac{k(k+1) - l(l+1)}{k-n} \right\} \cdot a_{k+1}. \quad (5.72)$$

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 5.47 und der Ungleichung $n > l$ erhält man schließlich sämtliche Kombinationsmöglichkeiten für die ganzzahligen Quantenzahlen n , l , und m :

$$n \geq 1 \quad (5.73)$$

$$0 \leq l \leq n - 1 \quad (5.74)$$

$$-l \leq m \leq +l. \quad (5.75)$$

Weil die Energie des H-Atoms nur von der Hauptquantenzahl n abhängt, es für ein gegebenes n aber wegen 5.74 und 5.75

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = n^2 \quad (5.76)$$

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

Faßt man die Ansätze 5.53, 5.58, und 5.62 sowie das Ergebnis 5.70 zusammen, so erhält man (mit dem Faktor N_{nl} zu normierende) Lösungsfunktionen R_{nl} der folgenden Form :

$$R_{nl}(r) = N_{nl} \cdot \exp\left(\frac{-Zr}{n}\right) \sum_{k=l+1}^n a_k r^{k-1} = N_{nl} \cdot \exp\left(\frac{-Zr}{n}\right) \sum_{k=l}^{n-1} a_{k+1} r^k, \quad (5.77)$$

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 :

$$R_{nl}(r) = - \left\{ \left(\frac{2Z}{n} \right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3} \right\}^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{\rho}{2}\right) \cdot \rho^l \cdot L_{n+l}^{2l+1}(\rho). \quad (5.78)$$

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

$$L_1^1(\rho) = 1, \quad L_2^1(\rho) = 2\rho - 4, \quad L_3^1(\rho) = -3\rho^2 + 18\rho - 18, \quad L_3^3(\rho) = -6. \quad (5.79)$$

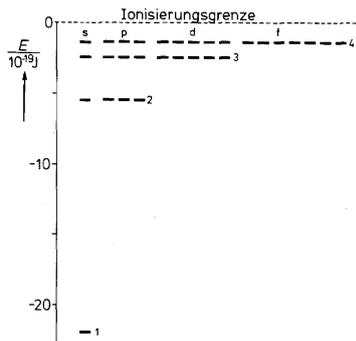


Abbildung 5.2: Energieschema des Elektrons im H-Atom mit den Quantenzahlen 1, 2, 3 und 4. Zur Quantenzahl $n = 4$ gehören eine s-Funktion drei p-Funktionen, fünf d-Funktionen und sieben f-Funktionen.

5.6 Zusammenfassung

Die SCHRÖDINGER-Gleichung

$$\left\{ -\frac{1}{2} \Delta_{(r,\vartheta,\varphi)} - \frac{Z}{r} \right\} \Psi(r, \vartheta, \varphi) = \Psi(r, \vartheta, \varphi) \cdot E \quad (5.80)$$

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

$$\Psi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi) := R_{nl}(r) \Theta_{lm}(\vartheta) \Phi_m(\varphi) \quad (5.81)$$

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 :

$$n \geq 1 \quad , \quad 0 \leq l \leq (n-1) \quad , \quad -l \leq m \leq +l. \quad (5.82)$$

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

$$E_n = -\frac{1}{2} \frac{Z^2}{n^2}. \quad (5.83)$$

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

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 :

$$\begin{aligned}
 W_{nl}(r)dr &= \int_{\vartheta=0}^{2\pi} \int_{\varphi=0}^{\pi} |R_{nl}(r)\Theta_{lm}(\vartheta)\Phi_m(\varphi)|^2 r^2 dr \sin \vartheta d\vartheta d\varphi \\
 &= |R_{nl}(r)|^2 r^2 dr.
 \end{aligned}
 \tag{5.84}$$

$r^2 dr \sin \vartheta d\vartheta d\varphi$ 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 ($a_0 \equiv 1 \text{ Bohr}$).

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 5.28), und ein geeignetes Punktraster eines frei gewählten Funktionswerts graphisch miteinander verbindet ("Höhenliniendarstellung").

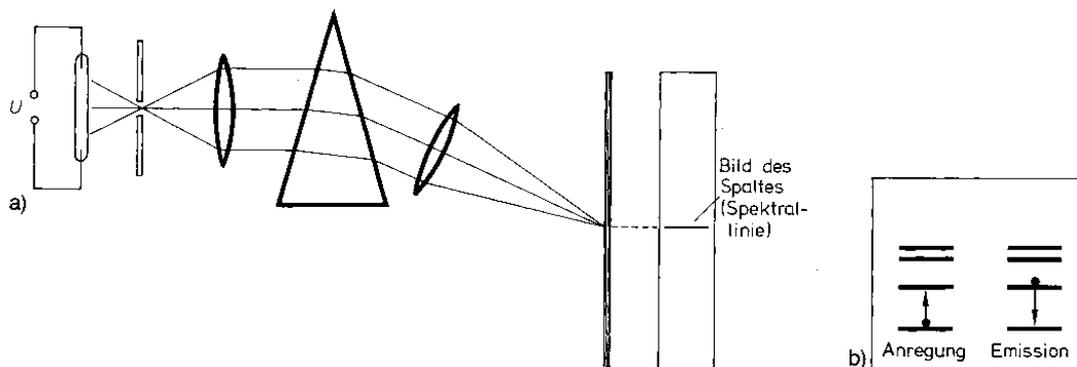


Abbildung 5.3: Glimmentladungs-Spektrometer. **a)** Anregung von Wasserstoffgas in einer evakuierten Röhre durch Anlegen einer elektrischen Spannung U (Glimmentladung) und Messung der Wellenlänge des emittierten Lichts **b)** Schematisches Energieniveaudagramm des H-Atoms; Energieaufnahme (Anregung durch Glimmentladung) und Energieabgabe (Lichtemission charakteristischer Wellenlänge) .

5.7 Spektallinien des Wasserstoffatoms

Bringt man das Elektron des Wasserstoffatoms durch Einstrahlung von Licht oder durch Stöße in einer Gasentladung in einen angeregten Zustand, dann kann es unter *Lichtemission* in den Grundzustand zurückkehren. Man findet im Emissionsspektrum scharfe Linien, die zu erklären sind, wenn man annimmt, daß das Elektron nur diskrete Energieniveaux besetzen kann. Dann muß nämlich die Energie des emittierten Lichtquants (Photons) gleich der Energiedifferenz ΔE zwischen dem energiereichen und dem energiearmen Zustand sein und das Photon besitzt die Wellenlänge

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E} . \quad (5.85)$$

Je nachdem, von welchem angeregten Atomorbital aus die Lichtemission erfolgt, erhält man verschiedene Serien von Spektrallinien :

- LYMAN-Serie : $\Delta E = E_n - E_1 \quad n = 2, 3, \dots$
- BALMER-Serie : $\Delta E = E_n - E_2 \quad n = 3, 4, \dots$
- PASCHEN-Serie : $\Delta E = E_n - E_3 \quad n = 4, 5, \dots$

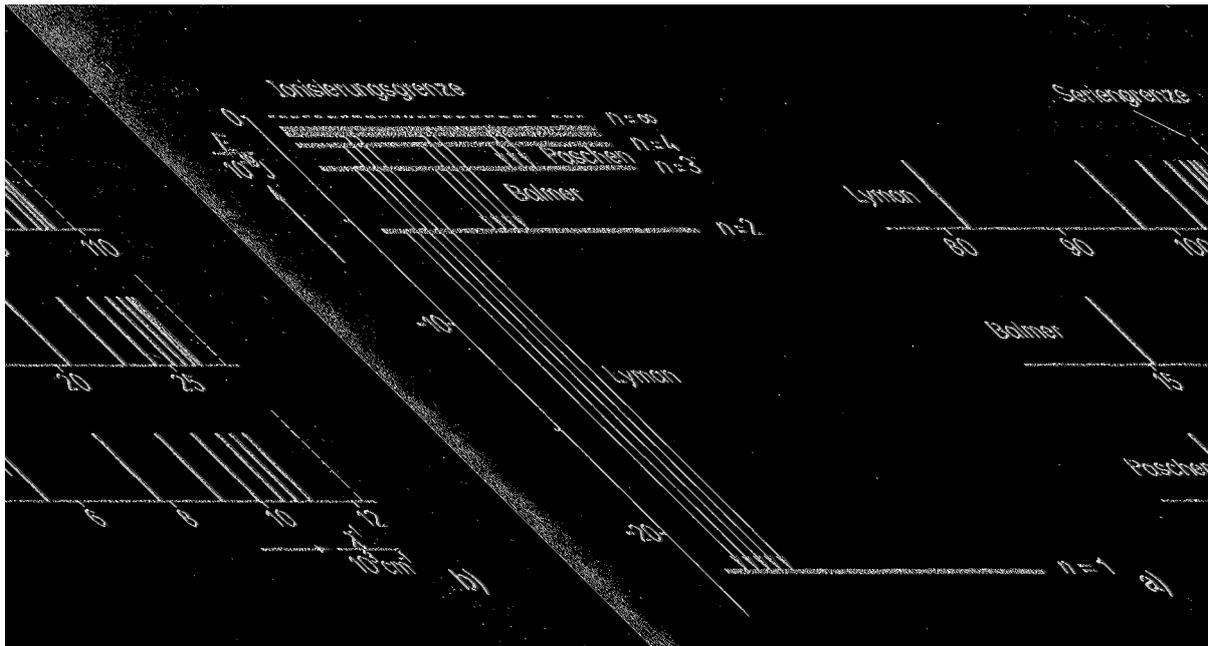


Abbildung 5.4: Serien von Spektrallinien beim H-Atom. a) Energieschema mit Übergängen b) Darstellung der zugehörigen Spektrallinien : Lyman-Serie (im Ultravioletten), Balmer-Serie (im Sichtbaren) und Paschen-Serie (im Infraroten).

Die Wellenlängen dieser Linien können wir aus 5.85 zusammen mit 5.83 berechnen. In der folgenden Tabelle werden vier berechnete und gemessene Wellenlängen der BALMER-Serie miteinander verglichen. Wir stellen fest, daß (nach zwei kleinen Korrekturen ^{5.2}) die Energieformel 5.83 eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit dem Linienspektrum des H-Atoms liefert.

Wellenlängen der BALMER-Serie :

(λ_0 : nach 5.85 berechnet; λ_1 : mit Korrektur 1; $\lambda_{1\&2}$: mit Korrektur 1 & 2)

n	$\lambda_{\text{exp}}(\text{nm})$	$\lambda_0(\text{nm})$	$\lambda_1(\text{nm})$	$\lambda_{1\&2}(\text{nm})$
3	656.280	656.112	656.469	656.281
4	486.133	486.009	486.274	486.135
5	434.047	434.937	434.173	434.049
6	410.174	410.070	410.293	410.176

^{5.2} Korrektur 1 : an Stelle der Ruhemasse m_e des Elektrons ist die *reduzierte Masse* $\mu = m_e m_p / (m_e + m_p)$ (m_p : Protonenmasse) einzusetzen : $\mu_0 \approx 0.9994557 m_0$.
 Korrektur 2 : da die experimentellen Werte über Messungen in Luft ermittelt wurden, ist anstelle der Vakuum-Lichtgeschwindigkeit c der Wert $c_{\text{Luft}} \approx c/1.000283$ einzusetzen.

Kapitel 6

Das Zentralfeldmodell für Mehrelektronen-Atome

Die Näherung unendlich großer Kernmasse vereinfacht den HAMILTON-Operator eines N -Elektronen-Atoms im COULOMB-Feld eines Kerns der Ordnungszahl Z in atomaren Einheiten zu :

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \Delta_i - Z \sum_{i=1}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i|} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (6.1)$$

Der Kernort wurde hierbei in den Ursprung des Koordinatensystems gelegt.

Obwohl die Bewegung der Elektronen durch ihre COULOMB-Wechselwirkung korreliert ist, so hat sich doch gezeigt, daß Ein-Kern-Systeme (Atome und Atomionen) in guter Näherung durch ein *Modell unabhängiger Elektronen* beschrieben werden können ^{6.1}. Zu einer qualitativ richtigen “effektiven Ein-Elektron-Beschreibung” kommt man nämlich auf folgendem einfachen Wege : Zunächst addiere man zum HAMILTON-Operator 6.1 den folgenden Nulloperator einer Summe potentieller elektronischer Zentralfeldenergien $U(|\mathbf{r}_i|)$:

$$\sum_{i=1}^N U(|\mathbf{r}_i|) - \sum_{i=1}^N U(|\mathbf{r}_i|). \quad (6.2)$$

Anschließend unterteile man \hat{H} wie folgt :

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1 \quad (6.3)$$

^{6.1}Dafür bietet sich zunächst die *Hartree-Fock-Methode* an, mit deren Hilfe man zu brauchbaren numerischen Resultaten gelangen kann (C.F. Fischer : “The Hartree-Fock Method for Atoms. A numerical approach.” Wiley, New York (1977)).

mit

$$\hat{H}_0 = \sum_{i=1}^N \underbrace{\left\{ -\frac{1}{2}\Delta_i - U(|\mathbf{r}_i|) \right\}}_{:=\hat{h}_i} \quad (6.4)$$

$$\hat{H}_1 = \sum_{i=1}^N \left\{ U(|\mathbf{r}_i|) - \frac{Z}{|\mathbf{r}_i|} + \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right\} \approx 0 \quad (6.5)$$

Wenn man die Funktion $U(|\mathbf{r}_i|)$ geeignet wählt, kann \hat{H}_1 als vernachlässigbar kleine Störung eines ungestörten Systems betrachtet werden, das durch die SCHRÖDINGER-Gleichung

$$\hat{H}_0\Psi = \Psi \cdot E \quad (6.6)$$

beschrieben wird. Diese definiert das sogenannte *Zentralfeldmodell* für Atome.

Der HAMILTON-Operator \hat{H}_0 ist nach 6.4 eine Summe von gleichartigen “effektiven” Ein-Elektron-Operatoren \hat{h}_i . Die Energie E eines Atoms ist in dieser Näherung leicht bestimmbar aus den Orbitalenergien ε_i des Ein-Elektron-Eigenwertproblems

$$\hat{h}_i\varphi_i = \varphi_i \cdot \varepsilon_i . \quad (6.7)$$

Man hat dazu jede Orbitalenergie ε_i mit der zugehörigen *Besetzungszahl* ω_i zu multiplizieren und die Produkte aufzuaddieren :

$$E = \sum_i \varepsilon_i \omega_i \quad (6.8)$$

Wie noch zu zeigen sein wird, kann die *Besetzungszahl* ω_i als Folge des *PAULISCHEN AUSSCHLUßPRINZIPIES* nur die folgenden ganzzahligen Werte annehmen :

$$0 \leq \omega_i \leq 2 . \quad (6.9)$$

6.1 Elektronenkonfiguration und Hundsche Regel

In der Zentralfeldnäherung ist die Energie eines N -Elektronen-Atoms allein determiniert durch die *Elektronenkonfiguration* $(nlm)^{\omega_i}$ der durch die Quantenzahlen n und l charakterisierten *Elektronenschalen*. Pro Quantenzahlpaar (nl) gibt es $(2l + 1)$ energiegleiche Atomorbitale^{6.2}, von denen jedes maximal mit zwei Elektronen besetzt werden kann^{6.3}. Anders gesagt : Jede durch (nl) definierte Schale besteht also aus $2(2l + 1)$ -fach entarteten Atomorbitalen.

Experimentell (und auch bei Berücksichtigung der *Spin-Bahn-Kopplung*) ist die $2(2l + 1)$ -fache Entartung einer Elektronenschale allerdings aufgehoben. Interessiert man sich für die energieärmste Elektronenkonfiguration der im Zentralfeldmodell als entartet erscheinenden Atomorbitale, so bedient man sich der - rein empirisch gefundenen - *HUNDSchen Regel* (F. HUND : “Zur Deutung verwickelter Spektren, insbesondere der Elemente Scandium bis Nickel.”. *Z. Phys.* **33** (1925), 345) :

Sind mehrere energiegleiche Orbitale durch mehrere Elektronen zu besetzen, dann ist so zu verfahren, daß möglichst viele Orbitale einfach besetzt werden.

Dieses Rezept führt (bis auf wenige Ausnahmen^{6.4}) zu erstaunlich vernünftiger Übereinstimmung mit den Ergebnissen komplizierterer Spin-Bahngekoppelter (relativistischer) Theorien.

^{6.2}wegen $-l \leq m \leq +l$

^{6.3}wegen des Paulischen Ausschlußprinzips 6.9

^{6.4} Zu den Ausnahmen gehören zum Beispiel die atomaren Elektronenkonfigurationen des Chroms ($4s^1 3d^5$) und des Kupfers ($4s^1 3d^{10}$), zu deren Vorhersage die HUNDSche Regel auf fast-entartete Atomorbitale ($4s$ und $3d$) erweitert werden muß.

6.2 Abschirmung der Kernladung

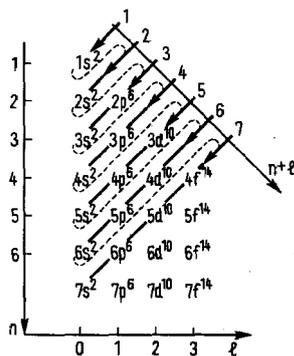
Die Einführung des noch unspezifizierten Potentials U hat es uns erlaubt, das atomare Mehrelektronen-Problem als effektives Ein-Elektron-Problem zu behandeln : jedes Elektron bewegt sich im gemittelten Feld der übrigen Elektronen.

Zu einer weiteren Vereinfachung gelangt man, wenn man dieses Feld der übrigen Elektronen mit dem kugelsymmetrischen COULOMB-Feld des Atomkerns zusammenzufassen versucht. Anstelle von Z tritt dann eine neu zu bestimmende "effektive Kernladungszahl" Z_{nl}^{eff} . In diesem Bild "spürt" jedes Elektron nur noch eine durch die Abschirmkonstante σ_{nl} verminderte Kernladung :

$$Z_{nl}^{\text{eff}} = Z - \sigma_{nl} . \quad (6.10)$$

Von SLATER (J.C. SLATER : "Atomic shielding constants.". *Phys. Rev.* **36** (1930), 57) wurden schon 1930 Regeln aufgestellt, mit deren Hilfe die Abschirmkonstante σ_{nl} abgeschätzt werden kann :

Z	Atom	σ_{1s}	$\sigma_{2s}=\sigma_{2p}$
1	H	0.00	
2	He	0.30	
3	Li	0.30	1.70
4	Be	0.30	2.05
5	B	0.30	2.40
6	C	0.30	2.75
7	N	0.30	3.10
8	O	0.30	3.45
9	F	0.30	3.80
10	Ne	0.30	4.15



6.3 Die Schalenstruktur der Atome

Die Grundzustandsenergie der Atome ist in der Zentralfeldnäherung durch jene Konfiguration bestimmt, welche man durch Besetzen der energetisch tiefstliegenden Schalen erhält. Für die energetische Reihenfolge der Schalen gilt zunächst :

$$\varepsilon_{nl} < \varepsilon_{n'l} \quad \text{falls} \quad n < n' . \quad (6.11)$$

Haben zwei Schalen verschiedenen Quantenzahlen l , so kann über ihre energetische Reihenfolge erst etwas gesagt werden, wenn das Potential U spezifiziert ist, oder zumindest die verschiedenen Z_{nl}^{eff} mit Hilfe der SLATERSchen Regeln abgeschätzt wurden. Für die durch Z_{nl}^{eff} modifizierten Orbitalenergien des Wasserstoffatoms

$$\varepsilon_{nl} = -\frac{1}{2} \left(\frac{Z_{nl}^{\text{eff}}}{n} \right)^2 \quad (6.12)$$

ergibt sich schon im Zentralfeldmodell die folgende Reihenfolge der ε_{nl} ^{6.5}:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{1s} < \varepsilon_{2s} < \varepsilon_{2p} < \varepsilon_{3s} < \varepsilon_{3p} < \varepsilon_{4s} \approx \varepsilon_{3d} < \varepsilon_{4p} < \varepsilon_{5s} \\ \approx \varepsilon_{4d} < \varepsilon_{5p} < \varepsilon_{6s} \approx \varepsilon_{4f} \approx \varepsilon_{5d} < \varepsilon_{6p} < \varepsilon_{7s} \dots , \end{aligned} \quad (6.13)$$

die man sich anhand des oben abgebildeten Schemas leicht einprägen kann. Atome besitzen also eine ausgesprochene Schalenstruktur. Diese wird im wesentlichen durch die Anziehung zwischen Kern und Elektronen, das heißt den Ein-Elektron-Term des HAMILTON-Operators bestimmt. Diese Schalenstruktur ist für den Aufbau des Periodensystems der Elemente verantwortlich.

^{6.5}Das \approx -Zeichen deutet an, daß z.B. 4s- und 3d-Energien miteinander konkurrieren.

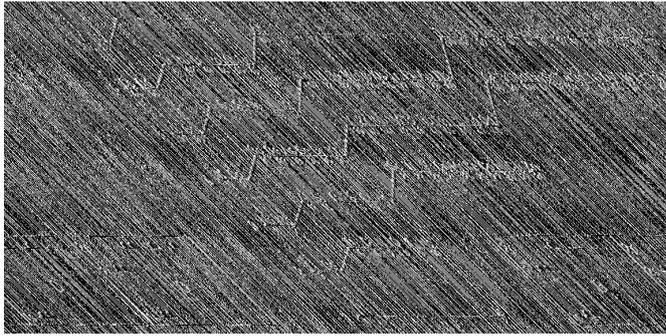


Abbildung 6.1: Periodensystem der Elemente. Die Elemente sind nach steigender Elektronenzahl geordnet in ein Schema eingetragen, das sich aus dem H-Atom-Termschema unter Berücksichtigung der Kernabschirmung ergibt. Bei der Besetzung der p-, d-, und f-Niveaux ist die Hundsche Regel zu beachten (Beispiele für B, C und O in den eingetragenen Feldern).

6.4 Das Periodensystem der Elemente

Da die energetische Reihenfolge der Atomorbitale in allen Atomen nahezu gleich ist, werden im Sinne eines *Aufbauprinzips* die vorhandenen Elektronen der Reihe nach in die energetisch tiefsten Orbitale unter Berücksichtigung des PAULI-Prinzips und der HUNDSchen Regel eingelagert. Man kann den Zustand eines Atoms in erster Näherung durch seine Elektronenkonfiguration beschreiben (zum Beispiel $1s^2 2s^2 2p^4$ für das Sauerstoffatom), das heißt durch die Besetzungszahlen der Atomorbitale.

Beim Auffüllen der 3d-Niveaux gilt das Aufbauprinzip nicht streng; hier ist vielmehr die Elektronenwechselwirkung am Zustandekommen der Grundzustands-Konfiguration mitbeteiligt. Solche Korrelationseffekte werden immer dann wichtig, wenn verschiedene Orbitalenergien dicht beisammen liegen. Dies ist besonders bei den *Übergangselementen* der höheren Perioden sowie den *Lanthaniden* und den *Actiniden* der Fall.

Das empirisch von D. MENDELEJEFF und L. MEYER bereits 1869 aufgestellte Periodensystem erfährt schon durch die hier skizzierte einfache Atomtheorie der Zentralfeldnäherung eine quantentheoretische Deutung.

Teil III
Atompaare

Kapitel 7

Das Wasserstoff-Moleklion

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

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\Delta - \frac{1}{2m_p}(\Delta_1 + \Delta_2) - \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_1|} - \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_2|} + \frac{1}{|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|} \quad (7.1)$$

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

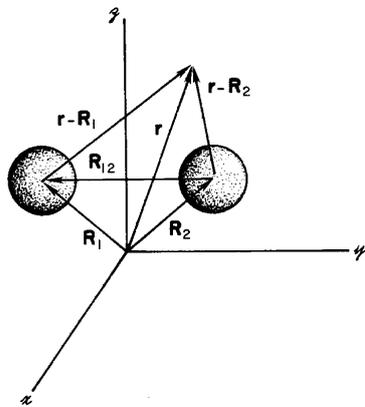


Abbildung 7.1: Koordinatensystem des H_2^\oplus -Molekülions.

7.1 Die Born-Oppenheimer-Approximation

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 $-\frac{1}{2m_p}(\Delta_1 + \Delta_2)$ der Kerne gleich Null und die Abstoßungsenergie $1/|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|$ der Kerne konstant, so daß sich der HAMILTON-Operator 7.1 reduziert auf den *elektronischen* HAMILTON-Operator :

$${}^e\hat{H} = -\frac{1}{2}\Delta - \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_1|} - \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_2|} + \frac{1}{|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|} \quad (7.2)$$

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 ^{7.1}. Ebenso sind die zugehörigen Energie-Eigenwerte ${}^e\mathcal{E}_j$ der *elektronischen* SCHRÖDINGER-Gleichung

$${}^e\hat{H}{}^e\Psi_j = {}^e\Psi_j \cdot {}^e\mathcal{E}_j \quad (7.3)$$

Funktionen von R : ${}^e\mathcal{E}_j = {}^e\mathcal{E}_j(R)$. Trägt man die Energie der j -ten BORN-OPPENHEIMER-Gesamtenergie als Funktion des Kernabstands R auf, so erhält man eine *Potentialkurve* des Moleküls im j -ten elektronischen Zustand (wie in Abbildung 7.4). Besitzt die Potentialkurve ein Minimum, so repräsentiert sie die R -Abhängigkeit eines gebundenen Zustand. Der Kernabstand 0R_j dieses Minimums hat dann die Bedeutung eines *Gleichgewichtsabstands*, das heißt der *Bindungslänge*.

^{7.1} Zur Beschreibung eines Ein-Elektron-Systems bedarf es (wie beim H-Atom) keiner Spinvariable.

7.2 Linearkombination von Atomorbitalen

Es ist eine Besonderheit des H_2^\oplus -Ions, daß seine elektronische SCHRÖDINGER-Gleichung analytisch lösbar ist ^{7.2}. 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 ^{7.3} : Man setzt die *Testfunktionen* $\psi_j(\mathbf{r})$ als *Linearkombinationen* einer Menge vorgegebener, linear unabhängiger *Basisfunktionen*

$$\{\phi_\mu^*(\mathbf{r}) | \mu = 1, 2, \dots, N_o\} \quad \text{und} \quad \{\phi_\nu(\mathbf{r}) | \nu = 1, 2, \dots, N_o\} \quad (7.4)$$

an :

$$\psi_j^*(\mathbf{r}) = \sum_{\mu=1}^{N_o} C_{\mu j}^* \phi_\mu^*(\mathbf{r}) \quad \text{und} \quad \psi_j(\mathbf{r}) = \sum_{\nu=1}^{N_o} C_{\nu j} \phi_\nu(\mathbf{r}), \quad j = 1, 2, \dots, N_o \quad (7.5)$$

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 :

$$\frac{\partial E_j}{\partial C_{\mu j}^*} = \frac{\partial E_j}{\partial C_{\nu j}} = 0, \quad (\mu, \nu, j = 1, 2, \dots, N_o) \quad (7.6)$$

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.

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

$$E_j = \frac{\int \psi_j^*(\mathbf{r}) \{ \hat{H} \psi_j(\mathbf{r}) \} d\mathbf{r}}{\int \psi_j^*(\mathbf{r}) \psi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r}} = \frac{\sum_{\mu, \nu=1}^{N_o} C_{\mu j}^* C_{\nu j} \overbrace{\int \phi_\mu^*(\mathbf{r}) \{ \hat{H} \phi_\nu(\mathbf{r}) \} d\mathbf{r}}^{:=H_{\mu\nu}}}{\sum_{\mu, \nu=1}^{N_o} C_{\mu j}^* C_{\nu j} \underbrace{\int \phi_\mu^*(\mathbf{r}) \phi_\nu(\mathbf{r}) d\mathbf{r}}_{:=S_{\mu\nu}}} \geq \mathcal{E}_j. \quad (7.7)$$

^{7.2} D.R. Bates, K. Ledsham, A.L. Stewart : "Wave functions of the hydrogen molecular ion". *Phil. Trans. R. Soc. London ser. A* **246** (1953), 215.

^{7.3} Solange ausschließlich *elektronische* Hamilton-Operatoren, Zustandsfunktionen und -energien diskutiert werden, kann deren Kennzeichnung durch das hochgestellte e entfallen.

\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 7.7 erhält man :

$$\sum_{\mu,\nu=1}^{N_o} H_{\mu\nu} C_{\mu j}^* C_{\nu j} = \left(\sum_{\mu,\nu=1}^{N_o} S_{\mu\nu} C_{\mu j}^* C_{\nu j} \right) E_j. \quad (7.8)$$

Differenziert man partiell nach einem speziellen $C_{\mu j}^*$ (Produktregel) ^{7.4} :

$$\sum_{\nu=1}^{N_o} H_{\mu\nu} C_{\nu j} = \left(\sum_{\nu=1}^{N_o} S_{\mu\nu} C_{\nu j} \right) E_j + \left(\sum_{\mu,\nu=1}^{N_o} S_{\mu\nu} C_{\mu j}^* C_{\nu j} \right) \frac{\partial E_j}{\partial C_{\mu j}^*}, \quad (7.9)$$

so erhält man zusammen mit der Optimierungsbedingung 7.6 die folgende Matrixgleichung :

$$(\mathbf{HC})_{\mu j} = (\mathbf{SC})_{\mu j} E_j = (\mathbf{SCE})_{\mu j}, \quad (\mu, j = 1, 2, \dots, N_o) \quad (7.10)$$

Für die Gesamtheit der Matrixelemente lautet 7.10 :

$$\mathbf{HC} = \mathbf{SCE}. \quad (7.11)$$

- \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 quadratische 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} : $(\mathbf{C}^\dagger)_{ij} = C_{ji}^*$).
- \mathbf{E} ist die reelle Diagonalmatrix der Energien E_j : $(\mathbf{E})_{ij} = E_j \delta_{ij}$.

^{7.4} Partielle Differentiation nach einem speziellen $C_{\nu j}$ liefert das entsprechende komplex konjugierte Resultat.

7.3 Lösung des Matrix-Eigenwertproblems

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

Man beginnt mit einer Umformulierung von 7.10 (zunächst ohne Indizierung der Energien) :

$$(\mathbf{H} - E\mathbf{S})\mathbf{c} = \mathbf{0}, \quad (7.12)$$

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

$$\mathbf{C} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & \cdots & C_{1N_o} \\ C_{21} & C_{22} & \cdots & C_{2N_o} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ C_{N_o,1} & C_{N_o,2} & \cdots & C_{N_o,N_o} \end{pmatrix} := (\mathbf{c}_1 \quad \mathbf{c}_2 \quad \cdots \quad \mathbf{c}_{N_o}). \quad (7.13)$$

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 :

$$|\mathbf{H} - E\mathbf{S}| = 0. \quad (7.14)$$

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

$$\sum_{\mu, \nu=1}^{N_o} C_{\mu j}^* S_{\mu\nu} C_{\nu j} := 1 \quad (7.15)$$

jeden einzelnen Eigenwert E_j in die *Säkulargleichung* 7.12 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 ^{7.5} : $\phi_1(\mathbf{r} - \mathbf{R}_1)$ 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 7.14 lautet also :

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} \\ H_{12} - ES_{12} & H_{11} - ES_{11} \end{vmatrix} = (H_{11} - E)^2 - (H_{12} - ES_{12})^2 = 0. \quad (7.16)$$

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

$$E_{\pm} = \frac{H_{11} \pm H_{12}}{1 \pm S_{12}}. \quad (7.17)$$

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

$$\begin{pmatrix} H_{11} - E_+S_{11} & H_{12} - E_+S_{12} \\ H_{12} - E_+S_{12} & H_{11} - E_+S_{11} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_{1+} \\ C_{2+} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (7.18)$$

$$\begin{pmatrix} H_{11} - E_-S_{11} & H_{12} - E_-S_{12} \\ H_{12} - E_-S_{12} & H_{11} - E_-S_{11} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_{1-} \\ C_{2-} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (7.19)$$

Mit den zusätzlichen Forderungen

$$\int \psi_+^2(\mathbf{r})d\mathbf{r} = \int \{C_{1+}\phi_1(\mathbf{r} - \mathbf{R}_1) + C_{2+}\phi_2(\mathbf{r} - \mathbf{R}_2)\}^2d\mathbf{r} = 1 \quad (7.20)$$

$$\int \psi_-^2(\mathbf{r})d\mathbf{r} = \int \{C_{1-}\phi_1(\mathbf{r} - \mathbf{R}_1) + C_{2-}\phi_2(\mathbf{r} - \mathbf{R}_2)\}^2d\mathbf{r} = 1 \quad (7.21)$$

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

$$\psi_{\pm} = (2 \pm 2S_{12})^{-\frac{1}{2}}(\phi_1 \pm \phi_2). \quad (7.22)$$

^{7.5}Beide Basisfunktionen wurden bereits in Abbildung 7.1 skizziert.

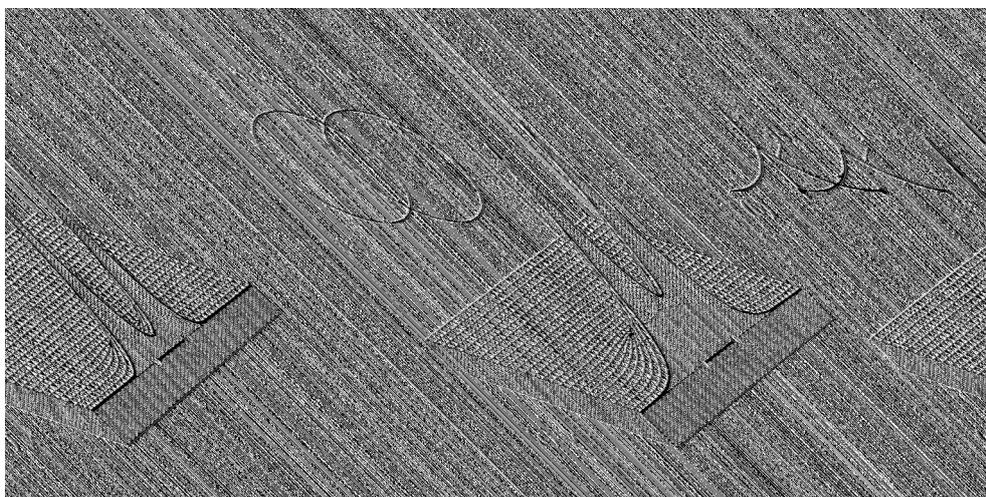


Abbildung 7.2: Minimalbasis-LCAO-Molekülorbital ψ_+ des H_2^+ -Moleküls.

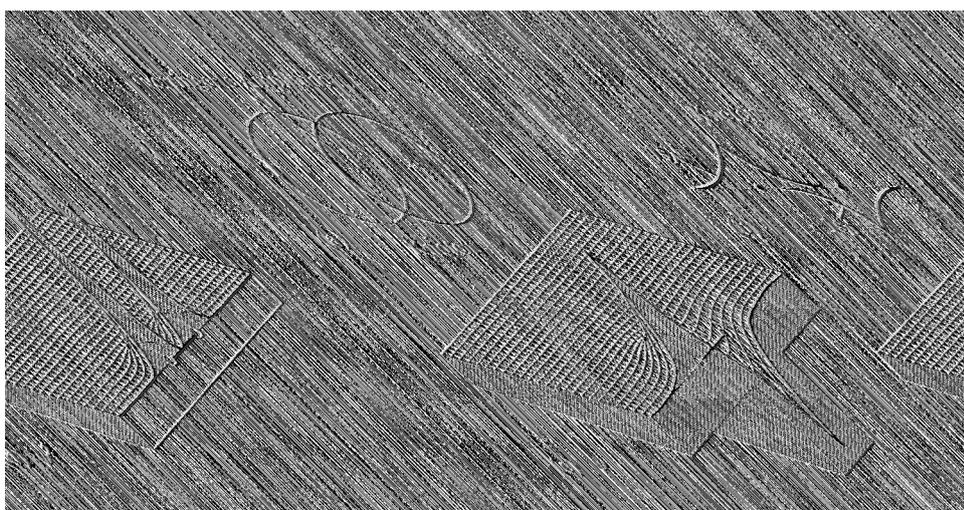


Abbildung 7.3: Minimalbasis-LCAO-Molekülorbital ψ_- des H_2^+ -Moleküls.

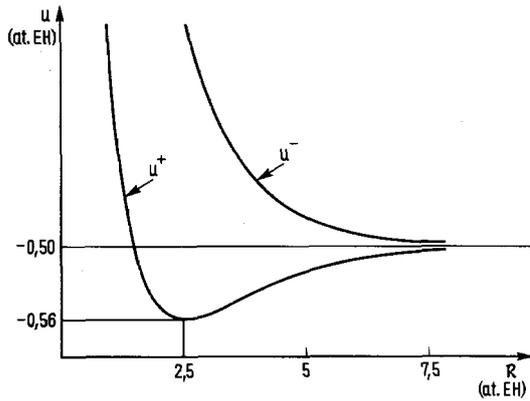


Abbildung 7.4: LCAO-Gesamtenergien des H_2^\oplus -MolekÜlions (Minimalbasis-Beschreibung mit zwei unskalierten 1s-Atomorbitalen). Die Annäherung eines Proton an ein H-Atom auf 2.5 Bohr ist mit einem Energiegewinn vom 0.06 Hartree verbunden, der *Bindungsenergie* des Grundzustands.

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

$$H_{11} = -\frac{1}{2} + \left(1 + \frac{1}{R}\right) \exp(-2R), \quad (7.23)$$

$$H_{12} = \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{2} - \frac{7}{6}R - \frac{1}{6}R^2\right) \exp(-R), \quad (7.24)$$

sowie

$$S_{12} = \left(1 + R + \frac{1}{3}R^2\right) \exp(-R). \quad (7.25)$$

Schon der einfache Minimalbasis-LCAO-Variationsansatz liefert zwei BORN-OPPENHEIMER-Potentialkurven der Gesamtenergien E_+ und E_- , welche die qualitativen Eigenschaften der exakten Lösung zutreffend wiedergeben : H_2^\oplus besitzt im Grundzustand $E_+(R)$ ein Potentialminimum und existiert daher als stabiles Molekül. $E_-(R)$ 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 :

$$\mathbf{O}^\dagger \mathbf{H} \mathbf{1} \mathbf{C} = \mathbf{O}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{1} \mathbf{C} \mathbf{E} \quad (7.26)$$

oder

$$\underbrace{\mathbf{O}^\dagger \mathbf{H} \mathbf{O}}_{\mathbf{H}'} \underbrace{\mathbf{O}^{-1} \mathbf{C}}_{\mathbf{C}'} = \underbrace{\mathbf{O}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{O}}_{\mathbf{S}'=\mathbf{1}} \underbrace{\mathbf{O}^{-1} \mathbf{C} \mathbf{E}}_{\mathbf{C}' \mathbf{E}}. \quad (7.27)$$

- Die so erhaltene Matrixgleichung

$$\mathbf{H}' \mathbf{C}' = \mathbf{C}' \mathbf{E} \quad (7.28)$$

der orthogonalisierten Basis ist (nach Multiplikation von links mit $(\mathbf{C}')^{-1} = (\mathbf{C}')^\dagger$) durch *Diagonalisierung* von \mathbf{H}' zu lösen :

$$(\mathbf{C}')^\dagger \mathbf{H}' \mathbf{C}' = \mathbf{E} \quad (7.29)$$

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

$$\mathbf{C} = \mathbf{O} \mathbf{C}'. \quad (7.30)$$

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.

7.3.1 Orthogonalisierungstechniken

1. Sukzessive (SCHMIDT-) Orthogonalisierung

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

$$\mathbf{O} = \begin{pmatrix} 1 & -\frac{S_{12}}{\sqrt{1-S_{12}^2}} \\ 0 & +\frac{1}{\sqrt{1-S_{12}^2}} \end{pmatrix}. \quad (7.31)$$

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

$$\mathbf{U}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{U} = \mathbf{s}. \quad (7.32)$$

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 :

$$\mathbf{U} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} +1 & +1 \\ +1 & -1 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{s} = \begin{pmatrix} 1 + S_{12} & 0 \\ 0 & 1 - S_{12} \end{pmatrix}. \quad (7.33)$$

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

$$\left(\mathbf{s}^{-\frac{1}{2}}\right)_{\mu\nu} = \frac{\delta_{\mu\nu}}{\sqrt{s_{\mu\mu}}}, \quad \text{also hier :} \quad \left(\mathbf{s}^{-\frac{1}{2}}\right)_{\mu\nu} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{1+S_{12}}} & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{1-S_{12}}} \end{pmatrix}. \quad (7.34)$$

2. Kanonische (LÖWDIN-) Orthogonalisierung :

$$\mathbf{O} = \mathbf{U} \mathbf{s}^{-\frac{1}{2}}. \quad (7.35)$$

Daß \mathbf{O} tatsächlich die Überlappungsmatrix eliminiert, zeigt 7.36 :

$$\mathbf{O}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{O} = \left(\mathbf{U} \mathbf{s}^{-\frac{1}{2}}\right)^\dagger \mathbf{S} \left(\mathbf{U} \mathbf{s}^{-\frac{1}{2}}\right) = \mathbf{s}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{U}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{U} \mathbf{s}^{-\frac{1}{2}} = \mathbf{s}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{s} \mathbf{s}^{-\frac{1}{2}} = \mathbf{s}^0 = \mathbf{1}. \quad (7.36)$$

3. Symmetrische (LÖWDIN-) Orthogonalisierung :

$$\mathbf{O} \equiv \mathbf{S}^{-\frac{1}{2}} = \mathbf{U} \mathbf{s}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{U}^\dagger. \quad (7.37)$$

Daß auch dieses \mathbf{O} die Matrix \mathbf{S} orthogonalisiert, sieht man aus 7.38 :

$$\mathbf{O}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{O} = \mathbf{S}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{S} \mathbf{S}^{-\frac{1}{2}} = \mathbf{S}^0 = \mathbf{1}. \quad (7.38)$$

7.3.2 Diagonalisierungstechnik nach Jacobi

Sowohl in 7.29 als auch in 7.32 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 :

$$\mathbf{O} = \begin{pmatrix} \cos \alpha & -\sin \alpha \\ \sin \alpha & \cos \alpha \end{pmatrix}. \quad (7.39)$$

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

$$\mathbf{O}^\dagger \mathbf{M} \mathbf{O} = \mathbf{D} \quad (7.40)$$

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

Ausmultiplizieren von

$$\begin{pmatrix} D_{11} & D_{12} \\ D_{21} & D_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \alpha & \sin \alpha \\ -\sin \alpha & \cos \alpha \end{pmatrix} \begin{pmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{12} & M_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \alpha & -\sin \alpha \\ \sin \alpha & \cos \alpha \end{pmatrix} \quad (7.41)$$

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

$$D_{12} = D_{21} = (M_{11} - M_{22}) \underbrace{\sin \alpha \cos \alpha}_{\frac{1}{2} \sin(2\alpha)} + M_{12} \underbrace{(\cos^2 \alpha - \sin^2 \alpha)}_{\cos(2\alpha)}. \quad (7.42)$$

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

$$\tan(2\alpha) = \frac{2M_{12}}{M_{22} - M_{11}} \quad \text{oder} \quad \alpha = \frac{1}{2} \arctan \left(\frac{2M_{12}}{M_{22} - M_{11}} \right). \quad (7.43)$$

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.

$$\alpha = \begin{cases} \frac{\pi}{4} & \text{falls } M_{11} = M_{22}, \\ \frac{1}{2} \arctan \left(\frac{2M_{12}}{M_{22} - M_{11}} \right) & \text{andernfalls.} \end{cases} \quad (7.44)$$

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 7.41 unter Einsetzen von 7.44.

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 7.40 analoge Transformation $\mathbf{D}^{(1)} = \mathbf{O}^{(0)\dagger} \mathbf{D}^{(0)} \mathbf{O}^{(0)}$ mit der Transformationsmatrix

$$\mathbf{O}^{(0)} = \begin{pmatrix} & & i & & j & & \\ & \ddots & \vdots & & \vdots & & \\ i & \dots & \cos \alpha_0 & \dots & -\sin \alpha_0 & \dots & \\ & & \vdots & \ddots & \vdots & & \\ j & \dots & \sin \alpha_0 & \dots & \cos \alpha_0 & \dots & \\ & & \vdots & & \vdots & \ddots & \end{pmatrix} \quad (7.45)$$

und dem Drehwinkel

$$\alpha_0 = \begin{cases} \frac{\pi}{4} & \text{falls } D_{ii}^{(0)} = D_{jj}^{(0)}, \\ \frac{1}{2} \arctan \left(\frac{2D_{ij}^{(0)}}{D_{jj}^{(0)} - D_{ii}^{(0)}} \right) & \text{andernfalls,} \end{cases} \quad (7.46)$$

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*

$$\underbrace{\mathbf{O}^{(n-1)\dagger} \dots \mathbf{O}^{(1)\dagger} \underbrace{\mathbf{O}^{(0)\dagger} \mathbf{D}^{(0)} \mathbf{O}^{(0)}}_{\mathbf{D}^{(1)}} \mathbf{O}^{(1)} \dots \mathbf{O}^{(n-1)}}_{\mathbf{D}^{(n)}} \quad (7.47)$$

tatsächlich nach endlich vielen Schritten n konvergiert. Unterschreitet ein gewähltes Abbruchkriterium (zum Beispiel 7.48) eine gewisse Schwelle ε :

$$\left\{ \frac{1}{N_o^2} \sum_{\mu, \nu=1}^{N_o} (D_{\mu\nu}^{(n)} - D_{\mu\nu}^{(n-1)})^2 \right\}^{\frac{1}{2}} < \varepsilon, \quad (7.48)$$

so erklärt man das Eigenwertproblem 7.40 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 $\mathbf{O} := \mathbf{O}^{(0)} \mathbf{O}^{(1)} \dots \mathbf{O}^{(n-1)}$.

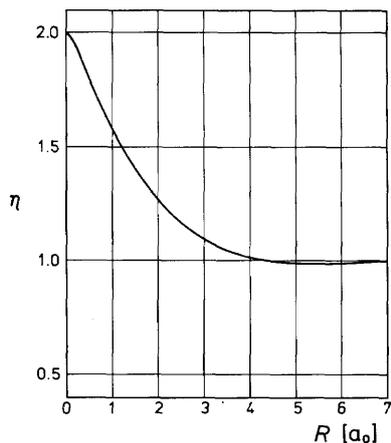


Abbildung 7.5: Optimaler Orbitalexponent für den Grundzustand des H_2^\oplus -Moleküliions als Funktion des Kernabstands R .

7.4 Orbitalkontraktion

Der Minimalbasis-LCAO-Ansatz für das H_2^\oplus -Moleküliion kann ohne große Mühe verbessert werden, indem man die 1s-Funktionen

$$\phi_1(\mathbf{r} - \mathbf{R}_1) = \sqrt{\frac{1}{\pi}} \exp(-|\mathbf{r} - \mathbf{R}_1|) \quad (7.49)$$

$$\phi_2(\mathbf{r} - \mathbf{R}_2) = \sqrt{\frac{1}{\pi}} \exp(-|\mathbf{r} - \mathbf{R}_2|) \quad (7.50)$$

mit einem nicht-linearen Parameter ζ_R skaliert :

$$\varphi_1(\mathbf{r} - \mathbf{R}_1) = \sqrt{\frac{\zeta_R^3}{\pi}} \exp(-\zeta_R |\mathbf{r} - \mathbf{R}_1|) \quad (7.51)$$

$$\varphi_2(\mathbf{r} - \mathbf{R}_2) = \sqrt{\frac{\zeta_R^3}{\pi}} \exp(-\zeta_R |\mathbf{r} - \mathbf{R}_2|). \quad (7.52)$$

Der energetisch beste Skalierungsparameter läßt sich mit Hilfe des Variationsprinzips bestimmen. Für den Grundzustand erhält man beim Gleichgewichtsabstand ${}^0R_1 = 2.00$ Bohr den Wert $\zeta_{{}^0R_1} = 1.25\dots$ ^{7.6} zwischen dem Grenzwert $\zeta_\infty = 1.00$ für $R \rightarrow \infty$ (getrennte Kernprotonen) und dem Grenzwert $\zeta_0 = 2.00$ für $R \rightarrow 0$ (vereinigte Kernprotonen).

^{7.6}B.N. Finkelstein, G.E. Horowitz : *Z. Phys.* **48** (1928), 118. C.A. Coulson : *Proc. Cambr. Phil. Soc.* **33** (1937), 1479.

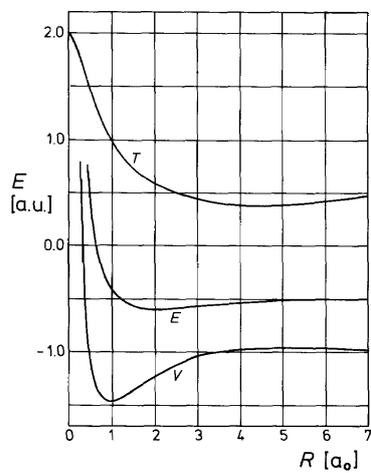
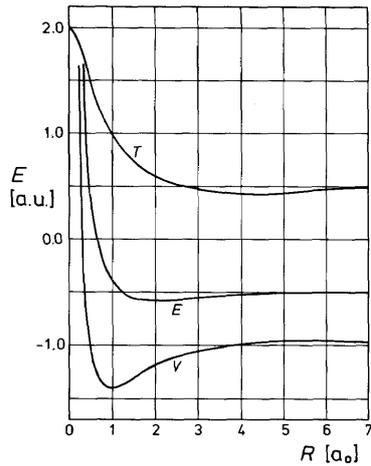


Abbildung 7.6: Beiträge der kinetischen Energie T und potentiellen Energie V zur Grundzustandsenergie E des H_2^+ -Molekülions (oben : in der Minimalbasis-LCAO-Näherung mit $\zeta_{2,00} = 1.25$, unten : nach exakter Lösung der Schrödinger-Gleichung).

Wie die Abbildungen 7.6 zeigen, ist durch diese Optimierung die Übereinstimmung der Energie des Minimalbasis-LCAO-Grundzustands mit der entsprechenden exakten Grundzustandsenergie bereits verblüffend gut.

Durch den gegenüber 1.000 erhöhten Exponenten wird die abfallende Exponentialfunktion steiler : Optimierung des Orbitalexponenten im Sinne des Variationsprinzips führt also zu einer *Orbitalkontraktion*. Grundsätzlich erhöhen Orbitalkontraktionen die kinetische Energie des Elektrons ^{7.7}.

^{7.7} Man erinnere sich an die (kinetische) Energieformel 3.26 für das Elektron im eindimensionalen Kasten mit ihrer Abhängigkeit vom Quadrat der reziproken Kastenlänge.

7.5 Die chemische Bindung

Versuchen wir zunächst, die Minimalbasis-LCAO-Beschreibung der Grundzustandsenergie des H_2^\oplus -Moleküls in intra-atomare (Ein-Zentren-) und inter-atomare (Zwei-Zentren-) Anteile zu zerlegen :

$$E_+ = \frac{H_{11} + H_{12}}{1 + S_{12}} = H_{11} + \overbrace{\frac{H_{12} - H_{11}S_{12}}{1 + S_{12}}}^{:=\beta}. \quad (7.53)$$

Das Matrixelement

$$\begin{aligned} H_{11} &= \int \phi_1(\mathbf{r}) [\hat{H}\phi_1(\mathbf{r})] d\mathbf{r} = \int \phi_2(\mathbf{r}) [\hat{H}\phi_2(\mathbf{r})] d\mathbf{r} = H_{22} \\ &= \underbrace{\int \phi_1(\mathbf{r}) [-\frac{1}{2}\Delta\phi_1(\mathbf{r})] d\mathbf{r}}_{:=\alpha_T} - \underbrace{\int \phi_1(\mathbf{r}) \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_1|} \phi_1(\mathbf{r}) d\mathbf{r}}_{:=\alpha_V} \\ &\quad - \underbrace{\int \phi_1(\mathbf{r}) \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_2|} \phi_1(\mathbf{r}) d\mathbf{r}}_{:=\alpha_V} + \underbrace{\frac{1}{|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|} \int \phi_1(\mathbf{r}) \phi_1(\mathbf{r}) d\mathbf{r}}_{=1} \quad (7.54) \\ &\quad \underbrace{\hspace{10em}}_{:=0} \end{aligned}$$

hat zwar einen quantenmechanisch-attraktiven sowie den klassisch-repulsiven Zwei-Zentren-Anteil. Deren Beträge sind allerdings nur bei sehr kurzen Kernabsänden stark voneinander verschieden : im Bereich des Bindungsabstands sind sie angenähert betragsgleich und kompensieren sich deshalb nahezu. Übrig bleiben die rein intra-atomaren Terme α_T und α_V .

Das Zwei-Zentren-Matrixelement besteht aus folgenden Teilen :

$$\begin{aligned} H_{12} &= \int \phi_1(\mathbf{r}) [\hat{H}\phi_2(\mathbf{r})] d\mathbf{r} = \int \phi_2(\mathbf{r}) [\hat{H}\phi_1(\mathbf{r})] d\mathbf{r} = H_{21} \\ &= \underbrace{\int \phi_1(\mathbf{r}) [-\frac{1}{2}\Delta\phi_2(\mathbf{r})] d\mathbf{r}}_{:=H_{12}^T} - \int \phi_1(\mathbf{r}) \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_1|} \phi_2(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &\quad - \int \phi_1(\mathbf{r}) \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_2|} \phi_2(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|} \underbrace{\int \phi_1(\mathbf{r}) \phi_2(\mathbf{r}) d\mathbf{r}}_{=S_{12}} \end{aligned}$$

$$= H_{12}^T - 2 \underbrace{\int \phi_1(\mathbf{r}) \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_1|} \phi_2(\mathbf{r}) d\mathbf{r}}_{:=H_{12}^V} + \frac{S_{12}}{|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|} \quad (7.55)$$

$$\beta = H_{12} - H_{11}S_{12} := \beta_T + \beta_V \quad (7.56)$$

$$\beta_T := H_{12}^T - \alpha_T S_{12} \quad (7.57)$$

$$\beta_V := H_{12}^V - \alpha_V S_{12} \quad (7.58)$$

Ausgehend von der Aufteilung der Grundzustandsenergie in die intra-atomaren Beiträge α_T und α_V der kinetischen beziehungsweise potentiellen Energie und die inter-atomaren Terme β_T und β_V läßt sich die chemische Bindung nach RÜDENBERG^{7.8} und KUTZELNIGG^{7.9} wie folgt deuten :

α_T und α_V sowie die inter-atomare Abstandsabhängigkeit der Größen $\frac{\beta_T}{1+S_{12}}$, $\frac{\beta_V}{1+S_{12}}$ und S_{12} kann man analytisch mit

$$\rho := \zeta_R |\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2| = \zeta_R R \quad (7.59)$$

wie folgt angeben

$$\alpha_T = \frac{1}{2}\zeta_R^2 := \frac{1}{2} + T_{prom}(R) \quad (7.60)$$

$$\alpha_V = -\zeta_R := -1 + V_{prom}(R) \quad (7.61)$$

$$\beta_T = -\frac{1}{3}\zeta_R^2 \rho^2 \exp(-\rho) \quad (7.62)$$

$$\beta_V = \zeta_R \exp(-\rho) \left\{ \frac{1}{3}\rho^2 - \frac{2}{3}\rho + \frac{1}{\rho} \right\} - \zeta_R \exp(-3\rho) \left\{ \frac{1}{3}\rho^2 + \frac{4}{3}\rho + 2 + \frac{1}{\rho} \right\} \quad (7.63)$$

$$S_{12} = \left\{ 1 + \rho + \frac{1}{3}\rho^2 \right\} \exp(-\rho) \quad (7.64)$$

und anschließend wie in Abbildung 7.7 graphisch darstellen.

Die Aufschlüsselung der Energiebeiträge nach Abbildung 7.7 führt uns zu folgender Interpretation :

^{7.8} K. Rüdénberg : *Rev. Mod. Phys.* **39** (1962), 326. M.J. Feinberg, K. Rüdénberg, E.L. Mehler : *Adv. Quant. Chem.* **5** (1970), 27. M.J. Feinberg, K. Rüdénberg : *J. Chem. Phys.* **59** (1971), 1495.

^{7.9} W. Kutzelnigg : "Einführung in die Theoretische Chemie". Verlag Chemie, Weinheim (1975).

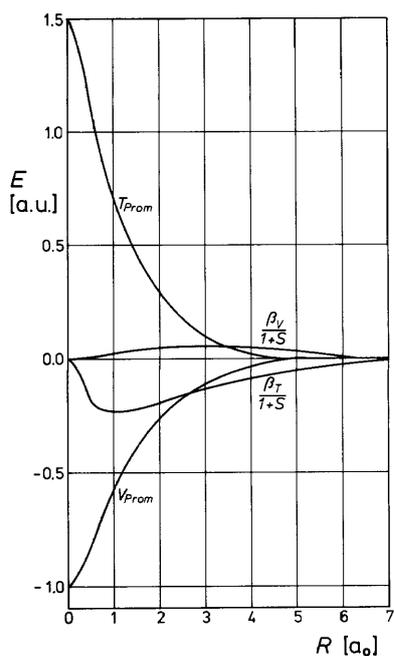


Abbildung 7.7: Beiträge zur Grundzustandsenergie des H_2^+ -Moleküliions.

1. Motiv für die chemische Bindung ist die Erniedrigung des inter-atomaren Terms $\beta_T/(1+S_{12})$ der kinetischen Energie, während der entsprechende potentielle Energiebeitrag $\beta_V/(1+S_{12})$ sogar einen leicht repulsiven Charakter hat.

2. Die geringfügige inter-atomare Abstoßung wird allerdings übertroffen durch ein starkes (attraktives) Absinken des potentiellen intra-atomaren Anteils infolge von Orbitalkontraktion (Promotion). Ähnliches gilt für die kinetische Energie : der stabilisierende Zwei-Zentren-Anteil $\beta_T/(1+S_{12})$ wird durch die Promotion des intra-atomaren Anteils überkompensiert, so daß insgesamt die kinetische Energie wie in Abbildung 7.6 mit abnehmendem R ansteigt.

Das Zustandekommen der chemischen Bindung ist offenbar ein recht verwickelter Vorgang, so daß ein physikalisches Verständnis jenseits aller aufwendigen Rechnungen nur möglich ist, wenn man imstande ist, wesentliche von unwesentlichen Beiträgen zur Bindungsenergie zu trennen. Die unwesentlichen Terme brauchte man in diesem Sinne nur dann zu berücksichtigen, wenn man quantitative Aussagen machen will.

Kapitel 8

Das Wasserstoffmolekül

Der elektronische HAMILTON-Operator des Wasserstoffmoleküls lautet in atomaren Einheiten :

$$\begin{aligned}
 {}^e\hat{H}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= \underbrace{-\frac{1}{2}\Delta^{(1)} - \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_1|} - \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_2|}}_{:=\hat{h}(\mathbf{r}_1)} \\
 &\quad \underbrace{-\frac{1}{2}\Delta^{(2)} - \frac{1}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_1|} - \frac{1}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_2|}}_{:=\hat{h}(\mathbf{r}_2)} + \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} + \underbrace{\frac{1}{|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|}}_{:=R} \\
 &= \underbrace{-\frac{1}{2}\Delta^{(1)} - \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_1|} - \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_2|} + \frac{1}{R}}_{= {}^e\hat{H}(\text{H}_2^\oplus)} \\
 &\quad \underbrace{-\frac{1}{2}\Delta^{(2)} - \frac{1}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_1|} - \frac{1}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_2|} + \frac{1}{R}}_{= {}^e\hat{H}(\text{H}_2^\oplus)} + \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} - \frac{1}{R} \quad (8.1)
 \end{aligned}$$

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

8.1 Individuelle und unabhängige Elektronen

Ignoriert man die interelektronische Wechselwirkungsenergie $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|^{-1}$ zusammen mit $-\frac{1}{R}$, 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 :

$${}^{ie}\hat{H}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \hat{h}(\mathbf{r}_1) + \hat{h}(\mathbf{r}_2) \quad (8.2)$$

Sowohl $\hat{h}(\mathbf{r}_1)$ als auch $\hat{h}(\mathbf{r}_2)$ besitzen die Form des H_2^\oplus -Ein-Elektron-Operators 7.2. Folglich sind ihre Eigenfunktionen $\psi_j(\mathbf{r}_1)$ und $\psi_j(\mathbf{r}_2)$, die der Eigenwertgleichung

$$\hat{h}(\mathbf{r}_i)\psi_j(\mathbf{r}_i) = \psi_j(\mathbf{r}_i) \cdot \mathcal{E}_j \quad (8.3)$$

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

$$\phi_1(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_1) \quad \text{und} \quad \phi_2(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_2) \quad (8.4)$$

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

$$\psi_1(\mathbf{r}_i) = (2 + 2S_{12})^{-\frac{1}{2}} \{ \phi_1(\mathbf{r}_i) + \phi_2(\mathbf{r}_i) \} \quad (8.5)$$

$$\psi_2(\mathbf{r}_i) = (2 - 2S_{12})^{-\frac{1}{2}} \{ \phi_1(\mathbf{r}_i) - \phi_2(\mathbf{r}_i) \}, \quad (8.6)$$

mit

$$S_{12} = \int \phi_1(\mathbf{r}_i)\phi_2(\mathbf{r}_i)d\mathbf{r}_i, \quad (8.7)$$

dem Überlappungsintegral der beiden Atomfunktionen.

ψ_1 und ψ_2 sind aus Symmetriegründen identisch mit den beiden Molekülorbitalen ψ_\pm 7.22 des H_2^\oplus -Molekülions.

Im Gegensatz zu den Ein-Elektron-Zustandsfunktionen (Atomorbitalen) des H-Atoms und des H_2^\oplus -Moleküliions 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 ein in 4.20 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 :

$$\chi_1(\mathbf{x}_i) = \psi_1(\mathbf{r}_i)\alpha(\omega_i) \equiv \psi_1 \quad (8.8)$$

$$\chi_2(\mathbf{x}_i) = \psi_1(\mathbf{r}_i)\beta(\omega_i) \equiv \bar{\psi}_1 \quad (8.9)$$

$$\chi_3(\mathbf{x}_i) = \psi_2(\mathbf{r}_i)\alpha(\omega_i) \equiv \psi_2 \quad (8.10)$$

$$\chi_4(\mathbf{x}_i) = \psi_2(\mathbf{r}_i)\beta(\omega_i) \equiv \bar{\psi}_2. \quad (8.11)$$

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

Die zwei Raumorbitale 8.6 sind normiert und orthogonal zueinander. Aus diesem Grund sowie wegen 4.22 und 4.23 bilden auch die vier Spinorbitale einen orthonormalen Funktionensatz :

$$\int \chi_j^*(\mathbf{x}_i)\chi_k(\mathbf{x}_i)d\mathbf{x}_i = \delta_{jk}. \quad (8.12)$$

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 8.3 :

$$\hat{h}(\mathbf{r}_i)\chi_k(\mathbf{x}_i) = \chi_k(\mathbf{x}_i) \cdot \mathcal{E}_k \quad (8.13)$$

Dadurch, daß sich der HAMILTON-Operator ${}^{ie}\hat{H}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ des Systems zweier voneinander unabhängiger Elektronen wie in 8.2 als Summe von Ein-Elektron-Operatoren $\hat{h}(\mathbf{r}_i)$ schreiben läßt, setzt sich jede, die Eigenwertgleichung

$${}^{ie}\hat{H}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2){}^{ie}\Psi_i(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = {}^{ie}\Psi_i(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \cdot {}^{ie}E_i \quad (8.14)$$

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

$${}^{ie}\Psi_i(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \chi_j(\mathbf{x}_1) \cdot \chi_k(\mathbf{x}_2). \quad (8.15)$$

Die Zustandsenergie ${}^{ie}E_i$ ist dann gleich der Summe der in ${}^{ie}\Psi_i(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$ enthaltenen Orbitalenergien ^{8.1} :

$${}^{ie}E_i = E_j + E_k. \quad (8.17)$$

Allgemein repräsentiert ein solches HARTREE-Produkt wie in 8.15 eine *unkorrelierte* Zustandsfunktion unterscheidbarer, das heißt individueller Elektronen ^{8.2}. Deren simultane Antreffwahrscheinlichkeit im achtdimensionalen Volumenelement $d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2$ ist gleich dem Produkt der vierdimensionalen Einzelwahrscheinlichkeiten ^{8.3} :

$$|{}^{ie}\Psi_i(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)|^2 d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 = |\chi_j(\mathbf{x}_1)|^2 d\mathbf{x}_1 \cdot |\chi_k(\mathbf{x}_2)|^2 d\mathbf{x}_2 \quad (8.18)$$

^{8.1} 8.14 lautet zusammen mit 8.2, 8.15, 8.13 und 8.17 :

$$\begin{aligned} {}^{ie}\hat{H}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2){}^{ie}\Psi_i(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) &= \left\{ \hat{h}(\mathbf{r}_1) + \hat{h}(\mathbf{r}_2) \right\} \chi_j(\mathbf{x}_1) \cdot \chi_k(\mathbf{x}_2) \\ &= \chi_k(\mathbf{x}_2) \cdot \hat{h}(\mathbf{r}_1)\chi_j(\mathbf{x}_1) + \chi_j(\mathbf{x}_1) \cdot \hat{h}(\mathbf{r}_2)\chi_k(\mathbf{x}_2) \\ &= \chi_k(\mathbf{x}_2) \cdot \chi_j(\mathbf{x}_1)E_j + \chi_j(\mathbf{x}_1) \cdot \chi_k(\mathbf{x}_2)E_k \\ &= \chi_j(\mathbf{x}_1)\chi_k(\mathbf{x}_2)(E_j + E_k) = {}^{ie}\Psi_i(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \cdot {}^{ie}E_i \end{aligned} \quad (8.16)$$

^{8.2} Das Hartree-Produkt 8.15 ordnet dem ersten Elektron eindeutig das j -te Spinorbital zu. Elektron 2 gehört dagegen zum Spinorbital χ_k .

^{8.3} 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.

8.2 Elektronen als ununterscheidbare Fermionen

HARTREE-Produkte erfüllen weder die PAULISCHE Forderung nach Ununterscheidbarkeit der Elektronen noch das Antisymmetriprinzip in 4.21. Neben einer ersten (8.15 entsprechenden) Zwei-Elektronen-Produktfunktion gibt es ferner noch eine zweite, äquivalente Formulierung :

$${}^{ie}\Psi_{12}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \chi_j(\mathbf{x}_1) \cdot \chi_k(\mathbf{x}_2) \quad (8.19)$$

$${}^{ie}\Psi_{21}(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1) = \chi_j(\mathbf{x}_2) \cdot \chi_k(\mathbf{x}_1). \quad (8.20)$$

Für sich genommen implizieren beide Produkte die Individualität der Elektronen. Bezüglich der Vertauschung beider Elektronen sind die Produkte in 8.20 weder symmetrisch noch antisymmetrisch, sondern unsymmetrisch. Die folgende (renormierte) Kombination beider HARTREE-Produkte :

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \chi_j(\mathbf{x}_1) \cdot \chi_k(\mathbf{x}_2) - \chi_j(\mathbf{x}_2) \cdot \chi_k(\mathbf{x}_1) \} \quad (8.21)$$

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

Ferner ist die Antisymmetrieforderung erfüllt, so daß man symbolisch (analog der Formulierung 4.21) schreiben kann :

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = -\Psi(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1). \quad (8.22)$$

In anderer Schreibweise lautet das nunmehr antisymmetrisierte Produkt 8.21 :

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \chi_j(\mathbf{x}_1) & \chi_k(\mathbf{x}_1) \\ \chi_j(\mathbf{x}_2) & \chi_k(\mathbf{x}_2) \end{vmatrix} \quad (8.23)$$

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 austauschkorrelierte Mehrelektronenfunktionen : die Bewegungen zweier Elektronen gleichen Spins werden als voneinander abhängig beschrieben. 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 ^{8.4}, ist gegeben durch den Binomialkoeffizienten

$$\binom{2N_o}{N_e} = \frac{(2N_o)!}{N_e!(2N_o - N_e)!} \quad (8.24)$$

Die folgenden Kurzschreibweisen für die renormierte SLATER-Determinante 8.23 schließen den Normierungsfaktor mit ein :

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \equiv |\chi_j(\mathbf{x}_1)\chi_k(\mathbf{x}_2)| \equiv |\chi_j\chi_k| \quad (8.25)$$

Für die Minimalbasis-Beschreibung des H₂-Moleküls sind nach Gleichung 8.24 also $\binom{4}{2} = 6$ "eingeschränkte Konfigurationen" formulierbar :

$$\Psi'_1(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) := |\chi_1\chi_2| = |\psi_1\bar{\psi}_1| \equiv |1\bar{1}| \quad (8.26)$$

$$\Psi'_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) := |\chi_3\chi_4| = |\psi_2\bar{\psi}_2| \equiv |2\bar{2}| \quad (8.27)$$

$$\Psi'_3(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) := |\chi_1\chi_4| = |\psi_1\bar{\psi}_2| \equiv |1\bar{2}| \quad (8.28)$$

$$\Psi'_4(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) := |\chi_3\chi_2| = |\psi_2\bar{\psi}_1| \equiv |2\bar{1}| \quad (8.29)$$

$$\Psi'_5(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) := |\chi_1\chi_3| = |\psi_1\psi_2| \equiv |12| \quad (8.30)$$

$$\Psi'_6(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) := |\chi_4\chi_2| = |\bar{\psi}_2\bar{\psi}_1| \equiv |\bar{2}\bar{1}|. \quad (8.31)$$

^{8.4} 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 :

$$\Psi_3(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) := \frac{1}{\sqrt{2}}\{|1\bar{2}| - |2\bar{1}|\} \quad (8.32)$$

$$\Psi_4(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) := \frac{1}{\sqrt{2}}\{|1\bar{2}| + |2\bar{1}|\} \quad (8.33)$$

Erst durch diesen Adaptionprozeß werden sie wie bereits die übrigen Determinanten

$$\Psi_1(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \equiv \Psi'_1(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \quad (8.34)$$

$$\Psi_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \equiv \Psi'_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \quad (8.35)$$

$$\Psi_5(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \equiv \Psi'_5(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \quad (8.36)$$

$$\Psi_6(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \equiv \Psi'_6(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \quad (8.37)$$

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 ^{8.5} .

^{8.5} Aus 8.33 erhält man mit den Definitionen in 8.31 und 8.25 :

$$\begin{aligned} \Psi_3(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) &= \frac{1}{2}\{\psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2)\alpha(\omega_1)\beta(\omega_2) - \psi_1(\mathbf{r}_2)\psi_2(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_2)\beta(\omega_1) \\ &\quad - \psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2)\alpha(\omega_2)\beta(\omega_1) + \psi_1(\mathbf{r}_2)\psi_2(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_1)\beta(\omega_2)\} \\ &= \frac{1}{2}\{\psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2) + \psi_1(\mathbf{r}_2)\psi_2(\mathbf{r}_1)\}\{\alpha(\omega_1)\beta(\omega_2) - \alpha(\omega_2)\beta(\omega_1)\} \end{aligned} \quad (8.38)$$

$$\begin{aligned} \Psi_4(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) &= \frac{1}{2}\{\psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2)\alpha(\omega_1)\beta(\omega_2) - \psi_1(\mathbf{r}_2)\psi_2(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_2)\beta(\omega_1) \\ &\quad + \psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2)\alpha(\omega_2)\beta(\omega_1) - \psi_1(\mathbf{r}_2)\psi_2(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_1)\beta(\omega_2)\} \\ &= \frac{1}{2}\{\psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2) - \psi_1(\mathbf{r}_2)\psi_2(\mathbf{r}_1)\}\{\alpha(\omega_1)\beta(\omega_2) + \alpha(\omega_2)\beta(\omega_1)\} \end{aligned} \quad (8.39)$$

8.3 Konfigurationswechselwirkung

Genauso, 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 ^{8.6}.

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 8.24 allerdings dramatisch an ^{8.7}.

^{8.6} 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 :

$$\Psi(x_1) = \sum_j a_j \chi_j(x_1). \quad (8.40)$$

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 :

$$\Psi(x_1, x_2) = \sum_j a_j(x_2) \chi_j(x_1). \quad (8.41)$$

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 :

$$a_j(x_2) = \sum_k b_{jk} \chi_k(x_2), \quad \text{und damit :} \quad (8.42)$$

$$\Psi(x_1, x_2) = \sum_j \sum_k b_{jk} \chi_j(x_1) \chi_k(x_2). \quad (8.43)$$

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 :

$$\Psi(x_1, x_2) = \sum_j \sum_{k>j} b_{jk} \{ \chi_j(x_1) \chi_k(x_2) - \chi_j(x_2) \chi_k(x_1) \}. \quad (8.44)$$

^{8.7} In der Minimalbasis-Beschreibung des Benzol-Moleküls C_6H_6 (mit einem 1s, einem 2s und drei 2p-Atomorbitalen für jedes Kohlenstoff-Atom, sowie einer 1s-Funktion für jedes H-Atom) ergibt sich nach 8.24 die Anzahl der konstruierbaren Konfigurationen als $\binom{72}{42} = 1.6431 \cdot 10^{20}$.

Mit den beiden vorgegebenen 1s-Atomorbitalen 8.4 der Minimalbasis-Darstellung des H_2 -Moleküls ist die Anzahl der sechs möglichen Konfigurationen 8.31 oder 8.33 und 8.37 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 $\{6 \times (6 + 1)\}/2 = 21$ verschiedenen Matrixelemente

$${}^{(2)}\mathbf{H} = \begin{pmatrix} {}^{(2)}H_{11} & {}^{(2)}H_{12} & {}^{(2)}H_{13} & {}^{(2)}H_{14} & {}^{(2)}H_{15} & {}^{(2)}H_{16} \\ {}^{(2)}H_{12} & {}^{(2)}H_{22} & {}^{(2)}H_{23} & {}^{(2)}H_{24} & {}^{(2)}H_{25} & {}^{(2)}H_{26} \\ {}^{(2)}H_{13} & {}^{(2)}H_{23} & {}^{(2)}H_{33} & {}^{(2)}H_{34} & {}^{(2)}H_{35} & {}^{(2)}H_{36} \\ {}^{(2)}H_{14} & {}^{(2)}H_{24} & {}^{(2)}H_{34} & {}^{(2)}H_{44} & {}^{(2)}H_{45} & {}^{(2)}H_{46} \\ {}^{(2)}H_{15} & {}^{(2)}H_{25} & {}^{(2)}H_{35} & {}^{(2)}H_{45} & {}^{(2)}H_{55} & {}^{(2)}H_{56} \\ {}^{(2)}H_{16} & {}^{(2)}H_{26} & {}^{(2)}H_{36} & {}^{(2)}H_{46} & {}^{(2)}H_{56} & {}^{(2)}H_{66} \end{pmatrix} \quad (8.45)$$

der Zwei-Elektronen-Basis zu ermitteln.

Die Berechnung der Matrixelemente

$${}^{(2)}H_{\mu\nu} = \int \int \Psi_{\mu}^*(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \{ \hat{H}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \Psi_{\nu}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \quad (8.46)$$

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 :

$${}^{(2)}\mathbf{H} = \begin{pmatrix} {}^{(2)}H_{11} & {}^{(2)}H_{12} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ {}^{(2)}H_{12} & {}^{(2)}H_{22} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & {}^{(2)}H_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & {}^{(2)}H_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & {}^{(2)}H_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & {}^{(2)}H_{66} \end{pmatrix} \quad (8.47)$$

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

$${}^{(2)}H_{11} = 2h_{11} + [11|11] \quad (8.48)$$

$${}^{(2)}H_{12} = [12|21] \quad (8.49)$$

$${}^{(2)}H_{22} = 2h_{22} + [22|22] \quad (8.50)$$

$${}^{(2)}H_{33} = h_{11} + h_{22} + [11|22] + [12|21] \quad (8.51)$$

$${}^{(2)}H_{44} = h_{11} + h_{22} + [11|22] - [12|21] = {}^{(2)}H_{55} = {}^{(2)}H_{66} \quad (8.52)$$

mit einer neuen Definition

$$h_{ab} := \int \psi_a^*(\mathbf{r}_i) \{ \hat{h}(\mathbf{r}_i) \psi_b(\mathbf{r}_i) \} d\mathbf{r}_i \quad (8.53)$$

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

$$[ab|cd] := \int \int \psi_a^*(\mathbf{r}_i) \psi_b(\mathbf{r}_i) |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|^{-1} \psi_c^*(\mathbf{r}_j) \psi_d(\mathbf{r}_j) d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j \quad (8.54)$$

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

8.47 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.

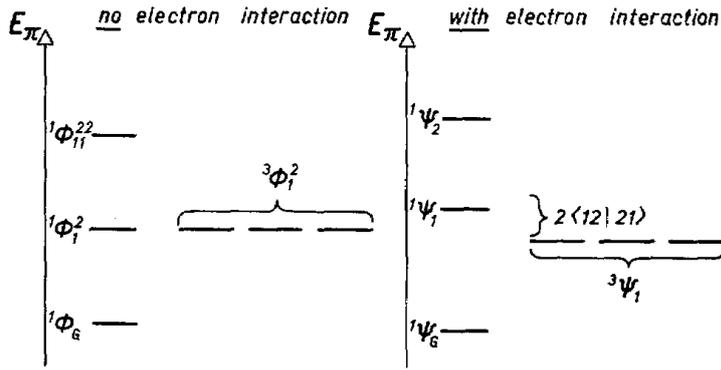


Abbildung 8.1: Minimalbasis-LCAO-Zustandsenergien von H_2 (schematisch). Die linke Seite der Graphik skizziert das Energieniveau-Schema des “independent electron”-Modells, das keine Wechselwirkungsintegrale $[ab|cd]$ kennt.

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

$$\alpha = \frac{1}{2} \arctan \left(\frac{2[12|21]}{2h_{22} + [22|22] - 2h_{11} - [11|11]} \right) \quad (8.55)$$

an, so kommt man zu folgendem Resultat :

$$E_1 = 2h_{11} + [11|11] + X + \sqrt{X^2 + [12|21]^2} \quad (8.56)$$

$$E_2 = 2h_{22} + [22|22] + X - \sqrt{X^2 + [12|21]^2} \quad (8.57)$$

mit

$$X := h_{22} - h_{11} + \frac{1}{2} \{ [22|22] - [11|11] \}. \quad (8.58)$$

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

$$(^2)\mathbf{C} = \begin{pmatrix} \cos \alpha & -\sin \alpha \\ \sin \alpha & \cos \alpha \end{pmatrix}. \quad (8.59)$$

Den bisher skizzierten Regeln zur Berechnung von Elementen der Matrixdarstellung 8.52 des HAMILTON-Operators im Bild der vollständigen Konfigurationswechselwirkung müssen noch weitere hinzugefügt werden. Die Ein-Elektron-Integrale 8.53 und die Zwei-Elektronen-Integrale 8.54 über den delokalisierten, rein ortsabhängigen Molekülorbitalen sind ihrerseits zurückzuführen auf ihre LCAO-Form. Mit

$$\begin{aligned}\psi_a^*(\mathbf{r}_i) &= \sum_{\mu=1}^{N_o} C_{\mu a}^* \phi_{\mu}^*(\mathbf{r}_i) \quad , \quad \psi_b(\mathbf{r}_i) = \sum_{\nu=1}^{N_o} C_{\nu b} \phi_{\nu}(\mathbf{r}_i) \quad , \\ \psi_c^*(\mathbf{r}_j) &= \sum_{\tau=1}^{N_o} C_{\tau c}^* \phi_{\tau}^*(\mathbf{r}_j) \quad , \quad \psi_d(\mathbf{r}_j) = \sum_{\lambda=1}^{N_o} C_{\lambda d} \phi_{\lambda}(\mathbf{r}_j) \quad ,\end{aligned}\quad (8.60)$$

erhält man für die Integrale 8.53 und 8.54 :

$$h_{ab} = \sum_{\mu=1}^{N_o} C_{\mu a}^* \sum_{\nu=1}^{N_o} C_{\nu b} \underbrace{\int \phi_{\mu}^*(\mathbf{r}_i) \{ \hat{h}(\mathbf{r}_i) \phi_{\nu}(\mathbf{r}_i) \} d(\mathbf{r}_i)}_{:=H_{\mu\nu}}, \quad (8.61)$$

$$\begin{aligned}[ab|cd] &= \sum_{\mu=1}^{N_o} C_{\mu a}^* \sum_{\nu=1}^{N_o} C_{\nu b} \sum_{\tau=1}^{N_o} C_{\tau c}^* \sum_{\lambda=1}^{N_o} C_{\lambda d} \\ &\times \underbrace{\int \int \phi_{\mu}^*(\mathbf{r}_i) \phi_{\nu}(\mathbf{r}_i) |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|^{-1} \phi_{\tau}^*(\mathbf{r}_j) \phi_{\lambda}(\mathbf{r}_j) d(\mathbf{r}_i) d(\mathbf{r}_j)}_{:= (\mu\nu|\tau\lambda)}. \quad (8.62)\end{aligned}$$

Die in 8.61 und 8.62 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 8.6 (genauso wie nach 7.22) aus Symmetriegründen determiniert :

$$\mathbf{C} = 2^{-\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} (1 + S_{12})^{-\frac{1}{2}} & (1 - S_{12})^{-\frac{1}{2}} \\ (1 + S_{12})^{-\frac{1}{2}} & -(1 - S_{12})^{-\frac{1}{2}} \end{pmatrix}. \quad (8.63)$$

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

8.4 Die Elektronenkorrelation

Die Konfigurationen $\Psi_1 \equiv \Psi'_1$ (8.26) und $\Psi_2 \equiv \Psi'_2$ (8.27) wurden nur mit einem einzigen Raumorbital ψ_1 beziehungsweise ψ_2 konstruiert, in das beide Elektronen eingesperrt sind ohne einander ausweichen zu können. Ihre Antreffwahrscheinlichkeiten sind an jedem Punkt des Ortsraums identisch.

Die Wechselwirkung beider Konfigurationen bewirkt eine Vermischung der Grundzustandsdeterminante Ψ_1 mit der doppelt angeregten Determinante Ψ_2 , deren raumabhängigen Teile verschieden sind. Diese Beimischung vermag das Ausweichen der Elektronen besser zu beschreiben, weil nunmehr zwei Molekülorbitale besetzt werden können.

Im Gleichgewichtsabstand ist der Beitrag der doppelt angeregten Konfiguration zwar eher klein, sodaß die Grundzustandsgeometrie des Moleküls bereits recht gut mit dem unvermischten Ein-Determinanten-Ansatz Ψ_1 erfaßt werden kann^{8.8}. Bei großen Kernabständen bekommen hingegen beide Komponenten nahezu gleiches Gewicht. Hier ist eine Konfigurationswechselwirkung beider Basis-Determinanten unabdingbar.

Das falsche asymptotische Verhalten der Energie ${}^{(2)}H_{11}$ des Ein-Determinanten-Ansatzes Ψ_1 ist Folge des Umstands, daß das doppelt besetzte Molekülorbital Ψ_1 über das ganze Zwei-Zentren-System delokalisiert ist, sowohl bei kurzen aber auch bei beliebig großen Abständen. Die homolytische Dissoziation des H_2 -Moleküls in zwei H-Atome ist auf diese Weise nicht gut beschreibbar. Qualitativ korrekt wird die Homolyse des Wasserstoffmoleküls erst durch den Zwei-Konfigurationen-Ansatz des 2×2 -Blocks von 8.47 erfaßt, wie aus Abbildung 8.2 hervorgeht.

^{8.8} Ein-Determinanten-Ansätze sind charakteristisch für Hartree-Fock-Theorien von "Restricted"- und "Unrestricted"-Typ (UHF beziehungsweise RHF), von denen im nächsten Kapitel die Rede sein wird.

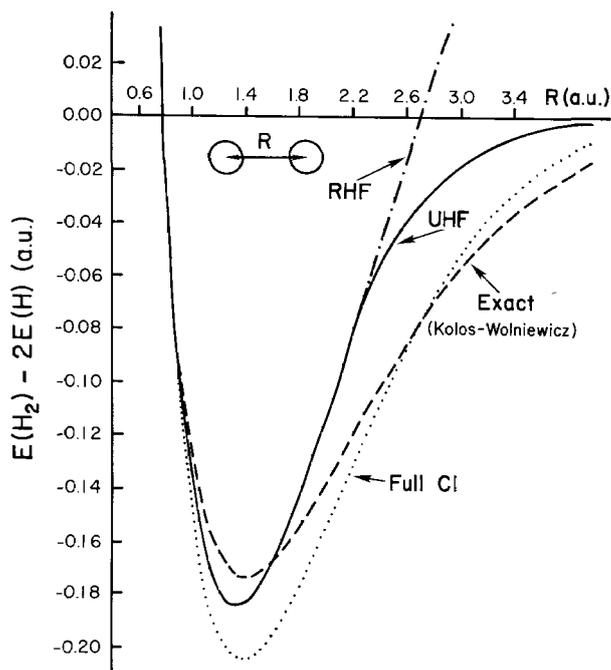


Abbildung 8.2: Potentialkurven des H₂-Moleküls (beschrieben in einer mit dem Kürzel STO-3G charakterisierten Orbitalbasis von Gauss-Funktionen (Erläuterung folgt später). Man beachte : auch die STO-3G-Energie des H-Atoms ist > -0.5 H; das Variationsprinzip erscheint nur (wegen der Differenzbildung) verletzt worden zu sein.

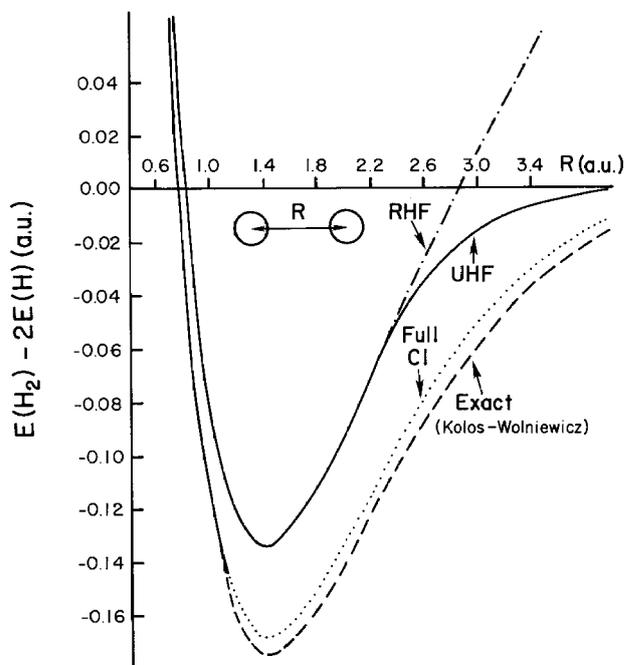


Abbildung 8.3: Potentialkurven des H₂-Moleküls (beschrieben in einer mit dem Kürzel 6-31G** charakterisierten Orbitalbasis von Gauss-Funktionen (Erläuterung folgt später).

Kapitel 9

Mehrelektronen-Atompaare

Sind die beiden Kerne des Zwei-Elektronen-Problems allerdings verschieden wie zum Beispiel im Fall des HeH^\oplus -Molekülions, so sind die Linearkoeffizienten 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.

9.1 Hartree-Fock-Roothaan-Theorie

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 :

$$\Psi_0(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_{N_e}) := \left| \psi_1 \bar{\psi}_1 \psi_2 \bar{\psi}_2 \cdots \psi_{\frac{N_e}{2}} \bar{\psi}_{\frac{N_e}{2}} \right|. \quad (9.1)$$

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 :

$${}^{(N_e)}E_0 = \int \Psi_0^*(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_{N_e}) \{ \hat{H}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_e}) \Psi_0(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_{N_e}) \} d^{N_e} \mathbf{x}$$

$$= 2 \sum_{a=1}^{\frac{N_e}{2}} h_{aa} + \sum_{a=1}^{\frac{N_e}{2}} \sum_{c=1}^{\frac{N_e}{2}} \{2[aa|cc] - [ac|ca]\}, \quad (9.2)$$

und durch Einsetzen der LCAO-Entwicklungen aus 8.60 :

$$\begin{aligned} (N_e)E_0 &= 2 \sum_{a=1}^{\frac{N_e}{2}} \sum_{\mu=1}^{N_o} C_{\mu a}^* \sum_{\nu=1}^{N_o} C_{\nu a} H_{\mu\nu} \\ &+ 2 \sum_{a=1}^{\frac{N_e}{2}} \sum_{c=1}^{\frac{N_e}{2}} \sum_{\mu=1}^{N_o} C_{\mu a}^* \sum_{\nu=1}^{N_o} C_{\nu a} \sum_{\tau=1}^{N_o} C_{\tau c}^* \sum_{\lambda=1}^{N_o} C_{\lambda c} (\mu\nu|\tau\lambda) \\ &- \sum_{a=1}^{\frac{N_e}{2}} \sum_{c=1}^{\frac{N_e}{2}} \sum_{\mu=1}^{N_o} C_{\mu a}^* \sum_{\nu=1}^{N_o} C_{\nu c} \sum_{\tau=1}^{N_o} C_{\tau c}^* \sum_{\lambda=1}^{N_o} C_{\lambda a} (\mu\nu|\tau\lambda). \end{aligned} \quad (9.3)$$

Nach Vertauschen der Indizes ν und λ im letzten Term, dem ‘‘Austausch-Teil’’, lautet 9.3 :

$$\begin{aligned} (N_e)E_0 &= 2 \sum_{\mu=1}^{N_o} \sum_{\nu=1}^{N_o} H_{\mu\nu} \sum_{a=1}^{\frac{N_e}{2}} C_{\mu a}^* C_{\nu a} \\ &+ 2 \sum_{\mu=1}^{N_o} \sum_{\nu=1}^{N_o} \sum_{\tau=1}^{N_o} \sum_{\lambda=1}^{N_o} (\mu\nu|\tau\lambda) \sum_{a=1}^{\frac{N_e}{2}} \sum_{c=1}^{\frac{N_e}{2}} C_{\mu a}^* C_{\nu a} C_{\tau c}^* C_{\lambda c} \\ &- \sum_{\mu=1}^{N_o} \sum_{\nu=1}^{N_o} \sum_{\tau=1}^{N_o} \sum_{\lambda=1}^{N_o} (\mu\lambda|\tau\nu) \sum_{a=1}^{\frac{N_e}{2}} \sum_{c=1}^{\frac{N_e}{2}} C_{\mu a}^* C_{\nu a} C_{\tau c}^* C_{\lambda c}. \end{aligned} \quad (9.4)$$

Damit die Orthonormierung der Molekülorbitale ^{9.1}, welche in der Grundzustandsdeterminante 9.1 enthalten sind, bei der Variationsrechnung gewährleistet bleibt, bedient man sich der *LAGRANGESchen Methode der unbestimmten Multiplikatoren*. Anstelle einer 7.6 analogen Optimierungsbedingung

$$\frac{\partial (N_e)E_0}{\partial C_{\mu a}^*} = 0 \quad (9.5)$$

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

$$\frac{\partial}{\partial C_{\mu a}^*} \left((N_e)E_0 - 2 \sum_{a=1}^{\frac{N_e}{2}} \underbrace{\left\{ \sum_{\mu=1}^{N_o} \sum_{\nu=1}^{N_o} C_{\mu a}^* S_{\mu\nu} C_{\nu a} - 1 \right\}}_{=1} E_{aa} \right) = 0. \quad (9.6)$$

^{9.1} Das aus den Regeln zur Berechnung von Integralen in einer Basis von Slater-Determinanten gewonnene Ergebnis 9.2 besitzt nur für orthonormierte Molekülorbitale Gültigkeit.

$\frac{N_e}{2}$ 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.

Einsetzen von 9.4 in 9.6 ergibt :

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial}{\partial C_{\mu a}^*} \left(2 \sum_{\mu=1}^{N_o} \sum_{\nu=1}^{N_o} H_{\mu\nu} \sum_{a=1}^{\frac{N_e}{2}} C_{\mu a}^* C_{\nu a} \right. \\
& + 2 \sum_{\mu=1}^{N_o} \sum_{\nu=1}^{N_o} \sum_{\tau=1}^{N_o} \sum_{\lambda=1}^{N_o} (\mu\nu|\tau\lambda) \sum_{a=1}^{\frac{N_e}{2}} \sum_{c=1}^{\frac{N_e}{2}} C_{\mu a}^* C_{\nu a} C_{\tau c}^* C_{\lambda c} \\
& - \sum_{\mu=1}^{N_o} \sum_{\nu=1}^{N_o} \sum_{\tau=1}^{N_o} \sum_{\lambda=1}^{N_o} (\mu\lambda|\tau\nu) \sum_{a=1}^{\frac{N_e}{2}} \sum_{c=1}^{\frac{N_e}{2}} C_{\mu a}^* C_{\nu a} C_{\tau c}^* C_{\lambda c} \\
& \left. - 2 \sum_{a=1}^{\frac{N_e}{2}} \left\{ \sum_{\mu=1}^{N_o} \sum_{\nu=1}^{N_o} C_{\mu a}^* S_{\mu\nu} C_{\nu a} - 1 \right\} E_{aa} \right) = 0. \quad (9.7)
\end{aligned}$$

Durch partielles Differenzieren von 9.7 nach einem speziellen $C_{\mu a}^*$ ^{9.2} erhält man^{9.3} :

$$\begin{aligned}
& 2 \sum_{\nu=1}^{N_o} H_{\mu\nu} C_{\nu a} + 4 \sum_{\nu=1}^{N_o} \sum_{\tau=1}^{N_o} \sum_{\lambda=1}^{N_o} (\mu\nu|\tau\lambda) \sum_{c=1}^{\frac{N_e}{2}} C_{\nu a} C_{\tau c}^* C_{\lambda c} \\
& - 2 \sum_{\nu=1}^{N_o} \sum_{\tau=1}^{N_o} \sum_{\lambda=1}^{N_o} (\mu\lambda|\tau\nu) \sum_{c=1}^{\frac{N_e}{2}} C_{\nu a} C_{\tau c}^* C_{\lambda c} - 2 \sum_{\nu=1}^{N_o} S_{\mu\nu} C_{\nu a} E_{aa} = 0, \quad (9.9)
\end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned}
& \sum_{\nu=1}^{N_o} \left(\underbrace{H_{\mu\nu} + \sum_{\tau,\lambda=1}^{N_o} 2 \sum_{c=1}^{\frac{N_e}{2}} C_{\tau c}^* C_{\lambda c} \left\{ (\mu\nu|\tau\lambda) - \frac{1}{2} (\mu\lambda|\tau\nu) \right\}}_{:=F_{\mu\nu}} \right) C_{\nu a} \\
& = \sum_{\nu=1}^{N_o} S_{\mu\nu} C_{\nu a} E_{aa}. \quad (9.10)
\end{aligned}$$

Mit den neu eingeführten Definitionen lautet 9.10 in kompakter Matrixschreibweise :

$$(\mathbf{FC})_{\mu a} = (\mathbf{SCE})_{\mu a}, \quad (9.11)$$

^{9.2}Partielle Differentiation nach einem speziellen $C_{\nu a}$ liefert das entsprechende komplex konjugierte Resultat.

^{9.3} 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 9.7 doppelt : Einmal für $\mu = \mu'$ und $a = a'$ sowie ein zweites Mal für $\tau = \mu'$ und $c = a'$. Dies führt zu den Summen

$$\sum_{\nu,\tau,\lambda=1}^{N_o} (\mu' \lambda |\tau \nu) \sum_{c=1}^{\frac{N_e}{2}} C_{\nu a'} C_{\tau c}^* C_{\lambda c} + \sum_{\mu,\nu,\lambda=1}^{N_o} (\mu \lambda |\mu' \nu) \sum_{a=1}^{\frac{N_e}{2}} C_{\mu a}^* C_{\nu a} C_{\lambda a'}, \quad (9.8)$$

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

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

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SCE}. \quad (9.12)$$

Gleichung 9.12 ist formal der Matrixformulierung 7.11 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 7.11 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 9.1 aus antisymmetrisierten Produkten der energieärmsten Spinorbitale zusammensetzt, summiert man zur Konstruktion der in 9.10 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 7.7 definierte Überlappungsmatrix \mathbf{S} HERMITESch.

9.1.1 “Self-Consistent Field”-Verfahren

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”).
- \implies Nächste Iteration $I \leftarrow I + 1$:
- $\mathbf{F}^{(I)}$ nach 9.10 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 :

$$\left\{ \frac{1}{N_o^2} \sum_{\mu,\nu=1}^{N_o} (P_{\mu\nu}^{(I)} - P_{\mu\nu}^{(I-1)})^2 \right\}^{\frac{1}{2}} < \varepsilon \quad (9.13)$$

einen vorgegebenen Schwellenwert ε ?

- Nein : Iterationszyklus fortsetzen bei \implies .
- Ja : “SCF”. Selbstkonsistenz von vorgegebener und errechneter Dichtematrix.

Elektronische Grundzustandsenergie

$${}^{(N_e)}E_0 = \frac{1}{2} \sum_{\mu,\nu=1}^{N_o} P_{\nu\mu} (H_{\mu\nu} + F_{\mu\nu}), \quad (9.14)$$

und BORN-OPPENHEIMER-Gesamtenergie^{9.4} berechnen :

$${}^{(N_e)}E_0^t = {}^{(N_e)}E_0 + \sum_{A=1}^{N_a} \sum_{B>A}^{N_a} \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|}. \quad (9.15)$$

Zu beachten ist, daß wegen

$${}^{(N_e)}E_0 = \sum_{a=1}^{\frac{N_e}{2}} \left(E_{aa} + \sum_{\mu,\nu=1}^{N_o} C_{\mu a}^* H_{\mu\nu} C_{\nu a} \right) \quad (9.16)$$

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.

^{9.4} falls die klassische Kernabstoßungsenergie nicht bereits im Hamilton-Operator enthalten ist wie in 8.1.

9.1.2 Populationsanalysen und Atompopulationen

Das HARTREE-FOCK-ROOTHAAN-Verfahren erzeugt aus einem Satz von N_o lokalen Atomorbitalen $\{\phi_\mu(\mathbf{r}-\mathbf{R}_M) | M = 1, 2, \dots, N_a; \mu = 1, 2, \dots, n_o(M)\}$ ebensoviele delokalisierte Molekülorbitale $\{\psi_j(\mathbf{r}) | j = 1, 2, \dots, N_o\}$, von denen die $\frac{N_e}{2}$ energieärmsten bis zur Selbstkonsistenz iteriert wurden^{9.5}. Die Summe der Normierungsintegrale über den (bereits normierten) $\frac{N_e}{2}$ doppelt besetzten Molekülorbitalen muß folglich die Gesamtzahl N_e der Elektronen konservieren :

$$2 \sum_a^{\frac{N_e}{2}} \underbrace{\int \psi_a^*(\mathbf{r}) \psi_a(\mathbf{r}) d\mathbf{r}}_{=1} = N_e. \quad (9.17)$$

Einsetzen des LCAO-Variationsansatzes 7.5 ergibt :

$$\begin{aligned} N_e &= 2 \sum_a^{\frac{N_e}{2}} \int \sum_\mu^{N_o} C_{\mu a}^* \phi_\mu^*(\mathbf{r}) \sum_\nu^{N_o} C_{\nu a} \phi_\nu(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= \sum_\mu^{N_o} \sum_\nu^{N_o} \underbrace{2 \sum_a^{\frac{N_e}{2}} C_{\mu a}^* C_{\nu a}}_{=P_{\nu\mu}} \underbrace{\int \phi_\mu^*(\mathbf{r}) \phi_\nu(\mathbf{r}) d\mathbf{r}}_{=S_{\mu\nu}} \\ &= \sum_\mu^{N_o} \sum_\nu^{N_o} P_{\nu\mu} S_{\mu\nu} = \sum_\nu^{N_o} (\mathbf{PS})_{\nu\nu} = tr(\mathbf{PS}) \\ &= \sum_\mu^{N_o} \sum_\nu^{N_o} S_{\mu\nu} P_{\nu\mu} = \sum_\mu^{N_o} (\mathbf{SP})_{\mu\mu} = tr(\mathbf{SP}). \end{aligned} \quad (9.18)$$

Dieses Ergebnis gibt eine Möglichkeit an die Hand, zum Beispiel die Spur-Komponente $(\mathbf{PS})_{\mu\mu}$ als denjenigen Anteil der Gesamtheit aller Elektronen zu interpretieren, die dem Atomorbital ϕ_μ zugeordnet ist. Summiert man ferner über allen Atomorbitalen eines Zentrums M , so erhält man eine Größe

$$Q_{MM} := \sum_{\mu \in M} (\mathbf{PS})_{\mu\mu}, \quad (9.19)$$

die dem M -ten Atom seinen lokalen Anteil an der Gesamtpopulation aller N_e Elektronen zuteilt : seine *Atompopulation*.

^{9.5} N_a bezeichnet die Zahl der Atome, $n_o(M)$ die Zahl der Basisfunktionen des M -ten Zentrums. N_e ist die gerade Zahl der Elektronen des geschlossenschaligen Systems.

Wie 9.18 bereits gezeigt hat, ist eine solche Zuordnung allerdings leider keineswegs eindeutig. Vielmehr gilt allgemein :

$$N_e = \sum_{\mu}^{N_o} (\mathbf{S}^x \mathbf{P} \mathbf{S}^{(1-x)})_{\mu\mu} = \text{tr}(\mathbf{S}^x \mathbf{P} \mathbf{S}^{(1-x)}) \quad 0 \leq x \leq 1. \quad (9.20)$$

Die Parameterwahl $x := 0$ führt zur MULLIKENSchen *Populationsanalyse* mit der Atompopulations-Definition 9.19. Sie ist dadurch ausgezeichnet, daß jedes Diagonalelement zu einem der eindeutig lokalisierten Atomorbitale des LCAO-Basissatzes gehört^{9.6}.

9.1.3 Bindungsordnungen, Atomvalenzen und -ladungen

Die folgende Verallgemeinerung von 9.19 führt zu einer weiteren Kenngröße

$$Q_{MN} := \sum_{\mu \in M} \sum_{\nu \in N} (\mathbf{P} \mathbf{S})_{\mu\nu} (\mathbf{P} \mathbf{S})_{\nu\mu} \quad N \neq M, \quad (9.21)$$

die nach MAYER mit der chemisch nützlichen Idee einer *Bindungsordnung* in Zusammenhang gebracht werden kann^{9.7}.

Atompopulationen Q_{MM} und Bindungsordnungen Q_{MN} ($N \neq M$) bilden eine atomindizierte reellwertige und symmetrische Matrix, die oft *Bindungsordnungsmatrix* genannt wird.

Summiert man sämtliche Bindungsordnungen Q_{MN} (eines geschlossenschaligen Elektronensystems), an denen ein ausgewähltes Atom M beteiligt ist, so erhält man nach MAYER dessen *Valenz* v_M :

$$v_M := \sum_{N \neq M} Q_{MN}. \quad (9.22)$$

Daß die so definierten Bindungsordnungen und Valenzen mit Modellvorstellungen harmonieren, die in chemischen Valenzstrichformeln ihren Ausdruck finden, zeigt Abbildung 9.1.

Durch Subtraktion der Atompopulation Q_{MM} des M -ten Zentrums von dessen Kernladung Z_M erhält man eine weitere chemisch deutbare Kenngröße, die atomare *Partiellladung* q_M :

$$q_M := Z_M - Q_{MM} \quad (9.23)$$

^{9.6} Bei allen Populationsanalysen ist es ferner wichtig, "gewogene" LCAO-Basissätze zu verwenden : zentrierte man zum Beispiel alle Basisfunktionen an nur einem Zentrum (formal durchaus möglich), so wären zugehörige Atompopulationen nicht aussagekräftig.

^{9.7} I. Mayer : "Bond Order and Valence : Relations to Mulliken's Population Analysis". *Int. J. Quantum Chem.* **26** (1984), 151.

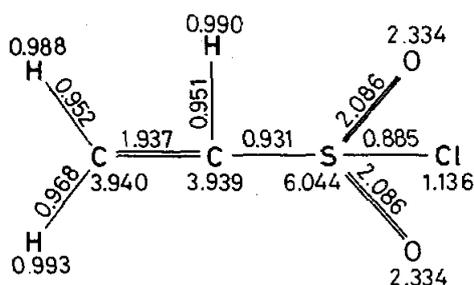


Abbildung 9.1: Bindungsordnungs- und Valenzindizes des Ethensulfochlorid-Moleküls $\text{CH}_2=\text{CH-SO}_2\text{Cl}$ (berechnet in einer STO-3G-Minimalbasis).

Für die mit einer LCAO-Minimalbasis erzeugten Partialladungen, Atomvalenzen und Bindungsordnungen der isoelektronischen Atompaare LiF, BeO, BN und CC kann man die folgenden *Hartree-Fock-Roothaan*-Resultate^{9.8} errechnen :

MN	$ \mathbf{R}_M - \mathbf{R}_N $	Q_{MN}	Q_{MM}	Q_{NN}	q_M	q_N	v_M	v_N
LiF	2.65	1.29	2.75	9.25	+0.25	-0.25	1.29	1.29
BeO	2.39	2.43	3.70	8.30	+0.30	-0.30	2.43	2.43
BN	2.32	3.16	4.71	7.29	+0.29	-0.29	3.16	3.16
CC	2.33	3.33	6.00	6.00	+0.00	-0.00	3.33	3.33

Trotz der Willkür, der den tabellierten Kenngrößen systematisch anhaftet, erweisen sie sich als interpretierbar in vertrauter chemischer Terminologie :

- Starke Ladungspolarität weist auf einen ionischen Bindungscharakter hin.
- Schwach polarisierte Atompaare sind als kovalent gebunden anzusehen.
- Über den (partiellen) Ein-, Zwei-, Dreifach- und sogar Vierfach-Bindungscharakter geben die Q_{MN} Auskunft.
- Atomare Wertigkeiten (Zahl der Valenzstriche) werden durch die Größen v_M wiedergegeben.
- Elektronegative Atome zeigen besonders negative Partialladungen.

^{9.8} In atomaren Einheiten. Zur Berechnung der energieniedrigsten Singulett-Zustände und deren Energien wurde eine STO-6G-Minimalbasis verwendet.

9.1.4 Partitionierung der elektronischen Energie

Die Gesamtenergie des HARTREE-FOCK-ROOTHAAN-Grundzustands

$${}^{(N_e)}E_0^t = \frac{1}{2} \sum_{\mu}^{N_o} \sum_{\nu}^{N_o} P_{\nu\mu} (H_{\mu\nu} + F_{\mu\nu}) + \sum_M^{N_a} \sum_{N>M}^{N_a} \frac{\overbrace{Z_M Z_N}^{:=Q_{MN}^r}}{|\mathbf{R}_M - \mathbf{R}_N|} \quad (9.24)$$

ist mit der Formel 9.18 für die Zahl N_e der Elektronen strukturell verwandt. Zunächst unterteile man die HAMILTON-Matrix \mathbf{H} nach 8.61, 8.53 und 8.1 in ihre kinetischen und attraktiven Bestandteile ($K_{\mu\nu}$ beziehungsweise $A_{\mu\nu}$) :

$$H_{\mu\nu} := K_{\mu\nu} + A_{\mu\nu} \quad (9.25)$$

mit

$$K_{\mu\nu} := \int \phi_{\mu}^*(\mathbf{r}) \left\{ -\frac{1}{2} \Delta(\mathbf{r}) \phi_{\nu}(\mathbf{r}) \right\} d\mathbf{r} \quad (9.26)$$

und

$$A_{\mu\nu} := - \sum_{C=1}^{N_a} Z_C \int \phi_{\mu}^*(\mathbf{r}) |\mathbf{r} - \mathbf{R}_C|^{-1} \phi_{\nu}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (9.27)$$

Auf ähnliche Weise zerlege man die FOCK-Matrix \mathbf{F} nach 9.10 in ihre kinetischen und attraktiven, COULOMB- (\mathbf{F}^C) und Austauschanteile (\mathbf{F}^E)

$$F_{\mu\nu} := K_{\mu\nu} + A_{\mu\nu} + 2F_{\mu\nu}^C + 2F_{\mu\nu}^E \quad (9.28)$$

mit

$$F_{\mu\nu}^C := \frac{1}{2} \sum_{\tau}^{N_o} \sum_{\lambda}^{N_o} P_{\lambda\tau} (\mu\nu|\tau\lambda) \quad (9.29)$$

und

$$F_{\mu\nu}^E := -\frac{1}{4} \sum_{\tau}^{N_o} \sum_{\lambda}^{N_o} P_{\lambda\tau} (\mu\lambda|\tau\nu). \quad (9.30)$$

Mit diesen Definitionen kann 9.24 wie folgt geschrieben werden :

$$\begin{aligned} {}^{(N_e)}E_0 &= \sum_{\mu}^{N_o} \sum_{\nu}^{N_o} P_{\nu\mu} \{ K_{\mu\nu} + A_{\mu\nu} + F_{\mu\nu}^C + F_{\mu\nu}^E \} \\ &= \sum_{\nu}^{N_o} \{ (\mathbf{PK})_{\nu\nu} + (\mathbf{PA})_{\nu\nu} + (\mathbf{PF}^C)_{\nu\nu} + (\mathbf{PF}^E)_{\nu\nu} \} \\ &= \text{tr}(\mathbf{PK}) + \text{tr}(\mathbf{PA}) + \text{tr}(\mathbf{PF}^C) + \text{tr}(\mathbf{PF}^E) \\ &= \sum_{\mu}^{N_o} \{ (\mathbf{KP})_{\mu\mu} + (\mathbf{AP})_{\mu\mu} + (\mathbf{F}^C\mathbf{P})_{\mu\mu} + (\mathbf{F}^E\mathbf{P})_{\mu\mu} \} \\ &= \text{tr}(\mathbf{KP}) + \text{tr}(\mathbf{AP}) + \text{tr}(\mathbf{F}^C\mathbf{P}) + \text{tr}(\mathbf{F}^E\mathbf{P}). \end{aligned} \quad (9.31)$$

Anschließend kann man versuchen, die kinetischen, attraktiven, COULOMB- und Austauschanteile der elektronischen Energie in Ein- und Zwei-Zentren-Komponenten zu zerlegen.

Läßt sich zum Beispiel den folgenden (in Analogie zu den MULLIKENSchen Atompopulationen Q_{MM} und den MULLIKEN-MAYERSchen Bindungsordnungen Q_{MN} ($N \neq M$) formulierten) energetischen Kenngrößen :

$$Q_{MM}^K := \sum_{\mu \in M} (\mathbf{PK})_{\mu\mu} \quad \text{und} \quad Q_{MN}^K := \sum_{\mu \in M} \sum_{\nu \in N} (\mathbf{PK})_{\mu\nu} (\mathbf{PK})_{\nu\mu} \quad (9.32)$$

$$Q_{MM}^A := \sum_{\mu \in M} (\mathbf{PA})_{\mu\mu} \quad \text{und} \quad Q_{MN}^A := \sum_{\mu \in M} \sum_{\nu \in N} (\mathbf{PA})_{\mu\nu} (\mathbf{PA})_{\nu\mu} \quad (9.33)$$

$$Q_{MM}^C := \sum_{\mu \in M} (\mathbf{PF}^C)_{\mu\mu} \quad \text{und} \quad Q_{MN}^C := \sum_{\mu \in M} \sum_{\nu \in N} (\mathbf{PF}^C)_{\mu\nu} (\mathbf{PF}^C)_{\nu\mu} \quad (9.34)$$

$$Q_{MM}^E := \sum_{\mu \in M} (\mathbf{PF}^E)_{\mu\mu} \quad \text{und} \quad Q_{MN}^E := \sum_{\mu \in M} \sum_{\nu \in N} (\mathbf{PF}^E)_{\mu\nu} (\mathbf{PF}^E)_{\nu\mu} \quad (9.35)$$

eine chemisch ebenso sinnvolle Bedeutung beimessen ? Können diese für die Analyse der chemischen Bindungsverhältnisse eine Rolle spielen ?

Die besondere Bedeutung der Ein- und Zwei-Zentren-Anteile der kinetischen Energie wird vor allem hervorzuheben sein, zumal die außerdiagonalen Matrixelemente Q_{MN}^K (im Gegensatz zu den Q_{MN}^A , Q_{MN}^C und Q_{MN}^E keinerlei (später zu besprechende) Mehr-Zentren-Anteile enthalten können.

Ist ferner ein betragsgroßes Diagonalelement Q_{MM}^K als "hot spot" zu interpretieren, der bei chemischen Reaktionen seine hohe Bewegungsenergie auf den Reaktionspartner zu übertragen trachtet ?

Schließlich : läßt sich vielleicht (mit einiger Erfahrung) eine molekulare *Signatur* erarbeiten, die die chemische Systematik der Stoffklassen und Reaktionstypen qualitativ widerzuspiegeln und zusätzlich zu quantifizieren vermag ?

**Das Stück ist aus.
Doch sehen wir betroffen
Den Vorhang zu
Und alle Fragen offen !**

9.2 Dichtefunktionaltheorie

Kapitel 10

Rückblick und Ausblick