

QUANTENMECHANIK DER MOLEKÜLE

Eine Einführung in die Theoretische Chemie

Teil 1: Grundlagen und Atombau

H.-J. Werner
Institut für Theoretische Chemie
Universität Stuttgart
70569 Stuttgart, FRG

(Copyright © H.-J. Werner, Universität Stuttgart, 2001)

Vorwort

Dieses Skript entstand aus der Vorlesung „Einführung in die Theoretische Chemie“, die ich mehrfach an der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld gehalten habe.

Im ersten Teil werden die Grundlagen der Quantenmechanik und die üblichen „exakten Lösungen“ behandelt. Anschließend werden Näherungsmethoden eingeführt und zur Beschreibung von atomaren und molekularen Vielteilchen-Wellenfunktionen angewandt. Im letzten Teil des Skripts werden schließlich die Elektronenstruktur, Spektren und Eigenschaften von kleinen Molekülen diskutiert. Grundlegende Voraussetzung hierfür ist das Verständnis der vorher erläuterten Drehimpulsalgebra und der Gruppentheorie. Dabei läßt sich das für den Chemiker meist ungewohnte Umgehen mit abstrakten Operatoren nicht vermeiden. Allerdings ist die benötigte Mathematik sehr einfach, und nach einiger Eingewöhnungszeit hoffentlich für jeden Studenten nachvollziehbar.

Den Herren Andreas Berning, Dr. Bernd Hartke und Dr. Guntram Rauhut danke ich für ihren großen Einsatz bei der Ausarbeitung der Übungsaufgaben und Herrn Berning und Herrn Marcus Schweizer insbesondere für das mühsame Erstellen der zahlreichen Abbildungen in diesem Skript. Herrn Marcus Schweizer danke ich ebenfalls für sorgfältiges Korrekturlesen und die Beseitigung vieler Druckfehler.

H.-J. Werner, Oktober 2001

Literatur

Dieses Skript kann und soll das Studium von Lehrbüchern nicht ersetzen. Im folgenden sind einige Lehrbücher, die zur Ergänzung der Vorlesung verwendet werden können, zusammengestellt (ohne Anspruch auf Vollständigkeit!).

P. W. Atkins and R.S. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics*, Oxford University Press (3rd ed. 1997).

F. A. Cotton, *Chemical Applications of Group Theory*, Wiley, New York (3rd ed. 1990).

E. Fick, *Einführung in die Grundlagen der Quantentheorie*, Akademische Verlagsgesellschaft Frankfurt/M (6te Auflage 1988).

W. Kutzelnigg, *Einführung in die Theoretische Chemie*, VCH, Weinheim, Band 1 (erste korrigierte Auflage 1992) und Band 2 (2te Auflage 1994).

I. N. Levine, *Quantum Chemistry*, Allyn and Bacon, Boston (4th ed. 1991).

R. McWeeny, *Methods of Molecular Quantum Mechanics*, Academic Press (2nd ed. 1992).

A. Messiah, *Quantenmechanik*, WdeG, Berlin, Band 1 (2te Auflage 1991) und Band 2 (3te Auflage 1990).

L. Pauling and B. Wilson, *Introduction to Quantum Mechanics*, Mc Graw Hill, New York (1935) oder Dover, Mineola (reprint 1985).

F. L. Pilar, *Elementary Quantum Chemistry*, Mc Graw Hill (2nd ed. 1990).

J. Reinhold, *Einführung in die Theoretische Chemie*, Teubner Verlag, Stuttgart (1994)

H. H. Schmidtke, *Quantenchemie*, VCH, Weinheim (2te Auflage 1994).

A. Szabo and N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, Mc Graw Hill, New York (1st ed. revised 1989) oder Dover, Mineola (reprint 1996).

M. Tinkham, *Group Theory and Quantum Mechanics*, Mc Graw Hill, New York (1964).

Der Vorlesung liegt überwiegend das Buch von P. W. Atkins und R. S. Friedman zugrunde.

Inhaltsverzeichnis

1	Wege zur Quantentheorie	9
1.1	Schwarzkörperstrahlung	9
1.2	Wärmekapazitäten von Festkörpern	14
1.3	Der photoelektrische Effekt	16
1.4	Der Compton-Effekt	17
1.5	Atomspektren und das Bohrsche Atommodell	18
1.6	Die Wellennatur der Materie	19
1.7	Die Unschärferelation	20
2	Die Postulate der Quantenmechanik	21
2.1	Die Bornsche Interpretation der Wellenfunktion	21
2.2	Die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung	21
2.3	Der Hamilton-Operator	25
2.4	Die Postulate der Quantenmechanik	27
2.5	Die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung	28
2.6	Quantisierung	30
3	Funktionen und Operatoren	35
3.1	Die Dirac'sche Bracket Schreibweise	35
3.2	Adjungierte Operatoren	36
3.3	Hermiteische Operatoren	36
3.4	Entartete Funktionen	38
3.5	Der Einheitsoperator	40
3.6	Matrixdarstellung von Funktionen und Operatoren	40
3.7	Matrixdarstellung von Eigenwertgleichungen	43
3.8	Unitäre Transformationen	45
4	Operatoren und Observablen	49
4.1	Entwicklung von Erwartungswerten nach Eigenfunktionen	49
4.2	Gleichzeitige Bestimmung von Observablen	50
4.3	Die Heisenbergsche Unschärferelation	52
4.4	Zeitevolution von Observablen	55
5	Exakte Lösungen der Schrödinger-Gleichung	57
5.1	Freie Translation eines Teilchens	57
5.2	Teilchen im Kasten	59
5.3	Der harmonische Oszillator	64

5.4	Schwingungsspektren zweiatomiger Moleküle	69
6	Drehimpulse in der Quantenmechanik	73
6.1	Die Drehimpulsoperatoren	73
6.2	Die Matrixelemente der Drehimpulsoperatoren	76
6.3	Das Vektormodell für Drehimpulse	79
6.4	Die Drehimpulseigenfunktionen	80
6.5	Kopplung von Drehimpulsen	84
6.6	Die Energieniveaus eines starren Rotators	93
6.7	Rotations-Schwingungsspektren zweiatomiger Moleküle	94
7	Das Wasserstoffatom	101
7.1	Separation der Schrödinger-Gleichung	101
7.2	Die Lösungen der Radialgleichung	102
7.3	Knotenflächen	107
8	Näherungsmethoden	109
8.1	Das Variationsprinzip	109
8.2	Zeitunabhängige Störungstheorie	112
8.3	Variations-Störungsrechnung	115
8.4	Störungstheorie für entartete Zustände	119
8.5	Der anharmonische Oszillator	121
8.6	Der Zeeman-Effekt	123
8.7	Der Elektronenspin	124
9	Das He-Atom	129
9.1	Der Grundzustand	129
9.2	Angeregte Zustände des He-Atoms	131
9.3	Spineigenfunktionen des He-Atoms	133
10	Vielteilchen-Wellenfunktionen	139
10.1	Unabhängige Teilchen	139
10.2	Das Pauli-Prinzip und Slaterdeterminanten	140
10.3	Die Hartree-Fock-Näherung	141
10.4	Møller-Plesset-Störungstheorie	143
10.5	Konfigurationswechselwirkung	145
10.6	Das Aufbauprinzip und Periodensystem	145
10.7	Spineigenfunktionen für N-Elektronen-Wellenfunktionen	146
10.8	Drehimpulseigenfunktionen und Termsymbole	153
10.9	Die Hund'schen Regeln	156
11	Hartree-Fock-Theorie	159
11.1	Matrixelemente zwischen Slaterdeterminanten	159
11.2	Der Energieerwartungswert	163
11.3	Closed-Shell Hartree-Fock-Theorie	165
11.4	Die LCAO-Näherung	168
11.5	Die Elektronendichte	173

11.6 Erwartungswerte und Dichtematrizen	177
11.7 Koopmans Theorem	179
11.8 Brillouins Theorem	181
12 Molekulare Wellenfunktionen	183
12.1 Die molekulare Schrödingergleichung	183
12.2 Die Born-Oppenheimer-Näherung	184

Inhaltsverzeichnis

1 Wege zur Quantentheorie

Bis etwa 1900 glaubte man, daß die klassische Physik die Natur konsistent und vollständig beschreiben könnte. Im klassischen Universum wurde *Strahlung* und *Materie* unterschieden. Materie besteht aus genau lokalisierbaren Teilchen, deren Bewegungen durch die Newtonsche Mechanik exakt beschrieben und vorhergesagt werden können. So wurde z.B. mit Hilfe der Newtonschen Gesetze die Existenz des Planeten Neptun auf Grund der gemessenen Störungen von Uranus vorausgesagt (Leverrier, Adams, 1846). Strahlung wurde durch die elektromagnetische Theorie von Maxwell (1855) beschrieben, die die Erkenntnisse von Coulomb, Ampère, Gauss, Volta und Faraday in sich vereinigte. Mit Hilfe dieser Theorie sagte Maxwell die Existenz von elektromagnetischen Wellen voraus, die 1887 durch die Entdeckung der Radiowellen von Hertz spektakulär bestätigt wurde. Im Gegensatz zur Materie läßt sich im klassischen Bild Strahlung nicht im Raum lokalisieren, sondern hat Wellennatur und wird durch die Komponenten des elektrischen und magnetischen Feldes an jedem Ort des Raumes charakterisiert. Die Wellennatur des Lichts war am Ende des vorigen Jahrhunderts allgemein anerkannt und durch die Fresnelschen Interferenzexperimente und Youngs Beugungsversuche bewiesen. Grundlegende Erkenntnisse der Thermodynamik wurden von Gibbs, van't Hoff, Arrhenius und Ostwald in mathematische Theorien gefaßt. Es gab nur wenige unerklärte Phänomene, und diese reichten zunächst nicht aus, das Gebäude der klassischen Physik und des Determinismus in Frage zu stellen. Man erwartete vielmehr, daß man diese Probleme durch Verfeinerung der mathematischen Methoden lösen könnte.

Das Zeitalter der Quantenmechanik begann im Jahre 1900, als Max Planck die fundamental neue Hypothese aufstellte, daß die Atome der Wände eines „schwarzen Körpers“ nicht beliebige Mengen von Schwingungsenergie, sondern nur diskrete Energiewerte aufnehmen können. Nachfolgende Arbeiten von Einstein, Heisenberg, Schrödinger und Dirac führten schließlich zur allgemeinen Formulierung der Quantentheorie. Im folgenden wird eine kurze Übersicht über die Experimente und Theorien gegeben, die das Weltbild der Physik grundlegend veränderten.

1.1 Schwarzkörperstrahlung

Bereits Mitte des vorigen Jahrhunderts wurde begonnen, die sogenannte Schwarzkörperstrahlung zu untersuchen. Ein Schwarzkörper ist ein idealisierter Körper, der sämtliche einfallende Strahlung absorbiert und in vollständigem Gleichgewicht mit dem Strahlungsfeld der Umgebung steht. Solch ein Körper sendet auch Strahlung aus, deren Frequenzspektrum nur von der Temperatur abhängt, nicht jedoch

vom Material. Versuche, die Intensitätsverteilung eines schwarzen Körpers klassisch zu beschreiben, führten zu Widersprüchen mit den experimentellen Resultaten. 1879 fand Stefan folgenden empirischen Zusammenhang zwischen der von einem Schwarzkörper ausgestrahlten Leistung (über alle Wellenlängen integriert) und der Temperatur

$$\epsilon = \sigma \cdot T^4. \quad (1.1)$$

Hierbei ist ϵ die ausgestrahlte Leistung (Energie pro Zeit) pro Flächeneinheit [Wm^{-2}] = [$Js^{-1}m^{-2}$] und

$$\sigma = 5.67 \times 10^{-8} Wm^{-2}K^{-4} \quad (1.2)$$

die *Stefan-Boltzmann-Konstante*. Diese Konstante ist vom Material unabhängig. Boltzmann konnte dieses Gesetz thermodynamisch ableiten (1884). Aus dem Gesetz folgt, daß ein schwarzer Körper bei 1000 K eine Leistung von 5.67 Watt/cm² abgibt. Zehn Jahre später fand Wien (1894) einen quantitativen Zusammenhang zwischen der Temperatur und der Wellenlänge λ_{max} , bei der die Energieverteilung der Schwarzkörperstrahlung ein Maximum besitzt

$$\lambda_{max} \cdot T = const. \quad (1.3)$$

Nach diesem *Wienschen Verschiebungsgesetz* verschiebt sich das Maximum der abgestrahlten Energie mit zunehmender Temperatur zu kürzeren Wellenlängen (siehe Abb. 1.1). Dieses Gesetz wurde durch Lummer und Pringsheim experimentell bestätigt, wobei allerdings erhebliche Abweichungen bei langen Wellenlängen (kleinen Frequenzen) festgestellt wurden. Eine klassische Herleitung der in Abb. 1.1 dargestellten Abhängigkeit der Wellenlängen wurde 1900 von Lord Rayleigh versucht. Sein Resultat enthielt zunächst einen fehlerhaften Faktor 8, der von Jeans entdeckt wurde. Berechnet wurde zunächst die Anzahl der Schwingungsmoden dN_λ pro Einheitsvolumen in einem infinitesimalen Wellenlängenbereich λ bis $\lambda + d\lambda$. Durch Lösung der Wellengleichung mit der Randbedingung, daß die Wellenfunktion an den Wänden eines Behälters verschwindet, ergibt sich (unabhängig von der Form des Behälters)

$$dN_\lambda = \frac{8\pi}{\lambda^4} d\lambda. \quad (1.4)$$

Jeder dieser Moden wurde nach dem klassischen Gleichverteilungsgesetz eine Energie kT zugeordnet. Damit ergibt sich für die Energie dU pro Einheitsvolumen im Wellenlängenintervall $\lambda, \lambda + d\lambda$

$$dU = \frac{8\pi kT}{\lambda^4} d\lambda = \rho(\lambda) d\lambda. \quad (1.5)$$

$\rho(\lambda)$ wird als Energiedichte bezeichnet. Mit $\lambda = \frac{c}{\nu}$ und $|d\lambda| = \frac{\lambda^2}{c} d\nu$ folgt für die Frequenzabhängigkeit der Energiedichte

$$dU = \frac{8\pi \nu^2 kT}{c^3} d\nu = \rho(\nu) d\nu. \quad (1.6)$$

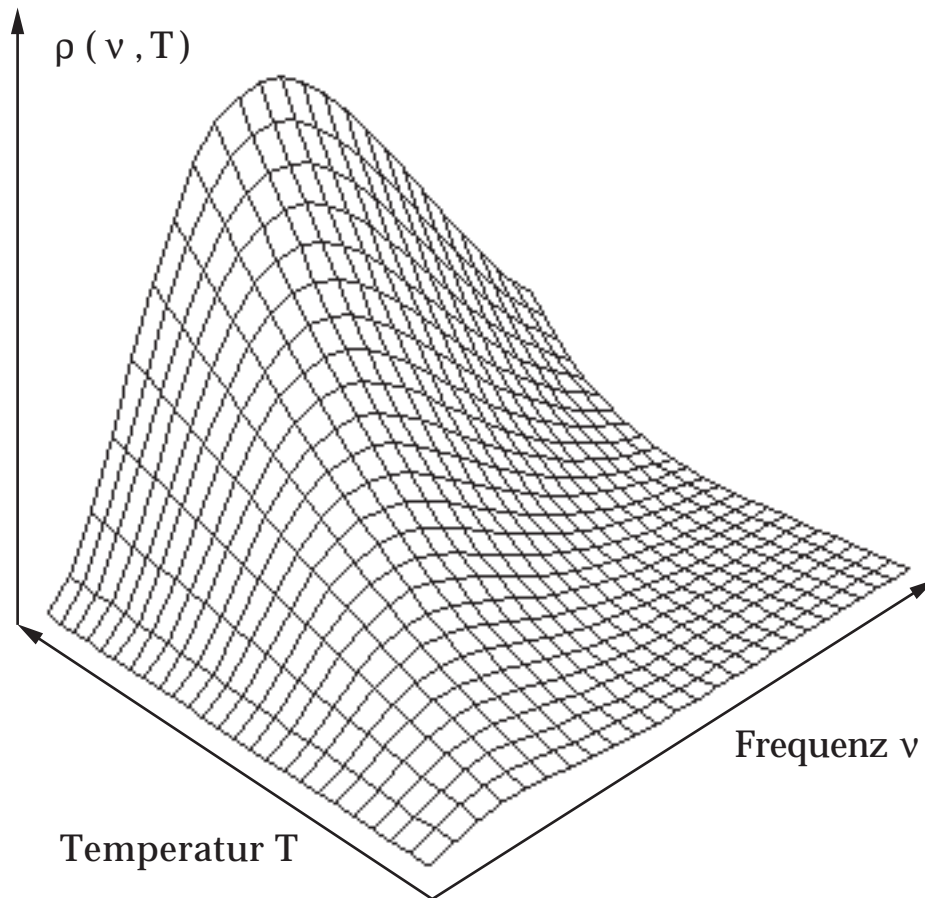


Abbildung 1.1: Schwarzkörperstrahlung als Funktion von Temperatur und Frequenz

Die durch diese Formeln beschriebene Energieverteilung ist allerdings in krassem Widerspruch (Ultraviolett katastrophe), so daß die über alle Frequenzen integrierte Gesamtenergie ebenfalls unendlich groß wird

$$U = \int_{-\infty}^{\infty} dU \rightarrow \infty . \quad (1.7)$$

Bei niedrigen Frequenzen ist die Übereinstimmung mit dem Experiment dagegen sehr gut.

An dieser Stelle machte Max Planck folgende historische Annahme:

Die Energie ϵ_n eines Oszillators ist nicht beliebig variierbar, sondern ein ganzzahliges Vielfaches einer kleinsten Einheit $h\nu$:

$$\epsilon_n = nh\nu . \quad (1.8)$$

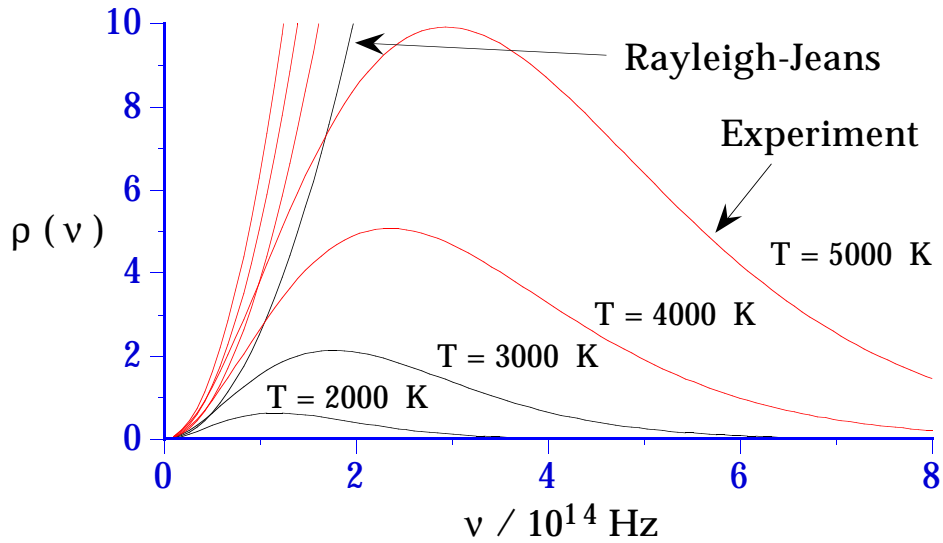


Abbildung 1.2: Schwarzkörperstrahlung als Funktion der Frequenz nach Rayleigh-Jeans

Dabei ist ν die Schwingungsfrequenz der Wandatome, n eine positive ganze Zahl (einschließlich Null) und h eine Konstante mit der Dimension einer [Wirkung] = [Energie] \times [Zeit]. Die kleinste Einheit $h\nu$ wird als *Wirkungsquantum* bezeichnet. Die Annahme, daß eine Schwingung der Frequenz ν nur dann angeregt werden kann, wenn mindestens die Energie $h\nu$ vorhanden ist, widersprach vollständig der klassischen Erfahrung, nach der sich z.B. die Amplitude einer Saite oder der Ausschlag eines Pendels beliebig variieren läßt. Dagegen verhindert diese Annahme die Anregung beliebig hoher Frequenzen und damit die Ultraviolett Katastrophe. Die Anzahl der Oszillatoren pro Einheitsvolumen wird durch die Plancksche Hypothese nicht verändert, nur der Grad ihrer Anregung. Anstelle der Energie kT ist die mittlere Energie der Oszillatoren in der Planckschen Theorie

$$\bar{\epsilon} = \sum_{n=0}^{\infty} p_n \epsilon_n, \quad (1.9)$$

wobei p_n die Wahrscheinlichkeit darstellt, daß sich ein Oszillator im Zustand n mit Energie ϵ_n befindet. Diese Wahrscheinlichkeit ist nach der statistischen Theorie von Maxwell-Boltzmann

$$p_n = \frac{e^{-\frac{\epsilon_n}{kT}}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{\epsilon_n}{kT}}}. \quad (1.10)$$

Für die mittlere Energie eines Oszillators ergibt sich

$$\bar{\epsilon} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} \epsilon_n e^{-\frac{\epsilon_n}{kT}}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{\epsilon_n}{kT}}} = h\nu \cdot \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n e^{-\frac{nh\nu}{kT}}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{nh\nu}{kT}}} = h\nu \cdot \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n x^n}{\sum_{n=0}^{\infty} x^n}, \quad (1.11)$$

mit

$$x = e^{-\frac{h\nu}{kT}}. \quad (1.12)$$

Für $|x| < 1$ gilt (geometrische Reihe)

$$\begin{aligned} (1-x)^{-1} &= 1 + x + x^2 + \dots = \sum_{n=0}^{\infty} x^n \\ \sum_{n=0}^{\infty} n \cdot x^n &= \sum_{n=0}^{\infty} x \cdot \frac{d}{dx} x^n = x \left(\frac{d}{dx} \right) \sum_n x^n = x \left(\frac{d}{dx} \right) (1-x)^{-1} \\ &= \frac{x}{(1-x)^2}. \end{aligned} \quad (1.13)$$

Damit erhalten wir für die mittlere Energie eines Oszillators

$$\bar{\epsilon} = h\nu \frac{x}{1-x} = h\nu \frac{e^{-\frac{h\nu}{kT}}}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}} \quad (1.14)$$

und für die Energieverteilung (mit $dN_\nu = \frac{8\pi}{c^3} \nu^2 d\nu$)

$$dU = \bar{\epsilon} dN_\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{e^{-\frac{h\nu}{kT}}}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}} d\nu. \quad (1.15)$$

Die Energiedichte als Funktion der Frequenz ist also

$$\rho(\nu) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{e^{-\frac{h\nu}{kT}}}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}} \quad (1.16)$$

bzw. als Funktion der Wellenlänge (mit $|d\nu| = \frac{c}{\nu^2}$)

$$\rho(\lambda) = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{e^{-\frac{hc}{\lambda kT}}}{1 - e^{-\frac{hc}{\lambda kT}}}. \quad (1.17)$$

Dieses ist das *Plancksche Strahlungsgesetz*, das die gemessene Energieverteilung der Strahlung eines schwarzen Körpers richtig wiedergibt.

Für kleine Wellenlängen ($\lambda \rightarrow 0$) gilt

$$\rho(\lambda) \approx \frac{8\pi hc}{\lambda^5} e^{-\frac{hc}{\lambda kT}}. \quad (1.18)$$

Am Maximum dieser Funktion muß ihre Ableitung verschwinden:

$$\frac{\partial \rho(\lambda)}{\partial \lambda} = \left(-5 + \frac{hc}{\lambda kT} \right) \times \frac{8\pi hc}{\lambda^6} e^{-\frac{hc}{\lambda kT}} = 0. \quad (1.19)$$

Daraus folgt das Wiensche Verschiebungsgesetz:

$$\lambda_{max} T = \frac{hc}{5k} = const. \quad (1.20)$$

Empirisch erhält man aus Wiens Gesetz $h \approx 6.7 \times 10^{-34} Js$. Der genaue Wert ist heute $h = 6.62618 \times 10^{-34} Js$. Die Energiequanten sind also außerordentlich klein; für eine hörbare Schwingung von 1000 Hz ist der Abstand zweier benachbarter Energieniveaus 10^{-31} Joule, eine unvorstellbar kleine Größe!

Für große Wellenlängen bzw. kleine Frequenzen folgt durch Reihenentwicklung der Exponentialfunktionen und Abbruch nach dem zweiten Glied

$$\lim_{\nu \rightarrow 0} dU = \frac{8\pi \nu^2 kT}{c^3} d\nu \quad (1.21)$$

Dies ist das Rayleigh-Jeansche Gesetz, und wir verstehen jetzt, warum es nur für kleine Frequenzen gilt.

1.2 Wärmekapazitäten von Festkörpern

Nach *Dulong-Petit* ergibt sich die innere Energie eines Festkörpers durch Gleichverteilung der Energie auf die $3N - 6 \approx 3N$ Schwingungsfreiheitsgrade. Jede Schwingung enthält danach die Energie kT . Pro Mol beträgt die innere Energie

$$U = 3N_L kT = 3RT, \quad (1.22)$$

wobei $N_L = 6,022 \times 10^{23} \text{ Mol}^{-1}$ die Loschmidtsche Zahl darstellt. Für die molare Wärmekapazität bei konstantem Volumen ergibt sich damit ein von der Temperatur unabhängiger konstanter Wert

$$C_v = \frac{\partial U}{\partial T} = 3R. \quad (1.23)$$

Dieses *Dulong-Petitsche* Gesetz war in Übereinstimmung mit Experimenten, die bei Raumtemperatur durchgeführt wurden. Spätere Messungen ergaben aber ein völlig anderes Verhalten bei tiefen Temperaturen (siehe Abb. 1.3). Danach geht die molare Wärmekapazität von Festkörpern für $T \rightarrow 0$ gegen Null. Dieser Befund konnte mit Hilfe der klassischen Theorie nicht erklärt werden.

Im Jahre 1906 machte Einstein eine der Planckschen Hypothese analoge Annahme: Anstelle der mittleren Energie kT ordnete er jedem Schwingungsfreiheitsgrad die Energie (siehe Gl. (1.14))

$$\bar{\epsilon} = h\nu \left\{ \frac{\exp\left(\frac{-h\nu}{kT}\right)}{1 - \exp\left(\frac{-h\nu}{kT}\right)} \right\} \quad (1.24)$$

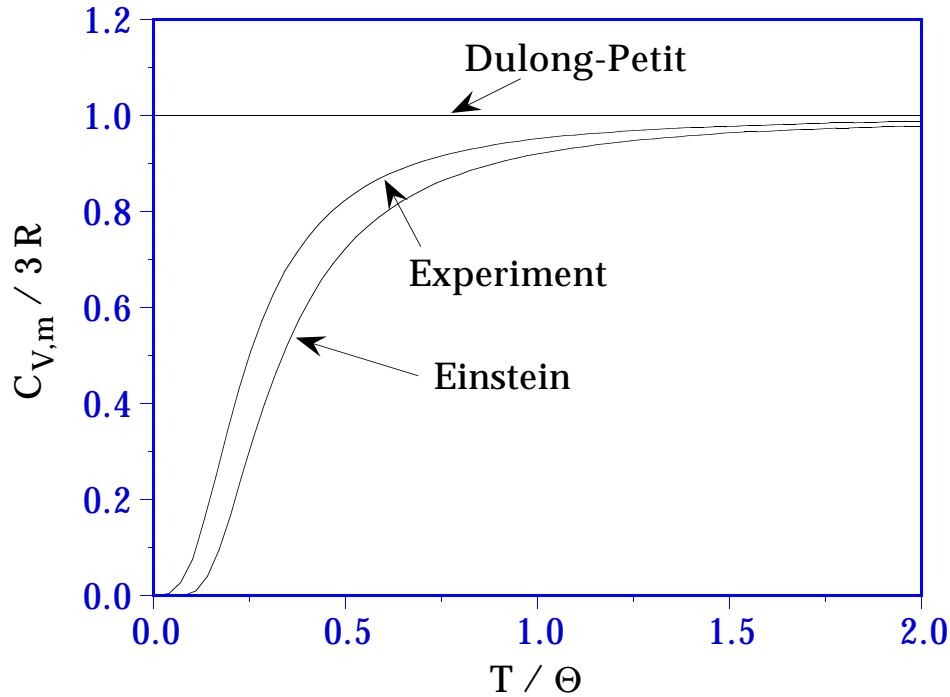


Abbildung 1.3: Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität von Festkörpern

zu. Damit ergibt sich

$$C_v = 3R \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 \left\{ \frac{\exp(\frac{\theta_E}{T})}{(1 - \exp(\frac{\theta_E}{T}))^2} \right\}, \quad (1.25)$$

wobei

$$\theta_E = \frac{h\nu}{k} \quad (1.26)$$

als *Einstein-Temperatur* bezeichnet wird. Dieses Gesetz ist in qualitativer Übereinstimmung mit dem Experiment. Gewisse Abweichungen bei niedrigen Temperaturen können darauf zurückgeführt werden, daß die $3N$ Oszillatoren nicht völlig unabhängig sind. Für den Grenzfall hoher Temperaturen folgt durch Reihenentwicklung und Grenzwertbildung das Dulong-Petitsche-Gesetz, $C_v = 3R$.

Ebenso wie bei der Planckschen Theorie der Schwarzkörperstrahlung wird auch hier die Anregung der Schwingungsmoden bei tiefer Temperatur dadurch verhindert, daß für jeden Schwingungsfreiheitsgrad eine Mindestenergie $h\nu$ aufgebracht werden muß. In der klassischen Theorie dagegen können die Oszillatoren bereits bei Zufuhr beliebig kleiner Energien angeregt werden.

1.3 Der photoelektrische Effekt

Einen weiteren Hinweis auf die Quantisierung der Energie ergab der photoelektrische Effekt. Experimentell wurde gefunden, daß bei Bestrahlung einer Metalloberfläche mit UV-Licht Elektronen freigesetzt werden. Allerdings tritt dieser Effekt erst ab einer gewissen Mindestfrequenz der einfallenden Strahlung auf. Einstein erklärte diesen Effekt 1905 mit der Annahme, daß das Strahlungsfeld quantisiert sei, d.h. daß Strahlung Energie nur in gewissen kleinsten Einheiten $h\nu$, den *Lichtquanten*, aufnehmen oder abgeben kann. Ein Elektron kann erst dann aus der Metalloberfläche herausgeschlagen werden, wenn die Energie des Lichtquants mindestens so groß wie die *Austrittsarbeit* $\phi(M)$ ist. Diese Austrittsarbeit ist für jeden Stoff eine charakteristische Größe. Die Differenz der Energie des einfallenden Lichtquants entspricht der kinetischen Energie des freigesetzten Elektrons:

$$\frac{1}{2}m_e v^2 = h\nu - \phi(M) . \quad (1.27)$$

Die kinetische Energie steigt linear mit der Frequenz an, ist jedoch unabhängig von der Intensität des eingestrahlten Lichts (siehe Abb. 1.4). Die Intensität beeinflusst nur die Anzahl der freigesetzten Elektronen.

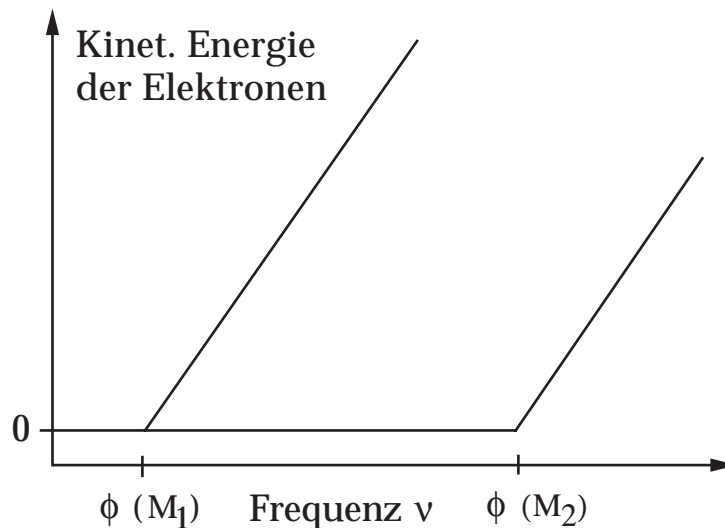


Abbildung 1.4: Kinetische Energie der Photoelektronen als Funktion der Photonenfrequenz

Diese Erklärung von Einstein impliziert, daß ein einziges Lichtquant seine gesamte Energie an ein Elektron abgeben kann. Dies erscheint nur dann möglich, wenn sich das Lichtquant wie ein räumlich eng begrenztes Teilchen verhält. Nach Lewis (1926) werden diese Lichtteilchen als *Photonen* bezeichnet. Die Teilchennatur des Lichts widersprach zunächst der allgemein akzeptierten Vorstellung, daß Licht Wellenna-

tur besitzt. Tatsächlich wissen wir heute, daß sich Licht sowohl wie eine Welle als auch wie ein Teilchen verhalten kann. Eine Erklärung für diesen *Welle-Teilchen-Dualismus* werden wir später kennenlernen.

1.4 Der Compton-Effekt

Ein direkter Beweis dafür, daß sich ein Lichtquant unter Umständen wie ein Teilchen verhält, wurde 1922 experimentell von Compton gefunden. Wenn Photonen Teilchen sind, sollten sie auch einen Impuls besitzen, und dieser Impuls sollte sich nach den Gesetzen der Impulserhaltung auf andere Teilchen übertragen lassen. Nach der Relativitätstheorie von Einstein ist die Energie eines Teilchens

$$E = \sqrt{m^2 c^4 + p^2 c^2}. \quad (1.28)$$

Für ein Photon mit Masse $m = 0$ ergibt sich

$$E = pc = h\nu. \quad (1.29)$$

Somit besitzt ein Photon den Impuls

$$p = \frac{h\nu}{c}. \quad (1.30)$$

Streut man Licht an einem Elektron, so kann ein Teil dieses Impulses auf das Elektron übertragen werden. Dabei reduziert sich der Impuls und damit die Frequenz des Photons (siehe Abb. 1.5).

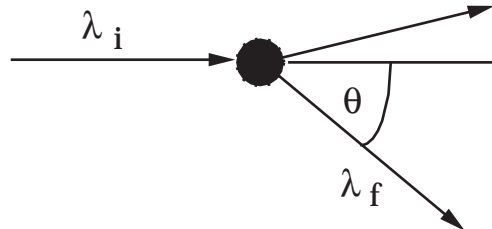


Abbildung 1.5: Der Compton-Effekt

Mit Hilfe der Energie- und Impulserhaltungssätze ergibt sich für die Verschiebung der Wellenlänge

$$\lambda_f - \lambda_i = \frac{2h}{m_e c} \sin^2 \frac{1}{2} \theta, \quad (1.31)$$

wobei m_e die Masse des Elektrons und θ den Streuwinkel, um den das Photon von seiner ursprünglichen Bahn abgelenkt wird, darstellt. Je nachdem aus welcher Richtung man das gestreute Licht beobachtet, findet man also eine leicht verschobene Wellenlänge oder Frequenz. Dieser Effekt wird als *Compton-Effekt* bezeichnet. Klassisch ist $h = 0$ und somit die Frequenzverschiebung Null.

1.5 Atomspektren und das Bohrsche Atommodell

Die Absorptions- oder Emmissionsspektren von Atomen weisen diskrete Linien auf. Für das H-Atom lassen sich die Wellenlängen der Linien der *Balmer Serie* mit Hilfe der Formel

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (1.32)$$

beschreiben. $R_H = 1.09678 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ist die Rydberg-Konstante. Rydberg verallgemeinerte dieses Resultat und stellte 1890 folgende Regel auf: *Die Spektren von Atomen zeigen Serien von Linien, die als Funktionen ganzer Zahlen dargestellt werden können.* 1908 postulierte Ritz, daß sich die Frequenz jeder Spektrallinie als Differenz zweier *Terme* schreiben läßt (*Ritzsches Kombinationsprinzip*). Jeder Term kann dabei zu vielen Linien beitragen, wodurch die Komplexität und Vielfalt der Spektren zustande kommt. Unter einem Term versteht man ein Energieniveau, dessen Energie im allgemeinen in Einheiten von Wellenzahlen (cm^{-1}) angegeben wird.

Diese Befunde, die mit der Struktur der Atome zusammenhängen müssen, konnten klassisch nicht verstanden werden. Aus Experimenten, bei denen dünne Materieschichten mit α -Strahlen beschossen wurden, folgerte Rutherford, daß die Atome aus positiv geladenen Kernen und negativen Elektronen bestehen. Nach dem *Rutherfordschen Atommodell* kreisen die Elektronen auf elliptischen Bahnen um den Atomkern, ähnlich wie sich die Planeten um die Sonne bewegen. Die Elektronen werden dabei durch die Coulombsche Anziehungskraft, die der Fliehkraft entgegen wirkt, auf ihrer Bahn gehalten. Allerdings ist dieses Modell physikalisch nicht haltbar: da die Elektronen auf ihrer Kreisbahn eine beschleunigte Bewegung ausführen, müssen sie nach den Gesetzen der Elektrodynamik Strahlung abgeben. Man kann abschätzen, daß ein Atom nur etwa 10^{-8} Sekunden existieren könnte; es gäbe also keine stabilen Atome.

Dieser Widerspruch führte Niels Bohr 1913 zur Aufstellung folgender Postulate, in der die Plancksche Quantenhypothese mit einbezogen wurde:

- 1.) Die klassische Mechanik und die elektrostatischen Gesetze beschreiben die stationären Bahnen der Elektronen.
- 2.) Das Verhältnis der Elektronenenergie zur Umlauffrequenz ist ein ganzes Vielfaches von h . Für Kreisbahnen bedeutet dies, daß der Drehimpuls des Elektrons ein ganzes Vielfaches von $\hbar = h/2\pi$ ist, d.h. es sind nur bestimmte diskrete Energiewerte für die stationären Bahnen erlaubt.
- 3.) Energie wird nur ausgestrahlt, wenn Elektronen zwischen *stationären Bahnen* überwechseln.
- 4.) Bei einem Übergang wird Strahlung der Frequenz $\nu = \Delta E/h$ aufgenommen oder abgegeben.

Unter Annahme dieser Postulate folgt für die Energien der stationären Zustände

des H-Atoms

$$E_n = -\frac{\mu e^4}{8n^2 h^2 \epsilon_0^2} \quad (1.33)$$

mit der *reduzierten Masse*

$$\mu = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p} \quad (1.34)$$

und den *Quantenzahlen* $n = \{1, 2, 3, \dots\}$. ϵ_0 ist die Dielektrizitätskonstante im Vakuum mit einem Wert von $\epsilon_0 = 8.854 \text{ AsV}^{-1} \text{ m}^{-1}$. Übergänge zwischen verschiedenen Zuständen mit den Quantenzahlen n_1 und n_2 sind mit Frequenzen

$$\nu = \left(\frac{\mu e^4}{8h^3 \epsilon_0^2} \right) \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right). \quad (1.35)$$

erlaubt. Die oben erwähnte Balmer Formel ergibt sich für $n_2 = 2$. Die Bohrsche Theorie war ein erster Schritt in Richtung auf die quantenmechanische Behandlung von Atomen und Molekülen. Allerdings ist das Bohrsche Atommodell aus heutiger Sicht unhaltbar, da es mit der Heisenbergschen Unschärferelation (s.u.) nicht vereinbar ist. Außerdem vermag das Modell weder die Feinstruktur im Spektrum des H-Atoms noch die Spektren von Mehrelektronenatomen zu beschreiben. Auch die chemische Bindung kann mit diesem Modell nicht erklärt werden.

1.6 Die Wellennatur der Materie

1924 postulierte de Broglie, daß jedem bewegten Teilchen mit Impuls p eine Welle zugeordnet werden kann, die die Wellenlänge

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (1.36)$$

besitzt. Für Elektronen wurde diese *De Broglie Beziehung* von Davisson und Germer durch Elektronenbeugung an Einkristallen (1927) und von G. P. Thomson und Rupp (1928) durch die Beobachtung von Debye-Scherrer-Ringen bei Durchtritt eines Elektronenstrahls durch dünne Schichten von polykristallinen Materialien bewiesen. Für diese Experimente, bei der die *Wellennatur* der Elektronen untersucht wurde, erhielt G. P. Thomson den Nobelpreis. Interessant ist, daß sein Vater, J. J. Thomson, 1897 den Nobelpreis für die Entdeckung der Elektronen als *Teilchen* in Kathodenstrahlen erhalten hat.

Diese Beobachtungen führten schließlich zu den Postulaten der Quantenmechanik und der Formulierung der Quantentheorie durch Heisenberg (1926) und Schrödinger (1926).

1.7 Die Unschärferelation

Der Welle-Teilchen-Dualismus führt bereits qualitativ zum Heisenbergschen Unschärfeprinzip. Kann der Ort eines Teilchens, das Wellennatur besitzt, exakt bestimmt werden? Eine lokalisiertes *Wellenpaket* kann man nur durch Überlagerung sehr vieler Wellen mit verschiedenen Wellenlängen erhalten. Dabei löschen sich die Wellen fast überall durch Interferenz aus; nur in einem bestimmten Bereich, der sich mit der Zeit bewegt, erfolgt Verstärkung (siehe Abb. 1.6). Wenn aber jeder Wellenlänge entsprechend der de Broglie-Beziehung ein Impuls $p = \frac{h}{\lambda}$ zugeordnet werden kann, bedeutet dies, daß eine Impulsverteilung vorliegt, die um so breiter

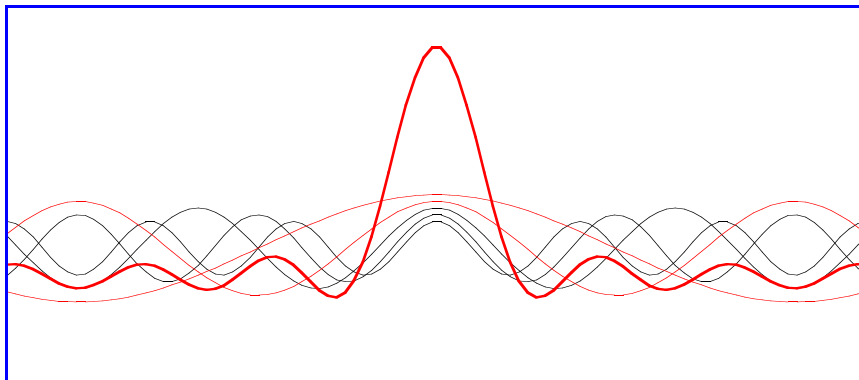


Abbildung 1.6: Ein lokalisiertes Wellenpaket

ist, je genauer der Ort bestimmt werden soll (Orts-Impuls-Unschärfe).

Allgemein wurde von Heisenberg gezeigt, daß bestimmte Paare von Observablen (Meßgrößen) nicht gleichzeitig exakt bestimmt werden können. Es handelt sich hierbei nicht um eine Unzulänglichkeit der Messung oder der Meßapparatur, sondern um eine grundlegende Eigenschaft der Materie, die aus den Postulaten der Quantenmechanik folgt. Die Unschärferelation widerspricht dem klassischen Kausalitätsprinzip und bedeutete einen Umbruch im Weltbild der Physik. Wir werden im Abschnitt 4.3 mathematisch zeigen, daß die Heisenbergsche Unschärferelation eine direkte Konsequenz der Postulate der Quantenmechanik ist.

2 Die Postulate der Quantenmechanik

2.1 Die Bornsche Interpretation der Wellenfunktion

Im vorigen Kapitel haben wir einige Experimente kennengelernt, die zeigen, daß bewegte Teilchen unter Umständen Eigenschaften einer Welle besitzen. Die Wellenlänge ist umgekehrt proportional zum Impuls, $\lambda = h/p$. Ein lokalisiertes Teilchen kann durch ein Wellenpaket, das durch Überlagerung vieler Wellen mit etwas unterschiedlichen Wellenlängen besteht, beschrieben werden. Grundsätzlich gilt, daß Impuls und Ort nicht gleichzeitig exakt bestimmt werden können (Heisenbergsche Unschärferelation).

Diese Ergebnisse führten Max Born zu folgender Hypothese: jedes Teilchen wird durch eine *Wellenfunktion* $\Psi(\mathbf{r}, t)$ beschrieben. Die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen zur Zeit t in einem kleinen Volumenelement $d\tau$ am Ort \mathbf{r} zu finden, ist $|\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 d\tau = \Psi^*(\mathbf{r}, t)\Psi(\mathbf{r}, t)d\tau$. Das Betragsquadrat der Wellenfunktion, $\Psi^*\Psi$, wird als *Wahrscheinlichkeitsdichte* interpretiert.

Diese *Bornsche Interpretation* der Wellenfunktion hat einige wichtige Konsequenzen. Die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen irgendwo im Raum zu finden, ist gleich 1. Hieraus folgt, daß das Integral $\int \Psi^*\Psi d\tau$ existieren und gleich 1 sein muß

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(\mathbf{r}, t)\Psi(\mathbf{r}, t)d\tau = 1. \quad (2.1)$$

Hier wird über den gesamten Raum, der dem Teilchen zugänglich ist, integriert. Weiterhin muß die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen zu einer bestimmten Zeit an einem Ort zu finden, eindeutig sein, d.h. $\Psi^*\Psi$ muß eine eindeutige Funktion von \mathbf{r} und t sein. Schließlich ist (bei Vernachlässigung relativistischer Effekte) die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen irgendwo zu finden, zeitlich unabhängig, d.h.

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(\mathbf{r}, t)\Psi(\mathbf{r}, t)d\tau = 0. \quad (2.2)$$

Es sei darauf hingewiesen, daß sich die Bornsche Interpretation der Wellenfunktion nicht *ad hoc* beweisen läßt. Sie gibt auch noch keine Auskunft darüber, wie sich die Wellenfunktion berechnen läßt.

2.2 Die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung

In diesem Abschnitt werden wir die Schrödinger-Gleichung kennenlernen, durch deren Lösung man die Wellenfunktion Ψ erhalten kann. Es sei vorausgeschickt, daß

2 Die Postulate der Quantenmechanik

man die Schrödinger-Gleichung ebensowenig „ableiten“ kann wie die Newtonschen Gesetze der klassischen Mechanik. In beiden Fällen handelt es sich um Postulate, auf deren Basis eine Theorie entwickelt wird, die man letztlich nur durch den Vergleich mit Experimenten verifizieren oder widerlegen kann. Trotzdem wollen wir versuchen, Bezüge zur Wellenoptik und zur klassischen Mechanik herzustellen, die die Einführung der Schrödinger-Gleichung etwas plausibel machen.

Ein Lichtstrahl breitet sich von einem Punkt A nach B derart aus, daß die Laufzeit minimal wird. Zum Beispiel folgt das Snelliussche Brechungsgesetz für die Ablenkung eines Lichtstrahls beim Übergang von einem Medium mit Brechungsindex n_1 in ein anderes mit Brechungsindex n_2

$$\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{n_2}{n_1} \quad (2.3)$$

aus der Beziehung

$$v_i = \frac{c}{n_i} \quad (2.4)$$

wobei v_i die Ausbreitungsgeschwindigkeit im Medium mit Brechungsindex n_i ist, α der Einfallswinkel, und β der Brechungswinkel (siehe Abb. 2.1).

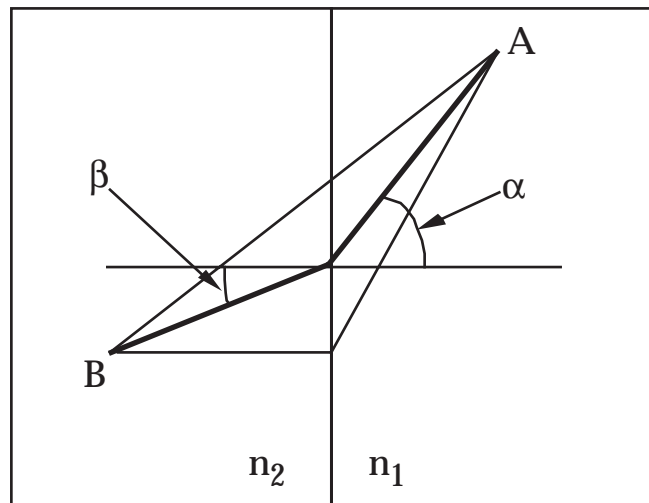


Abbildung 2.1: Snelliussches Brechungsgesetz

Eine Welle kann an einem Ort x zur Zeit t durch ihre maximale *Amplitude* A , ihre *Frequenz* ν und die *Phase* $2\pi x/\lambda$ beschrieben werden

$$\Psi(x, t) = Ae^{2\pi i(\nu t + x/\lambda)}. \quad (2.5)$$

Damit folgt für zwei Punkte x_1 und x_2 die Beziehung

$$\begin{aligned} \Psi(x_2, t) &= e^{2\pi i(x_2 - x_1)/\lambda} \cdot \Psi(x_1, t) \\ &= e^{i\phi} \cdot \Psi(x_1, t_1) \end{aligned} \quad (2.6)$$

2.2 Die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung

Die dimensionslose Größe $\phi = 2\pi(x_2 - x_1)/\lambda$ wird als *Phasenlänge* des Weges von x_1 nach x_2 bezeichnet. Hier haben wir angenommen, daß der Brechungsindex und somit die Wellenlänge zwischen x_1 und x_2 konstant sind. Unter Verwendung der Beziehungen $v = \lambda\nu = c/n$ und $\omega = 2\pi\nu$ ergibt sich allgemeiner für die Phasenlänge von x_1 nach x_2 das Wegintegral

$$\phi = \frac{\omega}{c} \int_{x_1}^{x_2} n(x) dx . \quad (2.7)$$

Der Wert des Integrals hängt vom Integrationsweg ab. Für die Laufzeit von x_1 nach x_2 folgt

$$t = \frac{\phi}{\omega} . \quad (2.8)$$

Da die Kreisfrequenz ω eine Konstante darstellt, wird die Laufzeit genau dann minimal, wenn der Integrationsweg so gewählt wird, daß die Phasenlänge minimal wird. Dieses *Fermatsche Prinzip* der minimalen Laufzeit kann im Wellenbild dadurch erklärt werden, daß für alle anderen Wege Auslöschung durch Interferenz der auf benachbarten Wegen laufenden Wellen stattfindet.

Analog zum Fermatschen Prinzip, das die Ausbreitung von Wellen beschreibt, gibt es in der klassischen Mechanik das *Hamiltonsche Prinzip der kleinsten Wirkung*. Danach bewegt sich ein Teilchen von x_1 zur Zeit t_1 nach x_2 zur Zeit t_2 derart, daß die *Wirkung* S

$$S = \int_{t_1}^{t_2} L dt \quad (2.9)$$

minimal wird. L ist die Lagrange-Funktion

$$L(x, \dot{x}, t) = T - V . \quad (2.10)$$

Hier ist $v(t) = \dot{x}(t) = \partial x(t)/\partial t$ die Geschwindigkeit des Teilchens zur Zeit t , $T(\dot{x}, t)$ die kinetische Energie und $V(x)$ die potentielle Energie am Ort x . Die Wirkung S wird genau dann minimal, wenn für jeden Punkt des Weges die *Lagrangesche Bewegungsgleichung*

$$\left(\frac{\partial L}{\partial x} \right) = \left(\frac{\partial^2 L}{\partial t \partial \dot{x}} \right) \quad (2.11)$$

erfüllt ist. Zur Vereinfachung betrachten wir im folgenden nur die eindimensionale Bewegung eines Teilchens mit Masse m . In diesem Falle ist die Lagrange-Funktion

$$L = \frac{1}{2} m \dot{x}^2 - V(x) \quad (2.12)$$

und

$$\left(\frac{\partial L}{\partial x} \right) = - \left(\frac{\partial V}{\partial x} \right) = F . \quad (2.13)$$

2 Die Postulate der Quantenmechanik

F ist die Kraft, die am Ort x auf das Teilchen wirkt. Für die rechte Seite von Gl. (2.11) ergibt sich

$$\left(\frac{\partial^2 L}{\partial t \partial \dot{x}}\right) = m \left(\frac{\partial \dot{x}}{\partial t}\right) = mb, \quad (2.14)$$

wobei b die Beschleunigung des Teilchens darstellt. Die Lagrangesche Bewegungsgleichung ergibt also das bekannte Newtonsche Bewegungsgesetz

$$F = mb. \quad (2.15)$$

Eine Welle breitet sich derart aus, daß die Phasenlänge ϕ minimal wird, während für ein Teilchen die Wirkung S minimal ist. Der Teilchen-Welle-Dualismus führt nun zu der Annahme, daß ϕ proportional zu S ist. Tatsächlich führt die Hypothese

$$\phi = \frac{S}{\hbar} \quad (2.16)$$

mit $\hbar = h/2\pi$ zu Übereinstimmung mit dem Experiment. Damit folgt

$$\Psi(x_2, t_2) = e^{iS/\hbar} \Psi(x_1, t_1). \quad (2.17)$$

Durch Ableitung nach t_2 erhält man

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t_2} \Psi(x_2, t_2) &= \frac{i}{\hbar} \left(\frac{\partial S}{\partial t_2}\right) e^{iS/\hbar} \Psi(x_1, t_1) \\ &= \frac{i}{\hbar} \left(\frac{\partial S}{\partial t_2}\right) \Psi(x_2, t_2). \end{aligned} \quad (2.18)$$

Da diese Gleichung für beliebige Zeiten t_2 gilt, können wir allgemeiner schreiben

$$\frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, t) = \frac{i}{\hbar} \left(\frac{\partial S}{\partial t}\right) \Psi(x, t). \quad (2.19)$$

Schließlich gilt klassisch die Beziehung

$$\left(\frac{\partial S}{\partial t}\right) = -H. \quad (2.20)$$

Hier ist H die klassische Hamiltonsche Funktion, die die Summe aus kinetischer und potentieller Energie, also für die hier betrachteten Systeme die Gesamtenergie E des Systems, darstellt:

$$H = T + V = E. \quad (2.21)$$

Es ergibt sich also formal

$$\frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, t) = -\frac{i}{\hbar} H \Psi(x, t). \quad (2.22)$$

Diese Gleichung haben wir durch eine etwas willkürlich erscheinende Verquickung von klassischer Mechanik und klassischer Wellenoptik erhalten. Tatsächlich hat sie so auch noch keinen Sinn. Schrödinger hat erkannt, daß man eine Wellengleichung erhält, wenn man die Hamiltonsche Funktion durch den *Hamilton-Operator* \hat{H}

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \quad (2.23)$$

ersetzt (der Operator ist hier nur für eine Dimension und ein Teilchen angegeben). Dies ergibt die *zeitabhängige Schrödinger-Gleichung*

$$\hat{H}\Psi(x, t) = i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial t} \right) \Psi(x, t). \quad (2.24)$$

Auf die Form des Operators \hat{H} wird im nächsten Abschnitt näher eingegangen. Zuvor sei nochmals betont, daß wir in diesem Abschnitt die Schrödinger-Gleichung nicht wirklich *abgeleitet* haben, da mehrere willkürliche Annahmen gemacht wurden. Analoge Betrachtungen haben aber letztlich zur Postulierung der Schrödinger-Gleichung geführt.

2.3 Der Hamilton-Operator

Die klassische Mechanik erlaubt den Ort $x(t)$ und den Impuls $p(t) = m\dot{x}(t)$ zu jedem Zeitpunkt eindeutig zu bestimmen, wenn die Kräfte, die auf das Teilchen wirken, vollständig bekannt sind. Die Bewegung des Teilchens gehorcht dann den Newtonschen Bewegungsgesetzen, z.B.

$$F = mb = m \frac{d^2 x}{dt^2}. \quad (2.25)$$

Insbesondere gilt auch

$$p(t)x(t) - x(t)p(t) = 0. \quad (2.26)$$

Wir haben gesehen, daß dieses klassische Bild quantenmechanisch nicht haltbar ist. Nach der Heisenbergschen Unschärferelation können Ort und Impuls nicht gleichzeitig mit beliebiger Genauigkeit gemessen werden. Um dieses Problem zu lösen, stellte Heisenberg folgende Hypothese auf: Ort und Impuls werden durch zwei Größen \hat{x} und \hat{p} repräsentiert, die die *Kommutatorbeziehung*

$$\hat{x}\hat{p} - \hat{p}\hat{x} = i\hbar \quad (2.27)$$

erfüllen. \hat{x} und \hat{p} können also nicht wie in der klassischen Mechanik einfache Funktionen der Zeit sein. Möglich wäre dagegen, daß beides Matrizen sind, da Matrizen i.A. nicht kommutieren. Diese Annahme führt zur *Matrix-Mechanik* und dem sog.

2 Die Postulate der Quantenmechanik

Heisenberg-Bild. Möglich ist auch, daß \hat{x} und \hat{p} Operatoren darstellen (Schrödinger-Bild). Operatoren sind Rechenvorschriften, die auf eine Funktion angewandt werden. Wählt man

$$\begin{aligned}\hat{x} &= x \\ \hat{p} &= \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}\end{aligned}\quad (2.28)$$

erhalten wir bei Anwendung der Produkte $\hat{x}\hat{p}$ und $\hat{p}\hat{x}$ auf eine Funktion Ψ mit Hilfe der Produktregel für die Differentiation verschiedene neue Funktionen:

$$\begin{aligned}\hat{x}\hat{p}\Psi &= \frac{\hbar}{i} x \frac{\partial \Psi}{\partial x} \\ \hat{p}\hat{x}\Psi &= \frac{\hbar}{i} \left\{ \Psi + x \frac{\partial \Psi}{\partial x} \right\}.\end{aligned}\quad (2.29)$$

Es gilt also

$$[\hat{x}\hat{p} - \hat{p}\hat{x}]\Psi = -\frac{\hbar}{i}\Psi = i\hbar\Psi.\quad (2.30)$$

Da dieses Resultat für jede beliebige Funktion Ψ gilt, ist Gl. (2.27) erfüllt. Im nächsten Abschnitt werden wir sehen, was diese Operatoren mit den Meßgrößen x und p zu tun haben. Es sei an dieser Stelle erwähnt, daß die oben angegebenen Operatoren nicht die einzig mögliche Wahl darstellen. Äquivalent zur obigen *Ortsdarstellung* ist zum Beispiel die *Impulsdarstellung*

$$\begin{aligned}\hat{p} &= p \\ \hat{x} &= -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial p},\end{aligned}\quad (2.31)$$

da diese Operatoren die gleiche Kommutatorbeziehung erfüllen.

Ebenso wie Ort und Impuls wird in der Quantenmechanik jede andere Meßgröße durch einen Operator repräsentiert. Diese Operatoren müssen so konstruiert werden, daß sie mit Gl. (2.27) konsistent sind; tatsächlich lassen sich fast alle Operatoren durch den Ortsoperator \hat{x} und den Impulsoperator \hat{p} ausdrücken.

Die wichtigste Observable ist die Gesamtenergie E eines Systems, die die Summe der kinetischen und der potentiellen Energie darstellt. Klassisch wird diese Größe durch die Hamilton-Funktion $H = T + V$ beschrieben. Für die Bewegung eines Teilchens in einer Dimension ist die kinetische Energie T

$$T = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{p^2}{2m}\quad (2.32)$$

und die Hamilton-Funktion

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(x).\quad (2.33)$$

Quantenmechanisch erhalten wird den entsprechenden *Hamilton-Operator* durch Ersetzen von p durch den Operator $\hat{p} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}$:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x). \quad (2.34)$$

Analog ergibt sich für die Bewegung *eines* Teilchens in drei Dimensionen

$$\begin{aligned} \mathbf{p} &\rightarrow \hat{\mathbf{p}} = \frac{\hbar}{i} \left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right) = \frac{\hbar}{i} \nabla = -i\hbar \nabla \\ \mathbf{p}^2 &\rightarrow \hat{\mathbf{p}} \cdot \hat{\mathbf{p}} = -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) = -\hbar^2 \nabla \cdot \nabla = -\hbar^2 \nabla^2. \end{aligned} \quad (2.35)$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(x) \quad (2.36)$$

Der vektorielle Operator ∇ wird als *Gradient* oder auch als *Nablaoperator* und der skalare Operator ∇^2 als *Laplace-Operator* bezeichnet. Statt ∇^2 wird oft auch Δ geschrieben. Δ wird als *Laplaceoperator* bezeichnet.

2.4 Die Postulate der Quantenmechanik

Wie bereits mehrfach betont, haben wir die in Abschnitt 2.2 eingeführte Schrödinger-Gleichung und den Hamilton-Operator nicht wirklich abgeleitet, sondern mit Hilfe einer Reihe von mehr oder weniger plausiblen Annahmen erhalten. In diesem Abschnitt wollen wir diese Ergebnisse in Form von Postulaten zusammenfassen und noch etwas erweitern. Auf der Basis dieser Postulate werden wir dann in den folgenden Kapiteln eine konsistente Theorie ableiten, die bisher in völliger Übereinstimmung mit allen bekannten Experimenten ist¹. Nur diese nachträglich erhaltene Übereinstimmung bestätigt die Gültigkeit der nachfolgenden Postulate.

Postulat 1:

Der Zustand eines Systems wird vollständig durch eine *Wellenfunktion* $\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N, t)$ beschrieben. Hier sind \mathbf{x}_i die Koordinaten des Teilchens i (Elektronen und Kerne inklusive Spin) und t ist die Zeit. Im folgenden fassen wir die Koordinaten $\{\mathbf{x}_i\}$ in einem Vektor \mathbf{x} zusammen.

Die Wellenfunktion $\Psi(\mathbf{x}, t)$ ist Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung

$$\hat{H}\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (2.37)$$

Postulat 2:

Das Betragsquadrat der Wellenfunktion $\Psi^*(\mathbf{x}, t)\Psi(\mathbf{x}, t)$ entspricht der Wahrscheinlichkeitsdichte des Systems am Ort \mathbf{x} zur Zeit t (Bornsche Interpretation). Hieraus folgt, daß die Wellenfunktion normierbar (quadratisch integrierbar), eindeutig und

¹Von relativistischen und quantenelektrodynamischen Effekten wollen wir hier einmal absehen

2 Die Postulate der Quantenmechanik

stetig sein muß. Die zweiten Ableitungen nach den Ortskoordinaten müssen existieren.

Postulat 3:

Observablen (Meßgrößen) werden durch hermitesche Operatoren repräsentiert, die meistens aus dem Ortsoperator \hat{x} und dem Impulsoperator \hat{p} konstruiert werden können. Diese müssen der Kommutatorregel

$$\hat{x}\hat{p} - \hat{p}\hat{x} = i\hbar \quad (2.38)$$

genügen. Hermitesche Operatoren werden im Kapitel 3.3 näher behandelt.

Postulat 4:

Der Mittelwert $\langle \Omega \rangle$ einer Größe Ω , den man bei Durchführung sehr vieler Messungen erhält, ist der *Erwartungswert*

$$\langle \Omega(t) \rangle = \int d\mathbf{x} \Psi^*(\mathbf{x}, t) \hat{\Omega} \Psi(\mathbf{x}, t) . \quad (2.39)$$

Hierbei wird über den gesamten Raum integriert, der dem System zugänglich ist (einschließlich klassisch verbotener Zonen!)

Später werden wir noch folgendes Zusatzpostulat kennenlernen, daß wir hier schon der Vollständigkeit halber erwähnen:

Postulat 5:

Die Wellenfunktion muß antisymmetrisch bezüglich Vertauschung zweier identischer Teilchen mit halbzahligem Spin (Fermionen) und symmetrisch bezüglich Vertauschung zweier identischer Teilchen mit ganzzahligem Spin (Bosonen) sein (*Pauli-Prinzip*).

2.5 Die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung

In den meisten praktischen Anwendungen ist das Potential V und damit \hat{H} zeitunabhängig. In diesem Fall läßt sich die Schrödinger-Gleichung separieren. Wir machen den Ansatz (zur Vereinfachung in einer Dimension)

$$\Psi(x, t) = \psi(x)\phi(t) . \quad (2.40)$$

Einsetzen in die Schrödinger-Gleichung ergibt

$$\phi(t) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + V(x)\psi(x) \right] = -\frac{\hbar}{i} \psi(x) \frac{\partial \phi(t)}{\partial t} . \quad (2.41)$$

Nach Division beider Seiten durch $\Psi(x, t) = \psi(x)\phi(t)$ erhalten wir

$$\frac{1}{\psi(x)} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + V(x)\psi(x) \right] = -\frac{\hbar}{i} \frac{1}{\phi(t)} \frac{\partial \phi(t)}{\partial t} . \quad (2.42)$$

Die linke Seite der Gleichung hängt jetzt nur noch von x ab, die rechte nur von t . Die Gleichung kann nur dann für beliebige x, t erfüllt sein, wenn beide Seiten

konstant sind; die Konstante nennen wir E . Damit erhalten wir zwei unabhängige Gleichungen

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + V(x)\psi(x) \right] = \hat{H}\psi(x) = E\psi(x) \quad (2.43)$$

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \phi(t)}{\partial t} = E\phi(t) . \quad (2.44)$$

Die erste Gleichung wird als *zeitunabhängige* Schrödinger-Gleichung bezeichnet. Sie hat die Form einer Eigenwertgleichung. Wir werden später sehen, daß sie im allgemeinen unendlich viele Lösungen besitzt; abhängig von der Form des Potentials $V(x)$ sind dabei unter Umständen nur bestimmte Werte E erlaubt. Wir wollen die Lösungen durch eine *Quantenzahl* n voneinander unterscheiden (tatsächlich sind häufig mehrere Quantenzahlen erforderlich); eine Lösung besteht aus dem *Eigenwert* E_n und der zugehörigen *Eigenfunktion* $\psi_n(x)$. Ohne Einschränkung der Allgemeinheit nehmen wir an, daß die Eigenfunktionen $\psi_n(x)$ normiert und orthogonal sind (vergl. Abschnitt 3.1), d.h.

$$\int \psi_n^*(x)\psi_n(x)dx = 1 , \quad (2.45)$$

$$\int \psi_m^*(x)\psi_n(x)dx = 0 \quad \text{für } m \neq n . \quad (2.46)$$

Gleichung 2.44 hat die Lösungen

$$\phi_n(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t} , \quad (2.47)$$

so daß

$$\Psi_n(x, t) = \psi_n(x)e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t} \quad (2.48)$$

Man überzeugt sich leicht, daß jede beliebige Linearkombination dieser Funktionen mit zeitunabhängigen Koeffizienten a_n ebenfalls eine Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung darstellt. Die allgemeine Lösung lautet also

$$\Psi(x, t) = \sum_n a_n \psi_n(x) e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t} . \quad (2.49)$$

Da die Wellenfunktion normiert sein soll, folgt

$$\int \Psi^*(x, t)\Psi(x, t)dx = \sum_n |a_n|^2 = 1 , \quad (2.50)$$

d.h. die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen irgendwo im Raum zu finden, ist zeitunabhängig. Das Betragsquadrat $|a_n|^2$ ist die Wahrscheinlichkeit, das System unabhängig vom Ort im Zustand n zu finden. Die Wahrscheinlichkeitsdichte an einem bestimmten Ort x ist nach der Bornschen Interpretation

$$\Psi^*(x, t)\Psi(x, t) = \sum_n a_n^* a_n \psi_n^*(x)\psi_n(x) + \sum_{n \neq m} a_n^* a_m \psi_n^*(x)\psi_m(x) e^{\frac{i}{\hbar}(E_n - E_m)t} . \quad (2.51)$$

2 Die Postulate der Quantenmechanik

Falls nur ein a_n von Null verschieden ist, folgt $a_n=1$ und

$$\Psi^*(x, t)\Psi(x, t) = \psi_n^*(x)\psi_n(x), \quad (2.52)$$

d.h., die Wahrscheinlichkeitsdichte ist an jedem Ort *zeitunabhängig*. Die Funktionen $\psi_n(x)$ beschreiben daher *stationäre Zustände*. Wenn mehrere a_n von Null verschieden sind, oszilliert das System zwischen den stationären Zuständen hin und her.

Die Eigenwerte E_n der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung entsprechen den Erwartungswerten des Hamilton-Operators:

$$\int \psi_n^*(x)\hat{H}\psi_n(x)dx = E_n \int \psi_n^*(x)\psi_n(x)dx = E_n \quad (2.53)$$

Da \hat{H} die Gesamtenergie des Systems repräsentiert, entsprechen die E_n den erlaubten Gesamtenergien des Systems.

2.6 Quantisierung

Die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung für die Bewegung eines Teilchen in einer Dimension kann wie folgt umgeschrieben werden

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)(V - E)\Psi. \quad (2.54)$$

Die zweite Ableitung (die Krümmung) der Wellenfunktion nach der Ortskoordinate ist also proportional zur Wellenfunktion selbst und proportional zu $V - E$. Dabei bringt eine Änderung der Wellenfunktion Ψ natürlich auch eine Änderung der Gesamtenergie E mit sich und umgekehrt, so daß die beiden Proportionalitäten nicht voneinander unabhängig sind. Klassisch ist dem Teilchen nur der Bereich zugänglich, für den $E > V$ gilt; die quantenmechanische Wellenfunktion kann dagegen auch in bestimmten Bereichen der klassisch verbotenen Zonen endlich sein (Tunneleffekt). Wir betrachten qualitativ drei Fälle:

a) Das Potential ist bei kleinem x sehr groß und fällt mit zunehmendem x monoton gegen Null ab (Abb. 2.2). Für $x = 0$ sei das Potential unendlich, so daß die Aufenthaltswahrscheinlichkeit und damit die Wellenfunktion an diesem Ort verschwinden müssen (siehe Postulat 2). Da die Schrödinger-Gleichung eine Differentialgleichung zweiter Ordnung darstellt, kann die Wellenfunktion an jedem Ort berechnet werden, wenn an einem Ort x_0 der Wert und die erste Ableitung der Wellenfunktion bekannt sind. Wir wählen den Punkt x_0 im klassisch erlaubten Bereich und nehmen an, daß die Wellenfunktion an diesem Punkt positiv ist. Da $E > V$, ist die Krümmung negativ, d.h. bei einem Punkt $x_1 > x_0$ muß Ψ negativ werden. In diesem Moment ändert sich aber auch das Vorzeichen der Krümmung, und bei $x_2 > x_1$ wird die Wellenfunktion wieder positiv. Hieraus ergibt sich bei großen x die Form einer stehenden Welle. Die Wellenlänge wird um so kleiner, je größer die Krümmung, d.h. je größer die kinetische Energie $T = p^2/2m = E - V$ ist. Dies ist konsistent mit der de Broglie Beziehung $p = h/\lambda$.

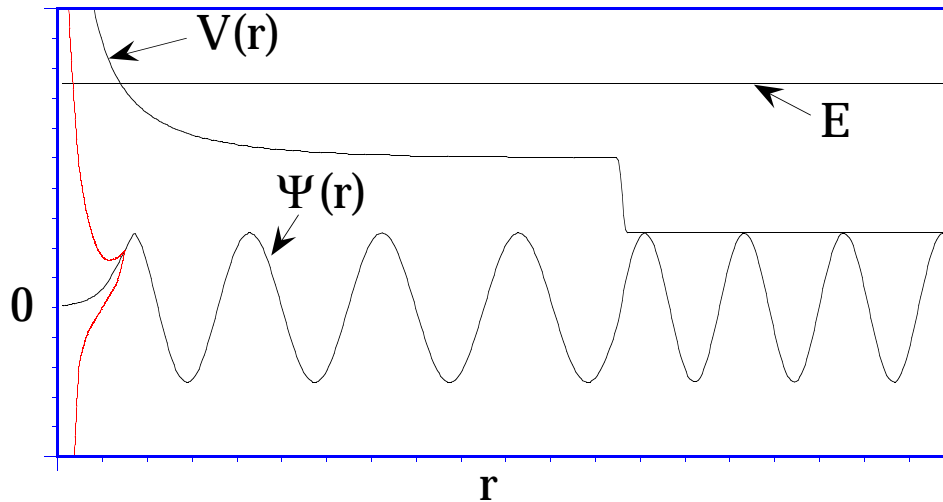


Abbildung 2.2: Lösung der Schrödinger-Gleichung für ein ungebundenes Potential

Mit abnehmendem x fällt die Wellenfunktion ebenfalls zunächst ab. Das Vorzeichen der Krümmung ändert sich jedoch in dem Moment, in dem die Wellenfunktion in den klassisch verbotenen Bereich $E < V$ eintritt. Wie in Abb. 2.2 dargestellt, wird die Wellenfunktion nur für eine ganz bestimmte Wahl der Steigung am Anfangspunkt gegen Null gehen. Eine zu kleine oder zu große Steigung am Punkt x_0 führt dazu, daß die Wellenfunktion im klassisch verbotenen Bereich gegen $\pm\infty$ strebt, also nicht mehr normierbar ist. Solche Wellenfunktionen sind nicht akzeptabel. Die einzige akzeptable Wellenfunktion ist diejenige, die für $x = 0$ verschwindet. In diesem Fall läßt sich eine solche Wellenfunktion für jede beliebige Energie E finden.

Betrachten wir nun Abb. 2.3. In diesem Fall steigt das Potential bei großen x wieder an, so daß die Wellenfunktion sowohl bei großen als auch bei kleinen x gegen Null gehen muß. Wieder können wir die Steigung der Wellenfunktion am Punkt x_0 so wählen, daß die Wellenfunktion für $x = 0$ verschwindet. Diese Festlegung kann aber dazu führen, daß die Wellenfunktion bei großen x gegen unendlich geht, d.h. nicht akzeptabel ist. Nur für ganz bestimmte Werte von E kann erreicht werden, daß die Wellenfunktion bei großen und kleinen x gleichzeitig gegen Null geht. Diese *Randbedingungen* führen also zu einer *Quantisierung* der Energie: im Gegensatz zur klassischen Mechanik sind nicht mehr beliebige Energiewerte erlaubt, sondern nur noch Zustände mit diskreten Energien.

Abb. 2.4 zeigt ein typisches Potential für ein zweiatomiges Molekül als Funktion des Kernabstandes. Oberhalb der Dissoziationsgrenze entsprechen die Verhältnisse der Abb. 2.2, d.h. in diesem Bereich sind beliebige Energiewerte erlaubt und es liegt ein *Kontinuum* vor. Unterhalb der Dissoziationsgrenze sind dagegen nur diskrete Energien erlaubt. Später werden wir sehen, daß diese den verschiedenen Schwingungszuständen des Moleküls entsprechen; Übergänge zwischen diesen Energieniveaus werden im IR-Spektrum beobachtet.

Allgemein kann man zeigen, daß die Wellenfunktion des Grundzustandes eines Sy-

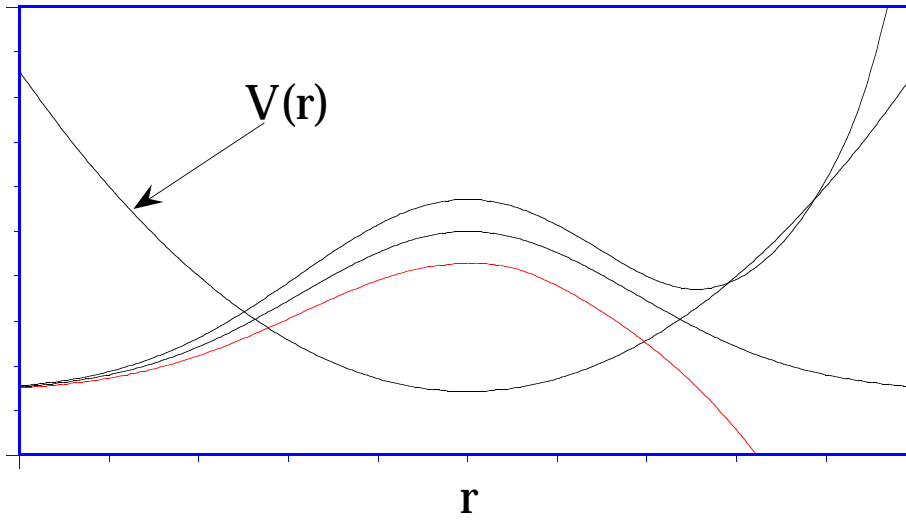


Abbildung 2.3: Lösung der Schrödinger-Gleichung für ein gebundenes Potential

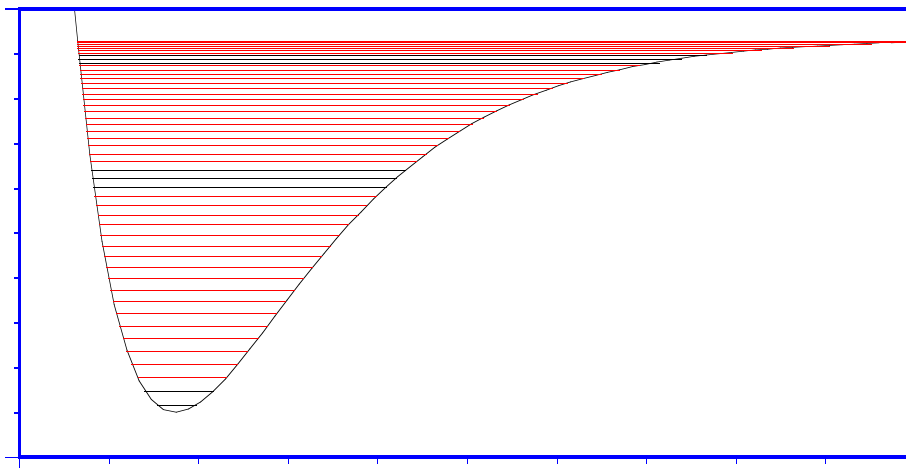


Abbildung 2.4: Gebundene Schwingungszustände für ein zweiatomiges Molekül

stems ein Extremum und keinen Knoten besitzt. Die Wellenfunktion des n -ten Zustandes besitzt n Extrema und $n - 1$ Knoten. Wenn die Wellenfunktion Ψ_n n Knoten hat und Ψ_{n+1} $n + 1$ Knoten, dann gilt $E_n < E_{n+1}$.

2 *Die Postulate der Quantenmechanik*

3 Funktionen und Operatoren

3.1 Die Dirac'sche Bracket Schreibweise

Nach Dirac werden Wellenfunktionen häufig durch *Bras* oder *Kets* repräsentiert (von englisch *Bracket* = Klammer), wobei - sofern keine Verwechslungen möglich sind - oft nur die Quantenzahlen angegeben werden:

$$\begin{aligned} |n\rangle &= |\psi_n\rangle = \psi_n & : & \text{Ket} \\ \langle n| &= \langle \psi_n| = \psi_n^* & : & \text{Bra} \end{aligned} \quad (3.1)$$

Ein *Bra* bezeichnet also die komplex konjugierte Wellenfunktion oder den entsprechenden komplex-konjugierten und transponierten Vektor. Zusammenfügen eines Bras mit einem Ket soll Integration bedeuten:

$$\langle \psi_n | \psi_m \rangle = \int \psi_n^* \psi_m d\tau. \quad (3.2)$$

wobei über den gesamten Raum und alle Koordinaten integriert wird und $d\tau$ das entsprechende Volumenelement ist (z.B. dx in einer Dimension oder $dx dy dz$ in drei Dimensionen). Man bezeichnet dies auch als ein *Skalarprodukt* der Funktionen ψ_n und ψ_m . Später wird gezeigt, daß in Basisdarstellungen die Integration durch Bildung des Skalarprodukts der Vektoren, die die Funktionen repräsentieren, ersetzt wird. Ein Vorteil der Bra-Ket-Schreibweise liegt darin, daß es formal gleichgültig ist, ob mit Funktionen oder Vektoren gearbeitet wird.

Eine Funktion (oder ein Vektor), für die (den) gilt

$$\langle \psi_n | \psi_n \rangle = 1 \quad (3.3)$$

heißt *normiert*. Zwei verschiedene Funktionen (Vektoren) ψ_n und ψ_m , deren Skalarprodukt verschwindet, sind zueinander *orthogonal*

$$\langle \psi_n | \psi_m \rangle = 0 \quad (n \neq m). \quad (3.4)$$

Zwei Funktionen (Vektoren), für die gilt

$$\langle \psi_n | \psi_m \rangle = \delta_{nm} \quad (3.5)$$

heißen *orthonormiert*. Hier ist δ_{nm} das *Kronecker Delta*

$$\delta_{nm} = \begin{cases} 1 & \text{für } n = m \\ 0 & \text{für } n \neq m \end{cases} \quad (3.6)$$

3 Funktionen und Operatoren

Wir betrachten jetzt Integrale über einen beliebigen Operator $\hat{\Omega}$. Die Wirkung des Operators auf eine Funktion ψ_m ergibt eine neue Funktion ϕ_m

$$|\phi_m\rangle = \hat{\Omega} |\psi_m\rangle . \quad (3.7)$$

Damit ergibt sich formal für ein Integral über den Operator

$$\int \psi_n^* \hat{\Omega} \psi_m d\tau = \langle \psi_n | \phi_m \rangle = \langle \psi_n | \hat{\Omega} | \psi_m \rangle = \langle n | \hat{\Omega} | m \rangle \quad (3.8)$$

3.2 Adjungierte Operatoren

Zwei Operatoren $\hat{\Omega}$ und $\hat{\Omega}^\dagger$ heißen *adjungiert*, wenn für beliebige Funktionen ϕ_1 und ϕ_2 gilt

$$\langle \phi_1 | \hat{\Omega}^\dagger | \phi_2 \rangle = \langle \phi_2 | \hat{\Omega} | \phi_1 \rangle^* \quad (3.9)$$

Sei $|\psi_1\rangle = \hat{\Omega} |\phi_1\rangle$, so daß

$$\langle \phi_2 | \hat{\Omega} | \phi_1 \rangle^* = \langle \phi_2 | \psi_1 \rangle^* = \langle \psi_1 | \phi_2 \rangle = \langle \hat{\Omega} \phi_1 | \phi_2 \rangle . \quad (3.10)$$

Für adjungierte Operatoren gilt also

$$\langle \phi_1 | \hat{\Omega}^\dagger | \phi_2 \rangle = \langle \hat{\Omega} \phi_1 | \phi_2 \rangle . \quad (3.11)$$

Diese Beziehung wird als „turn-over-rule“ bezeichnet.

3.3 Hermitesche Operatoren

Ein Operator $\hat{\Omega}$ heißt *selbst-adjungiert* oder *hermitesch*, wenn gilt

$$\langle \phi_1 | \hat{\Omega} | \phi_2 \rangle = \langle \phi_2 | \hat{\Omega} | \phi_1 \rangle^* \quad (3.12)$$

oder

$$\langle \phi_1 | \hat{\Omega} | \phi_2 \rangle = \langle \hat{\Omega} \phi_1 | \phi_2 \rangle , \quad (3.13)$$

d.h. wenn $\hat{\Omega} = \hat{\Omega}^\dagger$ ist. Hermitesche Operatoren spielen in der Quantenmechanik eine herausragende Rolle. Wir wollen einige wichtige Sätze beweisen:

Satz 1: Die Eigenwerte und Erwartungswerte eines hermiteschen Operators sind reell.

Beweis: Sei

$$\hat{\Omega} |\psi_n\rangle = \omega_n |\psi_n\rangle , \quad (3.14)$$

wobei ω_n die *Eigenwerte* und ψ_n die *Eigenfunktionen* des Operators $\hat{\Omega}$ sind. Durch Multiplikation von links mit $\langle \psi_n |$ erhalten wir

$$\langle \psi_n | \hat{\Omega} | \psi_n \rangle = \omega_n \langle \psi_n | \psi_n \rangle . \quad (3.15)$$

Bildet man das konjugiert komplexe dieser Gleichung, so ergibt sich

$$\langle \psi_n | \hat{\Omega} | \psi_n \rangle^* = \omega_n^* \langle \psi_n | \psi_n \rangle^* = \omega_n^* \langle \psi_n | \psi_n \rangle . \quad (3.16)$$

Da die *Norm* $\langle \psi_n | \psi_n \rangle$ reell ist, folgt $\omega_n = \omega_n^*$, d.h. ω_n ist reell.

Umgekehrt kann man zeigen, daß $\hat{\Omega}$ hermitesch ist, wenn seine Erwartungswerte für *beliebige* Funktionen Ψ reell sind. *Observablen werden also durch hermitesche Operatoren repräsentiert.* Des weiteren kann gezeigt werden, daß ein Operator $\hat{\Omega}$, der nur reelle Eigenwerte besitzt und dessen Eigenfunktionen einen orthogonalen Satz bilden, hermitesch ist.

Beispiele:

a) Der Ortsoperator x ist hermitesch.

$$\begin{aligned} \langle \psi_m | x | \psi_n \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} \psi_m^*(x) x \psi_n(x) dx \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \psi_n(x) x \psi_m^*(x) dx \\ &= \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^*(x) x \psi_m(x) dx \right\}^* \\ &= \langle \psi_n | x | \psi_m \rangle^* , \end{aligned} \quad (3.17)$$

da x reell.

b) Der Operator $\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}$ ist hermitesch.

$$\langle \psi_m | \hat{p}_x | \psi_n \rangle = \frac{\hbar}{i} \int_{-\infty}^{\infty} \psi_m^*(x) \frac{\partial}{\partial x} \psi_n(x) dx . \quad (3.18)$$

Wir verwenden die partielle Integrationsregel

$$\int_a^b u dv = [uv]_a^b - \int_a^b v du \quad (3.19)$$

mit

$$\begin{aligned} u(x) &= \psi_m^*(x) , & du &= \frac{\partial \psi_m^*}{\partial x} dx \\ v(x) &= \psi_n(x) , & dv &= \frac{\partial \psi_n}{\partial x} dx . \end{aligned} \quad (3.20)$$

3 Funktionen und Operatoren

Damit folgt

$$\begin{aligned}
 \langle \psi_m | \hat{p}_x | \psi_n \rangle &= \frac{\hbar}{i} \left\{ [\psi_m^*(x) \psi_n(x)]_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} \psi_n(x) \frac{\partial}{\partial x} \psi_m^*(x) dx \right\} \\
 &= \left\{ \frac{\hbar}{i} \int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^*(x) \frac{\partial}{\partial x} \psi_m(x) dx \right\}^* \\
 &= \langle \psi_n | \hat{p}_x | \psi_m \rangle^*, \tag{3.21}
 \end{aligned}$$

da $\psi_n(\pm\infty) = 0$ und $\frac{\partial}{\partial x}$ reell. Es sollte auch beachtet werden, daß der Operator $\hbar \frac{\partial}{\partial x}$ nicht hermitesch ist, da $\hbar \langle \psi_m | \frac{\partial}{\partial x} | \psi_n \rangle = -\hbar \langle \psi_n | \frac{\partial}{\partial x} | \psi_m \rangle^*$ ist.

Satz 2: Die zu verschiedenen Eigenwerten ω_n und ω_m gehörenden Eigenfunktionen ψ_n und ψ_m eines hermiteschen Operators Ω sind orthogonal.

Beweis: Wir multiplizieren Gleichung (3.14) von links mit $\langle \psi_m |$

$$\langle \psi_m | \hat{\Omega} | \psi_n \rangle = \omega_n \langle \psi_m | \psi_n \rangle. \tag{3.22}$$

Analog erhalten wir

$$\langle \psi_n | \hat{\Omega} | \psi_m \rangle = \omega_m \langle \psi_n | \psi_m \rangle. \tag{3.23}$$

Bildet man das konjugiert komplexe der letzten Gleichung und zieht das Ergebnis von Gl (3.22) ab, so ergibt sich aufgrund von Satz 1, der Hermitezität von Ω und mit

$$\langle \psi_m | \psi_n \rangle = \langle \psi_n | \psi_m \rangle^*:$$

$$0 = (\omega_n - \omega_m) \langle \psi_m | \psi_n \rangle. \tag{3.24}$$

Wenn die Eigenwerte verschieden sind, kann dies nur für *orthogonale* Funktionen ψ_m und ψ_n erfüllt werden, d.h.

$$\langle \psi_m | \psi_n \rangle = 0 \quad \text{für } m \neq n. \tag{3.25}$$

3.4 Entartete Funktionen

Linear unabhängige Funktionen, die identische Eigenwerte besitzen, nennt man *entartet*. Entartete Funktionen sind nicht notwendig orthogonal, können aber durch Linearkombination immer orthogonalisiert werden. Dies ergibt sich aus

Satz 3: Jede Linearkombination von entarteten Funktionen ist wieder eine Eigenfunktion mit gleichem Eigenwert.

Beweis: Sei $\{\psi_n\}$ ein Satz von m linear unabhängigen und entarteten Funktionen

$$\hat{\Omega} | \psi_n \rangle = \omega | \psi_n \rangle \quad \text{für } n = 1, \dots, m. \tag{3.26}$$

Dann folgt für eine beliebige Linearkombination Ψ dieser Funktionen

$$\hat{\Omega}|\Psi\rangle = \sum_{n=1}^m \hat{\Omega}|\psi_n\rangle a_n = \omega \sum_{n=1}^m |\psi_n\rangle a_n = \omega\Psi, \quad (3.27)$$

d.h. die Linearkombination ist eine Eigenfunktion mit gleichem Eigenwert.

Linear unabhängige Funktionen können z.B. mit Hilfe des Schmidt-Verfahrens orthogonalisiert werden:

Sei

$$\begin{aligned} |\phi_1\rangle &= N_1|\psi_1\rangle \\ |\phi_2\rangle &= N_2(|\psi_2\rangle - |\phi_1\rangle\langle\phi_1|\psi_2\rangle). \end{aligned} \quad (3.28)$$

Wir wählen die Faktoren N_1, N_2 derart, daß die Funktionen ϕ_1 und ϕ_2 *normiert* sind, d.h. $\langle\phi_1|\phi_1\rangle = \langle\phi_2|\phi_2\rangle = 1$. Damit folgt

$$\langle\phi_1|\phi_2\rangle = N_2(\langle\phi_1|\psi_2\rangle - \langle\phi_1|\phi_1\rangle\langle\phi_1|\psi_2\rangle) = 0. \quad (3.29)$$

Weitere Funktionen lassen sich analog sukzessive orthonormieren:

$$|\phi_n\rangle = N_n \left(|\psi_n\rangle - \sum_{m=1}^{n-1} |\phi_m\rangle\langle\phi_m|\psi_n\rangle \right). \quad (3.30)$$

Damit können wir ohne Einschränkung der Allgemeinheit feststellen:

Satz 4: Die Eigenfunktionen $\{\psi_n\}$ eines hermiteschen Operators bilden einen orthogonalen Satz.

Ein Satz von Funktionen $\{\psi_n\}$ heißt *vollständig*, wenn sich jede beliebige Funktion Ψ (der gleichen Dimension und im gleichen Definitionsbereich) als Linearkombination der ψ_n darstellen läßt:

$$|\Psi\rangle = \sum_{n=1}^{\infty} |\psi_n\rangle a_n \quad (3.31)$$

Man sagt auch, die Funktionen $\{\psi_n\}$ bilden eine *vollständige Basis*.

Satz 4a (ohne Beweis): Die Eigenfunktionen $\{\psi_n\}$ eines hermiteschen Operators bilden einen vollständigen orthogonalen Satz.

Wir wollen jetzt noch zeigen, daß für beliebige Funktionen Ψ und hermitesche Operatoren \hat{O} gilt

$$\langle\Psi|\hat{O}^\dagger\hat{O}|\Psi\rangle \geq 0. \quad (3.32)$$

Zum Beweis entwickeln wir die Funktion Ψ nach den Eigenfunktionen ψ_n des Operators \hat{O}

$$\langle\Psi|\hat{O}^\dagger\hat{O}|\Psi\rangle = \sum_{nm} c_n^* c_m \langle\psi_n|\hat{O}^\dagger\hat{O}|\psi_m\rangle \quad (3.33)$$

$$= \sum_{nm} c_n^* c_m \omega_n \omega_m \langle\psi_n|\psi_m\rangle = \sum_n |c_n|^2 \omega_n^2 \geq 0. \quad (3.34)$$

3.5 Der Einheitsoperator

Unter dem *Einheitsoperator* \hat{I} versteht man einen Operator, der keine Wirkung zeigt, d.h. jede Funktion unverändert läßt. Der Einheitsoperator läßt sich wie folgt in eine vollständige Basis zerlegen (sogenannte Dyade, englisch dyadic product):

$$\hat{I} = \sum_k |\psi_k \rangle \langle \psi_k|. \quad (3.35)$$

Dies wird auch als Auflösung der Einheit (resolution of the identity) bezeichnet. Man macht sich leicht klar, daß Anwendung von \hat{I} auf eine Funktion $\Psi = \sum_l a_l \psi_l$ diese unverändert läßt:

$$\hat{I}|\Psi \rangle = \sum_k \sum_l |\psi_k \rangle \langle \psi_k | \psi_l \rangle a_l = \sum_l |\psi_l \rangle a_l = |\Psi \rangle. \quad (3.36)$$

da $\langle \psi_k | \psi_l \rangle = \delta_{kl}$. Die Identität ist oft nützlich, wenn sie zwischen zwei Operatoren eingefügt wird, z.B.

$$\langle \psi_n | \hat{A} \hat{B} | \psi_m \rangle = \sum_k \langle \psi_n | \hat{A} | \psi_k \rangle \langle \psi_k | \hat{B} | \psi_m \rangle. \quad (3.37)$$

3.6 Matrixdarstellung von Funktionen und Operatoren

In diesem Abschnitt wollen wir die Konsequenzen der Entwicklung von Funktionen in vollständige Basissätze weiter untersuchen. Sei $\{\psi_n\}$ ein vollständiger orthonormaler Funktionensatz, d.h.

$$\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (3.38)$$

Wir haben gesehen, daß jede beliebige Funktion Ψ in dieser Basis entwickelt werden kann. Sei

$$\begin{aligned} |\Psi_a \rangle &= \sum_k |\psi_k \rangle a_k \\ |\Psi_b \rangle &= \sum_l |\psi_l \rangle b_l. \end{aligned} \quad (3.39)$$

Für eine vorgegebene Basis genügt die Kenntnis der Koeffizienten a_k , um die Funktion Ψ_a an jedem beliebigen Punkt zu berechnen. Die Funktion Ψ_a wird also in der Basis $\{\psi_n\}$ durch den Spaltenvektor

$$\mathbf{a} = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \\ \vdots \\ a_N \end{pmatrix} \quad (3.40)$$

3.6 Matrixdarstellung von Funktionen und Operatoren

vollständig repräsentiert.

Analog wird die Funktion Ψ_b durch den Vektor \mathbf{b} repräsentiert. Die Norm der Funktion Ψ_a ist gleich dem Betragsquadrat (der Norm) des Vektors \mathbf{a} :

$$\langle \Psi_a | \Psi_a \rangle = \sum_k \sum_l a_k^* \langle \psi_k | \psi_l \rangle a_l = \sum_k a_k^* a_k = \mathbf{a}^\dagger \cdot \mathbf{a} = |\mathbf{a}|^2 \quad (3.41)$$

wobei \mathbf{a}^\dagger der zu \mathbf{a} adjungierte Zeilenvektor ist:

$$\mathbf{a}^\dagger = (a_1^* \ a_2^* \ a_3^* \ \cdots \ a_n^*) . \quad (3.42)$$

Für das Überlappungsintegral der Funktionen Ψ_a und Ψ_b ergibt sich

$$\langle \Psi_a | \Psi_b \rangle = \sum_k \sum_l a_k^* \langle \psi_k | \psi_l \rangle b_l = \sum_k a_k^* b_k = \mathbf{a}^\dagger \cdot \mathbf{b} \quad (3.43)$$

Die Integration wird also in der Basisdarstellung durch ein *Skalarprodukt* ersetzt. Häufig vereinfacht man die Schreibweise noch weiter, indem nur die Indizes (oder Quantenzahlen) der Funktionen (Vektoren) in den Brackets angegeben werden, z.B. $\langle a | b \rangle$ steht für $\langle \Psi_a | \Psi_b \rangle$ oder gleichbedeutend für $\mathbf{a}^\dagger \cdot \mathbf{b}$. Nach Dirac bezeichnet man daher ein Bracket $\langle a | b \rangle$ allgemein als Skalarprodukt.

Wir nehmen an, daß die Wirkung eines Operators \hat{A} auf Ψ_a die Funktion Ψ_b erzeugt:

$$|\Psi_b \rangle = \hat{A} |\Psi_a \rangle . \quad (3.44)$$

Entwicklung der Funktionen $|\Psi_a \rangle$ und $|\Psi_b \rangle$ ergibt

$$\sum_l |\psi_l \rangle b_l = \sum_k \hat{A} |\psi_k \rangle a_k . \quad (3.45)$$

Die Koeffizienten b_n erhalten wir durch Multiplikation von links mit $\langle \psi_n |$:

$$b_n = \langle \psi_n | \Psi_b \rangle = \sum_k \langle \psi_n | \hat{A} | \psi_k \rangle a_k = \sum_k A_{nk} a_k \quad (3.46)$$

oder in Matrixschreibweise

$$\mathbf{b} = \mathbf{A} \cdot \mathbf{a} . \quad (3.47)$$

Der Operator \hat{A} wird also in der Basisdarstellung durch die Matrix \mathbf{A} mit den Matrixelementen A_{ij} repräsentiert, und die Wirkung eines Operators auf eine Funktion geht in eine Matrix-Vektormultiplikation über. Die zu hermiteschen Operatoren korrespondierenden *hermiteschen Matrizen* haben die Eigenschaft

$$A_{ij} = A_{ji}^* \quad (3.48)$$

oder

$$\mathbf{A}^\dagger = \mathbf{A} . \quad (3.49)$$

3 Funktionen und Operatoren

Des weiteren ergebe die Anwendung eines zweiten Operators \hat{B} auf Ψ_b eine dritte Funktion Ψ_c , die durch den Vektor \mathbf{c} repräsentiert sei:

$$|\Psi_c\rangle = \hat{B}|\Psi_b\rangle = \hat{B}\hat{A}|\Psi_a\rangle . \quad (3.50)$$

Entwicklung der beiden Funktionen ergibt

$$|\Psi_c\rangle = \sum_i |\psi_i\rangle c_i = \sum_l \hat{B}|\psi_l\rangle b_l = \sum_l \sum_k \hat{B}|\psi_l\rangle \langle \psi_l|\hat{A}|\psi_k\rangle a_k \quad (3.51)$$

Die Koeffizienten c_i erhält man durch Multiplikation von links mit $\langle \psi_j|$

$$\begin{aligned} c_j &= \langle \psi_j|\Psi_c\rangle \\ &= \sum_l \sum_k \langle \psi_j|\hat{B}|\psi_l\rangle \langle \psi_l|\hat{A}|\psi_k\rangle a_k = \sum_l \sum_k B_{jl} A_{lk} a_k \end{aligned} \quad (3.52)$$

oder in Matrixschreibweise

$$\mathbf{c} = \mathbf{B} \cdot \mathbf{b} = \mathbf{B} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{a} . \quad (3.53)$$

Das Operatorprodukt $\hat{B}\hat{A}$ wird also in der Matrixdarstellung durch das Matrixprodukt $\mathbf{B} \cdot \mathbf{A}$ ersetzt. Dies zeigt, daß die Matrixdarstellung der Operatordarstellung vollständig äquivalent ist. Es sei aber darauf hingewiesen, daß dies nur für *vollständige* Basen gilt. Die Bedeutung der Funktionsentwicklung in der Praxis beruht auf der Verwendung von endlichen und daher unvollständigen Basen. Für eine unvollständige Basis von M Funktionen ist

$$\langle \psi_i|\hat{A}\hat{B}|\psi_j\rangle \neq \sum_{k=1}^M \langle \psi_i|\hat{A}|\psi_k\rangle \langle \psi_k|\hat{B}|\psi_j\rangle . \quad (3.54)$$

Auf die Verwendung von endlichen Basissätzen in Näherungsmethoden der Quantenchemie werden wir später ausführlich eingehen.

Für einen Erwartungswert erhalten wir in der Basisdarstellung

$$\begin{aligned} \langle \Psi_a|\hat{A}|\Psi_a\rangle &= \sum_k \sum_l a_k^* \langle \psi_k|\hat{A}|\psi_l\rangle a_l \\ &= \mathbf{a}^\dagger \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{a} \end{aligned} \quad (3.55)$$

und für Matrixelemente über den Operator \hat{A} allgemein

$$\begin{aligned} \langle \Psi_a|\hat{A}|\Psi_b\rangle &= \sum_k \sum_l a_k^* \langle \psi_k|\hat{A}|\psi_l\rangle b_l \\ &= \mathbf{a}^\dagger \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{b} . \end{aligned} \quad (3.56)$$

Wie bereits gezeigt, läßt sich *der Einheitsoperator* \hat{I} in einer vollständigen Basis zerlegen:

$$\hat{I} = \sum_k |\psi_k\rangle \langle \psi_k| . \quad (3.57)$$

In der Basis $\{\psi_n\}$ wird dieser Operator durch die *Einheitsmatrix* \mathbf{I} repräsentiert:

$$I_{ij} = \langle \psi_i | \hat{I} | \psi_j \rangle = \sum_k \langle \psi_i | \psi_k \rangle \langle \psi_k | \psi_j \rangle = \delta_{ij} . \quad (3.58)$$

3.7 Matrixdarstellung von Eigenwertgleichungen

Wir betrachten jetzt die Eigenwertgleichung

$$\hat{H}\Psi^{(n)} = E_n\Psi^{(n)} . \quad (3.59)$$

Durch Einsetzen der Entwicklung von $\Psi^{(n)}$

$$\Psi^{(n)} = \sum_m c_m^{(n)} \psi_m \quad (3.60)$$

und Multiplikation von links mit einem beliebigen $\langle \psi_k |$ folgt:

$$\sum_m \langle \psi_k | \hat{H} | \psi_m \rangle c_m^{(n)} = E_n c_k^{(n)} . \quad (3.61)$$

In Matrixschreibweise

$$\mathbf{H} \cdot \mathbf{c}^{(n)} = E_n \cdot \mathbf{c}^{(n)} . \quad (3.62)$$

Die Operator-Eigenwertgleichung wird also durch eine *Matrix-Eigenwertgleichung* ersetzt. $\mathbf{c}^{(n)}$ sind die Eigenvektoren und E_n die zugehörigen Eigenwerte der Matrix \mathbf{H} . Für eine Basis von N Funktionen erhalten wir genau N verschiedene Eigenvektoren und Eigenwerte. Wenn wir diese Vektoren $\mathbf{c}^{(n)}$ als Spalten einer Matrix \mathbf{C} auffassen

$$\mathbf{C} = (\mathbf{c}^{(1)} \quad \mathbf{c}^{(2)} \quad \mathbf{c}^{(3)} \quad \dots \quad \mathbf{c}^{(N)}) \quad (3.63)$$

und die Energieeigenwerte als Elemente einer diagonalen Matrix \mathbf{E}

$$\mathbf{E} = \begin{pmatrix} E_1 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & E_2 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & E_3 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & E_n \end{pmatrix} , \quad (3.64)$$

können wir die N Eigenwertgleichungen in einer Matrixgleichung zusammenfassen:

$$\mathbf{H} \cdot \mathbf{C} = \mathbf{C} \cdot \mathbf{E} . \quad (3.65)$$

Durch Multiplikation von links mit \mathbf{C}^{-1} erhält man:

$$\mathbf{C}^{-1} \cdot \mathbf{H} \cdot \mathbf{C} = \mathbf{E} . \quad (3.66)$$

3 Funktionen und Operatoren

Eine Transformation der Form $\mathbf{H}' = \mathbf{C}^{-1} \cdot \mathbf{H} \cdot \mathbf{C}$ wird als *Ähnlichkeitstransformation* bezeichnet. Durch Bilden der adjungierten Matrizen auf beiden Seiten der Gleichung folgt (da allgemein gilt $(ABC)^\dagger = C^\dagger B^\dagger A^\dagger$):

$$\mathbf{C}^\dagger \cdot \mathbf{H}^\dagger \cdot (\mathbf{C}^{-1})^\dagger = \mathbf{E}. \quad (3.67)$$

Für eine hermitesche Matrix $\mathbf{H} = \mathbf{H}^\dagger$ sind die beiden letzten Gleichungen nur dann identisch, wenn gilt $\mathbf{C}^{-1} = \mathbf{C}^\dagger$, d.h. die Matrix \mathbf{C} ist *unitär* ($\mathbf{C}^\dagger \mathbf{C} = \mathbf{1}$). Die Eigenwerte können also durch eine *unitäre* Transformation von \mathbf{H} erhalten werden, die \mathbf{H} *diagonalisiert*, d.h.

$$\mathbf{C}^\dagger \cdot \mathbf{H} \cdot \mathbf{C} = \mathbf{E}. \quad (3.68)$$

Die Eigenvektoren $\mathbf{c}^{(n)}$ sind dann die Spalten dieser unitären Transformationsmatrix \mathbf{C} .

Aus Gl. (3.62) erhält man die *Säkulargleichungen*

$$(\mathbf{H} - E_n \mathbf{I}) \mathbf{c}^{(n)} = 0. \quad (3.69)$$

Sie haben nicht-triviale Lösungen, wenn die *Säkular determinante* verschwindet:

$$\det|\mathbf{H} - E_n \mathbf{I}| = 0. \quad (3.70)$$

Diese Gleichung stellt ein Polynom N -ten Grades in E_n dar und hat genau N Lösungen E_n . Um die zugehörigen Eigenvektoren $\mathbf{c}^{(n)}$ zu erhalten, wird jede Lösung für sich in Gl (3.62) eingesetzt und das jeweils resultierende homogene lineare Gleichungssystem separat gelöst. Dabei werden wir jeweils zusätzlich fordern, daß die Normierungsbedingung $|\mathbf{c}^{(n)}|^2 = 1$ beachtet wird und daß bei entarteten Lösungen die Eigenvektoren zueinander orthogonal sind.

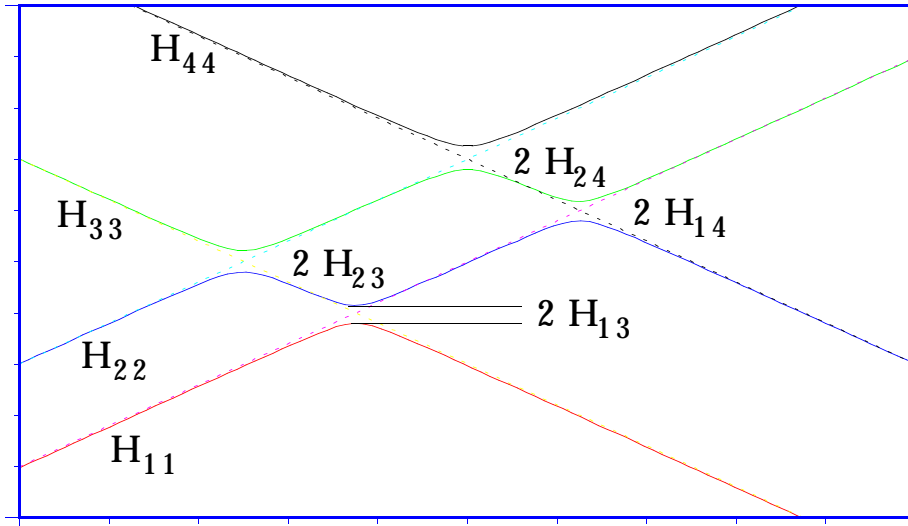
Wir wollen dieses Vorgehen an einem 2×2 Beispiel illustrieren:

$$\begin{aligned} \det|\mathbf{H} - E_n \mathbf{I}| &= \det \begin{vmatrix} H_{11} - E_n & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} - E_n \end{vmatrix} \\ &= (H_{11} - E_n)(H_{22} - E_n) - |H_{12}|^2 = 0. \end{aligned} \quad (3.71)$$

Die Lösungen lauten

$$E_{1,2} = \frac{1}{2} \left[(H_{11} + H_{22}) \pm \sqrt{(H_{11} - H_{22})^2 + 4|H_{12}|^2} \right]. \quad (3.72)$$

Die kleinste mögliche Differenz der Eigenwerte erhält man für $H_{11} = H_{22}$. In diesem Fall beträgt die Aufspaltung $2H_{12}$. Entartung kann daher nur auftreten, wenn $H_{11} = H_{22}$ und gleichzeitig $H_{12} = 0$. Diese Bedingungen sind meist nur durch bestimmte Symmetrieeigenschaften des betrachteten Systems erfüllt. Zufällige Entartungen sind dagegen sehr selten. Solange $H_{12} \neq 0$ können die Eigenwerte nie kreuzen (*Überkreuzungsverbot*). An den Stellen, an denen sich die Diagonalelemente H_{11} und H_{22} kreuzen, bilden die Eigenwerte *vermiedene Kreuzungen*. Dies gilt

Abbildung 3.1: Eigenwerte einer Matrix als Funktion der Diagonalelemente H_{ii}

in gleicher Weise für höher dimensionale Eigenwertprobleme. Dies ist in Abb. 3.1 für ein Modellsystem veranschaulicht.

Für eine reelle Matrix \mathbf{H} sind die Eigenvektoren reell, und die Eigenvektormatrix kann in der Form

$$\mathbf{C} = \begin{pmatrix} \cos \beta & -\sin \beta \\ \sin \beta & \cos \beta \end{pmatrix} \quad (3.73)$$

geschrieben werden. Der Winkel β ergibt sich zu

$$\beta = \frac{1}{2} \arctan \left\{ \frac{2H_{12}}{H_{11} - H_{22}} \right\}. \quad (3.74)$$

Diese Beziehungen werden wir später noch häufiger verwenden.

3.8 Unitäre Transformationen

Wir haben im vorigen Abschnitt gesehen, daß eine hermitesche Matrix durch eine unitäre Transformation diagonalisiert werden kann. Wir wollen die Eigenschaften von unitären Transformationen noch etwas näher untersuchen.

Für eine unitäre Transformation \mathbf{U} gilt

$$\mathbf{U}^\dagger \mathbf{U} = \mathbf{U} \mathbf{U}^\dagger = \mathbf{1}. \quad (3.75)$$

Sei eine orthonormierte Basis $\{\psi_n\}$ gegeben. Mit Hilfe einer unitären Transformation \mathbf{U} können wir einen neuen Satz von Basisfunktionen $\{\tilde{\psi}_n\}$ erzeugen, der wieder

3 Funktionen und Operatoren

orthonormiert ist:

$$|\tilde{\psi}_n\rangle = \sum_k |\psi_k\rangle U_{kn} \quad (3.76)$$

$$\begin{aligned} \langle \tilde{\psi}_n | \tilde{\psi}_m \rangle &= \sum_{kl} \langle \psi_k | \psi_l \rangle U_{kn}^* U_{lm} \\ &= \sum_k U_{kn}^* U_{km} = (\mathbf{U}^\dagger \cdot \mathbf{U})_{nm} = \delta_{nm}. \end{aligned} \quad (3.77)$$

Nehmen wir nun an, daß eine beliebige Funktion Ψ in der Basis $\{\psi_n\}$ durch den Vektor \mathbf{a} und in der Basis $\{\tilde{\psi}_n\}$ durch den Vektor $\tilde{\mathbf{a}}$ repräsentiert sei

$$\begin{aligned} \Psi &= \sum_k |\psi_k\rangle a_k \\ &= \sum_n |\tilde{\psi}_n\rangle \tilde{a}_n \\ &= \sum_{nk} |\psi_k\rangle U_{kn} \tilde{a}_n \end{aligned} \quad (3.78)$$

Durch Koeffizientvergleich folgt

$$a_k = \sum_n U_{kn} \tilde{a}_n \quad (3.79)$$

oder

$$\begin{aligned} \mathbf{a} &= \mathbf{U} \cdot \tilde{\mathbf{a}} \\ \tilde{\mathbf{a}} &= \mathbf{U}^\dagger \cdot \mathbf{a}. \end{aligned} \quad (3.80)$$

Die Norm der Funktion Ψ bleibt erhalten, d.h.

$$|\mathbf{a}|^2 = \mathbf{a}^\dagger \cdot \mathbf{a} = \tilde{\mathbf{a}}^\dagger \mathbf{U}^\dagger \mathbf{U} \tilde{\mathbf{a}} = \tilde{\mathbf{a}}^\dagger \cdot \tilde{\mathbf{a}} = |\tilde{\mathbf{a}}|^2. \quad (3.81)$$

Sei \mathbf{A} die Matrixdarstellung eines Operators \hat{A} in der Basis $\{\psi_n\}$ und $\tilde{\mathbf{A}}$ in der Basis $\{\tilde{\psi}_n\}$. Wir erhalten

$$\tilde{A}_{ij} = \langle \tilde{\psi}_i | \hat{A} | \tilde{\psi}_j \rangle = \sum_{kl} U_{ki}^* \langle \psi_k | \hat{A} | \psi_l \rangle U_{lj} \quad (3.82)$$

oder in Matrixschreibweise

$$\tilde{\mathbf{A}} = \mathbf{U}^\dagger \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{U}. \quad (3.83)$$

Man kann sich leicht überzeugen, daß Erwartungswerte in beiden Basissätzen identisch sind

$$\langle A \rangle = \mathbf{a}^\dagger \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{a} = \tilde{\mathbf{a}}^\dagger \cdot \tilde{\mathbf{A}} \cdot \tilde{\mathbf{a}}. \quad (3.84)$$

Aus einer gegebenen Basis von N Funktionen kann man also durch unitäre Transformationen beliebig viele andere Basissätze erzeugen. Diese sind vollständig äquivalent, solange *alle* Basisfunktionen berücksichtigt werden. Approximiert man dagegen eine gegebene Funktion Ψ durch $M < N$ Funktionen

$$\begin{aligned}\Psi &= \sum_{k=1}^N |\psi_k\rangle a_k \\ &\approx \sum_{k=1}^M |\psi_k\rangle a_k = \Psi^{approx},\end{aligned}\tag{3.85}$$

so ist Ψ nicht invariant bezüglich einer Basistransformation \mathbf{U} . Für die Überlappung der Näherung Ψ^{approx} mit der exakten normierten Funktion Ψ ergibt sich:

$$\langle \Psi | \Psi^{approx} \rangle = \sum_{k=1}^M |a_k|^2 \leq 1.\tag{3.86}$$

Ziel vieler Methoden der Quantenchemie ist es, unitäre Basistransformationen zu finden, die die Konvergenz von Funktionsentwicklungen optimieren. Das obige Überlappungsintegral soll dabei mit möglichst wenigen Funktionen möglichst groß werden. Eine direkte Maximierung ist allerdings gewöhnlich nicht möglich, da dies die Kenntnis der gesuchten Funktion voraussetzen würde. Wir werden aber andere Kriterien kennenlernen, die für die Optimierung von Basissätzen verwendet werden können.

3 Funktionen und Operatoren

4 Operatoren und Observablen

4.1 Entwicklung von Erwartungswerten nach Eigenfunktionen

Seien $\{\psi_n\}$ die Eigenfunktionen eines Operators $\hat{\Omega}$

$$\hat{\Omega}|\psi_n\rangle = \omega_n|\psi_n\rangle . \quad (4.1)$$

Da die Funktionen $\{\psi_n\}$ einen vollständigen Satz bilden, können wir die Wellenfunktion Ψ des Systems (d.h. die Lösung der zeitunabhängigen Schrödingergleichung) in dieser Basis entwickeln:

$$|\Psi\rangle = \sum_{n=1}^{\infty} |\psi_n\rangle c_n . \quad (4.2)$$

Damit ergibt sich für den Erwartungswert des Operators

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \hat{\Omega} | \Psi \rangle &= \sum_n \sum_m c_n^* c_m \langle \psi_n | \hat{\Omega} | \psi_m \rangle \\ &= \sum_n \sum_m c_n^* c_m \langle \psi_n | \psi_m \rangle \omega_m \\ &= \sum_m c_m^* c_m \omega_m = \sum_m |c_m|^2 \omega_m , \end{aligned} \quad (4.3)$$

da $\langle \psi_n | \psi_m \rangle = \delta_{mn}$. Wenn Ψ eine Eigenfunktion von $\hat{\Omega}$ ist, z.B. $\Psi = \psi_m$, ist nur ein Koeffizient c_m in der Entwicklung von Null verschieden ($c_m = 1$), und

$$\langle \Psi | \hat{\Omega} | \Psi \rangle = \omega_m . \quad (4.4)$$

Dieses Resultat interpretieren wir wie folgt:

Wenn die Wellenfunktion Ψ eine Eigenfunktion von $\hat{\Omega}$ ist, ergibt die Messung von $\langle \hat{\Omega} \rangle$ stets das gleiche Resultat ω_m (z.B. für die Energie von stationären Zuständen). Andernfalls ergibt eine einzelne Messung ein Resultat ω_m mit der Wahrscheinlichkeit $|c_m|^2 = c_m^ c_m$. Der Erwartungswert ist dann der Mittelwert vieler Messungen.*

4.2 Gleichzeitige Bestimmung von Observablen

Wir haben bereits gesehen, daß eine Observable nur dann exakt gemessen werden kann, wenn die Wellenfunktion des betrachteten Systems eine Eigenfunktion des zur Observablen gehörigen Operators ist. Wir stellen nun die allgemeine Frage: Unter welchen Bedingungen können zwei Observablen A und B *gleichzeitig* exakt gemessen werden? In diesem Fall muß Ψ *simultan* eine Eigenfunktion der Operatoren \hat{A} und \hat{B} sein

$$\begin{aligned}\hat{A}\Psi &= a\Psi \\ \hat{B}\Psi &= b\Psi.\end{aligned}\tag{4.5}$$

Durch Wirkung von \hat{B} auf die erste Gleichung und von \hat{A} auf die zweite Gleichung folgt

$$\begin{aligned}\hat{B}\hat{A}\Psi &= a\hat{B}\Psi = ab\Psi \\ \hat{A}\hat{B}\Psi &= b\hat{A}\Psi = ab\Psi\end{aligned}\tag{4.6}$$

und somit erhalten wir als *notwendige* Bedingung

$$\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A}\tag{4.7}$$

oder

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} = 0.\tag{4.8}$$

$[\hat{A}, \hat{B}]$ ist der *Kommutator* der Operatoren \hat{A} und \hat{B} . Man sagt, zwei Operatoren *kommutieren*, wenn ihr Kommutator verschwindet. Man beachte, daß diese Bedingung bei Wirkung des Operatorprodukts auf *beliebige* Funktionen erfüllt sein muß. Wir wollen jetzt zeigen, daß $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$ eine *hinreichende* Bedingung dafür ist, daß die Eigenfunktionen von \hat{A} auch Eigenfunktionen von \hat{B} sind. Wenn die Eigenfunktionen von \hat{A} entartet sind, so können diese Eigenfunktionen immer derart linear kombiniert werden, daß die resultierenden Funktionen auch Eigenfunktionen von \hat{B} sind. Wir setzen zunächst voraus, daß Ψ eine nicht-entartete Eigenfunktion von \hat{A} mit Eigenwert a ist:

$$\hat{A}\Psi = a\Psi.\tag{4.9}$$

Durch Anwendung von \hat{B} von links auf beide Seiten der Gleichung folgt

$$\hat{B}\hat{A}\Psi = a(\hat{B}\Psi) = \hat{A}(\hat{B}\Psi).\tag{4.10}$$

Die Funktion $\Phi = \hat{B}\Psi$ ist also Eigenfunktion zu \hat{A} mit Eigenwert a :

$$\hat{A}\Phi = a\Phi.\tag{4.11}$$

Also müssen Ψ und Φ proportional sein

$$\Phi = b\Psi.\tag{4.12}$$

Damit gilt

$$\Phi = \hat{B}\Psi = b\Psi, \quad (4.13)$$

d.h. Ψ ist auch Eigenfunktion zu \hat{B} mit Eigenwert b .

Im folgenden wollen wir zeigen, daß dies auch für entartete Funktionen gilt und setzen voraus, daß \hat{A} zum Eigenwert a d -fach entartet ist mit den Eigenfunktionen $\Psi_1, \Psi_2, \dots, \Psi_d$. Die d Eigenfunktionen zum Eigenwert a seien zueinander orthonormal: $\langle \Psi_k | \Psi_l \rangle = \delta_{kl}$. Auch hier gilt für jedes Ψ_k ($k \in \{1, \dots, d\}$):

$$\hat{A}(\hat{B}\Psi_k) = \hat{B}\hat{A}\Psi_k = a(\hat{B}\Psi_k). \quad (4.14)$$

Da $\hat{B}\Psi_k$ Eigenfunktion von \hat{A} zum Eigenwert a ist, muß sich $\hat{B}\Psi_k$ auch als Linearkombination der Ψ_k darstellen lassen:

$$\hat{B}\Psi_k = \sum_{l=1}^d c_{lk} \Psi_l \quad (k = 1, 2, \dots, d) \quad (4.15)$$

Gl. (4.15) wird von links skalar mit $\langle \Psi_i |$ multipliziert und wir erhalten

$$\langle \Psi_i | \hat{B} \Psi_k \rangle = \sum_{l=1}^d c_{lk} \langle \Psi_i | \Psi_l \rangle = \sum_{l=1}^d c_{lk} \delta_{il} = c_{ik} \quad (4.16)$$

Wir suchen jetzt nach Linearkombinationen der Ψ_k ,

$$\Phi_j = \sum_{k=1}^d \beta_{kj} \Psi_k \quad (4.17)$$

für die gilt

$$\hat{B}\Phi_j = b_j \Phi_j. \quad (4.18)$$

Dazu setzen wir Gl. (4.17) und Gl. (4.15) in die linke Seite und Gl. (4.17) in die rechte Seite von Gl. (4.18) ein.

$$\hat{B}\Phi_j = \sum_{k=1}^d \beta_{kj} \hat{B}\Psi_k = \sum_{k=1}^d \beta_{kj} \sum_{l=1}^d c_{lk} \Psi_l = b_j \sum_{l=1}^d \beta_{lj} \Psi_l \quad (4.19)$$

Multiplizieren von links mit $\langle \Psi_i |$ ergibt

$$\sum_{k=1}^d \langle \Psi_i | \hat{B} \Psi_k \rangle \beta_{kj} = b_j \beta_{ij} \quad (i = 1, 2, \dots, d) \quad (4.20)$$

oder in Matrixform mit den Matrizen \mathbf{B} , β und der Diagonalmatrix \mathbf{b}

$$\mathbf{B}\beta = \mathbf{b}\beta \quad (4.21)$$

4 Operatoren und Observablen

Diese Matrixgleichung liefert genau d verschiedene Eigenvektoren β zu den Eigenwerten b_l , folglich gibt es genau d verschiedene Linearkombinationen Φ_l der Ψ_k , die sowohl Eigenfunktionen von \hat{A} als auch von \hat{B} sind. Man beachte, daß die Eigenfunktionen Φ_l zwar bzgl. des Operators \hat{A} entartet sind, nicht jedoch unbedingt bzgl. des Operators \hat{B} .

Wir fassen zusammen:

Satz 5: *Zwei Observable können genau dann simultan exakt bestimmt werden, wenn die entsprechenden Operatoren kommutieren, d.h.*

$$[\hat{A}, \hat{B}] = 0 \quad (4.22)$$

Observablen, die durch nicht-kommutierende Operatoren repräsentiert werden, heißen *komplementär*. Beispiel:

$$\begin{aligned} \text{Ort:} & \quad x \\ \text{Impuls:} & \quad \hat{p} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \end{aligned}$$

$$[x, \hat{p}_x] = i\hbar \quad (4.23)$$

Als nächstes stellt sich die Frage, wie genau wir komplementäre Observablen gleichzeitig bestimmen können.

4.3 Die Heisenbergsche Unschärferelation

Die mittlere quadratische Abweichung ΔA^2 einer Serie von Meßwerten A_i von ihrem Mittelwert \bar{A} ist klassisch definiert als

$$(\Delta A)^2 = \sum_i P(A_i)(A_i - \bar{A})^2 = \sum_i [P(A_i)A_i^2] - \bar{A}^2, \quad (4.24)$$

wobei $P(A_i)$ eine Wahrscheinlichkeitsverteilung darstellt, mit

$$\sum_i P(A_i) = 1. \quad (4.25)$$

und \bar{A} der Mittelwert über alle A_i ist, der definitionsgemäß folgendermaßen berechnet wird:

$$\bar{A} = \sum_i A_i P(A_i). \quad (4.26)$$

Dieser klassische Ausdruck entspricht nach der Bornschen Interpretation dem quantenmechanischen Erwartungswert (vergl. Gl. (4.3)).

Die entsprechenden quantenmechanischen Ausdrücke für den Mittelwert und die mittlere quadratische Abweichung für eine normierte Wellenfunktion Ψ sind

$$\begin{aligned} \langle \bar{A} \rangle &= \langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle \\ \langle (\Delta A)^2 \rangle &= \langle \Psi | (\hat{A} - \bar{A})^\dagger (\hat{A} - \bar{A}) | \Psi \rangle \\ &= \langle \Psi | \hat{A}^\dagger \hat{A} - \bar{A}^2 | \Psi \rangle \geq 0 . \end{aligned} \quad (4.27)$$

Die Ungleichung in der letzten Zeile folgt aus Gl. (3.32). Die Äquivalenz zum klassischen Ausdruck wird deutlich, wenn wir uns an den Abschnitt über die Entwicklung von Erwartungswerten nach Eigenfunktionen erinnern. Sei $\{\psi_k\}$ der vollständige orthonormale Satz von Eigenfunktionen des hermiteschen Operators \hat{A} mit Eigenwerten A_i . Dann erhalten wir durch Entwicklung der Wellenfunktion Ψ und Einfügen der Identität $I = \sum_k |\psi_k\rangle \langle \psi_k|$ und $\hat{A}|\Psi_i\rangle = A_i|\Psi_i\rangle$ sowie $\sum_i |c_i|^2 = 1$

$$\begin{aligned} \langle (\Delta A)^2 \rangle &= \sum_i \sum_j c_i^* c_j \langle \psi_i | \hat{A}^\dagger \hat{A} - \bar{A}^2 | \psi_j \rangle \\ &= \left(\sum_i \sum_j c_i^* c_j \sum_k \langle \psi_i | \hat{A}^\dagger | \psi_k \rangle \langle \psi_k | \hat{A} | \psi_j \rangle \right) - \bar{A}^2 \\ &= \sum_i c_i^* c_i |A_i|^2 - \bar{A}^2 \end{aligned} \quad (4.28)$$

Wir sehen, daß $P(A_i) = c_i^* c_i = |c_i|^2$.

Sei nun angenommen, daß zwei komplementäre Observablen A und B durch hermitesche Operatoren \hat{A} und \hat{B} repräsentiert werden, und daß der Kommutator gleich $i\hat{C}$ ist

$$[\hat{A}, \hat{B}] = i\hat{C} . \quad (4.29)$$

Die imaginäre Einheit i ist hier willkürlich eingeführt worden, um spätere Ausdrücke zu vereinfachen. Für die Operatoren

$$\begin{aligned} \Delta \hat{A} &= \hat{A} - \langle \bar{A} \rangle \\ \Delta \hat{B} &= \hat{B} - \langle \bar{B} \rangle \end{aligned} \quad (4.30)$$

gilt die gleiche Kommutatorbeziehung

$$[\Delta \hat{A}, \Delta \hat{B}] = i\hat{C} , \quad (4.31)$$

da $\langle \bar{A} \rangle$ und $\langle \bar{B} \rangle$ (reelle) Zahlen sind. Wir untersuchen jetzt folgende positive Größe (vgl Gl. (3.39)):

$$F(\alpha) = \langle \Psi | (\alpha \Delta \hat{A} + i \Delta \hat{B})^\dagger (\alpha \Delta \hat{A} + i \Delta \hat{B}) | \Psi \rangle \quad (4.32)$$

α sei ein frei wählbarer Parameter. Ausmultiplizieren ergibt

$$\begin{aligned} F(\alpha) &= \alpha^2 \langle \Psi | \Delta \hat{A}^2 | \Psi \rangle + \langle \Psi | \Delta \hat{B}^2 | \Psi \rangle + i\alpha \langle \Psi | \Delta \hat{A} \Delta \hat{B} - \Delta \hat{B} \Delta \hat{A} | \Psi \rangle \\ &= \alpha^2 \langle \Delta \hat{A}^2 \rangle + \langle \Delta \hat{B}^2 \rangle - \alpha \langle \hat{C} \rangle . \end{aligned} \quad (4.33)$$

4 Operatoren und Observablen

Minimierung von $F(\alpha)$ bezüglich α ergibt die Bedingung

$$\frac{\partial F(\alpha)}{\partial \alpha} = 2\alpha \langle \Delta \hat{A}^2 \rangle - \langle \hat{C} \rangle = 0 . \quad (4.34)$$

Da die zweite Ableitung $2 \langle \Delta \hat{A}^2 \rangle \geq 0$ ist, liegt tatsächlich ein Minimum vor. Durch Auflösen nach α und Einsetzen in den Ausdruck für $F(\alpha)$ folgt mit Hilfe von Gl. (3.32)

$$F(\alpha_{min}) = \langle \Delta \hat{B}^2 \rangle - \frac{\langle \hat{C} \rangle^2}{4 \langle \Delta \hat{A}^2 \rangle} \geq 0 \quad (4.35)$$

oder

$$\langle \Delta \hat{A}^2 \rangle \langle \Delta \hat{B}^2 \rangle \geq \frac{\langle \hat{C} \rangle^2}{4} . \quad (4.36)$$

Wenn wir den mittleren Fehler als $\Delta A = \langle \Delta \hat{A}^2 \rangle^{1/2}$ definieren, erhalten wir schließlich die Heisenbergsche Unschärferelation

$$\Delta A \Delta B \geq \frac{1}{2} |\langle \hat{C} \rangle| = -\frac{i}{2} |\langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle| . \quad (4.37)$$

Diese Beziehung zeigt, daß zwei Meßgrößen, deren Operatoren nicht kommutieren, nicht gleichzeitig beliebig genau bestimmt werden können. Für Ort und Impuls gilt

$$\langle [x, \hat{p}] \rangle = i\hbar , \quad (4.38)$$

und wir erhalten für die Erwartungswerte die Beziehung

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{\hbar}{2} . \quad (4.39)$$

Analoge Unschärferelationen kann man für jedes Paar von Observablen ableiten; man benötigt dazu nur den Erwartungswert über den Kommutator der entsprechenden Operatoren. Es sei bemerkt, daß es Fälle gibt, in denen der Kommutator nicht Null ist, aber der Erwartungswert darüber verschwindet. In diesem Spezialfall kann man beide Observablen exakt angeben. Wir werden ein Beispiel dafür bei der Besprechung der Drehimpulsalgebra kennenlernen.

Man nennt allgemein Größen, für die $\Delta A \cdot \Delta B > 0$ gilt, zueinander *kanonisch konjugiert*. Der Drehoperator um die z-Achse $\hat{\varphi} = \varphi$ und die z-Komponente des Drehimpulsoperators $\hat{l}_z = -i\hbar \partial / \partial \varphi$ (siehe Kapitel 6.1) sind ein weiteres Beispiel für zwei zueinander kanonisch konjugierte Größen, wobei $\Delta \varphi \cdot l_z \geq \hbar/2$ ist.

Später werden wir noch eine andere „Unschärferelation“ kennenlernen, die einen Zusammenhang zwischen der Lebensdauer τ eines Zustandes und der Energieunschärfe ΔE herstellt:

$$\tau \cdot \Delta E \geq \frac{\hbar}{2} \quad (4.40)$$

Da es in der Quantenmechanik keinen „Zeitoperator“ gibt, folgt diese Beziehung nicht aus einer Kommutatorbeziehung wie die Unschärferelation von Ort und Impuls, sondern direkt aus einer Betrachtung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung.

4.4 Zeitevolution von Observablen

Kommutatoren spielen auch eine Rolle bei der Bestimmung des Zeitverhaltens des Erwartungswertes eines zeitunabhängigen Operators:

$$\begin{aligned} \left(\frac{d}{dt}\right) \langle \hat{\Omega} \rangle &= \left(\frac{d}{dt}\right) \langle \Psi | \hat{\Omega} | \Psi \rangle \\ &= \left\langle \frac{d\Psi}{dt} | \hat{\Omega} | \Psi \right\rangle + \left\langle \Psi | \hat{\Omega} | \frac{d\Psi}{dt} \right\rangle . \end{aligned} \quad (4.41)$$

Aus der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung erhalten wir

$$\begin{aligned} \left|\frac{d\Psi}{dt}\right\rangle &= \frac{1}{i\hbar} \hat{H} | \Psi \rangle \\ \left\langle \frac{d\Psi}{dt} \right| &= -\frac{1}{i\hbar} \langle \Psi | \hat{H}^\dagger \end{aligned} \quad (4.42)$$

und mit $\hat{H} = \hat{H}^\dagger$

$$\begin{aligned} \left(\frac{d}{dt}\right) \langle \hat{\Omega} \rangle &= -\frac{1}{i\hbar} \langle \Psi | \hat{H} \hat{\Omega} - \hat{\Omega} \hat{H} | \Psi \rangle \\ &= \frac{i}{\hbar} \langle \Psi | [\hat{H}, \hat{\Omega}] | \Psi \rangle . \end{aligned} \quad (4.43)$$

Diese Beziehung zeigt, daß eine Observable zeitlich konstant ist, wenn ihr zugeordneter Operator mit \hat{H} kommutiert, d.h.

$$\left(\frac{d}{dt}\right) \langle \hat{\Omega} \rangle = 0 \quad , \quad \text{wenn} \quad [\hat{H}, \hat{\Omega}] = 0 . \quad (4.44)$$

Als Beispiel betrachten wir den Impuls eines eindimensionalen Systems. Der Erwartungswert über den Kommutator lautet

$$\begin{aligned} \langle \Psi | [\hat{H}, \hat{p}] | \Psi \rangle &= \frac{\hbar}{i} \langle \Psi | \left[V(x), \frac{d}{dx} \right] | \Psi \rangle \\ &= \frac{\hbar}{i} \left\{ \left\langle \Psi | V(x) \left| \frac{d\Psi}{dx} \right\rangle - \left\langle \Psi | \frac{dV}{dx} | \Psi \right\rangle - \left\langle \Psi | V(x) \left| \frac{d\Psi}{dx} \right\rangle \right\} \end{aligned} \quad (4.45)$$

$$= -\frac{\hbar}{i} \left\langle \Psi | \frac{dV}{dx} | \Psi \right\rangle \quad (4.46)$$

Mit der mittleren Kraft $\langle F \rangle = - \left\langle \Psi | \frac{dV}{dx} | \Psi \right\rangle$ und Gl. (4.43) erhalten wir

$$\left(\frac{d}{dt}\right) \langle \hat{p} \rangle = - \left\langle \Psi | \frac{dV}{dx} | \Psi \right\rangle = \langle F \rangle \quad (4.47)$$

Dies ist genau das zweite Newtonsche Gesetz! Der Impuls ist eine *Konstante der Bewegung*, wenn keine Kraft auf das System wirkt, d.h. $\frac{dV}{dx} = 0$. Man beachte, daß

4 Operatoren und Observablen

die klassische Beziehung nur für den Mittelwert gültig ist. Allgemein wurde von P. Ehrenfest folgendes Theorem bewiesen:

Die Erwartungswerte quantenmechanischer Operatoren erfüllen die gleichen Bewegungsgleichungen wie die entsprechenden klassischen Observablen in der klassischen Beschreibung.

5 Exakte Lösungen der Schrödinger-Gleichung

In diesem Kapitel wollen wir einige einfache Systeme betrachten, für die die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung exakt gelöst werden kann. Hierzu gehören die Translationsbewegung, die Rotationsbewegung und die Schwingungsbewegung.

5.1 Freie Translation eines Teilchens

Der Hamilton-Operator für ein freies Teilchen der Masse m , das sich in einer Dimension x bewegt, lautet

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}, \quad (5.1)$$

und wir erhalten für die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi}{dx^2} = E\Psi. \quad (5.2)$$

Wir betrachten die Versuchsfunktion

$$\Psi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}. \quad (5.3)$$

Man überzeugt sich leicht, daß $\Psi(x)$ für beliebige Konstanten A und B die Schrödinger-Gleichung löst:

$$\begin{aligned} \frac{d\Psi(x)}{dx} &= ik(Ae^{ikx} - Be^{-ikx}) \\ \frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} &= -k^2\Psi. \end{aligned} \quad (5.4)$$

Durch Koeffizientenvergleich Gl(5.2) mit Gl(5.4) folgt

$$k = \pm \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}. \quad (5.5)$$

Ohne Einschränkung der Allgemeinheit können wir annehmen, daß k positiv ist. Die Lösung ist für jeden Wert von $E \geq 0$ gültig, d.h. es gibt keine Quantisierung. Unter Verwendung der Eulerschen Beziehung

$$e^{ix} = \cos x + i \sin x \quad (5.6)$$

können wir auch schreiben

$$\begin{aligned}\Psi(x) &= (A + B) \cos kx + i(A - B) \sin kx \\ &= C \cos kx + D \sin kx ,\end{aligned}\tag{5.7}$$

wobei $C = A + B$ und $D = i(A - B)$ sind.

Für $A = B$ stellt $\Psi(x)$ eine *stehende Welle* mit Wellenlänge $\lambda = 2\pi/k$ dar:

$$\Psi(x) = 2A \cos kx = 2A \cos \frac{2\pi x}{\lambda} .\tag{5.8}$$

Wir können uns jetzt die Frage stellen, ob wir die Energie E und den Impuls p gleichzeitig exakt bestimmen können. Wir haben bereits gelernt, daß in diesem Fall Ψ gleichzeitig Eigenfunktion von \hat{H} und \hat{p} sein muß. Wir lassen \hat{p} auf Ψ wirken und erhalten

$$\begin{aligned}\hat{p}\Psi &= \frac{\hbar}{i} \frac{d\Psi(x)}{dx} \\ &= \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \left(Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \right) \\ &= \hbar k \left(Ae^{ikx} - Be^{-ikx} \right) .\end{aligned}\tag{5.9}$$

Man erkennt leicht, daß Ψ für $B = 0$ eine Eigenfunktion von \hat{p} mit Eigenwert $\hbar k$ und für $A = 0$ eine Eigenfunktion mit Eigenwert $-\hbar k$ ist. Daraus folgt, daß sich das Teilchen im ersten Fall mit konstantem Impuls $p = \hbar k$ in positive x -Richtung und im zweiten Fall mit Impuls $-\hbar k$ in negative x -Richtung bewegt. Die beiden möglichen Lösungen beschreiben also Teilchen mit gleich großem Betrag des Impulses aber verschiedener *Bewegungsrichtung*.

Oben haben wir gesehen, daß wir für $A = B$ eine *stehende Welle* erhalten. In diesem Fall ist Ψ keine Eigenfunktion des Operators \hat{p} ; $\Psi(x)$ beschreibt eine Mischung von zwei Zuständen, von denen einer die Bewegung in positive x -Richtung, der andere in negative x Richtung darstellt. Der Mittelwert vieler Messungen, die jeweils Werte $p = \pm \hbar k$ ergeben, ist Null. Tatsächlich verschwindet der Erwartungswert über \hat{p} . Analoges gilt für den Fall $A = -B$.

Der Betrag des in jeder einzelnen Messung gefundenen Impulses ist aber stets $|p| = \hbar k$. Damit erhalten wir für die Wellenlänge der stehenden Welle ($A = \pm B$)

$$\lambda = \frac{2\pi}{k} = \frac{h}{|p|} .\tag{5.10}$$

Dies ist gerade die *de Broglie* Beziehung!

Die obigen Ergebnisse lassen sich leicht auf den dreidimensionalen Fall verallgemeinern. Mit den Vektoren

$$\begin{aligned}\mathbf{r} &= (x, y, z) \\ \mathbf{k} &= (k_x, k_y, k_z) \\ \hat{\mathbf{p}} &= (p_x, p_y, p_z)\end{aligned}\tag{5.11}$$

erhalten wir als allgemeine Lösung der Schrödinger-Gleichung

$$\Psi(x, y, z) = Ae^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} + Be^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}. \quad (5.12)$$

Für $B = 0$ ergibt sich

$$\hat{\mathbf{p}}\Psi(x, y, z) = \hbar\mathbf{k}\Psi(x, y, z) \quad (5.13)$$

d.h. das Teilchen bewegt sich mit definiertem Impuls $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ in Richtung des Vektors \mathbf{k} . Dieser Vektor wird *Wellenvektor* genannt. Für die Gesamtenergie ergibt sich

$$\begin{aligned} E &= E_x + E_y + E_z \\ &= \frac{\hbar^2}{2m}(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \\ &= \frac{\hbar^2}{2m} \mathbf{k}^\dagger \cdot \mathbf{k}. \end{aligned} \quad (5.14)$$

Für ein Teilchen, das z.B. durch die Wellenfunktion $\Psi = Ae^{ikx}$ beschrieben wird, können wir Energie und Impuls gleichzeitig exakt angeben. Aus der Unschärfere-lation folgt aber, daß dann der Ort des Teilchens unbestimmt ist. Tatsächlich ist die Wahrscheinlichkeitsdichte $\Psi(x)^*\Psi(x) = A^2$ konstant und vom Ort unabhängig. Wie verträgt sich dies mit der anschaulichen Erfahrung, daß wir den Ort eines bewegten Objekts zu jeder Zeit bestimmen können? Tatsächlich läßt sich das Paradoxon aufheben, wenn man annimmt, daß die Energie und der Impuls eine kleine Unschärfe besitzen. Das Teilchen läßt sich dann als Überlagerung von Wellen mit leicht verschiedenen Wellenlängen ausdrücken. Eine solche Überlagerung nennt man *Wellenpaket*. Die Wellen löschen sich durch Interferenz weitgehend aus; nur in einem kleinen räumlichen Bereich, der von der Zeit abhängt, ergibt sich Verstärkung. Die zeitabhängige Form einer einzigen Welle ist [vergl. Gl. (2.48)]

$$\Psi_k(x, t) = Ae^{ikx} e^{-iEt/\hbar} = Ae^{ik(x - \frac{\hbar k t}{2m})} \quad (5.15)$$

Das Wellenpaket wird durch eine Überlagerung solcher Wellen mit Gewichtsfaktoren $g(k)$ beschrieben

$$\Psi(x, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} g(k)\Psi_k(x, t) dk. \quad (5.16)$$

Die Unschärfe der Position eines makroskopischen Objekts ist so klein, daß sie praktisch unmeßbar ist.

5.2 Teilchen im Kasten

Wenn ein Teilchen in einem rechtwinkligen Kasten mit den Seitenlängen L_x, L_y, L_z eingeschlossen wird, müssen wir die im vorigen Abschnitt erhaltenen Lösungen

5 Exakte Lösungen der Schrödinger-Gleichung

durch *Randbedingungen* einschränken. Die Wellenfunktion kann nur im Bereich $0 < x < L_x$, $0 < y < L_y$, $0 < z < L_z$ endliche Werte annehmen und muß an den Wänden verschwinden, da dort $V = \infty$. Wir betrachten das Problem zunächst in einer Dimension

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi}{dx^2} = E\Psi \quad (5.17)$$

mit den Randbedingungen

$$\Psi(0) = 0 \text{ und } \Psi(L) = 0. \quad (5.18)$$

Mit der im vorigen Abschnitt gefundenen allgemeinen Lösung

$$\Psi(x) = C \cos kx + D \sin kx \quad (5.19)$$

folgt aus der Bedingung $\Psi(0) = 0$, daß $C = 0$, und aus $\Psi(L) = 0$, daß $\sin kL = 0$. Dies kann nur für folgende Werte von k nicht-trivial erfüllt werden:

$$\begin{aligned} k &= \frac{n\pi}{L} \quad \text{mit } n = 1, 2, \dots \\ &= \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \end{aligned} \quad (5.20)$$

Somit kann die Energie nur folgende diskrete Werte annehmen:

$$E_n = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{n^2 \hbar^2 \pi^2}{2mL^2} \quad \text{mit } n = 1, 2, \dots \quad (5.21)$$

(Für $n = 0$ folgt die triviale Lösung $\Psi(x) = 0$ für alle Werte von x . Dies würde bedeuten, daß sich *kein* Teilchen im Kasten befindet.)

Die Randbedingungen führen also zu einer *Quantisierung* der Energie. Der niedrigste erlaubte Energiewert ist

$$E_1 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} \quad (5.22)$$

und wird als *Nullpunktsenergie* bezeichnet. Die Energiedifferenz zweier benachbarter Energieniveaus steigt linear mit n an:

$$\begin{aligned} E_{n+1} - E_n &= \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} [(n+1)^2 - n^2] \\ &= \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} [2n+1]. \end{aligned} \quad (5.23)$$

Die Eigenfunktionen der Schrödinger-Gleichung haben die Form

$$\Psi_n(x) = D \sin \left[n\pi \frac{x}{L} \right]. \quad (5.24)$$

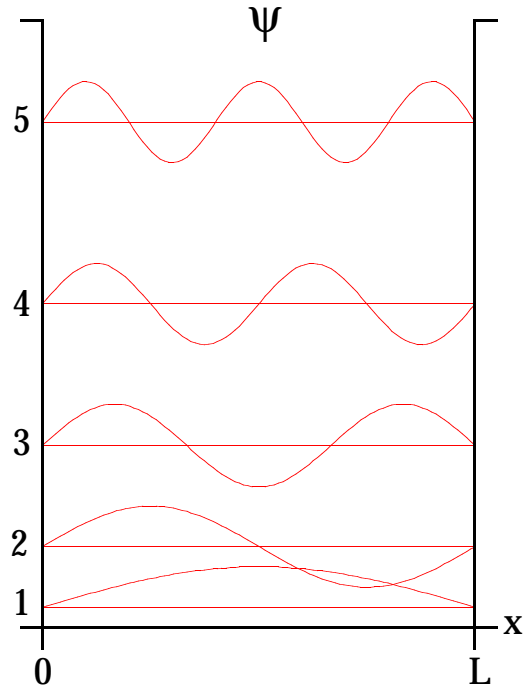


Abbildung 5.1: Wellenfunktionen eines Teilchens im eindimensionalen Kasten

Die Konstante D folgt aus der Normierungsbedingung

$$D^2 \int_0^L \sin^2 \left[n\pi \frac{x}{L} \right] dx = \frac{1}{2}LD^2 = 1 \quad (5.25)$$

d.h. $D = \sqrt{2/L}$. Man kann sich leicht überzeugen, daß zwei verschiedene Eigenfunktionen Ψ_n und Ψ_m für $n \neq m$ orthogonal sind. Die Form der zu den niedrigsten Eigenwerten gehörenden Eigenfunktionen ist in Abbildung 5.1 dargestellt. Die Nullstellen werden als *Knoten* bezeichnet. Die Anzahl der Knoten ist $n - 1$. Abb. 5.2 zeigt die Wahrscheinlichkeitsdichten für die entsprechenden Zustände als Funktion von x .

Die Verallgemeinerung auf zwei oder drei Dimensionen erfolgt durch Variablentrennung. Die dreidimensionale Schrödinger-Gleichung lautet

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \Psi(x, y, z) = E\Psi(x, y, z) \quad (5.26)$$

mit den Randbedingungen, daß die Wellenfunktion an den Wänden verschwindet. Durch Einsetzen des Ansatzes

$$\Psi(x, y, z) = X(x)Y(y)Z(z) \quad (5.27)$$

in die Schrödinger-Gleichung und Division durch $\Psi(x,y,z)$ erhalten wir mit $X'' =$

5 Exakte Lösungen der Schrödinger-Gleichung

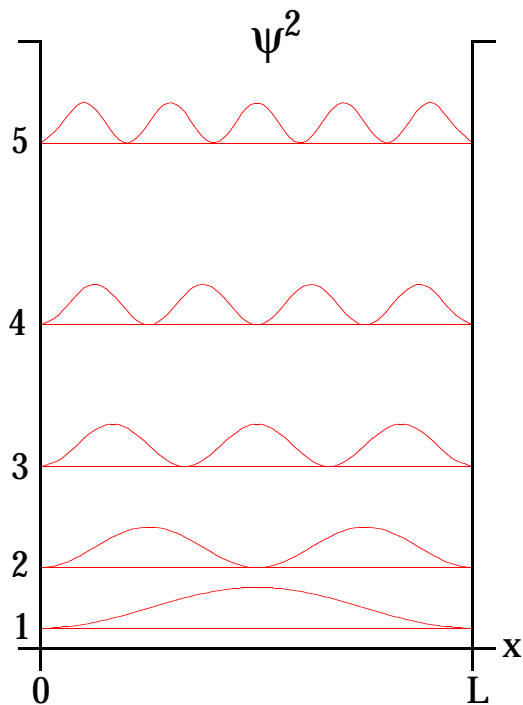


Abbildung 5.2: Quadrat der Wellenfunktionen eines Teilchens im eindimensionalen Kasten

$\partial^2 X/\partial x^2$ etc.

$$\frac{X''}{X} + \frac{Y''}{Y} + \frac{Z''}{Z} = -\frac{2mE}{\hbar^2}. \quad (5.28)$$

Jedes der Glieder auf der linken Seite hängt nur von einer Variablen ab. Da die Summe konstant ist, muß jeder einzelne Term für sich konstant sein, damit die Gleichung für beliebige Werte von x, y, z erfüllbar ist. Wir erhalten drei unabhängige eindimensionale Eigenwertgleichungen

$$-\frac{\hbar^2}{2m}X'' = E_x X, \quad -\frac{\hbar^2}{2m}Y'' = E_y Y, \quad -\frac{\hbar^2}{2m}Z'' = E_z Z \quad (5.29)$$

und für die Gesamtenergie

$$E = E_x + E_y + E_z. \quad (5.30)$$

Da wir eine Gleichung dieser Form bereits behandelt haben [vergl. Gl. (5.17)], können wir die Lösungen sofort angeben:

$$E_{n_1, n_2, n_3} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \left[\frac{n_1^2}{L_x^2} + \frac{n_2^2}{L_y^2} + \frac{n_3^2}{L_z^2} \right]$$

mit $n_1 = 1, 2, \dots$; $n_2 = 1, 2, \dots$; $n_3 = 1, 2, \dots$

$$\Psi_{n_1, n_2, n_3} = \sqrt{\frac{8}{L_x L_y L_z}} \cdot \sin n_1 \pi \frac{x}{L_x} \cdot \sin n_2 \pi \frac{y}{L_y} \cdot \sin n_3 \pi \frac{z}{L_z} . \quad (5.31)$$

Falls mindestens zwei der Seitenlängen gleich sind, kann man für verschiedene Wellenfunktionen gleiche Energien erhalten, d.h. es gibt *entartete* Zustände. Für den Fall eines Würfels ergibt sich mit $L = L_x = L_y = L_z$

$$E_{n_1, n_2, n_3} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} [n_1^2 + n_2^2 + n_3^2] \quad \text{mit } n_1, n_2, n_3 = 1, 2, \dots . \quad (5.32)$$

Für $n_1 = 1, n_2 = 2, n_3 = 3$ ergibt sich zum Beispiel die gleiche Energie wie für $n_1 = 2, n_2 = 1, n_3 = 3$ oder $n_1 = 3, n_2 = 1, n_3 = 2$ usw. Die Wellenfunktionen der entarteten Zustände lassen sich durch Symmetrioperationen (z.B. Rotationen des Würfels) ineinander überführen. Wir werden später sehen, daß Entartung allgemein mit der Symmetrie des betrachteten Systems zusammenhängt.

5.3 Der harmonische Oszillator

Das Modell des Teilchens im Kasten ist natürlich nicht sehr realistisch, da das Potential an den Wänden sprunghaft von Null auf Unendlich ansteigt. Eines der wichtigsten Beispiele für eine periodische Bewegung in einem realistischeren Potential ist der *harmonische Oszillator*. Dieser zeichnet sich dadurch aus, daß die auf ein Teilchen wirkende Kraft F proportional zur Auslenkung aus seiner Ruhelage x_0 ist, d.h.

$$F = -k(x - x_e) . \quad (5.33)$$

Der Einfachheit halber setzen wir im folgenden $x_e = 0$ (Dies kann immer durch eine einfache Koordinatentransformation erreicht werden). Der Faktor k wird als *Kraftkonstante* bezeichnet. Die Kraft ist die negative Ableitung des Potentials $V(x)$ nach dem Ort. Daraus folgt für das *harmonische Potential*

$$V(x) = \frac{1}{2}kx^2 . \quad (5.34)$$

Harmonische Potentiale dienen in erster Näherung zur Beschreibung von Molekülschwingungen. Auch ein elektromagnetisches Feld kann als Überlagerung von harmonischen Oszillatoren aufgefaßt werden. Klassisch schwingt das Teilchen mit der Frequenz

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (5.35)$$

im Potential hin und her. Die Gesamtenergie kann dabei beliebige Werte annehmen, die von der Schwingungsamplitude abhängen. Wir werden im folgenden sehen, daß quantenmechanisch nur diskrete Energiewerte zugelassen sind. Um Faktoren 2π zu vermeiden, verwenden wir im folgenden die *Kreisfrequenz* ω

$$\omega = 2\pi\nu = \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (5.36)$$

Die Schrödinger-Gleichung für ein Teilchen der Masse m in einem eindimensionalen Potential $V(x)$ lautet

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right) \Psi = E\Psi . \quad (5.37)$$

Mit dem harmonischen Potential in Gl. (5.34) ergibt sich

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2 \right) \Psi = E\Psi . \quad (5.38)$$

Wir wollen jetzt diese Gleichung in eine dimensionslose Operatorform bringen, die es erlaubt, die Eigenwerte und Eigenfunktionen abzuleiten, ohne eine Differentialgleichung 2. Ordnung explizit lösen zu müssen. Wir dividieren durch $E_0 = \frac{\hbar\omega}{2} =$

$\frac{\hbar}{2} \sqrt{\frac{k}{m}}$ und erhalten

$$\left(-\frac{\hbar}{\sqrt{mk}} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{\sqrt{mk}}{\hbar} x^2 \right) \Psi = \frac{E}{E_0} \Psi \quad (5.39)$$

Mit den Substitutionen

$$y = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x = \left(\frac{\sqrt{mk}}{\hbar} \right)^{1/2} \cdot x$$

und

$$\lambda = \frac{E}{E_0} = \frac{2E}{\hbar\omega}. \quad (5.40)$$

folgt

$$y^2 = \frac{m\omega}{\hbar} x^2 = \frac{\sqrt{mk}}{\hbar} x^2. \quad (5.41)$$

und mit

$$\begin{aligned} \frac{d\Psi}{dy} &= \frac{\partial\Psi}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial y} \\ \frac{d^2\Psi}{dy^2} &= \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial\Psi}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial y} \right) = \left[\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial\Psi}{\partial x} \right) \right] \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right) + \left(\frac{\partial\Psi}{\partial x} \right) \left(\frac{\partial^2 x}{\partial y^2} \right) \end{aligned}$$

schließlich

$$\begin{aligned} \frac{d^2\Psi}{dy^2} &= \frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)^2 + \frac{\partial\Psi}{\partial x} \left(\frac{\partial^2 x}{\partial y^2} \right) \\ &= \frac{\hbar}{\sqrt{mk}} \frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2}. \end{aligned} \quad (5.42)$$

Damit reduziert sich die Schrödinger-Gleichung zu

$$\left(-\frac{d^2}{dy^2} + y^2 \right) \Psi_v(y) = \lambda_v \Psi_v(y). \quad (5.43)$$

Wir haben jetzt alle Konstanten eliminiert und eine dimensionslose Gleichung erhalten (man beachte, daß y und λ_v dimensionslos sind). Die noch unbestimmte Quantenzahl v kennzeichnet die zum Eigenwert λ_v gehörende Eigenfunktion.

Mit Hilfe der Produktregel zeigt man leicht, daß für eine beliebige Funktion $\Psi(y)$ folgende Beziehungen gelten:

$$\begin{aligned} \left(-\frac{d^2}{dy^2} + y^2 \right) \Psi(y) &= \left[-\left(\frac{d}{dy} - y \right) \left(\frac{d}{dy} + y \right) + 1 \right] \Psi(y), \\ &= \left[-\left(\frac{d}{dy} + y \right) \left(\frac{d}{dy} - y \right) - 1 \right] \Psi(y). \end{aligned} \quad (5.44)$$

5 Exakte Lösungen der Schrödinger-Gleichung

Wir definieren die Operatoren

$$\hat{a} = \frac{d}{dy} + y \quad \text{und} \quad \hat{a}^\dagger = \frac{d}{dy} - y. \quad (5.45)$$

Diese erfüllen die Kommutatorbeziehung

$$[\hat{a}^\dagger, \hat{a}] = \hat{a}^\dagger \hat{a} - \hat{a} \hat{a}^\dagger = 2. \quad (5.46)$$

Die Schrödinger-Gleichung kann jetzt in zwei äquivalenten Formen geschrieben werden:

$$\begin{aligned} [-\hat{a}^\dagger \hat{a} + 1] \Psi_v &= \lambda_v \Psi_v, \\ [-\hat{a} \hat{a}^\dagger - 1] \Psi_v &= \lambda_v \Psi_v. \end{aligned} \quad (5.47)$$

Anwendung des Operators \hat{a} auf beiden Seiten der ersten und \hat{a}^\dagger auf beiden Seiten der zweiten Form ergibt

$$\begin{aligned} [-\hat{a} \hat{a}^\dagger + 1] (\hat{a} \Psi_v) &= \lambda_v (\hat{a} \Psi_v), \\ [-\hat{a}^\dagger \hat{a} - 1] (\hat{a}^\dagger \Psi_v) &= \lambda_v (\hat{a}^\dagger \Psi_v). \end{aligned} \quad (5.48)$$

Mit der Kommutatorbeziehung $\hat{a}^\dagger \hat{a} - \hat{a} \hat{a}^\dagger = 2$ folgt

$$\begin{aligned} [-\hat{a}^\dagger \hat{a} + 1] (\hat{a} \Psi_v) &= (\lambda_v - 2) (\hat{a} \Psi_v), \\ [-\hat{a} \hat{a}^\dagger - 1] (\hat{a}^\dagger \Psi_v) &= (\lambda_v + 2) (\hat{a}^\dagger \Psi_v). \end{aligned} \quad (5.49)$$

Wir sehen, daß $\hat{a} \Psi_v$ eine Eigenfunktion zum Eigenwert $\lambda_v - 2$ ist. Der Operator \hat{a} wird daher als *Absteige-Operator* (step down Operator) bezeichnet. Umgekehrt erzeugt \hat{a}^\dagger eine neue Eigenfunktion zum Eigenwert $\lambda_v + 2$ und wird *Aufsteige-Operator* (step up Operator) genannt. Man spricht bei \hat{a} und \hat{a}^\dagger auch von level-shift oder ladder Operatoren. Durch wiederholte Anwendung von \hat{a} können wir Eigenfunktionen zu den Eigenwerten $\lambda_v - 4$, $\lambda_v - 6$, usw. erzeugen. Dieser Prozeß kann jedoch nicht beliebig fortgesetzt werden, da die Gesamtenergie des harmonischen Oszillators und somit λ_v nicht negativ sein kann. Es muß also einen minimalen Wert λ_{min} geben für den

$$\hat{a} \Psi_{\lambda_{min}} = 0. \quad (5.50)$$

Durch Anwendung von \hat{a}^\dagger auf diese Gleichung ergibt sich mit Gl. (5.47)

$$-\hat{a}^\dagger \hat{a} \Psi_{\lambda_{min}} = (\lambda_{min} - 1) \Psi_{\lambda_{min}} = 0 \quad (5.51)$$

und somit

$$\lambda_{min} = 1. \quad (5.52)$$

Folglich kann λ_v die ganzzahligen Werte 1,3,5,... annehmen, oder

$$\lambda_v = 2v + 1 \quad \text{mit } v = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (5.53)$$

Für die erlaubten Energiewerte ergibt sich mit Gl. (5.40)

$$E_v = \frac{1}{2} \lambda_v \hbar \omega = \left(v + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega. \quad (5.54)$$

Damit haben wir die Eigenwerte der Schrödinger-Gleichung gefunden, ohne eine Differentialgleichung explizit lösen zu müssen! Die Eigenfunktionen erhalten wir ebenso einfach. Es genügt, die Schrödinger-Gleichung für ein einziges λ_v zu lösen. Alle anderen Funktionen können mit Hilfe der Aufsteige- oder Absteige-Operatoren erzeugt werden. Am einfachsten ist die Lösung für $\lambda_0 = \lambda_{min} = 1$. Für $v = 0$ gilt

$$\hat{a} \Psi_0 = 0 \quad (5.55)$$

oder explizit

$$\frac{d\Psi_0}{dy} = -y \Psi_0 \quad (5.56)$$

Die Lösung ist eine Gauss-Funktion

$$\Psi_0(y) = N_0 e^{-\frac{y^2}{2}}. \quad (5.57)$$

$N_0 = \pi^{-1/4}$ ist eine Normierungskonstante. Die höheren Funktionen Ψ_v erhält man durch wiederholte Anwendung von \hat{a}^\dagger :

$$\begin{aligned} \Psi_1(y) &= N_1 \left(\frac{d}{dy} - y \right) \Psi_0 = -N_1 2y e^{-\frac{y^2}{2}} \\ \Psi_2(y) &= N_2 \left(\frac{d}{dy} - y \right) \Psi_1 = N_2 (4y^2 - 2) e^{-\frac{y^2}{2}}. \end{aligned} \quad (5.58)$$

usw. Allgemein können wir schreiben

$$\Psi_v(y) = N_v H_v(y) e^{-\frac{y^2}{2}} \quad \text{mit } y = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x. \quad (5.59)$$

Die Normierungsfaktoren sind

$$N_v = \frac{1}{\sqrt{2^v v!} \sqrt{\pi}} \quad (5.60)$$

Die Funktionen $H_v(y)$ werden als *Hermite-Polynome* bezeichnet. Sie können mit Hilfe der einfachen Rekursionsformel

$$H_{v+1} = 2y H_v - 2v H_{v-1} \quad (5.61)$$

aus den ersten beiden Funktionen erzeugt werden. In der Tabelle 5.3 sind einige dieser Polynome zusammengestellt. Wir sehen, daß die Polynome für geradzahlige

5 Exakte Lösungen der Schrödinger-Gleichung

Tabelle 1: Einige Hermite-Polynome

v	$H_v(y)$
0	1
1	$2y$
2	$4y^2 - 2$
3	$8y^3 - 12y$
4	$16y^4 - 48y^2 + 12$
5	$32y^5 - 160y^3 + 120y$

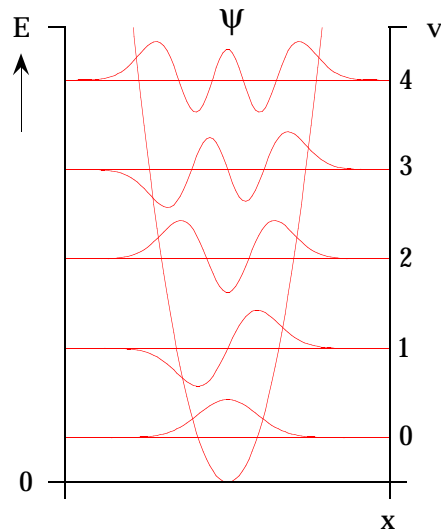


Abbildung 5.3: Wellenfunktionen des harmonischen Oszillators

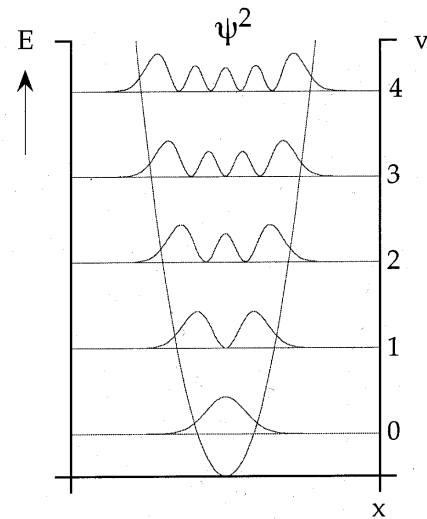


Abbildung 5.4: Wahrscheinlichkeitsdichten des harmonischen Oszillators

v gerade und für ungeradzahlige v ungerade Funktionen in y sind. Die Anzahl der Knoten ist gleich v .

In Abbildung 5.3 sind einige Eigenlösungen des harmonischen Oszillators dargestellt. Die Energiedifferenz zwischen benachbarten Zuständen ist konstant

$$E_{v+1} - E_v = \hbar\omega . \quad (5.62)$$

Die Energieeigenwerte bilden somit eine gleichmäßige Leiter. Die Abstände sind um so größer, je größer die Kraftkonstante k und je kleiner die Masse des Teilchens ist. Die Nullpunktsenergie des harmonischen Oszillators ist $E_0 = \hbar\omega/2$. Im Gegensatz zum Teilchen im Kasten ist die Wellenfunktion in den klassisch verbotenen Regionen ($E > V$) nicht Null; es gibt eine gewisse Eindringwahrscheinlichkeit. Für hohe v hat die Wellenfunktion die größten Maxima nahe den klassischen Umkehrpunkten ($E = V$), und die Wahrscheinlichkeitsdichte $|\Psi_v(x)|^2$ nähert sich dem klassischen Limit (siehe Abb. 5.4). Für niedrige Zustände zeigt sich dagegen ein sehr unterschiedliches Verhalten: quantenmechanisch sind die Wahrscheinlichkeitsdichten im Zentrum des Potentials wesentlich größer als klassisch.

5.4 Schwingungsspektren zweiatomiger Moleküle

Das Modell des harmonischen Oszillators dient als erste Näherung zur Beschreibung von Molekülschwingungen. Wir betrachten die Bewegung von zwei Teilchen mit Massen m_1, m_2 , Ortskoordinaten r_1, r_2 , und Impulsen $p_1 = m_1\dot{r}_1$ und $p_2 = m_2\dot{r}_2$. Der Massenschwerpunkt ist

$$R = \frac{m_1 r_1 + m_2 r_2}{m_1 + m_2} , \quad (5.63)$$

die Gesamtmasse

$$M = m_1 + m_2 . \quad (5.64)$$

Der Gesamtimpuls des Systems ist

$$P = M\dot{R} = p_1 + p_2 . \quad (5.65)$$

Wir definieren die *reduzierte Masse*

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} , \quad (5.66)$$

und die Relativkoordinate

$$r = r_1 - r_2 . \quad (5.67)$$

Der Relativimpuls ist

$$p = \mu\dot{r} = \frac{m_2 p_1 - m_1 p_2}{m_1 + m_2} . \quad (5.68)$$

Mit diesen Definitionen folgt durch Einsetzen

$$\frac{P^2}{2M} + \frac{p^2}{2\mu} = \frac{p_1^2}{2m_1} + \frac{p_2^2}{2m_2}. \quad (5.69)$$

Das Potential hängt meist nur von der Relativkoordinate r ab. Damit läßt sich der Hamilton-Operator $\hat{H}(R, r)$ als Summe von zwei unabhängigen Termen $\hat{H}_M(R)$ und $\hat{H}_m(r)$ schreiben, von denen der erste die Bewegung des Massenschwerpunktes, der zweite die Bewegung relativ zum Massenschwerpunkt in einem Potential $V(r)$ repräsentiert.

$$\begin{aligned} \hat{H}_M(R) &= \frac{1}{2M} \hat{P}^2 = -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_M^2 \\ \hat{H}_m(r) &= \frac{1}{2\mu} \hat{p}^2 + \hat{V}(r) = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_m^2 + \hat{V} \end{aligned} \quad (5.70)$$

Entsprechend kann die Wellenfunktion als Produkt einer Translationsfunktion und einer Schwingungseigenfunktion geschrieben werden.

Im folgenden wird die Bewegung der Atome relativ zu einem festen Massenschwerpunkt betrachtet. Wir können die Ergebnisse des vorigen Abschnitts direkt anwenden, wenn wir einfach die Masse m durch die reduzierte Masse μ ersetzen.

Die tatsächlichen Bindungspotentiale in Molekülen sind allerdings nicht harmonisch. In der Umgebung des Gleichgewichtsabstandes kann man ein anharmonisches Potential durch eine Taylor-Entwicklung approximieren

$$V(x) = \frac{1}{2}k_2(x - x_e)^2 + \frac{1}{3!}k_3(x - x_e)^3 + \frac{1}{4!}k_4(x - x_e)^4 + \dots \quad (5.71)$$

Je stärker das Molekül schwingungsangeregt wird, um so größer sind die Auslenkungen $x - x_e$ und um so wichtiger werden die anharmonischen Korrekturen. Die Energiezustände des anharmonischen Oszillators bilden keine gleichmäßige Leiter. Normalerweise nimmt der Abstand der Energieeigenwerte mit zunehmender Schwingungsquantenzahl ab. Man kann diesen Effekt phänomenologisch durch eine Entwicklung nach Potenzen von $v + \frac{1}{2}$ berücksichtigen. Damit ergibt sich für die Energien E_v des anharmonischen Oszillators:

$$E_v = \hbar \left[\omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^3 - \dots \right] \quad (5.72)$$

Der Zusammenhang zwischen den Koeffizienten k_2, k_3 etc. und den (meistens positiven) *Anharmonizitätskonstanten* $\omega_e x_e, \omega_e y_e$ etc. läßt sich mit Hilfe der Störungstheorie bestimmen (vergl. Abschnitt 8.5).

Es sei darauf hingewiesen, daß die Konstanten $\omega_e, \omega_e x_e, \omega_e y_e$ hier die Dimension einer Frequenz besitzen, d.h. die Einheit ist $[\text{sec}^{-1}]$. In der Spektroskopie charakterisiert man die Schwingungszustände dagegen meist durch Angabe der reziproken Wellenlängen in Einheiten $[\text{cm}^{-1}]$. Die *Termwerte* in reziproken Wellenlängen sind

$$G_v = \frac{E_v}{hc} = \frac{1}{2\pi c} \left[\omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^3 - \dots \right] \quad (5.73)$$

Der Faktor $1/2\pi c$ wird üblicherweise in die Konstanten ω_e , $\omega_e x_e$ einbezogen und diese in $[\text{cm}^{-1}]$ angegeben, so daß

$$G_v = \omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + \omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^3 - \dots \quad (5.74)$$

Um Verwirrung und die Faktoren $2\pi c$ zu vermeiden, werden wir aber weiterhin stets mit Energien und Frequenzen arbeiten.

Eine besonders einfache und in vielen Fällen recht gute Näherung für anharmonische Potentiale stellt die *Morse-Funktion* dar

$$V(x) = D_e (1 - e^{-b(x-x_e)})^2. \quad (5.75)$$

Hier ist D_e die *Dissoziationsenergie* des Moleküls, d.h. die Energiedifferenz zwischen der Energie für $x \rightarrow \infty$ und der Energie am Potentialminimum $E(x_e)$. Der Parameter b bestimmt zusammen mit D_e die Krümmung der Potentialkurve. Durch Entwicklung der Exponentialfunktion in eine Taylor-Reihe findet man

$$V(x) = D_e b^2 \left[(x - x_e)^2 - b(x - x_e)^3 + \frac{7}{12} b^2 (x - x_e)^4 + \dots \right] \quad (5.76)$$

d.h. [vergl. Gl. (5.71)]

$$k_2 = 2D_e b^2 \quad \text{bzw} \quad b = \sqrt{\frac{k_2}{2D_e}}. \quad (5.77)$$

Die Schrödinger-Gleichung läßt sich auch für das Morse-Potential (praktisch) exakt lösen, und die Eigenwerte sind

$$E_v = \hbar \left[\omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \right] \quad (5.78)$$

mit

$$\omega_e = \sqrt{\frac{2D_e b^2}{\mu}} \quad (5.79)$$

$$\omega_e x_e = \frac{\hbar b^2}{2\mu} \quad (5.80)$$

Abb. 5.5 zeigt das Morse-Potential und die entsprechenden Energieniveaus für das O_2 -Molekül. Man erkennt, daß die Morse-Funktion im repulsiven Teil steiler ansteigt als das harmonische Potential. Bei Dehnung der Molekülbindung steigt das Potential dagegen langsamer an und strebt gegen einen konstanten Grenzwert, der Dissoziationsenergie D_e . Oberhalb dieser Energie sind beliebige Energien zugelassen, d.h. es liegt ein *Kontinuum* vor. Man beachte, daß sich D_e auf das Potentialminimum bezieht. Meßbar sind dagegen nur Dissoziationsenergien bezüglich bestimmter Schwingungsniveaus. Für die Dissoziationsenergie des Schwingungs-Grundzustandes ergibt sich aus dem Morse-Potential

$$D_o = D_e - \hbar \left[\frac{\omega_e}{2} - \frac{\omega_e x_e}{4} \right]. \quad (5.81)$$

5 Exakte Lösungen der Schrödinger-Gleichung

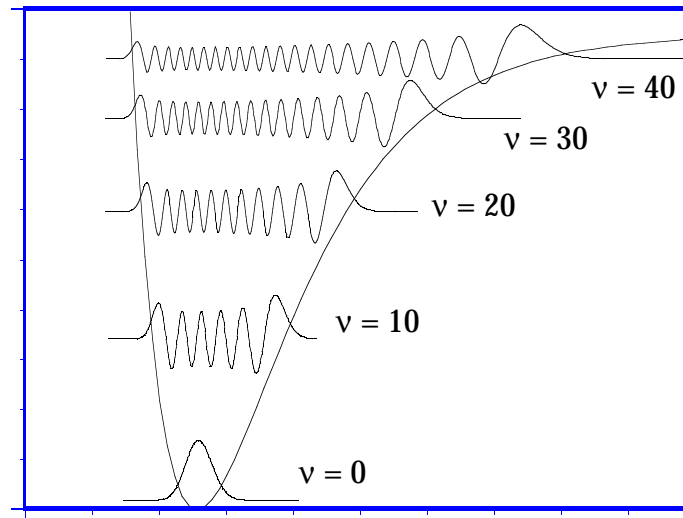


Abbildung 5.5: Morse-Potential und Schwingungsfunktionen für O_2

wobei die Differenz zwischen D_e und D_o die sogenannte *Nullpunktsenergie* des Systems ist.

6 Drehimpulse in der Quantenmechanik

Drehimpulse sind für die Beschreibung von atomaren und molekularen Prozessen von fundamentaler Bedeutung. Die Drehimpulstheorie beschreibt z.B. die Rotation von Molekülen und ist Voraussetzung für das Verständnis der Elektronenstruktur von Atomen. Eine detaillierte Beschreibung von Molekülspektren, Streuphänomenen oder von elementaren Reaktionen erfordert die Kopplung von Drehimpulsen verschiedensten Ursprungs; hierzu gehört auch der Elektronenspin. In diesem Kapitel werden wir nur die Grundlagen der Drehimpulsalgebra kennenlernen. Für ausführlichere Darstellungen sei neben den in der Literaturliste bereits aufgeführten Büchern von P. W. Atkins und W. Kutzelnigg auch auf R. N. Zare, *Angular Momentum*, John Wiley & Sons, 1988 und auf M. Weissbluth, *Atoms and Molecules*, Academic Press, 1978 verwiesen.

6.1 Die Drehimpulsoperatoren

Klassisch wird der Drehimpuls durch einen Vektor

$$\mathbf{l} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} \quad (6.1)$$

beschrieben. \mathbf{r} ist der Ortsvektor und \mathbf{p} der lineare Impuls des betrachteten Ob-

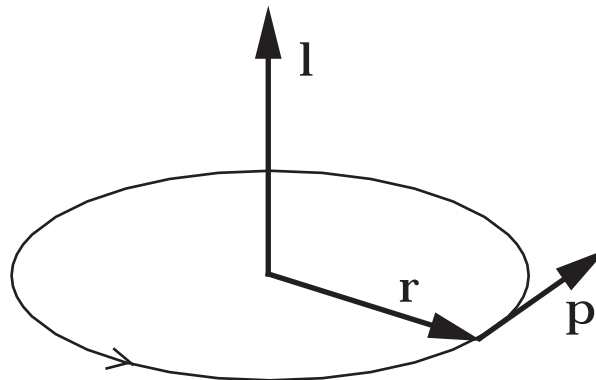


Abbildung 6.1: Klassische Definition des Drehimpulses

jekts. Die Komponenten des linearen Impulsvektors nennen wir p_x , p_y und p_z und

die Komponenten des Drehimpulsvektors l_x , l_y und l_z (vergl. Abb. 6.1).

$$\begin{aligned} \mathbf{r} &= (x \ y \ z) = x\hat{\mathbf{x}} + y\hat{\mathbf{y}} + z\hat{\mathbf{z}} \\ \mathbf{p} &= (p_x \ p_y \ p_z) = p_x\hat{\mathbf{x}} + p_y\hat{\mathbf{y}} + p_z\hat{\mathbf{z}} \\ \mathbf{l} &= (l_x \ l_y \ l_z) = l_x\hat{\mathbf{x}} + l_y\hat{\mathbf{y}} + l_z\hat{\mathbf{z}} \end{aligned} \quad (6.2)$$

Hier sind $\hat{\mathbf{x}}$, $\hat{\mathbf{y}}$ und $\hat{\mathbf{z}}$ Einheitsvektoren in Richtung der x -, y - und z -Achsen. Das Vektorprodukt kann als Determinante ausgedrückt werden

$$\mathbf{l} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} = \begin{vmatrix} \hat{\mathbf{x}} & \hat{\mathbf{y}} & \hat{\mathbf{z}} \\ x & y & z \\ p_x & p_y & p_z \end{vmatrix} = (yp_z - zp_y)\hat{\mathbf{x}} + (zp_x - xp_z)\hat{\mathbf{y}} + (xp_y - yp_x)\hat{\mathbf{z}}$$

Die Komponenten des Drehimpulsvektors werden durch Koeffizientenvergleich von Gl (6.2) mit Gl (6.3) erhalten

$$\begin{aligned} l_x &= yp_z - zp_y \\ l_y &= zp_x - xp_z \\ l_z &= xp_y - yp_x . \end{aligned} \quad (6.4)$$

Man beachte die zyklische Vertauschung der Indizes x, y, z .

Wenn sich ein Teilchen auf einer Kreisbahn um den Ursprung in der xy Ebene bewegt, ist nur l_z von Null verschieden. Im Gegensatz zum linearen Moment ist der Drehimpulsvektor für eine Kreisbewegung konstant; er steht senkrecht auf der Ebene, in der das Teilchen rotiert. Der Betrag des Drehimpulses ist klassisch durch die Länge des Vektors \mathbf{l} gegeben

$$l = |\mathbf{l}| = \sqrt{l_x^2 + l_y^2 + l_z^2} . \quad (6.5)$$

Das Trägheitsmoment bezüglich Rotation um eine Achse q ist $I_{qq} = mr^2$ (das Trägheitsmoment ist allgemein ein Tensor der Stufe zwei). Die Winkelgeschwindigkeit bezüglich dieser Achse sei ω_q [rad/sec]. Dann ist klassisch der Drehimpuls

$$l_q = I_{qq}\omega_q \quad (6.6)$$

und die kinetische Energie

$$E_{kin} = \frac{1}{2}I_{qq}\omega_q^2 = \frac{l_q^2}{2I_{qq}} . \quad (6.7)$$

Diese Ausdrücke sind vollständig analog zu denen für den linearen Impuls, nur ist die Masse m durch das Trägheitsmoment I , die lineare Geschwindigkeit v durch die Winkelgeschwindigkeit ω und der lineare Impuls p durch den Drehimpuls l ersetzt.

Die quantenmechanischen Drehimpulsoperatoren erhalten wir, indem wir für die linearen Impulse die entsprechenden Operatoren einsetzen:

$$\begin{aligned} p_x &\rightarrow \hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \\ p_y &\rightarrow \hat{p}_y = -i\hbar \frac{\partial}{\partial y} \\ p_z &\rightarrow \hat{p}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial z} . \end{aligned} \quad (6.8)$$

Damit folgt

$$\begin{aligned} \hat{l}_x &= y\hat{p}_z - z\hat{p}_y = -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \\ \hat{l}_y &= z\hat{p}_x - x\hat{p}_z = -i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \\ \hat{l}_z &= x\hat{p}_y - y\hat{p}_x = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) . \end{aligned} \quad (6.9)$$

Zunächst wollen wir die Kommutatorbeziehungen für diese Operatoren herleiten. Diese sind für die weitere Betrachtung von zentraler Bedeutung. Wir haben in Abschnitt 4.2 gesehen, daß wir zwei Observablen nur dann gleichzeitig exakt messen können, wenn der Kommutator der entsprechenden Operatoren verschwindet. Es gilt

$$[x, \hat{p}_x] = i\hbar , \quad [x, \hat{p}_y] = 0 , \quad [x, \hat{p}_z] = 0 \quad (6.10)$$

Damit erhält man

$$\begin{aligned} [\hat{l}_x, \hat{l}_y] &= [(y\hat{p}_z - z\hat{p}_y), (z\hat{p}_x - x\hat{p}_z)] \\ &= [y\hat{p}_z, z\hat{p}_x] + [z\hat{p}_y, x\hat{p}_z] - \underbrace{[y\hat{p}_z, x\hat{p}_z]}_0 - \underbrace{[z\hat{p}_y, z\hat{p}_x]}_0 \\ &= y[\hat{p}_z, z]\hat{p}_x + x\hat{p}_y[z, \hat{p}_z] \\ &= i\hbar(x\hat{p}_y - y\hat{p}_x) = i\hbar\hat{l}_z . \end{aligned} \quad (6.11)$$

Die übrigen Kommutatorbeziehungen kann man genauso ableiten oder einfach durch zyklische Vertauschung der Indizes x, y, z erhalten:

$$[\hat{l}_x, \hat{l}_y] = i\hbar\hat{l}_z , \quad [\hat{l}_y, \hat{l}_z] = i\hbar\hat{l}_x , \quad [\hat{l}_z, \hat{l}_x] = i\hbar\hat{l}_y . \quad (6.12)$$

Diese Beziehungen bilden die Grundlage der gesamten Drehimpulsalgebra. Physikalisch besagen sie, daß immer nur eine Komponente des Drehimpulses exakt bestimmt werden kann. Die anderen beiden Komponenten sind dann unscharf. Normalerweise nehmen wir \hat{l}_z als die bevorzugte Komponente.

Bei der Definition der Drehimpulsoperatoren sind wir von den klassischen Drehimpulsen ausgegangen und haben die quantenmechanischen Operatoren für die

linearen Impulse eingesetzt. Allgemeiner wollen wir jeden Operator $\hat{\mathbf{j}}$, dessen kartesische Komponenten die Kommutatorbeziehungen

$$[\hat{j}_x, \hat{j}_y] = i\hbar\hat{j}_z, \quad [\hat{j}_y, \hat{j}_z] = i\hbar\hat{j}_x, \quad [\hat{j}_z, \hat{j}_x] = i\hbar\hat{j}_y. \quad (6.13)$$

erfüllen, als *Drehimpulsoperator* bezeichnen. Wir werden in Kürze sehen, daß diese Verallgemeinerung zu Ergebnissen führt, die über die klassische Interpretation hinausgehen. Insbesondere erlaubt sie die Existenz des *Spins*, einer Größe, für die es keine klassische Analogie gibt.

Das Betragsquadrat eines Drehimpulses wird durch den Operator \hat{j}^2 beschrieben:

$$\hat{j}^2 = \hat{j}_x^2 + \hat{j}_y^2 + \hat{j}_z^2. \quad (6.14)$$

Wir wollen jetzt untersuchen, ob j^2 gleichzeitig zu j_z exakt bestimmt werden kann. Dazu bilden wir den Kommutator

$$[\hat{j}^2, \hat{j}_z] = [\hat{j}_x^2, \hat{j}_z] + [\hat{j}_y^2, \hat{j}_z] + [\hat{j}_z^2, \hat{j}_z]. \quad (6.15)$$

Man zeigt leicht, daß sich die ersten beiden Terme gegenseitig aufheben und der letzte verschwindet. Folglich gilt

$$[\hat{j}^2, \hat{j}_x] = 0, \quad [\hat{j}^2, \hat{j}_y] = 0, \quad [\hat{j}^2, \hat{j}_z] = 0. \quad (6.16)$$

Der Betrag und eine Komponente des Drehimpulses können also gleichzeitig scharf gemessen werden.

6.2 Die Matrixelemente der Drehimpulsoperatoren

Wir haben gesehen, daß die Operatoren \hat{j}^2 und \hat{j}_z kommutieren. Folglich muß es simultane Eigenfunktionen geben, die wir, ohne sie genauer zu kennen, mit $|jm\rangle$ bezeichnen wollen. Die noch unbekanntenen Eigenwerte (in Einheiten von \hbar) nennen wir λ_j und m

$$\begin{aligned} \hat{j}^2|jm\rangle &= \lambda_j\hbar^2|jm\rangle \\ \hat{j}_z|jm\rangle &= m\hbar|jm\rangle. \end{aligned} \quad (6.17)$$

Da \hat{j}^2 und \hat{j}_z hermitesche Operatoren darstellen, sind die Eigenfunktionen $|jm\rangle$ orthogonal. Wir nehmen an, daß sie normiert sind, so daß

$$\begin{aligned} \lambda_j\hbar^2 &= \langle jm|\hat{j}^2|jm\rangle \\ m\hbar &= \langle jm|\hat{j}_z|jm\rangle. \end{aligned} \quad (6.18)$$

Zunächst betrachten wir den Operator $\hat{j}_x^2 + \hat{j}_y^2 = \hat{j}^2 - \hat{j}_z^2$. Dieser Operator ist diagonal in der Basis $|jm\rangle$ und hat folgende positiv definiten Matrixelemente

$$\langle jm|(\hat{j}_x^2 + \hat{j}_y^2)|jm\rangle = \hbar^2(\lambda_j - m^2) \geq 0. \quad (6.19)$$

Die Matrixelemente können nicht negativ sein, da Erwartungswerte über das Quadrat eines hermiteschen Operators positiv definit (≥ 0) sind [vergl. Gl. (3.32)]. Folglich gibt es für ein gegebenes j Maximal- und Minimalwerte von m , die wir mit m_{max} und m_{min} bezeichnen.

Wir definieren jetzt zwei neue Operatoren

$$\hat{j}_+ = \hat{j}_x + i\hat{j}_y \quad \text{und} \quad \hat{j}_- = \hat{j}_x - i\hat{j}_y . \quad (6.20)$$

Diese erfüllen die Kommutatorregeln

$$\begin{aligned} [\hat{j}^2, \hat{j}_\pm] &= 0 \\ [\hat{j}_z, \hat{j}_\pm] &= \pm\hbar\hat{j}_\pm \\ [\hat{j}_+, \hat{j}_-] &= 2\hbar\hat{j}_z . \end{aligned} \quad (6.21)$$

Wir lassen diese Operatoren auf eine Eigenfunktion $|jm\rangle$ wirken und untersuchen die resultierenden Funktionen

$$\begin{aligned} \hat{j}_\pm^2|jm\rangle &= \hat{j}_\pm\hat{j}^2|jm\rangle = \lambda_j\hbar^2\hat{j}_\pm|jm\rangle \\ \hat{j}_z\hat{j}_\pm|jm\rangle &= (\hat{j}_\pm\hat{j}_z \pm \hbar\hat{j}_\pm)|jm\rangle = (m \pm 1)\hbar\hat{j}_\pm|jm\rangle . \end{aligned} \quad (6.22)$$

Die neue Funktion $\hat{j}_\pm|jm\rangle$ ist wieder eine Eigenfunktion mit Eigenwerten $\lambda_j\hbar^2$ und $(m \pm 1)\hbar$. Sie muß also proportional zur *normierten* Eigenfunktion $|jm \pm 1\rangle$ sein:

$$\hat{j}_\pm|jm\rangle = C_{jm}^\pm |jm \pm 1\rangle . \quad (6.23)$$

Auf Grund dieser Eigenschaften bezeichnen wir \hat{j}_+ als *Aufsteige-* (Step-up) und \hat{j}_- als *Absteige-* (Step-down) Operator. Da die Werte von m zwischen m_{min} und m_{max} liegen müssen, folgt

$$\begin{aligned} \hat{j}_+|jm_{max}\rangle &= 0 \\ \hat{j}_-|jm_{min}\rangle &= 0 \end{aligned} \quad (6.24)$$

und weiter

$$\begin{aligned} \hat{j}_-\hat{j}_+|jm_{max}\rangle &= 0 \\ \hat{j}_+\hat{j}_-|jm_{min}\rangle &= 0 . \end{aligned} \quad (6.25)$$

Die Operatorprodukte $\hat{j}_\pm\hat{j}_\mp$ können wir entwickeln:

$$\begin{aligned} \hat{j}_-\hat{j}_+ &= (\hat{j}_x - i\hat{j}_y)(\hat{j}_x + i\hat{j}_y) \\ &= \hat{j}_x^2 + \hat{j}_y^2 + i[\hat{j}_x, \hat{j}_y] \\ &= \hat{j}^2 - \hat{j}_z^2 - \hat{j}_z\hbar \\ \text{und} \\ \hat{j}_+\hat{j}_- &= \hat{j}^2 - \hat{j}_z^2 + \hat{j}_z\hbar . \end{aligned} \quad (6.26)$$

6 Drehimpulse in der Quantenmechanik

Durch Addition dieser Gleichungen erhalten wir eine für spätere Zwecke nützliche Beziehung:

$$\hat{j}^2 = \frac{1}{2}(\hat{j}_+\hat{j}_- + \hat{j}_-\hat{j}_+) + \hat{j}_z^2. \quad (6.27)$$

Anwendung der Operatorprodukte auf $|jm_{max}\rangle$ bzw. $|jm_{min}\rangle$ ergibt mit Gl. (6.26)

$$\begin{aligned} \hat{j}_-\hat{j}_+|jm_{max}\rangle &= \hbar^2 [\lambda_j - m_{max}(m_{max} + 1)] |j, m_{max}\rangle = 0 \\ \hat{j}_+\hat{j}_-|jm_{min}\rangle &= \hbar^2 [\lambda_j - m_{min}(m_{min} - 1)] |j, m_{min}\rangle = 0. \end{aligned} \quad (6.28)$$

Da $|j, m_{max}\rangle \neq 0$ und $|j, m_{min}\rangle \neq 0$, können diese Gleichungen nur dann erfüllt sein, wenn die Ausdrücke in den eckigen Klammern verschwinden. Durch Eliminierung von λ_j folgt

$$m_{max}(m_{max} + 1) = m_{min}(m_{min} - 1). \quad (6.29)$$

Diese Beziehung kann nur für $m_{min} = -m_{max}$ erfüllt sein. Wir nennen den positiven Wert j

$$j = m_{max} \quad (6.30)$$

und erhalten für λ_j

$$\lambda_j = j(j + 1). \quad (6.31)$$

Durch sukzessive Anwendung von \hat{j}_- auf die Funktion $|jm_{max}\rangle$ können wir $2j + 1$ Eigenfunktionen von \hat{j}^2 mit identischen Eigenwerten $j(j + 1)\hbar^2$ erzeugen. Die entsprechenden Eigenwerte des Operators \hat{j}_z sind $m = j, j - 1, j - 2, \dots, -j + 1, -j$. Da $m_{min} = -m_{max}$ und weil die Differenz zweier aufeinander folgender m Werte 1 beträgt, kann m nur ganz- oder halbzahlig sein.

Schließlich sind noch die Normierungskonstanten C_{jm}^\pm zu bestimmen. Die Operatoren \hat{j}_+ und \hat{j}_- sind zueinander adjungiert, d.h.

$$\langle jm|\hat{j}_+|jm - 1\rangle = \langle jm - 1|\hat{j}_-|jm\rangle^* . \quad (6.32)$$

Daraus folgt mit Gl. (6.26)

$$\begin{aligned} |C_{jm}^\pm|^2 &= \langle jm|\hat{j}_\mp\hat{j}_\pm|jm\rangle = \langle jm|\hat{j}^2 - \hat{j}_z(\hat{j}_z \pm \hbar)|jm\rangle \\ &= \hbar^2[j(j + 1) - m(m \pm 1)]. \end{aligned} \quad (6.33)$$

Da nur das Betragsquadrat bestimmt ist, kann das Vorzeichen von C_{jm}^\pm (d.h. die Phase von $|jm\rangle$) nicht eindeutig festgelegt werden. *Per Definitionem* wird angenommen, daß C_{jm}^\pm reell und positiv ist

$$C_{jm}^\pm = \hbar\sqrt{j(j + 1) - m(m \pm 1)}. \quad (6.34)$$

Die Matrixelemente über \hat{j}_x und \hat{j}_y erhalten wir einfach durch Linearkombination von \hat{j}_+ und \hat{j}_- , d.h., $\hat{j}_x = \frac{1}{2}(\hat{j}_+ + \hat{j}_-)$, $\hat{j}_y = -\frac{1}{2}i(\hat{j}_+ - \hat{j}_-)$. Wir fassen noch einmal alle Ergebnisse zusammen:

$$\begin{aligned}
 \langle jm|\hat{j}^2|j'm' \rangle &= j(j+1) \hbar^2 \delta_{jj'} \delta_{mm'} \\
 \langle jm|\hat{j}_z|j'm' \rangle &= m \hbar \delta_{jj'} \delta_{mm'} \\
 \langle jm|\hat{j}_\pm|j'm' \rangle &= \sqrt{j(j+1) - m(m \pm 1)} \hbar \delta_{jj'} \delta_{m,m' \pm 1} \\
 \langle jm|\hat{j}_x|j'm' \rangle &= \frac{1}{2} \sqrt{j(j+1) - m(m \pm 1)} \hbar \delta_{jj'} \delta_{m,m' \pm 1} \\
 \langle jm|\hat{j}_y|j'm' \rangle &= \mp i \frac{1}{2} \sqrt{j(j+1) - m(m \pm 1)} \hbar \delta_{jj'} \delta_{m,m' \pm 1}. \quad (6.35)
 \end{aligned}$$

Die Drehimpulsquantenzahl j kann halbzahlige und ganzzahlige positive Werte annehmen, $0, 1/2, 1, 3/2, \dots$. Ganzzahlige Werte entsprechen *Orbitaldrehimpulsen*, die klassisch interpretiert werden können, während halbzahlige Drehimpulse als *Spins* bezeichnet werden. Beide werden durch die gleiche Operatoralgebra beschrieben.

6.3 Das Vektormodell für Drehimpulse

Wir haben gesehen, daß wir nur die Länge $\sqrt{j(j+1)}\hbar$ und eine Komponente $j_z = m\hbar$ des Drehimpulsvektors \mathbf{j} gleichzeitig bestimmen können. Die Komponenten j_x und j_y sind unscharf. Die Erwartungswerte von j_x und j_y sind Null (s.o.). Wir können diese Resultate noch etwas besser interpretieren, wenn wir die Varianz der Drehimpulskomponenten betrachten (vergl. Kapitel 4.3):

$$(\Delta j_x)^2 = \langle jm|\hat{j}_x^2|jm \rangle - \underbrace{\langle jm|j_x|jm \rangle^2}_0 = \langle jm|\hat{j}_x^2|jm \rangle \quad (6.36)$$

Die Summe der Varianzen von j_x und j_y

$$(\Delta j_x)^2 + (\Delta j_y)^2 = \langle jm|\hat{j}^2|jm \rangle - \langle jm|\hat{j}_z^2|jm \rangle = \hbar^2 [j(j+1) - m^2] \quad (6.37)$$

ist für einen gegebenen Wert von m konstant. Die geringste Unschärfe ergibt sich für $m = j$; man beachte aber, daß die Summe der Varianzen nie Null wird. Da die Erwartungswerte von \hat{j}_x und \hat{j}_y verschwinden, können wir \mathbf{j} als einen Vektor auffassen, der mit gleichmäßiger Geschwindigkeit um die z -Achse präzediert; die Projektion von \mathbf{j} auf die z -Achse ist stets $m\hbar$ (siehe Abb. 6.2). Allerdings ist diese Interpretation nicht wörtlich zu nehmen; wir wissen, daß die Position von \mathbf{j} zu einem bestimmten Zeitpunkt aufgrund der Unschärferelation nicht bestimmt werden kann. Vielmehr ist die Wahrscheinlichkeit, ihn irgendwo auf dem Konus um \mathbf{z} zu finden, für alle Winkel gleich groß. Die Präzession bekommt allerdings eine echte physikalische Bedeutung, wenn man Bewegungen in externen magnetischen oder elektrischen Feldern betrachtet.

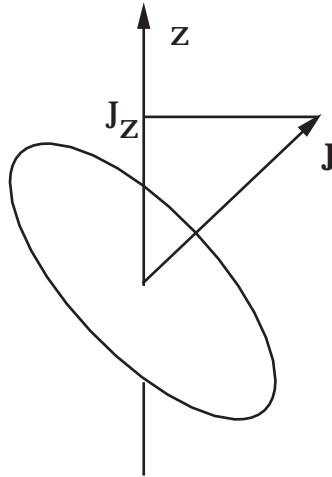


Abbildung 6.2: Vektormodell für Drehimpulse

6.4 Die Drehimpulseeigenfunktionen

Bisher haben wir nur in einem abstrakten $2j + 1$ dimensionalen Funktionsraum gearbeitet. Die explizite Form der Eigenfunktionen für ganzzahlige Werte von $j = l$ wird am einfachsten in *Kugelkoordinaten* erhalten

$$\begin{aligned} x &= r \sin \theta \cos \phi \\ y &= r \sin \theta \sin \phi \\ z &= r \cos \theta . \end{aligned} \tag{6.38}$$

θ ist der Winkel zwischen \mathbf{r} und $\hat{\mathbf{z}}$, und ϕ der Winkel zwischen der Projektion von \mathbf{r} auf die x, y Ebene und $\hat{\mathbf{x}}$ (Abb.6.3).

Eine beliebige Funktion $\Psi(x, y, z)$ kann als implizite Funktion der Koordinaten r, θ, ϕ aufgefaßt werden, $\Psi(r(x, y, z), \theta(x, y, z), \phi(x, y, z))$. Zur Berechnung der Ableitungen $\partial\Psi/\partial x$, $\partial\Psi/\partial y$ und $\partial\Psi/\partial z$ verwenden wir die Kettenregel, ($q = \{x, y, z\}$)

$$\frac{\partial\Psi}{\partial q} = \left(\frac{\partial r}{\partial q}\right) \frac{\partial\Psi}{\partial r} + \left(\frac{\partial\theta}{\partial q}\right) \frac{\partial\Psi}{\partial\theta} + \left(\frac{\partial\phi}{\partial q}\right) \frac{\partial\Psi}{\partial\phi} \tag{6.39}$$

Wir können also die Ableitungen nach den kartesischen Koordinaten x, y, z durch Ableitungen nach den Kugelkoordinaten ausdrücken und diese Beziehungen in die Definition der Drehimpulsoperatoren einsetzen. Zur Berechnung der benötigten Ableitungen $\partial r/\partial q$, $\partial\theta/\partial q$ und $\partial\phi/\partial q$ müssen wir r, θ, ϕ als explizite Funktionen von

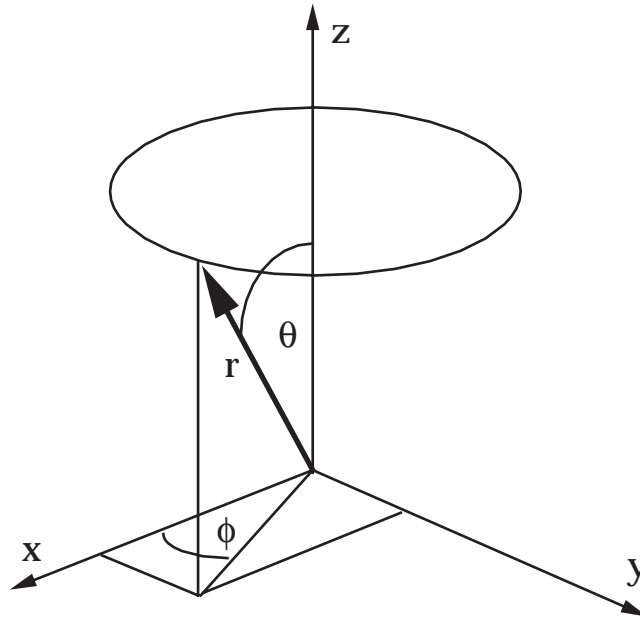


Abbildung 6.3: Sphärische Polarkoordinaten

x, y, z ausdrücken.

$$\begin{aligned}
 r &= \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \\
 \theta &= \arccos\left(\frac{z}{r}\right) \\
 \phi &= \arctan\left(\frac{y}{x}\right).
 \end{aligned}
 \tag{6.40}$$

Zum Beispiel

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial r}{\partial z} &= \frac{z}{r} = \cos \theta \\
 \frac{\partial \theta}{\partial z} &= -\frac{r}{\sqrt{r^2 - z^2}} \frac{r^2 - z^2}{r^3} = -\frac{\sqrt{x^2 + y^2}}{r^2} = -\frac{\sin \theta}{r} \\
 \frac{\partial \phi}{\partial z} &= 0.
 \end{aligned}
 \tag{6.41}$$

Analoges Vorgehen für alle anderen Ableitungen, Einsetzen, und Umformen ergibt:

$$\begin{aligned}
\hat{l}_x &= i\hbar \left(\sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \\
\hat{l}_y &= i\hbar \left(-\cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \\
\hat{l}_z &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} \\
\hat{l}_{\pm} &= \hbar e^{\pm i\phi} \left(\pm \frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \\
\hat{l}^2 &= -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \right].
\end{aligned} \tag{6.42}$$

Der Operator $\Lambda^2 = -\hat{l}^2/\hbar^2$ heißt *Legendre-Operator*. Alle diese Operatoren hängen nur von den Winkeln θ und ϕ ab, sind jedoch unabhängig von r . Folglich können die Funktionen $|lm\rangle$ auch nur von θ und ϕ abhängig sein. Wir bezeichnen sie explizit mit $Y_{lm}(\theta, \phi)$. Um diese Funktionen zu erhalten, müßte man im Prinzip die partiellen Differentialgleichungen *zweiter Ordnung*

$$\begin{aligned}
\hat{l}^2 Y_{lm}(\theta, \phi) &= l(l+1)\hbar^2 Y_{lm}(\theta, \phi) \\
\hat{l}_z Y_{lm}(\theta, \phi) &= m\hbar Y_{lm}(\theta, \phi)
\end{aligned} \tag{6.43}$$

lösen. Mit den Ergebnissen des vorigen Abschnitts können wir die Eigenfunktionen Y_{lm} aber viel einfacher erhalten. Es muß gelten

$$\hat{l}_+ Y_{ll}(\theta, \phi) = 0. \tag{6.44}$$

Explizit

$$\hbar e^{i\phi} \left(\frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \right) Y_{ll}(\theta, \phi) = 0. \tag{6.45}$$

Dieses ist eine partielle Differentialgleichung *erster Ordnung*, die sich viel einfacher als die obigen Gleichungen zweiter Ordnung lösen läßt. Wenn wir eine Lösung $|lm\rangle$ gefunden haben, können wir die übrigen durch Anwendung des Operators \hat{l}_- leicht berechnen. Da der Exponentialterm nicht Null sein kann, muß die Wirkung des Operators in der Klammer auf $Y_{ll}(\theta, \phi)$ Null ergeben. Wir versuchen den Ansatz

$$Y_{ll}(\theta, \phi) = \Theta(\theta)\Phi(\phi). \tag{6.46}$$

Einsetzen und Division durch $Y_{ll}(\theta, \phi)$ ergibt

$$\frac{\tan \theta}{\Theta(\theta)} \left(\frac{\partial \Theta(\theta)}{\partial \theta} \right) = -\frac{i}{\Phi(\phi)} \left(\frac{\partial \Phi(\phi)}{\partial \phi} \right). \tag{6.47}$$

Beide Seiten müssen gleich einer Konstanten c sein, damit die Gleichung für beliebige θ, ϕ gültig sein kann. Damit erhalten wir zwei unabhängige Differentialgleichungen

erster Ordnung

$$\begin{aligned}\frac{\partial\Theta(\theta)}{\partial\theta} &= c \cdot \Theta(\theta) \cot\theta \\ \frac{\partial\Phi(\phi)}{\partial\phi} &= c \cdot i\Phi(\phi).\end{aligned}\quad (6.48)$$

Die allgemeinen Lösungen lauten

$$\begin{aligned}\Theta(\theta) &= N_1 \sin^c\theta \\ \Phi(\phi) &= N_2 e^{ic\phi} \\ Y_{ll} &= N \sin^c\theta e^{ic\phi}.\end{aligned}\quad (6.49)$$

Hier sind N_1 , N_2 und $N = N_1 N_2$ Normierungsfaktoren. Um den Wert der Konstanten c zu bestimmen, bedenken wir, daß der Operator \hat{l}_z nur auf die Koordinate ϕ wirkt, Y_{ll} also Eigenfunktion von \hat{l}_z mit Eigenwert l (in Einheiten von \hbar) sein muß. Wir erhalten

$$\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial\phi}\right) N \sin^c\theta e^{ic\phi} = c\hbar N \sin^c\theta e^{ic\phi}.\quad (6.50)$$

Die Konstante c muß also gleich l sein. Somit ist

$$Y_{ll}(\theta, \phi) = N \sin^l\theta e^{il\phi}.\quad (6.51)$$

Die übrigen Funktionen Y_{lm} ($m = l-1, l-2, \dots, -l$) ergeben sich durch sukzessive Anwendung von \hat{l}_- , z.B.

$$\begin{aligned}\hat{l}_- Y_{ll}(\theta, \phi) &= \hbar e^{-i\phi} \left(-\frac{\partial}{\partial\theta} + i \cot\theta \frac{\partial}{\partial\phi}\right) N \sin^l\theta e^{il\phi} \\ &= -2N\hbar l \sin^{l-1}\theta \cos\theta e^{i(l-1)\phi}.\end{aligned}\quad (6.52)$$

Allgemein hängen die Funktionen Θ von den Quantenzahlen l und m ab, so daß

$$Y_{lm}(\theta, \phi) = \Theta_{lm}(\theta)\Phi_m(\phi) \quad \text{mit} \quad \Phi_m(\phi) = e^{im\phi}.\quad (6.53)$$

Die Funktionen Y_{lm} heißen *Kugelflächenfunktionen* (engl. spherical harmonics), und die Funktionen Θ_{lm} sind die *zugeordneten Legendre-Funktionen*. Einige Kugelflächenfunktionen sind in Tabelle 6.1 angegeben.

Diese Funktionen sind orthonormiert bezüglich Integration über eine Einheitskugel

$$\langle lm|l'm' \rangle = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi Y_{lm}^*(\theta, \phi) Y_{l'm'}(\theta, \phi) \sin\theta d\theta = \delta_{ll'} \delta_{mm'}.\quad (6.54)$$

Diese Resultate gelten nur für ganzzahlige Drehimpulse, weil nur für ganzzahlige Werte von l die Funktion Gl. (6.51) eindeutig ist ($e^{il\phi} = e^{il(\phi+2\pi)}$ ist nur für $l =$ ganzzahlig erfüllt); auf halbzahlige Drehimpulse kommen wir später zurück.

Tabelle 6.1: Einige Kugelflächenfunktionen

l	m	$Y_{lm}(\theta, \phi)$	$Y_{lm}(x, y, z)$
0	0	$\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$	$\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$
1	0	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{z}{r}$
1	± 1	$\mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\phi}$	$\mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \frac{(x \pm iy)}{r}$
2	0	$\sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1)$	$\sqrt{\frac{5}{16\pi}} \frac{(2z^2 - x^2 - y^2)}{r^2}$
2	± 1	$\mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \cos \theta \sin \theta e^{\pm i\phi}$	$\mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \frac{(x \pm iy)z}{r^2}$
2	± 2	$\sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\phi}$	$\sqrt{\frac{15}{32\pi}} \frac{(x \pm iy)^2}{r^2}$

Für viele Zwecke ist es nützlich, reelle Linearkombinationen der komplexen Kugelflächenfunktionen zu bilden

$$\begin{aligned}
 Y_{lm}^+ &= (-1)^{m+1} \frac{i}{\sqrt{2}} [Y_{lm} + Y_{l-m}] & (m > 0) \\
 Y_{lm}^- &= (-1)^m \frac{1}{\sqrt{2}} [Y_{lm} - Y_{l-m}] & (6.55)
 \end{aligned}$$

Diese Funktionen werden in der Atom- und Molekültheorie meist durch Angabe der Buchstaben S, P, D, F etc. anstelle der Quantenzahlen $l=0, 1, 2, 3$ etc. sowie durch ihre Abhängigkeit von den kartesischen Komponenten x, y, z charakterisiert. Die wichtigsten Funktionen sind in Tabelle 6.2 angegeben und in Abb. 6.4 graphisch dargestellt. In den Abbildungen ist der Abstand vom Ursprung für ein bestimmtes θ, ϕ (x, y, z) dem Funktionswert proportional (parametrischer Plot).

6.5 Kopplung von Drehimpulsen

In vielen Fällen setzt sich der Gesamtdrehimpuls eines Moleküls aus mehreren Anteilen zusammen. Zum Beispiel besitzt ein rotierendes Molekül einen Drehimpuls, der von der Rotation des Kerngerüsts um den Massenschwerpunkt herrührt. Hinzu kommen können Drehimpulse von ungepaarten Elektronen sowie der Elektronenspin und der Kernspin. Wir müssen daher untersuchen, wie man zwei oder mehr Drehimpulse zu einem Gesamtdrehimpuls zusammenkoppeln kann.

Wir betrachten zwei Drehimpulse \mathbf{j}_1 und \mathbf{j}_2 . Diese seien durch die Eigenfunktionen

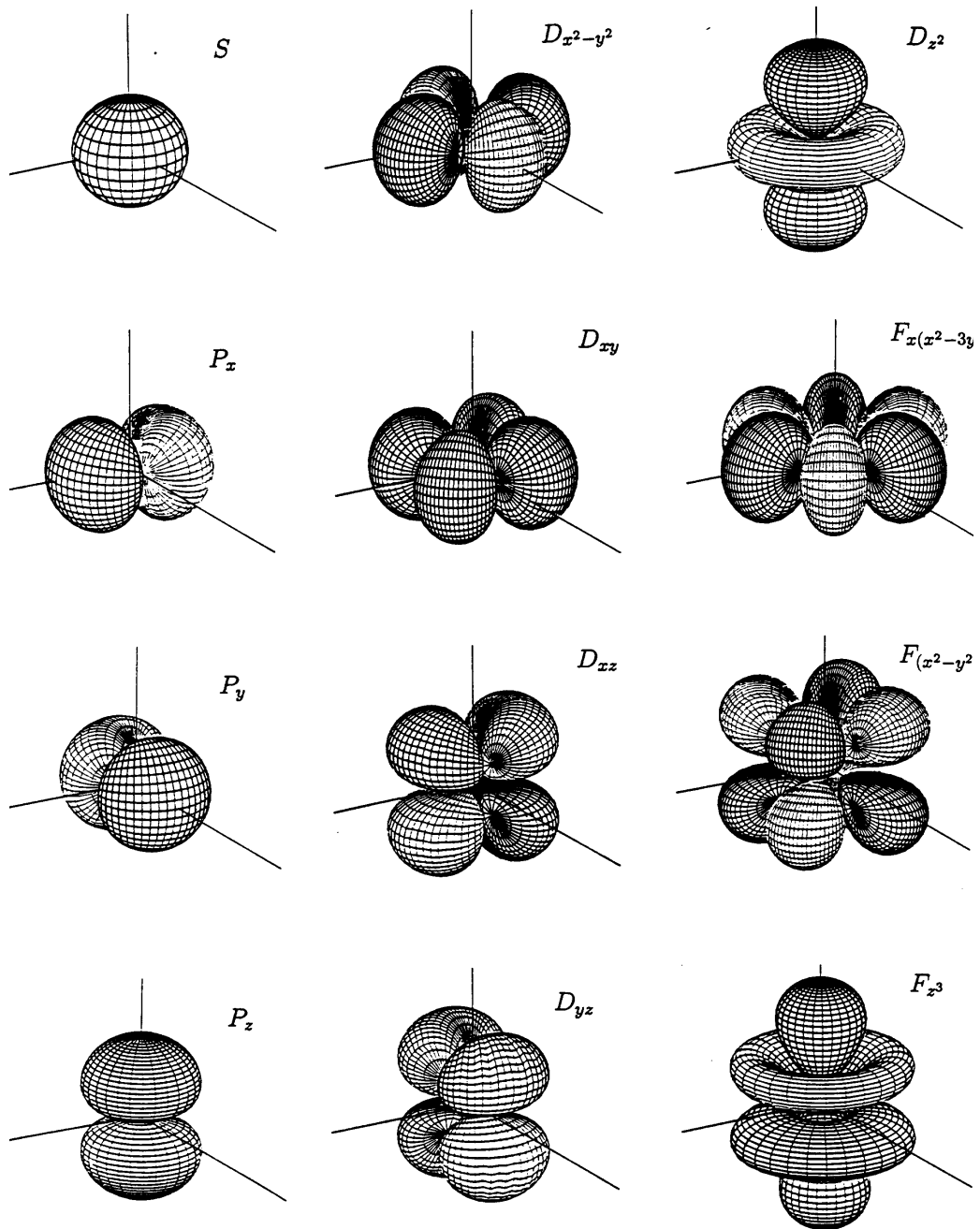


Abbildung 6.4: Reelle Kugelflächenfunktionen

Tabelle 6.2: Einige reelle Kugelflächenfunktionen

Bezeichnung		Funktion	
Y_{00}	S	$\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$	$\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$
Y_{10}	P_z	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{z}{r}$
Y_{11}^-	P_x	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \cos \phi$	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{x}{r}$
Y_{11}^+	P_y	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \sin \phi$	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{y}{r}$
Y_{20}	D_{z^2}	$\sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1)$	$\sqrt{\frac{5}{16\pi}} \frac{(2z^2 - x^2 - y^2)}{r^2}$
Y_{21}^-	D_{xz}	$\sqrt{\frac{15}{4\pi}} \cos \theta \sin \theta \cos \phi$	$\sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{xz}{r^2}$
Y_{21}^+	D_{yz}	$\sqrt{\frac{15}{4\pi}} \cos \theta \sin \theta \sin \phi$	$\sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{yz}{r^2}$
Y_{22}^-	D_{xy}	$\sqrt{\frac{15}{16\pi}} \sin^2 \theta \sin 2\phi$	$\sqrt{\frac{15}{16\pi}} \frac{xy}{r^2}$
Y_{22}^+	$D_{x^2-y^2}$	$\sqrt{\frac{15}{16\pi}} \sin^2 \theta \cos 2\phi$	$\sqrt{\frac{15}{16\pi}} \frac{(x^2 - y^2)}{r^2}$

$|j_1 m_1\rangle$ und $|j_2 m_2\rangle$ beschrieben; die Zustände werden durch die Quantenzahlen j_1, m_1, j_2 und m_2 vollständig beschrieben. Das Gesamtsystem sei durch eine Funktion $|j_1 m_1; j_2 m_2\rangle$ spezifiziert. Um festzustellen, welche der Drehimpulse wir gleichzeitig exakt bestimmen können, müssen wir wieder die Kommutatorregeln ableiten.

Als erstes stellen wir fest, daß alle Operatoren, die zu verschiedenen Drehimpulsen gehören, kommutieren

$$[\hat{j}_{1p}, \hat{j}_{2q}] = 0 \quad \text{für } p, q = \{x, y, z\}. \quad (6.56)$$

Die Produktfunktionen $|j_1, m_1; j_2, m_2\rangle = |j_1 m_1\rangle |j_2 m_2\rangle$ sind daher simultane Eigenfunktionen der Operatoren $\hat{j}_1^2, \hat{j}_2^2, \hat{j}_{1z}$ und \hat{j}_{2z}

$$\begin{aligned} \hat{j}_1^2 |j_1 m_1; j_2 m_2\rangle &= j_1(j_1 + 1)\hbar^2 |j_1 m_1; j_2 m_2\rangle \\ \hat{j}_2^2 |j_1 m_1; j_2 m_2\rangle &= j_2(j_2 + 1)\hbar^2 |j_1 m_1; j_2 m_2\rangle \\ \hat{j}_{1z} |j_1 m_1; j_2 m_2\rangle &= m_1\hbar |j_1 m_1; j_2 m_2\rangle \\ \hat{j}_{2z} |j_1 m_1; j_2 m_2\rangle &= m_2\hbar |j_1 m_1; j_2 m_2\rangle. \end{aligned} \quad (6.57)$$

Dies wird als *ungekoppelte* Darstellung bezeichnet. Für gegebene j_1, j_2 haben wir einen Raum der Dimension $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$. Abbildung 6.5 veranschaulicht mit Hilfe des Vektormodells die ungekoppelte Darstellung. Beide Drehimpulsvektoren präzedieren unabhängig voneinander um die z -Achse und ergeben Projektionen m_1 und m_2 . Wie man sieht, ist \mathbf{j} weder in Betrag noch in Richtung zeitlich konstant

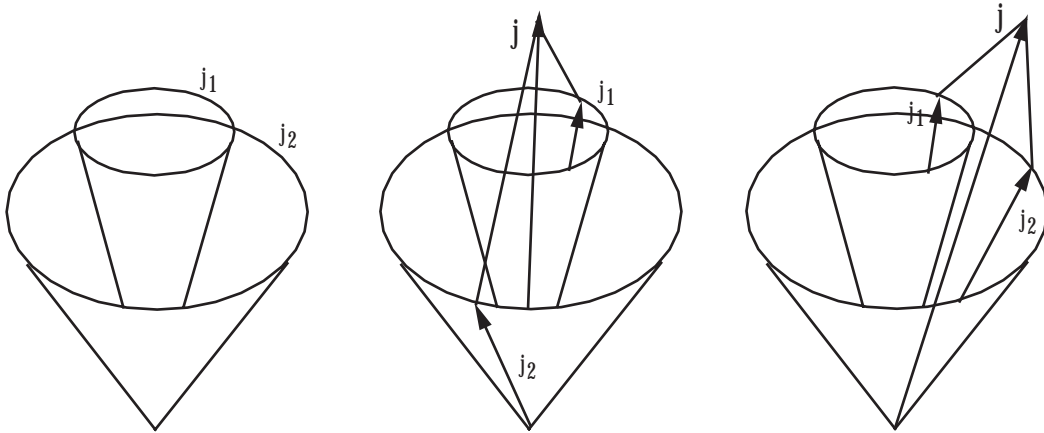


Abbildung 6.5: Vektormodell für die ungekoppelte Darstellung zweier Drehimpulse

(Dies ist dagegen bei $j_z = j_{1z} + j_{2z}$ der Fall).

Klassisch setzt sich der Gesamtdrehimpuls \mathbf{j} aus den Einzeldrehimpulsen \mathbf{j}_1 und \mathbf{j}_2 additiv zusammen. Um zu sehen, ob dies auch quantenmechanisch gilt, untersuchen wir die Kommutatorbeziehungen für den Gesamtdrehimpuls mit den Komponenten

$$\hat{j}_q = \hat{j}_{1q} + \hat{j}_{2q} \quad \text{für } q = \{x, y, z\}. \quad (6.58)$$

Zum Beispiel gilt

$$\begin{aligned} [\hat{j}_x, \hat{j}_y] &= [\hat{j}_{1x} + \hat{j}_{2x}, \hat{j}_{1y} + \hat{j}_{2y}] = [\hat{j}_{1x}, \hat{j}_{1y}] + [\hat{j}_{2x}, \hat{j}_{2y}] \\ &= i\hbar(\hat{j}_{1z} + \hat{j}_{2z}) = i\hbar\hat{j}_z, \end{aligned} \quad (6.59)$$

d.h. die Kommutatorregeln entsprechen den charakteristischen Beziehungen für Drehimpulskomponenten. Die Eigenfunktionen der Gesamt-Drehimpulsoperatoren seien $|j_1j_2; jm\rangle$. Da \hat{j}_1^2 und \hat{j}_2^2 mit sich selbst und gegenseitig kommutieren, gilt

$$\begin{aligned} [\hat{j}_1^2, \hat{j}^2] &= 0 \\ [\hat{j}_2^2, \hat{j}^2] &= 0, \end{aligned} \quad (6.60)$$

d.h. die Funktionen $|j_1j_2; jm\rangle$ sind simultane Eigenfunktionen zu \hat{j}^2 , \hat{j}_z , \hat{j}_1^2 und \hat{j}_2^2 :

$$\begin{aligned} \hat{j}_1^2|j_1j_2; jm\rangle &= j_1(j_1+1)\hbar^2|j_1j_2; jm\rangle \\ \hat{j}_2^2|j_1j_2; jm\rangle &= j_2(j_2+1)\hbar^2|j_1j_2; jm\rangle \\ \hat{j}^2|j_1j_2; jm\rangle &= j(j+1)\hbar^2|j_1j_2; jm\rangle \\ \hat{j}_z|j_1j_2; jm\rangle &= m\hbar|j_1j_2; jm\rangle. \end{aligned} \quad (6.61)$$

Dagegen sind die Kommutatoren

$$\begin{aligned} [\hat{j}_{1z}, \hat{j}^2] &= 2i\hbar(\hat{j}_{1y}\hat{j}_{2x} - \hat{j}_{1x}\hat{j}_{2y}) \\ [\hat{j}_{2z}, \hat{j}^2] &= 2i\hbar(\hat{j}_{2y}\hat{j}_{1x} - \hat{j}_{2x}\hat{j}_{1y}) \end{aligned} \quad (6.62)$$

ungleich Null, so daß wir die z -Komponenten der Einzeldrehimpulse nicht gleichzeitig mit dem Gesamtdrehimpuls bestimmen können. Die Funktionen in der ungekoppelten Darstellung $|j_1m_1; j_2m_2\rangle$ sind außer zu \hat{j}_1^2 , \hat{j}_2^2 , \hat{j}_{1z} und \hat{j}_{2z} auch Eigenfunktionen zu $\hat{j}_z = \hat{j}_{1z} + \hat{j}_{2z}$, so daß im Vektormodell die Projektion von \mathbf{j} auf die z -Achse in *beiden* Darstellungen zeitlich konstant ist.

Abbildung 6.6 zeigt eine Veranschaulichung der gekoppelten Darstellung mit Hilfe des Vektormodells. In diesem Fall können die Projektionen der Vektoren \mathbf{j}_1 und \mathbf{j}_2 auf die z -Achse nicht exakt bestimmt werden. Der Gesamtdrehimpulsvektor \mathbf{j} besitzt eine feste Länge und präzediert um die z -Achse. Die *gekoppelte* Darstellung $|jm\rangle \equiv |j_1j_2; jm\rangle$ ist der ungekoppelten äquivalent. Beide lassen sich durch eine unitäre Transformation ineinander transformieren:

$$|jm\rangle = \sum_{m_1m_2} |j_1m_1; j_2m_2\rangle C(j_1m_1j_2m_2; jm). \quad (6.63)$$

Die Elemente der Transformationsmatrix \mathbf{C} erhalten wir formal durch Projektion

$$C(j_1m_1j_2m_2; jm) = \langle j_1m_1; j_2m_2|jm\rangle. \quad (6.64)$$

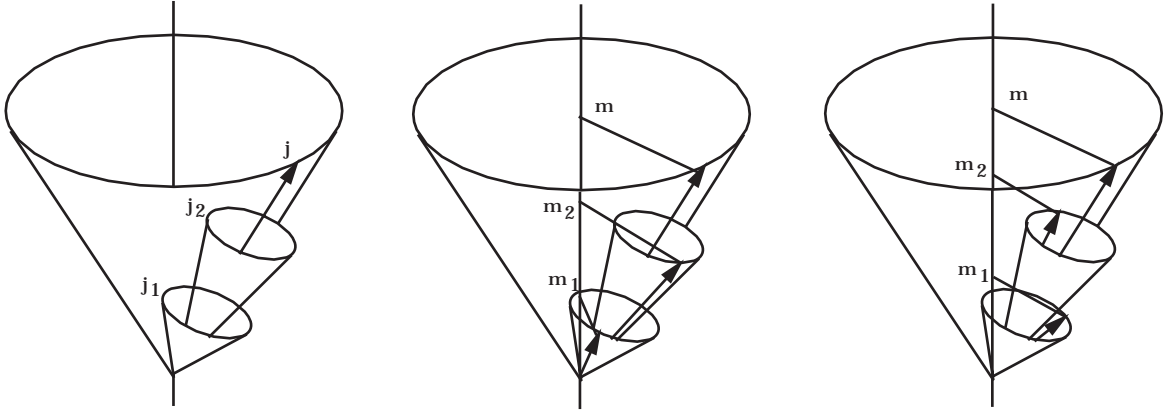


Abbildung 6.6: Vektormodell für die gekoppelte Darstellung zweier Drehimpulse

Diese Koeffizienten werden als *Clebsch-Gordan* oder *Wigner-Koeffizienten* bezeichnet.

Wir wollen nun die folgende Orthogonalitätsbeziehung ableiten:

$$\sum_{m_1 m_2} \langle jm | j_1 m_1; j_2 m_2 \rangle \langle j_1 m_1; j_2 m_2 | j' m' \rangle = \delta_{jj'} \delta_{mm'}. \quad (6.65)$$

Da die Eigenfunktionen des hermiteschen Operators \hat{j}^2 orthonormiert sind, gilt

$$\langle jm | j' m' \rangle = \delta_{jj'} \delta_{mm'} \quad (6.66)$$

Aus Gleichung (6.63) folgt

$$\langle jm | = \sum_{m_1 m_2} \langle j_1 m_1; j_2 m_2 | C^\dagger(j_1 m_1 j_2 m_2; jm) \quad (6.67)$$

mit

$$C^\dagger(j_1 m_1 j_2 m_2; jm) = \langle jm | j_1 m_1; j_2 m_2 \rangle \quad (6.68)$$

und

$$|j' m' \rangle = \sum_{m'_1 m'_2} |j'_1 m'_1; j'_2 m'_2 \rangle C(j'_1 m'_1 j'_2 m'_2; j' m') \quad (6.69)$$

Einsetzen der Gleichungen (6.67) und (6.69) in Gleichung (6.66) ergibt, wenn berücksichtigt wird, daß die Eigenfunktionen der hermiteschen Operatoren \hat{j}_1^2 und \hat{j}_2^2 orthonormiert sind, d.h. daß gilt

$$\langle j_1 m_1; j_2 m_2 | j'_1 m'_1; j'_2 m'_2 \rangle = \delta_{j_1 j'_1} \delta_{j_2 j'_2} \delta_{m_1 m'_1} \delta_{m_2 m'_2} \quad (6.70)$$

schließlich Gleichung (6.65).

Wir wollen jetzt untersuchen, welche Werte für die Gesamtdrehimpulsquantenzahlen j und m erlaubt sind. Anwendung von \hat{j}_z auf $|jm\rangle$ ergibt:

$$\hat{j}_z|jm\rangle = \sum_{m_1 m_2} (m_1 + m_2) |j_1 m_1; j_2 m_2\rangle \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | jm\rangle \quad (6.71)$$

$$= \sum_{m_1 m_2} m |j_1 m_1; j_2 m_2\rangle \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | jm\rangle . \quad (6.72)$$

Wir subtrahieren Gl. (6.71) von Gl. (6.72) und erhalten (da $|j_1 m_1; j_2 m_2\rangle \neq 0$)

$$(m - m_1 - m_2) \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | jm\rangle = 0 , \quad (6.73)$$

d.h., die Koeffizienten $\langle j_1 m_1 j_2 m_2 | jm\rangle$ verschwinden, außer für $m = m_1 + m_2$. Die Quantenzahlen m_1 und m_2 addieren sich einfach algebraisch, und eine der beiden Summen m_1 oder m_2 in Gleichung (6.63) ist redundant.

Als nächstes wollen wir zeigen, daß sich die Gesamtdrehimpulse *vektoriell* addieren. Der höchste Wert von j ist $j_{max} = j_1 + j_2$. Hierzu gehören $2j + 1$ Werte von m . Insgesamt haben wir aber $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1) > 2(j_1 + j_2) + 1$ Zustände. Es muß also noch weitere erlaubte Werte von j geben. Eigenzustände mit $m = j_1 + j_2 - 1$ können durch Kombination der ungekoppelten Funktionen $|j_1 j_1 - 1; j_2 j_2\rangle$ und $|j_1 j_1; j_2 j_2 - 1\rangle$ erzeugt werden; es muß daher zwei linear unabhängige Funktionen mit Eigenwert $j - 1$ geben, von denen wir erst eine gefunden haben. Die zweite Funktion muß zu $j = j_1 + j_2 - 1$ gehören. Somit haben wir weitere $2(j_1 + j_2 - 1) + 1$ linear unabhängige Funktionen gefunden. Der Gesamtdrehimpuls muß positiv sein, und man kann in der Tat zeigen, daß dieser Prozeß bis $j = |j_1 - j_2|$ fortgesetzt werden muß, um die richtige Gesamtzahl von linear unabhängigen Funktionen zu erhalten. Wir haben also

$$\begin{aligned} j_{max} &= j_1 + j_2 \\ j_{min} &= |j_1 - j_2| , \end{aligned} \quad (6.74)$$

d.h. der Gesamtdrehimpuls kann die Werte

$$j = j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1, j_1 + j_2 - 2, \dots, |j_1 - j_2| \quad (6.75)$$

annehmen. Für die *Clebsch-Gordan* Koeffizienten wurde von Racah folgender analytischer Ausdruck hergeleitet

$$\begin{aligned} \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | j_3 m_3 \rangle &= \delta_{m_1 + m_2, m_3} \left[(2j_3 + 1) \frac{(s - 2j_1)!(s - 2j_2)!(s - 2j_3)!}{(s + 1)!} \right. \\ &\quad \times (j_1 + m_1)!(j_1 - m_1)!(j_2 + m_2)!(j_2 - m_2)!(j_3 + m_3)!(j_3 - m_3)! \Big]^{1/2} \\ &\quad \times \sum_{\nu} (-1)^{\nu} [\nu!(j_1 + j_2 - j_3 - \nu)!(j_1 - m_1 - \nu)!(j_2 + m_2 - \nu)! \\ &\quad \times (j_3 - j_2 + m_1 + \nu)!(j_3 - j_1 - m_2 + \nu)!]^{-1} \end{aligned} \quad (6.76)$$

mit $s = j_1 + j_2 + j_3$. Der Index ν läuft über alle Werte, für die die Fakultäten nicht negativ werden. Meistens ist es einfacher, mit Tabellen zu arbeiten. Die einfachsten

Tabelle 6.3: Wigner Koeffizienten $1/2 \times 1/2$

		$Y_{1,1}$	$Y_{1,0}$	$Y_{0,0}$	$Y_{1,-1}$
$Y_{1/2,1/2}$	$Y_{1/2,1/2}$	1			
$Y_{1/2,1/2}$	$Y_{1/2,-1/2}$		$\sqrt{\frac{1}{2}}$	$\sqrt{\frac{1}{2}}$	
$Y_{1/2,-1/2}$	$Y_{1/2,1/2}$		$\sqrt{\frac{1}{2}}$	$-\sqrt{\frac{1}{2}}$	
$Y_{1/2,-1/2}$	$Y_{1/2,-1/2}$				1

Tabelle 6.4: Wigner Koeffizienten $1 \times 1/2$

		$Y_{3/2,3/2}$	$Y_{3/2,1/2}$	$Y_{1/2,1/2}$	$Y_{3/2,-1/2}$	$Y_{1/2,-1/2}$	$Y_{3/2,-3/2}$
$Y_{1,1}$	$Y_{1/2,1/2}$	1					
$Y_{1,1}$	$Y_{1/2,-1/2}$		$\sqrt{\frac{1}{3}}$	$\sqrt{\frac{2}{3}}$			
$Y_{1,0}$	$Y_{1/2,1/2}$		$\sqrt{\frac{2}{3}}$	$-\sqrt{\frac{1}{3}}$			
$Y_{1,0}$	$Y_{1/2,-1/2}$				$\sqrt{\frac{2}{3}}$	$\sqrt{\frac{1}{3}}$	
$Y_{1,-1}$	$Y_{1/2,1/2}$				$\sqrt{\frac{1}{3}}$	$-\sqrt{\frac{2}{3}}$	
$Y_{1,-1}$	$Y_{1/2,-1/2}$						1

Fälle sind in den Tabellen 6.3 - 6.5 angegeben. Jede Spalte einer Tabelle gehört zu einer gekoppelten Funktion, die man durch Summation der auf der linken Seite der Tabellen angegebenen Produkte mit den entsprechenden Koeffizienten erhält. Wir werden diese Tabellen später bei der Kopplung von Orbital- und Spindrehimpulsen häufig benötigen.

Als Beispiel betrachten wir die Kopplung von zwei Elektronenspins. Jedes Elektron besitzt einen Spin, der sich wie ein Drehimpuls mit Quantenzahl $j = \frac{1}{2}$ und $j_z = \frac{1}{2}$ verhält. Wir werden den Elektronenspin ausführlich in den Abschnitten 9.3 und 10.7 behandeln.

Für $Y_{1/2,1/2}$ schreiben wir kurz α und für $Y_{1/2,-1/2}$ kurz β . Wir können die beiden Elektronen zu einer Singulett oder zu einer Triplett-Gesamtspinfunktion S koppeln, d.h. zu zwei verschiedenen Zuständen. Der Triplettzustand besitzt die drei Komponenten $S_{1,1} = Y_{1,1}$, $S_{1,0} = Y_{1,0}$ und $S_{1,-1} = Y_{1,-1}$, während die Singulettfunktion lediglich aus $S_{0,0} = Y_{0,0}$ besteht. Mit Hilfe von Tabelle 6.3 erhalten wir

$$S_{1,1}(1, 2) = Y_{1,1}(1, 2) = Y_{1/2,1/2}(1) \cdot Y_{1/2,1/2}(2) = \alpha(1) \alpha(2) \quad (6.77)$$

Tabelle 6.5: Wigner Koeffizienten 1×1

	$Y_{2,2}$	$Y_{2,1}$	$Y_{1,1}$	$Y_{2,0}$	$Y_{1,0}$	$Y_{0,0}$	$Y_{2,-1}$	$Y_{1,-1}$	$Y_{2,-2}$
$Y_{1,1} \quad Y_{1,1}$	1								
$Y_{1,1} \quad Y_{1,0}$		$\sqrt{\frac{1}{2}}$	$\sqrt{\frac{1}{2}}$						
$Y_{1,0} \quad Y_{1,1}$		$\sqrt{\frac{1}{2}}$	$-\sqrt{\frac{1}{2}}$						
$Y_{1,1} \quad Y_{1,-1}$				$\sqrt{\frac{1}{6}}$	$\sqrt{\frac{1}{2}}$	$\sqrt{\frac{1}{3}}$			
$Y_{1,0} \quad Y_{1,0}$				$\sqrt{\frac{2}{3}}$	0	$-\sqrt{\frac{1}{3}}$			
$Y_{1,-1} \quad Y_{1,1}$				$\sqrt{\frac{1}{6}}$	$-\sqrt{\frac{1}{2}}$	$\sqrt{\frac{1}{3}}$			
$Y_{1,0} \quad Y_{1,-1}$							$\sqrt{\frac{1}{2}}$	$\sqrt{\frac{1}{2}}$	
$Y_{1,-1} \quad Y_{1,0}$							$\sqrt{\frac{1}{2}}$	$-\sqrt{\frac{1}{2}}$	
$Y_{1,-1} \quad Y_{1,-1}$									1

$$\begin{aligned}
S_{1,0}(1,2) = Y_{1,0}(1,2) &= \sqrt{\frac{1}{2}} Y_{1/2,1/2}(1) \cdot Y_{1/2,-1/2}(2) \\
&\quad + \sqrt{\frac{1}{2}} Y_{1/2,-1/2}(1) \cdot Y_{1/2,1/2}(2) \\
&= \sqrt{\frac{1}{2}} (\alpha(1) \beta(2) + \beta(1) \alpha(2)) \tag{6.78}
\end{aligned}$$

$$S_{1,-1}(1,2) = Y_{1,-1}(1,2) = Y_{1/2,-1/2}(1) \cdot Y_{1/2,-1/2}(2) = \beta(1) \beta(2) \tag{6.79}$$

$$\begin{aligned}
S_{0,0}(1,2) = Y_{0,0}(1,2) &= \sqrt{\frac{1}{2}} Y_{1/2,1/2}(1) \cdot Y_{1/2,-1/2}(2) \\
&\quad - \sqrt{\frac{1}{2}} Y_{1/2,-1/2}(1) \cdot Y_{1/2,1/2}(2) \\
&= \sqrt{\frac{1}{2}} (\alpha(1) \beta(2) - \beta(1) \alpha(2)) \tag{6.80}
\end{aligned}$$

Ein weiteres Beispiel ist ein Elektron in einem 2p Orbital. Die Kopplungskoeffizienten für die möglichen Kopplungen des Elektronenspins $s = j_1$ mit seinem Bahndrehimpuls $l = j_2$ zum Gesamtdrehimpuls J entnehmen wir Tabelle 6.4. Dieser Fall tritt z.B. beim Boratom auf. Es ist $p_1 = Y_{1,1}$, $p_0 = Y_{1,0}$ und $p_{-1} = Y_{1,-1}$ sowie $\alpha = Y_{1/2,1/2}$ und $\beta = Y_{1/2,-1/2}$. Es ergeben sich insgesamt $3 \cdot 2 = 6$ Zustände:

$${}^2P_{3/2,3/2} = Y_{1,1} \cdot Y_{1/2,1/2} = p_1 \alpha \tag{6.81}$$

$$\begin{aligned}
 {}^2P_{3/2,1/2} = Y_{3/2,1/2} &= \sqrt{\frac{1}{3}} Y_{1,1} \cdot Y_{1/2,-1/2} + \sqrt{\frac{2}{3}} Y_{1,0} \cdot Y_{1/2,1/2} \\
 &= \sqrt{\frac{1}{3}} p_1 \beta + \sqrt{\frac{2}{3}} p_0 \alpha
 \end{aligned} \tag{6.82}$$

$$\begin{aligned}
 {}^2P_{3/2,-1/2} = Y_{3/2,-1/2} &= \sqrt{\frac{2}{3}} Y_{1,0} \cdot Y_{1/2,-1/2} + \sqrt{\frac{1}{3}} Y_{1,-1} \cdot Y_{1/2,1/2} \\
 &= \sqrt{\frac{2}{3}} p_0 \beta + \sqrt{\frac{1}{3}} p_{-1} \alpha
 \end{aligned} \tag{6.83}$$

$${}^2P_{3/2,-3/2} = Y_{1,-1} \cdot Y_{1/2,-1/2} = p_{-1} \beta \tag{6.84}$$

$$\begin{aligned}
 {}^2P_{1/2,1/2} = Y_{1/2,1/2} &= \sqrt{\frac{2}{3}} Y_{1,1} \cdot Y_{1/2,-1/2} - \sqrt{\frac{1}{3}} Y_{1,0} \cdot Y_{1/2,1/2} \\
 &= \sqrt{\frac{2}{3}} p_1 \beta - \sqrt{\frac{1}{3}} p_0 \alpha
 \end{aligned} \tag{6.85}$$

$$\begin{aligned}
 {}^2P_{1/2,-1/2} = Y_{1/2,-1/2} &= \sqrt{\frac{1}{3}} Y_{1,0} \cdot Y_{1/2,-1/2} - \sqrt{\frac{2}{3}} Y_{1,-1} \cdot Y_{1/2,1/2} \\
 &= \sqrt{\frac{1}{3}} p_0 \beta - \sqrt{\frac{2}{3}} p_{-1} \alpha
 \end{aligned} \tag{6.86}$$

6.6 Die Energieniveaus eines starren Rotators

Der Hamilton-Operator für die Bewegungen eines starren zweiatomigen Moleküls relativ zu seinem Massenschwerpunkt ist (vgl. Abschnitt 5.4)

$$\hat{H}_{rot} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2, \tag{6.87}$$

wobei μ die reduzierte Masse

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \tag{6.88}$$

ist. Eine mögliche Translationsbewegung des Massenschwerpunkts ist bereits absepariert. Für die Beschreibung einer Rotationsbewegung mit konstantem Bindungsabstand $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ ist es sinnvoll, Kugelkoordinaten zu verwenden. In Kugelkoordinaten lautet der Laplace-Operator:

$$\nabla^2 = \frac{1}{r} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} \right) r + \frac{\Lambda^2}{r^2}. \quad (6.89)$$

Hier ist Λ^2 der *Legendre-Operator*, den wir auf Seite 82 kennengelernt haben. Da der Abstand r konstant sein soll, sind alle Ableitungen der Wellenfunktion nach r Null, und wir erhalten

$$\hat{H}_{rot} = -\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \Lambda^2. \quad (6.90)$$

Die Eigenwerte von Λ^2 sind $-J(J+1)$ mit ganzzahligem J und die Eigenfunktionen sind die Kugelflächenfunktionen $Y_{JM}(\theta, \phi)$ (siehe Abschnitte 6.2 und 6.4). Die *Rotationsquantenzahlen* werden mit J und M bezeichnet. Die Eigenwerte sind $2J+1$ fach entartet. Die Schrödinger-Gleichung lautet

$$\hat{H}_{rot} Y_{JM}(\theta, \phi) = BJ(J+1) Y_{JM}(\theta, \phi), \quad (6.91)$$

wobei

$$B = \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \quad (6.92)$$

die *Rotationskonstante* darstellt. Diese wird üblicherweise ebenso wie alle anderen spektroskopischen Konstanten (s.u.) in reziproken Wellenlängen [cm^{-1}] angegeben. Somit ergibt sich für die Energiewerte eines zweiatomigen starren Rotators

$$E_J = BJ(J+1) \quad \text{für } J = 0, 1, 2, \dots. \quad (6.93)$$

Die Differenz zweier Niveaus ist

$$E_J - E_{J-1} = B[J(J+1) - J(J-1)] = 2BJ. \quad (6.94)$$

Der Abstand der Rotationsniveaus steigt also linear mit J an. Er ist umgekehrt proportional zur reduzierten Masse des Moleküls und zum Quadrat des Bindungsabstandes. Zweiatomige Moleküle mit großen reduzierten Massen μ und langen Bindungsabständen haben also besonders eng zusammenliegende Rotationsniveaus.

6.7 Rotations-Schwingungsspektren zweiatomiger Moleküle

Im vorigen Abschnitt wurde das Molekül als starr betrachtet, d.h. die Schwingungsbewegung wurde vernachlässigt. Dagegen wurde bei der Behandlung des harmonischen Oszillators in Abschnitt 5.3 die Rotation nicht berücksichtigt. Jetzt wollen

wir Rotation und Schwingung gemeinsam betrachten. Die Schrödinger-Gleichung für die Kernbewegungen relativ zum Massenschwerpunkt lautet in Kugelkoordinaten

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} \right) r - \frac{\Lambda^2 \hbar^2}{2\mu r^2} + V(r) \right] \Psi_{v,J,M}(r, \theta, \phi) = E_{v,J} \Psi_{v,J}(r, \theta, \phi) \quad (6.95)$$

wobei r der Bindungsabstand ist und $V(r)$ das Potential darstellt, in welchem sich das Molekül bewegt. Mit Hilfe des Produktansatzes

$$\Psi_{v,J,M}(r, \theta, \phi) = Y_{JM}(\theta, \phi) R_v(r) \quad (6.96)$$

erhalten wir nach Multiplikation von links mit $Y_{JM}(\theta, \phi)$ und Integration über alle Winkel

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} \right) r + \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu r^2} + V(r) \right] R_v(r) = E_{v,J} R_v(r). \quad (6.97)$$

Diese Gleichung hängt nur noch vom Bindungsabstand r ab. Sie läßt sich noch weiter vereinfachen, wenn wir beide Seiten von links mit r multiplizieren und den Ansatz machen

$$S_v(r) = r R_v(r). \quad (6.98)$$

Einsetzen ergibt

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} \right) + \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu r^2} + V(r) \right] S(r) = E_{v,J} S(r). \quad (6.99)$$

Dies ist eine effektive radiale Schrödinger-Gleichung. Für $J = 0$ ist sie identisch mit Gl. (5.37) für die eindimensionale Schwingungsbewegung. Für $J > 0$ ergibt sich ein zusätzliches *Zentrifugalpotential* $J(J+1)\hbar^2/2\mu r^2$. Die negative erste Ableitung dieses Terms nach r ist die *Zentrifugalkraft*, die bei Rotation des Moleküls die Bindung etwas aufweitet. Man kann Gl. (6.99) auf die Form von Gleichung (5.37) bringen, indem man ein *effektives Potential*

$$V_{eff}(r) = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu r^2} + V(r) \quad (6.100)$$

definiert.

Gleichung (6.99) läßt sich bei Kenntnis des Potentials $V(r)$ numerisch leicht lösen. Analytisch kann man nur Näherungslösungen erhalten. Für ein harmonisches Potential $V(r) = 1/2 k (r - r_e)^2$ ergeben sich folgende Energieterme $E_{v,J}$

$$E_{v,J} = \hbar\omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + B_e J(J+1) - D_e [J(J+1)]^2 \quad (6.101)$$

wobei

$$\omega_e = \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (6.102)$$

$$B_e = \frac{\hbar^2}{2\mu r_e^2} \quad (6.103)$$

$$D_e = \frac{4B_e^3}{\hbar^2\omega_e^2} = \frac{\hbar^4}{2\mu^3 r_e^6 \omega_e^2}. \quad (6.104)$$

Der erste Term ist die Schwingungsenergie eines nicht-rotierenden harmonischen Oszillators, die durch die *harmonische Schwingungskonstante* ω_e charakterisiert wird. Der zweite Term beschreibt die Energieniveaus des starren Rotators mit der Gleichgewichtsbindungslänge r_e , während der letzte Term die Aufweitung der Molekülbindung durch die Zentrifugalkraft berücksichtigt. Die *Zentrifugaldehnungskonstante* D_e ist nicht mit der Dissoziationsenergie D_e zu verwechseln, die meist durch das gleiche Symbol repräsentiert wird!

Eine realistischere Beschreibung der Potentiale zweiatomiger Moleküle erhält man mit dem Morse-Potential $V(r) = D(1 - e^{-b(r-r_e)})^2$ (vergl. Abschnitt 5.4). D ist hier die Dissoziationsenergie. Die Energierterme des schwingenden Rotators sind in diesem Fall

$$E_{v,J} = \hbar \left[\omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \right] + B_e J(J+1) - D_e [J(J+1)]^2 - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2} \right) J(J+1) \quad (6.105)$$

mit

$$\omega_e = b \sqrt{\frac{2D}{\mu}} \quad (6.106)$$

$$\omega_e x_e = \frac{\hbar b^2}{2\mu} \quad (6.107)$$

$$B_e = \frac{\hbar^2}{2\mu r_e^2} \quad (6.108)$$

$$D_e = \frac{4B_e^3}{\hbar^2\omega_e^2} \quad (6.109)$$

$$\alpha_e = \frac{3\omega_e B_e \hbar}{2D} \left[\frac{1}{br_e} - \frac{1}{b^2 r_e^2} \right] = \frac{6\hbar}{\omega_e} \left[\sqrt{\omega_e x_e} \left(\frac{B_e}{\hbar} \right)^{3/2} - \left(\frac{B_e}{\hbar} \right)^2 \right] \quad (6.110)$$

$\omega_e x_e$ ist die *Anharmonizitätskonstante* und α_e die *Rotations-Schwingungs-Kopplungskonstante*. Der letzte Term berücksichtigt die Änderung des mittleren Bindungsabstandes und somit des Trägheitsmoments mit zunehmender Schwingungsanregung.

Abbildung 6.7 zeigt die Potentialkurve von HCl in atomaren Einheiten, zu deren Berechnung das effektive Potential $V_{eff}(r)$ aus Gl. (6.100) und für $V(r)$ das

Morsepotential verwendet wurde. b wurde mit Hilfe von Gl. (6.106) aus der harmonischen Schwingungsfrequenz ω_e berechnet und D ist die experimentelle Dissoziationsenergie plus der Nullpunktsenergie $\frac{1}{2}\omega_e - \frac{1}{4}\omega_e x_e$. Die benötigten Konstanten $\omega_e = 2990.946 \text{ cm}^{-1}$, $r_e = 1.27455 \text{ \AA}$ und $D = 4.4336 \text{ eV} + 0.1838 \text{ eV}$ wurden dem Buch von Huber und Herzberg, Constants of Diatomic Molecules (s.u.) entnommen. Mit zunehmender Rotationsanregung nimmt die Potentialtiefe immer weiter ab bis schließlich repulsive Potentialkurven resultieren. Der Gleichgewichtsabstand wird mit zunehmendem J immer größer (Rotationsaufweitung) und innerhalb eines bestimmten Wertebereiches von J z.B. bei $J = 50$ resultiert eine Rotationsbarriere zwischen Potentialminimum und der Dissoziation des Moleküls.

Wie bereits in Abschnitt 5.4 erwähnt, ist es üblich, die spektroskopischen Konstanten und Energien in reziproken Wellenlängen [cm^{-1}] anzugeben. Wir sind dieser Konvention bisher nicht gefolgt, um unnötige Faktoren zu vermeiden. In Gl. (6.105) ergibt sich die Energie also in Einheiten von Joule, wenn alle auftretenden Größen in SI-Einheiten angegeben werden. Um die Energie in reziproken Wellenlängen zu erhalten, muß Gl. (6.105) durch hc dividiert werden. Die Umrechnung der Konstanten $\hbar\omega$, $\hbar\omega_e x_e$, B_e , D_e und α_e von Joule in cm^{-1} erfolgt durch Division mit $100 \cdot hc = 1,9864 \cdot 10^{-23} \text{ Jm}$. Der Faktor 100 stellt hierbei sicher, daß sich die reziproken Wellenlängen in Einheiten von cm^{-1} und nicht in Einheiten von m^{-1} ergeben.

Allgemein können die Termwerte $T_{vJ} = E_{vJ}/hc$ des schwingenden Rotators nach Potenzen von $v + \frac{1}{2}$ und $J(J+1)$ entwickelt werden (alle Konstanten jetzt in [cm^{-1}])

$$\begin{aligned}
 T_{vJ} &= G(v) + F_v(J) \\
 G(v) &= \omega_e(v + \frac{1}{2}) - \omega_e x_e(v + \frac{1}{2})^2 + \omega_e y_e(v + \frac{1}{2})^3 - \dots \\
 F_v(J) &= B_v J(J+1) - D_v [J(J+1)]^2 + H_v [J(J+1)]^3 - \dots \\
 B_v &= B_e - \alpha_e(v + \frac{1}{2}) + \gamma_e(v + \frac{1}{2})^2 - \dots \\
 D_v &= D_e - \beta_e(v + \frac{1}{2}) + \dots
 \end{aligned} \tag{6.111}$$

Diese Entwicklungen lassen sich noch kompakter als Potenzreihe schreiben

$$T_{vJ} = \sum_{lm} X_{lm} \left(v + \frac{1}{2}\right)^l [J(J+1)]^m . \tag{6.112}$$

Dies bezeichnet man als *Dunham*-Entwicklung und die Koeffizienten X_{lm} als *Dunham*-Koeffizienten. Durch Koeffizientenvergleich finden wir z.B. $X_{10} = \omega_e$, $X_{20} = -\omega_e x_e$, $X_{01} = B_e$ usw. Die Dunham-Koeffizienten lassen sich theoretisch aus den Ableitungen des Potentials an der Gleichgewichtsgeometrie oder empirisch durch Anpassen der Termwerte an Meßdaten bestimmen. In Tabelle 6.6 sind die wichtigsten Konstanten einiger zweiatomiger Moleküle angegeben. Diese Daten sind dem Buch von K.P. Huber, G. Herzberg, Constants of Diatomic Molecules, Van Nostrand Reinhold Company, 1979 entnommen.

Tabelle 6.6: Spektroskopische Konstanten einiger zweiatomiger Moleküle (in cm^{-1})

	r_e (Å)	B_e	α_e	ω_e	$\omega_e x_e$
N_2	1.098	1.998	0.017	2358.6	14.3
O_2	1.208	1.446	0.016	1580.2	12.0
HCl	1.275	10.6	0.307	2990.9	52.8
H_2	0.741	60.9	3.062	4401.2	121.3

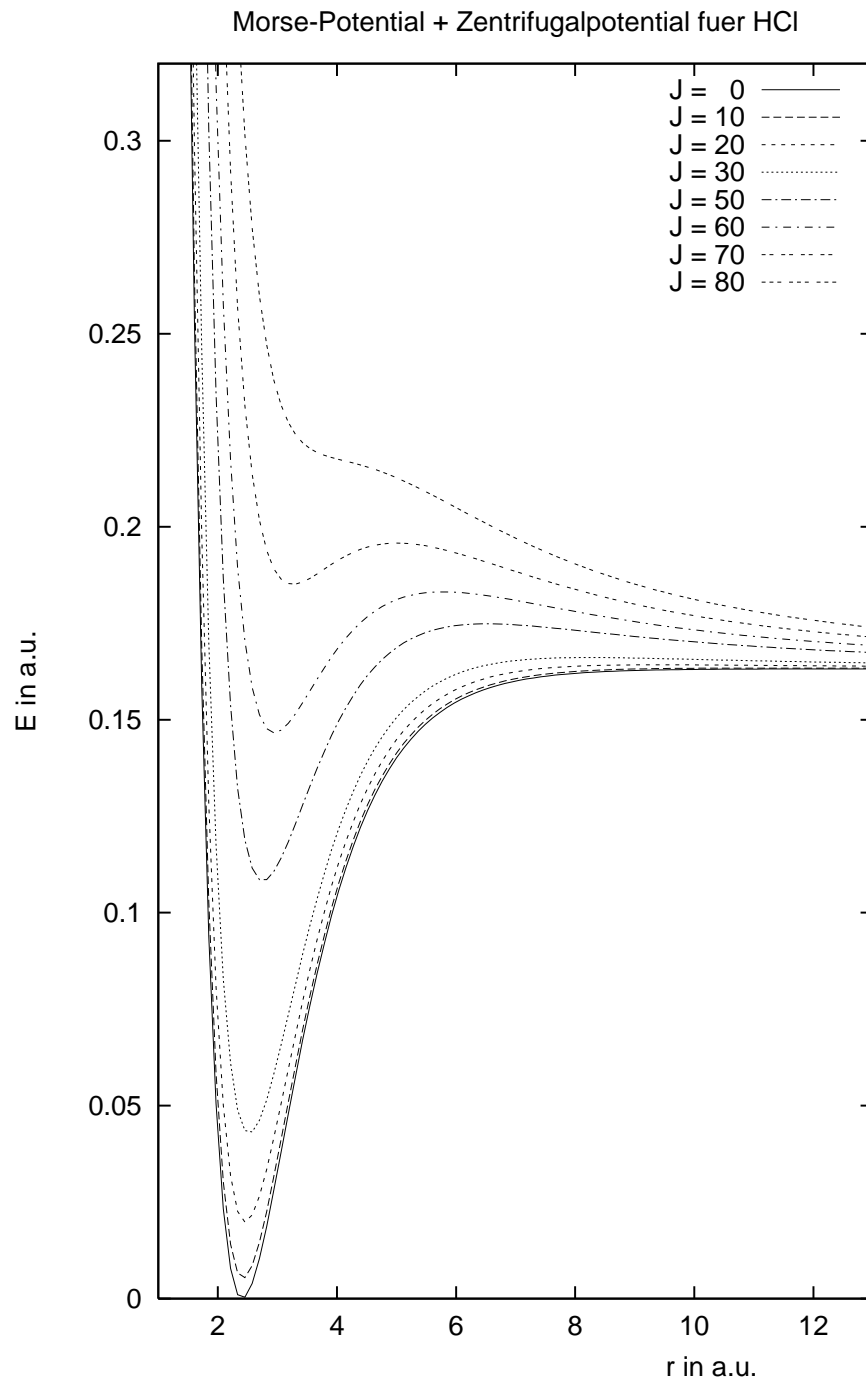


Abbildung 6.7: Potentialkurven von *HCl* bei unterschiedlichen Rotationsanregungen

7 Das Wasserstoffatom

7.1 Separation der Schrödinger-Gleichung

Als nächstes betrachten wir das Wasserstoffatom bzw. Einelektronenatome mit Kernladung Z . Der Hamilton-Operator lautet:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{e^2 Z}{4\pi\epsilon_0 r}. \quad (7.1)$$

μ ist die reduzierte Masse, die sich aus der Elektronenmasse m_e und der Kernmasse m_k ergibt:

$$\mu = \frac{m_e m_k}{m_e + m_k} \approx m_e. \quad (7.2)$$

Um die Schreibweise zu vereinfachen, werden wir in Zukunft *atomare Einheiten* (a.u.) verwenden. In a.u. ist $e = 1$, $\hbar = 1$, $m_e = 1$ und $4\pi\epsilon_0 = 1$. Die atomare Energieeinheit heißt *Hartree*; 1 Hartree = 27.2116 eV = 219474.63 cm⁻¹ = 2625.5 kJ/mol = 627.05 kcal/mol. Die atomare Längeneinheit ist 1 Bohr = 0.529177 Å = 0.529177 · 10⁻¹⁰ m. In atomaren Einheiten lautet der Hamilton-Operator:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{Z}{r}. \quad (7.3)$$

Da das Potential kugelsymmetrisch ist, transformieren wir \hat{H} in Kugelkoordinaten. Mit den Gleichungen (6.87) und (6.89) folgt:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2\mu r} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} \right) r - \frac{\Lambda^2}{2\mu r^2} - \frac{Z}{r}. \quad (7.4)$$

Unser Ziel ist die Lösung der Schrödinger-Gleichung

$$\hat{H}\psi(r, \theta, \phi) = \epsilon\psi(r, \theta, \phi). \quad (7.5)$$

Die Eigenwerte und Eigenfunktionen des winkelabhängigen *Legendre Operators* Λ^2 kennen wir bereits aus Abschnitt 6.4:

$$-\Lambda^2 Y_{lm}(\theta, \phi) = l(l+1)Y_{lm}(\theta, \phi). \quad (7.6)$$

Der erste Term des Hamilton-Operators hängt nur von r ab, und wir können wieder eine Variabentrennung durchführen. Wir nehmen an, daß der radiale Teil durch

eine noch unbekannte Quantenzahl n spezifiziert wird. Wir werden gleich sehen, daß er auch von l , aber nicht von m abhängt. Wir machen den Ansatz

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (7.7)$$

und erhalten durch Einsetzen in die Schrödinger-Gleichung

$$Y_{lm}(\theta, \phi) \left[-\frac{1}{2\mu r} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} \right) r + \frac{l(l+1)}{2\mu r^2} - \frac{Z}{r} \right] R_{nl}(r) = Y_{lm}(\theta, \phi) \epsilon_{nl} R_{nl}(r). \quad (7.8)$$

Division durch $Y_{lm}(\theta, \phi)$ und Multiplikation von links mit r ergibt:

$$\left[-\frac{1}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} \right) + \frac{l(l+1)}{2\mu r^2} - \frac{Z}{r} \right] r R_{nl}(r) = \epsilon_{nl} r R_{nl}(r). \quad (7.9)$$

Mit dem Ansatz

$$P_{nl}(r) = r R_{nl}(r) \quad (7.10)$$

und

$$\hat{H}_{eff}(r) = -\frac{1}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{l(l+1)}{2\mu r^2} - \frac{Z}{r} = -\frac{1}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + V_{eff}(r) \quad (7.11)$$

erhalten wir die *radiale Schrödinger-Gleichung*

$$\hat{H}_{eff}(r) P_{nl}(r) = \epsilon_{nl} P_{nl}(r). \quad (7.12)$$

Das Elektron bewegt sich also in einem effektiven Potential $V_{eff}(r)$, das von der Drehimpulsquantenzahl l abhängt. $V_{eff}(r)$ setzt sich aus dem attraktiven Coulombpotential $-1/r$ und dem repulsiven *Zentrifugalpotential* $l(l+1)/2\mu r^2$ zusammen (vergl. Abb. 7.1).

7.2 Die Lösungen der Radialgleichung

Um alle Konstanten zu eliminieren und eine dimensionslose Gleichung zu erhalten, machen wir die Substitutionen

$$\begin{aligned} \rho &= \left(\frac{2Z\mu}{n} \right) r \\ \lambda &= \frac{\epsilon_{nl} n^2}{2Z^2\mu}, \end{aligned} \quad (7.13)$$

wobei n eine noch unbekannte Konstante ist. ρ und λ sind dimensionslose Größen, ganz analog wie bei der Behandlung des harmonischen Oszillators (vergl. Abschnitt 5.3). Einsetzen in Gl. (7.12) ergibt

$$\left[-\frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{l(l+1)}{\rho^2} - \frac{n}{\rho} \right] P_{nl}(\rho) = \lambda P_{nl}(\rho). \quad (7.14)$$

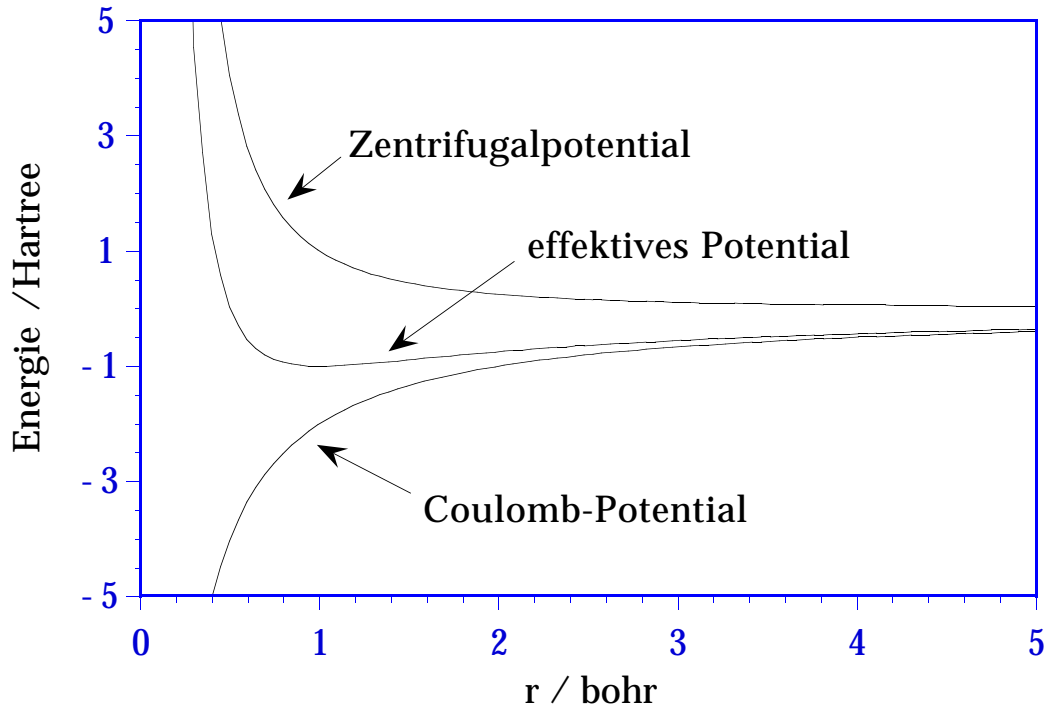


Abbildung 7.1: Coulomb Potential, Zentrifugalpotential und effektives Potential für das H-Atom

Diese Differentialgleichung läßt sich nur für ganzzahlige Werte $n > l$ lösen. Die Lösungen haben die Form

$$P_{nl}(\rho) = N_{nl} \rho G_{nl}(\rho) e^{-\frac{\rho}{2}} . \quad (7.15)$$

Hier sind N_{nl} Normierungsfaktoren

$$N_{nl} = - \left(\frac{2Z}{n} \right)^{3/2} \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}} \quad (7.16)$$

und $G_{nl}(\rho)$ Polynome, die wie folgt definiert sind:

$$\begin{aligned} G_{nl}(\rho) &= \rho^l L_{n+l}^{2l+1}(\rho) \\ L_t^s(\rho) &= \frac{\partial^s}{\partial \rho^s} L_t(\rho) \quad \text{assoziierte Laguerre-Polynome} \\ L_t(\rho) &= e^\rho \frac{\partial^t}{\partial \rho^t} (\rho^t e^{-\rho}) \quad \text{Laguerre-Polynome} . \end{aligned} \quad (7.17)$$

Einige Polynome $G_{nl}(\rho)$ sind in Tabelle 7.2 angegeben.

Tabelle 7.1: Polynome $G_{nl}(\rho)$

n	l	N_{nl}	$G_{nl}(\rho)$
1	0	$-2Z^{3/2}$	-1
2	0	$-Z^{3/2}/(\sqrt{32})$	$2(\rho - 2)$
2	1	$-Z^{3/2}/(12\sqrt{6})$	-6ρ
3	0	$-Z^{3/2}/(27\sqrt{3})$	$-3(\rho^2 - 6\rho + 6)$
3	1	$-Z^{3/2}/(216\sqrt{6})$	$24(\rho^2 - 4\rho)$
3	2	$-Z^{3/2}/(1080\sqrt{30})$	$-120\rho^2$

Die Polynome $G_{nl}(\rho)$ verschwinden für $n \leq l$. Für die normierten Radialfunktionen $R_{nl}(r)$ ergibt sich mit $\rho = \rho(r) = (2Z\mu/n)r$:

$$R_{nl}(r) = N_{nl} G_{nl}(\rho) e^{-\frac{\rho}{2}}. \quad (7.18)$$

Die Eigenwerte λ sind unabhängig von n und l

$$\lambda_n = -\frac{1}{4}, \quad (7.19)$$

und wir erhalten für die Energieterme aus Gl. (7.13)

$$\epsilon_n = \frac{2Z^2\mu}{n^2}\lambda = -\frac{Z^2\mu}{2n^2}. \quad (7.20)$$

Setzt man in atomaren Einheiten $\mu = 1$ (also $\mu = m_e$), ergibt sich für die Grundzustandsenergie des Wasserstoffatoms

$$\epsilon_1 = -\left(\frac{\mu e^4}{8\epsilon_0^2 h^2}\right) = -\frac{1}{2} \text{ Hartree}. \quad (7.21)$$

Die Energieeigenwerte sind unabhängig von den Drehimpulsquantenzahlen l und m , also n^2 -fach entartet, da zu einer bestimmten Hauptquantenzahl n insgesamt n verschiedene Nebenquantenzahlen l gehören, die ihrerseits wiederum $2l + 1$ -fach entartet sind. Der Entartungsgrad ergibt sich damit zu

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = n^2 \quad (7.22)$$

Später werden wir zeigen, daß es zwei entartete Spinzustände gibt, so daß die Entartung tatsächlich $2n^2$ -fach ist. Dieser hohe Entartungsgrad ist eine Folge des einfachen Coulombpotentials. Für Mehrelektronenatome sind die Eigenwerte bei Vernachlässigung von Feinstruktureffekten (wie z.B. Spin-Bahn und Spin-Spin Kopplung) nur noch unabhängig von m , jedoch nicht von l .

Die Eigenfunktionen des H-Atoms sind

$$\begin{aligned} \psi_{nlm}(r, \theta, \phi) &= Y_{lm}(\theta, \phi) R_{nl}(r) & n &= 1, 2, \dots \\ & & l &= 0, 1, 2, \dots, n-1 \\ & & m &= l, l-1, l-2, \dots, 1-l, -l. \end{aligned} \quad (7.23)$$

n heißt *Hauptquantenzahl*, l *Nebenquantenzahl*, und m *magnetische Quantenzahl*. Die radialen Funktionen für $l = 0$ sind für $r = 0$ endlich, während alle Funktionen für $l > 0$ am Kern verschwinden (siehe Abb. 7.2). Die Ursache hierfür ist das Zentrifugalpotential, das für $r \rightarrow 0$ schneller gegen $+\infty$ strebt als das Coulombpotential gegen $-\infty$, so daß für $l > 0$ das effektive Potential nahe am Kern sehr groß und positiv wird (vergl. Abb. 7.1). Die Anzahl der Knoten der radialen Funktionen ist $n - l - 1$. Die Abhängigkeit der Funktionen von den Winkeln θ und ϕ wird durch die Quantenzahlen l und m bestimmt. Da die Energien von l und m unabhängig sind, kann man Linearkombinationen der komplexen Eigenfunktionen bilden, die reell sind (vergl. Gl. 6.55). Die Form der reellen Kugelflächenfunktionen wurde bereits in Abb. 6.4 gezeigt. Die Zahl der Knotenflächen der reellen Kugelflächenfunktionen beträgt l .

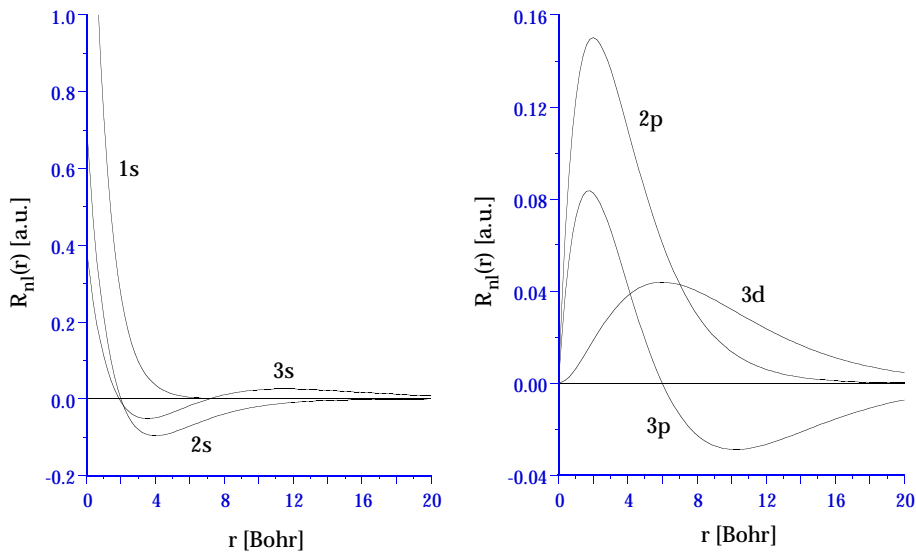


Abbildung 7.2: Radialfunktionen des H-Atoms

Man bezeichnet die Eielektronenwellenfunktionen $\psi_{nlm}(r, \theta, \phi)$ als *Atomorbitale*. Traditionsgemäß werden Atomorbitale mit den Nebenquantenzahlen $l = 0, 1, 2, 3, \dots$ als *s-* bzw. *p, d, f ...-Orbitale* bezeichnet. Die zu verschiedenen Hauptquantenzahlen gehörenden Orbitale eines Typs werden durch Vorstellen der Hauptquantenzahl unterschieden, z.B. $1s$ ($n = 1, l = 0$), $2s$ ($n = 2, l = 0$), $2p$ ($n = 2, l = 1$), $3s$ ($n = 3, l = 0$), $3p$ ($n = 3, l = 1$), $3d$ ($n = 3, l = 2$) etc. Die zu einer Hauptquantenzahl

gehörenden Orbitale bilden eine *Schale*. Die Schalen für $n = 1, 2, 3, \dots$ werden K, L, M, \dots Schalen genannt.

Die Wahrscheinlichkeit, das Elektron unabhängig von den Winkeln θ, ϕ in einer Kugelschale r bis $r + dr$ zu finden, die sogenannte *radiale Verteilungsfunktion*, ist

$$\begin{aligned} P_n(r)dr &= \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \psi_{nlm}^*(r, \theta, \phi) \psi_{nlm}(r, \theta, \phi) \sin\theta r^2 dr \\ &= r^2 |R_{nl}(r)|^2 dr \end{aligned} \quad (7.24)$$

wegen Gl. (7.7) und da die Kugelflächenfunktionen Y_{lm} auf eins normiert sind. Man beachte, daß die Wahrscheinlichkeit, das Elektron am Kern ($r = 0$) zu finden, aufgrund des r^2 Faktors auch dann Null ist, wenn die Wellenfunktion am Kern endlich ist.

Für s Funktionen ist der winkelabhängige Anteil $Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$ eine Konstante und damit $\psi_s = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}R(r)$ oder $R(r) = \sqrt{4\pi}\psi_s$. Eingesetzt in Gl. (7.24) ergibt dies:

$$P_{n,s}(r)dr = 4\pi |\psi_s|^2 \quad (7.25)$$

Die Energiedifferenz zweier Terme mit den Hauptquantenzahlen n_1 und n_2 des Wasserstoffatoms berechnet sich zu

$$\begin{aligned} \Delta E &= \frac{Z^2\mu}{2} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \\ &= hcR_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right). \end{aligned} \quad (7.26)$$

R_H heißt *Rydberg-Konstante* und hat den Wert 109.678 cm^{-1} .

Im Absorptionsspektrum des H -Atoms beobachtet man *Serien*, die jeweils gegen einen Grenzwert, der sogenannten *Seriengrenze*, konvergieren. Diese Serien können verschiedenen Anfangszuständen n_1 zugeordnet werden, wobei $n_2 > n_1$. Nach ihren Entdeckern heißen sie

Tabelle 7.2: Serien des H -Atoms

n_1	Name
1	Lyman (UV)
2	Balmer (sichtbarer Bereich)
3	Paschen (IR)
4	Bracket (IR)
5	Pfund (IR)
6	Humphreys (IR)

Die Seriengrenzen ergeben sich jeweils für $n_2 \rightarrow \infty$, d.h. R_H/n_1^2 . Die Energiezustände des H -Atoms sind in Abb. 7.3 veranschaulicht.

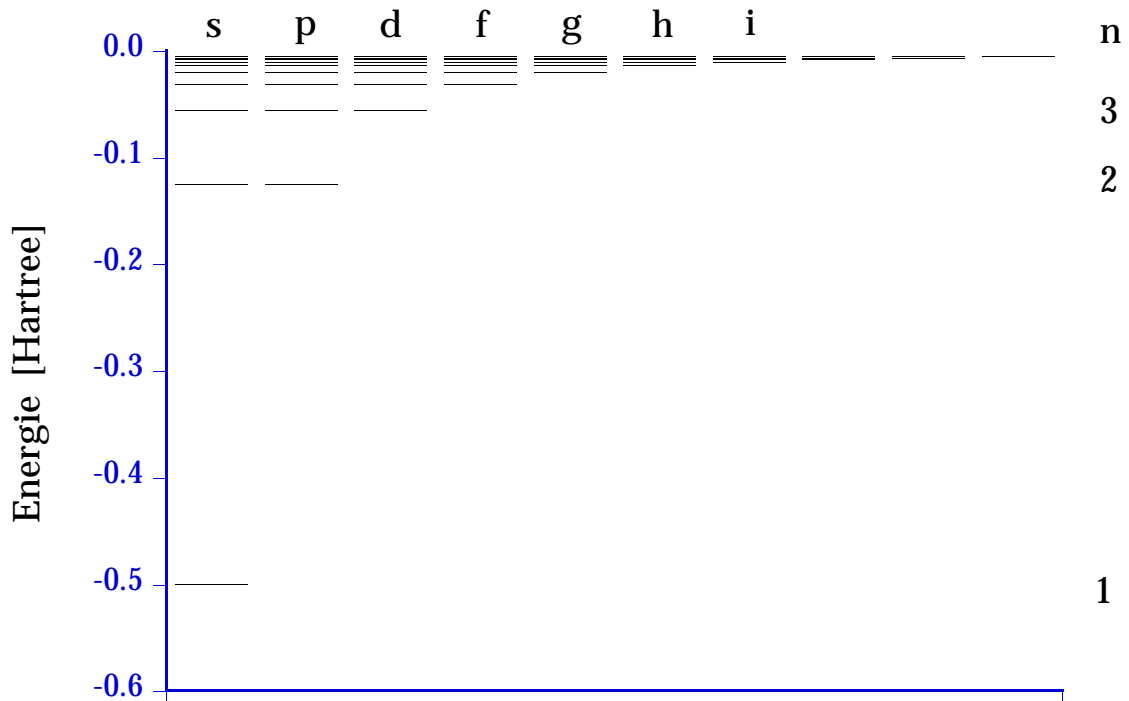


Abbildung 7.3: Energiezustände des H-Atoms

7.3 Knotenflächen

Wir haben in diesem Kapitel gesehen, daß angeregte Zustände des Wasserstoffatoms Knotenflächen besitzen. Befindet sich das Elektron z.B. im $2p_z$ Orbital, so drängt sich die Frage auf, wie es denn von dem einem Orbitallappen zum anderen gelangt, obwohl es die Knotenfläche nicht überqueren kann. Man kann darauf antworten, daß die Knotenfläche nur eine unendlich dünne mathematische Fläche ist, die keine physikalische Bedeutung besitzt. Oder man zeigt mit Hilfe der Heisenberg'schen Energie-Zeit-Unschärferelation, daß die Frage falsch gestellt ist: Da $\Delta E \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}$ gilt und in einem stationären Zustand die Energie genau bekannt ist, ist die Zeit t vollkommen unbestimmt, so daß man nicht danach fragen kann, wie ein Elektron von einem Ort zu einem anderen kommt. Eine solche Frage impliziert nämlich eine zeitliche Reihenfolge. Die Antwort, daß bei einer relativistischen Behandlung des Wasserstoffatoms *keine* Knotenflächen auftreten, ist aber sicher am zufriedenstellendsten. Dem interessierten Leser seien zur Einführung in die relativistische Quantenchemie die folgenden, mehr qualitativ gehaltenen Artikel empfohlen:

- M. S. Banna, J. Chem. Educ. **62** (1985), 197
 D. R. McKelvey, J. Chem. Educ. **60** (1983), 112
 L. J. Norrby, J. Chem. Educ. **68** (1991), 110
 R. E. Powell, J. Chem. Educ. **45** (1968), 558

7 *Das Wasserstoffatom*

A. Szabo, J. Chem. Educ. **46** (1969), 678

8 Näherungsmethoden

Die meisten Probleme der Quantenmechanik können nicht exakt gelöst werden. Eine der Hauptaufgaben der Quantenchemie besteht daher in der Berechnung von Näherungslösungen. In diesem Kapitel wollen wir die Grundlagen der wichtigsten Näherungsverfahren sowie einige einfache Anwendungen kennenlernen.

8.1 Das Variationsprinzip

Im Kapitel über die Eigenschaften von Operatoren wurde gezeigt, daß jede Funktion als Linearkombination eines vollständigen Basissatzes geschrieben werden kann. Vollständige Basen sind allerdings meist unendlich groß, und die endlichen Basissätze, die man in der Praxis verwendet, sind notwendig unvollständig. Es ist daher in praktischen Anwendungen sehr wichtig, optimale Basisfunktionen zu bestimmen. Hier wollen wir annehmen, daß wir eine Basis gewählt haben, und untersuchen, wie wir damit die Wellenfunktion optimal annähern können.

Wir nehmen an, daß die Wellenfunktion Ψ eines Systems als Linearkombination eines endlichen orthonormierten Basissatzes $\{\Phi_i\}$ geschrieben werden kann

$$\Psi = \sum_i |\Phi_i\rangle c_i \quad \text{mit} \quad \langle \Phi_i | \Phi_j \rangle = \delta_{ij} . \quad (8.1)$$

Die Frage ist, wie wir die Koeffizienten c_i bestimmen können, ohne die Funktion Ψ schon zu kennen. Eine der wichtigsten Methoden hierfür beruht auf dem *Variationsprinzip*.

Satz 1 *Der Energieerwartungswert E einer beliebigen Näherungsfunktion Ψ ist stets größer als die exakte Energie ϵ_0 des Grundzustandes,*

$$E = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \geq \epsilon_0 . \quad (8.2)$$

Beweis: Seien $\{\psi_i\}$ die exakten normierten Eigenfunktionen von \hat{H} ,

$$\hat{H} |\psi_i\rangle = \epsilon_i |\psi_i\rangle . \quad (8.3)$$

Diese bilden einen vollständigen Satz. Also können wir die Näherungsfunktion Ψ in dieser Basis ausdrücken

$$\Psi = \sum_i |\psi_i\rangle c_i . \quad (8.4)$$

Einsetzen in den Ausdruck für den Energieerwartungswert ergibt

$$\begin{aligned} E &= \frac{\sum_{i,j} c_i^* c_j \langle \psi_i | \hat{H} | \psi_j \rangle}{\sum_i |c_i|^2} = \frac{\sum_i |c_i|^2 \epsilon_i}{\sum_i |c_i|^2} \\ &\geq \frac{\sum_i |c_i|^2 \epsilon_0}{\sum_i |c_i|^2} = \epsilon_0. \end{aligned} \quad (8.5)$$

wobei wir $\epsilon_i \geq \epsilon_0$ benutzt haben. Damit ist Gl. (8.2) bewiesen.

Der Energieerwartungswert ist also stets eine obere Schranke zur exakten Grundzustandsenergie. Die beste Energie für einen gegebenen orthonormierten Basissatz $\{\Phi_i\}$ können wir daher durch *Minimierung* des Energieerwartungswertes

$$E = \frac{\sum_{i,j} c_i c_j \langle \Phi_i | \hat{H} | \Phi_j \rangle}{\sum_i |c_i|^2} \quad (8.6)$$

bezüglich der Koeffizienten c_i erhalten. Hier haben wir zur Vereinfachung angenommen, daß die Basisfunktionen und Koeffizienten reell sind. Am Minimum ist der Energieerwartungswert stationär bezüglich beliebiger infinitesimaler Änderungen der Koeffizienten, d.h. alle Ableitungen nach den c_i müssen verschwinden. Dabei gehen wir der Einfachheit halber von reellen Koeffizienten c_i aus und benützen $H_{kj} = H_{jk}$ sowie $\langle \Phi_j | \Phi_k \rangle = \delta_{jk}$ und erhalten schließlich als Bedingung

$$\frac{\partial E}{\partial c_k} = \frac{2 \sum_j \langle \Phi_k | \hat{H} - E | \Phi_j \rangle c_j}{\sum_i c_i^2} = 0 \quad \text{für alle } k. \quad (8.7)$$

Da der Nenner positiv ist, kann Gl. (8.7) nur erfüllt sein, wenn gilt

$$\sum_j \langle \Phi_k | \hat{H} | \Phi_j \rangle c_j = E c_k \quad (8.8)$$

oder in Matrixform (mit $H_{kj} = \langle \Phi_k | \hat{H} | \Phi_j \rangle$)

$$\mathbf{H} \cdot \mathbf{c} = E \mathbf{c}. \quad (8.9)$$

Dies ist die Schrödinger-Gleichung in Matrixform! Anstelle einer Differentialgleichung zweiter Ordnung ist also eine Matrixeigenwertgleichung zu lösen.

Für eine Basis der Dimension N erhalten wir allgemein N Eigenlösungen

$$\mathbf{H} \cdot \mathbf{c}^{(n)} = E_n \mathbf{c}^{(n)}. \quad (8.10)$$

Betrachten wir die Eigenvektoren als Spalten einer $N \times N$ Matrix \mathbf{C} ,

$$\mathbf{C} = (\mathbf{c}^{(1)} \quad \mathbf{c}^{(2)} \quad \mathbf{c}^{(3)} \quad \dots \quad \mathbf{c}^{(N)}) \quad (8.11)$$

und die Energieeigenwerte als Elemente einer diagonalen Matrix \mathbf{E}

$$\mathbf{E} = \begin{pmatrix} E_1 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & E_2 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & E_3 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & E_n \end{pmatrix}, \quad (8.12)$$

so können wir die N Eigenwertgleichungen zusammenfassen:

$$\mathbf{H} \cdot \mathbf{C} = \mathbf{C} \cdot \mathbf{E}. \quad (8.13)$$

Durch Multiplikation von links mit $\mathbf{C}^\dagger = \mathbf{C}^{-1}$ erhält man:

$$\mathbf{C}^\dagger \cdot \mathbf{H} \cdot \mathbf{C} = \mathbf{E}. \quad (8.14)$$

Durch *Diagonalisierung* von \mathbf{H} können wir also alle Eigenwerte und Eigenvektoren erhalten. Für eine feste Energie E stellt Gl. (8.8) ein homogenes lineares Gleichungssystem (LGS) dar, das nur dann nichttriviale Lösungen besitzt, wenn die zugehörige Säkular determinante verschwindet. Diese besitzt die Elemente $H_{kj} - E\delta_{kj}$. Aus der Forderung $\det(\mathbf{H} - E \cdot \mathbf{1}) = 0$ können die möglichen Energieeigenwerte E berechnet werden. Die zugehörigen Eigenvektoren ergeben sich, indem man die Energieeigenwerte E sukzessive in die Eigenwertgleichung (8.8) einsetzt und das homogene LGS löst, wobei als weitere Bedingung gefordert wird, daß die Eigenvektoren auf Eins normiert sind. In der Praxis existieren für direkte Matrixdiagonalisierungen effektive Algorithmen (u.a. Jakobi-Verfahren, Householder-Reduktion + QR Algorithmus, siehe z. B. W.H. Press, B.P. Flannery, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling, *numerical recipes*, Cambridge University Press, 1988, Kapitel 11).

Oben haben wir gesehen, daß die Eigenwerte der \mathbf{H} Matrix *stationären Punkten* des Energieerwartungswertes entsprechen. Jetzt müssen wir noch zeigen, daß der niedrigste Eigenwert ein *Minimum* darstellt. Dazu betrachten wir eine Änderung des Koeffizientenvektors für den n -ten Zustand und entwickeln diese in der Basis der normierten Eigenvektoren $\mathbf{c}_0^{(i)}$:

$$\Delta \mathbf{c}^{(n)} = \mathbf{c}^{(n)} - \mathbf{c}_0^{(n)} = \sum_i \alpha_i^{(n)} \mathbf{c}_0^{(i)}. \quad (8.15)$$

Entwicklung des Energieerwartungswertes in eine Taylorreihe in $\Delta \mathbf{c}^{(n)}$ ergibt:

$$E_n(\alpha) = E_n(\mathbf{0}) + \sum_{i=0}^N \alpha_i^{(n)*} \alpha_i^{(n)} (E_i - E_n). \quad (8.16)$$

Wir sehen, daß der Energieerwartungswert E_n unabhängig vom Koeffizienten $\alpha_n^{(n)}$ ist (weil für $i = n$ $E_i - E_n = 0$ ist). Dies liegt daran, daß von $\Delta \mathbf{c}^{(n)}$ zu $\mathbf{c}_0^{(n)}$ nur einer Änderung der Normierung entspricht. Man sagt auch, die Variationsparameter $\alpha_n^{(n)}$ sind *redundant*. Für den Grundzustand folgt

$$E_0(\alpha) = E_0(\mathbf{0}) + \sum_{i=1}^N |\alpha_i^0|^2 (E_i - E_0) \geq E_0(\mathbf{0}) \quad (8.17)$$

Der niedrigste Erwartungswert wird mit $\alpha^{(0)} = \mathbf{0}$, also mit dem Eigenvektor $\mathbf{c}^{(0)}$ selbst erhalten. Angeregte Zustände entsprechen Sattelpunkten auf der Hyperfläche der Energie als Funktion der Koeffizienten $\mathbf{c}^{(n)}$.

Das Variationsprinzip läßt sich für angeregte Zustände verallgemeinern:

Satz 2 (ohne Beweis): Die Eigenwerte E_i der Matrix \mathbf{H} in einer endlichen Basis stellen obere Schranken zu den exakten Eigenwerten ϵ_i dar (McDonald-Undheim Theorem).

Das Variationsverfahren optimiert die Energie, macht aber keine Aussage über die Qualität der Wellenfunktion. Es kann daher vorkommen, daß man in einer Variationsrechnung gute Energienäherungen erhält, aber andere Eigenschaften (z.B. Dipolmomente, Quadrupolmomente oder Polarisierbarkeiten) weniger genau beschrieben werden. Bei der Berechnung von nicht-energetischen Eigenschaften ist daher besondere Sorgfalt bei der Wahl der Basisfunktionen geboten.

8.2 Zeitunabhängige Störungstheorie

Variationsrechnungen erfordern zunächst die Berechnung der gesamten Matrix \mathbf{H} . Anschließend müssen die gewünschten Eigenlösungen berechnet werden, z.B. durch Diagonalisierung von \mathbf{H} . Der Aufwand hierfür steigt schnell mit zunehmender Dimension N der Basis an; die Anzahl der Rechenoperationen für eine volle Diagonalisierung ist proportional zu N^3 .

In diesem Abschnitt wollen wir eine andere Näherungsmethode betrachten, die häufig zur einfacheren Berechnung der Koeffizienten c_i verwendet wird. Es handelt sich um die *Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie*. Hierbei betrachten wir Taylorentwicklungen von \hat{H} , Ψ , und E nach einem Parameter λ :

$$\begin{aligned}\hat{H}(\lambda) &= \hat{H}^{(0)} + \lambda\hat{H}^{(1)} + \lambda^2\hat{H}^{(2)} + \lambda^3\hat{H}^{(3)} + \dots \\ \Psi(\lambda) &= \Psi^{(0)} + \lambda\Psi^{(1)} + \lambda^2\Psi^{(2)} + \lambda^3\Psi^{(3)} + \dots \\ E(\lambda) &= E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \lambda^3 E^{(3)} + \dots\end{aligned}\quad (8.18)$$

Die $E^{(k)}$ entsprechen den partiellen Ableitungen der Energie nach dem Störparameter λ am Punkt $\lambda = 0$, z.B.

$$\begin{aligned}E^{(1)} &= \left(\frac{\partial E}{\partial \lambda}\right)_0 \\ E^{(2)} &= \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \lambda^2}\right)_0 \\ E^{(k)} &= \frac{1}{k!} \left(\frac{\partial^k E}{\partial \lambda^k}\right)_0\end{aligned}\quad (8.19)$$

Entsprechend gilt für die Operatoren $\hat{H}^{(k)}$:

$$\hat{H}^{(k)} = \frac{1}{k!} \left(\frac{\partial^k \hat{H}}{\partial \lambda^k}\right)_0\quad (8.20)$$

In diesen Definitionen wurde angenommen, daß nur der Grundzustand des Systems betrachtet wird. Wir haben daher keinen Index eingeführt, der den Zustand

bezeichnet. Allgemein müßte man $\Psi_n(\lambda)$, $\Psi_n^{(0)}$, $\Psi_n^{(1)}$, $E_n(\lambda)$, $E_n^{(1)}$ usw. schreiben. Alle folgenden Gleichungen lassen sich entsprechend verallgemeinern.

Die Ableitungen $\hat{H}^{(k)}$ des Hamilton-Operators können verschiedene Bedeutungen haben. Betrachten wir z.B. als Störung ein elektrisches Feld, so ist λ die Feldstärke, $\hat{H}^{(1)}$ der Dipoloperator, $E^{(1)}$ das Dipolmoment und $2E^{(2)}$ die Dipol-Polarisierbarkeit. $\hat{H}^{(1)}$ kann aber auch andere Störungen beschreiben oder einfach die Differenz eines Näherungsoperators $\hat{H}^{(0)}$ zum exakten Hamilton-Operator \hat{H} darstellen. In diesem Fall ist $\hat{H}^{(2)} = 0$, $\hat{H}^{(3)} = 0$, etc, und man setzt am Schluß der Störentwicklung einfach $\lambda = 1$.

Die Aufgabe besteht darin, die Größen $E^{(k)}$ und $\Psi^{(k)}$ zu bestimmen. Wir schreiben allgemein

$$\begin{aligned}\hat{H}(\lambda) &= \sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k \hat{H}^{(k)} \\ \Psi(\lambda) &= \sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k \Psi^{(k)} \\ E(\lambda) &= \sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k E^{(k)}\end{aligned}\quad (8.21)$$

und setzen diese Entwicklungen in die Schrödinger-Gleichung ein:

$$[\hat{H}(\lambda) - E(\lambda)]\Psi(\lambda) = \sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k [\hat{H}^{(k)} - E^{(k)}] \sum_{l=0}^{\infty} \lambda^l \Psi^{(l)} = 0 \quad (8.22)$$

Mit $m = k + l$ folgt, wenn wir nach Potenzen in λ ordnen

$$\sum_{m=0}^{\infty} \lambda^m \sum_{k=0}^m [\hat{H}^{(k)} - E^{(k)}] \Psi^{(m-k)} = 0. \quad (8.23)$$

Da diese Gleichung für beliebige λ gültig sein soll, müssen die Koeffizienten aller λ^m verschwinden:

$$\sum_{k=0}^m [\hat{H}^{(k)} - E^{(k)}] \Psi^{(m-k)} = 0 \quad \text{für alle } m = 0, 1, 2, \dots \quad (8.24)$$

Ausgeschrieben erhält man für $m = 0$, $m = 1$ und $m = 2$:

$$[\hat{H}^{(0)} - E^{(0)}] \Psi^{(0)} = 0 \quad (m = 0) \quad (8.25)$$

$$[\hat{H}^{(0)} - E^{(0)}] \Psi^{(1)} + [\hat{H}^{(1)} - E^{(1)}] \Psi^{(0)} = 0 \quad (m = 1) \quad (8.26)$$

$$[\hat{H}^{(0)} - E^{(0)}] \Psi^{(2)} + [\hat{H}^{(1)} - E^{(1)}] \Psi^{(1)} + [\hat{H}^{(2)} - E^{(2)}] \Psi^{(0)} = 0 \quad (m = 2) \quad (8.27)$$

Diese Gleichungen können im Prinzip nacheinander gelöst werden. Durch Lösung der ersten Gleichung erhält man $\Psi^{(0)}$. Dies kann in die zweite Gleichung eingesetzt werden, die dann nur noch $\Psi^{(1)}$ als Unbekannte enthält. Analog ergibt sich $\Psi^{(2)}$ durch Lösung der dritten Gleichung nach Einsetzen von $\Psi^{(0)}$ und $\Psi^{(1)}$. Allerdings sind die Lösungen ohne weitere Nebenbedingungen nicht eindeutig. Erstens ist die Normierung von $\Psi^{(0)}$ willkürlich. Wir normieren $\Psi^{(0)}$ auf Eins

$$\langle \Psi^{(0)} | \Psi^{(0)} \rangle = 1 . \quad (8.28)$$

Zweitens können wir ein beliebiges Vielfaches von $\Psi^{(0)}$ zu einer Lösung $\Psi^{(1)}$ hinzuaddieren; die so erhaltene Funktion ist wegen Gl. (8.25) immer noch Lösung der Gleichung für $m = 1$. Diese Redundanz eliminieren wir durch die *intermediäre Normierungsbedingung*

$$\langle \Psi^{(0)} | \Psi(\lambda) \rangle = 1 . \quad (8.29)$$

Damit sind dann alle $\psi^{(k)}$ eindeutig bestimmt.

Einsetzen der Entwicklung von $\Psi(\lambda)$ ergibt

$$\sum_{k=1}^{\infty} \lambda^k \langle \Psi^{(0)} | \Psi^{(k)} \rangle = 0 . \quad (8.30)$$

Diese Gleichung kann wieder nur dann für beliebige λ gültig sein, wenn alle

$$\langle \Psi^{(0)} | \Psi^{(k)} \rangle = 0 \text{ für } k \geq 1 . \quad (8.31)$$

Alle Störfunktionen $\Psi^{(k)}$ sind also zur ungestörten Funktion $\Psi^{(0)}$ orthogonal. Sie sind allerdings nicht auf 1 normiert, da ihre Norm durch das Gleichungssystem Gl. (8.25) bis Gl. (8.27) und den Gleichungen (8.28) und (8.29) eindeutig bestimmt ist.

Als nächstes leiten wir explizite Ausdrücke für die Störenergien $E^{(k)}$ ab. Wir multiplizieren die Gleichung für $m = 1$ von links skalar mit $\langle \Psi^{(0)} |$

$$\langle \Psi^{(0)} | \hat{H}^{(0)} - E^{(0)} | \Psi^{(1)} \rangle + \langle \Psi^{(0)} | \hat{H}^{(1)} - E^{(1)} | \Psi^{(0)} \rangle = 0 . \quad (8.32)$$

Der erste Term verschwindet wegen der Gl. (8.25) und der Hermitezität von \hat{H} (vergl. Abschnitt 3.3), so daß man erhält:

$$E^{(1)} = \langle \Psi^{(0)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(0)} \rangle . \quad (8.33)$$

Die Störenergie erster Ordnung ist also einfach der Erwartungswert des Operators $\hat{H}^{(1)}$ für die ungestörte Funktion $\Psi^{(0)}$. Analog ergibt sich durch skalare Multiplikation der Gleichung für $m = 2$ mit $\langle \Psi^{(0)} |$

$$\begin{aligned} \langle \Psi^{(0)} | \hat{H}^{(0)} - E^{(0)} | \Psi^{(2)} \rangle + \langle \Psi^{(0)} | \hat{H}^{(1)} - E^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle \\ + \langle \Psi^{(0)} | \hat{H}^{(2)} - E^{(2)} | \Psi^{(0)} \rangle = 0 \end{aligned} \quad (8.34)$$

Wieder verschwindet der erste Term, und unter Verwendung der Orthogonalitäts- und Normierungsbedingungen ergibt sich:

$$E^{(2)} = \langle \Psi^{(0)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle + \langle \Psi^{(0)} | \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(0)} \rangle . \quad (8.35)$$

Dieses Ergebnis läßt sich noch auf eine symmetrischere Form bringen. Durch Multiplikation der Gleichung für $m = 1$ von links mit $\langle \Psi^{(1)} |$ erhalten wir

$$\langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(0)} - E^{(0)} | \Psi^{(1)} \rangle = - \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(0)} \rangle . \quad (8.36)$$

Damit folgt

$$E^{(2)} = - \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(0)} - E^{(0)} | \Psi^{(1)} \rangle + \langle \Psi^{(0)} | \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(0)} \rangle . \quad (8.37)$$

Für die Störenergie dritter Ordnung erhält man analog

$$\begin{aligned} E^{(3)} &= \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} - E^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle + \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(0)} \rangle \\ &+ \langle \Psi^{(0)} | \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(1)} \rangle + \langle \Psi^{(0)} | \hat{H}^{(3)} | \Psi^{(0)} \rangle . \end{aligned} \quad (8.38)$$

Wir sehen, daß man zur Berechnung von $E^{(3)}$ nur die Wellenfunktion erster Ordnung $\Psi^{(1)}$ benötigt. Allgemein läßt sich zeigen, daß man mit Hilfe der Störfunktion $\Psi^{(k)}$ die Energie $E^{(2k+1)}$ berechnen kann. Praktische Bedeutung hat die Störungstheorie daher besonders für folgende Fälle:

- a) Zur Berechnung von Ableitungen der Energie nach einem Störparameter λ . Insbesondere auch an der Stelle $\lambda = 0$.
- b) Zur Berechnung von kleinen Energiekorrekturen, da die Störfunktion erster Ordnung die Energiekorrekturen bis zur dritten Ordnung bestimmt.

Dabei ist aber zu beachten, daß die erhaltenen Energien keine oberen Schranken zur exakten Energie darstellen. Die Störungsrechnung ist also *keine* variationelle Methode. Es ist auch keineswegs sicher, daß die Störentwicklung konvergiert, obwohl dies häufig stillschweigend angenommen wird. Weniger gut eignet sich die Störungstheorie zur Berechnung von Korrekturen zur Wellenfunktion selbst.

8.3 Variations-Störungsrechnung

In diesem Abschnitt wollen wir untersuchen, wie wir die Störfunktionen erster Ordnung $\Psi^{(1)}$ und die Störenergien erster bis dritter Ordnung $E^{(1)}$, $E^{(2)}$ und $E^{(3)}$ praktisch berechnen können. Es sei $\hat{H}^{(2)} = 0$, so daß aus Gl. (8.34) folgt:

$$E^{(2)} = \langle \Psi^{(0)} | \hat{H}^{(1)} - E^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle . \quad (8.39)$$

Durch Multiplikation der Störgleichung für $m = 1$ von links mit $\langle \Psi^{(1)} |$ folgt

$$\langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(0)} - E^{(0)} | \Psi^{(1)} \rangle + \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} - E^{(1)} | \Psi^{(0)} \rangle = 0 . \quad (8.40)$$

Addition dieses Ausdrucks zu $E^{(2)}$ ergibt

$$\begin{aligned} \tilde{E}^{(2)} = & \langle \Psi^{(0)} | \hat{H}^{(1)} - E^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle + \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} - E^{(1)} | \Psi^{(0)} \rangle \\ & + \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(0)} - E^{(0)} | \Psi^{(1)} \rangle \end{aligned} \quad (8.41)$$

Dieses ist das sogenannte *Hylleraas-Funktional* (Hylleraas, 1930). Wir minimieren jetzt $\tilde{E}^{(2)}$ bezüglich einer beliebigen Versuchsfunktion $\tilde{\Psi}^{(1)}$. Die Variation von $\tilde{E}^{(2)}$ ergibt

$$\begin{aligned} \delta \tilde{E}^{(2)} &= \langle \delta \tilde{\Psi}^{(1)} | \hat{H}^{(1)} - E^{(1)} | \Psi^{(0)} \rangle + \langle \delta \tilde{\Psi}^{(1)} | \hat{H}^{(0)} - E^{(0)} | \tilde{\Psi}^{(1)} \rangle + c.c. \\ &= 0 \end{aligned} \quad (8.42)$$

c.c. steht hierbei für conjugate complex (konjugiert komplex). Wir müssen in obiger Gleichung also das konjugiert komplexe der beiden Integrale bilden und erhalten

$$c.c. = \langle \Psi^{(0)} | \hat{H}^{(1)} - E^{(1)} | \delta \tilde{\Psi}^{(1)} \rangle + \langle \tilde{\Psi}^{(1)} | \hat{H}^{(0)} - E^{(0)} | \delta \tilde{\Psi}^{(1)} \rangle$$

Am Minimum muß diese Beziehung für beliebige infinitesimale $\langle \delta \tilde{\Psi}^{(1)} |$ erfüllt sein. Folglich muß gelten

$$(\hat{H}^{(1)} - E^{(1)}) | \Psi^{(0)} \rangle + (\hat{H}^{(0)} - E^{(0)}) | \tilde{\Psi}^{(1)} \rangle = 0. \quad (8.43)$$

Dies ist genau die Störgleichung erster Ordnung! Diejenige Funktion $\tilde{\Psi}^{(1)}$, die das Hylleraas-Funktional minimiert, ist also Lösung der Störgleichung erster Ordnung.

Wir machen jetzt eine Basisentwicklung der Störfunktionen

$$\begin{aligned} \Psi^{(0)} &= \sum_k c_k^{(0)} \Phi_k \\ \Psi^{(1)} &= \sum_k c_k^{(1)} \Phi_k \end{aligned} \quad (8.44)$$

und setzen in Gl. (8.41) ein. Durch Variation der Koeffizienten $\{c_k\}$ erhalten wir in Analogie zu Gl. (8.43) die Störgleichung erster Ordnung in Matrixform

$$(\mathbf{H}^{(1)} - E^{(1)} \mathbf{I}) \mathbf{c}^{(0)} + (\mathbf{H}^{(0)} - E^{(0)} \mathbf{I}) \mathbf{c}^{(1)} = \mathbf{0}. \quad (8.45)$$

wobei \mathbf{I} die Einheitsmatrix darstellt. Die Lösung $\mathbf{c}^{(1)}$ ergibt sich formal zu

$$\mathbf{c}^{(1)} = -(\mathbf{H}^{(0)} - E^{(0)} \mathbf{I})^{-1} \cdot (\mathbf{H}^{(1)} - E^{(1)} \mathbf{I}) \mathbf{c}^{(0)}. \quad (8.46)$$

Die Koeffizientenvektoren $\mathbf{c}^{(0)}$ und $\mathbf{c}^{(1)}$ der Basisfunktionen $\{\Phi_k\}$ lauten, wenn $\Psi^{(0)} = \Phi_1$ ist:

$$\mathbf{c}^{(0)} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \mathbf{c}^{(1)} = \begin{pmatrix} 0 \\ c_2^{(1)} \\ c_3^{(1)} \\ c_4^{(1)} \\ \vdots \end{pmatrix}. \quad (8.47)$$

Falls $\mathbf{H}^{(0)}$ diagonal ist, d.h. die Basisfunktionen $\{\Phi_k\}$ Eigenfunktionen von $\hat{H}^{(0)}$ sind, erhalten wir mit $\Psi^{(0)} = \Phi_1$ und Gl. (8.31) für die Koeffizienten des Störvektors erster Ordnung

$$c_k^{(1)} = -\frac{H_{k1}^{(1)}}{E_k^{(0)} - E_1^{(0)}}. \quad (8.48)$$

Für die Wellenfunktion erster Ordnung folgt dann:

$$\Psi^{(1)} = \sum_{k=2}^N c_k^{(1)} \Phi_k = -\sum_{k=2}^N \frac{H_{k1}^{(1)}}{E_k^{(0)} - E_1^{(0)}} \Phi_k \quad (8.49)$$

und für die Störenergien erster bis dritter Ordnung:

$$\begin{aligned} E^{(1)} &= H_{11}^{(1)} \\ E^{(2)} &= -\sum_{k=2}^N \frac{H_{1k}^{(1)} H_{k1}^{(1)}}{E_k^{(0)} - E_1^{(0)}} \\ E^{(3)} &= \sum_{k,l=2}^N c_k^{(1)} H_{kl}^{(1)} c_l^{(1)} - E^{(1)} \sum_{k=2}^N |c_k^{(1)}|^2 \\ &= \sum_{k,l=2}^N \frac{H_{1k}^{(1)} [H_{kl}^{(1)} - E^{(1)} \delta_{kl}] H_{l1}^{(1)}}{(E_k^{(0)} - E_1^{(0)})(E_l^{(0)} - E_1^{(0)})}. \end{aligned} \quad (8.50)$$

Die Störenergien zweiter und dritter Ordnung werden dabei erhalten, indem wir Gl. (8.49) in Gl. (8.35) bzw (8.38) einsetzen (mit $\hat{H}^{(2)} = \hat{H}^{(3)} = 0$)

Dieselben Ausdrücke für die Störenergien würden wir formal auch erhalten, wenn wir in Gl. (8.44) als Basissatz den *vollständigen* Eigenfunktionensatz von $\hat{H}^{(0)}$ wählen und diesen Ausdruck für $\Psi^{(1)}$ dann in Gl. (8.26) einsetzen würden. In der Tat wird in vielen Büchern die Störenergie zweiter und dritter Ordnung auf diese Weise abgeleitet. Diese Ableitung setzt aber voraus, daß *alle* Eigenfunktionen von $\hat{H}^{(0)}$ bekannt sind (inklusive der Kontinuumsfunktionen), was in der Praxis eigentlich nie gegeben ist. Außerdem ist der variationelle Ansatz allgemeiner, denn die Basisfunktionen müssen keineswegs Eigenfunktionen von $\hat{H}^{(0)}$ sein, allerdings ist $\hat{H}^{(0)}$ in einer solchen Basis dann nicht diagonal.

Obwohl wir bei Kenntnis der Wellenfunktion erster Ordnung $\Psi^{(1)}$ auch die Energie dritter Ordnung sofort berechnen können, beschränkt man sich häufig auf die Berechnung von $E^{(2)}$, da man dann nur die erste Spalte bzw die erste Zeile der Matrix $\mathbf{H}^{(1)}$ benötigt, während für die Berechnung der Störenergie dritter Ordnung die Berechnung der *gesamten* $\mathbf{H}^{(1)}$ Matrix notwendig ist.

Der variationsmäßige Ausdruck des Hylleraas-Funktional lautet [vergl. Gl. (8.41)]:

$$\tilde{E}^{(2)} = \tilde{\mathbf{c}}^{(1)\dagger} (\mathbf{H}^{(0)} - E^{(0)} \mathbf{I}) \tilde{\mathbf{c}}^{(1)} + \tilde{\mathbf{c}}^{(1)\dagger} \mathbf{H}^{(1)} \mathbf{c}^{(0)} + \mathbf{c}^{(0)\dagger} \mathbf{H}^{(1)} \tilde{\mathbf{c}}^{(1)} \quad (8.51)$$

Unter der Annahme, daß $\mathbf{H}^{(0)}$ diagonal ist, $H_{kl}^{(0)} = \delta_{kl}E_k^{(0)}$, folgt

$$\tilde{E}^{(2)} = 2 \sum_{k=2}^N \tilde{c}_k^{(1)} H_{k1}^{(1)} + \sum_{k=2}^N \tilde{c}_k^{(1)} (E_k^{(0)} - E_1^{(0)}) \tilde{c}_k^{(1)} \quad (8.52)$$

Minimierung dieses Funktionals bezüglich der Koeffizienten $\tilde{c}_k^{(1)}$ ergibt die Bedingung

$$\frac{\partial \tilde{E}^{(2)}}{\partial \tilde{c}_k^{(1)}} = 2 \left[H_{k1}^{(1)} + (E_k^{(0)} - E_1^{(0)}) \cdot \tilde{c}_k^{(1)} \right] = 0 \quad (8.53)$$

Daraus folgt

$$\tilde{c}_k^{(1)} = -\frac{H_{k1}^{(1)}}{E_k^{(0)} - E_1^{(0)}} = c_k^{(1)}, \quad (8.54)$$

Einsetzen dieser Koeffizienten in Gl. (8.52) ergibt

$$\tilde{E}^{(2)} = -\sum_{k=2}^N \frac{H_{1k}^{(1)} H_{k1}^{(1)}}{E_k^{(0)} - E_1^{(0)}} = E^{(2)} \quad (8.55)$$

Da $\frac{\partial^2 \tilde{E}^{(2)}}{\partial \tilde{c}_k^{(1)2}} = 2(E_k^{(0)} - E_1^{(0)}) > 0$, handelt es sich bei dem gefundenen Extremum tatsächlich um ein Minimum, d.h. für beliebige Koeffizienten $\tilde{c}_k^{(1)}$ gilt $\tilde{E}^{(2)} > E^{(2)}$.

Es ist instruktiv, als Beispiel ein einfaches 2×2 -Problem zu betrachten.

Sei

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{H}^{(1)}. \quad (8.56)$$

Wir verwenden als Basis die Eigenfunktionen von $\hat{H}^{(0)}$:

$$\hat{H}^{(0)} \Psi_m^{(0)} = E_m^{(0)} \Psi_m^{(0)} \quad \text{für } m = 1, 2 \quad \text{und } E_2^{(0)} > E_1^{(0)}. \quad (8.57)$$

Die Energiekorrekturen 1. Ordnung $E_m^{(1)} = H_{mm}^{(1)}$ seien Null, so daß gilt:

$$\mathbf{H}^{(0)} = \begin{pmatrix} H_{11} & 0 \\ 0 & H_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_1^{(0)} & 0 \\ 0 & E_2^{(0)} \end{pmatrix} \quad (8.58)$$

$$\mathbf{H}^{(1)} = \begin{pmatrix} 0 & H_{12} \\ H_{21} & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & \epsilon \\ \epsilon^* & 0 \end{pmatrix}. \quad (8.59)$$

Die Energiekorrekturen 2. Ordnung sind

$$E_{1,2}^{(2)} = \mp \frac{|\epsilon|^2}{E_2^{(0)} - E_1^{(0)}}. \quad (8.60)$$

Die Energiekorrektur des Grundzustandes $E_1^{(2)}$ ist negativ, die Korrektur $E_2^{(2)}$ für den angeregten Zustand positiv. Wir vergleichen dieses Ergebnis mit der exakten Lösung der Schrödinger-Gleichung in Matrixform

$$\begin{pmatrix} E_1^{(0)} & \epsilon \\ \epsilon^* & E_2^{(0)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1^{(n)} \\ c_2^{(n)} \end{pmatrix} = E_n \begin{pmatrix} c_1^{(n)} \\ c_2^{(n)} \end{pmatrix}. \quad (8.61)$$

Die Eigenwerte sind

$$E_{1,2} = \frac{1}{2} \left[(E_1^{(0)} + E_2^{(0)}) \mp \sqrt{4|\epsilon|^2 + (E_2^{(0)} - E_1^{(0)})^2} \right] \quad (8.62)$$

$$= \frac{1}{2} \left[(E_1^{(0)} + E_2^{(0)}) \mp (E_2^{(0)} - E_1^{(0)}) \sqrt{\frac{4|\epsilon|^2}{(E_2^{(0)} - E_1^{(0)})^2} + 1} \right]. \quad (8.63)$$

Für

$$x = \frac{4|\epsilon|^2}{(E_2^{(0)} - E_1^{(0)})^2} < 1 \quad (8.64)$$

können wir die Wurzel in eine MacLaurin Reihe (Taylor-Entwicklung um $x_0 = 0$) $\sqrt{1+x} = 1 + \frac{1}{2}x - \frac{1}{8}x^2 + \dots$ entwickeln und erhalten, wenn wir die Entwicklung für $x \ll 1$ bereits nach dem linearen Term abbrechen

$$E_{1,2} = E_{1,2}^{(0)} \mp \frac{|\epsilon|^2}{E_2^{(0)} - E_1^{(0)}} \quad (8.65)$$

Dies ist genau der störungstheoretische Ausdruck 2. Ordnung! Wir sehen, daß die Störungstheorie umso besser ist, je kleiner das *Verhältnis* x ist. Für $x > 1$ divergiert die Reihenentwicklung. Insbesondere kann die einfache Störungstheorie nicht angewendet werden, wenn entartete Zustände vorliegen ($E_1^{(0)} = E_2^{(0)}$). Diesen Fall wollen wir im nächsten Abschnitt näher untersuchen. Die Ausführungen in diesem Abschnitt können im ersten Band von Kutzelniggs *Einführung in die Theoretische Chemie* nachgelesen werden.

8.4 Störungstheorie für entartete Zustände

Wir betrachten jetzt den Fall, daß der ungestörte n -te Energiezustand r -fach entartet ist und bezeichnen die entarteten Zustände mit einem zusätzlichen Index l

$$\hat{H}^{(0)}\Psi_{nl}^{(0)} = E_n^{(0)}\Psi_{nl}^{(0)} \quad \text{für } l = 1, 2, \dots, r. \quad (8.66)$$

Die entarteten Zustände können in Gegenwart einer Störung, wie z.B. einem elektrischen oder magnetischen Feld, aufspalten. Unser Ziel ist es, die Aufspaltung in erster Ordnung zu berechnen.

Zunächst stellen wir fest, daß die Eigenzustände $\Psi_{nl}^{(0)}$ nicht eindeutig definiert sind, da beliebige Linearkombinationen von entarteten Zuständen wieder eine Eigenfunktion zum gleichen Eigenwert darstellen. Wir suchen diejenige Linearkombinationen

$$\Phi_{ni}^{(0)} = \sum_{l=1}^r \Psi_{nl}^{(0)} C_{li;n}^{(0)}, \quad (8.67)$$

die den gestörten Funktionen möglichst ähnlich sind, so daß

$$\lim_{\lambda \rightarrow 0} \Psi_{ni}(\lambda) = \Phi_{ni}^{(0)}. \quad (8.68)$$

Somit lautet unser Störansatz

$$\begin{aligned} \hat{H}(\lambda) &= \hat{H}^{(0)} + \lambda \hat{H}^{(1)} \\ \Psi_{ni}(\lambda) &= \Phi_{ni}^{(0)} + \lambda \Psi_{ni}^{(1)} + \dots \\ E_{ni} &= E_n^{(0)} + \lambda E_{ni}^{(1)} + \dots \end{aligned} \quad (8.69)$$

Einsetzen in die Schrödinger-Gleichung und ordnen nach Potenzen von λ ergibt analog zu Gl. (8.25) bzw. Gl. (8.26):

$$\begin{aligned} \hat{H}^{(0)} |\Phi_{ni}^{(0)}\rangle &= E_n^{(0)} |\Phi_{ni}^{(0)}\rangle \\ (\hat{H}^{(0)} - E_n^{(0)}) |\Psi_{ni}^{(1)}\rangle &+ (\hat{H}^{(1)} - E_{ni}^{(1)}) |\Phi_{ni}^{(0)}\rangle = 0. \end{aligned} \quad (8.70)$$

Durch skalare Multiplikation von links mit $\langle \Psi_{nk}^{(0)} |$ verschwindet der erste Term, und wir erhalten

$$\langle \Psi_{nk}^{(0)} | \hat{H}^{(1)} - E_{ni}^{(1)} | \Phi_{ni}^{(0)} \rangle = \sum_{l=1}^r \langle \Psi_{nk}^{(0)} | \hat{H}^{(1)} - E_{ni}^{(1)} | \Psi_{nl}^{(0)} \rangle C_{li;n}^{(0)} = (8.71)$$

Unter der Annahme, daß die entarteten Funktionen orthogonal sind, die wir ohne Einschränkung der Allgemeinheit machen dürfen

$$\langle \Psi_{nj}^{(0)} | \Psi_{nl}^{(0)} \rangle = \delta_{jl}, \quad (8.72)$$

erhalten wir eine einfache Matrix-Eigenwertgleichung

$$\sum_{l=1}^r \hat{H}_{kl;n}^{(1)} C_{li;n}^{(0)} = E_{ni}^{(1)} C_{ki;n}^{(0)} \quad \text{für alle } k. \quad (8.73)$$

Wie üblich kann man die Eigenwerte durch Lösung der Gleichungen

$$\det |\mathbf{H}^{(1)} - E_{ni}^{(1)} \mathbf{I}| = 0 \quad (8.74)$$

berechnen. Für den nichtentarteten Fall ($r = 1$) reduziert sich die Lösung zu dem bereits bekannten Resultat $E_{n1}^{(1)} = \langle \Psi_{n1}^{(0)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi_{n1}^{(0)} \rangle$. Nach Einsetzen der Lösungen $E_{ni}^{(1)}$ in die Eigenwertgleichung erhält man jeweils ein homogenes lineares

Gleichungssystem, durch dessen Lösung die Koeffizienten $C_{ki;n}^{(0)}$ bestimmt werden können. Wir benötigen noch eine weitere Bestimmungsgleichung für die Koeffizienten, die die Normierung der $\Phi_{ni}^{(0)}$ auf eins sicherstellt. Zusammen mit Gl. (8.72) ergibt sich

$$\sum_{k=1}^r C_{ki;n}^{(0)*} C_{ki;n}^{(0)} = 1 \quad (8.75)$$

Die Störenergie zweiter Ordnung $E^{(2)}$ ist auch bei entarteter Störungstheorie durch Gl. (8.50) gegeben, sofern die Entartung in erster störungstheoretischer Ordnung aufgehoben ist, d.h. sofern $E_{ni}^{(1)} \neq E_{nj}^{(1)}$ für $i \neq j$ gilt. Dabei ist zu beachten, daß

- für die Wellenfunktionen nullter Ordnung die oben bestimmten Linearkombinationen $\Phi_{ni}^{(0)}$ verwendet werden müssen.
- für alle r Wellenfunktionen $\Phi_{ni}^{(0)}$, die in nullter Ordnung zueinander entartet sind, die Störungstheorie getrennt durchgeführt werden muß.
- in Gleichung (8.50) nur über diejenigen Zustände summiert wird, die zum betrachteten Zustand in nullter Ordnung *nicht* entartet sind.

Ist die Entartung in erster störungstheoretischer Ordnung nicht aufgehoben oder betrachtet man höhere störungstheoretische Ordnungen, so unterscheiden sich die jeweiligen Energieausdrücke von den entsprechenden Gleichungen im nichtentarteten Fall. Diese Fälle werden z.B. in Messiah, *Quantenmechanik* Band 2 diskutiert. Die entartete Störungstheorie erster Ordnung ist für die Berechnung der Feinstruktur von Atom- und Molekülspektren von Bedeutung. So sind z.B. die in nullter Näherung entarteten Zustände eines Atoms in Gegenwart magnetischer Felder oder bei Berücksichtigung relativistischer Effekte wie z.B. der Spin-Orbit-Kopplung leicht aufgespalten¹ Die folgenden drei Abschnitte geben einige wichtige Beispiele.

8.5 Der anharmonische Oszillator

Zur Illustration der Störungstheorie wollen wir die Energieniveaus des anharmonischen Oszillators berechnen. Das Potential sei

$$V(x) = \frac{1}{2!}k_2x^2 + \frac{1}{3!}k_3x^3 + \frac{1}{4!}k_4x^4 \quad (8.76)$$

¹Es gibt auch Fälle, in denen erst die Störungstheorie zweiter Ordnung eine nichtverschwindende Störenergie liefert. Ein Beispiel ist der starre Rotator im elektrischen Feld, wo erst in zweiter störungstheoretischer Ordnung jedes $(2J+1)$ fach entartete Energieniveau $E_J^{(0)} = \frac{\hbar^2}{2I}J(J+1)$ (vgl. Abschnitt 6.6) in $J+1$ Energieniveaus aufgespalten wird (Stark Effekt). Die Störenergie zweiter Ordnung lautet, wobei μ das Dipolmoment des zweiatomigen Moleküls, ϵ die Stärke des elektrischen Feldes und $B = \frac{\hbar}{4\pi I}$ die Rotationskonstante [in Hertz] ($I = \mu r^2$ ist das Trägheitsmoment, μ die reduzierte Masse und r der Kern-Kern Abstand) ist: $E_{JM}^{(2)} = \frac{\mu^2 \epsilon^2}{2\hbar B} \frac{J(J+1) - 3M^2}{J(J+1)(2J-1)(2J+3)}$. Eine Ableitung dieser Gleichung findet sich in A. Messiah, *Quantenmechanik*, Band 2.

mit

$$x = r - r_e. \quad (8.77)$$

Der Hamilton-Operator des Systems ist

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{H}^{(0)} + \hat{H}^{(1)} \\ \hat{H}^{(0)} &= -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} k_2 x^2 \\ \hat{H}^{(1)} &= \frac{1}{3!} k_3 x^3 + \frac{1}{4!} k_4 x^4 \end{aligned} \quad (8.78)$$

$\hat{H}^{(0)}$ ist der Hamilton-Operator des harmonischen Oszillators, dessen Eigenwerte und Eigenfunktionen wir bereits kennengelernt haben (vergl. Abschnitt 5.3)

$$\begin{aligned} \hat{H}^{(0)} \Psi_v^{(0)} &= E_v^{(0)} \Psi_v^{(0)} \\ E_v^{(0)} &= \hbar\omega \left(v + \frac{1}{2}\right) \quad \text{mit } \omega = \sqrt{\frac{k_2}{\mu}} \end{aligned} \quad (8.79)$$

Wir wollen jetzt die Energiekorrekturen erster Ordnung berechnen. Unter Verwendung dimensionsloser Koordinaten und Konstanten (vergl. Abschnitt 5.3) $y = \sqrt{\mu\omega/\hbar} x$ erhalten wir

$$E_v^{(1)} = \langle \Psi_v^{(0)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi_v^{(0)} \rangle = \hbar\omega \langle \Psi_v^{(0)}(y) | ay^3 + by^4 | \Psi_v^{(0)}(y) \rangle \quad (8.80)$$

mit

$$\begin{aligned} \Psi_v^{(0)}(y) &= N_v H_n(y) e^{-y^2/2} \quad \text{mit } y = \sqrt{\frac{\omega\mu}{\hbar}} x \\ a &= \frac{1}{3!} k_3 \left[\frac{\hbar^{1/2}}{\mu^{3/2} \omega^{5/2}} \right] \\ b &= \frac{1}{4!} k_4 \left[\frac{\hbar}{\mu^2 \omega^3} \right] \end{aligned} \quad (8.81)$$

Zur Berechnung der Matrixelemente verwenden wir die Rekursionsformel für die Hermitpolynome Gl. (5.61)

$$yH_n = nH_{n-1} + \frac{H_{n+1}}{2} \quad (8.82)$$

Durch Multiplikation mit y und Anwendung der Rekursionsformel für H_{n-1} und H_{n+1} ergibt sich

$$y^2 H_n = (n^2 - n) H_{n-2} + \left(\frac{1}{2} + n\right) H_n + \frac{H_{n+2}}{4} \quad (8.83)$$

Dieser Prozess läßt sich analog fortsetzen und man erhält

$$y^3 H_n = (2n - 3n^2 + n^3) H_{n-3} + \frac{3n^2 H_{n-1}}{2} + \left(\frac{3}{4} + \frac{3n}{4}\right) H_{n+1} + \frac{H_{n+3}}{8} \quad (8.84)$$

$$y^4 H_n = (-6n + 11n^2 - 6n^3 + n^4) H_{n-4} + (n - 3n^2 + 2n^3) H_{n-2} + \left(\frac{3}{4} + \frac{3n}{2} + \frac{3n^2}{2}\right) H_n + \left(\frac{3}{4} + \frac{n}{2}\right) H_{n+2} + \frac{H_{n+4}}{16} \quad (8.85)$$

Diese Formeln können zur Berechnung aller Matrixelemente verwendet werden, die man zur Berechnung der Energiekorrekturen erster und zweiter Ordnung benötigt. Unter Ausnutzung der Orthonormalität der Eigenfunktionen des harmonischen Oszillators erhält man für die Erwartungswerte

$$\langle \Psi_v(y)^{(0)} | y^3 | \Psi_v(y)^{(0)} \rangle = 0 \quad (8.86)$$

$$\langle \Psi_v(y)^{(0)} | y^4 | \Psi_v(y)^{(0)} \rangle = \frac{3}{4} (1 + 2v + 2v^2) \quad (8.87)$$

und für die Energien in erster Ordnung

$$E_v = E_v^{(0)} + E_v^{(1)} = \hbar\omega \left[\left(v + \frac{1}{2}\right) + \frac{3}{4} (1 + 2v + 2v^2) b \right] \quad (8.88)$$

Die Energiekorrekturen 2. Ordnung können analog ausgerechnet werden. Hierbei tragen in der Summe nur Funktionen von Ψ_{n-4} bis Ψ_{n+4} bei und man erhält Terme bis maximal v^8 . Die Formeln sind allerdings recht unhandlich und sollen hier nicht näher betrachtet werden. Näheres kann z.B. in dem Buch von Pauling und Wilson nachgelesen werden, das in der Literaturliste aufgeführt ist.

8.6 Der Zeeman-Effekt

Wir haben gesehen, daß das Elektron im H-Atom einen Drehimpuls \mathbf{l} besitzen kann. Ein geladenes Teilchen mit einem Drehimpuls hat ein magnetisches Moment, und ein magnetisches Moment wechselwirkt mit einem externen magnetischen Feld. Man kann also erwarten, daß das Anlegen eines magnetischen Feldes das Spektrum des H-Atoms verändert.

Um diesen Effekt zu untersuchen, beginnen wir mit einer klassischen Betrachtung. Ein Teilchen mit Ladung e , das sich auf einer Kreisbahn mit Radius r mit einer Geschwindigkeit v bewegt, erzeugt an einem Punkt auf der Bahn einen Strom $I = ev/2\pi r$. Das magnetische Moment m ist dann das Produkt aus diesem Strom und der Fläche, die die Kreisbahn einschließt, d.h.

$$m = I\pi r^2 = \frac{evr}{2} = \frac{e}{2m_e} m_e v r = \frac{e}{2m_e} |\mathbf{l}|. \quad (8.89)$$

Hier ist m_e die Masse des Teilchens und $|\mathbf{l}|$ der Betrag seines Drehimpulses. Genauer genommen ist der Drehimpuls ein Vektor \mathbf{l} , der senkrecht auf der Ebene der

Kreisbahn steht. Folglich wird auch das magnetische Moment durch einen Vektor \mathbf{m} charakterisiert. Da das Elektron negativ geladen ist, zeigt der Vektor \mathbf{m} in entgegengesetzte Richtung wie \mathbf{l} , d.h.

$$\mathbf{m} = -\frac{e}{2m_e}\mathbf{l} = \gamma_e\mathbf{l}. \quad (8.90)$$

Quantenmechanisch kann der Drehimpuls nur diskrete Werte annehmen und wird durch die Quantenzahlen l und m_l charakterisiert (vergl. Abschnitt 6.2). Der Betrag des Drehimpulses ist $\sqrt{l(l+1)}\hbar$, und die z -Komponente $m_l\hbar$. Folglich ist die z -Komponente des magnetischen Moments

$$m_z = m_l\gamma_e\hbar = -m_l\mu_e. \quad (8.91)$$

Die Größe $\mu_e = 9.274 \times 10^{-24} \text{ JT}^{-1}$ wird als *Bohr'sches Magneton* bezeichnet und ist die Elementareinheit des Magnetismus.

Die Energie eines magnetischen Dipols \mathbf{m} in einem Magnetfeld \mathbf{B} beträgt klassisch $-\mathbf{m} \cdot \mathbf{B}$. Der entsprechende quantenmechanische Hamilton-Operator ist

$$\hat{H}^{(1)} = -\mathbf{m} \cdot \mathbf{B}. \quad (8.92)$$

Wenn das Feld in z -Richtung anliegt ($B = B_z = |\mathbf{B}|$), erhalten wir mit Hilfe der Störungstheorie (vergl. Abschnitt 8.2) für die Energiekorrektur erster Ordnung

$$\begin{aligned} E^{(1)} &= \langle nlm_l | \hat{H}^{(1)} | nlm_l \rangle = -\gamma_e \langle nlm_l | \hat{l}_z | nlm_l \rangle B \\ &= -\gamma_e \hbar m_l B = \mu_e m_l B. \end{aligned} \quad (8.93)$$

Die Energieänderung ist also proportional zur Stärke des angelegten Magnetfeldes und zur Quantenzahl m_l (vergl. Abb. 8.1). Man beachte, daß in der Basis $|nlm_l\rangle$ der Operator $\hat{H}^{(1)}$ diagonal ist, so daß keine entartete Störungstheorie angewendet werden muß. Daher wird m_l als *magnetische Quantenzahl* bezeichnet. Wir sehen, daß die Energie eines s -Elektrons ($m_l = 0$) vom Feld nicht beeinflusst wird, während die Entartung der drei p -Orbitale ($m_l = 0, \pm 1$) aufgehoben wird. Für einen $s \rightarrow p$ Übergang im H-Atom würde man also anstelle einer Linie bei Anlegen eines Magnetfeldes drei Linien beobachten, wenn das Elektron keinen Spin hätte (vergl. Abb. 8.1). Dies wird als *normaler Zeemann-Effekt* bezeichnet. Die Struktur solcher *Multiplets* und die Auswahlregeln für erlaubte Übergänge werden wir später allgemeiner untersuchen.

8.7 Der Elektronenspin

Eine Betrachtung des Spektrums des H-Atoms mit hoher Auflösung zeigt auch ohne ein äußeres Magnetfeld eine geringfügige Aufspaltung der Linien, d.h. eine *Feinstruktur*. Schon 1887 fanden *Michelson and Morley* eine Dublettstruktur der H_α Linie, die dem niedrigsten Übergang in der Balmer Serie entspricht. Ein anderer Effekt wurde in einem Experiment von *Stern und Gerlach* beobachtet: schießt man einen Strahl von Silberatomen durch ein inhomogenes magnetisches Feld, so spaltet

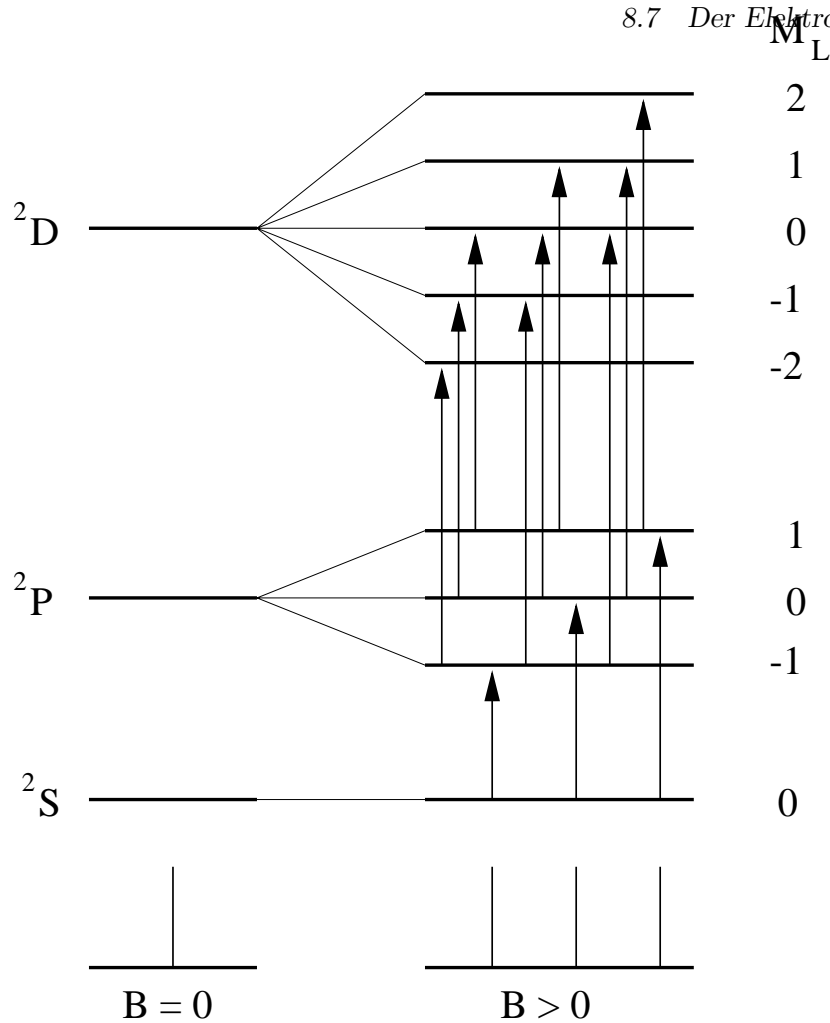


Abbildung 8.1: Zeeman-Aufspaltung der p und d Zustände des „spinlosen“ H-Atoms

der Strahl in Richtung des Feldes in zwei Komponenten auf. Da Ag-Atome wie das H-Atom nur ein s -Valenzelektron besitzen (der Effekt aller inneren Elektronen hebt sich auf) würde man keine Wechselwirkung mit dem Magnetfeld erwarten. Zur Erklärung dieses Effektes schlugen Goudsmit und Uhlenbeck im Jahre 1925 vor, dem Elektron einen zusätzlichen inneren Drehimpuls zuzuordnen. Dieser Drehimpuls wurde als *Elektronenspin* bezeichnet. Tatsächlich sollte man sich aber das Elektron nicht als ein rotierendes Teilchen vorstellen. Der Spin ist ein relativistischer Effekt und kann nicht klassisch erklärt werden. Er verhält sich quantenmechanisch wie ein Teilchen mit Drehimpuls $s = 1/2$, d.h. der Betrag ist $\sqrt{s(s+1)}\hbar = \sqrt{3/4}\hbar$, und die z -Komponente kann die Werte $m_s\hbar$ mit $m_s = \pm 1/2$ annehmen. Spins mit $m_s = 1/2$ werden üblicherweise als α - und die mit $m_s = -1/2$ als β -Spins bezeichnet. Nach unseren Überlegungen im vorigen Abschnitt würden wir erwarten, daß das zugehörige magnetische Moment $\mathbf{m}_s = \gamma_e \hbar \mathbf{s}$ beträgt. Tatsächlich ist aber das

Moment etwa um einen Faktor 2 größer

$$\mathbf{m}_s = g_e \gamma_e \mathbf{s} . \quad (8.94)$$

Der zunächst empirisch eingeführte Faktor $g_e = 2$ wird als *Landé-Faktor* oder *g-Faktor des Elektrons* bezeichnet. Tatsächlich folgt er ebenso wie die Existenz des Spins aus der Dirac'schen relativistischen Quantenmechanik. Eine verfeinerte Behandlung mit Hilfe der Quantenelektrodynamik ergibt einen etwas abweichenden Wert von 2.002319314, der exakt mit dem experimentellen Wert übereinstimmt.

Die Wechselwirkung des magnetischen Moments \mathbf{m}_s mit dem äußeren magnetischen Feld im Stern-Gerlach Experiment führt zur Ablenkung des Atomstrahls. Die Aufspaltung der Linien im H-Spektrum hat ihre Ursache in einer Wechselwirkung der magnetischen Momente, die durch den Orbitaldrehimpuls und den Spindrehimpuls erzeugt werden. Stehen die magnetischen Dipole parallel, ergibt sich eine Energieerhöhung, stehen sie antiparallel, resultiert eine Energieerniedrigung. Man bezeichnet diesen Effekt als *Spin-Orbit-Wechselwirkung*. Klassisch kommt die Spin-Orbit-Wechselwirkung dadurch zustande, daß das sich im Coulombpotential bewegende Elektron ein Magnetfeld erzeugt, welches mit \mathbf{m}_s wechselwirkt. Quantenmechanisch wird diese Wechselwirkung durch einen Operator der Form

$$\hat{H}_{SO} = \zeta(r) \mathbf{s} \cdot \mathbf{l} \quad (8.95)$$

beschrieben (siehe Kutzelnigg, Band 1, Abschnitt 11.1). Der Orbitaldrehimpuls \mathbf{l} und der Spindrehimpuls \mathbf{s} des Elektrons müssen zu einem Gesamtdrehimpuls \mathbf{j} gekoppelt werden. Wir können die Zustände des H-Atoms dann durch die Quantenzahlen n, l, s, j, m_j charakterisieren. Die Quantenzahl j kann die Werte $l + s, l + s - 1, \dots, |l - s|$, d.h. $l + 1/2$ und $|l - 1/2|$ annehmen. Die Energiekorrekturen ergeben sich in Störungstheorie erster Ordnung durch Berechnung der Matrixelemente

$$E_{SO}^{(1)} = \langle nls; jm_j | \hat{H}_{SO} | nls; jm_j \rangle . \quad (8.96)$$

Mit

$$\mathbf{j}^2 = \mathbf{l}^2 + \mathbf{s}^2 + 2\mathbf{l} \cdot \mathbf{s} \quad (8.97)$$

folgt

$$\mathbf{l} \cdot \mathbf{s} | nls; jm_j \rangle = \frac{1}{2} (\mathbf{j}^2 - \mathbf{l}^2 - \mathbf{s}^2) | nls; jm_j \rangle \quad (8.98)$$

und

$$E_{SO}^{(1)} = \frac{1}{2} \hbar^2 \{ j(j+1) - l(l+1) - s(s+1) \} \langle nls; jm_j | \zeta(r) | nls; jm_j \rangle \quad (8.99)$$

Das radiale Matrixelement $\zeta_{nl} = \frac{\hbar^2}{hc} \langle nls; jm_j | \zeta(r) | nls; jm_j \rangle$ wird als *Spin-Orbit-Kopplungskonstante* bezeichnet und läßt sich für das H-Atom und Wasserstoff-ähnliche Ionen analytisch berechnen. In diesem Fall ist

$$\zeta(r) = \frac{1}{2m_e^2 c^2 r} \frac{dV(r)}{dr} \quad (8.100)$$

wobei $V(r) = -\frac{Z \cdot e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$ die potentielle Energie des Einelektronenatoms ist. Es ergibt sich

$$\zeta_{nl} = \frac{\alpha^2 R_\infty Z^4}{n^3 l(l + \frac{1}{2})(l + 1)} \quad (l > 0). \quad (8.101)$$

Hier ist

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c} = \frac{1}{137.03604} \quad (8.102)$$

die *Feinstrukturkonstante* und $R_\infty = \frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 \hbar^3 c}$ die Rydbergkonstante (für den ruhenden Atomkern). Wir können drei wichtige Dinge feststellen:

- Für $l = 0$, d.h. für s Zustände, ist die Spin-Orbit-Wechselwirkung Null.
- Die Spin-Orbit-Wechselwirkung nimmt mit der vierten Potenz der Kernladung Z zu und wird somit für schwere Atome sehr wichtig.
- Für gegebene Kernladung Z nimmt die Spin-Orbit-Wechselwirkung mit der dritten Potenz der Hauptquantenzahl n ab.

9 Das He-Atom

9.1 Der Grundzustand

Als einfachstes Beispiel für ein System mit Elektronenwechselwirkung betrachten wir die Energiezustände des He-Atoms. Wir nehmen an, daß sich der Atomkern nicht bewegt und im Koordinatenursprung liegt. Der Hamilton-Operator für die Elektronenbewegung im Coulombpotential des Kerns ist

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_1|} - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_2|} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}. \quad (9.1)$$

Zur Vereinfachung verwenden wir wieder atomare Einheiten und die Abkürzungen

$$\begin{aligned} r_i &= |\mathbf{r}_i| = \sqrt{x_i^2 + y_i^2 + z_i^2} \quad (i = 1, 2) \\ r_{12} &= |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| = \sqrt{(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2}. \end{aligned} \quad (9.2)$$

Hier ist r_i der Abstand des Elektrons i vom Kern und r_{12} der Abstand der beiden Elektronen voneinander. Die Laplaceoperatoren ∇_i^2 wirken nur auf die Koordinaten jeweils eines Elektrons i

$$\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}. \quad (9.3)$$

Somit lautet der Hamilton-Operator (in a.u.)

$$\hat{H}(1,2) = -\frac{1}{2} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2} + \frac{1}{r_{12}}. \quad (9.4)$$

Aufgrund der Coulombwechselwirkung der beiden Elektronen läßt sich die Schrödingergleichung nicht exakt lösen. Faßt man die Teile von \hat{H} , die nur auf die Koordinaten eines Teilchens i wirken, in Eielektronenoperatoren $\hat{h}(i)$ zusammen, kann man schreiben

$$\hat{H}(1,2) = \hat{h}(1) + \hat{h}(2) + \frac{1}{r_{12}} \quad (9.5)$$

mit

$$\hat{h}(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{2}{r_i}. \quad (9.6)$$

Die Operatoren $\hat{h}(i)$ entsprechen dem Hamilton-Operator für das H-Atom, außer daß die Kernladung 2 ist. Die Eigenfunktionen der Einteilchenoperatoren in Kugelkoordinaten sind die vom H-Atom bekannten Funktionen $\phi_{nlm}(r, \theta, \phi) = Y_{lm}(\theta, \phi)R_{nl}(r)$

$$\begin{aligned}\hat{h}(i) \phi_{n_i l_i m_i}(r_i, \theta_i, \phi_i) &= \epsilon_{n_i} \phi_{n_i l_i m_i}(r_i, \theta_i, \phi_i) \\ \epsilon_{n_i} &= -\frac{2}{n_i^2} \text{ Hartree.}\end{aligned}\quad (9.7)$$

Zur Vereinfachung fassen wir im folgenden die Ortskoordinaten (r_i, θ_i, ϕ_i) des Elektrons i in einem Vektor \mathbf{r}_i zusammen. Um eine Näherung für die Energie des Zweielektronenproblems zu erhalten, vernachlässigen wir in nullter Ordnung die Elektronenwechselwirkung und machen den Ansatz

$$\begin{aligned}\hat{H}^{(0)}(1, 2) &= \hat{h}(1) + \hat{h}(2) \\ \hat{H}^{(1)}(1, 2) &= \frac{1}{r_{12}}.\end{aligned}\quad (9.8)$$

Die Eigenfunktionen von $\hat{H}^{(0)}$ sind einfach Produkte der Eielektronenfunktionen (Orbitale) ϕ_{nlm} und die Eigenwerte Summen der Einteilchenenergien ϵ_n

$$\hat{H}^{(0)}(1, 2)\Psi_{n_1 l_1 m_1, n_2 l_2 m_2}^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = E_{n_1, n_2}^{(0)} \Psi_{n_1 l_1 m_1, n_2 l_2 m_2}^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (9.9)$$

mit

$$\begin{aligned}\Psi_{n_1 l_1 m_1, n_2 l_2 m_2}^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= \phi_{n_1 l_1 m_1}(\mathbf{r}_1) \phi_{n_2 l_2 m_2}(\mathbf{r}_2) \\ E_{n_1, n_2}^{(0)} &= \epsilon_{n_1} + \epsilon_{n_2} = -2 \left(\frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_2^2} \right) \text{ Hartree.}\end{aligned}\quad (9.10)$$

Die Spins der Elektronen werden wir erst in Abschnitt 9.3 berücksichtigen.

Für den Grundzustand des He-Atoms ($n_1 = n_2 = 1$) ergibt sich $E_{11}^{(0)} = -4$ a.u. Diese Energie ist viel zu niedrig, da die repulsive Coulombwechselwirkung der Elektronen vernachlässigt wurde. Die winkelunabhängigen Einteilchenfunktionen $\phi_{100}(r)$ nennt man *1s-Orbitale*. Um die Schreibweise zu vereinfachen, sei

$$\begin{aligned}1s(1) &= 1s(\mathbf{r}_1) = \phi_{100}(\mathbf{r}_1) \\ 1s(2) &= 1s(\mathbf{r}_2) = \phi_{100}(\mathbf{r}_2).\end{aligned}\quad (9.11)$$

In erster Ordnung ergibt sich für die Wechselwirkungsenergie:

$$E_{11}^{(1)} = \int_{\mathcal{R}^3} \int_{\mathcal{R}^3} 1s^*(\mathbf{r}_1) 1s(\mathbf{r}_1) \frac{1}{r_{12}} 1s^*(\mathbf{r}_2) 1s(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = J_{1s1s}. \quad (9.12)$$

Interpretiert man $1s^*(i) 1s(i) dr_i$ als die Wahrscheinlichkeit, das Elektron i in einer Kugelschale vom Radius r_i bis $r_i + dr_i$ zu finden, so entspricht das Integral der klassischen Coulombwechselwirkung zweier Ladungsverteilungen, die durch die Dichtefunktionen $\rho(\mathbf{r}_i) = 1s^*(\mathbf{r}_i) 1s(\mathbf{r}_i)$ beschrieben werden. Das Integral wird daher *Coulombintegral* genannt und erhält die Abkürzung J_{1s1s} . Es kann analytisch

berechnet werden und hat den Wert $5Z/8 = 5/4$ Hartree. Für die Gesamtenergie des Grundzustandes von He ergibt sich

$$E_{11} \approx E_{11}^{(0)} + E_{11}^{(1)} = -2.75 \text{ Hartree} . \quad (9.13)$$

Die exakte Energie $E_{11} = -2.901$ a.u. liegt erheblich tiefer, da die Orbitale ϕ_{nlm} unter Vernachlässigung der Elektronenwechselwirkung bestimmt wurden. Eine Verbesserung des Ergebnisses kann durch Berechnung der Energiekorrektur zweiter Ordnung erhalten werden. Eine andere Möglichkeit ist die Optimierung der Einteilchenfunktionen $1s(r_i)$ nach dem Variationsprinzip. Dies kann mit Hilfe des sog. *Hartree-Fock*-Verfahrens, das wir später besprechen werden, durchgeführt werden. Die optimierten Orbitale sind etwas diffuser als die wasserstoffartigen Orbitale, wodurch sich die Elektronenabstoßung und die Gesamtenergie erniedrigt. Die Hartree-Fock Energie ergibt sich zu $E_{HF} = -2,86$ Hartree .

9.2 Angeregte Zustände des He-Atoms

Als einfachstes Beispiel eines angeregten Zustandes des He-Atoms betrachten wir den Fall, daß eines der beiden Elektronen vom $1s$ in das $2s$ ($n = 2, l = 0$) Orbital angeregt wird. Die Energie nullter Ordnung ist nach Gleichung (9.10) $E_{12}^{(0)} = -\frac{5}{2}$ Hartree. Da entweder Elektron 1 oder Elektron 2 angeregt werden kann, ist der Zustand zweifach entartet, und die beiden entarteten Eigenfunktionen nullter Ordnung sind

$$\begin{aligned} \Psi_{100,200}^{(0)}(1,2) &= \Psi_{100,200}^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = 1s(\mathbf{r}_1)2s(\mathbf{r}_2) \\ \Psi_{200,100}^{(0)}(1,2) &= \Psi_{200,100}^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = 2s(\mathbf{r}_1)1s(\mathbf{r}_2) . \end{aligned} \quad (9.14)$$

Um die Energiekorrektur erster Ordnung zu berechnen, müssen wir die Störungstheorie für entartete Zustände anwenden und die 2×2 -Hamilton-Matrix berechnen. Mit

$$\begin{aligned} h(i)|1s(i)\rangle &= \epsilon_{1s}|1s(i)\rangle \\ h(i)|2s(i)\rangle &= \epsilon_{2s}|2s(i)\rangle \end{aligned} \quad (9.15)$$

erhalten wir unter Berücksichtigung der Orthonormalität der Orbitale

$$\begin{aligned} H_{11} &= H_{22} = \int 1s^*(\mathbf{r}_1)2s^*(\mathbf{r}_2) \left[h(1) + h(2) + \frac{1}{r_{12}} \right] 1s(\mathbf{r}_1)2s(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ &= \epsilon_{1s} + \epsilon_{2s} + J_{1s2s} \\ H_{12} &= H_{21}^* = \int 1s^*(\mathbf{r}_1)2s^*(\mathbf{r}_2) \left[h(1) + h(2) + \frac{1}{r_{12}} \right] 2s(\mathbf{r}_1)1s(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ &= (\epsilon_{1s} + \epsilon_{2s}) \int 1s^*(\mathbf{r}_1)2s(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \int 2s^*(\mathbf{r}_2)1s(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 + K_{1s2s} \\ &= K_{1s2s} . \end{aligned} \quad (9.16)$$

Die *Coulombintegrale* J_{1s2s} und *Austauschintegrale* K_{1s2s} sind wie folgt definiert:

$$\begin{aligned} J_{1s2s} &= (1s1s|2s2s) = \int 1s^*(\mathbf{r}_1)1s(\mathbf{r}_1)\frac{1}{r_{12}}2s^*(\mathbf{r}_2)2s(\mathbf{r}_2)d\mathbf{r}_1d\mathbf{r}_2 \\ K_{1s2s} &= (1s2s|2s1s) = \int 1s^*(\mathbf{r}_1)2s(\mathbf{r}_1)\frac{1}{r_{12}}2s^*(\mathbf{r}_2)1s(\mathbf{r}_2)d\mathbf{r}_1d\mathbf{r}_2 . \end{aligned} \quad (9.17)$$

Das Coulombintegral beschreibt die klassische Coulombwechselwirkung der Elektronen in den Orbitalen $1s$ und $2s$. Das Austauschintegral hat keine klassische Interpretation; es ist eine Folge der Ununterscheidbarkeit der Elektronen. Wir werden seine Bedeutung unten noch näher untersuchen. Allgemein bezeichnet man Integrale der Form

$$(ab|cd) = \int \phi_a^*(\mathbf{r}_1)\phi_b(\mathbf{r}_1)\frac{1}{r_{12}}\phi_c^*(\mathbf{r}_2)\phi_d(\mathbf{r}_2)d\mathbf{r}_1d\mathbf{r}_2 \quad (9.18)$$

als *Zweielektronenintegrale*. Die Eigenwerte von \mathbf{H} erhalten wir durch Lösung der folgenden Gleichung

$$\begin{vmatrix} \epsilon_{1s} + \epsilon_{2s} + J_{1s2s} - E & K_{1s2s} \\ K_{1s2s} & \epsilon_{1s} + \epsilon_{2s} + J_{1s2s} - E \end{vmatrix} = 0 \quad (9.19)$$

Die Lösungen sind

$$E_{\pm}^{2s} = \epsilon_{1s} + \epsilon_{2s} + J_{1s2s} \pm K_{1s2s} . \quad (9.20)$$

Einsetzen dieser Energien in die Eigenwertgleichung und Lösung des resultierenden linearen Gleichungssystems ergibt die Eigenfunktionen

$$\Psi_{\pm}(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{1s(1)2s(2) \pm 2s(1)1s(2)\} . \quad (9.21)$$

Wir sehen, daß Ψ_+ *symmetrisch* und Ψ_- *antisymmetrisch* bezüglich Vertauschung der Elektronen ist. Die antisymmetrische Funktion verschwindet für $r_1 = r_2$, d.h. $\Psi_-(r_1, r_2 = r_1) = 0$. Die Wahrscheinlichkeit, beide Elektronen am gleichen Ort zu finden, ist also für den Zustand Ψ_- Null. Diesen Effekt bezeichnet man als *Fermi-Korrelation*. Die Fermi Korrelation führt zu einer Erniedrigung der Energie, die durch das Austauschintegral beschrieben wird. Umgekehrt ist für die symmetrische Wellenfunktion Ψ_+ die Wahrscheinlichkeit, beide Elektronen nahe beieinander zu finden, vergrößert, und dies führt auf Grund der größeren Coulombabstoßung zu einer Erhöhung der Energie. Die Abhängigkeit der Wahrscheinlichkeitsdichte $|\Psi_{\pm}(r_1, r_2)|^2$ vom Elektronenabstand $r_1 - r_2$ ist in Abb. 9.1 schematisch dargestellt.

Regt man das Elektron nicht ins $2s$ sondern ins $2p$ Orbital an, erhält man für die Energien erster Ordnung analog zu Gl. (9.20)

$$E_{\pm}^{2p} = \epsilon_{1s} + \epsilon_{2p} + J_{1s2p} \pm K_{1s2p} . \quad (9.22)$$

Da die Coulomb und Austauschintegrale J_{1s2p} bzw. K_{1s2p} nicht gleich den entsprechenden Integralen J_{1s2s} und K_{1s2s} sind, sind die Energien der $(1s2s)$ und $(1s2p)$

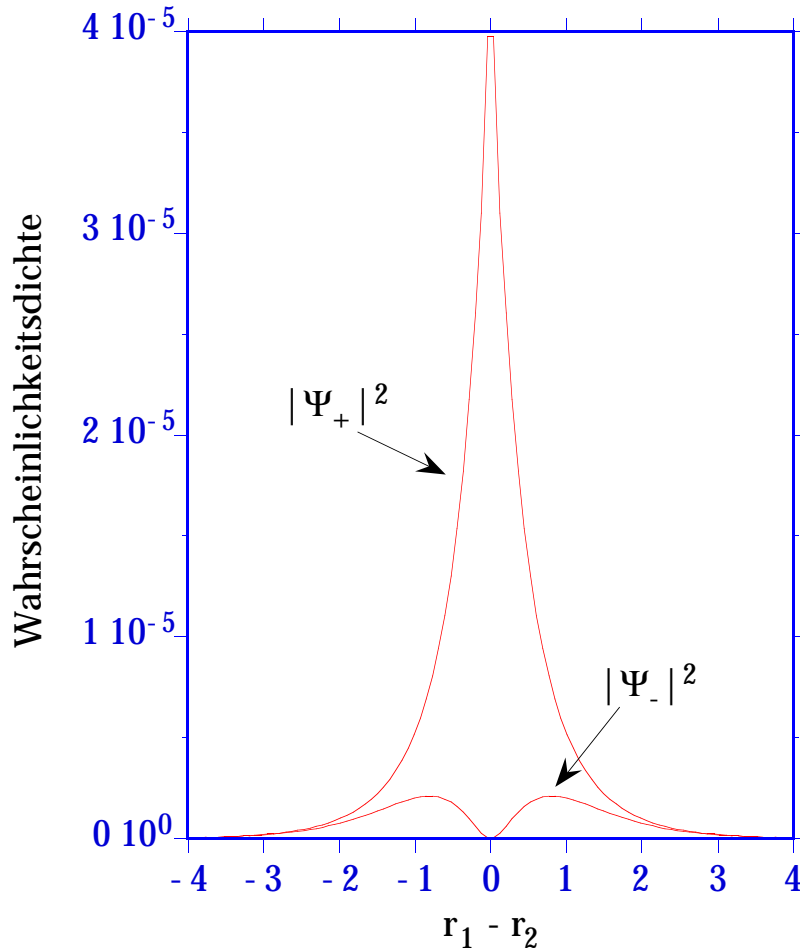


Abbildung 9.1: Wahrscheinlichkeitsdichte $|\Psi_{\pm}(r_1, r_2)|^2$ als Funktion des Elektro- nenabstandes r_{12}

Zustände nicht entartet. Die Coulombabstoßung zwischen 2 Elektronen in $1s$ und $2s$ Orbitalen ist etwas geringer als für zwei Elektronen in $1s$ und $2p$ Orbitalen. Aus diesem Grunde liegen die beiden $1s2s$ Zustände niedriger als die $1s2p$ Zustände. Diese Verhältnisse sind in Abb. 9.2 schematisch dargestellt.

9.3 Spineigenfunktionen des He-Atoms

In Abschnitt 8.7 haben wir gesehen, daß jedem Elektron ein Spin zugeordnet werden muß, der sich wie ein Drehimpuls $j = 1/2$ verhält. Die Einteilchenspinfunktionen sind $\alpha(s_i)$ und $\beta(s_i)$, wobei s_i eine formale Spinkoordinate des Elektrons i darstellt, auf die die Einteilchen-Spinoperatoren $\hat{s}(i)$ wirken. Die Funktionen $\alpha(s_i)$ und $\beta(s_i)$

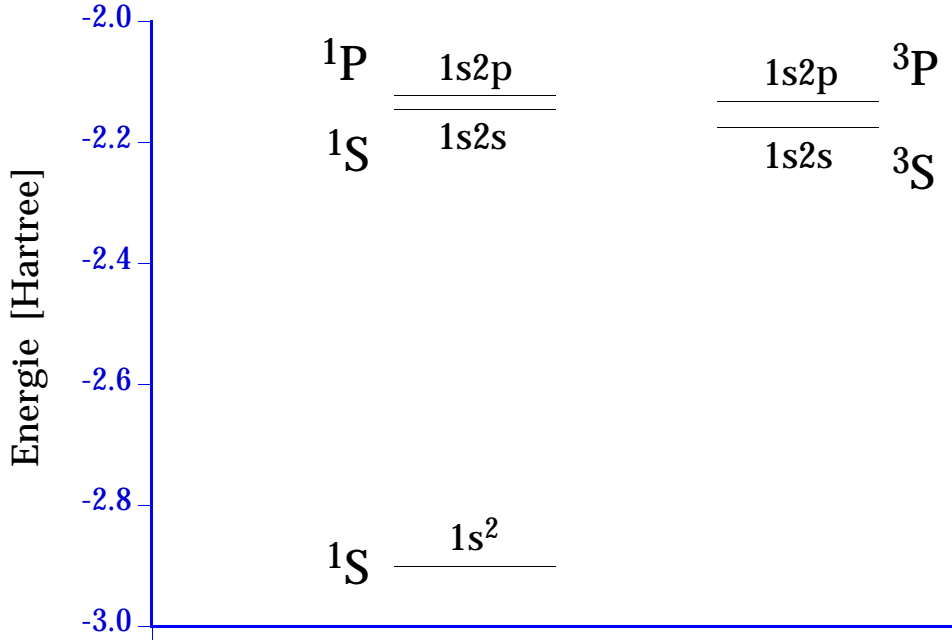


Abbildung 9.2: Aufspaltung der Energieniveaus des He-Atoms

sind Eigenfunktionen der Operatoren $\hat{s}_z(i)$ und $\hat{s}^2(i)$

$$\begin{aligned} \hat{s}^2(i)\alpha(s_i) &= \frac{3}{4}\hbar^2\alpha(s_i) & \hat{s}^2(i)\beta(s_i) &= \frac{3}{4}\hbar^2\beta(s_i) \\ \hat{s}_z(i)\alpha(s_i) &= \frac{1}{2}\hbar\alpha(s_i) & \hat{s}_z(i)\beta(s_i) &= -\frac{1}{2}\hbar\beta(s_i) \end{aligned} \quad (9.23)$$

In Mehrelektronensystemen addieren sich die Spindrehimpulse \mathbf{s}_i der Elektronen vektoriell zu einem Gesamtspin \mathbf{S} . Entsprechend müssen wir die Einteilchen-Spinoperatoren $\hat{\mathbf{s}}(i)$ vektoriell zu Gesamtspinoperatoren $\hat{\mathbf{S}}$ addieren. Wir illustrieren dieses Problem zunächst für den Fall des He-Atoms, d.h. für zwei Elektronen. Im nächsten Kapitel werden die Ergebnisse für N-Elektronensysteme verallgemeinert.

Die Komponenten des Gesamtspinoperators $\hat{\mathbf{S}} = (\hat{S}_x, \hat{S}_y, \hat{S}_z)$ für zwei Elektronen sind

$$\begin{aligned} \hat{S}_x(1,2) &= \hat{s}_x(1) + \hat{s}_x(2) \\ \hat{S}_y(1,2) &= \hat{s}_y(1) + \hat{s}_y(2) \\ \hat{S}_z(1,2) &= \hat{s}_z(1) + \hat{s}_z(2) . \end{aligned} \quad (9.24)$$

Der Betrag des Gesamtspins wird durch den Operator

$$\hat{S}^2(1,2) = \hat{S}_x^2(1,2) + \hat{S}_y^2(1,2) + \hat{S}_z^2(1,2) \quad (9.25)$$

beschrieben. Einsetzen der Definitionen in Gl. (9.25) ergibt

$$\hat{S}^2(1,2) = \hat{s}^2(1) + \hat{s}^2(2) + 2 \hat{\mathbf{s}}(1) \cdot \hat{\mathbf{s}}(2) \quad (9.26)$$

mit

$$\begin{aligned}\hat{s}^2(i) &= \hat{s}_x^2(i) + \hat{s}_y^2(i) + \hat{s}_z^2(i) \\ \hat{s}(1) \cdot \hat{s}(2) &= \hat{s}_x(1)\hat{s}_x(2) + \hat{s}_y(1)\hat{s}_y(2) + \hat{s}_z(1)\hat{s}_z(2) .\end{aligned}\quad (9.27)$$

$\hat{s}_x(i)$ und $\hat{s}_y(i)$ lassen sich durch die im Abschnitt 6.2 eingeführten Step-up bzw. Step-down Operatoren ausdrücken. Aus

$$\begin{aligned}\hat{s}_+(i) &= \hat{s}_x(i) + i \hat{s}_y(i) \\ \hat{s}_-(i) &= \hat{s}_x(i) - i \hat{s}_y(i)\end{aligned}\quad (9.28)$$

folgt

$$\begin{aligned}\hat{s}_x(i) &= \frac{1}{2}(\hat{s}_+(i) + \hat{s}_-(i)) \\ \hat{s}_y(i) &= \frac{1}{2i}(\hat{s}_+(i) - \hat{s}_-(i))\end{aligned}\quad (9.29)$$

Damit kann man $\hat{S}^2(1, 2)$ wie folgt ausdrücken:

$$\hat{S}^2(1, 2) = \hat{s}^2(1) + \hat{s}^2(2) + \hat{s}_-(1)\hat{s}_+(2) + \hat{s}_+(1)\hat{s}_-(2) + 2\hat{s}_z(1)\hat{s}_z(2) . \quad (9.30)$$

Die Zweielektronenspinfunktionen $\Theta_{SM_S}(1, 2)$ müssen Eigenfunktionen der Gesamtspinoperatoren $\hat{S}_z(1, 2)$ und $\hat{S}^2(1, 2)$ sein. Sie können aus Produkten der Einteilchen-spinfunktionen $\alpha(s_1)$, $\beta(s_1)$ und $\alpha(s_2)$, $\beta(s_2)$ aufgebaut werden. Wir können die folgenden vier Produkte bilden

$$\begin{aligned}\alpha(s_1)\alpha(s_2) & \quad M_S = 1 \\ \alpha(s_1)\beta(s_2) & \quad M_S = 0 \\ \beta(s_1)\alpha(s_2) & \quad M_S = 0 \\ \beta(s_1)\beta(s_2) & \quad M_S = -1 .\end{aligned}\quad (9.31)$$

Alle Produkte sind Eigenfunktionen des Operators $\hat{S}_z(1, 2)$ mit Eigenwerten $M_S \hbar$. Wir prüfen jetzt, ob die Funktionen auch Eigenfunktionen zu $\hat{S}^2(1, 2)$ sind. Hierzu verwenden wir Gleichung (9.30) und die Beziehungen

$$\begin{aligned}\hat{s}_+(i)\alpha(s_i) &= 0 & \hat{s}_+(i)\beta(s_i) &= \hbar\alpha \\ \hat{s}_-(i)\alpha(s_i) &= \hbar\beta & \hat{s}_-(i)\beta(s_i) &= 0 ,\end{aligned}\quad (9.32)$$

die sich aus den Gleichungen (6.23), (6.24) und (6.34) für $s = j = 1/2$, $m_s = m = \pm 1/2$ ergeben. Im folgenden schreiben wir anstelle $\alpha(s_i)$ einfach $\alpha(i)$. Einsetzen ergibt

$$\begin{aligned}\hat{S}^2(1, 2)\alpha(1)\alpha(2) &= 2\hbar^2\alpha(1)\alpha(2) \\ \hat{S}^2(1, 2)\alpha(1)\beta(2) &= \hbar^2[\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] \\ \hat{S}^2(1, 2)\beta(1)\alpha(2) &= \hbar^2[\beta(1)\alpha(2) + \alpha(1)\beta(2)] \\ \hat{S}^2(1, 2)\beta(1)\beta(2) &= 2\hbar^2\beta(1)\beta(2)\end{aligned}\quad (9.33)$$

Das erste und das letzte Produkt sind Eigenfunktionen von $\hat{S}^2(1,2)$ mit Eigenwerten $2\hbar^2 = S(S+1)\hbar^2$; in diesen Fällen ist also die Quantenzahl $S = 1$. Die Produkte $\alpha(1)\beta(2)$ und $\beta(1)\alpha(2)$ sind dagegen keine Eigenfunktionen. Man sieht aber sofort, daß die Linearkombinationen $\alpha(1)\beta(2) \pm \beta(1)\alpha(2)$ Eigenfunktionen sind:

$$\begin{aligned}\hat{S}^2(1,2) [\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] &= 2\hbar^2 [\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] \\ \hat{S}^2(1,2) [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] &= 0\hbar^2 [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] .\end{aligned}\quad (9.34)$$

Wenn wir die Funktionen noch normieren, erhalten wir

$$\left. \begin{aligned}\Theta_{11}(1,2) &= \alpha(1)\alpha(2) & S=1, M_S=1 \\ \Theta_{10}(1,2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] & S=1, M_S=0 \\ \Theta_{1-1}(1,2) &= \beta(1)\beta(2) & S=1, M_S=-1 \\ \Theta_{00}(1,2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] & S=0, M_S=0\end{aligned}\right\} \begin{array}{l} \text{Triplett} \\ \\ \\ \text{Singulett} .\end{array}\quad (9.35)$$

Die drei Spineigenfunktionen für $S = 1$ werden als *Triplettfunktionen*, die für $S = 0$ als *Singulettfunktion* bezeichnet. Die Triplettfunktionen sind *symmetrisch* bezüglich Vertauschung der Spinkoordinaten beider Elektronen, die Singulettfunktion ist dagegen *antisymmetrisch*. Man kann diese Spineigenfunktionen auch mit Hilfe der Clebsch-Gordan-Koeffizienten in Tabelle 6.3 für die Kopplung zweier Drehimpulse $1/2$ erhalten (siehe Gl. (6.77) – (6.80)). Die Spinfunktion $\Phi_{10}(1,2)$ kann auch durch Anwendung von $\hat{S}_-(1,2) = \hat{s}_-(1) + \hat{s}_-(2)$ auf die Funktion $\Phi_{11}(1,2)$ oder durch Anwendung von $\hat{S}_+(1,2) = \hat{s}_+(1) + \hat{s}_+(2)$ auf $\Phi_{1-1}(1,2)$ ermittelt werden. $\Phi_{00}(1,2)$ ergibt sich dann mit Hilfe von Satz 2 aus Abschnitt 3.3 aus den Forderungen $\langle \Phi_{00} | \Phi_{1i} \rangle = 0$ ($i = 1, 0, -1$) wobei für Φ_{00} eine Linearkombination aus den vier Spinfunktionen Gl. (9.31) angesetzt wird: $\Phi_{00} = c_1\alpha(1)\alpha(2) + c_2\beta(1)\beta(2) + c_3\alpha(1)\beta(2) + c_4\beta(1)\alpha(2)$. Der Leser möge dies jeweils verifizieren.

Durch Multiplikation der zwei Ortsfunktionen Ψ_{\pm} mit den vier Spinfunktionen Θ_{SM_S} können wir acht Funktionen bilden, die gleichzeitig Eigenfunktionen von \hat{H} , \hat{S}_z und \hat{S}^2 sind. Tatsächlich werden im Spektrum des He-Atoms jedoch nur vier dieser Zustände beobachtet, und zwar diejenigen, die *antisymmetrisch* bezüglich Vertauschung der (Orts und Spin) Koordinaten der beiden Elektronen sind. Diese Tatsache gilt ganz allgemein und wird als *Pauli-Prinzip* bezeichnet:

Die Gesamtwellenfunktion muß antisymmetrisch bezüglich Vertauschung von zwei identischen Teilchen mit halbzahligem Spin (Fermionen) und symmetrisch bezüglich Vertauschung von zwei identischen Teilchen mit ganzzahligem Spin (Bosonen) sein.

Das Pauli-Prinzip kann als zusätzliches Postulat der Quantenmechanik betrachtet werden. Es folgt nur aus experimentellen Beobachtungen und läßt sich nicht *a priori* beweisen.

Für das He-Atom erhalten wir antisymmetrische Gesamtwellenfunktionen nur durch Kopplung einer symmetrischen Ortsfunktion mit der antisymmetrischen Singulett-Spinfunktion oder einer antisymmetrischen Ortsfunktion mit den symmetrischen

Triplettspinfunktionen. Für den Grundzustand erhalten wir nur eine Singulettfunktion

$$\begin{aligned} {}^1\Psi_{1s^2}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) &= 1s(\mathbf{r}_1)1s(\mathbf{r}_2)\frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(s_1)\beta(s_2) - \beta(s_1)\alpha(s_2)] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}}\{1s(\mathbf{x}_1)1\bar{s}(\mathbf{x}_2) - 1\bar{s}(\mathbf{x}_1)1s(\mathbf{x}_2)\} \end{aligned} \quad (9.36)$$

Der hochgestellte Index vor dem Ψ bezeichnet die *Spin-Multiplizität* des Zustandes (1 für Singulett, 2 für Dublett, 3 für Tripletts usw.). In Gl. (9.36) haben wir Orts-Spinkoordinaten $\mathbf{x}_i = (\mathbf{r}_i, s_i)$ eingeführt und *Spinorbitale* definiert:

$$\begin{aligned} 1s(\mathbf{x}_1) &= 1s(\mathbf{r}_1)\alpha(s_1) \\ 1\bar{s}(\mathbf{x}_1) &= 1s(\mathbf{r}_1)\beta(s_1) . \end{aligned} \quad (9.37)$$

bzw. allgemein

$$\begin{aligned} \phi_k(\mathbf{x}_i) &\equiv \phi_k(\mathbf{r}_i)\alpha(s_i) \\ \bar{\phi}_k(\mathbf{x}_i) &\equiv \phi_k(\mathbf{r}_i)\beta(s_i) \end{aligned} \quad (9.38)$$

Ein antisymmetrisches Produkt von Spinorbitalen kann in Form einer *Slaterdeterminante* geschrieben werden, z.B. die Funktion in Gl. (9.36)

$${}^1\Psi_{1s^2}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s(\mathbf{x}_1) & 1\bar{s}(\mathbf{x}_1) \\ 1s(\mathbf{x}_2) & 1\bar{s}(\mathbf{x}_2) \end{vmatrix} \equiv ||1s(\mathbf{x}_1)1\bar{s}(\mathbf{x}_2)|| . \quad (9.39)$$

Die Spalten einer Slaterdeterminante enthalten verschiedene Spinorbitale, die Zeilen verschiedene Elektronen (Konvention). Die Doppelstriche bezeichnen allgemein ein normiertes antisymmetrisiertes Produkt der zwischen ihnen stehenden Spinorbitale. Wir werden Slaterdeterminanten im nächsten Kapitel ausführlicher diskutieren.

Die Tripletts-Wellenfunktionen des Grundzustandes sind auf Grund des Pauli-Prinzips nicht zulässig, da sowohl die Orts- als auch die Spinfunktionen symmetrisch bezüglich Vertauschung der Elektronenkoordinaten sind. Allgemein gilt, daß ein Orbital niemals von zwei Elektronen mit gleichem Spin besetzt werden darf. Jedes Orbital kann somit maximal zwei Elektronen aufnehmen, und diese müssen entgegengesetzten Spin besitzen. Diese Tatsache, die auch als *Paulisches Ausschließungsprinzip* bezeichnet wird, hat extrem weitreichende Konsequenzen. Auf ihr beruht die Systematik des Periodensystems der Elemente und somit die gesamte Chemie.

Für die elektronisch angeregte Singulett Konfiguration $1s2s$ ergibt sich

$${}^1\Psi_{1s2s}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\{||1s(\mathbf{x}_1)2\bar{s}(\mathbf{x}_2)|| - ||1\bar{s}(\mathbf{x}_1)2s(\mathbf{x}_2)||\}$$

und für die Triplettsfunktionen

$$\begin{aligned} {}^3\Psi_{1s2s}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)_{M_S=1} &= ||1s(\mathbf{x}_1)2s(\mathbf{x}_2)|| \\ {}^3\Psi_{1s2s}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)_{M_S=0} &= \frac{1}{\sqrt{2}}\{||1s(\mathbf{x}_1)2\bar{s}(\mathbf{x}_2)|| + ||1\bar{s}(\mathbf{x}_1)2s(\mathbf{x}_2)||\} \\ {}^3\Psi_{1s2s}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)_{M_S=-1} &= ||1\bar{s}(\mathbf{x}_1)2\bar{s}(\mathbf{x}_2)|| . \end{aligned}$$

Die Funktionen ${}^1\Psi_{1s2s}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$ und ${}^3\Psi_{1s2s}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)_{M_S=0}$ sind Linearkombinationen von jeweils zwei Slaterdeterminanten. Durch Bildung der Erwartungswerte über \hat{H} erhält man die gleichen Energieausdrücke wie ohne Berücksichtigung des Spins (dies gilt nur für diesen einfachen Zweielektronenfall!). Die drei Triplettfunktionen sind entartet und gegenüber der zur gleichen Orbitalkonfiguration gehörenden Singulettfunktion um $2K_{1s2s}$ erniedrigt (vergl. die erste Hundsche Regel in Abschnitt 10.9.) Anschaulich kann man dies dadurch erklären, daß im Triplett zwei Elektronen den gleichen Spin besitzen und sich somit nicht am gleichen Ort aufhalten können. Die Bewegungen von zwei Elektronen mit gleichem Spin sind also voneinander abhängig, sie weichen sich aus. Dieser Effekt, der zur zu einer Abnahme der Elektronenabstoßung und zu einer Erniedrigung der Gesamtenergie führt, wird als *Fermi-Korrelation* bezeichnet (vergl. Abschnitt 9.2).

10 Vielteilchen-Wellenfunktionen

10.1 Unabhängige Teilchen

In diesem Abschnitt wollen wir die für das He-Atom erhaltenen Ergebnisse für beliebige N-Elektronen-Atome verallgemeinern. Der Atomkern soll sich in Ruhe und im Koordinatenursprung befinden, so daß der Hamilton-Operator nur von den Elektronenkoordinaten abhängt. Wir können diesen *elektronischen* Hamilton-Operator H_{el} als Summe von Einteilchen- und Zweiteilchenoperatoren schreiben:

$$\begin{aligned}\hat{H}_{el} &= \sum_i \hat{h}(i) + \sum_{i>j} g(i,j) \\ &= \sum_i \hat{h}(i) + \frac{1}{2} \sum'_{i,j} g(i,j) .\end{aligned}\quad (10.1)$$

Der Strich am Summenzeichen in der zweiten Zeile von Gl. (10.1) bedeutet, daß der Term für $i = j$ in der Summe ausgelassen wird. Der Einteilchenoperator $\hat{h}(i)$ beinhaltet den Operator der kinetischen Energie des Elektrons i und die Coulombwechselwirkung des Elektrons mit dem Kern. In atomaren Einheiten lautet $\hat{h}(i)$

$$\hat{h}(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z_K}{r_i} . \quad (10.2)$$

Der Zweiteilchenoperator $g(i,j)$ beschreibt die Coulombabstoßung der Elektronen i und j

$$g(i,j) = \frac{1}{r_{ij}} \quad (10.3)$$

mit

$$r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| = \sqrt{(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2} . \quad (10.4)$$

Wir wollen wieder zuerst die Form der elektronischen Wellenfunktion für den Fall betrachten, daß die Elektronenwechselwirkungen $g(i,j)$ vernachlässigt werden können, so daß

$$\hat{H}^{(0)} = \sum_{i=1}^N \hat{h}(i) . \quad (10.5)$$

Die Lösungen der Einteilchen-Schrödinger-Gleichung seien bekannt:

$$\hat{h}(i) \phi_k(\mathbf{r}_i) = \epsilon_k \phi_k(\mathbf{r}_i). \quad (10.6)$$

Die Einteilchenfunktionen $\phi_k(\mathbf{r}_i)$ nennen wir *Orbitale*, die Eigenwerte ϵ_k *Orbitalenergien*. Von den unendlich viele Eigenlösungen der Gl. (10.6) müssen wir N Orbitale auswählen, die mit Elektronen besetzt werden. Man bezeichnet diese Funktionen als *besetzte Orbitale*, die übrigen als *unbesetzte* oder *virtuelle Orbitale*.

Jedem Elektron muß noch ein Spin zugeordnet werden; zu jedem Eigenwert ϵ_k gibt es daher zwei energetisch entartete Spinorbitale $\phi_k(\mathbf{x}_i) \equiv \phi_k(\mathbf{r}_i)\alpha(s_i)$ und $\bar{\phi}_k(\mathbf{x}_i) \equiv \phi_k(\mathbf{r}_i)\beta(s_i)$. Allgemein bezeichnen wir die Spinorbitale mit $\psi_k(\mathbf{x}_i)$. Man überzeugt sich leicht, daß die Eigenfunktionen $\Psi_n^{(0)}$ des N -Teilchenoperators $\hat{H}^{(0)}$ Produkte der besetzten Spinorbitale und die Eigenwerte $E_n^{(0)}$ Summen der entsprechenden Orbitalenergien sind:

$$\hat{H}^{(0)} \Psi_n^{(0)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = E_n^{(0)} \Psi_n^{(0)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N), \quad (10.7)$$

$$\Psi_n^{(0)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \psi_k(\mathbf{x}_1) \psi_l(\mathbf{x}_2) \dots \psi_p(\mathbf{x}_N), \quad (10.8)$$

$$E_n^{(0)} = \epsilon_k + \epsilon_l + \dots + \epsilon_p. \quad (10.9)$$

Verschiedene Produkte stellen verschiedene Eigenfunktionen dar; der Index n steht also für jeweils einen Satz von N *besetzten* Orbitalen, die durch die Indizes $\{k, l, \dots, p\}$ spezifiziert sind. Man nennt eine bestimmte Auswahl von besetzten Orbitalen eine *Elektronenkonfiguration*.

10.2 Das Pauli-Prinzip und Slaterdeterminanten

Nach dem *Pauli-Prinzip* muß die Wellenfunktion antisymmetrisch für Teilchen mit halbzahligen Spin (Fermionen) und symmetrisch für Teilchen mit ganzzahligen Spin (Bosonen) sein. Da die Elektronen den Spin $1/2$ besitzen, muß also für eine beliebige Permutation \hat{P}_i der Elektronenkoordinaten gelten

$$\hat{P}_i \Psi = (-1)^{p_i} \Psi, \quad (10.10)$$

wobei die *Parität* p_i die Anzahl der vorgenommenen Vertauschungen (Transpositionen) darstellt. Um die Antisymmetrieforderung zu erfüllen, müssen wir die Elektronen auf alle möglichen Weisen auf einen gegebenen Satz von N Spinorbitalen $\{\psi_k, \psi_l, \dots, \psi_p\}$ verteilen und eine antisymmetrische Linearkombination der $N!$ resultierenden Produkte bilden:

$$\Phi_n(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{i=1}^{N!} (-1)^{p_i} \hat{P}_i \psi_k(\mathbf{x}_1) \psi_l(\mathbf{x}_2) \dots \psi_p(\mathbf{x}_N) \quad (10.11)$$

Man bezeichnet $\hat{A} = (N!)^{-1/2} \sum_{i=1}^{N!} (-1)^{p_i} \hat{P}_i$ als *Antisymmetrisierungsoperator*. Der Faktor $(N!)^{-1/2}$ normiert die Funktion. Das antisymmetrisierte Produkt kann

auch in Form einer *Slaterdeterminante* geschrieben werden

$$\Phi_n = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_k(\mathbf{x}_1) & \psi_l(\mathbf{x}_1) & \psi_m(\mathbf{x}_1) & \cdots & \psi_p(\mathbf{x}_1) \\ \psi_k(\mathbf{x}_2) & \psi_l(\mathbf{x}_2) & \psi_m(\mathbf{x}_2) & \cdots & \psi_p(\mathbf{x}_2) \\ \psi_k(\mathbf{x}_3) & \psi_l(\mathbf{x}_3) & \psi_m(\mathbf{x}_3) & \cdots & \psi_p(\mathbf{x}_3) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_k(\mathbf{x}_N) & \psi_l(\mathbf{x}_N) & \psi_m(\mathbf{x}_N) & \cdots & \psi_p(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} \equiv \|\psi_k(\mathbf{x}_1) \psi_l(\mathbf{x}_2) \psi_m(\mathbf{x}_3) \cdots \psi_p(\mathbf{x}_N)\| \quad (10.12)$$

Da der Hamilton-Operator $\hat{H}^{(0)}$ in gleicher Weise auf die Koordinaten aller Elektronen wirkt, d.h. symmetrisch bezüglich Permutation der Elektronenkoordinaten ist, stellt das Produkt $\psi_k(\mathbf{x}_2) \psi_l(\mathbf{x}_1) \dots \psi_p(\mathbf{x}_N)$ ebenso eine Eigenfunktion zu $\hat{H}^{(0)}$ wie $\psi_l(\mathbf{x}_1) \psi_k(\mathbf{x}_2) \dots \psi_p(\mathbf{x}_N)$ dar. Die Eigenwerte sind unabhängig von der Vertauschung der Elektronenkoordinaten \mathbf{x}_1 und \mathbf{x}_2 . Dies gilt analog für beliebige andere Permutationen. Auch wenn man das Vorzeichen des Orbitalprodukts ändert, bleibt es eine Eigenfunktion. Folglich ist die Slaterdeterminante immer noch eine Eigenfunktion von $\hat{H}^{(0)}$ mit gleichem Eigenwert wie ein einfaches Orbitalprodukt (s. Gl. 10.9).

Die Darstellung der Wellenfunktion als ein antisymmetrisiertes Orbitalprodukt $\Psi_n^{(0)} = \Phi_n$ ist die einfachste Näherung für eine akzeptable N -Elektronen-Wellenfunktion. Diese Form der Wellenfunktion ist nur dann eine exakte Lösung der Schrödinger-Gleichung, wenn der Hamilton-Operator als Summe von unabhängigen Einteilchen-Operatoren geschrieben werden kann (siehe Abschnitt 10.1). Bei Berücksichtigung der Elektronenwechselwirkung nach Störungstheorie erster Ordnung erhalten wir:

$$E_n = E_n^{(0)} + \sum_{i>j} \langle \Psi_n^{(0)} | g(i, j) | \Psi_n^{(0)} \rangle = \langle \Psi_n^{(0)} | \hat{H} | \Psi_n^{(0)} \rangle . \quad (10.13)$$

Die Energie erster Ordnung ist ein Erwartungswert und somit eine obere Schranke zur exakten Energie. Die Wellenfunktion ist jedoch keine Eigenfunktion von \hat{H} , also keine exakte Lösung.

10.3 Die Hartree-Fock-Näherung

Man kann eine erhebliche Verbesserung der Wellenfunktion erhalten, wenn man als Orbitale nicht die Eigenfunktionen von $\hat{h}(i)$ verwendet, sondern sie durch Minimierung des Energieerwartungswertes nach dem Variationsprinzip optimiert. Diese Methode wird als *Hartree-Fock-Näherung* bezeichnet. Sie bildet die Grundlage für die meisten praktischen Berechnungen von elektronischen Wellenfunktionen. In Kapitel 11 wird gezeigt, daß die Variation zu einer modifizierten Eigenwertgleichung für die Bestimmung der Orbitale führt

$$\hat{f}(i) \psi_k(\mathbf{x}_i) = \epsilon_k \psi_k(\mathbf{x}_i) . \quad (10.14)$$

Der Einelektronenoperator $\hat{f}(i)$ beinhaltet dabei zusätzlich zu $\hat{h}(i)$ ein *mittleres Potential* $\hat{g}(i)$, das die Wechselwirkung des Elektrons i mit den übrigen $N - 1$

Elektronen beschreibt:

$$\begin{aligned}\hat{f}(i) &= \hat{h}(i) + \hat{g}(i) \\ \hat{g}(i) &= \sum_l^{bes} [\hat{j}_l(i) - \hat{k}_l(i)] .\end{aligned}\quad (10.15)$$

Hier läuft die Summe l über alle in der Slaterdeterminante besetzten Spinorbitale. Der Coulomb-Operator $\hat{j}_l(i)$ beschreibt die Coulombwechselwirkung des Elektrons i mit einem beliebigen anderen Elektron j im Orbital ψ_l

$$\hat{j}_l(i) = \int d\mathbf{x}_j \psi_l^*(\mathbf{x}_j) \frac{1}{r_{ij}} \psi_l(\mathbf{x}_j) \quad (10.16)$$

Der Erwartungswert

$$\begin{aligned}\langle \psi_k(\mathbf{x}_i) | \hat{j}_l(i) | \psi_k(\mathbf{x}_i) \rangle &= \int d\mathbf{x}_i \int d\mathbf{x}_j \psi_k^*(\mathbf{x}_i) \psi_k(\mathbf{x}_i) \frac{1}{r_{ij}} \psi_l^*(\mathbf{x}_j) \psi_l(\mathbf{x}_j) \\ &= (kk|ll)\end{aligned}\quad (10.17)$$

entspricht der klassischen Coulombwechselwirkung der Elektronen i und j in den Spinorbitalen ψ_k und ψ_l . Der Operator \hat{k}_l tritt als Folge des Pauli-Prinzips auf und hat keine direkte klassische Interpretation. Er ist ein *Integraloperator* und kann nur durch seine Wirkung auf eine beliebige Einteilchenfunktion $\psi_k(\mathbf{x}_i)$ definiert werden:

$$\hat{k}_l(i) \psi_k(\mathbf{x}_i) = \int d\mathbf{x}_j \psi_l^*(\mathbf{x}_j) \frac{1}{r_{ij}} \psi_k(\mathbf{x}_j) \psi_l(\mathbf{x}_i) . \quad (10.18)$$

Auf der rechten Seite dieser Gleichung sind die Elektronenkoordinaten i und j vertauscht, und \hat{k}_l wird daher als *Austauschoperator* bezeichnet. Die Erwartungswerte über diesen Operator sind *Austauschintegrale*, die wir bereits in Abschnitt 9.2 [vergl. Gl. (9.17)] kennengelernt haben:

$$\begin{aligned}\langle \psi_k(\mathbf{x}_i) | \hat{k}_l(i) | \psi_k(\mathbf{x}_i) \rangle &= \int d\mathbf{x}_i \int d\mathbf{x}_j \psi_k^*(\mathbf{x}_i) \psi_l(\mathbf{x}_i) \frac{1}{r_{ij}} \psi_l^*(\mathbf{x}_j) \psi_k(\mathbf{x}_j) \\ &= (kl|lk) .\end{aligned}\quad (10.19)$$

Der Erwartungswert über den Einteilchenoperator $\hat{g}(i)$

$$\langle \psi_k(\mathbf{x}_i) | \hat{g}(i) | \psi_k(\mathbf{x}_i) \rangle = \sum_l^{bes} [(kk|ll) - (kl|lk)] \quad (10.20)$$

beschreibt quantenmechanisch die mittlere elektrostatische Wechselwirkung des Elektrons i im Orbital ψ_k mit allen übrigen Elektronen, die sich in den besetzten Orbitalen ψ_l befinden. Man beachte, daß der Term für $k = l$ verschwindet; die Wechselwirkung eines Elektrons mit sich selbst wird also automatisch ausgeschlossen.

Da der Elektronenwechselwirkungsoperator $\hat{g}(i)$ von den Lösungen ψ_k der Eigenwertgleichung (10.14) abhängt, muß man zur Optimierung der Orbitale ein iteratives Verfahren anwenden. In jeder Iteration wird angenommen, daß der Fock-Operator \hat{f} konstant ist und mit dieser Annahme dann Gl. (10.14) gelöst. Mit Hilfe der so erhaltenen Orbitale ψ_k wird ein neuer Fock-Operator \hat{f} konstruiert. Dieses Vorgehen wird so lange wiederholt, bis sich die Orbitale (innerhalb einer vorgegebenen Toleranz, engl. threshold) nicht mehr ändern, also *Konvergenz* erreicht ist. Man sagt, die Lösung ist dann *selbstkonsistent*, und die iterative Optimierungsmethode wird als *Hartree-Fock-Selbstkonsistenzverfahren* (SCF, engl. *Self-Consistent Field*) bezeichnet. Wir werden diese Methode in Kapitel 11 ausführlich besprechen. Der Energieerwartungswert für die Hartree-Fock-Wellenfunktion ist

$$E_n^{HF} = \sum_i^{bes} \left[\epsilon_i - \frac{1}{2} \langle \psi_i | \hat{g} | \psi_i \rangle \right]. \quad (10.21)$$

Die Summe läuft wieder über alle in Φ_n besetzten Orbitale. Der Erwartungswert ist nicht gleich der Summe der Orbitalenergien, da in dieser Summe die Elektronenwechselwirkungen insgesamt doppelt vorkommen. Dies wird durch den zweiten Term in der Summe korrigiert.

Obwohl jede Slaterdeterminante, die aus HF-Orbitalen aufgebaut ist, eine Eigenfunktion von $\hat{H}_{HF} = \sum_i \hat{f}(i)$ ist, läßt sich mit dem Hartree-Fock Verfahren nur der jeweils tiefste Zustand mit einer gegebenen räumlichen und Spinsymmetrie optimieren.

10.4 Møller-Plesset-Störungstheorie

Die Hartree-Fock-Wellenfunktion stellt für die meisten Atome und Moleküle eine relativ gute Näherung dar. Eine exakte Darstellung der N -Elektronen-Wellenfunktion Ψ_n ist allerdings mit Hilfe einer einzigen Slaterdeterminante Φ_n nicht möglich, da die Elektronenwechselwirkungen dann nur gemittelt berücksichtigt werden können. Eine verfeinerte Beschreibung muß auch direkte (instantane) Wechselwirkungen der Elektronen in Betracht ziehen. Diese Wechselwirkung wird als *Elektronenkorrelation* bezeichnet. Die Elektronenkorrelation kann durch eine Linearkombination von Slaterdeterminanten beschrieben werden.

Den Einfluß weiterer Slaterdeterminanten auf die Wellenfunktion und die Energie kann man sich störungstheoretisch leicht klarmachen. Die beste Energie für eine einzige Slaterdeterminante ist die nach dem Variationsprinzip erhaltene Hartree-Fock-Energie. Die Hartree-Fock- N -Elektronen-Wellenfunktion $\Psi^{(0)}$ ist Eigenfunktion des Operators

$$\hat{H}^{(0)} = \sum_{i=1}^N \hat{f}(i). \quad (10.22)$$

Dieser Operator ist *nicht* gleich dem exakten Hamilton-Operator, da bei der Summierung der in $\hat{f}(i)$ enthaltenen mittleren Potentiale die Elektronenwechselwirkung

insgesamt doppelt gezählt wird. Definiert man die Differenz von $\hat{H}^{(0)}$ und dem exakten \hat{H} als Störoperator

$$\hat{H}^{(1)} = \hat{H} - \hat{H}^{(0)} \quad (10.23)$$

und verwendet die Eigenfunktionen $\Psi_n^{(0)} = \Phi_n$ von $\hat{H}^{(0)}$ als Basis, so ergibt sich für die Wellenfunktion in erster und die Energie in zweiter Ordnung für den Zustand n analog zu den Gleichungen (8.49) und (8.50), wobei wegen $\langle \Phi_m | \hat{H}^{(0)} | \Phi_n \rangle = E_m^0 \delta_{mn}$ statt $\hat{H}^{(1)}$ der Operator \hat{H} verwendet wird:

$$\begin{aligned} \Psi_n &= \Psi_n^{(0)} + \Psi_n^{(1)} = \Phi_n - \sum'_m \frac{\langle \Phi_m | \hat{H} | \Phi_n \rangle}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}} \Phi_m \\ E_n &= E_n^{(0)} + E_n^{(1)} + E_n^{(2)} = \langle \Phi_n | \hat{H} | \Phi_n \rangle - \sum'_m \frac{|\langle \Phi_n | \hat{H} | \Phi_m \rangle|^2}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}} \end{aligned} \quad (10.24)$$

Die Summen laufen über alle Zustände $m \neq n$. Die verbesserte Wellenfunktion ist also eine *Linearkombination* von Slaterdeterminanten Φ_m . Die Wellenfunktion nullter Ordnung ist die Hartree-Fock-Determinante Φ_n . Die Energie erster Ordnung ist gleich der Hartree-Fock-Energie [vergl. Gl. (10.21)]

$$E_n^{HF} = E_n^{(0)} + E_n^{(1)} = \langle \Phi_n | \hat{H} | \Phi_n \rangle . \quad (10.25)$$

Zur Wellenfunktion tragen in erster Ordnung alle diejenigen Slaterdeterminanten bei, die über den Hamilton-Operator an Φ_n koppeln, d.h. für die die Matrixelemente $\langle \Phi_m | \hat{H} | \Phi_n \rangle$ ($n \neq m$) nicht verschwinden. Zum Beispiel tragen zur Grundzustandswellenfunktion des He-Atoms auch die angeregten Konfigurationen $|2s^2\rangle$, $|2p^2\rangle$ etc. bei; die Koeffizienten dieser Konfigurationen sind allerdings klein. Die Energiedifferenzen $E_m^{(0)} - E_n^{(0)}$ in Gl. (10.24) sind Summen und Differenzen der Orbitalenergien ϵ_k (siehe Gl. (10.9)). Diese Methode wird als *Møller-Plesset-Störungstheorie* zweiter Ordnung (MP2) bezeichnet und heute routinemäßig zur Berechnung von atomaren oder molekularen Energien eingesetzt.

Die Differenz zwischen der exakten Energie und der Hartree-Fock-Energie wird als *Korrelationsenergie* bezeichnet. Sie beträgt ca 1% der HF-Energie. Die störungstheoretisch berechnete Energiekorrektur zweiter Ordnung für den Grundzustand Ψ_1

$$E_{korr}^{(2)} = - \sum_{m>1} \frac{|\langle \Phi_1 | \hat{H} | \Phi_m \rangle|^2}{E_m^{(0)} - E_1^{(0)}} . \quad (10.26)$$

ist immer negativ und meist eine recht gute Näherung für die exakte Korrelationsenergie. Allerdings stellt die MP2-Energie keine Variationslösung dar und ist somit keine obere Schranke zur exakten Energie. Allgemein kann man erwarten, daß die Møller-Plesset-Störungstheorie nur dann zuverlässige Resultate liefert, wenn die Korrekturen klein sind, d.h. die Hartree-Fock-Wellenfunktion bereits eine sehr gute Näherung darstellt. Falls energetisch sehr tiefliegende Zustände vorhanden sind, werden die Energiedifferenzen $E_m^{(0)} - E_1^{(0)}$ klein und somit die Korrekturen groß, und die MP2-Störungstheorie wird versagen. Dies ist z.B. in Übergangsmetallverbindungen und in elektronisch angeregten Zuständen häufig der Fall.

10.5 Konfigurationswechselwirkung

Wie schon erwähnt, ist die Störungsentwicklung nicht immer konvergent, und die störungstheoretisch berechneten Energien sind keine oberen Schranken zur exakten Energie des Grundzustandes. Man verwendet daher häufig Variationsverfahren, um molekulare Wellenfunktionen und Energien zu berechnen. Dabei wird die Wellenfunktion als Linearkombination von Slaterdeterminanten Φ_I geschrieben

$$\Psi_n(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \sum_I c_I^{(n)} \Phi_I(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N), \quad (10.27)$$

und die Koeffizienten c_I werden nach dem Variationsprinzip optimiert. Dies erfordert die Lösung der Matrix-Eigenwertgleichung

$$\sum_J \langle \Phi_I | \hat{H} | \Phi_J \rangle c_J^{(n)} = E_n c_I^{(n)}. \quad (10.28)$$

Hierfür benötigen wir im Gegensatz zur Störungstheorie 2. Ordnung *alle* Matrixelemente $\langle \Phi_I | \hat{H} | \Phi_J \rangle$ (in MP2 benötigt man nur eine Spalte der \mathbf{H} -Matrix zur Berechnung der Energie). Diese Methode wird als *Konfigurationswechselwirkung* (*CI*, engl. *Configuration Interaction*) bezeichnet. Die beste mögliche Lösung wird erhalten, wenn in der Entwicklung (10.27) alle Slaterdeterminanten berücksichtigt werden, die man aus einem vorgegebenen Satz von Orbitalen erzeugen kann. Ein solches *vollständiges CI* (*FCI*, engl. *full CI*) ist allerdings in der Praxis nur in Ausnahmefällen möglich, da die Anzahl der Slaterdeterminanten enorm schnell mit der Zahl der Elektronen und Orbitale anwächst. Viele Näherungen beruhen daher auf der Selektion bestimmter Konfigurationen mittels ihrer störungstheoretisch abgeschätzten Beiträge zur Energie. Eine andere Möglichkeit besteht darin, nur alle Konfigurationen zu berücksichtigen, die in erster Ordnung einen Beitrag zur Wellenfunktion geben. Wir werden in Kapitel 11.1 sehen, daß hierzu alle Konfigurationen gehören, die sich um ein oder zwei Spinorbitale von der Hartee-Fock-Determinante unterscheiden. Dieser Fall wird als Single-Doubles CI (SD-CI) bezeichnet.

10.6 Das Aufbauprinzip und Periodensystem

Im Rahmen der Hartree-Fock Näherung wird die N -Elektronen-Wellenfunktion eines Atom- oder Molekülzustandes durch eine Slaterdeterminante beschrieben. Die Auswahl der Orbitale, aus denen diese Slaterdeterminante konstruiert wird, bildet eine Elektronenkonfiguration. Dabei kann nach dem Pauli-Prinzip jedes Orbital mit maximal zwei Elektronen besetzt werden; z. B. haben wir für den einfachen Fall des He-Atoms die Elektronenkonfigurationen $1s^2$, $1s2s$ und $1s2p$ betrachtet. Obwohl die Summe der Orbitalenergien nicht gleich der Gesamtenergie ist (siehe Abschnitt 10.3), erhält man in den meisten Fällen den Grundzustand (d.h. die niedrigste Gesamtenergie), wenn man die Orbitale mit den niedrigsten Orbitalenergien besetzt (*Aufbauprinzip*). Für die Atome ist die Reihenfolge der Orbitalenergien $\epsilon_{1s} < \epsilon_{2s} < \epsilon_{2p} < \epsilon_{3s} < \epsilon_{3d} < \epsilon_{3p} \dots$, so daß sich für die

Grundzustände der Atome folgende Elektronenkonfigurationen ergeben: $H(1s^1)$, $He(1s^2)$, $Li(1s^2 2s)$, $Be(1s^2, 2s^2)$, $B(1s^2, 2s^2 2p^1)$, $C(1s^2, 2s^2, 2p^2)$, $N(1s^2, 2s^2, 2p^3)$, $O(1s^2, 2s^2, 2p^4)$, $F(1s^2, 2s^2, 2p^5)$, $Ne(1s^2, 2s^2, 2p^6)$ usw. Beim He ist die K-Schale (Hauptquantenzahl $n = 1$) beim Ne auch die L-Schale ($n = 2$) voll besetzt. Die Schalenstruktur des Periodensystems resultiert also aus dem Pauli-Prinzip und der Zahl der möglichen Drehimpulseigenfunktionen für ein gegebenes n .

Durch Angabe der Elektronenkonfiguration ist allerdings der Zustand eines Atoms i.A. noch nicht vollständig charakterisiert, denn in Fällen mit unvollständig gefüllten Schalen können die Spins der Elektronen verschieden gekoppelt werden. Zum Beispiel könnte man im Falle des C-Atoms zwei Elektronen mit entgegengesetztem Spin in ein p -Orbital (z.B. Konfiguration p_0^2) oder in zwei verschiedene p -Orbitale (z.B. Konfiguration $p_0^1 p_1^1$) setzen. Im letzten Fall könnten wir einen Singulett und einen Triplett-Zustand bilden, die sich energetisch unterscheiden. In den nächsten Abschnitten wird gezeigt, wie wir die erlaubten Zustände konstruieren können und durch welche *Termsymbole* sie im Detail bezeichnet werden. Über die relative energetische Lage der Zustände einer Elektronenkonfiguration geben die *Hund'schen Regeln* Auskunft.

10.7 Spineigenfunktionen für N-Elektronen-Wellenfunktionen

Eine akzeptable N -Elektronen-Wellenfunktion muß nicht nur dem Pauli-Prinzip genügen, sondern auch eine Eigenfunktion der N -Teilchen Spinoperatoren

$$\begin{aligned}\hat{S}_z(1, 2, \dots, N) &= \sum_{i=1}^N \hat{s}_z(i) \\ \hat{S}^2(1, 2, \dots, N) &= \hat{S}_x^2(1, 2, \dots, N) + \hat{S}_y^2(1, 2, \dots, N) + \hat{S}_z^2(1, 2, \dots, N)\end{aligned}\quad (10.29)$$

sein. Da sich Spins wie Drehimpulse verhalten, können die N -Elektronen-Spinfunktionen $\Theta(s_1, s_2, \dots, s_N)$ mit Hilfe der Clebsch-Gordan Koeffizienten durch Koppelung der Einteilchen-Spinfunktionen $\alpha(s_i)$, $\beta(s_i)$ konstruiert werden. Dabei ergeben sich Linearkombinationen von Produkten der Einteilchen-Spinfunktionen. Wir wollen hier nur einige wichtige Spezialfälle betrachten.

Zunächst teilen wir unsere N Elektronen in zwei Gruppen, $1 \dots n$ und $n + 1 \dots N$, auf und definieren Spinoperatoren für die Teilsätze:

$$\begin{aligned}\hat{S}_{1\alpha} &= \sum_{i=1}^n \hat{s}_\alpha(i) \\ \hat{S}_{2\alpha} &= \sum_{i=n+1}^N \hat{s}_\alpha(i) \quad \text{für } \alpha = \{x, y, z\}.\end{aligned}\quad (10.30)$$

Dann können wir die N -Teilchen Spinoperatoren wie folgt zerlegen:

$$\begin{aligned}
 \hat{S}_\alpha(1 \dots N) &= \hat{S}_{1\alpha} + \hat{S}_{2\alpha} \quad \text{für } \alpha = \{x, y, z\} \\
 \hat{S}^2(1 \dots N) &= \hat{S}_1^2 + \hat{S}_2^2 + 2\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \\
 &= \hat{S}_1^2 + \hat{S}_2^2 + \hat{S}_{1-}\hat{S}_{2+} + \hat{S}_{1+}\hat{S}_{2-} + 2\hat{S}_{1z}\hat{S}_{2z} .
 \end{aligned} \tag{10.31}$$

Hier haben wir analog zum Zweielektronenfall [vergl. Gl. (9.30)] das Skalarprodukt $\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$ mit Hilfe der Aufsteige- und Absteige-Operatoren

$$\begin{aligned}
 \hat{S}_{1+} &= \sum_{i=1}^n [\hat{s}_x(i) + i\hat{s}_y(i)] \\
 \hat{S}_{1-} &= \sum_{i=1}^n [\hat{s}_x(i) - i\hat{s}_y(i)] \\
 \hat{S}_{2+} &= \sum_{i=n+1}^N [\hat{s}_x(i) + i\hat{s}_y(i)] \\
 \hat{S}_{2-} &= \sum_{i=n+1}^N [\hat{s}_x(i) - i\hat{s}_y(i)]
 \end{aligned} \tag{10.32}$$

ausgedrückt. Wir nehmen jetzt an, daß wir für die Teilsysteme bereits die Spineigenfunktionen kennen. Es sei

$$\begin{aligned}
 \hat{S}_1^2 \Theta_{S_1, M_1} &= S_1(S_1 + 1)\hbar^2 \Theta_{S_1, M_1} \\
 \hat{S}_{1z} \Theta_{S_1, M_1} &= M_1 \hbar \Theta_{S_1, M_1}
 \end{aligned} \tag{10.33}$$

und

$$\begin{aligned}
 \hat{S}_2^2 \Theta_{S_2, M_2} &= S_2(S_2 + 1)\hbar^2 \Theta_{S_2, M_2} \\
 \hat{S}_{2z} \Theta_{S_2, M_2} &= M_2 \hbar \Theta_{S_2, M_2} .
 \end{aligned} \tag{10.34}$$

Die Spinfunktionen für N Elektronen können durch Kopplung der Funktionen $\Theta_{S_1, M_1}(s_1 \dots s_n)$ und $\Theta_{S_2, M_2}(s_{n+1} \dots s_N)$ erhalten werden. Falls $M_i = S_i$ gilt folgender Satz:

Satz 1:

Sei $M_1 = S_1$ und $M_2 = S_2$. Dann ist die Spineigenfunktion für N Elektronen ein einfaches Produkt

$$\theta_{S, M} = \Theta_{S_1, M_1} \cdot \Theta_{S_2, M_2} , \tag{10.35}$$

und die zugehörigen Eigenwerte sind

$$S(S + 1) \quad (\text{wobei } S = S_1 + S_2) \quad \text{und} \quad M = M_1 + M_2 . \tag{10.36}$$

Beweis:

Da $\hat{S}_{1+}\Theta_{S_1M_1} = 0$ und $\hat{S}_{2+}\Theta_{S_2M_2} = 0$ folgt:

$$\begin{aligned}\hat{S}^2\Theta_{S,M} &= \left[\hat{S}_1^2 + \hat{S}_2^2 + 2\hat{S}_{1z}\hat{S}_{2z}\right]\Theta_{S_1,M_1}\Theta_{S_2,M_2} \\ &= (S_1 + S_2)(S_1 + S_2 + 1)\hbar^2\Theta_{S_1,M_1}\Theta_{S_2,M_2} .\end{aligned}\quad (10.37)$$

Satz 2:

Sei $S_1 = M_1 = 0$. Dann ist für beliebige Spineigenfunktionen Θ_{S_2,M_2} das Produkt

$$\Theta_{S,M} = \Theta_{S_1,M_1} \cdot \Theta_{S_2,M_2} \quad (10.38)$$

eine Spineigenfunktion mit Eigenwerten

$$S = S(S + 1) \quad (\text{wobei } S = S_2) \quad \text{und} \quad M = M_2 . \quad (10.39)$$

Dies folgt mit $\hat{S}_{1+}\Theta_{S_1,M_1} = 0$ und $\hat{S}_{1-}\Theta_{S_1,M_1} = 0$ analog zum Beweis von Satz 1. Wir können diese Ergebnisse wie folgt zusammenfassen:

Das Produkt einer Singulett-Spinfunktion mit einer beliebigen anderen Spineigenfunktion ist wieder eine Spineigenfunktion. Insbesondere ist das Produkt zweier oder mehrerer Singulettfunktionen wieder eine Singulettfunktion.

Wenn der Hamilton-Operator keine spinabhängigen Terme enthält, sind alle M_S Komponenten entartet, und es genügt, die Wellenfunktion für eine beliebige M_S Komponente zu bestimmen. Meist wählt man den höchsten M_S Wert, da sich damit die einfachsten Spinfunktionen ergeben, nämlich bei N Elektronen einfach $\alpha(1)\alpha(2)\dots\alpha(N)$. Man bezeichnet solche Funktionen als *High-Spin*-Wellenfunktionen. Analog lautet für $M_S = -S$ die Spinfunktion $\beta(1)\beta(2)\dots\beta(N)$.

Mit Hilfe dieser Regeln können wir Spineigenfunktionen bilden, die sich aus Produkten der Einteilchen-Spinfunktionen $\alpha(s_i)$ und $\beta(s_i)$ zusammensetzen. Zum Beispiel ist nach Satz 1 $\alpha(s_1)\alpha(s_2)$ eine Zweielektronen-Triplettfunktion ($M_S = 1$), und $\alpha(s_1)\alpha(s_2)\alpha(s_3)$ eine Dreielektronen-Quartettfunktion ($M_S = 3/2$). Für vier Elektronen können wir nach Satz 2 aus Produkten von Zweielektronen-Singulett und Zweielektronen-Triplettfunktionen folgende Vierelektronen- Spineigenfunktio-

nen Θ_{S, M_S} bilden:

Singulett \times Singulett:

$$\begin{aligned}\Theta_{0,0}(s_1, s_2, s_3, s_4) &= \frac{1}{2} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] [\alpha(3)\beta(4) - \beta(3)\alpha(4)] \\ &= \frac{1}{2} [\alpha(1)\beta(2)\alpha(3)\beta(4) + \beta(1)\alpha(2)\beta(3)\alpha(4) \\ &\quad - \alpha(1)\beta(2)\beta(3)\alpha(4) - \beta(1)\alpha(2)\alpha(3)\beta(4)]\end{aligned}$$

Singulett \times Triplett:

$$\begin{aligned}\Theta_{1,1}^1(s_1, s_2, s_3, s_4) &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \alpha(3)\alpha(4) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2)\alpha(3)\alpha(4) - \beta(1)\alpha(2)\alpha(3)\alpha(4)]\end{aligned}$$

Triplett \times Singulett:

$$\begin{aligned}\Theta_{1,1}^2(s_1, s_2, s_3, s_4) &= \alpha(1)\alpha(2)\frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(3)\beta(4) - \beta(3)\alpha(4)] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\alpha(2)\alpha(3)\beta(4) - \alpha(1)\alpha(2)\beta(3)\alpha(4)]\end{aligned}$$

Triplett \times Triplett:

$$\Theta_{2,2}(s_1, s_2, s_3, s_4) = \alpha(1)\alpha(2)\alpha(3)\alpha(4) . \quad (10.40)$$

wobei die Triplett \times Triplett Spinfunktion nach Satz 1 gebildet wurde. Es ergeben sich in diesem Fall zwei zueinander orthogonale Vierelektronen-Triplettfunktionen mit gleichen Eigenwerten $S = 1, M_S = 1$. Tatsächlich existiert zu den Eigenwerten $S = 1, M_S = 1$ noch eine dritte Eigenfunktion, die man durch Kopplung von zwei Zweielektronen-Triplets mit Hilfe der Clebsch-Gordan Koeffizienten in Tabelle 6.5 konstruieren kann. Sie lautet

$$\begin{aligned}\Theta_{1,1}^3(s_1, s_2, s_3, s_4) &= \frac{1}{2} [(\alpha(1)\alpha(2)\alpha(3)\beta(4) + \alpha(1)\alpha(2)\beta(3)\alpha(4) \\ &\quad - \alpha(1)\beta(2)\alpha(3)\alpha(4) - \beta(1)\alpha(2)\alpha(3)\alpha(4)]\end{aligned} \quad (10.41)$$

Da die Ankopplung von Singulett-Spinfunktionen an eine beliebige andere Spineigenfunktion nach Satz 2 sehr einfach ist, gibt es dafür natürlich keine Wigner Tabellen.

Die so erhaltenen Spineigenfunktionen müssen wir im nächsten Schritt mit einem Produkt von Ortsfunktionen (Orbitalen) multiplizieren, analog wie wir es schon für den Zweielektronenfall gesehen haben. Zum Beispiel erhalten wir für die Vierelektronen-Singulettfunktion bei Besetzung von vier Orbitalen $\phi_i, \phi_j, \phi_k, \phi_l$ mit jeweils einem Elektron

$$\begin{aligned}&\phi_i(\mathbf{r}_1)\phi_j(\mathbf{r}_2)\phi_k(\mathbf{r}_3)\phi_l(\mathbf{r}_4) \Theta_{0,0}(s_1, s_2, s_3, s_4) \\ &= \frac{1}{2} \{ \phi_i(\mathbf{x}_1)\bar{\phi}_j(\mathbf{x}_2)\phi_k(\mathbf{x}_3)\bar{\phi}_l(\mathbf{x}_4) + \bar{\phi}_i(\mathbf{x}_1)\phi_j(\mathbf{x}_2)\bar{\phi}_k(\mathbf{x}_3)\phi_l(\mathbf{x}_4) \\ &\quad - \phi_i(\mathbf{x}_1)\bar{\phi}_j(\mathbf{x}_2)\bar{\phi}_k(\mathbf{x}_3)\phi_l(\mathbf{x}_4) - \bar{\phi}_i(\mathbf{x}_1)\phi_j(\mathbf{x}_2)\phi_k(\mathbf{x}_3)\bar{\phi}_l(\mathbf{x}_4) \} . \quad (10.42)\end{aligned}$$

Schließlich müssen die so erhaltenen Produkte von Spinorbitalen noch antisymmetrisiert werden. Dies erreicht man durch Bildung einer Slaterdeterminante aus jedem Produkt. Da die Spinoperatoren \hat{S}_z und \hat{S}^2 symmetrisch in allen Spinkoordinaten sind, bleibt die Funktion dabei eine Spineigenfunktion. Für unser Beispiel erhalten wir

$$\begin{aligned} & \mathcal{A} \{ \phi_i(\mathbf{r}_1) \phi_j(\mathbf{r}_2) \phi_k(\mathbf{r}_3) \phi_l(\mathbf{r}_4) \Theta_{0,0}(s_1, s_2, s_3, s_4) \} \\ &= \frac{1}{2} \{ \| \phi_i(\mathbf{x}_1) \bar{\phi}_j(\mathbf{x}_2) \phi_k(\mathbf{x}_3) \bar{\phi}_l(\mathbf{x}_4) \| + \| \bar{\phi}_i(\mathbf{x}_1) \phi_j(\mathbf{x}_2) \bar{\phi}_k(\mathbf{x}_3) \phi_l(\mathbf{x}_4) \| \\ & \quad - \| \phi_i(\mathbf{x}_1) \bar{\phi}_j(\mathbf{x}_2) \bar{\phi}_k(\mathbf{x}_3) \phi_l(\mathbf{x}_4) \| - \| \bar{\phi}_i(\mathbf{x}_1) \phi_j(\mathbf{x}_2) \phi_k(\mathbf{x}_3) \bar{\phi}_l(\mathbf{x}_4) \| \} \end{aligned} \quad (10.43)$$

Wir erhalten also eine Linearkombination von vier Slaterdeterminanten.

Jede Ortsfunktion (Orbital) kann mit zwei Elektronen besetzt werden, die zu einem Singulett gekoppelt („gepaart“) sind (siehe Abschnitt 9.3). Daher ist eine Slaterdeterminante, in der jedes Orbital doppelt besetzt ist, automatisch eine Singulett Spineigenfunktion. Für unser Beispiel sehen wir dies sofort, wenn wir $\phi_i = \phi_j$ und $\phi_k = \phi_l$ setzen. Dann sind aufgrund der Antisymmetrie der Slaterdeterminanten in den Orbitalindizes i, k alle vier Slaterdeterminanten (bis auf das Vorzeichen) identisch, und die Summe reduziert sich zu einer einzigen Slaterdeterminante

$$\mathcal{A} \{ \phi_i(\mathbf{r}_1) \phi_i(\mathbf{r}_2) \phi_k(\mathbf{r}_3) \phi_k(\mathbf{r}_4) \Theta_{0,0}(s_1, s_2, s_3, s_4) \} = \| \phi_i(\mathbf{x}_1) \bar{\phi}_i(\mathbf{x}_2) \phi_k(\mathbf{x}_3) \bar{\phi}_k(\mathbf{x}_4) \| \quad (10.44)$$

Die meisten Grundzustände von stabilen Molekülen entsprechen solchen *Closed-Shell*-Wellenfunktionen. Beim Übergang von Gl. (10.43) zu Gl. (10.44) haben wir berücksichtigt, daß Slaterdeterminanten ihr Vorzeichen ändern, wenn zwei Spinfunktionen vertauscht werden. Außerdem haben wir die resultierende Slaterdeterminante neu auf eins normiert.

Radikale, in denen ungepaarte Elektronen vorliegen, können meistens ebenfalls in erster Näherung durch eine einzige Slaterdeterminante beschrieben werden. Da die gepaarten Elektronen insgesamt ein Singulett bilden, erhält man die Multiplizität des Zustands allein aus der Kopplung der wenigen ungepaarten Elektronen. Gewöhnlich ergibt sich der energetisch niedrigste Zustand, wenn alle Spins der ungepaarten Elektronen parallel stehen. Aus Satz 1 folgt, daß eine Slaterdeterminante, die eine solche *High-Spin*-Wellenfunktion repräsentiert, eine Spineigenfunktion ist, z.B. für einen Achtelektronen-Triplettzustand:

$$\| \phi_1(x_1) \bar{\phi}_1(x_2) \phi_2(x_3) \bar{\phi}_2(x_4) \phi_3(x_5) \bar{\phi}_3(x_6) \phi_4(x_7) \phi_5(x_8) \| . \quad (10.45)$$

Wie oben am Beispiel der Vierelektronen-Singulettfunktion gezeigt wurde, können offenschalige Wellenfunktionen, in denen die ungepaarten Elektronenspins nicht alle parallel stehen, nur durch eine Linearkombination von mehreren Slaterdeterminanten dargestellt werden. Bei Kopplung von mehr als zwei Elektronen ergeben sich im allgemeinen mehrere linear unabhängige Spineigenfunktionen mit gleichen Eigenwerten S, M_S . Ihre Anzahl $f(N, S)$ läßt sich mit folgender Formel berechnen, wobei N die Zahl der Elektronen ist:

$$f(N, S) = \frac{N!(2S+1)}{(\frac{1}{2}N - S)!(\frac{1}{2}N + S + 1)!} \quad (10.46)$$

Zum Beispiel kann man drei Elektronen zu einem Quartett-Zustand und zwei Dublett-Zuständen koppeln. Die beiden linear unabhängigen Dublett-Zustände erhält man durch Kopplung des dritten Elektrons entweder an ein Singulett oder an ein Triplett der ersten beiden Elektronen. Für $M = S$ ergeben sich mit Hilfe von Satz 2 bzw. der Clebsch-Gordan Koeffizienten in Tabelle 6.4 folgende Spineigenfunktionen Singulett \times Dublett:

$$\Phi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ ||\phi_1(x_1)\bar{\phi}_2(x_2)\phi_3(x_3)|| - ||\bar{\phi}_1(x_1)\phi_2(x_2)\phi_3(x_3)|| \} \quad (10.47)$$

Triplett \times Dublett:

$$\begin{aligned} \Phi_2 = & \sqrt{\frac{2}{3}} ||\phi_1(x_1)\phi_2(x_2)\bar{\phi}_3(x_3)|| \\ & - \sqrt{\frac{1}{6}} \{ ||\phi_1(x_1)\bar{\phi}_2(x_2)\phi_3(x_3)|| + ||\bar{\phi}_1(x_1)\phi_2(x_2)\phi_3(x_3)|| \} \end{aligned} \quad (10.48)$$

Man nennt solche spingekoppelten Linearkombinationen von Slaterdeterminanten *Konfigurations-Zustandsfunktionen* (CSFs, engl. *Configuration State Functions*). Die beiden gezeigten Dublett-CSFs gehören zur gleichen *Orbitalkonfiguration*, entsprechen aber verschiedenen *Spinkopplungen*. Diese beiden CSFs sind nicht entartet. Im allgemeinen muß man die Wellenfunktion als Linearkombination beider CSFs darstellen und die Koeffizienten nach dem Variationsprinzip optimieren. Eine Orbitalkonfiguration ist allein durch die Besetzungszahl der einzelnen Orbitale unabhängig von ihrem Spin festgelegt und ist so gesehen nur eine Art Hilfsgröße.

Das beschriebene Verfahren zur Erzeugung von Spineigenfunktionen kann analog fortgesetzt werden. Für vier ungepaarte Elektronen erhält man zwei Singulett-, drei Triplett- und eine Quintett-CSFs. Dies kann man sich an einem Verzweigungsdiagramm klarmachen, in dem auf der Abzisse die Zahl der Elektronen und auf der Ordinate die Spinquantenzahl S aufgetragen ist (siehe Abb. 10.1). Für eine gegebene Anzahl N von Elektronen liegen alle möglichen Spinzustände auf einer vertikalen Linie. Die Anzahl der Spinkopplungen $f(N, S)$ (vergl. (10.46)) für ein Paar (N, S) erhält man durch Abzählen der möglichen Wege, auf denen der betreffende Zustand vom Punkt $(0,0)$ aus erreicht werden kann. Ein Weg verläuft immer entlang der (diagonalen) Linien, die benachbarte Zustände verbinden, und besteht zum Zustand (N, S) aus *genau* N solcher Teilschritte (Verbindungslinien). Zum Beispiel können wir den Zustand mit $N = 3, S = \frac{1}{2}$ auf zwei verschiedenen Wegen erreichen. Entweder wir gehen zunächst zum Zweielektronen-Triplettzustand ($N = 2, S = 1$) und koppeln daran ein drittes Elektron mit β -Spin, oder wir gehen über den Zweielektronen-Singulettzustand ($N = 2, S = 0$) und koppeln daran ein drittes Elektron mit α -Spin. Diese beiden Wege sind in Abbildung 10.2 veranschaulicht.

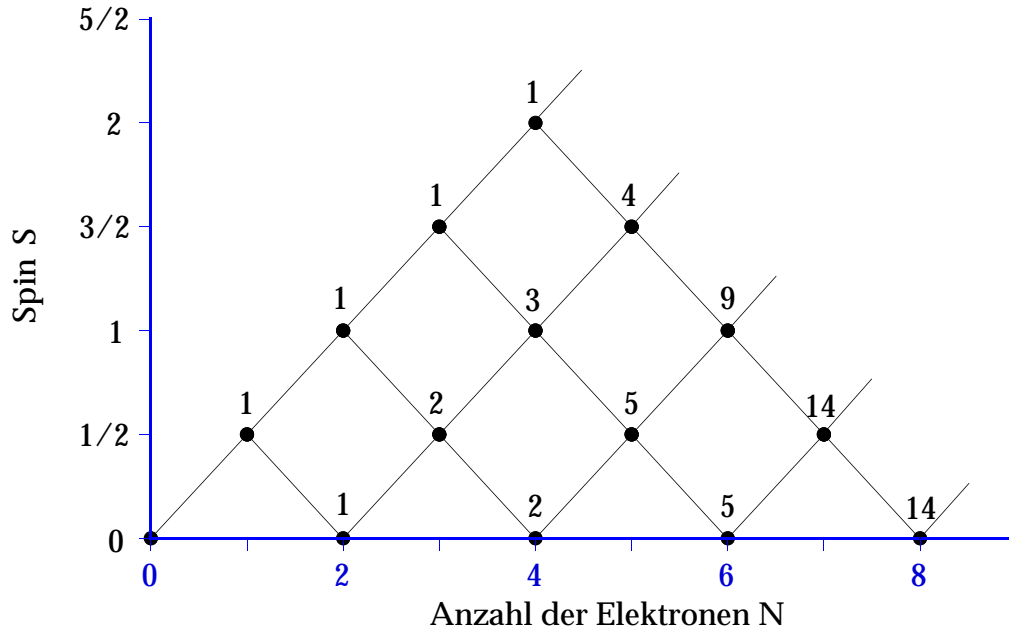


Abbildung 10.1: Verzweigungsdiagramm der Spinzustände von N-Elektronensystemen. Über jedem Knotenpunkt ist die Anzahl der linear unabhängigen Spineigenfunktionen für das betreffende (N,S) Paar angegeben.

Man kann zeigen, daß durch sukzessive Ankopplung jeweils eines Spins ein Satz von orthonormierten Spineigenfunktionen erhalten wird. Man nennt dies ein *genealogisches* Spinkopplungsschema. (genealogy, engl. Stammbaum). Mit Hilfe der Clebsch-Gordan-Koeffizienten Gl. (6.76) kann man die beiden folgenden Gleichungen ableiten, die die Ankopplung eines Elektrons an eine $N-1$ Elektronen-Spineigenfunktion mit Spin $S + \frac{1}{2}$ bzw. $S - \frac{1}{2}$ zu einer neuen N Elektronen-Spineigenfunktion mit Spin S beschreiben:

Ankopplung eines Elektrons unter Spin-Subtraktion: An eine $(N-1)$ Spineigenfunktion, die zu $S + \frac{1}{2}$ gehört, wird ein weiteres Elektron mit β -Spin angekoppelt.

$$\Phi_k(N, S, M) = \frac{1}{\sqrt{2S+2}} \left(\sqrt{S+M+1} \Phi_{k'}(N-1, S+\frac{1}{2}, M+\frac{1}{2}) \beta(N) - \sqrt{S-M+1} \Phi_{k'}(N-1, S+\frac{1}{2}, M-\frac{1}{2}) \alpha(N) \right) \quad (10.49)$$

Ankopplung eines Elektrons unter Spin-Addition: An eine $(N-1)$ Spineigenfunktion, die zu $S - \frac{1}{2}$ gehört, wird ein weiteres Elektron mit α -Spin angekoppelt.

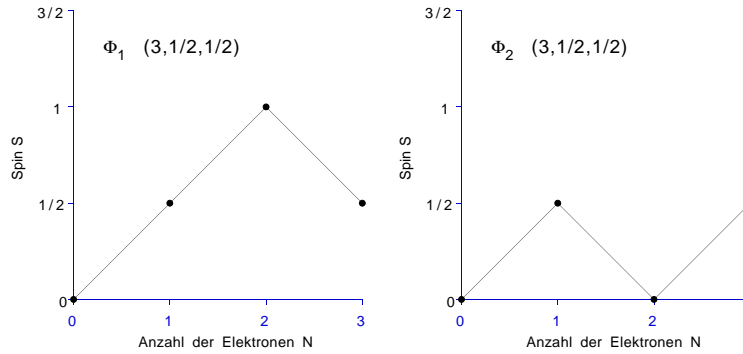


Abbildung 10.2: Die beiden möglichen genealogischen Spinkopplungen zu $N = 3$, $S = 1/2$.

$$\begin{aligned} \Phi_k(N, S, M) = & \frac{1}{\sqrt{2S}} \left(\sqrt{S-M} \Phi_{k'}(N-1, S-\frac{1}{2}, M+\frac{1}{2}) \beta(N) \right. \\ & \left. + \sqrt{S+M} \Phi_{k'}(N-1, S-\frac{1}{2}, M-\frac{1}{2}) \alpha(N) \right) \end{aligned} \quad (10.50)$$

Wir haben weiter oben gesehen, daß im allgemeinen mehrere Spinkopplungen existieren, die alle auf dasselbe (N, S) Paar führen. Diese verschiedenen Arten der Spinkopplungen werden in den beiden oberen Gleichungen mit dem Index k (N Elektronen-Spinfunktion) bzw k' ($N-1$ Elektronen-Spinfunktion) gekennzeichnet.

Die Konstruktion von Spineigenfunktionen wird ausführlich in dem gut verständlichen Buch von R. Pauncz, *Spin Eigenfunctions*, Plenum Press, New York (1979) behandelt.

10.8 Drehimpulseigenfunktionen und Termsymbole

Unter Vernachlässigung der Spin-Orbit-Kopplung ist der Hamilton-Operator für Atome kugelsymmetrisch und kommutiert mit den Drehimpulsoperatoren \hat{L}_z und \hat{L}^2 . Folglich muß die Gesamtwellenfunktion auch Eigenfunktion dieser Operatoren sein. Diese Eigenfunktionen können analog zu den Spin-Eigenfunktionen durch sukzessive Kopplung der Einteilchendrehimpulse zu einem Gesamtdrehimpuls erzeugt werden. Wir wollen dies am Beispiel des He-Atoms für zwei Elektronen illustrieren. Für die in Abschnitt 9.2 betrachteten $1s^2$ - und $1s2s$ -Zustände sind die Orbitaldrehimpulse beider Elektronen Null (s -Orbitale, $l=0$), und analog zu Satz 1 von Abschnitt 10.7 ist das einfache Produkt der s -Orbitale eine Drehimpulseigenfunktion mit Eigenwerten $L = 0$, $M_L = 0$. Analog zur Notation für die Einteilchenfunktionen kennzeichnet man den Drehimpuls der N -Teilchen-Wellenfunktion durch *Termsymbole* S ($L = 0$), P ($L = 1$), D ($L = 2$), F ($L = 3$) usw. Im Gegensatz zu den Orbitalbezeichnungen werden hier aber große Buchstaben verwendet. Der

Grundzustand des He-Atoms ist also ein Singulett S -Zustand. Üblicherweise wird der Spinzustand durch Angabe der Multiplizität $(2S + 1)$ also 1 für Singulett, 2 für Dublett, 3 für Triplett usw.) oben links neben dem Termsymbol spezifiziert, d.h. der Grundzustand von He ist 1S . Für die angeregten Zustände mit der Orbitalkonfiguration $1s2s$ ergeben sich die Terme 1S (Singulett) und 3S (Triplett). Analog erhält man für die Konfiguration $1s2p$ die Terme 1P und 3P . Komplizierter wird es, wenn man beide Elektronen in p -Orbitale anregt, z.B. $2p^2$ oder $2p3p$. In diesem Fall haben wir für die einzelnen Elektronen $l_1 = 1$ und $l_2 = 1$. Diese beiden Drehimpulse können zu Gesamtdrehimpulsen $L = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, \dots, |l_1 - l_2|$, d.h. $L = 2$ (D -Zustand), $L = 1$ (P -Zustand) oder $L = 0$ (S -Zustand) gekoppelt werden. Mit Hilfe der Clebsch-Gordan Koeffizienten in Tabelle 6.5 erhalten wir folgende Ortsfunktionen:

$$\begin{aligned}
 D_2(\mathbf{r}_1\mathbf{r}_2) &= p_1(\mathbf{r}_1)p_1(\mathbf{r}_2) \\
 D_1(\mathbf{r}_1\mathbf{r}_2) &= \sqrt{1/2} [p_1(\mathbf{r}_1)p_0(\mathbf{r}_2) + p_0(\mathbf{r}_1)p_1(\mathbf{r}_2)] \\
 D_0(\mathbf{r}_1\mathbf{r}_2) &= \sqrt{1/6} [p_1(\mathbf{r}_1)p_{-1}(\mathbf{r}_2) + 2p_0(\mathbf{r}_1)p_0(\mathbf{r}_2) + p_{-1}(\mathbf{r}_1)p_1(\mathbf{r}_2)] \\
 D_{-1}(\mathbf{r}_1\mathbf{r}_2) &= \sqrt{1/2} [p_{-1}(\mathbf{r}_1)p_0(\mathbf{r}_2) + p_0(\mathbf{r}_1)p_{-1}(\mathbf{r}_2)] \\
 D_{-2}(\mathbf{r}_1\mathbf{r}_2) &= p_{-1}(\mathbf{r}_1)p_{-1}(\mathbf{r}_2)
 \end{aligned} \tag{10.51}$$

$$\begin{aligned}
 P_1(\mathbf{r}_1\mathbf{r}_2) &= \sqrt{1/2} [p_1(\mathbf{r}_1)p_0(\mathbf{r}_2) - p_0(\mathbf{r}_1)p_1(\mathbf{r}_2)] \\
 P_0(\mathbf{r}_1\mathbf{r}_2) &= \sqrt{1/2} [p_1(\mathbf{r}_1)p_{-1}(\mathbf{r}_2) - p_{-1}(\mathbf{r}_1)p_1(\mathbf{r}_2)] \\
 P_{-1}(\mathbf{r}_1\mathbf{r}_2) &= \sqrt{1/2} [p_0(\mathbf{r}_1)p_{-1}(\mathbf{r}_2) - p_{-1}(\mathbf{r}_1)p_0(\mathbf{r}_2)]
 \end{aligned} \tag{10.52}$$

$$S_0(\mathbf{r}_1\mathbf{r}_2) = \sqrt{1/3} [p_1(\mathbf{r}_1)p_{-1}(\mathbf{r}_2) - p_0(\mathbf{r}_1)p_0(\mathbf{r}_2) + p_{-1}(\mathbf{r}_1)p_1(\mathbf{r}_2)] \tag{10.53}$$

Für die Elektronenkonfiguration $2p^2$ sind die S - und D -Zustände symmetrisch und die P -Zustände antisymmetrisch bezüglich Vertauschung der Elektronenkoordinaten. Folglich können antisymmetrische Gesamtwellenfunktionen nur durch Kopplung der S und D Ortsfunktionen mit Singulett-Spinfunktionen und der P Ortsfunktionen mit Triplett-Spinfunktionen erhalten werden. Es resultieren also 1S , 1D und 3P Terme; die 3P , 3D und 1P Funktionen verschwinden bei einer $2p^2$ Konfiguration auf Grund des Pauli-Prinzips. Als Beispiel sei die 1S -Funktion explizit angegeben:

$$^1S(\mathbf{x}_1\mathbf{x}_2) = \sqrt{1/3} \{ ||p_1(\mathbf{x}_1)\bar{p}_{-1}(\mathbf{x}_2)|| - ||\bar{p}_1(\mathbf{x}_1)p_{-1}(\mathbf{x}_2)|| - ||p_0(\mathbf{x}_1)\bar{p}_0(\mathbf{x}_2)|| \} \tag{10.54}$$

Bei Vernachlässigung der Spin-Orbit-Kopplung sind die 5 Komponenten des 1D -Zustandes und die 9 Komponenten des 3P -Zustandes (drei Spinfunktionen für jede der drei Ortsfunktionen) entartet; die Energien der 1S -, 1D - und 3P -Zustände sind jedoch verschieden. Es sei darauf hingewiesen, daß für die Konfiguration $2p3p$ alle Kombinationen, d.h. $^1,^3S$, $^1,^3P$ und $^1,^3D$ erlaubt sind, weil die beiden p Orbitale zu zwei verschiedenen Hauptquantenzahlen gehören; man sagt sie sind nicht-äquivalent. Zur Illustration stellen wir die Wellenfunktion von $^3D_1(\mathbf{r}_1\mathbf{r}_2)$ auf. Gemäß

Abschnitt 10.7 multiplizieren wir dazu die Ortsfunktion

$$D_1(\mathbf{r}_1\mathbf{r}_2) = \sqrt{1/2} \left[2p_1(\mathbf{r}_1)3p_0(\mathbf{r}_2) + 2p_0(\mathbf{r}_1)3p_1(\mathbf{r}_2) \right] \quad (10.55)$$

mit der Spinfunktion $\alpha(1)\alpha(2)$ und antisymmetrisieren dann. Wir erhalten:

$${}^3D_1(\mathbf{r}_1\mathbf{r}_2) = \sqrt{1/2} \left[\|2p_1(\mathbf{x}_1)3p_0(\mathbf{x}_2)\| + \|2p_0(\mathbf{x}_1)3p_1(\mathbf{x}_2)\| \right] \quad (10.56)$$

Dagegen verschwindet für die Konfiguration $2p^2$ die analoge Wellenfunktion:

$${}^3D_1(\mathbf{r}_1\mathbf{r}_2) = \sqrt{1/2} \left[\|2p_1(\mathbf{x}_1)2p_0(\mathbf{x}_2)\| + \|2p_0(\mathbf{x}_1)2p_1(\mathbf{x}_2)\| \right] = 0 \quad (10.57)$$

Analog zum genealogischen Spinkopplungsschema können die Orbitaldrehimpulse weiterer Elektronen sukzessive angekoppelt werden. Wir wollen hier nur noch einige wichtige Spezialfälle betrachten. Koppelt man ein weiteres 2p Elektron unter Spin-Addition an den Zweielektronen 3P -Zustand [Gl. (10.52)] an, so erhält man einen Quartett-S-Zustand:

$${}^4S(\mathbf{x}_1\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3) = \|p_1(\mathbf{x}_1)p_0(\mathbf{x}_2)p_{-1}(\mathbf{x}_3)\|. \quad (10.58)$$

Koppelt man zwei solcher 4S Zustände zu einem 6-Elektronenzustand zusammen, so erhält man einen 1S -Zustand, in dem jedes p -Orbital doppelt besetzt ist:

$${}^1S(\mathbf{x}_1\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, \mathbf{x}_4\mathbf{x}_5, \mathbf{x}_6) = \|p_1(\mathbf{x}_1)\bar{p}_1(\mathbf{x}_2)p_0(\mathbf{x}_3)\bar{p}_0(\mathbf{x}_4)p_{-1}(\mathbf{x}_5)\bar{p}_{-1}(\mathbf{x}_6)\| \quad (10.59)$$

Wir halten fest:

Eine voll besetzte p -Schale (p^6) bildet einen 1S -Zustand. Eine mit parallelen Spins halb besetzte p Schale (p^3) bildet einen 4S -Zustand.

Die Terme für die Konfigurationen p^5 kann man erhalten, indem man aus der p^6 -Konfiguration ein Elektron herausnimmt. Das dabei gebildete „Loch“ verhält sich wie ein $2p$ Elektron, d.h. das Termsymbol für p^5 ist 2P . Analog erhält man durch herausnehmen von zwei Elektronen die möglichen p^4 Terme. Wie für p^2 existieren 3P , 1D , 1S . Ganz ähnlich kann man für die Kopplung von d und f Elektronen vorgehen. Als weitere Literatur zu Termsymbolen wird empfohlen:

W. Kutzelnigg, Einführung in die Theoretische Chemie, Band 1, Kapitel 10

I. N. Levine, Quantum Chemistry, 4th edition, Abschnitt 11.5

K. E. Hyde, J. Chem. Educ. **52** (1975), 87

Die Quantenzahlen S und L sind nur bei Vernachlässigung der Spin-Orbit-Kopplung gute Quantenzahlen, d.h. exakt meßbar. Bei Berücksichtigung der Spin-Orbit-Kopplung ist nur der Gesamtdrehimpuls J , der sich durch Kopplung von L und S ergibt (LS Kopplung, *Russell-Saunders-Kopplung*), eine gute Quantenzahl. J kann die Werte $L + S$, $L + S - 1$, \dots , $|L - S|$ annehmen (*Glebsch-Gordan-Reihe*) und wird unten rechts neben das Termsymbol geschrieben. Zum Beispiel erhalten wir 1S_0 , 3S_1 , 1D_2 , 3P_2 , 3P_1 und 3P_0 . Auf Grund der Spin-Orbit-Kopplung wird die 9-fache Entartung des 3P -Zustandes aufgehoben. An deren Stelle erhalten wir fünf

entartete 3P_2 und drei entartete 3P_1 Funktionen sowie eine 3P_0 Funktion. Die Aufspaltungen dieser Zustände werden im Spektrum als *Feinstruktur* beobachtet. Ihre energetische Reihenfolge kann mit Hilfe der *Hund'schen Regeln*, die wir im nächsten Abschnitt erläutern werden, vorhergesagt werden.

10.9 Die Hund'schen Regeln

In Abschnitt 9.2 haben wir gesehen, daß der Zweielektronen-Triplettzustand energetisch unter dem Singulettzustand liegt. Die Ursache hierfür war die Fermi Korrelation der Elektronen mit parallelem Spin, die durch das Pauli-Prinzip entsteht und quantitativ durch Austauschintegrale wie K_{1s2s} oder K_{1s2p} beschrieben wird. Allgemein gilt, daß die Energie um so niedriger ist, je mehr parallele Spins vorhanden sind, d.h. i.A. wird ein Quartett niedrigere Energie besitzen als ein Dublett, und ein Quintett niedrigere Energie als ein Triplett gleicher Elektronenzahl. Dies wird als *erste Hund'sche Regel* bezeichnet:

Für eine gegebene Elektronenkonfiguration steigt die Energie mit abnehmendem Spindrehimpuls S .

Die zweite Hund'sche Regel macht eine Aussage darüber, welcher Zustand bei gleicher Spinmultiplizität am tiefsten liegt. Als Beispiel untersuchen wir die 1S und 1D Terme der p^2 Konfiguration. Die Differenz der Energieerwartungswerte ist wieder proportional zu einem Austauschintegral

$$\begin{aligned} E_{1S} - E_{1D} &= \langle p_0(1)\bar{p}_0(2) - \bar{p}_0(1)p_0(2) | \frac{1}{r_{12}} | p_1(1)\bar{p}_{-1}(2) - \bar{p}_{-1}(1)p_1(2) \rangle \\ &= 2(p_0p_1|p_0p_{-1}) = 2(p_zp_x|p_zp_x) \end{aligned} \quad (10.60)$$

Das Integral $(p_zp_x|p_zp_x)$ ist positiv und relativ klein. Somit liegt der S -Zustand etwas oberhalb des D -Zustandes. Man kann das anschaulich dadurch erklären, daß im D -Zustand die Bahndrehimpulse parallel stehen, im S -Zustand dagegen antiparallel. Durch die entgegengesetzte Bewegungsrichtung wird im S -Zustand die Elektronenabstoßung erhöht. Allgemein lautet die *zweite Hund'sche Regel*:

Für gegebene Elektronenkonfiguration und gegebene Spinmultiplizität steigt die Energie mit abnehmendem Orbitaldrehimpuls L an.

Die energetische Reihenfolge der Feinstrukturzustände mit gleichem S und L aber verschiedenem J wird durch die *dritte Hund'sche Regel* beschrieben:

Für Zustände mit gleichem S und L liegt bei nicht mehr als halbgefüllten Schalen der Zustand am tiefsten, der den kleinsten Gesamtdrehimpuls J besitzt. Für mehr als halbgefüllte Schalen gilt das umgekehrte.

Für die p^2 -Konfiguration (z.B. C-Atom) gilt also folgende energetische Reihenfolge:

$$E({}^3P_0) < E({}^3P_1) < E({}^3P_2) < E({}^1D_2) < E({}^1S) \quad (10.61)$$

Für die p^4 -Konfiguration (z.B. O-Atom) ist dagegen

$$E({}^3P_2) < E({}^3P_1) < E({}^3P_0) < E({}^1D_2) < E({}^1S) \quad (10.62)$$

Die Hund'schen Regeln basieren auf der Annahme, daß die Zustände durch eine einzige spin- und symmetrieadaptierte Elektronenkonfiguration beschrieben werden kann. Ausnahmen von diesen Regeln können auftreten, wenn starke Konfigurationswechselwirkungen vorliegen. Dies ist bei elektronisch angeregten Zuständen häufig der Fall. Zum Beispiel liegt beim angeregten Magnesiumatom der Elektronenkonfiguration $[\text{Ne}]3s3d$ der 1D Term aus diesem Grund unterhalb des 3D Terms.

Für die Grundzustände der Atome der ersten Langperiode ergeben sich folgende Termsymbole: $\text{H}(^2S)$, $\text{He}(^1S)$, $\text{Li}(^2S)$, $\text{Be}(^1S)$, $\text{B}(^2P_{1/2})$, $\text{C}(^3P_0)$, $\text{N}(^4S)$, $\text{O}(^3P_2)$, $\text{F}(^2P_{3/2})$, $\text{Ne}(^1S)$.

Eine ausführlichere Diskussion der Hund'schen Regeln findet sich z.B. in F. Schwabl, *Quantenmechanik*, Springer Verlag, Berlin (3te Auflage 1992). Aus Anlaß des hundertsten Geburtstages von Friedrich Hund, verfaßte W. Kutzelnigg einen Aufsatz mit dem Titel „Friedrich Hund und die Chemie“, der in der *Angew. Chem.* 108 (1996), 628 erschienen ist und in welchem unter anderem auch sehr ausführlich die Hund'schen Regeln diskutiert werden. Friedrich Hund starb im März 1997 im Alter von 101 Jahren.

11 Hartree-Fock-Theorie

Ziel des Hartree-Fock-Verfahrens ist es, den Energieerwartungswert einer Eindeterminantenwellenfunktion bezüglich Variation der Orbitale zu minimieren. Zunächst müssen wir einen expliziten Ausdruck für die Energie als Funktion der Orbitale herleiten. Aus der Bedingung, daß der mit den optimalen Orbitalen berechnete Energieerwartungswert bezüglich beliebiger infinitesimaler Änderungen der Orbitale stationär sein muß, werden wir dann die Hartree-Fock-Gleichungen erhalten. Dieses Kapitel kann in den in der Literaturliste angegebenen Büchern von Szabo und Ostlund sowie von McWeeny nachgelesen werden. Eine gute und aktuelle Darstellung von Jan Almlöf findet sich auch in B.O. Roos (Ed.) *Lecture Notes in Quantum Chemistry II*, Springer Verlag Berlin, 1994.

11.1 Matrixelemente zwischen Slaterdeterminanten

In diesem Abschnitt wollen wir explizite Formeln für Matrixelemente der Form

$$H_{IJ} = \langle \Phi_I | \hat{H} | \Phi_J \rangle \quad (11.1)$$

herleiten, wobei die Φ_I antisymmetrisierte Produkte (Slaterdeterminanten) eines Satzes von Spin-Orbitalen $\{\psi_i, \psi_j, \dots, \psi_p\}$ darstellen

$$\Phi_I = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{n=1}^{N!} (-1)^{p_n} \hat{P}_n \psi_{1_I}(1) \psi_{2_I}(2) \dots \psi_{N_I}(N). \quad (11.2)$$

Hier sind \hat{P}_n die $N!$ möglichen Permutationsoperatoren, die auf die Elektronenkoordinaten \mathbf{x}_i wirken, und die *Parität* p_n ist die Anzahl der durch den Operator \hat{P}_n vorgenommenen Vertauschungen (Transpositionen). Der Index I steht für eine bestimmte Elektronenkonfiguration (d.h. eine Auswahl von N Spinorbitalen), und ψ_{i_I} ist das Spinorbital in der i -ten Spalte der Slaterdeterminante Φ_I . Die Orbitale seien in einer Standardreihenfolge $1_I < 2_I < \dots < N_I$ angeordnet. Der Einfachheit halber haben wir anstelle $\psi_{i_I}(\mathbf{x}_1)$ einfach $\psi_{i_I}(1)$ geschrieben. Wir wollen voraussetzen, daß die Spinorbitale orthonormiert sind, d.h.

$$\langle \psi_{i_I} | \psi_{j_I} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} d\mathbf{x}_1 \psi_{i_I}(\mathbf{x}_1)^* \psi_{j_I}(\mathbf{x}_1) = \delta_{ij}. \quad (11.3)$$

Hier haben wir willkürlich angenommen, daß über die Koordinaten des Elektrons 1 integriert wird; natürlich gilt die gleiche Beziehung für beliebige andere Elektronen, da diese ununterscheidbar sind.

11 Hartree-Fock-Theorie

Zunächst betrachten wir ein einfaches Überlappungsintegral:

$$\begin{aligned} \langle \Phi_I | \Phi_J \rangle &= \frac{1}{N!} \int \left(\sum_{n=1}^{N!} (-1)^{p_n} \hat{P}_n \psi_{1_I}(1)^* \psi_{2_I}(2)^* \dots \psi_{N_I}(N)^* \right) \times \\ &\quad \left(\sum_{m=1}^{N!} (-1)^{p_m} \hat{P}_m \psi_{1_J}(1) \psi_{2_J}(2) \dots \psi_{N_J}(N) \right) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N \end{aligned} \quad (11.4)$$

Die Permutationsoperatoren wirken nur auf die in den jeweiligen Klammern stehenden Elektronenkoordinaten. Wegen der Orthogonalität der Spinorbitale verschwindet das Integral außer für $\psi_{1_I} = \psi_{1_J}, \psi_{2_I} = \psi_{2_J}, \dots, \psi_{i_I} = \psi_{i_J}$ und $\hat{P}_n = \hat{P}_m$. Wir erhalten daher $N!$ Summanden

$$\begin{aligned} \langle \Phi_I | \Phi_J \rangle &= \frac{1}{N!} \sum_{n=1}^{N!} (-1)^{2p_n} \hat{P}_n \int d\mathbf{x}_1 \psi_{1_I}(1)^* \psi_{1_J}(1) \\ &\quad \times \int d\mathbf{x}_2 \psi_{2_I}(2)^* \psi_{2_J}(2) \dots \int d\mathbf{x}_N \psi_{N_I}(N)^* \psi_{N_J}(N) \\ &= \delta_{IJ} \frac{1}{N!} N! = \delta_{IJ}. \end{aligned} \quad (11.5)$$

Damit haben wir gezeigt, daß die Slaterdeterminanten orthonormiert sind; das Überlappungsintegral zweier Slaterdeterminanten verschwindet, wenn sie sich um mindestens ein Spinorbital unterscheiden.

Als nächstes betrachten wir Matrixelemente über die Einteilchenoperatoren in \hat{H}

$$h_{IJ} = \langle \Phi_I | \hat{h}(1) + \hat{h}(2) + \dots + \hat{h}(N) | \Phi_J \rangle. \quad (11.6)$$

Da die Elektronen ununterscheidbar sind, ergibt jeder Summand den gleichen Beitrag, und wir können schreiben

$$h_{IJ} = N \langle \Phi_I | \hat{h}(1) | \Phi_J \rangle. \quad (11.7)$$

Entwicklung der Slaterdeterminanten Φ_I und Φ_J nach jeweils der ersten Zeile ergibt

$$\begin{aligned} \Phi_I(1, 2, \dots, N) &= \sqrt{\frac{(N-1)!}{N!}} \sum_{i=1}^N (-1)^{i+1} \psi_{i_I}(1) \Phi_I^{(1,i)}(2, \dots, N) \\ \Phi_J(1, 2, \dots, N) &= \sqrt{\frac{(N-1)!}{N!}} \sum_{j=1}^N (-1)^{j+1} \psi_{j_J}(1) \Phi_J^{(1,j)}(2, \dots, N), \end{aligned} \quad (11.8)$$

wobei $\Phi_I^{(1,i)}$ eine *normierte* Slaterdeterminante für die Elektronen 2 bis N darstellt, die durch Streichen der ersten Zeile und i -ten Spalte in Φ_I erhalten wird. Einsetzen ergibt für das gesuchte Matrixelement

$$h_{IJ} = \frac{N(N-1)!}{N!} \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^N (-1)^{i+j} \langle \psi_{i_I}(1) | \hat{h}(1) | \psi_{j_J}(1) \rangle \langle \Phi_I^{(1,i)} | \Phi_J^{(1,j)} \rangle. \quad (11.9)$$

Das Integral kann nur dann ungleich Null sein, wenn die Unterdeterminanten $\Phi_I^{(1,i)}$ und $\Phi_J^{(1,j)}$ identisch sind. Folgende Möglichkeiten existieren:

- a) Die Slaterdeterminanten sind identisch, $\Phi_I = \Phi_J$. Dann erhalten wir nur Beiträge für $i = j$, d.h.

$$h_{II} = \sum_{i=1}^N \langle \psi_{i_I}(1) | \hat{h}(1) | \psi_{i_I}(1) \rangle \quad (11.10)$$

Die Summe läuft über alle Orbitale ψ_{i_I} , die in der Slaterdeterminante Φ_I vorkommen, d.h. in Φ_I besetzt sind.

- b) Die Slaterdeterminanten Φ_I und Φ_J unterscheiden sich genau um *ein* Spinorbital. Das entsprechende Orbital in Φ_I sei ψ_{i_I} und das in Φ_J sei ψ_{j_J} . Dann sind die Unterdeterminanten $\Phi_I^{(1,i)}$ und $\Phi_J^{(1,j)}$ identisch und es bleibt nur ein Term der Summe erhalten

$$h_{IJ} = (-1)^{i+j} \langle \psi_{i_I}(1) | \hat{h}(1) | \psi_{j_J}(1) \rangle . \quad (11.11)$$

Der Phasenfaktor $(-1)^{i+j}$ berücksichtigt Vorzeichenwechsel, die durch Permutation der Orbitale zustande kommen, falls die Orbitale ψ_{i_I} und ψ_{j_J} nicht in den gleichen Spalten der Slaterdeterminanten stehen, d.h. $i \neq j$.

- c) Die Slaterdeterminanten unterscheiden sich in mehr als einem Spinorbital. In diesem Fall verschwinden alle Matrixelemente über Einelektronenoperatoren.

Ganz ähnlich kann man die Matrixelemente über Zweiteilchenoperatoren $\hat{g}(k,l)$ ableiten. Analog zu Gl. (11.7) braucht man wegen der Ununterscheidbarkeit der Elektronen nur das Matrixelement über den Operator für die Elektronen 1 und 2 zu betrachten:

$$g_{IJ} = \sum_{k>l} \langle \Phi_I | \hat{g}(k,l) | \Phi_J \rangle = \frac{N(N-1)}{2} \langle \Phi_I | \hat{g}(1,2) | \Phi_J \rangle . \quad (11.12)$$

Entsprechend muß man die Slaterdeterminanten nach den ersten beiden Zeilen entwickeln und wieder überlegen, für welche Fälle die verbleibenden Unterdeterminanten identisch sind. Es ergeben sich folgende Möglichkeiten:

- a) Kein Spinorbital Unterschied, $\Phi_I = \Phi_J$:

$$\begin{aligned}
 g_{IJ} &= \frac{1}{2} \sum_{ij}^{bes} \left[\langle \psi_{i_I}(1)\psi_{j_I}(2) | \hat{g}_{1,2} | \psi_{i_I}(1)\psi_{j_I}(2) \rangle \right. \\
 &\quad \left. - \langle \psi_{i_I}(1)\psi_{j_I}(2) | \hat{g}_{1,2} | \psi_{j_I}(1)\psi_{i_I}(2) \rangle \right] \\
 &= \frac{1}{2} \sum_{ij}^{bes} [(\psi_{i_I}(1)\psi_{i_I}(1) | \psi_{j_I}(2)\psi_{j_I}(2)) - (\psi_{i_I}(1)\psi_{j_I}(1) | \psi_{j_I}(2)\psi_{i_I}(2))] \\
 &= \frac{1}{2} \sum_{ij}^{bes} [(\psi_{i_I}\psi_{i_I} | \psi_{j_I}\psi_{j_I}) - (\psi_{i_I}\psi_{j_I} | \psi_{j_I}\psi_{i_I})] \quad (11.13)
 \end{aligned}$$

b) Ein Spinorbital Unterschied, $\psi_{i_I} \neq \psi_{j_J}$:

$$\begin{aligned}
 g_{IJ} &= (-1)^{i+j} \sum_{k=1}^N (\langle \psi_{i_I}(1)\psi_{k_I}(2) | \hat{g}(1,2) | \psi_{j_J}(1)\psi_{k_J}(2) \rangle \\
 &\quad - \langle \psi_{i_I}(1)\psi_{k_I}(2) | \hat{g}(1,2) | \psi_{k_J}(1)\psi_{j_J}(2) \rangle) \\
 &= (-1)^{i+j} \sum_k^{bes} [(\psi_{i_I}\psi_{j_J} | \psi_{k_I}\psi_{k_J}) - (\psi_{i_I}\psi_{k_J} | \psi_{k_I}\psi_{j_J})] \quad (11.14)
 \end{aligned}$$

c) Zwei Spinorbitale Unterschied, $\psi_{i_I} \neq \psi_{j_J}$, $\psi_{k_I} \neq \psi_{l_J}$:

$$\begin{aligned}
 g_{IJ} &= (-1)^{i+j+k+l} (\langle \psi_{i_I}(1)\psi_{k_I}(2) | \hat{g}(1,2) | \psi_{j_J}(1)\psi_{l_J}(2) \rangle \\
 &\quad - \langle \psi_{i_I}(1)\psi_{k_I}(2) | \hat{g}(1,2) | \psi_{l_J}(1)\psi_{j_J}(2) \rangle) \cdot \\
 &= (-1)^{i+j+k+l} [(\psi_{i_I}\psi_{j_J} | \psi_{k_I}\psi_{l_J}) - (\psi_{i_I}\psi_{l_J} | \psi_{k_I}\psi_{j_J})] \quad (11.15)
 \end{aligned}$$

d) Falls sich die Slaterdeterminanten um mehr als zwei Spinorbitale unterscheiden, verschwindet das Matrixelement.

Die in diesem Abschnitt hergeleiteten Vorschriften zur Berechnung von Matrixelementen zwischen Slaterdeterminanten werden als *Slater-Condon-Regeln* bezeichnet. Es soll an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, daß für Zweielektronenintegrale zwei verschiedene Schreibweisen existieren:

$$(ij|kl) = (\psi_i, \psi_j | \psi_k \psi_l) = \int \psi_i(1)^* \psi_j(1) \frac{1}{r_{12}} \psi_k(2)^* \psi_l(2) d\tau \quad (11.16)$$

$$\langle ik|jl \rangle = \langle \psi_i, \psi_k | \psi_j \psi_l \rangle = \int \psi_i(1)^* \psi_k(2)^* \frac{1}{r_{12}} \psi_j(1) \psi_l(2) d\tau \quad (11.17)$$

$$(ij|kl) = \langle ik|jl \rangle \quad (11.18)$$

Ferner ist noch die folgende Schreibweise geläufig:

$$\langle ij||kl \rangle = \langle ik|jl \rangle - \langle ij|lk \rangle \quad (11.19)$$

11.2 Der Energieerwartungswert

Mit Hilfe der Slater-Condon-Regeln können wir den Energieerwartungswert für eine Slaterdeterminante Φ_I sofort angeben:

$$\begin{aligned}
 E &= \langle \Phi_I | \hat{H} | \Phi_I \rangle \\
 &= \sum_{i=1}^N \langle \psi_{i_I} | \hat{h} | \psi_{i_I} \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N [(\psi_{i_I} \psi_{i_I} | \psi_{j_I} \psi_{j_I}) - (\psi_{i_I} \psi_{j_I} | \psi_{j_I} \psi_{i_I})]
 \end{aligned} \tag{11.20}$$

Man beachte, daß hier die $\psi_{i_I}(x_r)$ Spinorbitale darstellen, d.h. es muß über Orts- und Spinkoordinaten integriert werden. Wir haben keinerlei Einschränkungen über die Form der Ortsfunktionen gemacht; diese können im Prinzip für α - und β -Elektronen verschieden sein, allerdings ist die Wellenfunktion dann keine Eigenfunktion von \hat{S}^2 . Man spricht in diesem Fall von *spin-unrestricted* Hartree-Fock-(UHF)-Wellenfunktionen. Im folgenden betrachten wir nur eine Slaterdeterminante und lassen daher zur Vereinfachung der Notation den Index I weg. Wenn wir die N besetzten Orbitale nach α - und β -Spin unterscheiden, können wir die Spin-Integration durchführen. Sei N_α bzw. N_β die Zahl der Elektronen mit α - bzw. β -Spin, so daß

$$\begin{aligned}
 N &= N_\alpha + N_\beta, \\
 S_z &= (N_\alpha - N_\beta)/2.
 \end{aligned} \tag{11.21}$$

Unter Berücksichtigung der Orthonormalität der Spinfunktionen ($\langle \alpha(1) | \beta(1) \rangle = 0$, $\langle \alpha(1) | \alpha(1) \rangle = 1$, $\langle \beta(1) | \beta(1) \rangle = 1$) ergibt sich nach Spinintegration

$$\begin{aligned}
 E_{UHF} &= \sum_i^{(\alpha)} \langle \phi_i^\alpha | \hat{h} | \phi_i^\alpha \rangle + \sum_i^{(\beta)} \langle \phi_i^\beta | \hat{h} | \phi_i^\beta \rangle \\
 &+ \frac{1}{2} \sum_i^{(\alpha)} \sum_j^{(\alpha)} [(\phi_i^\alpha \phi_i^\alpha | \phi_j^\alpha \phi_j^\alpha) - (\phi_i^\alpha \phi_j^\alpha | \phi_j^\alpha \phi_i^\alpha)] \\
 &+ \frac{1}{2} \sum_i^{(\beta)} \sum_j^{(\beta)} [(\phi_i^\beta \phi_i^\beta | \phi_j^\beta \phi_j^\beta) - (\phi_i^\beta \phi_j^\beta | \phi_j^\beta \phi_i^\beta)] \\
 &+ \sum_i^{(\alpha)} \sum_j^{(\beta)} [(\phi_i^\alpha \phi_i^\alpha | \phi_j^\beta \phi_j^\beta)].
 \end{aligned} \tag{11.22}$$

Hier sind $\phi_i^\alpha(\mathbf{r}_1)$ bzw. $\phi_j^\beta(\mathbf{r}_1)$ die Ortsfunktionen, die mit α - bzw. β -Elektronen besetzt sind. Die Summen laufen jeweils über alle besetzten Orbitale mit dem angegebenen Spin.

Für den Fall, daß $N_\alpha > N_\beta$ und jedes β Elektronen mit einem α -Elektron im *gleichen* (Orts)-Orbital gepaart ist, erhalten wir N_β abgeschlossene Schalen (closed-shells) und $N_\alpha - N_\beta$ offene Schalen (open-shells), die nur mit α -Elektronen besetzt

11 Hartree-Fock-Theorie

sind. Dabei wollen wir hier unter einer abgeschlossenen Schale ein doppelt besetztes Orbital verstehen. Dieser Fall wird als high-spin *restricted* Hartree-Fock (RHF) bezeichnet. Die RHF-Wellenfunktion ist Eigenfunktion zu den Spinoperatoren \hat{S}^2 und \hat{S}_z mit Eigenwerten $S = M_S = (N_\alpha - N_\beta)/2$. Der Energieausdruck für high-spin RHF-Wellenfunktionen lautet

$$\begin{aligned}
 E_{RHF} &= 2 \sum_i^{closed} \langle \phi_i | \hat{h} | \phi_i \rangle + \sum_t^{open} \langle \phi_t | \hat{h} | \phi_t \rangle \\
 &+ \sum_i^{bes} \sum_j^{closed} [2 (\phi_i \phi_i | \phi_j \phi_j) - (\phi_i \phi_j | \phi_j \phi_i)] \\
 &+ \frac{1}{2} \sum_{tu}^{open} [(\phi_t \phi_t | \phi_u \phi_u) - (\phi_t \phi_u | \phi_u \phi_t)] .
 \end{aligned} \tag{11.23}$$

Falls nur abgeschlossene Schalen vorhanden sind (closed-shell Moleküle), ergibt sich einfach

$$E_{HF} = 2 \sum_i^{bes} \langle \phi_i | \hat{h} | \phi_i \rangle + \sum_{ij}^{bes} [2 (\phi_i \phi_i | \phi_j \phi_j) - (\phi_i \phi_j | \phi_j \phi_i)] . \tag{11.24}$$

In den Ausdrücken für E_{UHF} , E_{RHF} und E_{HF} werden die Ein- und Zweielektronenintegrale mit bestimmten Faktoren, die von der Struktur der Wellenfunktion abhängen, aufsummiert. Für beliebige Matrixelemente $\langle \Phi_I | \hat{H} | \Phi_J \rangle$ gilt allgemein

$$\langle \Phi_I | \hat{H} | \Phi_J \rangle = \sum_{ij} \gamma_{ij}^{IJ} h_{ji} + \frac{1}{2} \sum_{ij,kl} \Gamma_{ij,kl}^{IJ} (ji|lk) , \tag{11.25}$$

wobei die *Kopplungskoeffizienten* γ_{ij}^{IJ} und $\Gamma_{ij,kl}^{IJ}$ von der Elektronenstruktur der Konfigurationen (Slaterdeterminanten oder CSF's) Φ_I , Φ_J abhängen und mit Hilfe der Slater-Condon-Regeln berechnet werden können. Für eine Konfigurationsentwicklung der Form

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \sum_I c_I \Phi_I(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \tag{11.26}$$

ergibt sich für den Energieerwartungswert ($\sum_I c_I^2 = 1$)

$$\begin{aligned}
 E_{CI} &= \sum_{IJ} c_I c_J \langle \Phi_I | \hat{H} | \Phi_J \rangle \\
 &= \sum_{IJ} c_I c_J \left[\sum_{ij} \gamma_{ij}^{IJ} h_{ji} + \frac{1}{2} \sum_{ij,kl} \Gamma_{ij,kl}^{IJ} (ji|lk) \right] .
 \end{aligned} \tag{11.27}$$

11.3 Closed-Shell Hartree-Fock-Theorie

In diesem Abschnitt betrachten wir nur Wellenfunktionen für abgeschlossene Schalen. Die Behandlung offenschaliger System erfolgt auf ähnliche Weise, ist aber etwas komplizierter.

Ziel ist es, den Energieerwartungswert E_{HF} mit den Nebenbedingungen

$$\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (11.28)$$

bezüglich Variation der Orbitale zu minimieren. Diese Nebenbedingungen führen auf einfachere Ausdrücke und damit auf eine einfachere Berechnung der auftretenden Terme, ohne dabei die Allgemeinheit und damit die Güte der berechneten Wellenfunktion und Energie einzuschränken, sofern es sich um eine closed-shell Hartree-Fock Rechnung handelt.

Variationsprobleme mit Nebenbedingungen lassen sich mit Hilfe der Methode von Lagrange lösen. Anstelle des Energieausdrucks wird hierbei das (reelle) Funktional

$$I = E_{HF} - 2 \sum_{ij}^{bes} \epsilon_{ij} (\langle \phi_i | \phi_j \rangle - \delta_{ij}) \quad (11.29)$$

variiert, wobei die Summe über alle besetzten Orbitale läuft.

Da $\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \langle \phi_j | \phi_i \rangle^*$ gilt und I und E_{HF} reell sind, sind die Nebenbedingungen nicht alle unabhängig, und es muß gelten $\epsilon_{ij} = \epsilon_{ji}^*$. Am gesuchten Minimum muß dieses Funktional *stationär* bezüglich beliebiger infinitesimaler Variationen der Orbitale sein. Sei eine Orbitaländerung beschrieben durch

$$\phi'_i = \phi_i + \delta\phi_i. \quad (11.30)$$

Einsetzen dieser neuen Orbitale in das Energiefunktional ergibt in erster Ordnung

$$\begin{aligned} \delta I = & 2 \sum_i \langle \delta\phi_i | \hat{h} | \phi_i \rangle + 2 \sum_{ij} [2 (\delta\phi_i \phi_i | \phi_j \phi_j) - (\delta\phi_i \phi_j | \phi_j \phi_i)] \\ & - 2 \sum_{ij} \epsilon_{ij} \langle \delta\phi_i | \phi_j \rangle + c.c. \end{aligned} \quad (11.31)$$

Die Summen laufen über alle besetzten Orbitale. Für die gesuchte Lösung muß für beliebige Variationen aller $\delta\phi_i$ gelten $\delta I = 0$. Diese Bedingung kann allgemein nur erfüllt werden, wenn jeder Term in der Summe über i für sich verschwindet

$$0 = \langle \delta\phi_i | \hat{h} | \phi_i \rangle + \sum_j [2 (\delta\phi_i \phi_i | \phi_j \phi_j) - (\delta\phi_i \phi_j | \phi_j \phi_i)] - \sum_j \epsilon_{ij} \langle \delta\phi_i | \phi_j \rangle. \quad (11.32)$$

Dieser Ausdruck läßt sich wie folgt umschreiben:

$$\langle \delta\phi_i | \hat{f} | \phi_i \rangle = \sum_j \epsilon_{ij} \langle \delta\phi_i | \phi_j \rangle \quad (11.33)$$

11 Hartree-Fock-Theorie

mit dem *Fock-Operator*

$$\hat{f} = \hat{h} + \sum_l \left[2 \hat{j}_l - \hat{k}_l \right] . \quad (11.34)$$

Hier sind \hat{j}_l und \hat{k}_l die in Gl. (10.16) und (10.18) definierten Coulomb- und Austauschoperatoren, deren Summe ein effektives Potential beschreibt, in dem sich die einzelnen Elektronen bewegen. Wie in Abschnitt 10.3 bereits erwähnt, wirken diese Operatoren nur auf die Koordinaten *eines* Elektrons, sind also Einteilchenoperatoren.

Da Gl. (11.33) für beliebige $\delta\phi_i$ erfüllt sein muß, können wir die Variationsbedingungen auch in der Form

$$\hat{f}|\phi_i\rangle = \sum_j^{bes} \epsilon_{ij} |\phi_j\rangle \quad (11.35)$$

schreiben. Dies ist die allgemeine Form der *Hartree-Fock-Gleichungen*. Multiplikation von links mit $\langle \phi_j |$ ergibt

$$\epsilon_{ij} = \langle \phi_j | \hat{f} | \phi_i \rangle . \quad (11.36)$$

Da \hat{f} ein hermitescher Operator ist, ist die Bedingung $\epsilon_{ij} = \epsilon_{ji}^*$ stets automatisch erfüllt. Im folgenden wird gezeigt, daß die Wellenfunktion invariant bezüglich einer unitären Transformation der besetzten Orbitale ist. Diese Eigenschaft können wir ausnutzen, um einen neuen Satz von Orbitalen zu suchen, der ϵ_{ij} diagonalisiert, ohne daß sich der Energieerwartungswert ändert. Sei

$$\phi'_i = \sum_k^{bes} U_{ki} \phi_k \quad \text{mit} \quad \sum_k^{bes} U_{ki} U_{kj} = \delta_{ij} . \quad (11.37)$$

Die Wellenfunktion ändert sich nicht,

$$\Psi = \|\phi'_1 \bar{\phi}'_1 \dots \phi'_i \bar{\phi}'_i \dots \phi'_N \bar{\phi}'_N\| = \|\phi_1 \bar{\phi}_1 \dots \phi_i \bar{\phi}_i \dots \phi_N \bar{\phi}_N\| , \quad (11.38)$$

da man zu jeder Spalte einer Determinante beliebige Vielfache anderer Spalten addieren darf, ohne daß sich der Wert der Determinante ändert. Wir sehen also, daß Orbitale keineswegs etwas physikalisch Eindeutiges sind, da es unendlich viele Möglichkeiten gibt, die besetzten Orbitale untereinander zu transformieren. Wenn die Wellenfunktion invariant bezüglich einer unitären Transformation der besetzten Orbitale ist, muß dies auch für die Energie gelten. Der Leser möge dies explizit durch Einsetzen der transformierten Orbitale in den Energieausdruck verifizieren.

Da sich jede hermitesche Matrix durch eine unitäre Transformation auf Diagonalförm bringen läßt, kann man immer eine Matrix \mathbf{U} finden, so daß gilt

$$\epsilon'_{ij} = \langle \phi'_i | \hat{f} | \phi'_j \rangle = \sum_{kl} U_{ki} \langle \phi_k | \hat{f} | \phi_l \rangle U_{lj} = \epsilon_i \delta_{ij} . \quad (11.39)$$

In der Basis der besetzten Orbitale $\{\phi'_i\}$ ist der Fock-Operator diagonal; man bezeichnet solche Orbitale als *kanonische Orbitale*. Später werden wir sehen, daß den kanonischen Orbitalen eine besondere physikalische Bedeutung zukommt (Koopmans Theorem).

Unter der Annahme, daß $\epsilon_{ij} = \epsilon_i \delta_{ij}$ reduzieren sich die Hartree-Fock-Gleichungen zu Eigenwertgleichungen der Form

$$\hat{f}|\phi_i\rangle = \epsilon_i|\phi_i\rangle . \quad (11.40)$$

Die optimalen Orbitale müssen also Eigenfunktionen des Fock-Operators sein. Allerdings lassen sich die gesuchten Orbitale nicht durch einmalige Lösung dieser Gleichungen bestimmen, da der Fock-Operator selbst von den Lösungen abhängt. Man geht daher iterativ vor: im ersten Schritt wird z.B. $\hat{f} = \hat{h}$ gesetzt. Lösung der Eigenwertgleichung (11.40) ergibt einen ersten Satz von Orbitalen, mit denen ein neuer Fock-Operator bestimmt werden kann. Ein verbesserter Satz von Orbitalen ergibt sich dann durch erneute Lösung der Eigenwertgleichungen. Dieses Verfahren wird so lange wiederholt, bis sich die Orbitale und Eigenwerte nicht mehr ändern, also *selbstkonsistent* sind. Die geschilderte Methode wird daher als Hartree-Fock-Selbstkonsistenzverfahren (SCF = self consistent field) bezeichnet. Es ist allerdings keineswegs selbstverständlich, daß dieses Verfahren konvergiert. Häufig sind Interpolations- bzw. Extrapolations- und Dämpfungsmethoden notwendig, um die Konvergenz zu beschleunigen oder überhaupt zu erreichen.

Meistens arbeitet man in einer endlichen Orbitalbasis und stellt die Operatoren in dieser Basis als Matrizen dar. Die Orbitalbasis kann man in einen Satz von *besetzten* und einen Satz von unbesetzten (*virtuellen*) Orbitalen aufteilen. Bisher haben wir nur die besetzten Orbitale betrachtet, für die Gl. (11.40) gelten muß. Für alle unbesetzten Orbitale ϕ_a folgt durch Multiplikation von Gl. (11.40) von links mit $\langle \phi_a |$

$$f_{ai} = \langle \phi_a | \hat{f} | \phi_i \rangle = 0 \quad \text{für alle } a, i . \quad (11.41)$$

Tatsächlich ist die Erfüllung dieser Bedingungen (11.41) für die gesuchte Lösung in einer endlichen Orbitalbasis hinreichend. Die Matrixelemente $\langle \phi_a | \hat{f} | \phi_b \rangle$ zwischen den unbesetzten Orbitalen hängen von der Wahl der Basis ab. Wiederum kann man eine unitäre Transformation innerhalb der unbesetzten Orbitale finden, die diese Matrix diagonalisiert, so daß gilt

$$\langle \phi'_a | \hat{f} | \phi'_b \rangle = \epsilon_a \delta_{ab} . \quad (11.42)$$

Damit können wir die Variationsbedingungen auch in der Form

$$f'_{rs} = \langle \phi'_r | \hat{f} | \phi'_s \rangle = \epsilon_r \delta_{rs} \quad \text{für alle } r, s \quad (11.43)$$

schreiben, wobei die Indizes r, s über alle besetzten und unbesetzten Orbitale laufen. Die gesuchten Eigenfunktionen ϕ'_r des Fock-Operators lassen sich durch *Diagona-*

11 Hartree-Fock-Theorie

lisierung der Fock-Matrix finden

$$f_{rs} = \sum_{tu} U_{tr} \langle \phi_t | \hat{f} | \phi_u \rangle U_{us} = (\mathbf{U}^\dagger \mathbf{f} \mathbf{U})_{rs} = \epsilon_r \delta_{rs} \quad (11.44)$$

$$|\phi'_r \rangle = \sum_t |\phi_t \rangle U_{tr} . \quad (11.45)$$

Im nächsten Abschnitt wird gezeigt, wie man die benötigte Fock-Matrix f_{rs} in der Praxis berechnet.

11.4 Die LCAO-Näherung

Zur Lösung der Hartree-Fock-Gleichungen in einer endlichen Orbitalbasis muß in jedem Iterationsschritt die Fock-Matrix \mathbf{f} berechnet werden. Mit den Gleichungen (11.34), (10.17) und (10.19) erhalten wir für die Matrixelemente des Closed-Shell Fock-Operators

$$\langle \phi_r | \hat{f} | \phi_s \rangle = \langle \phi_r | \hat{h} | \phi_s \rangle + \sum_k^{bes} [2 (\phi_r \phi_s | \phi_k \phi_k) - (\phi_r \phi_k | \phi_k \phi_s)] \quad (11.46)$$

oder einfacher

$$f_{rs} = h_{rs} + \sum_k^{bes} [2 (rs|kk) - (rk|ks)] . \quad (11.47)$$

Man benötigt also die *Einelektronenintegrale* h_{rs} und *Zweielektronenintegrale* $(rs|kk)$, $(rk|ks)$ in der Orbitalbasis. Da sich die Orbitale in jeder Iteration ändern, müßte man bei Anwendung dieser Formeln die Integrale in jeder Iteration neu berechnen oder in die jeweils neue Orbitalbasis transformieren. Dies ist in der Praxis nicht praktikabel. Im folgenden wird gezeigt, daß man die Integrale tatsächlich nur einmal in einer vorgegebenen Basis zu berechnen braucht.

Die Molekülorbitale (MO's) $\phi_r(\mathbf{r}_i)$ werden meist als Linearkombination einer *Basis* von Atomfunktionen $\chi_\mu(\mathbf{r}_i)$ (AO's) dargestellt (LCAO-Näherung):

$$|\phi_r \rangle = \sum_\mu |\chi_\mu \rangle C_{\mu r} . \quad (11.48)$$

Diese Basisfunktionen χ_μ sind im allgemeinen nicht orthogonal

$$S_{\mu\nu} = \langle \chi_\mu | \chi_\nu \rangle = \int \chi_\mu(\mathbf{r}_1) \chi_\nu(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 . \quad (11.49)$$

Damit erhält man für die Orthonormalitätsbedingung der Orbitale

$$\langle \phi_r | \phi_s \rangle = \sum_{\mu\nu} C_{\mu r} S_{\mu\nu} C_{\nu s} = \delta_{rs} = \sum_{\mu\nu} C_{r\mu}^\dagger S_{\mu\nu} C_{\nu s} = \delta_{rs} \quad (11.50)$$

oder

$$\mathbf{C}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{C} = \mathbf{1}. \quad (11.51)$$

Einsetzen der Entwicklung (11.48) in Gl. (11.46) ergibt

$$\langle \phi_r | \hat{f} | \phi_s \rangle = \sum_{\mu\nu} C_{\mu r} F_{\mu\nu} C_{\nu s} \quad (11.52)$$

oder, in Matrixschreibweise,

$$\mathbf{f} = (\mathbf{C}^\dagger \mathbf{F} \mathbf{C}). \quad (11.53)$$

\mathbf{F} ist die Fock-Matrix in AO-Basis:

$$\begin{aligned} F_{\mu\nu} &= h_{\mu\nu} + \sum_k^{bes} [2(\mu\nu|kk) - (\mu k|k\nu)] \\ &= h_{\mu\nu} + \sum_k^{bes} \sum_{\rho\sigma} C_{\rho k} C_{\sigma k} [2(\mu\nu|\rho\sigma) - (\mu\sigma|\rho\nu)] \\ &= h_{\mu\nu} + G_{\mu\nu}. \end{aligned} \quad (11.54)$$

$h_{\mu\nu}$ und $(\mu\nu|\rho\sigma)$ sind die Ein- und Zweielektronenintegrale in der AO-Basis. Mit der Definition

$$D_{\mu\nu} = 2 \sum_k^{(bes)} C_{\mu k} C_{\nu k} \quad (11.55)$$

erhalten wir aus Gleichung (11.54)

$$F_{\mu\nu} = h_{\mu\nu} + \sum_{\rho\sigma} D_{\rho\sigma} \left[(\mu\nu|\rho\sigma) - \frac{1}{2} (\mu\sigma|\rho\nu) \right]. \quad (11.56)$$

Die Fock-Matrix in AO-Basis kann also direkt aus den Ein- und Zweielektronenintegralen in AO-Basis aufgebaut und anschließend gemäß Gleichung (11.53) in die MO-Basis transformiert werden. Da die Integrale $h_{\mu\nu}$ und $(\mu\nu|\rho\sigma)$ von den MO Koeffizienten $C_{\mu r}$ unabhängig sind, brauchen sie nur einmal berechnet zu werden. Die Matrix \mathbf{D} mit den Matrixelementen $D_{\mu\nu}$ wird als *Dichtematrix erster Ordnung* bezeichnet. Im nächsten Abschnitt werden wir zeigen, wie mit Hilfe dieser Matrix die Elektronendichte berechnet werden kann.

Aus den Gleichungen (11.44) und (11.53) folgt, daß die Lösung der Hartree-Fock-Gleichungen äquivalent ist zu der Bedingung

$$f_{rs} = (\mathbf{C}^\dagger \mathbf{F} \mathbf{C})_{rs} = \epsilon_r \delta_{rs}. \quad (11.57)$$

Sei $\mathbf{\Lambda}$ eine Diagonalmatrix, die auf der Hauptdiagonalen die Eigenwerte ϵ_r enthält und sonst Null ist. Dann können wir die Variationsbedingungen auch in der Form

$$\mathbf{C}^\dagger \mathbf{F} \mathbf{C} = \mathbf{\Lambda} \quad (11.58)$$

11 Hartree-Fock-Theorie

schreiben. Durch Multiplikation von links mit $\mathbf{C}^{\dagger-1} = \mathbf{S}\mathbf{C}$ [vergl. Gl. (11.51)] erhalten wir die *Hartree-Fock-Roothaan*-Gleichungen

$$\mathbf{FC} = \mathbf{S}\mathbf{C}\mathbf{\Lambda}. \quad (11.59)$$

Lösung dieses *verallgemeinerten Eigenwertproblems* ergibt für eine konstante Fock-matrix \mathbf{F} eine Koeffizientenmatrix, die die Variationsbedingungen in Gl. (11.58) erfüllt.

Eine Transformation der Orbitale entsprechend Gl. (11.45) wird in der AO-Basis durch eine Transformation der MO-Koeffizienten $C_{\mu r}$ repräsentiert

$$|\phi'_r\rangle = \sum_t |\phi_t\rangle U_{tr} = \sum_t \sum_{\mu} |\chi_{\mu}\rangle C_{\mu t} U_{tr} = \sum_{\mu} |\chi_{\mu}\rangle C'_{\mu r} \quad (11.60)$$

mit

$$\mathbf{C}' = \mathbf{C}\mathbf{U}. \quad (11.61)$$

Die Matrix \mathbf{U} wird durch Diagonalisierung der Fock-Matrix in MO-Basis erhalten (vergl. Gl. 11.44)

$$\mathbf{U}^{\dagger}\mathbf{f}\mathbf{U} = \mathbf{U}^{\dagger}\mathbf{C}^{\dagger}\mathbf{F}\mathbf{C}\mathbf{U} = \mathbf{C}'^{\dagger}\mathbf{F}\mathbf{C}' = \mathbf{\Lambda} \quad (11.62)$$

Hieraus ist direkt ersichtlich, daß die neuen Koeffizientenmatrizen \mathbf{C}' die Roothaan-Gleichungen erfüllen, wenn \mathbf{F} konstant gehalten wird. Da \mathbf{F} jedoch selbst von den Koeffizienten \mathbf{C} abhängt [vergl. Gl. (11.54)], muß das Verfahren iteriert werden.

Wir fassen noch einmal die notwendigen Schritte einer Hartree-Fock-Rechnung zusammen:

- 1.) Wahl der Basisfunktionen $\{\chi_{\mu}\}$ und Berechnung der Integrale $h_{\mu\nu}$ und $(\mu\nu|\rho\sigma)$.
- 2.) Wahl einer Startnäherung \mathbf{C} für die MO-Koeffizienten.
- 3.) Berechnung einer neuen Dichtematrix gemäß Gl. (11.55).
- 4.) Berechnung einer neuen Fock-Matrix gemäß Gl. (11.56).
- 5.) Transformation der Matrix \mathbf{F} in die MO-Basis: $\mathbf{f} = \mathbf{C}^{\dagger}\mathbf{F}\mathbf{C}$ (Gl. (11.53)).
- 6.) Diagonalisierung der Fock-Matrix \mathbf{f} : $\mathbf{U}^{\dagger}\mathbf{f}\mathbf{U} = \mathbf{\Lambda}$ (Gl. (11.62)).
- 7.) Transformation der MO-Koeffizienten: $\mathbf{C}' = \mathbf{C}\mathbf{U}$ (Gl. (11.61)). Anschließend wird \mathbf{C} durch \mathbf{C}' ersetzt.

Die Schritte 3-7 werden wiederholt, bis Selbstkonsistenz erreicht ist. Die Startnäherung für die MO-Koeffizienten kann z.B. durch Diagonalisierung der Matrix $\tilde{\mathbf{h}} = \mathbf{S}^{-\frac{1}{2}}\mathbf{h}\mathbf{S}^{-\frac{1}{2}}$ erhalten werden:

$$\mathbf{\Lambda} = \mathbf{U}^{\dagger}\tilde{\mathbf{h}}\mathbf{U} \quad (11.63)$$

$$\mathbf{C} = \mathbf{S}^{-\frac{1}{2}}\mathbf{U}. \quad (11.64)$$

Hier beschreibt die Matrix $\mathbf{S}^{-\frac{1}{2}}$ eine *symmetrische Orthogonalisierung* der Basisfunktionen

$$|\tilde{\chi}_r\rangle = \sum_{\mu} |\chi_{\mu}\rangle S_{\mu r}^{-\frac{1}{2}}. \quad (11.65)$$

Man beachte, daß die Fock-Matrix \mathbf{F} in der AO-Basis nicht einfach diagonalisiert werden kann, um die Koeffizientenmatrix \mathbf{C} zu erhalten. Die Fock-Matrix muß erst in eine orthonormierte Basis transformiert werden (Schritt 5). Alternativ zur Transformationsmatrix \mathbf{C} kann auch die Matrix $\mathbf{S}^{-\frac{1}{2}}$ verwendet werden. In diesem Fall werden die neuen MO-Koeffizienten gemäß Gl. (11.64) berechnet. Diese Transformation ist numerisch stabiler als die Transformation mit \mathbf{C} . Außerdem verändert sich die Transformationsmatrix $\mathbf{S}^{-\frac{1}{2}}$ im Unterschied zur Transformationsmatrix \mathbf{C} während der Iteration nicht.

Die Energie kann ebenfalls in der AO-Basis ausgedrückt werden. Durch Einsetzen der Entwicklung (11.48) in (11.24) erhalten wir

$$\begin{aligned} E_{HF} &= \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu} h_{\mu\nu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu} \sum_{\rho\sigma} D_{\rho\sigma} \left[(\mu\nu|\rho\sigma) - \frac{1}{2} (\mu\sigma|\rho\nu) \right] \\ &= \sum_{\mu} \left(\sum_{\nu} D_{\mu\nu} \left(h_{\mu\nu} + \frac{1}{2} G_{\mu\nu} \right) \right) \\ &= \text{tr} \left[\mathbf{D} \left(\mathbf{h} + \frac{1}{2} \mathbf{G} \right) \right] \\ &= \text{tr} \left[\mathbf{D} \left(\mathbf{F} - \frac{1}{2} \mathbf{G} \right) \right] \\ &= \frac{1}{2} \text{tr} [\mathbf{D}(\mathbf{h} + \mathbf{F})], \end{aligned} \quad (11.66)$$

wobei $\text{tr}(\mathbf{A}) = \sum_r A_{rr}$ die *Spur* (Trace) der Matrix \mathbf{A} darstellt und

$$G_{\mu\nu} = \sum_{\rho\sigma} D_{\rho\sigma} \left[(\mu\nu|\rho\sigma) - \frac{1}{2} (\mu\sigma|\rho\nu) \right] \quad (11.67)$$

die *Elektronenwechselwirkungsmatrix* in AO-Basis ist. Es sei auch darauf hingewiesen, daß $D = D^{\dagger}$ ist. Es ist also nicht erforderlich, die Zweielektronenintegrale in die MO-Basis zu transformieren. Alle in einer Hartree-Fock-Rechnung benötigten Größen können direkt aus den Integralen in AO-Basis berechnet werden. Die Faktoren 1/2 in Gl. (11.66) sorgen dafür, daß die Elektronenwechselwirkung nicht doppelt gezählt wird.

Die meiste Rechenzeit wird im allgemeinen für die Erzeugung der Zweielektronenintegrale $(\mu\nu|\rho\sigma)$ benötigt. Für eine Basis von N_b Funktionen $\{\chi_{\mu}\}$ erhalten wir bei reellen Basisfunktionen ca. $N_b^4/8$ verschiedene Integrale, da dann $(\mu\nu|\rho\sigma) = (\nu\mu|\rho\sigma) = (\sigma\rho|\mu\nu) = \dots$ gilt. Die Integrale müssen auf einer Magnetplatte gespeichert und in jeder Hartree-Fock-Iteration eingelesen werden. Die enorm große Zahl der Integrale und der meist limitierte Plattenspeicher beschränkt die Größe

11 Hartree-Fock-Theorie

der verwendbaren Basissätze auf etwa 250 Funktionen. Es gibt heute *direkte* SCF-Verfahren, in denen das Speicherproblem dadurch umgangen wird, daß die Integrale in jeder Iteration neu berechnet werden. Dies erfordert natürlich deutlich mehr Rechenzeit; jedoch sind mit solchen Methoden schon Rechnungen mit über 2000 Basisfunktionen durchgeführt worden.

Essentiell ist in jedem Fall eine möglichst schnelle Berechnung der Zweielektronenintegrale. Diese lassen sich in einer Basis von kartesischen *Gauss-Funktionen*

$$\chi_{\mu}^{(a,nlm)} = (x - x_a)^l (y - y_a)^m (z - z_a)^n e^{-\alpha_{\mu}(\mathbf{r}-\mathbf{r}_a)^2} \quad (11.68)$$

besonders effizient berechnen. Die Gauss-Funktionen werden durch Angabe ihrer Exponenten α , Aufpunkte $\mathbf{r}_a = (x_a, y_a, z_a)$, und der ganzzahligen Werte $l \geq 0$, $m \geq 0$ und $n \geq 0$ spezifiziert. Die Wahl von l, m, n beeinflusst die Winkelabhängigkeit der Basisfunktionen. Funktionen mit $n + l + m = 0$ sind kugelsymmetrisch und werden als *s-Funktionen* bezeichnet. Entsprechend erhält man mit $n + l + m = 1$ *p-Funktionen*, mit $n + l + m = 2$ *d-Funktionen* usw. Diese kartesischen Funktionen lassen sich noch linear kombinieren, so daß der winkelabhängige Teil reellen Linearkombinationen von Kugelflächenfunktionen (*spherical harmonics*) entspricht. So kann man z.B. die 6 kartesischen *d-Funktionen* zu 5 Funktionen mit *d* Charakter und einer Funktion mit *s* Charakter linear kombinieren. Die Basisfunktionen werden im allgemeinen an den Atomkernen zentriert, d.h. die Aufpunkte \mathbf{r}_a sind dann mit den Atomkoordinaten identisch. Eine Veränderung der Molekülgeometrie verändert somit die Lage der Basisfunktionen; infolgedessen müssen die Integrale für jede Molekülgeometrie neu berechnet werden. Anstelle von Gauss-Funktionen können z.B. auch Slater-Atomfunktionen verwendet werden. Die Berechnung der Zweielektronenintegrale für mehratomige Moleküle ist für Slater-Funktionen jedoch extrem schwierig und zeitaufwendig.

Eine gute Annäherung der exakten Molekülorbitale durch Linearkombinationen von möglichst wenigen Gauss-Funktionen setzt eine sorgfältige Wahl der Exponenten α_{μ} voraus. In der Literatur sind daher zahlreiche *Basissätze* beschrieben, die meist durch Optimierung der Exponenten α_{μ} in SCF Rechnungen für Atome erhalten wurden. Da die räumliche Ausdehnung der Atomorbitale von der Kernladung abhängt, sind für jedes Atom unterschiedliche Basissätze erforderlich. Moderne Programmpakete zur Durchführung von Hartree-Fock-Rechnungen (z.B. Cadpak, Gamess, Gaussian, Molpro) enthalten umfangreiche Bibliotheken solcher Basissätze. Die Basisfunktionen brauchen dann nicht mehr einzeln, sondern nur durch Angabe des Atoms und eines Codeworts spezifiziert zu werden. Basissätze, die jedes Atomorbital durch zwei Gauss-Funktionen annähern, werden als *Double-Zeta* (DZ)-Basen bezeichnet. Entsprechend gibt es auch *Triple-Zeta* (TZ) und größere Basissätze. Bei einer *Valence-Double-Zeta* (VDZ)-Basis werden nur die Valenzatomorbitale durch zwei Gauss-Funktionen repräsentiert, während für die Rumpforbitale nur jeweils eine Gauss-Funktion verwendet wird. Funktionen mit höheren Drehimpulsquantenzahlen n, l, m , die in den Hartree-Fock Wellenfunktionen der Atome nicht besetzt sind, werden als *Polarisationsfunktionen* bezeichnet. Für Atome wie C, N, O, in denen *p*-Orbitale besetzt sind, bilden *d*-Funktionen die erste Polarisationschale. Solche Funktionen sind in Molekülrechnungen meist unerlässlich, um

realistische Elektronenverteilungen zu erhalten. Eine Double-Zeta-Basis mit einer zusätzlichen Polarisationsfunktion wird meist als DZP (double zeta plus polarization) Basis bezeichnet. Häufig wird die Anzahl der Polarisationsfunktionen pro Typ auch in Klammern angegeben, z.B. TZP(2d1f) bezeichnet eine Triple-Zeta Basis mit zwei zusätzlichen d -Funktionen und einer f -Funktion. Mit dieser üblichen Ausdrucksweise werden in diesem Fall zwei Sätze mit jeweils fünf d -Funktionen und ein Satz mit sieben f -Funktionen bezeichnet. Als *diffuse Funktionen* bezeichnet man Funktionen mit kleinem Exponenten α . Diese Funktionen sind für eine adäquate Beschreibung der Wellenfunktionen von Molekülen mit stark polaren Bindungen und insbesondere von Anionen notwendig.

Eine einfache Einführung in die Notation ist über Internet per ftp erhältlich:

`ftp://ccl.osc.edu/pub/chemistry/documents/basis-sets/basis.ps`

Eine ausführliche Diskussion von Basissätzen und der Berechnung von Integralen findet sich in D.R. Yarkony (Editor) *modern electronic structure theory* part II, World Scientific 1995, Chapter 12: T. Helgaker „Gaussian Basis Sets and Molecular Integrals“.

11.5 Die Elektronendichte

In diesem Abschnitt wird gezeigt, wie die Elektronendichteverteilung eines Moleküls berechnet werden kann. Zunächst betrachten wir ein Einelektronensystem. Die Wellenfunktion ist ein Spinorbital

$$\psi(\mathbf{x}) = \phi(\mathbf{r})\sigma(s) \quad \text{mit } \sigma = \{\alpha, \beta\}. \quad (11.69)$$

Hier ist s eine formale Spinkoordinate, und die Spinfunktionen $\alpha(s)$, $\beta(s)$ sind für alle Werte von s Null außer für $s = \frac{1}{2}$ bzw. $s = -\frac{1}{2}$. Wie üblich, werden die Normierungen $\langle \alpha | \alpha \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \alpha^*(s)\alpha(s)ds = 1$ und $\langle \beta | \beta \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \beta^*(s)\beta(s)ds = 1$ angenommen. Die Wahrscheinlichkeit, das Elektron im Volumenelement $d\mathbf{x}$ um den Ort \mathbf{x} zu finden, ist

$$\rho(\mathbf{x})d\mathbf{x} = |\psi(\mathbf{x})|^2 d\mathbf{x} \quad (11.70)$$

Die Funktion $\rho(\mathbf{x}) = |\psi(\mathbf{x})|^2$ wird als *Spindichtefunktion* bezeichnet. Sie beschreibt die Verteilung der Elektronendichte in Abhängigkeit vom Ort und Spin. Die Wahrscheinlichkeit, das Elektron unabhängig vom Spin im Volumenelement $d\mathbf{r}$ um den Ort \mathbf{r} zu finden, ist

$$P(\mathbf{r})d\mathbf{r} = |\phi(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} \quad (11.71)$$

Die *Dichtefunktion* $P(\mathbf{r}) = |\phi(\mathbf{r})|^2$ beschreibt die Verteilung der Elektronendichte als Funktion der Ortskoordinate \mathbf{r} .

Diese Definitionen lassen sich auf N Elektronen verallgemeinern. Die Wahrscheinlichkeit, Elektron 1 im Volumenelement $\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_1 + d\mathbf{x}_1$, Elektron 2 gleichzeitig im Volumenelement $\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_2 + d\mathbf{x}_2$ usw. zu finden, ist $|\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N$.

11 Hartree-Fock-Theorie

Die Wahrscheinlichkeit, Elektron 1 im Volumenelement $\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_1 + d\mathbf{x}_1$ unabhängig vom Aufenthaltsort der übrigen Elektronen zu finden, ist

$$d\mathbf{x}_1 \int d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_3 \dots d\mathbf{x}_N \Psi^*(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N).$$

Da die Elektronen ununterscheidbar sind, ist die Wahrscheinlichkeit, irgendein Elektron an diesem Ort zu finden, N -mal größer:

$$\rho_1(\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1 = N d\mathbf{x}_1 \int d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_3 \dots d\mathbf{x}_N \Psi^*(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N). \quad (11.72)$$

Die Funktion $\rho(\mathbf{x}_1)$ wird als *Einelektronendichte* bezeichnet. Die Wahrscheinlichkeit, ein Elektron im Volumenelement $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1 + d\mathbf{r}_1$ unabhängig von seinem Spin zu finden, ist

$$P_1(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 = d\mathbf{r}_1 \int ds_1 \rho_1(\mathbf{x}_1). \quad (11.73)$$

$P_1(\mathbf{r}_1)$ ist die spinunabhängige Einelektronendichte. Dies ist die Größe, die man z.B. bei Röntgenstrukturuntersuchungen mißt.

Analog ist die Wahrscheinlichkeit, zwei Elektronen gleichzeitig in den Volumenelementen $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1 + d\mathbf{r}_1$ und $\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_2 + d\mathbf{r}_2$ zu finden, $P_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$, mit der *Zweielektronendichtefunktion* gegeben

$$P_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = N(N-1) \int ds_1 ds_2 d\mathbf{x}_3 \dots d\mathbf{x}_N \Psi^*(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N). \quad (11.74)$$

Wir wollen uns zuerst für den Zweielektronenfall überlegen, wie die Dichtefunktionen explizit berechnet werden können. Die Hartree-Fock-Wellenfunktion sei die Slaterdeterminante

$$\Psi_1(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = |\phi_1(\mathbf{x}_1) \bar{\phi}_1(\mathbf{x}_2)| = \phi_1(\mathbf{r}_1) \phi_1(\mathbf{r}_2) \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(s_1) \beta(s_2) - \beta(s_1) \alpha(s_2)]$$

Wir erhalten für die Dichtefunktion

$$\rho_1(\mathbf{x}_1) = 2|\phi_1(\mathbf{r}_1)|^2 \times \frac{1}{2} (|\alpha(s_1)|^2 + |\beta(s_1)|^2) \quad (11.76)$$

und für die spinunabhängige Dichtefunktion

$$P_1(\mathbf{r}_1) = 2|\phi_1(\mathbf{r}_1)|^2. \quad (11.77)$$

Die Dichtefunktion hat also in diesem Fall bis auf den Faktor 2 die gleiche Form wie im Einelektronenfall (Gl. 11.71); der Faktor 2 berücksichtigt, daß das Orbital Φ_1 mit zwei Elektronen besetzt ist. Analog erhalten wir für einen angeregten Singulettzustand

$${}^1\Psi_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{1}{2} \{[\phi_1(\mathbf{r}_1) \phi_2(\mathbf{r}_2) + \phi_2(\mathbf{r}_1) \phi_1(\mathbf{r}_2)] [\alpha(s_1) \beta(s_2) - \beta(s_1) \alpha(s_2)]\} \quad (11.78)$$

die Einelektronendichtefunktion

$$P_1(\mathbf{r}_1) = |\phi_1(\mathbf{r}_1)|^2 + |\phi_2(\mathbf{r}_1)|^2 \quad (11.79)$$

Hier ist die Gesamtdichte einfach die Summe der für die beiden Orbitale berechneten Einelektronendichten.

Als nächstes betrachten wir eine Slaterdeterminante für N Elektronen:

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = |\psi_1(\mathbf{x}_1)\psi_2(\mathbf{x}_2) \dots \psi_N(\mathbf{x}_N)|. \quad (11.80)$$

Die zur Berechnung der Einelektronendichte notwendige Integration in Gl. (11.72) läßt sich wie in Abschnitt 11.1 durchführen, indem wir die Slaterdeterminante nach der ersten Zeile entwickeln. Es ergibt sich

$$\rho_1(\mathbf{x}_1) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{x}_1)|^2. \quad (11.81)$$

Wiederum ist die Gesamtdichte eine Summe der Dichten für jeweils ein Elektron in einem Spinorbital. Im closed-shell Fall ist jedes Orbital mit zwei Elektronen besetzt, so daß sich nach Spinintegration für die Einelektronendichte ergibt

$$P_1(\mathbf{r}_1) = 2 \sum_{i=1}^{N/2} |\phi_i(\mathbf{r}_1)|^2. \quad (11.82)$$

Entwickelt man die Molekülorbitale als Linearkombinationen von Basisfunktionen χ_μ (LCAO-Näherung)

$$\phi_i(\mathbf{r}_1) = \sum_{\mu} C_{\mu i} \chi_{\mu}(\mathbf{r}_1) \quad (11.83)$$

und setzen diese Entwicklung in Gl. (11.82) ein, erhält man

$$\begin{aligned} P_1(\mathbf{r}_1) &= \sum_{\mu\nu} \left[2 \sum_{i=1}^{N/2} C_{\nu i}^* C_{\mu i} \right] \chi_{\nu}^*(\mathbf{r}_1) \chi_{\mu}(\mathbf{r}_1) \\ &= \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu} \chi_{\nu}^*(\mathbf{r}_1) \chi_{\mu}(\mathbf{r}_1) \end{aligned} \quad (11.84)$$

Hier ist $D_{\mu\nu}$ die in Abschnitt 11.4 eingeführte Einelektronen-Dichtematrix (Gl. (11.55)). Die Kenntnis dieser Matrix für eine vorgegebene Basis erlaubt es also, die Elektronendichte an einem beliebigen Punkt \mathbf{r}_1 auf sehr einfache Weise zu berechnen.

Für eine allgemeinere Konfigurationsentwicklung der Form

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \sum_I c_I \Phi_I(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \quad (11.85)$$

11 Hartree-Fock-Theorie

ergibt sich für die Eielektronendichte

$$\begin{aligned} P_1(\mathbf{r}_1) &= \sum_{ij} \left[\sum_{IJ} c_I^* c_J \gamma_{ij}^{IJ} \right] \phi_j^*(\mathbf{r}_1) \phi_i(\mathbf{r}_1) \\ &= \sum_{ij} \gamma_{ij} \phi_j^*(\mathbf{r}_1) \phi_i(\mathbf{r}_1) \end{aligned} \quad (11.86)$$

Hier sind γ_{ij}^{IJ} sog. *Kopplungskoeffizienten*, die nur von der Elektronenstruktur der Konfigurationen Φ_I, Φ_J abhängen und mit Hilfe der Slater-Condon-Regeln (siehe Abschnitt 11.1) berechnet werden können. $\gamma_{ij} = \sum_{IJ} c_I^* c_J \gamma_{ij}^{IJ}$ ist die Dichtematrix in MO-Basis. Ein Vergleich der Gleichungen (11.82) und (11.86) zeigt, daß für closed-shell SCF-Wellenfunktionen gilt $\gamma_{ij} = 2\delta_{ij}$. Entwickelt man wieder die MO's ϕ_i nach AO's χ_μ , ergibt sich

$$P_1(\mathbf{r}_1) = \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu} \chi_\nu^*(\mathbf{r}_1) \chi_\mu(\mathbf{r}_1) \quad (11.87)$$

mit der Dichtematrix in AO-Basis

$$D_{\mu\nu} = \sum_{ij} C_{\mu i} \gamma_{ij} C_{\nu j}^* = [\mathbf{C} \boldsymbol{\gamma} \mathbf{C}^\dagger]_{\mu\nu} . \quad (11.88)$$

Man beachte, daß sich die Dichtematrix anders als Operatoren transformiert (vergl. z.B. Gl. (11.53)) Integration der Eielektronendichtefunktion über die Koordinaten des Elektrons 1 ergibt entsprechend der Definition Gl. (11.72) die Elektronenzahl

$$\int d\mathbf{r}_1 P_1(\mathbf{r}_1) = \sum_i \gamma_{ii} = \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu} S_{\nu\mu} = \text{tr}(\mathbf{D}\mathbf{S}) = N . \quad (11.89)$$

Die Zweielektronen-Dichtefunktion läßt sich analog berechnen. Allgemein kann die spinfreie Zweielektronendichte in der Form

$$\begin{aligned} P_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= \sum_{ijkl} \Gamma_{ij,kl} \phi_j^*(\mathbf{r}_1) \phi_l^*(\mathbf{r}_2) \phi_i(\mathbf{r}_1) \phi_k(\mathbf{r}_2) \\ &= \sum_{\mu\nu\rho\sigma} D_{\mu\nu,\rho\sigma}^{(2)} \chi_\nu^*(\mathbf{r}_1) \chi_\sigma^*(\mathbf{r}_2) \chi_\mu(\mathbf{r}_1) \chi_\rho(\mathbf{r}_2) \end{aligned} \quad (11.90)$$

dargestellt werden, mit

$$\Gamma_{ij,kl} = \sum_{IJ} \Gamma_{ij,kl}^{IJ} c_I^* c_J , \quad (11.91)$$

$$D_{\mu\nu,\rho\sigma}^{(2)} = \sum_{ijkl} C_{\mu i} C_{\rho k} C_{\nu j}^* C_{\sigma l}^* \Gamma_{ij,kl} . \quad (11.92)$$

Für Eindeterminantenwellenfunktionen läßt sich die Zweielektronendichtematrix mit Hilfe der Eielektronendichtematrix ausdrücken. Für den closed-shell Fall er-

gibt sich

$$\begin{aligned}\Gamma_{ij,kl} &= \gamma_{ij}\gamma_{kl} - \frac{1}{2}\gamma_{il}\gamma_{kj} = 4\delta_{ij}\delta_{kl} - 2\delta_{il}\delta_{jk}, \\ D_{\mu\nu\rho\sigma}^{(2)} &= D_{\mu\nu}D_{\rho\sigma} - \frac{1}{2}D_{\mu\sigma}D_{\rho\nu}.\end{aligned}\quad (11.93)$$

11.6 Erwartungswerte und Dichtematrizen

Dichtematrizen haben nicht nur zur Berechnung der Elektronendichteverteilung, sondern auch für die Bestimmung von Erwartungswerten Bedeutung. Der Erwartungswert eines Eielektronenoperators \hat{O} kann wie folgt ausgedrückt werden

$$\langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle = \int \hat{O} P_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}'_1) d\mathbf{r}_1 \quad (11.94)$$

Hier ist $P_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}'_1)$ eine verallgemeinerte Eielektronen-Dichtefunktion

$$\begin{aligned}P_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}'_1) &= \sum_{ij} \gamma_{ij} \phi_j^*(\mathbf{r}'_1) \phi_i(\mathbf{r}_1) \\ &= \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu} \chi_\nu^*(\mathbf{r}'_1) \chi_\mu(\mathbf{r}_1).\end{aligned}\quad (11.95)$$

Per Definition wirkt der Operator \hat{O} nur auf die von ungestrichenen Koordinaten abhängigen Funktionen. Anschließend wird $\mathbf{r}'_1 = \mathbf{r}_1$ gesetzt und über \mathbf{r}_1 integriert. Als einfaches Beispiel betrachten wir den Dipoloperator

$$\hat{\mu} = e \sum_K Z_K \mathbf{R}_K - e \sum_i \mathbf{r}_i = \hat{\mu}_k + \hat{\mu}_{el}. \quad (11.96)$$

\mathbf{R}_K sind die Koordinaten des Kerns K mit Ladung Z_K , e die Elementarladung (1 in a.u.) und \mathbf{r}_i sind die Koordinaten des i -ten Elektrons. Das Dipolmoment ist ein Vektor mit den kartesischen Komponenten μ_x , μ_y und μ_z . Die erste Summe stellt das Dipolmoment des Kerngerüsts $\hat{\mu}_k$ dar und ist ein von der Molekülgeometrie abhängiger konstanter Wert. Der Operator $\hat{\mu}_{el}$ beschreibt den elektronischen Anteil zum Dipolmoment. Der Erwartungswert für dessen z -Komponente ist

$$\langle \Psi | \mu_{el,z} | \Psi \rangle = -e \int z_1 P_1(x_1, y_1, z_1) dx_1 dy_1 dz_1. \quad (11.97)$$

Die rechte Seite dieser Gleichung ist der klassische Ausdruck für das Dipolmoment einer durch die Dichtefunktion $P_1(x_1, y_1, z_1)$ beschriebenen Ladungsverteilung. Einsetzen von Gl. (11.86) für die Dichtefunktion ergibt in MO-Basis und in atomaren Einheiten ($e = 1$)

$$\langle \Psi | \mu_{el,z} | \Psi \rangle = - \sum_{ij} \gamma_{ij} z_{ji} = -\text{tr}(\gamma \mathbf{z}). \quad (11.98)$$

11 Hartree-Fock-Theorie

mit den Matrixelementen

$$z_{ji} = \langle \phi_j | z | \phi_i \rangle . \quad (11.99)$$

Analog kann man den Erwartungswert auch in AO-Basis schreiben

$$\langle \Psi | \mu_{el,z} | \Psi \rangle = - \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu} Z_{\nu\mu} = -\text{tr}(\mathbf{DZ}) , \quad (11.100)$$

mit

$$Z_{\nu\mu} = \langle \chi_\nu | z | \chi_\mu \rangle . \quad (11.101)$$

Beide Formen lassen sich durch die Transformation

$$\mathbf{z} = \mathbf{C}^\dagger \mathbf{Z} \mathbf{C} \quad (11.102)$$

ineinander überführen:

$$\begin{aligned} \text{tr}(\gamma \mathbf{z}) &= \text{tr}(\gamma \mathbf{C}^\dagger \mathbf{Z} \mathbf{C}) \\ &= \text{tr}(\mathbf{C} \gamma \mathbf{C}^\dagger \mathbf{Z}) \\ &= \text{tr}(\mathbf{DZ}) . \end{aligned} \quad (11.103)$$

Dabei haben wir bei der ersten Umformung die allgemeine Beziehung $\text{tr}(\mathbf{A} \mathbf{B} \dots \mathbf{C} \mathbf{D}) = \text{tr}(\mathbf{D} \mathbf{A} \mathbf{B} \dots \mathbf{C})$ und bei der zweiten Umformung Gl. (11.88) ausgenutzt. Erwartungswerte über Zweielektronenoperatoren lassen sich mit Hilfe der Zweielektronen-Dichtematrix berechnen. Für die Elektronenwechselwirkung ergibt sich in MO-Basis

$$E_c = \frac{1}{2} \sum_{ijkl} \Gamma_{ij,kl}(ji|lk) \quad (11.104)$$

Damit können wir den Energieerwartungswert allgemein in der Form

$$E_{CI} = \sum_{ij} \gamma_{ij} h_{ji} + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} \Gamma_{ij,kl}(ji|lk) \quad (11.105)$$

mit

$$\gamma_{ij} = \sum_{IJ} c_I c_J \gamma_{ij}^{IJ} \quad (11.106)$$

$$\Gamma_{ij,kl} = \sum_{IJ} c_I c_J \Gamma_{ij,kl}^{IJ} \quad (11.107)$$

schreiben [vergl. Gl. (11.27)]. In AO-Basis ergibt sich analog

$$E_{CI} = \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu} h_{\nu\mu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\rho\sigma} D_{\mu\nu,\rho\sigma}^{(2)}(\nu\mu|\sigma\rho) . \quad (11.108)$$

Mit Hilfe von Gl. (11.93) erhalten wir für den closed-shell Fall

$$\begin{aligned}
 E_{HF} &= \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu} h_{\mu\nu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\rho\sigma} \left[D_{\mu\nu} D_{\rho\sigma} - \frac{1}{2} D_{\mu\sigma} D_{\rho\nu} \right] (\mu\nu|\rho\sigma) \\
 &= \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu} h_{\mu\nu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\rho\sigma} D_{\mu\nu} D_{\rho\sigma} \left[(\mu\nu|\rho\sigma) - \frac{1}{2} (\mu\sigma|\rho\nu) \right] \\
 &= \frac{1}{2} \text{tr} [\mathbf{D}(\mathbf{h} + \mathbf{F})]
 \end{aligned} \tag{11.109}$$

in Übereinstimmung mit Gl. (11.66).

11.7 Koopmans Theorem

Wir wollen jetzt die Energieänderung berechnen, die sich ergibt, wenn wir ein Elektron aus einem Orbital entfernen, so daß aus einem closed-shell System ein positives Ion entsteht. Dabei nehmen wir an, daß die Wellenfunktionen des neutralen und des ionisierten Atoms oder Moleküls in der *gleichen* Orbitalbasis durch jeweils eine Slaterdeterminante beschrieben werden können. Eine durch das Entfernen des Elektrons bedingte Relaxation der Orbitale wird also vernachlässigt.

Die Energie der closed-shell Wellenfunktion des neutralen Moleküls ist [vergl. Gl. (11.24)]

$$E = 2 \sum_{i=1}^n h_{ii} + \sum_{i,j=1}^n [2(ii|jj) - (ij|ji)] . \tag{11.110}$$

Die Summen laufen über alle $n = N/2$ besetzten Orbitale. Wir nehmen an, daß ein Elektron aus dem n -ten Orbital entfernt wird. Dies ist keine Einschränkung, da wir die Orbitale beliebig umordnen können. Für das positive Ion ergibt sich die Energie

$$E_n^+ = E - h_{nn} - \sum_i [2(nn|ii) - (ni|in)] = E - f_{nn} \tag{11.111}$$

Für *kanonische* Orbitale ist die Fock-Matrix \mathbf{f} diagonal, d.h.

$$f_{mn} = \delta_{mn} \epsilon_n , \tag{11.112}$$

so daß

$$IP_n = E_n^+ - E = -\epsilon_n \tag{11.113}$$

Die Ionisierungsenergie ist also gleich der negativen Orbitalenergie desjenigen Orbitals, aus dem das Elektron entfernt wird (*Koopmans Theorem*).

Tatsächlich lassen sich mit Hilfe von Koopmans Theorem Photoelektronenspektren häufig mit sehr guter Genauigkeit bestimmen (typische Fehler 0.2 eV). Dies mag

11 Hartree-Fock-Theorie

zunächst verwundern, da die Relaxation der Orbitale vernachlässigt wurde. Für die Güte der Näherung gibt es zwei Gründe:

Erstens sind für optimierte Hartree-Fock-Wellenfunktionen die Orbitalenergien ϵ_n in erster Ordnung invariant bezüglich kleinen Orbitaländerungen. Das bedeutet, daß sich Fehler durch die Vernachlässigung der Orbitalrelaxation nicht stark auswirken, so lange die Orbitaländerungen gering sind. Die Berücksichtigung der Orbitalrelaxation würde die Energie des ionisierten Zustandes und somit die Ionisierungsenergie *erniedrigen*. Zweitens: die in der Hartree-Fock-Näherung vernachlässigte Elektronenkorrelation ist für das ionisierte System kleiner als für das neutrale System. Berücksichtigung der Elektronenkorrelation wird daher i.A. die Ionisierungsenergien *erhöhen*. Die Fehler durch Vernachlässigung der Orbitalrelaxation und der Elektronenkorrelation besitzen also entgegengesetztes Vorzeichen und kompensieren sich zumindest teilweise. Für Elektronenaffinitäten ergibt sich analog $EA_n = E_n^- - E = -\epsilon_n$. Da die vernachlässigte Elektronenkorrelation des Anions aber *größer* als die des neutralen Systems ist, verstärken sich die beiden Fehler und führen im allgemeinen zu sehr schlechten Resultaten.

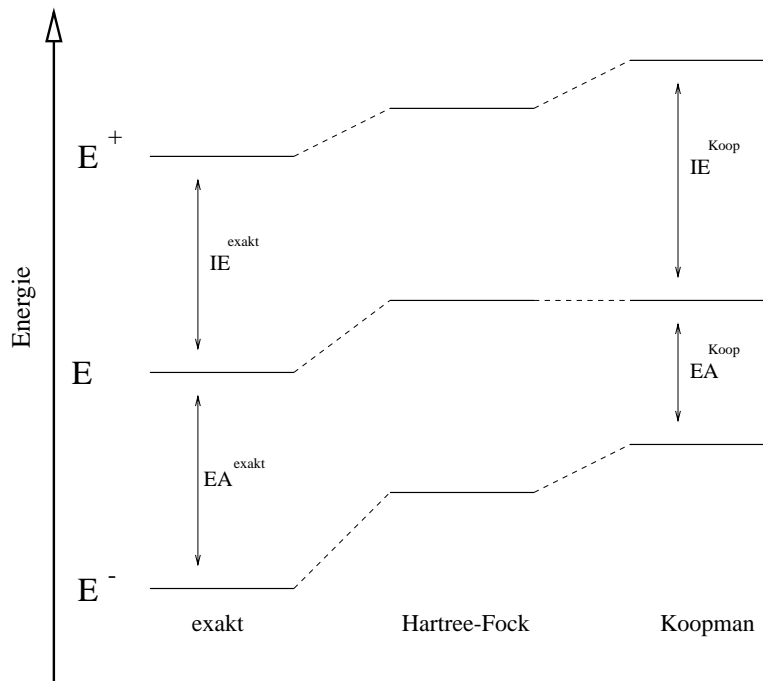


Abbildung 11.1: Koopman's Theorem, IE = Ionisierungsenergie, EA = Elektronenaffinität

Zum Abschluß noch zwei Bemerkungen: Koopmans-Theorem gilt nur für *kanonische* Orbitale. Obwohl formal für beliebige andere Orbitalsätze (z.B. lokalisierte Orbitale) die Ionisierungsenergie gleich $-f_{nn}$ ist, sollte diese Beziehung nicht verwendet werden, da f_{nn} nur für kanonische Orbitale bezüglich kleinen Orbitaländerungen invariant ist. Schließlich sollte erwähnt werden, daß bei der Anwendung von

Koopmans Theorem vorausgesetzt wird, daß im Ion keine wesentliche Reorganisation der Elektronenstruktur stattfindet. Es gibt jedoch Fälle, bei denen dieses der Fall ist; der ionisierte Zustand kann dann nicht mehr durch eine einzige Slaterdeterminante vernünftig angenähert werden. Solche Zustände werden als *shake-up*-Zustände bezeichnet (z.B. im N_2^+ Ion).

11.8 Brillouins Theorem

Wie bereits in Abschnitt 10.4 erwähnt, stellt die Hartree-Fock-Wellenfunktion $\Phi_{SCF} = \Phi_1$ nur eine erste Näherung für die exakte Wellenfunktion dar, die als Linearkombination aller möglicher Slaterdeterminanten Φ_I geschrieben werden kann. In Störungstheorie erster Ordnung tragen alle Konfigurationen bei, die über den elektronischen Hamilton-Operator mit der Hartree-Fock-Wellenfunktion ein nicht-verschwindendes Matrixelement ergeben. Die Korrektur erster Ordnung zur Wellenfunktion ist also

$$\Psi^{(1)} = - \sum_I' \frac{\langle \Phi_I | \hat{H} | \Phi_{SCF} \rangle}{E_I^{(0)} - E_{SCF}^{(0)}} \Phi_I, \quad (11.114)$$

wobei wir angenommen haben, daß der Hamilton-Operator nullter Ordnung in der Basis der Slaterdeterminanten Φ_I diagonal ist, so daß $\langle \Phi_I | H^{(0)} | \Phi_J \rangle = E_I^{(0)} \delta_{IJ}$. Es ist sinnvoll, die Slaterdeterminanten Φ_I nach der Anzahl der Spinorbitale zu klassifizieren, um die sie sich von Φ_{SCF} unterscheiden. Die in Φ_{SCF} besetzten Spinorbitale seien $\{\psi_i \psi_j \psi_k \dots\}$, die übrigen (virtuellen) Orbitale $\{\psi_a \psi_b \psi_c \dots\}$. Eine Slaterdeterminante, die aus Φ_{SCF} durch Substitution eines Spinorbitals ψ_i durch ψ_a ergibt, bezeichnen wir als *Einfachanregung* Φ_i^a . Analog erhält man *Zweifachanregungen* Φ_{ij}^{ab} , *Dreifachanregungen* Φ_{ijk}^{abc} usw. Nach den Slater-Condon-Regeln können mit der Hartree-Fock-Determinante Φ_{SCF} nur alle diejenigen Slaterdeterminanten wechselwirken, die sich um maximal zwei Spinorbitale von Φ_{SCF} unterscheiden, d.h. nur die Einfach- und Doppelanregungen Φ_i^a und Φ_{ij}^{ab} .

Wir betrachten jetzt das Matrixelement einer einfach-angeregten Determinante Φ_i^a mit der closed-shell Hartree-Fock-Wellenfunktion Φ_{SCF} . Durch Anwendung der Slater-Condon-Regeln ergibt sich

$$\langle \Phi_i^a | \hat{H} | \Phi_{SCF} \rangle = f_{ai}. \quad (11.115)$$

Für *optimierte* Hartree-Fock-Wellenfunktionen verschwindet f_{ai} (dieses ist gerade die Variationsbedingung), also auch alle Matrixelemente der Einfachanregungen mit der Hartree-Fock-Wellenfunktion (Brillouins Theorem). In Störungstheorie erster Ordnung tragen daher nur die doppelt angeregten Konfigurationen zur Wellenfunktion bei, so daß

$$\Psi^{(1)} = \sum_{i>j} \sum_{a>b} \frac{\langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{H} | \Phi_{SCF} \rangle}{E_{ij,ab}^{(0)} - E_{SCF}^{(0)}} \Phi_{ij}^{ab}. \quad (11.116)$$

11 Hartree-Fock-Theorie

Die Summationen laufen hier über alle Spinorbitale. Für die Møller-Plesset Störungstheorie ist $H^{(0)} = \sum_n \hat{f}(n)$. Die Energienenner sind dann einfach $E_{ij,ab}^{(0)} - E_{SCF}^{(0)} = \epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_i - \epsilon_j$. Mit Hilfe der Wellenfunktion erster Ordnung läßt sich die Korrelationsenergie bis zur dritten Ordnung berechnen. Für die Energiekorrektur vierter Ordnung benötigt man die Wellenfunktion zweiter Ordnung, zu der auch einfach, dreifach und vierfach angeregte Slaterdeterminanten beitragen.

Schreibt man die Gesamtwellenfunktion erster Ordnung als

$$\Psi = \Psi_{SCF} + \Psi^{(1)} \quad (11.117)$$

ergibt sich für den Erwartungswert eines Eielektronenoperators

$$\begin{aligned} \langle \Omega \rangle &= \frac{\langle \Psi_{SCF} + \Psi^{(1)} | \hat{\Omega} | \Psi_{SCF} + \Psi^{(1)} \rangle}{1 + \langle \Psi^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle} \\ &= \frac{\langle \Psi_{SCF} | \hat{\Omega} | \Psi_{SCF} \rangle + \langle \Psi^{(1)} | \hat{\Omega} | \Psi^{(1)} \rangle}{1 + \langle \Psi^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle} \\ &= \langle \Psi_{SCF} | \hat{\Omega} | \Psi_{SCF} \rangle (1 - \langle \Psi^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle) + \langle \Psi^{(1)} | \hat{\Omega} | \Psi^{(1)} \rangle + \dots \end{aligned} \quad (11.118)$$

Der mit der Wellenfunktion erster Ordnung berechnete Erwartungswert unterscheidet sich vom Hartree-Fock Erwartungswert nur durch Terme zweiter und höherer Ordnung. Eine wichtige Konsequenz des Brillouin-Theorems ist daher, daß Erwartungswerte von Eielektronenoperatoren (z.B. Dipolmomente, Quadrupolmomente etc.) bereits in der Hartree-Fock-Näherung relativ genau berechnet werden können. Es sei erwähnt, daß sich diese Ergebnisse nicht ohne weiteres auf offenschalige Wellenfunktionen übertragen lassen, da hierbei zwei verschiedene Fock-Operatoren auftreten und noch weitere Anregungstypen betrachtet werden müssen.

12 Molekulare Wellenfunktionen

12.1 Die molekulare Schrödingergleichung

Unser Ziel ist die Lösung der molekularen Schrödinger-Gleichung

$$\hat{H}\Psi^{(k)} = \mathcal{E}_k\Psi^{(k)}. \quad (12.1)$$

Die Eigenwerte \mathcal{E}_k sind die Energien der stationären Zustände des Moleküls, die durch den Index k unterschieden werden. Die Kenntnis der molekularen Wellenfunktionen $\Psi^{(k)}$ erlaubt im Prinzip die Berechnung beliebiger Moleküleigenschaften. Außer für wenige sehr einfache Systeme läßt sich aber leider die Schrödinger-Gleichung nicht exakt lösen, so daß Näherungen notwendig sind.

Der molekulare Hamilton-Operator hat die Form

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{H}_{el}, \quad (12.2)$$

wobei

$$\hat{T}_N = -\sum_K \frac{\hbar^2}{2M_K} \nabla_K^2 \quad (12.3)$$

der Operator der kinetischen Energie der Kerne ist und die Summe K über alle Kerne läuft. M_K ist die Masse des Atomkerns K , und der *Laplaceoperator*

$$\nabla_K^2 = \frac{\partial^2}{\partial X_K^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y_K^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z_K^2} \quad (12.4)$$

wirkt auf die Koordinaten

$$\mathbf{R}_K = (X_K, Y_K, Z_K) \quad (12.5)$$

des Kerns K . Der *elektronische Hamilton-Operator* \hat{H}_{el} beschreibt die Bewegung der Elektronen für feste Kernlagen

$$\begin{aligned} \hat{H}_{el} = & -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \sum_K \frac{e^2 Z_K}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_K - \mathbf{r}_i|} \\ & + \sum_{i>j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{K>L} \frac{e^2 Z_K Z_L}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_K - \mathbf{R}_L|}. \end{aligned} \quad (12.6)$$

12 Molekulare Wellenfunktionen

Der erste Term repräsentiert die kinetische Energie der Elektronen. Der Index i läuft über alle Elektronen, und ∇_i^2 wirkt nur auf die Ortskoordinaten

$$\mathbf{r}_i = (x_i, y_i, z_i) \quad (12.7)$$

des Elektrons i . Der zweite Term berücksichtigt die attraktiven Coulombwechselwirkungen der Elektronen und der Kerne, und die letzten beiden Terme beschreiben die abstoßenden Wechselwirkungen der Elektronen und Kerne untereinander.

Um die Schreibweise zu vereinfachen, werden wir in Zukunft meist *atomare Einheiten* (a.u.) verwenden. In a.u. ist $e = 1$, $\hbar = 1$, $m_e = 1$ und $4\pi\epsilon_0 = 1$. Die atomare Energieeinheit heißt *Hartree*; 1 Hartree = 27.2116 eV = 219474.63 cm⁻¹ = 2625.5 kJ/mol = 627.05 kcal/mol. Die atomare Längeneinheit ist 1 Bohr = 0.529177 Å = 0.529177 · 10⁻¹⁰ m. In atomaren Einheiten lautet der elektronische Hamilton-Operator:

$$\hat{H}_{el} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \sum_K \frac{Z_K}{|\mathbf{R}_K - \mathbf{r}_i|} + \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{K>L} \frac{Z_K Z_L}{R_{KL}} \quad (12.8)$$

wobei r_{ij} den Abstand der Elektronen i und j darstellt, und R_{KL} der Abstand der Kerne K und L ist:

$$r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| = \sqrt{(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2}, \quad (12.9)$$

$$R_{KL} = |\mathbf{R}_K - \mathbf{R}_L| = \sqrt{(X_K - X_L)^2 + (Y_K - Y_L)^2 + (Z_K - Z_L)^2}. \quad (12.10)$$

In dem hier dargestellten Hamilton-Operator sind nur die elektrostatischen Wechselwirkungen der Elektronen und Kerne berücksichtigt. Für Atome und Moleküle mit großen Kernladungen können auch relativistische Effekte einen signifikanten Beitrag leisten. Hierzu gehört z.B. auch die Spin-Orbit-Wechselwirkung, auf die in dieser Vorlesung nicht eingegangen werden kann. Ferner betrachten wir hier nur stationäre Zustände; im Prinzip bewirkt aber jede Messung eine kleine zeitabhängige Störung des Systems. Zeitabhängige Phänomene wie etwa der Zerfall eines angeregten Zustandes durch Strahlung oder Dissoziation erfordern die Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung.

12.2 Die Born-Oppenheimer-Näherung

Die Wellenfunktionen $\Psi^{(k)}$ sind Funktionen der $3M$ Kernkoordinaten $\mathbf{R} = (\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M)$ und der Elektronenkoordinaten $\mathbf{x} = (\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)$. Die $\mathbf{x}_i = \{\mathbf{r}_i, s_i\}$ beinhalten die Ortskoordinaten \mathbf{r}_i und die Spinkoordinaten s_i . Auf Grund des großen Verhältnisses zwischen Kern- und Elektronenmassen bewegen sich die Kerne viel langsamer als die Elektronen. Man kann daher die Kern- und Elektronenbewegungen näherungsweise separieren und somit die Lösung der Schrödingergleichung enorm vereinfachen. In diesem Abschnitt wird gezeigt, wie eine solche Separation vorgenommen werden kann und welche Terme dabei vernachlässigt werden.

Wenn wir die Kopplung der Kern- und Elektronenbewegungen vernachlässigen, können wir zuerst die Schrödingergleichung für feste Kernlagen lösen, d.h. $\hat{T}_N = 0$. Wir erhalten so die *elektronische Schrödingergleichung*

$$\hat{H}_{el}\Psi_{el}^{(n)}(\mathbf{x}, \mathbf{R}) = E_n(\mathbf{R}) \cdot \Psi_{el}^{(n)}(\mathbf{x}, \mathbf{R}). \quad (12.11)$$

Da diese Gleichung für jede Kernanordnung \mathbf{R} neu gelöst werden muß, sind die Eigenwerte Funktionen der Kerngeometrien

$$E_n(\mathbf{R}) = E_n(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M). \quad (12.12)$$

Die elektronischen Wellenfunktionen $\Psi_{el}^{(n)}(\mathbf{x}, \mathbf{R})$ sind von den Kernlagen *parametrisch* abhängig. Die Quantenzahl n spezifiziert den *elektronischen Zustand* des Moleküls. Die Eigenfunktionen eines hermiteschen Operators sind orthogonal; wir können sie auch normieren, so daß gilt:

$$\langle n | m \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_{el}^{(n)*} \Psi_{el}^{(m)} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N = \delta_{nm}. \quad (12.13)$$

Hier haben wir die Dirac'sche *Bra-Ket* Schreibweise verwendet; das Zusammenfügen eines „Bras“ $\langle n | = \Psi_{el}^{(n)*}$ und eines „Kets“ $|m \rangle = \Psi_{el}^{(m)}$ bedeutet Integration über alle Elektronenkoordinaten.

Die Gesamtheit der Funktionen $\Psi_{el}^{(n)}$ bildet einen *vollständigen Funktionssatz*. Vollständigkeit heißt, daß man jede beliebige im gleichen Definitionsbereich lebende Funktion als Linearkombination der *Basisfunktionen* $\Psi_{el}^{(n)}$ darstellen kann. Die molekulare Wellenfunktion $\Psi^{(k)}$ läßt sich in dieser Basis entwickeln:

$$\Psi^{(k)}(\mathbf{x}, \mathbf{R}) = \sum_{n=1}^{\infty} \Psi_{el}^{(n)}(\mathbf{x}, \mathbf{R}) \cdot \chi^{(n,k)}(\mathbf{R}). \quad (12.14)$$

Die Funktionen $\chi^{(n,k)}(\mathbf{R})$ sind hier die Entwicklungskoeffizienten. Es sei darauf hingewiesen, daß in dieser Entwicklung die Basisfunktionen $\Psi_{el}^{(n)}(\mathbf{x}, \mathbf{R})$ parametrisch von den Kernkoordinaten \mathbf{R} abhängen. Im Prinzip könnte man die Wellenfunktion auch in einem von \mathbf{R} unabhängigen Basissatz $\Psi_{el}^{(n)}(\mathbf{x}, \mathbf{R}_0)$ entwickeln

$$\Psi^{(k)}(\mathbf{x}, \mathbf{R}) = \sum_{n=1}^{\infty} \Psi_{el}^{(n)}(\mathbf{x}, \mathbf{R}_0) \cdot \chi^{(n,k)}(\mathbf{R}). \quad (12.15)$$

Eine solche *Einzentrenentwicklung* wäre jedoch wenig hilfreich, da \hat{H}_{el} dann nur an der Stelle $\mathbf{R} = \mathbf{R}_0$ in der Basis $\Psi_{el}^{(n)}(\mathbf{x}, \mathbf{R}_0)$ diagonal wäre. Für von \mathbf{R}_0 entfernte Geometrien sind dann sehr viele Terme in der Entwicklung erforderlich, um eine hinreichende Genauigkeit zu erhalten.

Durch Einsetzen des Ansatzes (12.14) in die Schrödingergleichung (12.1), Multiplikation von links mit $\Psi_{el}^{(m)}$ und Integration über die Elektronenkoordinaten erhalten wir

$$\begin{aligned} [\hat{T}_N + T''_{mm} + E_m(\mathbf{R}) - \mathcal{E}_k] \chi^{(m,k)}(\mathbf{R}) \\ = - \sum_{n \neq m} [2\hat{T}'_{mn}(\mathbf{R}) + T''_{mn}(\mathbf{R})] \chi^{(n,k)}(\mathbf{R}) \end{aligned} \quad (12.16)$$

12 Molekulare Wellenfunktionen

mit

$$\hat{T}'_{mn}(\mathbf{R}) = - \sum_K \frac{\hbar^2}{2M_K} \langle m | \nabla_K | n \rangle \cdot \nabla_K, \quad (12.17)$$

$$T''_{mn}(\mathbf{R}) = - \sum_K \frac{\hbar^2}{2M_K} \langle m | \nabla_K^2 | n \rangle. \quad (12.18)$$

Bei der Ableitung dieser Gleichungen muß man die Produktregel für die Differentiation anwenden und beachten, daß der Laplaceoperator als Skalarprodukt $\nabla \cdot \nabla$ darstellt werden kann, wobei der *Gradient*

$$\nabla = \left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right) \quad (12.19)$$

ein vektorieller Operator ist. Außerdem haben wir verwendet, daß $\langle m | \nabla_K | m \rangle = 0$ und damit auch $\hat{T}'_{mm} = 0$ ist. Dies folgt aus der Eigenschaft

$$\langle m | \nabla_K | n \rangle = - \langle n | \nabla_K | m \rangle \quad (12.20)$$

des Nabla-Operators, die wir wie folgt ableiten können:

$$\langle \psi_{el}^{(m)} | \psi_{el}^{(n)} \rangle = \delta_{m,n} \quad (12.21)$$

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} \langle \psi_{el}^{(m)} | \psi_{el}^{(n)} \rangle = 0 \quad (12.22)$$

$$\left\langle \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} \psi_{el}^{(m)} \right) \middle| \psi_{el}^{(n)} \right\rangle + \langle \psi_{el}^{(m)} | \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} \psi_{el}^{(n)} \rangle = 0 \quad (12.23)$$

$$\left\langle \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} \psi_{el}^{(m)} \right) \middle| \psi_{el}^{(n)} \right\rangle = - \langle \psi_{el}^{(m)} | \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} \psi_{el}^{(n)} \rangle \quad (12.24)$$

$$\Leftrightarrow \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} \right)^\dagger = - \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} \right) \quad (12.25)$$

Bisher haben wir noch keine Näherungen eingeführt. Gl. (12.16) stellt ein gekoppeltes System von Differentialgleichungen dar, das der Schrödingergleichung (12.1) vollständig äquivalent ist. In der *Born-Oppenheimer-Näherung* werden die *nicht-adiabatischen Kopplungen* \hat{T}'_{mn} und T''_{mn} vernachlässigt. Da diese Terme erste und zweite Ableitungen der elektronischen Wellenfunktionen nach den Kernkoordinaten enthalten, ist die Näherung gerechtfertigt, wenn die elektronischen Wellenfunktionen nur schwach von den Kernkoordinaten \mathbf{R} abhängen. Diese Bedingung ist für elektronische Grundzustände meistens sehr gut erfüllt. Auf einige Ausnahmen gehen wir später ein. In der Born-Oppenheimer-Näherung erhalten wir für jeden elektronischen Zustand m unabhängig eine *Schrödingergleichung für die Kernbewegung*

$$[\hat{T}_N + E_m(\mathbf{R}) - \mathcal{E}_{m,\nu}] \chi^{(m,\nu)}(\mathbf{R}) = 0. \quad (12.26)$$

Hier wurde die Quantenzahl k durch zwei unabhängige Quantenzahlen $\{m, \nu\}$ ersetzt. Dies ist dadurch möglich, daß wir für jeden elektronischen Zustand m unabhängig einen Satz von Lösungen $\{\mathcal{E}_{m,\nu}, \chi^{(m,\nu)}(\mathbf{R})\}$ erhalten, die durch den Index ν unterschieden werden. Manchmal berücksichtigt man noch den diagonalen adiabatischen Korrekturterm T''_{mm} und erhält dann die Gleichung

$$[\hat{T}_N + E_m(\mathbf{R}) + T''_{mm}(\mathbf{R}) - \mathcal{E}_{m,\nu}] \chi^{(m,\nu)}(\mathbf{R}) = 0. \quad (12.27)$$

Dies wird dann als *adiabatische Näherung* bezeichnet. Allgemein nennt man die Eigenfunktionen Ψ_{el}^n des elektronischen Hamilton-Operators auch *adiabatische elektronische Wellenfunktionen*.

In beiden Gleichungen tritt $E_m(\mathbf{R})$ als effektives Potential auf, in dem sich die Kerne bewegen. In Gl. (12.27) ist dieses Potential durch den Term T''_{mm} geringfügig modifiziert. Wie schon erwähnt, ist $E_m(\mathbf{R})$ eine Funktion aller Kernkoordinaten und wird daher *Hyperfläche der potentiellen Energie* oder einfach *Potentialfläche* genannt. Die Eigenfunktionen $\chi^{(m,\nu)}(\mathbf{R})$ beschreiben die erlaubten Eigenzustände der Kernbewegung im elektronischen Zustand m und werden als *Kern-Wellenfunktionen* bezeichnet.

In der Born-Oppenheimer-Näherung sind die molekularen Wellenfunktionen einfach Produkte der elektronischen- und Kern-Wellenfunktionen

$$\Psi^{(m,\nu)}(\mathbf{x}, \mathbf{R}) = \Psi_{el}^{(m)}(\mathbf{x}, \mathbf{R}) \cdot \chi^{(m,\nu)}(\mathbf{R}), \quad (12.28)$$

und wir erhalten für jeden elektronischen Zustand m unabhängig einen Satz von Wellenfunktionen $\Psi^{(k)} = \Psi^{(m,\nu)}$ mit zugehörigen Eigenwerten $\mathcal{E}_k = \mathcal{E}_{m,\nu}$. Wie schon erwähnt, wird daher die Quantenzahl k der Gesamtwellenfunktion Ψ^k in Gl. (12.1) und (12.14) also durch zwei unabhängige Quantenzahlen m und ν ersetzt, d.h. $k = \{m, \nu\}$. m spezifiziert den elektronischen Zustand und ν den Kernzustand. Die Lösung von Gl. (12.26) läßt sich weiter vereinfachen, indem man die Rotations- und Schwingungsfreiheitsgrade des Moleküls separiert. In diesem Fall repräsentiert ν einen Satz von mehreren Quantenzahlen, $\nu = \{v_i, J, K\}$ etc., die die einzelnen Schwingungs- und Rotationszustände spezifizieren. Hierauf wollen wir an dieser Stelle nicht weiter eingehen.

Die Quantenchemie im engeren Sinne befaßt sich in erste Linie mit der Lösung der elektronischen Schrödingergleichung (12.11). Durch Berechnung der Potentialfläche eines Moleküls läßt sich z.B. die Gleichgewichtsgeometrie \mathbf{R}_e bestimmen. An dieser Geometrie hat $E_n(\mathbf{R})$ ein Minimum. Die Dissoziationsenergie D_e ist die Energiedifferenz zwischen $E_n(\mathbf{R}_e)$ und der Energie des dissoziierten Zustandes; elektronische Anregungsenergien T_e sind die Differenzen der Energien an den Gleichgewichtsgeometrien verschiedener elektronischer Zustände. Analog kann man Ionisierungspotentiale, Elektronenaffinitäten, die Höhe von Reaktionsbarrieren oder die relative Stabilität von Isomeren berechnen. Man beachte aber, daß diese Größen nicht direkt mit experimentellen Daten verglichen werden können, da die Nullpunktsenergien der Schwingungszustände berücksichtigt werden müssen.

Bisher haben wir nur energetische Meßgrößen erwähnt. Zur Berechnung anderer Eigenschaften benötigen wir Integrale über Operatoren $\hat{\Omega}(\mathbf{x}, \mathbf{R})$, die die Meßgrößen

12 Molekulare Wellenfunktionen

repräsentieren und im allgemeinen auf die Koordinaten \mathbf{x} und \mathbf{R} wirken. Mit Hilfe des Produktansatzes (12.28) erhalten wir

$$\begin{aligned}\Omega_{m,\mu;n,\nu} &= \int \int \Psi_{el}^{(m)*}(\mathbf{x}, \mathbf{R}) \cdot \chi^{(m,\mu)*}(\mathbf{R}) \hat{\Omega}(\mathbf{x}, \mathbf{R}) \Psi_{el}^{(n)}(\mathbf{x}, \mathbf{R}) \cdot \chi^{(n,\nu)}(\mathbf{R}) d\mathbf{x} d\mathbf{R} \\ &= \int \chi^{(m,\nu)*}(\mathbf{R}) \Omega_{mn}(\mathbf{R}) \chi^{(n,\nu)}(\mathbf{R}) d\mathbf{R} .\end{aligned}\quad (12.29)$$

Hier sind $\Omega_{mn}(\mathbf{R})$ *elektronische Matricelemente*

$$\Omega_{mn}(\mathbf{R}) = \langle m | \hat{\Omega}(\mathbf{x}, \mathbf{R}) | n \rangle = \int \Psi_{el}^{(m)*}(\mathbf{x}, \mathbf{R}) \hat{\Omega}(\mathbf{x}, \mathbf{R}) \Psi_{el}^{(n)}(\mathbf{x}, \mathbf{R}) d\mathbf{x} ,\quad (12.30)$$

die wie die elektronische Energie vieldimensionale Funktionen der Kernkoordinaten darstellen. Mit experimentellen Daten kann man nur die über die Elektronen- und Kernbewegungen gemittelten *Erwartungswerte* $\Omega_{n,\nu} = \Omega_{n,\nu;n,\nu}$ direkt vergleichen.

Zum Beispiel werden Dipolmomente durch den Operator

$$\hat{\mu} = e \sum_K Z_K \mathbf{R}_K - e \sum_i \mathbf{r}_i \quad (12.31)$$

beschrieben. Integration über die elektronische Wellenfunktion $\Psi^{(n)}$ ergibt die *Dipolmomentfunktion* für den Zustand n

$$\mu_n(\mathbf{R}) = \int \Psi_{el}^{(n)*}(\mathbf{R}, \mathbf{x}) \hat{\mu} \Psi_{el}^{(n)}(\mathbf{R}, \mathbf{x}) d\mathbf{x} .\quad (12.32)$$

Analog erhält man für die *elektronischen Übergangsmomentfunktionen*

$$\mu_{mn}(\mathbf{R}) = \int \Psi_{el}^{(m)*}(\mathbf{R}, \mathbf{x}) \hat{\mu} \Psi_{el}^{(n)}(\mathbf{R}, \mathbf{x}) d\mathbf{x} .\quad (12.33)$$

Das Dipolmoment im Molekülzustand m, ν ist somit

$$\mu_{m,\nu} = \int \chi^{(m,\nu)*}(\mathbf{R}) \mu_m(\mathbf{R}) \chi^{(m,\nu)}(\mathbf{R}) d\mathbf{R} .\quad (12.34)$$

Die Intensität von Rotations - Schwingungsübergängen ist proportional zum Quadrat des Übergangsmoments

$$\mu_{m,\mu;n,\nu} = \int \chi^{(m,\mu)*}(\mathbf{R}) \mu_{mn}(\mathbf{R}) \chi^{(n,\nu)}(\mathbf{R}) d\mathbf{R} .\quad (12.35)$$

Durch Betrachtung dieser Größen lassen sich *Auswahlregeln* für elektronische Dipolübergänge ableiten.

An dieser Stelle sei erwähnt, daß es eine Reihe von wichtigen Effekten gibt, die sich im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung nicht beschreiben lassen. Hierzu

gehören z.B. Elektronenübertragungsprozesse und die Stoßdesaktivierung („Quenching“) von elektronisch angeregten Zuständen. Solche Prozesse, bei denen Übergänge zwischen verschiedenen elektronischen Zuständen erfolgen, werden in der *adiabatischen Darstellung*, in der die $\Psi_{el}^{(n)}$ Eigenfunktionen von \hat{H}_{el} sind, durch die in der Born-Oppenheimer-Näherung vernachlässigten Kopplungen \hat{T}'_{mn}, T''_{mn} verursacht. Zur theoretischen Beschreibung nicht-adiabatischer Effekte ist es meist günstig, durch eine unitäre Transformation der elektronischen Basisfunktionen $\Psi_{el}^{(n)}$ eine neue Basis $\{\Psi_m^d\}$ zu bestimmen, in der die Kopplungen \hat{T}'_{mn} verschwinden oder zumindestens vernachlässigbar klein werden. In einer solchen *diabatischen Darstellung* werden die Kopplungen zwischen den elektronischen Zuständen durch Nichtdiagonalelemente $\langle \Psi_m^d | \hat{H}_{el} | \Psi_n^d \rangle$ des elektronischen Hamilton-Operators beschrieben (diese Elemente verschwinden in der adiabatischen Darstellung). Beide Darstellungen sind prinzipiell völlig äquivalent. Die Potentiale und Kopplungen in der diabatischen Darstellung sind jedoch im allgemeinen wesentlich glattere Funktionen der Molekülgeometrie als in der adiabatischen Darstellung und lassen sich leichter handhaben. Die Ursache hierfür ist die Tatsache, daß der elektronische Charakter der diabatischen Funktionen nur schwach von der Kerngeometrie abhängt, während sich der Charakter der adiabatischen Funktionen im Bereich vermiedener Kreuzungen drastisch ändern kann. Diese Zusammenhänge sollen im folgenden an einem Beispiel verdeutlicht werden.

Abbildung 12.1 zeigt die adiabatischen Potentialkurven der beiden niedrigsten elektronischen Zustände des Moleküls LiF. Man beachte, daß wir hier isolierte zweiatomige Moleküle in der Gasphase betrachten, nicht das kristalline Salz. Der *elektronische Grundzustand* ist *gebunden*, d.h. hat ein Energieminimum, das tiefer als die asymptotische Energie der getrennten Atome Li + F liegt. Der erste *elektronisch angeregte Zustand* ist im wesentlichen *repulsiv*; asymptotisch korrespondiert er mit dem Grundzustand des Ionenpaares $\text{Li}^+ + \text{F}^-$. Bei einem Abstand von etwa 14 Bohr sehen wir eine *vermiedene Kreuzung* der beiden adiabatischen Potentialkurven.

Um den Verlauf der Potentialkurven in Abb. 12.1 zu verstehen, betrachten wir zunächst die Verhältnisse bei großen Kernabständen. Die ionische Asymptote $\text{Li}^+ + \text{F}^-$ liegt energetisch etwas höher als die neutrale Asymptote Li + F. Die Energiedifferenz ergibt sich aus der Ionisierungsenergie von Li und der Elektronenaffinität von F, $\Delta E_\infty = IP(\text{Li}) - EA(\text{F}) = 1.992 \text{ eV}$. Wenn man den Abstand R der Ionen verringert, erniedrigt sich aufgrund der Coulombwechselwirkung die Energie des ionischen Zustandes mit $1/R$. Da die Energie des neutralen Zustandes bei großen Kernabständen praktisch konstant bleibt, kreuzen sich die beiden Zustände bei einem bestimmten Abstand R_c (siehe Abb. 12.1). Für den Kreuzungsabstand erhalten wir aus der Beziehung $R_c \approx 1/\Delta E_\infty$ (ΔE_∞ und R_c in atomaren Einheiten) den Wert $R_c = 13.7$ Bohr. Trägt man die Erwartungswerte der adiabatischen Wellenfunktionen über den Dipoloperator $\mu_{ij}^{el} = \langle \Psi_{el}^{(i)} | \hat{\mu} | \Psi_{el}^{(j)} \rangle$ gegen den Kernabstand R auf (Abb. 12.2), erkennt man, daß sich der elektronische Charakter der Zustände im Kreuzungsbereich stark ändert. An dieser Stelle ist das Übergangsdipolmoment zwischen dem ionischen und dem kovalenten Zustand am größten.

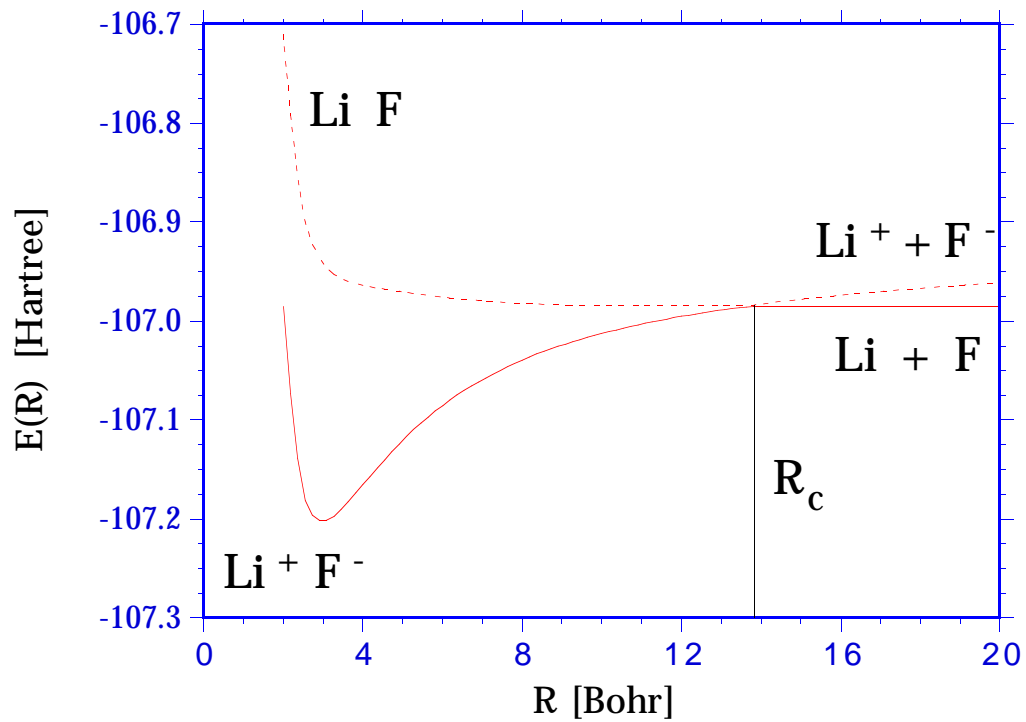


Abbildung 12.1: Potentialkurven für die beiden niedrigsten elektronischen Zustände im LiF-Molekül

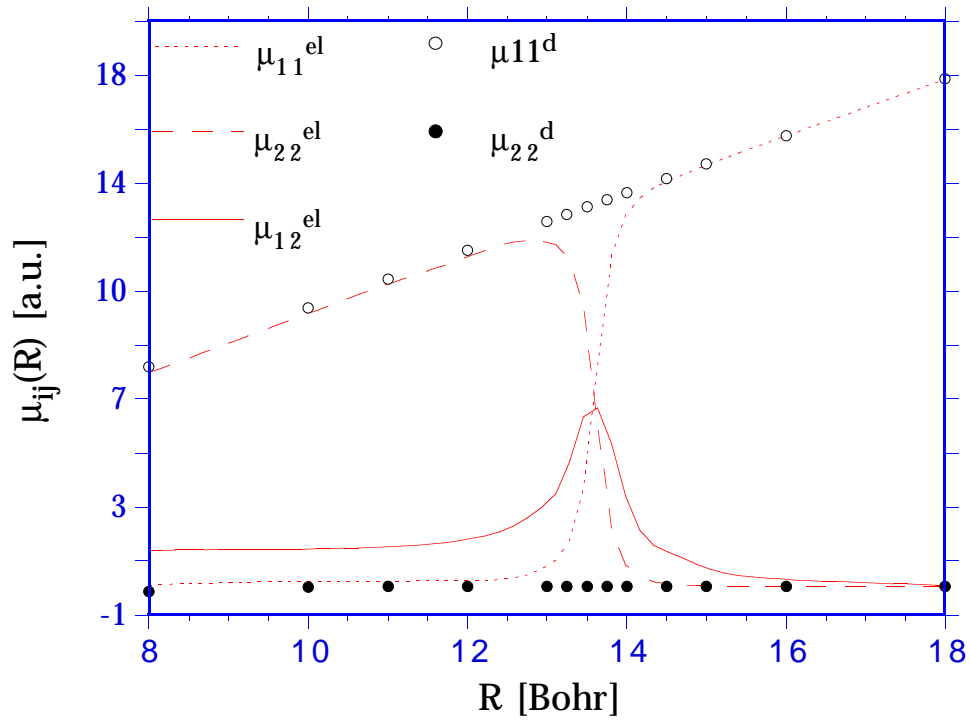


Abbildung 12.2: Adiabatische Dipolmomentkurven und diabatische Dipolmomente für die beiden niedrigsten elektronischen Zustände im LiF-Molekül

12 Molekulare Wellenfunktionen

Die durch Lösung der elektronischen Schrödinger-Gleichung erhaltenen adiabatischen Wellenfunktionen $\Psi_{el}^{(1)}$ und $\Psi_{el}^{(2)}$ können in guter Näherung als Linearkombinationen der diabatischen Wellenfunktionen $\Psi_d^{(1)}$ und $\Psi_d^{(2)}$

$$\Psi_{el}^{(1)} = \Psi_d^{(1)} \cdot \cos \alpha(R) - \Psi_d^{(2)} \cdot \sin \alpha(R) \quad (12.36)$$

$$\Psi_{el}^{(2)} = \Psi_d^{(1)} \cdot \sin \alpha(R) + \Psi_d^{(2)} \cdot \cos \alpha(R) \quad (12.37)$$

oder in Matrix-Vektorschreibweise

$$\begin{pmatrix} \Psi_{el}^{(1)} \\ \Psi_{el}^{(2)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \alpha(R) & -\sin \alpha(R) \\ \sin \alpha(R) & \cos \alpha(R) \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \Psi_d^{(1)} \\ \Psi_d^{(2)} \end{pmatrix} \quad (12.38)$$

ausgedrückt werden. Die Matrix

$$\mathbf{U} = \begin{pmatrix} \cos \alpha(R) & -\sin \alpha(R) \\ \sin \alpha(R) & \cos \alpha(R) \end{pmatrix} \quad (12.39)$$

beschreibt eine *unitäre* Transformation der elektronischen Wellenfunktionen. Im Gegensatz zu den adiabatischen Wellenfunktionen, die am Kreuzungspunkt ihren Charakter plötzlich ändern, beschreibt $\Psi_d^{(1)}$ für alle Geometrien den ionischen (großes Dipolmoment) und $\Psi_d^{(2)}$ den kovalenten Zustand (kleines Dipolmoment), siehe Abbildung 12.2. Die Transformationsmatrix \mathbf{U} läßt sich in diesem Spezialfall durch Diagonalisierung der Dipolmatrix

$$\mu^{el} = \begin{pmatrix} \mu_{11}^{el} & \mu_{12}^{el} \\ \mu_{21}^{el} & \mu_{22}^{el} \end{pmatrix} \quad (12.40)$$

erhalten:

$$\begin{pmatrix} \mu_{11}^d & 0 \\ 0 & \mu_{22}^d \end{pmatrix} = \mathbf{U}^\dagger \cdot \mu^{el} \cdot \mathbf{U} \quad (12.41)$$

Hierbei wird ein möglichst großes Dipolmoment μ_{11}^d und ein möglichst kleines Dipolmoment μ_{22}^d erzeugt. Mit Hilfe der Transformationsmatrix \mathbf{U} erhält man analog die diabatischen Potentiale H_{ij}^d :

$$\begin{pmatrix} H_{11}^d & H_{12}^d \\ H_{21}^d & H_{22}^d \end{pmatrix} = \mathbf{U}^\dagger \cdot \begin{pmatrix} E_1 & 0 \\ 0 & E_2 \end{pmatrix} \cdot \mathbf{U} \quad (12.42)$$

Für das nicht-adiabatische Kopplungsmatrixelement $\langle \Psi_{el}^{(1)} | \frac{\partial}{\partial R} | \Psi_{el}^{(2)} \rangle$ gilt:

$$\langle \Psi_{el}^{(1)} | \frac{\partial}{\partial R} | \Psi_{el}^{(2)} \rangle = \frac{\partial \alpha(R)}{\partial R} \quad (12.43)$$

Können Sie diese Beziehung unter der Annahme, daß für die diabatischen Zustände

$$\frac{\partial \Psi_d^{(i)}}{\partial R} = 0$$

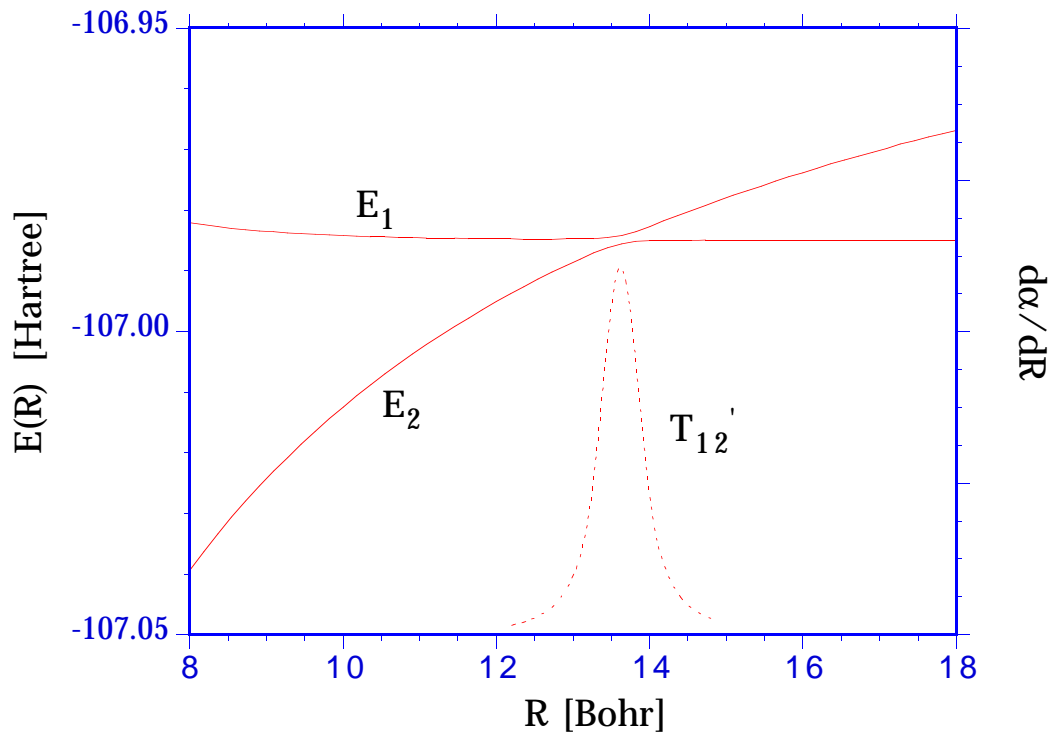


Abbildung 12.3: Adiabatische Potentialkurven und nicht-adiabatische Kopplung für die beiden niedrigsten elektronischen Zustände im LiF-Molekül

und

$$\langle \Psi_d^{(i)} | \Psi_d^{(j)} \rangle = \delta_{ij}$$

gilt, beweisen ?

In Abbildung 12.3 sind die adiabatischen Potentialkurven sowie das nicht-adiabatische Kopplungsmatrixelement im Bereich der vermiedenen Kreuzung dargestellt. Am Kreuzungspunkt weichen die Potentialkurven einander aus, und das Kopplungsmatrixelement T'_{12} hat ein scharfes Maximum. In der analogen Auftragung der diabatischen Hamiltonmatrixelemente (Abb. 12.4) kreuzen sich die diabatischen Potentialkurven, und das nicht-diagonale Matrixelement H^d_{12} zeigt einen wesentlich glatteren Kurvenverlauf als das nicht-adiabatische Kopplungsmatrixelement und ist vergleichsweise klein.

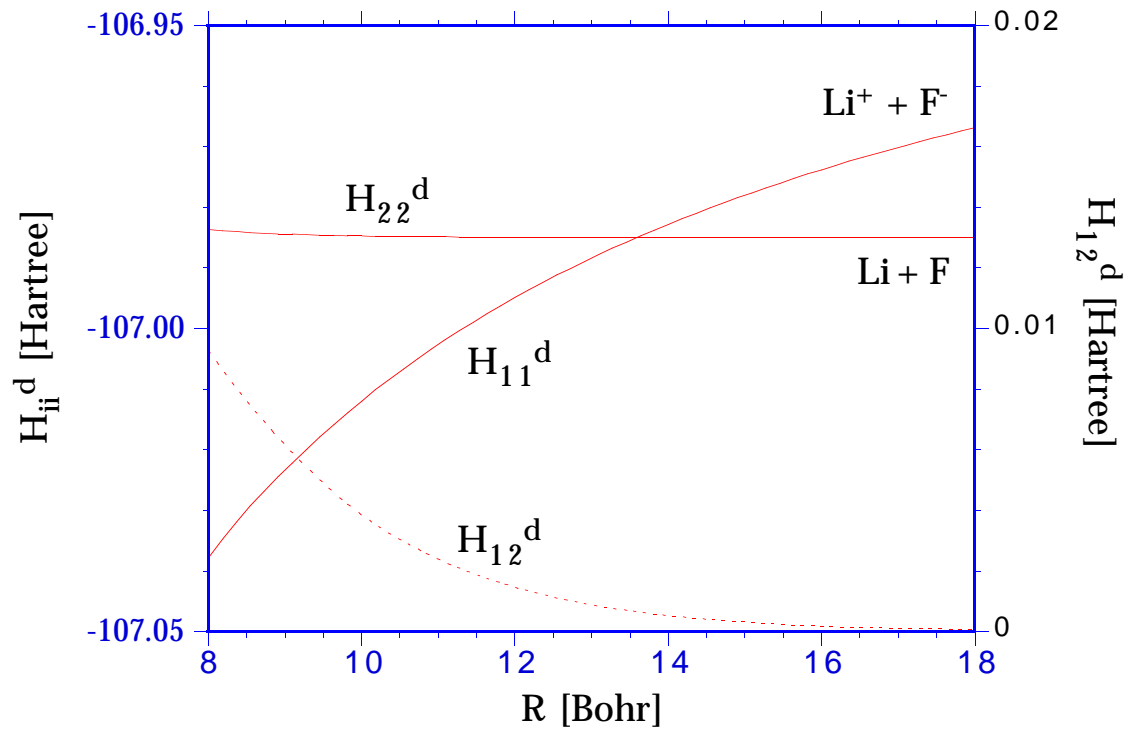


Abbildung 12.4: Diabatische Potentialkurven und nicht-diagonal Element für die beiden niedrigsten elektronischen Zustände im LiF-Molekül