

Vorlesung Quantenchemie

Stefan Zahn¹

Physikalisch-Chemisches Institut
Justus-Liebig-Universität Gießen, Heinrich-Buff-Ring 17, 35392 Gießen

¹stefan.zahn@phys.chemie.uni-giessen.de

1 Einleitung

Zu Abschnitt 1 bis 2 gibt es eine kurze Präsentation.

1.1 Nobelpreise

Chemie:

1966 Robert Mulliken für seine grundlegenden Arbeiten über die chemischen Bindungen und die Elektronenstruktur der Moleküle mit Hilfe der Orbital-Methode

1998 Walter Kohn und John Anthony Pople für ihre Methodenentwicklung im Bereich Quantenchemie

2013 Martin Karplus, Michael Levitt und Arieh Warshel für die Entwicklung von multiskalen Modellen für komplexe chemische Systeme

Beispiele Physik:

1932 Werner Heisenberg

1933 Erwin Schrödinger und Paul Dirac

1945 Wolfgang Pauli

1.2 Ziele

- Einführung in wichtige Ansätze der Quantenchemie
- grundlegendes Verständnis von ausgewählten Methoden der Quantenchemie für chemische Fragestellungen
- grundlegende Erfahrungen im Umgang mit quantenchemischen Programmen

1.3 Literaturempfehlungen

- D. A. McQuarrie, J. D. Simon, Physical Chemistry: A Molecular Approach
- J. Reinhold, Quantentheorie der Moleküle
- A. Szabo, N. S. Ostlund, Modern Quantum Chemistry
- F. Jensen, Introduction to Computational Chemistry
- I. N. Levine, Quantum Chemistry

2 Beginn der Quantenchemie

Experimente (siehe Folien der Präsentation)

3 Die Wellenfunktion

In der Quantenchemie treten häufig Eigenwertgleichungen auf, die folgende Form haben:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1)$$

dabei ist Ψ die Wellenfunktion die ein Teilchen, z.B. Elektron, beschreibt. \hat{H} ist der Operator, eine Rechenvorschrift mit der man Informationen aus der Wellenfunktion extrahiert. E ist der Eigenwert, der eine physikalische Größe beschreibt, z.B. die Energie des Teilchens, welche durch die Wellenfunktion beschrieben wird. Zuerst soll es um Eigenschaften der Wellenfunktion gehen.

3.1 Klassische Physik

Die Wellenfunktion in der klassischen Physik wird zuerst betrachtet, wobei wichtige Konzepte aus der Mathematik eingeführt werden. Betrachtet wird eine schwingende Saite zwischen zwei fixierten Punkten.

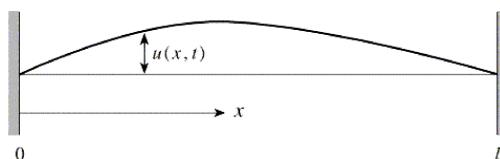


Abbildung 1: Schwingende Saite mit bei 0 und l fixierten Enden.

Die Wellenfunktion $u(x,t)$ beschreibt die Auslenkung der Saite in Abhängigkeit von Ort x und Zeit t und erfüllt folgende Gleichung:

$$\frac{\partial^2 u(x,t)}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 u(x,t)}{\partial t^2} \quad (2)$$

v ist dabei die Geschwindigkeit mit der sich die Störung ausbreitet. Die dargestellte Gleichung ist eine lineare partielle Differentialgleichung 2. Ordnung.

Einschub: Differentialgleichungen

Gleichung 2 ist eine lineare partielle Differentialgleichung 2. Ordnung, da:

- partielle Differentialgleichung aufgrund der partiellen Ableitung nach Ort und Zeit
- Die Ordnung bezieht sich auf die höchste enthaltene Ableitung
- linear, da es keine gemischten Terme gibt sowie die Funktion als auch die Ableitungen nur in der ersten Potenz vorkommen

Beispiele:

1. $y'' - 5y = 0$ 2. Ordnung, linear
2. $4y''' + y + 3 = 0$ 3. Ordnung, linear
3. $y^2 + y' - 1 = 0$ 1. Ordnung, nicht linear

Aufgrund des Operators für die kinetische Energie tauchen in der Quantenchemie häufig lineare, gewöhnliche, homogene Differentialgleichungen 2. Ordnung auf. Homogen bedeutet, dass kein konstanter Term vorhanden sein darf, der unabhängig von y oder Ableitungen von y ist. Es ist also nur Beispiel 1 eine homogene Differentialgleichung. Gewöhnlich bedeutet, dass die Differentialgleichung nur eine veränderliche Variable haben. Die Lösung der linearen, gewöhnlichen, homogenen Differentialgleichungen 2. Ordnung erfolgt nach einem einfachen Schema (siehe unten). Weitere Beispiele dazu werden im Seminar besprochen.

Die verwendete Wellenfunktion $u(x, t)$ hängt von 2 Variablen ab, Ort x und Zeit t . Da es sich um eine lineare Differentialgleichung handelt, gibt es keine Mischterme. Damit kann der Separationsansatz verwendet werden. Als erstes wird die Wellenfunktion in 2 Teile zerlegt:

$$u(x, t) = X(x) \cdot T(t) \quad (3)$$

welches in Gleichung 2 eingesetzt wird:

$$T(t) \cdot \frac{\partial^2 X(x)}{\partial x^2} = X(x) \cdot \frac{1}{v^2} \cdot \frac{\partial^2 T(t)}{\partial t^2} \quad (4)$$

Anschließend wird durch $X(x) \cdot T(t)$ dividiert. Es ergibt sich:

$$\underbrace{\frac{1}{X(x)} \cdot \frac{\partial^2 X(x)}{\partial x^2}}_{\text{nur von } x} = \underbrace{\frac{1}{v^2} \cdot \frac{1}{T(t)} \cdot \frac{\partial^2 T(t)}{\partial t^2}}_{\text{nur von } t} = K \quad (5)$$

Es ergibt sich auf der einen Seite des Gleichheitszeichen eine Gleichung, die nur von x abhängig ist. Auf der anderen Seite ist eine Gleichung, die nur von t abhängig ist. Verändere ich also meinen Ort x , darf sich auf der Seite die von der Zeit t abhängig ist nichts verändern und vice versa. Daraus folgt, dass ich meine Änderung von x und t beliebig wählen kann, da die aufgestellten Gleichungen konstant sind. Die Konstante K wird dabei als Separationskonstante bezeichnet. Ich kann also mein Problem auf zwei lineare, gewöhnliche, homogene Differentialgleichungen 2. Ordnung überführen, die ich getrennt voneinander betrachten und lösen kann.

$$\frac{\partial^2 X(x)}{\partial x^2} - K \cdot X(x) = 0 \quad \frac{\partial^2 T(t)}{\partial t^2} - v^2 \cdot K \cdot T(t) = 0 \quad (6)$$

Es werden nun 2 Fälle unterschieden: $K = 0$ und $K \neq 0$.

3.1.1 Fall 1: $K = 0$

Es kann sofort integriert werden und es ergibt sich:

$$X(x) = a_1 x + b_1 \quad T(t) = a_2 t + b_2 \quad (7)$$

Die verwendete Wellenfunktion $u(x, t)$ muss bestimmte physikalische Bedingungen erfüllen, die als Randbedingungen bezeichnet werden. Diese sind:

$$u(0, t) = 0 \quad u(l, t) = 0 \quad (8)$$

Da diese gelten müssen, muss die Funktion $X(x)$ an der Stelle von $X(0) = 0$ und $X(l) = 0$ sein. Dies ist nur erfüllt, wenn $a_1 = 0$ und $b_1 = 0$ sind. Da die Gesamtfunktion $X(x)T(t)$ ist, würde dies bedeuten, dass die Saite unabhängig von Ort und Zeit nie eine Auslenkung hat. Dies hat jedoch keine physikalische Bedeutung für die Schwingende Saite.

Wichtig:

In der Quantenchemie wird man regelmäßig mit Lösungen konfrontiert, die keine physikalische Bedeutung haben. Man muss sich bewusst sein, was das berechnete Ergebnis bedeutet um die Fälle zu erkennen, die physikalisch irrelevant sind.

3.1.2 Fall 2: $K \neq 0$

Zunächst wird die ortsabhängige Funktion $X(x)$ betrachtet.

$$\frac{\partial^2 X(x)}{\partial x^2} - K \cdot X(x) = 0 \quad (9)$$

Es handelt sich dabei um eine lineare, gewöhnliche, homogene Differentialgleichungen 2. Ordnung. Diese wird gelöst indem für $X(x)$ die Funktion $e^{\alpha x}$ eingesetzt wird. Es ergibt sich:

$$\alpha^2 \cdot e^{\alpha x} - K e^{\alpha x} = 0 \quad (10)$$

$$(\alpha^2 - K) e^{\alpha x} = 0 \quad (11)$$

α darf nicht 0 sein, da ansonsten die triviale Lösung erhalten wird analog zu dem Fall von $K = 0$. Deshalb muss $\alpha = \pm\sqrt{K}$ sein. Die allgemeine Lösung der Differentialgleichung setzt sich aus der Summe der Teillösungen zusammen und ist damit:

$$X(x) = c_1 e^{\sqrt{K}x} + c_2 e^{-\sqrt{K}x} \quad (12)$$

Es sollte ersichtlich sein, dass diese Linearkombination ebenfalls eine Lösung der Differentialgleichung ist. c_1 und c_2 sind dabei Konstanten. Deren Bestimmung wird später nachgegangen. Zuerst soll K betrachtet werden. Dieses kann eine positive als auch eine negative Zahl sein. Für den Fall, dass K eine positive Zahl ist, werden die Randbedingungen (siehe Gleichung 8) nur erfüllt, wenn $c_1 = 0$ und $c_2 = 0$ sind, also erneut die triviale Lösung, die keine physikalische Bedeutung hat.

Einschub: Komplexe Zahlen

Für die Darstellung der Wellenfunktion haben komplexe Zahlen eine besondere Bedeutung. Folgende wichtige Eigenschaften sollten dazu bekannt sein:

1. imaginäre Zahl: $\sqrt{-1} = i$
2. komplexe Zahl: $c = a + i \cdot b$
3. a wird als Realteil bezeichnet und b als Imaginärteil
4. komplexe Zahlen können in einem 2D-Koordinatensystem dargestellt werden
5. Betrag einer komplexen Zahl (Länge): $|c| = \sqrt{a^2 + b^2}$
6. Eulersche Formel: $e^{\pm i\phi} = \cos \phi \pm i \sin \phi$
7. Die komplex konjugierte Zahl von c ist c^* mit $a - i \cdot b$

Ist K eine negative Zahl ergibt sich:

$$X(x) = c_1 e^{i\beta x} + c_2 e^{-i\beta x} \quad (13)$$

Hierbei wurde K durch $-\beta^2$ ersetzt. β ist dabei eine beliebige reelle Zahl außer 0. Mit Hilfe der Eulerschen Formel lässt sich dies umformen zu:

$$X(x) = c_1 [\cos(\beta x) + i \sin(\beta x)] + c_2 [\cos(\beta x) - i \sin(\beta x)] \quad (14)$$

$$X(x) = \underbrace{(c_1 + c_2)}_{=A} \cdot \cos(\beta x) + \underbrace{(ic_1 - ic_2)}_{=B} \sin(\beta x) \quad (15)$$

$$X(x) = A \cdot \cos(\beta x) + B \cdot \sin(\beta x) \quad (16)$$

A und B sind nichts weiter als Konstanten, die wie c_1 und c_2 von den Randbedingungen, siehe Gleichung 8, abhängen. Aufgrund der Randbedingung $X(0) = 0$ muss $A = 0$ sein. Damit vereinfacht die Gleichung sich zu:

$$X(x) = B \cdot \sin(\beta x) \quad (17)$$

Für diese gilt die 2. Randbedingung: $X(l) = 0$. Dieses ist nur erfüllt, wenn $\beta l = n\pi$ ist. Damit ist die Wellenfunktion der Ortskomponente:

$$X(x) = B \cdot \sin\left(\frac{n\pi}{l}x\right) \quad (18)$$

Die Lösung der Zeitfunktion $T(t)$ erfolgt analog zur Ortsfunktion $X(x)$:

$$\frac{\partial^2 T(t)}{\partial t^2} + v^2 \cdot \beta^2 \cdot T(t) = 0 \quad (19)$$

$$\rightarrow T(t) = C \cdot \cos\left(\frac{n\pi v}{l}t\right) + D \cdot \sin\left(\frac{n\pi v}{l}t\right) \quad (20)$$

Aufgrund des Eingangs verwendeten Separationsansatzes, siehe Gleichung 3, ergibt sich die Lösung der Wellenfunktion wie folgt:

$$u(x, t) = \left[C \cdot \cos\left(\frac{n\pi v}{l}t\right) + D \cdot \sin\left(\frac{n\pi v}{l}t\right) \right] \cdot B \sin\left(\frac{n\pi}{l}x\right) \quad (21)$$

$$u(x, t) = \left[E \cdot \cos\left(\frac{n\pi v}{l}t\right) + F \cdot \sin\left(\frac{n\pi v}{l}t\right) \right] \cdot \sin\left(\frac{n\pi}{l}x\right) \quad (22)$$

Wobei $E = C \cdot B$ und $F = D \cdot B$ ist. Die allgemeine Lösung ergibt sich dabei aus der Summe aller Teillösungen:

$$u(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} \left[E_n \cdot \cos\left(\frac{n\pi v}{l}t\right) + F_n \cdot \sin\left(\frac{n\pi v}{l}t\right) \right] \cdot \sin\left(\frac{n\pi}{l}x\right) \quad (23)$$

Man sieht, dass der Ortsteil immer eine stehende Welle ist, wobei der zeitabhängige Teil die Auslenkung in Abhängigkeit der Zeit bestimmt.

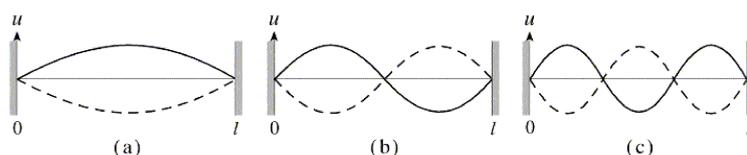


Abbildung 2: Die ersten 3 Normalmoden einer schwingenden Saite.

3.2 Quantenchemie: Das Teilchen im Kasten

Um die Wellenfunktion und deren Eigenschaften zu veranschaulichen eignet sich besonders das Teilchen im Kasten, welches Analogie zur schwingenden Saite hat. Wir werden im Folgenden nur die Ortsabhängigkeit der Wellenfunktion betrachten, da die Zeitabhängigkeit die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Teilchens nicht beeinflusst. Diese wird durch die Wellenfunktion beschrieben. Das Problem lässt sich als Eigenwertgleichung aufstellen:

$$\hat{H}_x \Psi(x) = E \Psi(x) \quad (24)$$

Unter der Bedingung, dass die potentielle Energie des Teilchens im Kasten 0 und außerhalb des Kastens $+\infty$ ist, muss folgende Randbedingung gelten:

$$\Psi(0) = 0 \quad \Psi(l) = 0 \quad (25)$$

Da das Teilchen sich nur im Kasten befinden kann und dort ausschliesslich eine kinetische Energie besitzt, lautet die Eigenwertgleichung:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x)}{\partial x^2} = E \Psi(x) \quad (26)$$

Hierbei ist $\hbar = h/2\pi$ und m die Masse des Teilchens. Man sieht, dass der quantenmechanische Operator für die kinetische Energie \hat{T}_K also wie folgt definiert ist:

$$\hat{T}_K = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \quad (27)$$

Setzte ich für meine Wellenfunktion meine Funktion $e^{\alpha x}$ ein, so werde ich die Gesamtenergie des Teilchens in Abhängigkeit von α erhalten. Mein Eigenwert E gibt also die Energie des Teilchens an. Deutlich erkennbar ist die Analogie des mathematischen Problems zur schwingenden Saite in der klassischen Physik. α muss also eine imaginäre Zahl sein. Die Wellenfunktion muss folgende Form haben:

$$\Psi(x) = A \cos(kx) + B \sin(kx) = B \sin(kx) \quad A = 0, \text{ da } \Psi(0) = 0 \quad (28)$$

wobei $k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$ ist. Die Lösung des Teilchens im Kasten wird im Seminar besprochen. k kann ich aus der 2. Randbedingung ($\Psi(l) = 0$) bestimmen, ebenfalls mathematisch analog zur schwingenden Saite. Meine Wellenfunktion ist also:

$$\Psi(x) = B \sin\left(\frac{n\pi}{l}x\right) \quad (29)$$

Dies setze ich entweder in meine Eigenwertgleichung, Gleichung 26, ein oder ich nutze folgende Beziehung um E zu bestimmen:

$$k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} = \frac{n\pi}{l} \quad (30)$$

$$E = \frac{\hbar^2 n^2}{8ml} \quad (31)$$

Die Energie des Teilchens im Kasten ist also aufgrund der Randbedingung quantisiert, da n nur eine natürliche Zahl sein darf! Auch in zahlreichen anderen Modellen, z.B. harmonischer Oszillator, starrer Rotator bzw. in der Beschreibung realer Systeme wie dem Wasserstoffatom, wird die Quantisierung der Energie durch die Randbedingung verursacht!

4 Postulate der Quantenchemie

Im Folgenden wird auf die Postulate der Quantenchemie eingegangen. Dabei werden diese am Beispiel des Teilchens im Kasten illustriert. Doch was ist ein Postulat? Am besten kann man es als ein Grundgesetz oder eine Eigenschaft bezeichnen, dessen Gültigkeit auf Erfahrungen beruht man aber nicht beweisen kann. In der Quantenchemie kann man die Postulate auch als Axiome bezeichnen, da aufbauend auf diesen eine Theorie entwickelt wird und "Alltagserfahrungen" sich herleiten lassen. Man muss sich bewusst sein, dass die Quantenchemie/-physik nur ein mathematisches Modellsystem erschafft, was sehr gut für Eigenschaften auf atomarer Ebene funktioniert. Ähnlich wie die Newtonsche Gravitationstheorie, die die Existenz und sogar die Position von Pluto vorhersagen konnte, kann sich die Quantenchemie als unvollständig oder fehlerhaft erweisen und überholt werden!

4.1 1. Postulat

Der Zustand eines quantenmechanischen Systems wird vollständig durch seine Zustandsfunktion, bzw. Wellenfunktion, $\Psi(x)$ beschrieben, welche von den Koordinaten des Teilchens abhängt. Alle benötigten Informationen über das Teilchen können aus $\Psi(x)$ gewonnen werden. Die Wahrscheinlichkeit das Teilchen in dem Raumabschnitt dx zu finden, ist gegeben mit: $\int \Psi(x)^* \Psi(x) dx$.

Über die Definition der Aufenthaltswahrscheinlichkeit ergeben sich bestimmte Anforderungen an die Wellenfunktion:

1. Die Wellenfunktion muss eindeutig sein. Eindeutig bedeutet, dass es zu jeder Koordinate der Wellenfunktion nur einen zugehörigen Wert gibt. Andernfalls würde es bedeuten, dass es an einem bestimmten Ort zwei unterschiedliche Aufenthaltswahrscheinlichkeiten gibt.
2. Die Wellenfunktion muss stetig sein. Hat die Funktion zum Beispiel eine Polstelle, würde dies bedeuten, dass das Teilchen an einem bestimmten Ort aus dem System herausfällt.
3. Die Wellenfunktion muss normierbar sein, d.h. sofern ich über den gesamten verfügbaren Raum integriere, in dem sich das Teilchen befinden kann, muss meine Wahrscheinlichkeit es dort zu finden 100% sein.

Die Normierbarkeit wird am Teilchen im Kasten illustriert. Für die Wellenfunktion $\Psi(x)$ muss gelten:

$$\int_0^l \Psi(x)^* \Psi(x) dx = |B|^2 \int_0^l \sin^2 \frac{n\pi x}{l} dx = 1 \quad (32)$$

$$= |B|^2 \int_0^l \frac{1}{2} \left[1 - \cos \left(\frac{2\pi n}{l} x \right) \right] dx \quad (33)$$

$$= |B|^2 \left[\frac{x}{2} - \frac{l}{4n_x\pi} \sin \left(\frac{2\pi}{l} n_x x \right) \right] \Big|_0^l \quad (34)$$

$$= |B|^2 \frac{l}{2} = 1 \quad \longrightarrow \quad B = \sqrt{\frac{2}{l}} \quad (35)$$

$$\Psi(x) = \sqrt{\frac{2}{l}} \sin \frac{n\pi x}{l} \quad (36)$$

d.h. die verbleibende unbekannte Konstante der Wellenfunktion ist die Normierungskonstante und kann über das 1. Postulat der Quantenchemie bestimmt werden.

4.2 2. Postulat

Zu jeder beobachtbaren Größe der klassischen Mechanik gehört ein hermitescher Operator der Quantenchemie.

Ausgewählte Operatoren sind in Tabelle 1 zu finden. Der Operator für die kinetische Energie ist vom Teilchen im Kasten bekannt.

Tabelle 1: Ausgewählte Observable und die dazugehörigen quantenmechanischen Operatoren.

Name	Observable		Operator	
		Symbol	Symbol	Operation
Ort		x	\hat{x}	Multipliziere mit x
Impuls		p_x	\hat{p}_x	$-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$
Kinetische Energie		T_x	\hat{T}_x	$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2}$
Potentielle Energie		$V(x)$	$\hat{V}(\hat{x})$	Multipliziere mit $V(x)$
Drehimpuls		$L_x = yp_z - zp_y$	\hat{L}_x	$-i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right)$
		$L_y = zp_x - xp_z$	\hat{L}_y	$-i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right)$
		$L_z = xp_y - yp_x$	\hat{L}_z	$-i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)$

Hermitesch bedeutet, der Operator \hat{H} ist:

- linear, d. h. der Operator ist:
 - homogen, d. h.: $\hat{H}Cf(x) = C\hat{H}f(x)$; C ist dabei eine Konstante
 - additiv, d. h.: $\hat{H}(f(x) + g(x)) = \hat{H}f(x) + \hat{H}g(x)$
- selbstadjungiert, d. h. $\hat{H} = \hat{H}^\dagger$ bzw. $\int g(x)^* \hat{H}f(x) dx = \int f(x) \hat{H}g(x)^* dx$

Die Verwendung von hermiteschen Operatoren in der Quantenchemie führt zu zwei wichtigen Eigenschaften des Operators:

1. Die Eigenwerte eines hermiteschen Operators sind immer reell. Dies kann wie folgt gezeigt werden:

$$\int g(x)^* \hat{H}g(x) dx = \int g(x) \hat{H}g(x)^* dx \quad (37)$$

$$E \underbrace{\int g(x)^* g(x) dx}_{=1} = E^* \underbrace{\int g(x) g(x)^* dx}_{=1} \quad (38)$$

$$E = E^* \quad (39)$$

Dies kann nur gelten, wenn es sich um eine reelle Zahl handelt. Die Eigenschaft der reellen Eigenwerte ist wichtig, da es sich um messbare Größen handelt (siehe Postulat 3)!

2. Die Eigenfunktionen eines Operators zu unterschiedlichen Eigenwerten sind orthogonal, d. h. $\int \Psi_1(x)^* \Psi_2(x) dx = 0$, wenn $\Psi_1(x)$ und $\Psi_2(x)$ Eigenfunktionen zum gleichen Operator mit unterschiedlichen Eigenwerten sind. Dies kann wie folgt bewiesen werden:

$$\int \Psi_1(x)^* \hat{H}\Psi_2(x) dx = \int \Psi_2(x) \hat{H}\Psi_1(x)^* dx \quad (40)$$

$$\int \Psi_1(x)^* E_2\Psi_2(x) dx = \int \Psi_2(x) E_1\Psi_1(x)^* dx \quad (41)$$

$$0 = (E_2 - E_1) \cdot \int \Psi_1(x)^* \Psi_2(x) dx \quad (42)$$

Da $E_1 \neq E_2$ muss $\int \Psi_1(x)^* \Psi_2(x) dx = 0$ sein. Damit sind die Eigenfunktionen orthogonal zueinander.

Verbindet man Postulat 1 und Postulat 2 ergibt sich, dass die Eigenfunktionen eines Operators zu unterschiedlichen Eigenwerten immer orthonormiert sind, d.h. $\int \Psi_i(x)^* \Psi_j(x) dx = \delta_{ij}$. δ_{ij} wird als Kronecker-Delta bezeichnet und ist 1 für $i = j$ und 0 für $i \neq j$. Dies gilt auch für die Wellenfunktionen des Teilchens im Kasten (Seminaraufgabe).

4.3 3. Postulat

Zu jeder messbaren Größe gehört ein Operator \hat{H} dessen Eigenwerte messbare Größen sind. Es gilt die Eigenwertgleichung:

$$\hat{H}\Psi_n = E_n\Psi_n \quad (43)$$

Es können ausschließlich Eigenwerte gemessen werden!

Es sollte erkennbar sein, warum wie bei Postulat 2 erwähnt nur reelle Eigenwerte sinnvoll sind. Die Eigenfunktion der Energie des Teilchens im Kasten, dessen Operator $\hat{T}_K = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2}$, ist:

$$\Psi(x) = \sqrt{\frac{2}{l}} \sin\left(\frac{n\pi}{l}x\right) \quad (44)$$

Dies ist aber nicht die Eigenfunktion des Ortes als auch des Impulses für das Teilchen im Kasten, dessen Operator $\hat{x} = x$ bzw. $\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$ ist.

4.4 4. Postulat

Sofern ein System über eine normalisierte Wellenfunktion Ψ beschrieben wird, ergibt sich der Durchschnittswert einer zu messenden Observablen aus dem Erwartungswert $\langle \hat{O} \rangle$, der wie folgt gegeben ist:

$$\langle \hat{O} \rangle = \int \Psi^* \hat{O} \Psi d\tau \quad (45)$$

Ist die Wellenfunktion Eigenfunktion des Operators ergibt sich logischerweise der Eigenwert als Erwartungswert. Dies ist zum Beispiel der Fall, wenn die Wellenfunktion die Zustandsfunktion des Teilchens im Kasten ist und der Operator dem Operator der Energie des Teilchens im Kasten entspricht. Anders ist es beim Impulsoperator $\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$, wo der Erwartungswert 0 ist, d.h. das Teilchen im Kasten hat keine Vorzugsrichtung. Es sollte aber klar sein, dass sich das Teilchen aufgrund der Heisenbergschen Unschärferelation bewegen muss. Diese besagt, dass Ort und Impuls eines Teilchens nie beliebig genau bestimmt werden kann und ist mit folgender Beziehung gegeben:

$$\Delta p_x \cdot \Delta x \geq \frac{\hbar}{2} \quad (46)$$

Würde das Teilchen ruhen und damit immer einen Impuls von 0 haben, würde dies bedeuten, dass man Ort und Impuls des Teilchens beliebig genau bestimmen könnte. Deshalb bewegt sich das Teilchen und der Erwartungswert 0 kann nur ein Durchschnittswert sein.

4.5 5. Postulat

Die Zustandsfunktion von einem System entwickelt sich in der Zeit nach der Schrödingergleichung:

$$\hat{H}\Psi(x, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} \quad (47)$$

Die Zeit- und Ortsunabhängigkeit kann über einen Separationsansatz voneinander getrennt werden:

$$\Psi(x, t) = X(x) \cdot f(t) \quad (48)$$

$$f(t) \cdot \hat{H}(x)X(x) = X(x) \cdot i\hbar \frac{\delta}{\delta t} f(t) \quad | : [X(x) \cdot f(t)] \quad (49)$$

$$\frac{1}{X(x)} \hat{H}(x)X(x) = \frac{i\hbar}{f(t)} \frac{\delta}{\delta t} f(t) = E \quad (50)$$

Man hat eine Gleichung erhalten, die nur von der Raumkoordinate abhängt, und eine Gleichung, die nur von der Zeit abhängt. Beide Ausdrücke können für jedes x und t nur dann gleich sein, wenn beide Seiten einem konstantem Wert entsprechen, der Separationskonstante E . Für die Zeitabhängigkeit ergibt sich:

$$i\hbar \frac{\delta}{\delta t} f(t) = E f(t) \quad (51)$$

$$\int \frac{1}{f(t)} \delta f(t) = \int -\frac{iE}{\hbar} \delta t \quad (52)$$

$$\ln f(t) = -\frac{iEt}{\hbar} \quad (53)$$

$$f(t) = e^{-iEt/\hbar} \quad (54)$$

Damit ist die Zeit nur eine Modulation der Phase, da das Betragsquadrat der Wellenfunktion (Aufenthaltswahrscheinlichkeit) zeitunabhängig ist:

$$|\Psi(x, t)^* \Psi(x, t)| = |X(x)^* e^{iEt/\hbar} \cdot X(x) e^{-iEt/\hbar}| = |X(x)^* X(x)| \quad (55)$$

d.h. die elektronische Dichte/Orbitale werden nur durch Ort und Spin $X(x)$ beeinflusst!

Für die stationäre Schrödinger-Gleichung, d.h. zeitunabhängig, ergibt sich:

$$\hat{H}(x)X(x) = E X(x) \quad (56)$$

Diese wird Ausgangspunkt der untersuchten Systeme/Problemstellungen in diesem Semester sein und bildet die Grundlage für die stationäre Quantenchemie.

5 Das Wasserstoffatom

5.1 Bestimmung der Energie des Wasserstoffatoms

Im Gegensatz zum Teilchen im Kasten hat das Wasserstoffatom einen Beitrag zur potentiellen Energie, der über die Coulomb-Wechselwirkung zwischen Elektron und Kern zustande kommt. Dieser ist vom Abstand r zwischen Kern und Elektron abhängig und wie folgt gegeben:

$$V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (57)$$

e ist dabei die Elementarladung und ϵ die dielektrische Leitfähigkeit des Vakuums.

Einschub: Atomare Einheiten

Im Folgenden werden nur noch atomare Einheiten (a.u.) verwendet. Dabei werden folgende Konstanten auf 1 gesetzt:

$$1 = \hbar = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} = e = m_e = a_0 \quad (58)$$

m_e ist die Masse des Elektrons und a_0 ist der Bohrsche Atomradius. 1 Hartree, die atomare Energieeinheit, entspricht dabei in etwa 2625.5 kJ/mol.

Im Folgenden werden nur noch atomare Einheiten verwendet, da sich dadurch Operatoren etc. der Quantenchemie vereinfachen lassen und man nicht immer Konstanten bei Herleitungen etc. mitnehmen muss. Die potentielle Energie des Wasserstoffatoms in atomaren Einheiten ist:

$$V(r) = -\frac{1}{r} \quad (59)$$

Zusammen mit dem quantenmechanischen Operator für die kinetische Energie des Elektrons ergibt sich folgender Hamilton-Operator:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r} \quad (60)$$

Es wird dabei davon ausgegangen, dass sich der Kern des Wasserstoffatoms nicht bewegt. Diese Näherung, genannt Born-Oppenheimer-Näherung, wird später in der Vorlesung besprochen. Prinzipiell kann jedes mögliche Koordinatensystem zur Beschreibung des Wasserstoffatoms verwendet werden. Wie im Zuge der Herleitung zur Lösung des Problems zu sehen sein wird, besitzt jedoch das Kugelkoordinatensystem erhebliche Vorteile gegenüber dem kartesischen Koordinatensystem. ∇^2 in Kugelkoordinaten hat dabei folgende Form:

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \quad (61)$$

Dabei ist $0 \leq r$, $0 \leq \theta \leq \pi$ und $0 \leq \phi \leq 2\pi$.

Die Eigenwertgleichung für das Wasserstoffatom ergibt sich damit wie folgt:

$$E\Psi(r, \theta, \phi) = \hat{H}\Psi(r, \theta, \phi) \quad (62)$$

$$E\Psi = -\frac{1}{2} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \Psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \phi^2} \right] - \frac{1}{r} \Psi \quad (63)$$

Durch Umstellen und Multiplikation mit $2r^2$ lässt sich dies umformen zu:

$$0 = -\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \Psi}{\partial r} \right) - \frac{1}{\sin \theta} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \right) - \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \phi^2} - 2r\Psi - 2r^2 E\Psi \quad (64)$$

Deutlich erkennbar ist, dass es Terme der Summe gibt, die nur von r abhängen und andere Terme, die nur von den Winkelkomponenten θ und ϕ abhängen. Mischterme beider Abhängigkeiten gibt es nicht. Deshalb bietet sich der Separationsansatz an, wobei die Wellenfunktion Ψ wie folgt zerlegt wird:

$$\Psi(r, \theta, \phi) = R(r) \cdot Y(\theta, \phi) \quad (65)$$

Dies eingesetzt in Gleichung 64 und durch $R(r) \cdot Y(\theta, \phi)$ dividiert ergibt:

$$0 = \underbrace{-\frac{1}{R(r)} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R(r)}{\partial r} \right) + 2r \cdot R(r) + 2r^2 ER(r) \right]}_{=-\beta} - \underbrace{\frac{1}{Y(\theta, \phi)} \left[\frac{1}{\sin \theta} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y(\theta, \phi)}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y(\theta, \phi)}{\partial \phi^2} \right]}_{=\beta} \quad (66)$$

Damit ergeben sich 2 Differentialgleichungen wobei die Separationskonstante als β definiert wird.

Für den winkelabhängigen Teil ergibt sich nach Umstellung der Gleichung:

$$0 = \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{\partial^2 Y}{\partial \phi^2} + (\beta \sin^2 \theta) Y \quad (67)$$

Dies entspricht der Gleichung für den starren Rotator mit raumfreier Achse. Deutlich erkennbar ist die Einteilung von Summanden in Abhängigkeit von θ und von ϕ sowie das Abhandensein von einem Mischterm. Deshalb bietet sich ein erneuter Separationsansatz an:

$$Y(\theta, \phi) = \Theta(\theta) \cdot \Phi(\phi) \quad (68)$$

Es wird Gleichung 68 in 67 eingesetzt und durch $\Theta(\theta) \cdot \Phi(\phi)$ dividiert. Damit ergibt sich:

$$0 = \underbrace{\frac{\sin \theta}{\Theta(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Theta(\theta)}{\partial \theta} \right)}_{=m^2} + \beta \sin^2 \theta + \underbrace{\frac{1}{\Phi(\phi)} \cdot \frac{\partial^2 \Phi(\phi)}{\partial \phi^2}}_{=-m^2} \quad (69)$$

Aus praktischen Gründen wird hierbei die Separationskonstante als m^2 gewählt, da dadurch im weiteren Verlauf die Verwendung der Wurzel der Separationskonstante vermieden wird. Die erhaltene Differentialgleichung für den ϕ -abhängigen Teil ist dabei analog zum starren Rotator mit raumfester Achse und sieht wie folgt aus:

$$\frac{\partial^2 \Phi(\phi)}{\partial \phi^2} = -m^2 \Phi(\phi) \quad (70)$$

Die Lösung der Differentialgleichung ist:

$$(\alpha^2 + m^2)e^{\alpha\phi} = 0 \quad \longrightarrow \quad \alpha = \pm im \quad (71)$$

$$\Phi(\phi) = C_1 e^{im\phi} + C_2 e^{-im\phi} \quad (72)$$

Aufgrund des Intervalls von $0 \leq \phi \leq 2\pi$ muss folgendes gelten:

$$\Phi(\phi) = \Phi(\phi + 2\pi) \quad (73)$$

Andernfalls würde die Wellenfunktion sich auslöchen und wäre damit nicht mehr normierbar! Damit muss gelten:

$$C_1 e^{im\phi} + C_2 e^{-im\phi} = C_1 e^{im(\phi+2\pi)} + C_2 e^{-im(\phi+2\pi)} \quad (74)$$

$$C_1 e^{im\phi} + C_2 e^{-im\phi} = \underbrace{e^{im2\pi}}_{=1} \cdot C_1 e^{im\phi} + \underbrace{e^{-im2\pi}}_{=1} \cdot C_2 e^{-im\phi} \quad (75)$$

$$e^{\pm im2\pi} = \cos(2\pi m) \pm i \sin(2\pi m) = \cos(2\pi m) = 1 \quad (76)$$

Daraus folgt, dass m jede beliebige ganze Zahl sein kann. Die Quantenzahl m , genauer m_l , wird also durch das erste Postulat was die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Teilchens definiert, erzeugt. Da m sowohl positiv als auch negativ sein kann, lässt sich die allgemeine Lösung aus Gleichung 72 vereinfachen zu:

$$\Phi(\phi) = C e^{im\phi} \quad (77)$$

C ist dabei die Normierungskonstante und wird wie folgt berechnet:

$$1 = \int_0^{2\pi} \Phi(\phi)^* \Phi(\phi) d\phi = C^2 \int_0^{2\pi} \underbrace{e^{-im\phi} e^{im\phi}}_{=1} d\phi = C^2 2\pi \quad \rightarrow \quad C = \sqrt{\frac{1}{2\pi}} \quad (78)$$

Damit ist die Wellenfunktion für den von ϕ -abhängigen Teil:

$$\Phi(\phi) = \sqrt{\frac{1}{2\pi}} \cdot e^{im\phi} \quad (79)$$

Da die Separationskonstante m nun bekannt ist, wird damit in die Gleichung zurück gegangen, die nur von θ abhängt und wie folgt aussah:

$$m^2 = \frac{\sin \theta}{\Theta(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Theta(\theta)}{\partial \theta} \right) + \beta \sin^2 \theta \quad | \cdot \frac{\Theta(\theta)}{\sin^2 \theta} \quad (80)$$

$$0 = \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Theta(\theta)}{\partial \theta} \right) + \left[\beta - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right] \Theta(\theta) \quad (81)$$

Problem ist, dass m verschiedene diskrete Werte annehmen kann. Deshalb wird eine Substitution durchgeführt. Hierbei wird $\cos \theta$ durch x ersetzt. Für x gilt damit $-1 \leq x \leq 1$, da $0 \leq \theta \leq \pi$. Ferner muss die von $\Theta(\theta)$ abhängige Funktion durch eine Funktion ersetzt werden, die von x abhängt. Diese wird $P(x)$ bezeichnet und es muss folgendes berücksichtigt werden:

$$\frac{\partial P(x)}{\partial x} = \frac{\partial P(x)}{\partial \theta} \cdot \frac{\partial \theta}{\partial x} \quad (82)$$

$$\theta = \arccos x \quad (83)$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial x} = -\frac{1}{\sqrt{1-x^2}} \quad (84)$$

$$\frac{\partial P(x)}{\partial \theta} = -\frac{\partial P(x)}{\partial x} \cdot (\sqrt{1-x^2}) \quad (85)$$

Dies und $\cos \theta = x$ unter Verwendung des trigonometrischen Pythagoras ($1 = \sin^2 x + \cos^2 x$) wird in Gleichung 81 eingesetzt. Es ergibt sich:

$$0 = \frac{1}{\sqrt{1-x^2}} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} \left[\sqrt{1-x^2} \cdot (-\sqrt{1-x^2}) \cdot \frac{\partial P(x)}{\partial x} \right] + \left[\beta - \frac{m^2}{1-x^2} \right] P(x) \quad (86)$$

$$0 = \frac{1}{\sqrt{1-x^2}} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} \left[(x^2 - 1) \cdot \frac{\partial P(x)}{\partial x} \right] + \left[\beta - \frac{m^2}{1-x^2} \right] P(x) \quad (87)$$

Es wird folgende Beziehung genutzt:

$$\frac{\partial}{\partial \theta} = \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial \theta} = \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial (\cos \theta)}{\partial \theta} = -\sin \theta \frac{\partial}{\partial x} = -\sqrt{1-x^2} \frac{\partial}{\partial x} \quad (88)$$

Damit ergibt sich:

$$0 = -\frac{\partial}{\partial x} \left[(x^2 - 1) \cdot \frac{\partial P(x)}{\partial x} \right] + \left[\beta - \frac{m^2}{1-x^2} \right] P(x) \quad (89)$$

$$0 = (1-x^2) \cdot \frac{\partial^2 P(x)}{\partial x^2} - 2x \frac{\partial P(x)}{\partial x} + \left[\beta - \frac{m^2}{1-x^2} \right] P(x) \quad (90)$$

Diese Gleichung ist die Legendre-Gleichung deren Lösungen von β bekannt sind. Für $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ ist $\beta = l \cdot (l+1)$ wobei l eine nicht negative ganze Zahl ist und $|m| \leq l$. Dies kann nun in den radialabhängigen Teil des ersten Separationsansatzes, Gleichung 66, eingesetzt werden. Es ergibt sich:

$$-\frac{1}{2r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R(r)}{\partial r} \right) + \left[\frac{l \cdot (l+1)}{2r^2} - \frac{1}{r} - E \right] R(r) = 0 \quad (91)$$

Für die Lösung der Differentialgleichung des Radialabhängigen teils ergibt sich für den Energieeigenwert:

$$E_n = -\frac{1}{2n^2} \quad (92)$$

Obwohl sich das zugrunde liegende Modell erheblich von dem Bohrschen Atommodell unterscheidet sind die erhaltenen Energien in Abhängigkeit von der Hauptquantenzahl n identisch in beiden Modellen! Für die Hauptquantenzahl n ergibt sich durch Lösung der Differentialgleichung die Voraussetzung $n \geq l + 1$, d.h. n ist eine natürliche Zahl.

5.2 Eigenschaften der Wellenfunktion des Wasserstoffatoms

Bisher wurde nur etwas zur Separationskonstante β aus Gleichung 90 gesagt. Wie sieht aber die Lösung für die Wellenfunktion aus? Durch einsetzen von β erhält man:

$$0 = (1 - x^2) \cdot \frac{\partial^2 P(x)}{\partial x^2} - 2x \frac{\partial P(x)}{\partial x} + \left[l(l+1) - \frac{m^2}{1-x^2} \right] P(x) \quad (93)$$

Die Lösung dieser Differentialgleichung ist komplex, jedoch bekannt und entspricht den assoziierten Legendre Funktionen, siehe Tabelle 2 für Beispiele.

Tabelle 2: Beispiele für die assoziierten Legendre Funktionen $P_l^{|m|}(x)$

$P_l^{ m }$	x	$\cos \theta$
$P_0^0(x)$	1	1
$P_1^0(x)$	x	$\cos \theta$
$P_1^1(x)$	$(1-x^2)^{1/2}$	$\sin \theta$
$P_2^0(x)$	$\frac{1}{2}(3x^2 - 1)$	$\frac{1}{2}(3 \cos^2 \theta - 1)$
$P_2^1(x)$	$3x(1-x^2)^{1/2}$	$3 \cos \theta \sin \theta$
$P_2^2(x)$	$3(1-x^2)$	$3 \sin^2 \theta$

Die assoziierten Legendre Funktionen sind orthogonal im Integrationsbereich ($\int d\tau = \int_{-1}^1 dx = \int_0^\pi \sin \theta d\theta$), d. h. es gilt:

$$\int P_i^{|m|} P_j^{|m|} d\tau = 0 \quad , \text{ wenn } i \neq j. \quad (94)$$

Damit sieht die Wellenfunktion für die winkelabhängigen Teil wie folgt aus:

$$Y_l^m(\theta, \phi) = \underbrace{\sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \cdot \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}}}_{=N_{lm}} \cdot P_l^{|m|}(\cos \theta) \cdot e^{im\phi} \quad (95)$$

N ist die Normierungskonstante (Hinweis: $0! = 1$). Diese Funktionen werden auch als Kugelflächenfunktionen bezeichnet und sind ebenfalls Lösungen des starren Rotators mit raumfreier Achse. Zum Vergleich: Die separierte Differentialgleichung für den Winkelanteil des Wasserstoffatoms lautet:

$$-\left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] Y_l^m(\theta, \phi) = \beta Y_l^m(\theta, \phi) \quad (96)$$

wohingegen die Eigenwertgleichung für den starren Rotator mit raumfreier Achse wie folgt lautet:

$$-\frac{\hbar^2}{2I} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] Y_l^m(\theta, \phi) = E Y_l^m(\theta, \phi) \quad (97)$$

wobei $I = \mu r^2$ das Trägheitsmoment ist. Der Teil von ∇^2 wo nach r differenziert wird entfällt beim starren Rotator, da r konstant ist.

Um den Zusammenhang zwischen der Quantenzahl m und l zu beweisen, wird zuerst die Projektion des Drehimpulses auf eine vorgegebene Achse betrachtet. Der Operator \hat{L}_z für die z-Komponente in atomaren Einheiten lautet dabei:

$$\hat{L}_z = -i \frac{\partial}{\partial \phi} \quad (98)$$

Dieser wird auf die Kugelflächenfunktionen angewendet werden, wobei die Kugelflächenfunktionen Eigenfunktionen des Drehimpulsoperators sind.

$$\hat{L}_z Y_l^m(\theta, \phi) = -i \frac{\partial}{\partial \phi} \cdot N_{lm} \cdot P_l^{|m|}(\cos \theta) \cdot e^{im\phi} \quad (99)$$

$$\hat{L}_z Y_l^m(\theta, \phi) = m \cdot N_{lm} \cdot P_l^{|m|}(\cos \theta) \cdot e^{im\phi} = m \cdot Y_l^m(\theta, \phi) \quad (100)$$

Damit hängt die Energie der z-Komponente des Drehimpulses nur von der Magnetquantenzahl m ab. Allerdings wird nur durch Anlegen eines Magnetfeldes die Entartung bzgl. m aufgehoben und damit der Anteil der z-Komponente zur Gesamtenergie bestimmbar (Zeeman-Effekt).

Der Operator des Quadrates des Betrages des Drehimpulses \hat{L}^2 setzt sich aus den Einzelkomponenten der Drehimpulsoperatoren wie folgt zusammen und ist in a.u. gegeben mit:

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2 = - \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] \quad (101)$$

damit entspricht die mit \hat{L}^2 aufgestellte Eigenwertgleichung Gleichung 96, womit der Eigenwert $\beta = l(l+1)$ sein muss. Da $Y_l^m(\theta, \phi)$ Eigenfunktion von \hat{L}^2 , \hat{L}_x^2 , \hat{L}_y^2 , und \hat{L}_z^2 ist, muss gelten:

$$(\hat{L}^2 - \hat{L}_z^2) Y_l^m(\theta, \phi) = (\hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2) Y_l^m(\theta, \phi) = (l(l+1) - m^2) \cdot Y_l^m(\theta, \phi) \quad (102)$$

Da \hat{L}_x und \hat{L}_y eine messbare physikalische Größe sind, muss der zugehörige Eigenwert eine reelle Zahl sein. Das Quadrat einer reellen Zahl muss immer eine positive Zahl sein, d.h. es muss gelten:

$$\langle \hat{L}_x^2 \rangle + \langle \hat{L}_y^2 \rangle = l(l+1) - m^2 \geq 0 \quad (103)$$

$$l(l+1) \geq m^2 \quad (104)$$

Da m und l nur ganze Zahlen sein können folgt daraus $|m| \leq l$, bzw. m darf deshalb nur die Werte $0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$ annehmen.

Die Lösung des radialabhängigen Teils der Wellenfunktion ist gegeben mit:

$$R_{nl}(r) = - \underbrace{\sqrt{\frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}}}_{N_{nl}} \cdot \left(\frac{2}{n}\right)^{l+3/2} \cdot r^l \cdot e^{-r/n} \cdot L_{n+l}^{2l+1}(2r/n) \quad (105)$$

Hierbei sind $L_{n+l}^{2l+1}(2r/n)$ die assoziierten Laguerre-Polynome. Beispiele sind in Tabelle 3 zu finden. Die Gesamtwellenfunktion $\Psi_{nlm}(r, \theta, \phi)$ setzt sich aus dem Produkt des Radialteils $R_{nl}(r)$, Gleichung 105, und des winkelabhängigen Teils $Y_l^m(\theta, \phi)$, Gleichung 95, zusammen. Beispiele für Lösungen der Wellenfunktion des Wasserstoffatoms und der Wellenfunktion von Wasserstoffatom ähnlichen Systemen (1-Atom-1-Elektron-System) sind in Tabelle 4 zu finden. Für die Lösungen gilt:

$$\int \Psi_{n'l'm'}^* \Psi_{nlm} d\tau = \delta_{nn'} \cdot \delta_{ll'} \cdot \delta_{mm'} \quad (106)$$

d. h. zwei verschiedene Lösungen der Wellenfunktion des H-Atoms sind zueinander orthogonal, wenn diese sich mindestens in einer Quantenzahl unterscheiden.

5.3 Orbitale des Wasserstoffatoms

Im folgenden Abschnitt soll es um Orbitale gehen. Bei Orbitalen handelt es sich um Einelektronenfunktionen. Beispiele sind in Tabelle 4 zu sehen. Die Darstellung ist schwierig da diese zum einen von 3 Parametern abhängen als auch einige Orbitale imaginäre Anteile besitzen, z.B. $\psi_{21\pm 1}$.

Tabelle 3: Die ersten Laguerre-Polynome $L_{n+l}^{2l+1}(x)$

$n = 1$	$l = 0$	$L_1^1(x) = -1$
$n = 2$	$l = 0$	$L_2^1(x) = -2!(2 - x)$
$n = 2$	$l = 1$	$L_3^3(x) = -3!$
$n = 3$	$l = 0$	$L_3^1(x) = -3!(3 - 3x + \frac{1}{2}x^2)$
$n = 3$	$l = 1$	$L_4^3(x) = -4!(4 - x)$
$n = 3$	$l = 2$	$L_5^5(x) = -5!$

Tabelle 4: Lösungen der Wellenfunktion für das Wasserstoffatom und von Wasserstoffatom ähnlichen Systemen. Z ist die Kernladungszahl. Komplexe Funktionen sind markiert bei \rightarrow .

$n = 1$	$l = 0$	$m = 0$	$\psi_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} Z^{3/2} e^{-Zr}$	
$n = 2$	$l = 0$	$m = 0$	$\psi_{200} = \frac{1}{\sqrt{32\pi}} Z^{3/2} (2 - Zr) e^{-Zr/2}$	
$n = 2$	$l = 1$	$m = 0$	$\psi_{210} = \frac{1}{\sqrt{32\pi}} Z^{5/2} r e^{-Zr/2} \cos \theta$	
\rightarrow	$n = 2$	$l = 1$	$m = \pm 1$	$\psi_{21\pm 1} = \frac{1}{\sqrt{64\pi}} Z^{5/2} r e^{-Zr/2} \sin \theta e^{\pm i\phi}$
$n = 3$	$l = 0$	$m = 0$	$\psi_{300} = \frac{1}{81\sqrt{3\pi}} Z^{3/2} (27 - 18Zr + 2Z^2r^2) e^{-Zr/3}$	
$n = 3$	$l = 1$	$m = 0$	$\psi_{310} = \frac{1}{81} \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} Z^{3/2} (6Zr - Z^2r^2) e^{-Zr/3} \cos \theta$	
\rightarrow	$n = 3$	$l = 1$	$m = \pm 1$	$\psi_{31\pm 1} = \frac{1}{81\sqrt{\pi}} Z^{3/2} (6Zr - Z^2r^2) e^{-Zr/3} \sin \theta e^{\pm i\phi}$
$n = 3$	$l = 2$	$m = 0$	$\psi_{320} = \frac{1}{81\sqrt{6\pi}} Z^{7/2} r^2 e^{-Zr/3} (3 \cos^2 \theta - 1)$	
\rightarrow	$n = 3$	$l = 2$	$m = \pm 1$	$\psi_{32\pm 1} = \frac{1}{81\sqrt{\pi}} Z^{7/2} r^2 e^{-Zr/3} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\phi}$
\rightarrow	$n = 3$	$l = 2$	$m = \pm 2$	$\psi_{32\pm 2} = \frac{1}{162\sqrt{\pi}} Z^{7/2} r^2 e^{-Zr/3} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\phi}$

Zuerst soll die radiale Abhängigkeit der Orbitale diskutiert werden. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit in Abhängigkeit von r ist in Abbildung 3 dargestellt. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Kern ist immer 0, da in Kugelkoordinaten integriert wird ($\int r^2 dr$), wodurch die Radialfunktion $R(r)$ mit r^2 multipliziert wird. Ferner ist aus Abbildung 3 ersichtlich, dass das Elektron sich nicht auf diskreten Radien wie im Bohrschen Atommodell befindet. Schließlich ist erkennbar, dass die Aufenthaltswahrscheinlichkeit $n - l - 1$ Nulldurchgänge hat, welche von den Knotenebenen der Orbitale resultieren.

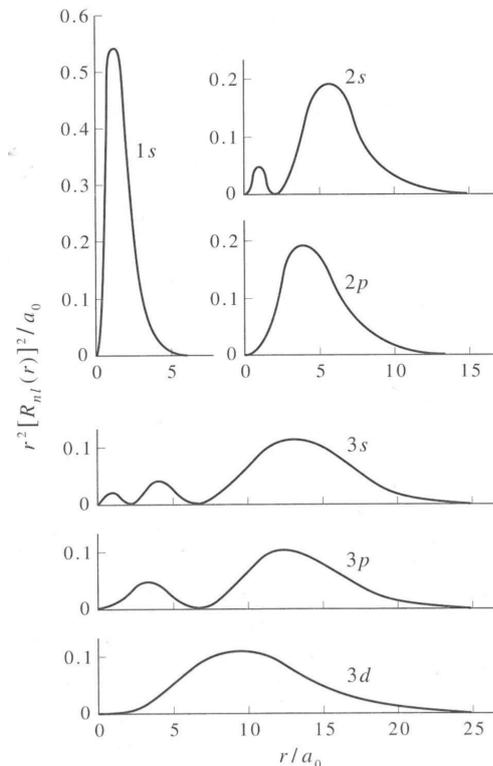


Abbildung 3: Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons in Abhängigkeit von r für verschiedene Orbitale

Der Winkelanteil der Orbitale mit $l = 0$ ist immer:

$$Y_0^0(\theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \quad (107)$$

Hierbei handelt es sich um eine Konstante, die aufgrund der Normierung in Kugelkoordinaten zustande kommt ($\int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi$). Aus diesem Grund besteht für Orbitale mit $l = 0$ ausschließlich eine Radialabhängigkeit. Diese Orbitale werden s-Orbitale genannt, wobei s für sharp steht. Der mittlere Abstand zwischen Kern und Elektron nimmt dabei mit steigendem n zu ($\langle r \rangle = 1.5n^2$).

Die Winkelfunktionen für $l = 1$ sind wie folgt:

$$Y_1^{-1}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{-i\phi} \quad (108)$$

$$Y_1^0(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta \quad (109)$$

$$Y_1^1(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{i\phi} \quad (110)$$

Diese Orbitale werden als p-Orbitale bezeichnet, wobei p für principal steht. Gebräuchlich ist die vereinfachende Darstellung in Abbildung 4. 3p Orbitale enthalten aufgrund der Radialabhängigkeit eine weitere Knotenebene. In Abbildung 5 ist dies illustriert. Häufig findet man die Bezeichnung p_x -, p_y - und p_z -Orbital.

Das $2p_z$ -Orbital hat folgende Form:

$$\Psi_{2,1,0}(r, \theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{32\pi}} r e^{-\frac{r}{2}} \cos \theta \quad (111)$$

Es ist bekannt, dass $z = r \cdot \cos \theta$, d. h. es ist auch folgende alternative Schreibweise möglich:

$$\Psi_{2,1,0}(r, \theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{32\pi}} \cdot e^{-\frac{r}{2}} \cdot z \quad (112)$$

Aus diesem Grund erhalten p-Orbitale mit der Winkelfunktion $Y_l^0(\theta, \phi)$ immer den Index z . Ferner besitzen diese Orbitale die höchste Aufenthaltswahrscheinlichkeit entlang der z -Achse.

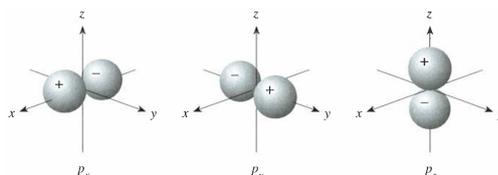


Abbildung 4: Gebräuchliche Darstellung der p-Orbitale

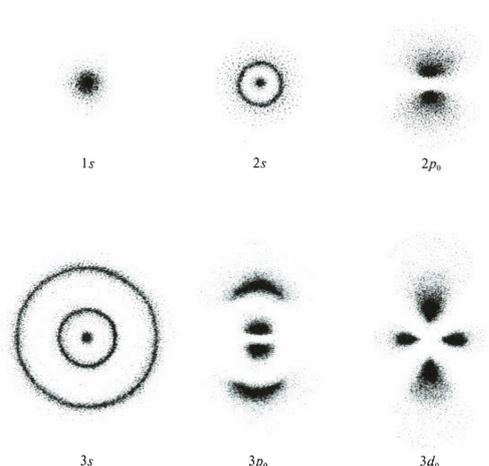


Abbildung 5: Alternative Darstellung der Orbitale über die Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Punktdichte korreliert mit der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Anders sieht es bei den Funktionen $Y_l^{-1}(\theta, \phi)$ und $Y_l^1(\theta, \phi)$ aus. Diese enthalten einen Imaginäranteil, siehe Gleichung 108 und 110. $Y_l^{-1}(\theta, \phi)$ und $Y_l^1(\theta, \phi)$ gehören zum gleichen Energieeigenwert, da dieser ausschließlich von n abhängt. Der Energieoperator des Wasserstoffatoms ist ein hermitescher Operator, d. h. er Verhält sich genau so wie ein linearer Operator. Für einen linearen Operator gilt: Jede beliebige Linearkombination der Eigenfunktionen von entarteten Zuständen ist ebenfalls eine Eigenfunktion des zugehörigen Operators mit dem gleichen Eigenwert, d. h. sofern $\hat{O}\Psi_1 = a\Psi_1$ und $\hat{O}\Psi_2 = a\Psi_2$ gilt:

$$\hat{O}(c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2) = a(c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2) \quad (113)$$

Dies kann wie folgt gezeigt werden:

$$\hat{O}(c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2) = c_1\hat{O}\Psi_1 + c_2\hat{O}\Psi_2 = c_1a\Psi_1 + c_2a\Psi_2 = a \cdot (c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2) \quad (114)$$

Um den Imaginäranteil der Wellenfunktion zu eliminieren, wird deshalb eine Linearkombination zur Darstellung der Orbitale für $m \neq 0$ gewählt. Dabei ist die allgemeine Form:

$$S_l^{|m|} = \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_l^{|m|} + Y_l^{-|m|}) \quad (115)$$

$$S_l^{-|m|} = \frac{1}{i\sqrt{2}} (Y_l^{|m|} - Y_l^{-|m|}) \quad (116)$$

Im Falle für die 2p-Orbitale sind die entsprechenden Orbitale für $m = \pm 1$:

$$\Psi_{2,1,\pm 1} = \frac{1}{\sqrt{64\pi}} r e^{-\frac{r}{2}} \sin \theta e^{\pm i\phi} \quad (117)$$

Die erste Linearkombination lautet damit:

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_{2,1,1} + \Psi_{2,1,-1}) = \frac{1}{\sqrt{128\pi}} r e^{-\frac{r}{2}} \sin \theta e^{i\phi} + \frac{1}{\sqrt{128\pi}} r e^{-\frac{r}{2}} \sin \theta e^{-i\phi} \quad (118)$$

$$= \frac{r}{8\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{r}{2}} \sin \theta (e^{i\phi} + e^{-i\phi}) \quad (119)$$

$$= \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{r}{2}} r \sin \theta \cos \phi \quad (120)$$

$$= \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{r}{2}} \cdot x \quad (121)$$

Hierbei wurden folgende Beziehungen genutzt:

$$\cos \phi = \frac{e^{i\phi} + e^{-i\phi}}{2} \quad \text{und} \quad x = r \cdot \sin \theta \cos \phi \quad (122)$$

Aus Gleichung 121 sollte ersichtlich sein, warum die Linearkombinationen $S_1^{[1]}$ immer den Index x erhalten. Analog kann man für die 2. Linearkombination der 2p-Orbitale vorgehen, wobei sich diese auch wie folgt schreiben lässt:

$$\frac{1}{\sqrt{2i}} (\Psi_{2,1,1} - \Psi_{2,1,-1}) = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{r}{2}} \cdot y \quad (123)$$

Somit ist ersichtlich warum diese Linearkombination als p_y -Orbital bezeichnet wird. In Lehrbüchern werden also im Falle von den p_x - und p_y -Orbitalen lediglich Linearkombination der eigentlichen Orbitale dargestellt, da diese im Gegensatz zu den eigentlichen Orbitalen reell sind. Analoges gilt für die d_{xz} -, d_{yz} -, $d_{x^2-y^2}$ - und d_{xy} -Orbitale.

5.4 Quantenzahlen und Spin des Wasserstoffatoms

Aus der Lösung des Wasserstoffatoms ergeben sich 3 Quantenzahlen: n , l und m .

- Hauptquantenzahl n :
 - Werte: 1, 2, 3, ...
 - Energie des Wasserstoffatoms hängt nur von der Hauptquantenzahl ab und ist n^2 -fach pro Schale entartet
- Nebenquantenzahl oder Drehimpulsquantenzahl l :
 - Werte: 0, 1, 2, ..., $n - 1$
 - Energie des Drehimpuls L eines Elektrons um den Kern hängt nur von den Nebenquantenzahl ab, $L = \sqrt{l \cdot (l + 1)}$
 - Form der radialen Funktion hängt sowohl von n als auch von l ab
 - Die Anzahl der Knotenebenen im Radialteil der Wellenfunktion ist $n - l - 1$
- Magnetquantenzahl m :
 - Werte: 0, ± 1 , ± 2 , ..., $\pm l$
 - Name kommt von der Aufspaltung im Magnetfeld (Zeeman Effekt); ohne Magnetfeld ist die Energie $2l+1$ -fach entartet
 - Energie der z -Komponente des Drehimpulses L_z hängt von der Magnetquantenzahl ab ($L_z = m$)

Elektronen haben neben der Masse und der Ladung noch eine weitere Eigenschaft, die bisher nicht besprochen wurde, den Spin. Aus der Sicht der klassischen Physik handelt es sich dabei um den Eigendrehimpuls des Elektrons. Da Elektronen aber keine klassischen Teilchen sind sondern nur ihre Aufenthaltswahrscheinlichkeit durch die Wellenfunktion beschrieben wird, wird der Begriff Spin bevorzugt. Die exakte quantenchemische Behandlung erfordert eine relativistische Beschreibung über die Dirac-Gleichung. Im Falle von $v_e/c \rightarrow 0$ lässt sich der Spin jedoch künstlich nachträglich berücksichtigen. Aus Experimenten ist bekannt, dass die Energie des Spins der magnetische Komponente in z-Richtung sich in zwei Werte aufspaltet, $L_z = \pm 0.5$. Damit kann die "Magnetquantenzahl" des Spins m_s zwei Werte annehmen, $+0.5$ und -0.5 . In Analogie zur Drehimpulsquantenzahl l und Magnetquantenzahl m_l muss der Eigenwert des Operators des Spinquadrates $\hat{L}^2 = s(s+1)$ sein, wobei $s = 0.5$. Der wesentliche Unterschied ist lediglich, dass Bahndrehimpulsquantenzahlen immer ganzzahlig sind während Spinquantenzahlen halbzahlig sind. Erst für die 1s-Elektronen von Atomkernen mit ca. 37 Protonen (5. Schale) wird eine relativistische Beschreibung dringend notwendig, um sinnvolle Ergebnisse zu erhalten, da die Geschwindigkeit v_e kernnaher Elektronen ausreichend groß im Verhältnis zur Lichtgeschwindigkeit c ist. Für die Wellenfunktion des Wasserstoffatoms bedeutet dies jedoch eine Abhängigkeit von einer weiteren Quantenzahl, der Spinquantenzahl m_s , und Größe, der Spinkoordinate σ ($\Psi_{nlm_l m_s}(r, \theta, \phi, \sigma)$). σ kann jedoch nur 2 diskrete Werte annehmen. Damit ist die Energie des Wasserstoffatoms unter Berücksichtigung der Spinquantenzahl $2n^2$ -fach pro Schale entartet. Ferner gilt

$$\int \Psi_{n'l'm'_l m'_s}^* \Psi_{nlm_l m_s} d\tau = \delta_{nn'} \cdot \delta_{ll'} \cdot \delta_{m_l m'_l} \cdot \delta_{m_s m'_s} \quad (124)$$

Man erkennt, dass alle Orbitale zueinander orthogonal sein müssen!

5.5 Übergang zu Mehrelektronensystemen

Das einfachste Mehrelektronensystem ist Helium. Für dieses System ist die stationäre Schrödingergleichung in atomaren Einheiten wie folgt:

$$\hat{H}\Psi(r_1, r_2) = (\hat{T}_{e1} + \hat{T}_{e2} + \hat{V}_{e1K} + \hat{V}_{e2K} + \hat{V}_{e1e2})\Psi(r_1, r_2) \quad (125)$$

$$= \left(-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2} + \frac{1}{r_1 - r_2} \right) \Psi(r_1, r_2) \quad (126)$$

Hierbei wurde ähnlich wie beim Wasserstoffatom ein fixierter Kern angenommen. Trotz dieser Näherung ist die Gleichung kaum lösbar aufgrund der Elektron-Elektron-Wechselwirkung. Ohne diese wäre die Energie des Heliumatoms einfach die Summe der Energie von zwei Orbitalenergien des Wasserstoffatoms. Aufgrund der Elektron-Elektron-Wechselwirkung, die von den Koordinaten des ersten Elektrons r_1 und des zweiten Elektrons r_2 abhängt, ist ein Mischterm im Operator enthalten, der auch keinen Separationsansatz nach r_1 und r_2 erlaubt. Aus diesem Grund müssen Näherungsverfahren zur Lösung verwendet werden.

6 Das Variationsverfahren

In der Quantenchemie gibt es zwei grundsätzliche Näherungsverfahren zur Lösung eines quantenchemischen Problems. Das erste Verfahren ist die Störungstheorie und wird erst im späteren Verlauf der Vorlesung besprochen. Das zweite Verfahren ist das Variationsverfahren, was zum Beispiel in der Hartree-Fock-Theorie oder der Dichte-Funktional-Theorie nach Kohn und Sham verwendet wird. Die Dichte-Funktional-Theorie nach Kohn und Sham ist sehr populär geworden, da damit recht verlässliche Aussagen zu Systemen mit für die Chemie relevanter Größe getroffen werden können. Die Hartree-Fock-Methode ist eine *ab initio* Methode, d. h. sie basiert ausschließlich auf den Postulaten der Quantenchemie und mathematischen Näherungsverfahren. Sie ist mathematisch recht ähnlich der Dichte-Funktional-Theorie nach Kohn und Sham jedoch aufgrund der Vernachlässigung der Korrelationsenergie wesentlich ungenauer. Sie ist aber Grundlage für post-Hartree-Fock-Methoden, die Korrelationsenergiebeiträge *ab initio* berücksichtigen.

6.1 Grundgedanke

Grundgedanke des Variationsverfahrens ist, dass der Erwartungswert der Energie eines Systems nie unter der wahren Energie des Grundzustandes eines Systems liegen kann, da dieses nach minimaler Energie strebt. Oder anders formuliert: Die Wellenfunktion des Grundzustandes stellt die bestmögliche "Elektronenverteilung" dar. Man kann also jede mögliche Eigenfunktion des Energieoperators nehmen und der zugehörige Energieeigenwert erlaubt mir eine Einordnung der Qualität meines geratenen Systems. Dies funktioniert natürlich nur für den Grundzustand, also z.B. das 1s-Orbital des Wasserstoffatoms. Die Wellenfunktion des 2s- oder 2p-Orbitals können mit dem Variationsverfahren nicht bestimmt werden!

Da mein Energieeigenwert minimal werden soll, bietet sich eine Extremwertsuche an. Mathematisch geht man dazu wie folgt vor:

1. Aufstellen des Erwartungswert des Energieoperators:

$$\langle \hat{H} \rangle = \frac{\int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau} \quad (127)$$

Da der Erwartungswert Eigenwert der Wellenfunktion ist, ist es kein Mittelwert aus verschiedenen Größen sondern eine diskrete Größe. Im Falle der exakten Grundzustandsfunktion Ψ_0 ist der Erwartungswert also die Grundzustandsenergie E_0 .

$$\langle \hat{H} \rangle = \frac{\int \Psi_0^* \hat{H} \Psi_0 d\tau}{\int \Psi_0^* \Psi_0 d\tau} = E_0 \quad (128)$$

2. Ich rate eine Testfunktion, z.B. $f(\alpha, r)$ mit einem Testparameter α . Diese Funktion muss keine Eigenfunktion von \hat{H} sein! Da mich lediglich der Wert interessiert, wo meine Energie in Abhängigkeit von α minimal wird, suche ich den Punkt meiner Testfunktion, wo gilt:

$$\frac{d\langle \hat{H} \rangle}{d\alpha} = 0 \quad \frac{d^2\langle \hat{H} \rangle}{d\alpha^2} > 0 \quad (129)$$

Hiermit sind 2 Dinge klar:

- Ich benötige den Nenner, da meine gerate Funktion nicht zwangsläufig normiert ist!
- Das Verfahren hängt stark von meiner mathematischen Intuition ab! Ist der mögliche Verlauf der vorgeschlagenen Wellenfunktion sehr weit von meiner exakten Lösung entfernt, werde ich ein sehr schlechtes Ergebnis erhalten.

Mit der Lösung der Extremwertaufgabe und der Bestimmung des Testparameters α habe ich meine bestmögliche Wellenfunktion des genäherten Systems bestimmt.

3. Da der optimale Testparameter nun bekannt ist, kann die minimale Energie des Systems in Abhängigkeit von α , $E_{Min,\alpha}$, entweder über den Erwartungswert $\langle \hat{H} \rangle$ oder nach Normierung der Wellenfunktion über die stationäre Schrödingergleichung bestimmt werden. Es gilt immer: $E_{Min,\alpha} \geq E_0$.

6.2 Beispiel: Lösung des Wasserstoffatoms mit $\Psi = e^{-\alpha r^2}$

1. Aufstellen des Erwartungswertes der Energie. Dafür wird der Operator der Energie des Wasserstoffatoms benötigt. Dieser ist in a.u., siehe Gleichung 60, wie folgt:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r} \quad (130)$$

∇^2 ist in Kugelkoordinaten (siehe Gleichung 61):

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \quad (131)$$

Da die Testfunktion von θ und ϕ unabhängig ist, vereinfacht sich ∇^2 zu:

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) \quad (132)$$

Der Erwartungswert der Energie ist damit:

$$\langle \hat{H} \rangle = \frac{\int_0^{2\pi} d\theta \int_0^\pi \sin \phi d\phi \int_0^\infty e^{-\alpha r^2} \hat{H} e^{-\alpha r^2} r^2 dr}{\int_0^{2\pi} d\theta \int_0^\pi \sin \phi d\phi \int_0^\infty e^{-\alpha r^2} e^{-\alpha r^2} r^2 dr} \quad (133)$$

Das Integral des Zählers ist:

$$\int_0^\infty \Psi^*(r) \hat{H} \Psi(r) r^2 dr = 4\pi \cdot \int_0^\infty r^2 e^{-\alpha r^2} \left(-\frac{1}{2r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{1}{r} \right) e^{-\alpha r^2} dr \quad (134)$$

$$= 4\pi \cdot \left[\int_0^\infty -\frac{1}{2} e^{-\alpha r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(-2\alpha r^3 e^{-\alpha r^2} \right) dr - \int_0^\infty r e^{-2\alpha r^2} dr \right] \quad (135)$$

$$= 4\pi \cdot \left[\int_0^\infty 3\alpha r^2 e^{-2\alpha r^2} dr - \int_0^\infty 2\alpha^2 r^4 e^{-2\alpha r^2} dr - \int_0^\infty r e^{-2\alpha r^2} dr \right] \quad (136)$$

Die Stammfunktionen der ersten beiden Integrale sind in der Literatur wie folgt gegeben:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x^n e^{-ax^2} dx = \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdot \dots \cdot (n-1) \cdot \sqrt{\pi}}{2^{n/2} a^{(n+1)/2}} \quad n = 2, 4, 6, \dots \quad (137)$$

Aufgrund der Symmetrie des Integrals gilt $0.5 \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} x^n e^{-ax^2} dx = \int_0^{+\infty} x^n e^{-ax^2} dx$, womit die gesuchten Integrale wie folgt sind:

$$\int_0^\infty 3\alpha r^2 e^{-2\alpha r^2} dr = \frac{3}{8} \sqrt{\frac{\pi}{2\alpha}} \quad (138)$$

$$\int_0^\infty -2\alpha^2 r^4 e^{-2\alpha r^2} dr = -\frac{3}{16} \sqrt{\frac{\pi}{2\alpha}} \quad (139)$$

Das letzte Integral muss über Substitution ($u = -2\alpha r^2$) gelöst werden:

$$-\int_0^\infty r e^{-2\alpha r^2} dr = \frac{1}{4\alpha} \int_0^{-\infty} e^u du = -\frac{1}{4\alpha} \quad (140)$$

Damit ergibt sich für den Zähler:

$$\int_0^\infty \Psi^*(r) \hat{H} \Psi(r) r^2 dr = 4\pi \cdot \left(\frac{3}{8} \sqrt{\frac{\pi}{2\alpha}} - \frac{3}{16} \sqrt{\frac{\pi}{2\alpha}} - \frac{1}{4\alpha} \right) = \frac{3\pi^{3/2}}{4\sqrt{2\alpha}} - \frac{\pi}{\alpha} \quad (141)$$

Das Integral des Nenners ist:

$$\int_0^\infty \Psi^*(r) \Psi(r) r^2 dr = 4\pi \cdot \int_0^\infty r^2 e^{-2\alpha r^2} dr = 2\pi \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{2 \cdot (2\alpha)^{3/2}} = \left(\frac{\pi}{2\alpha} \right)^{3/2} \quad (142)$$

Damit ist der Erwartungswert:

$$\langle \hat{H} \rangle = \frac{3\alpha}{2} - \sqrt{\frac{8}{\pi}} \cdot \alpha^{1/2} \quad (143)$$

2. Bestimmung des Minimums des Erwartungswertes durch die 1. Ableitung dessen nach α :

$$\frac{\partial \langle \hat{H} \rangle}{\partial \alpha} = \frac{3}{2} - \sqrt{\frac{2}{\pi}} \alpha^{-1/2} = 0 \quad \longrightarrow \quad \alpha^{1/2} = \frac{2}{3} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \quad \longrightarrow \quad \alpha = \frac{8}{9\pi} \quad (144)$$

Überprüfen ob es sich um ein Minimum handelt durch einsetzen der Lösung in die 2. Ableitung:

$$\frac{\partial^2 \langle \hat{H} \rangle}{\partial \alpha^2} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \alpha^{-3/2} \quad \longrightarrow \quad \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot \left(\frac{8}{9\pi} \right)^{-3/2} \approx 2.65 \quad (145)$$

Damit ist die Wellenfunktion bis auf die Normierungskonstante bekannt:

$$\Psi(r) = N \cdot e^{-\frac{8}{9\pi} \cdot r^2} \quad (146)$$

3. Berechnung des Erwartungswertes, d. h. einsetzen von $\alpha = \frac{8}{9\pi}$ in $\langle \hat{H} \rangle$:

$$\langle \hat{H} \rangle = \frac{3\alpha}{2} - \sqrt{\frac{8}{\pi}} \cdot \alpha^{1/2} \approx -0.424 \quad (147)$$

Man sieht, dass der berechnete Energiewert oberhalb der Energie des Wasserstoffatoms im Grundzustand ($E_0 = -0.5$) liegt.

6.3 Die Säkular determinante

Im Falle des Wasserstoffatoms kann man die richtige mathematische Funktionsart für den Grundzustand recht gut erraten. Für Mehrelektronensysteme und/oder mehratomige Systeme ist dies jedoch wesentlich schwieriger. Es ist jedoch möglich die Wellenfunktion aus der Linearkombination beliebig vieler mathematischer Funktionen aufzubauen. Dies sieht allgemein wie folgt aus:

$$\Psi = \sum_{i=1}^n c_i f_i \quad (148)$$

Hierbei ist f_i eine beliebige Funktion und c_i ist der Parameter, nach dem variiert wird. An dieser Stelle sei nur kurz erwähnt, dass dieser Ansatz für die Wellenfunktion Grundlage für zahlreiche Quantenchemieprogramme ist. Im folgenden Kapitel wird darauf detaillierter eingegangen werden.

Generell gilt für den gewählten Ansatz: Das Erweitern der Wellenfunktion um weitere additive Funktionsterme f_i mit individuellen Testparametern c_i kann das Ergebnis nur verbessern. Ist die neu hinzugefügte Funktion absolut sinnlos, wird der Vorfaktor der Linearkombination $c_i = 0$ sein. Hat man hingegen die exakte Funktion des Grundzustandes gefunden, wird jeder andere Koeffizient $c_i = 0$ sein, egal um welche Funktion man erweitert. Es ist also möglich fehlende mathematische Intuition, die notwendig ist um eine geeigneten Funktionsform des Grundzustands eines Systems vorzuschlagen, durch eine umfangreiche Linearkombination auszugleichen.

Im Folgenden wird von dem einfachsten Fall ausgegangen, der Linearkombination von zwei Funktionen, um den allgemeinen Lösungsansatz darzulegen sofern eine Linearkombination als Ansatz für die Wellenfunktion im Variationsverfahren verwendet wird. Die Wellenfunktion für diesen Fall ist:

$$\Psi = c_1 f_1 + c_2 f_2 \quad (149)$$

Ferner wird zur Vereinfachung angenommen, dass sowohl c_i als auch f_i real sind. Ein komplett analoges Ergebnis wird für den Fall erhalten, wo c_i und f_i komplex sind. Der Zähler des Erwartungswertes ergibt sich für das geschilderte Problem wie folgt:

$$\int \Psi \hat{H} \Psi d\tau = \int (c_1 f_1 + c_2 f_2) \hat{H} (c_1 f_1 + c_2 f_2) d\tau \quad (150)$$

$$= c_1^2 \int f_1 \hat{H} f_1 d\tau + c_1 c_2 \int f_1 \hat{H} f_2 d\tau + c_1 c_2 \int f_2 \hat{H} f_1 d\tau + c_2^2 \int f_2 \hat{H} f_2 d\tau \quad (151)$$

Da es sich um einen hermiteschen Operator handelt gilt:

$$\int f_1 \hat{H} f_2 d\tau = \int f_2 \hat{H} f_1 d\tau \quad (152)$$

Damit ergibt sich für den Zähler des Erwartungswertes:

$$\int \Psi \hat{H} \Psi d\tau = c_1^2 \int f_1 \hat{H} f_1 d\tau + 2c_1 c_2 \int f_1 \hat{H} f_2 d\tau + c_2^2 \int f_2 \hat{H} f_2 d\tau \quad (153)$$

$$= c_1^2 \mathbf{H}_{11} + 2c_1 c_2 \mathbf{H}_{12} + c_2^2 \mathbf{H}_{22} \quad (154)$$

Zur Vereinfachung der Schreibweise wurde dabei folgendes verwendet:

$$\mathbf{H}_{ij} = \int f_i \hat{H} f_j d\tau \quad (155)$$

Der Nenner des Erwartungswertes ist wie folgt:

$$\int \Psi \Psi d\tau = \int (c_1 f_1 + c_2 f_2) \cdot (c_1 f_1 + c_2 f_2) d\tau \quad (156)$$

$$= c_1^2 \int f_1 f_1 d\tau + 2c_1 c_2 \int f_1 f_2 d\tau + c_2^2 \int f_2 f_2 d\tau \quad (157)$$

$$= c_1^2 \mathbf{S}_{11} + 2c_1 c_2 \mathbf{S}_{12} + c_2^2 \mathbf{S}_{22} \quad (158)$$

wobei folgendes zur Vereinfachung der Schreibweise verwendet wurde:

$$\mathbf{S}_{ij} = \int f_i f_j d\tau \quad (159)$$

Der Erwartungswert $E(c_1, c_2)$ in Abhängigkeit von c_1 und c_2 ist damit:

$$E(c_1, c_2) = \frac{c_1^2 \mathbf{H}_{11} + 2c_1 c_2 \mathbf{H}_{12} + c_2^2 \mathbf{H}_{22}}{c_1^2 \mathbf{S}_{11} + 2c_1 c_2 \mathbf{S}_{12} + c_2^2 \mathbf{S}_{22}} \quad (160)$$

Um die Ableitung nach c_1 und c_2 zu vereinfachen, wird vorher der Erwartungswert wie folgt umgestellt:

$$E(c_1, c_2) \cdot (c_1^2 \mathbf{S}_{11} + 2c_1 c_2 \mathbf{S}_{12} + c_2^2 \mathbf{S}_{22}) = c_1^2 \mathbf{H}_{11} + 2c_1 c_2 \mathbf{H}_{12} + c_2^2 \mathbf{H}_{22} \quad (161)$$

Für die Differentiation nach c_1 ergibt sich:

$$E(2c_1 \mathbf{S}_{11} + 2c_2 \mathbf{S}_{12}) + \frac{\partial E}{\partial c_1} \cdot (c_1^2 \mathbf{S}_{11} + 2c_1 c_2 \mathbf{S}_{12} + c_2^2 \mathbf{S}_{22}) = 2c_1 \mathbf{H}_{11} + 2c_2 \mathbf{H}_{12} \quad (162)$$

Da man das Minimum sucht gilt $\frac{\partial E}{\partial c_1} = 0$ und damit lässt sich die 1. Ableitung wie folgt vereinfachen:

$$0 = 2c_1 \mathbf{H}_{11} + 2c_2 \mathbf{H}_{12} - E(2c_1 \mathbf{S}_{11} + 2c_2 \mathbf{S}_{12}) \quad (163)$$

$$0 = c_1 \cdot (\mathbf{H}_{11} - E \mathbf{S}_{11}) + c_2 \cdot (\mathbf{H}_{12} - E \mathbf{S}_{12}) \quad (164)$$

Für die Differentiation nach c_2 erhält man auf analoger Weise:

$$0 = c_1 \cdot (\mathbf{H}_{12} - E \mathbf{S}_{12}) + c_2 \cdot (\mathbf{H}_{22} - E \mathbf{S}_{22}) \quad (165)$$

Damit hat man zwei Gleichungen mit drei Unbekannten, c_1 , c_2 und E erhalten. Die triviale Lösung wäre $c_1 = c_2 = 0$. Dies ist jedoch keine Lösung des Problems, da die Wellenfunktion dann nicht mehr normierbar wäre. Beide Gleichungen lassen sich aber auch in einer Determinante zusammen fassen, die als Säkulardeterminante bezeichnet wird.

$$\begin{vmatrix} \mathbf{H}_{11} - E \mathbf{S}_{11} & \mathbf{H}_{12} - E \mathbf{S}_{12} \\ \mathbf{H}_{12} - E \mathbf{S}_{12} & \mathbf{H}_{22} - E \mathbf{S}_{22} \end{vmatrix} = 0 \quad (166)$$

Die nichttrivialen Lösungen von c_1 , c_2 und E ergeben sich nur, wenn die Säkulardeterminante 0 ist. Für den untersuchten Fall werden zwei Lösungen von E erhalten, wobei der geringere Wert von E der gesuchte Erwartungswert der Energie ist, da man die Energie des Grundzustands sucht. Die Säkulardeterminante

gibt also nur eine direkte Information zur minimalen Energie des Systems aber nicht zu den variierten Linearkoeffizienten c_1 und c_2 . Das Verhältnis der Koeffizienten c_1 und c_2 kann aber aus den Gleichungen 164 und 165 bestimmt werden, aus denen die Säkulardeterminante aufgebaut wurde. Eine Nebenbedingung, die Normierbarkeit der Wellenfunktion, liefert die nötige unabhängige Gleichung um daraus c_1 und c_2 zu bestimmen.

Die allgemeine Form der Säkulardeterminante lautet:

$$\begin{vmatrix} \mathbf{H}_{11} - E\mathbf{S}_{11} & \mathbf{H}_{12} - E\mathbf{S}_{12} & \dots & \mathbf{H}_{1N} - E\mathbf{S}_{1N} \\ \mathbf{H}_{12} - E\mathbf{S}_{12} & \mathbf{H}_{22} - E\mathbf{S}_{22} & \dots & \mathbf{H}_{2N} - E\mathbf{S}_{2N} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \mathbf{H}_{1N} - E\mathbf{S}_{1N} & \mathbf{H}_{2N} - E\mathbf{S}_{2N} & \dots & \mathbf{H}_{NN} - E\mathbf{S}_{NN} \end{vmatrix} = 0 \quad (167)$$

woraus sich N Lösungen von E ergeben. Die gesuchte Größe ist immer der geringste berechnete Energieerwartungswert E . Aus der Determinante zugrunde liegenden Gleichungen kann man immer das Verhältnis der Linearkoeffizienten c_i bestimmen, da dies nur $N - 1$ unabhängige Gleichungen liefert. Die verbleibende notwendige unabhängige Gleichung ist immer durch die Normierbarkeit der Wellenfunktion gegeben. Für große Systeme muss die Säkulardeterminante jedoch numerisch gelöst werden.

7 Chemische Bindung

7.1 Die Born-Oppenheimer-Näherung

Für mehratomige Systeme ist die stationäre Schrödinger-Gleichung gegeben mit:

$$\hat{H}(x)X(x) = E X(x) \quad (168)$$

Der Hamilton Operator \hat{H} ist dabei gegeben mit:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_K + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eK} + \hat{V}_{KK} \quad (169)$$

$$\hat{H} = \underbrace{\sum_i^N -\frac{1}{2}\nabla_i^2}_{\hat{T}_e} + \underbrace{\sum_I^M -\frac{1}{2M_I}\nabla_I^2}_{\hat{T}_K} + \underbrace{\frac{1}{2}\sum_{i \neq j}^N \frac{1}{r_{ij}}}_{\hat{V}_{ee}} - \underbrace{\sum_i^N \sum_I^M \frac{Z_I}{(R_I - r_i)}}_{\hat{V}_{eK}} + \underbrace{\frac{1}{2}\sum_{I \neq J}^M \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}}}_{\hat{V}_{KK}} \quad (170)$$

\hat{H} hängt von allen Elektronenkoordinaten r_i und allen Kernkoordinaten R_I ab und damit auch die Wellenfunktion $X(r_i, R_I)$.

Problem:

Stationäre Schrödinger-Gleichung kann nicht allgemein gelöst werden.

Lösungsansatz:

Die Elektronen passen sich sofort der Kernbewegung an, bzw. die Kerne bewegen sich im mittleren Potential der Elektronen, da die Masse der Kerne viel größer als die der Elektronen ($M_K \gg m_e$) ist. Daraus folgt, dass sich die Elektronen viel schneller bewegen als die Kerne ($v_e \gg v_K$). Deshalb lässt sich näherungsweise die Elektronen- von der Kernbewegung abtrennen (Born-Oppenheimer-Näherung).

Dafür wird der Hamiltonoperator \hat{H} in eine Summe $\hat{H} = \hat{H}_K + \hat{H}_e$ zerlegt, wobei $\hat{H}_K = \hat{T}_K + \hat{V}_{KK}$ und $\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eK}$ ist. Aufgrund dessen kann man die Wellenfunktion näherungsweise schreiben als:

$$X(x) = \psi_e(r_i, \{R_I\}) \cdot \psi_K(R_I) \quad (171)$$

Man hat eine Kernzustandsfunktion, $\psi_K(R_I)$, die nur von den Kernkoordinaten abhängt, sowie eine elektronische Zustandsfunktion, $\psi_e(r_i, \{R_I\})$, die neben den Elektronenkoordinaten eine parametrische Abhängigkeit

von den Kernkoordinaten hat. Durch diesen Produktansatz kann näherungsweise die Elektronenbewegung getrennt von der Kernbewegung betrachtet werden.

Für den Fall fixierter Kerne ($T_K = 0$; $V_{KK} = \text{const.}$) ergibt sich:

$$(\hat{H}_e + \hat{V}_{KK}) \psi_e \psi_K = E \psi_e \psi_K \quad (172)$$

$$\hat{H}_e \psi_e \psi_K + \hat{V}_{KK} \psi_e \psi_K = E \psi_e \psi_K \quad | : \psi_K \quad (173)$$

\hat{V}_{KK} als auch \hat{V}_{eK} sind multiplikative Operatoren, d.h. es geschieht nichts mit der Wellenfunktion wenn der Operator auf diese angewendet wird. Deswegen ergibt sich:

$$\hat{H}_e \psi_e + \hat{V}_{KK} \psi_e = E \psi_e \quad (174)$$

$$\hat{H}_e \psi_e = (E - \hat{V}_{KK}) \psi_e \quad (175)$$

$$\hat{H}_e \psi_e(r_i, \{R_I\}) = E_e(\{R_I\}) \psi_e(r_i, \{R_I\}) \quad (176)$$

Gleichung 176 wird als elektronische Schrödinger-Gleichung bezeichnet. Die Gesamtenergie für das System mit fixierten Kernen ergibt sich als:

$$E(\{R_I\}) = E_e(\{R_I\}) + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J}^M \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}} \quad (177)$$

Diese Energie wird zum Beispiel durch das folgende Beispiel zum H_2^+ -Ion oder im Rahmen einer Hartree-Fock-Rechnung bestimmt. Im allgemeinen wird so vorgegangen, dass die elektronische Schrödinger-Gleichung gelöst wird und anschließend die Kern-Kern-Wechselwirkung aufaddiert wird, um die Gesamtenergie des Systems zu erhalten. Dies ist möglich, da die Kern-Kern-Wechselwirkung komplett unabhängig von den Koordinaten der Elektronen und damit der Wellenfunktion dieser ist.

Zuvor soll noch einmal kurz die Ausgangsgleichung betrachtet werden, wo diesmal die Elektronen anstatt der Kerne fixiert sind, d.h. die Kerne bewegen sich im mittleren Potential der Elektronen.

$$(\hat{H}_K + \hat{H}_e) \psi_e(r_i, \{R_I\}) \psi_K(R_I) = E \psi_e(r_i, \{R_I\}) \psi_K(R_I) \quad (178)$$

$$\hat{T}_K \psi_e \psi_K + \hat{V}_{KK} \psi_e \psi_K + E_e(\{R_I\}) \psi_e \psi_K = E \psi_e \psi_K \quad (179)$$

Man kann \hat{H}_e durch den Eigenwert E_e ersetzen, siehe Gleichung 176. \hat{V}_{KK} ist ein multiplikativer Operator, \hat{T}_K allerdings nicht, da dieser ∇_I^2 enthält. Dafür ergibt sich:

$$\nabla_I^2 \psi_e(r_i, \{R_I\}) \psi_K(R_I) = \nabla_I(\nabla_I \psi_e \psi_K) \quad (180)$$

$$= \nabla_I(\psi_e \nabla_I \psi_K + \psi_K \nabla_I \psi_e) \quad (181)$$

$$= \psi_e \nabla_I^2 \psi_K + \psi_K \nabla_I^2 \psi_e + 2 \cdot (\nabla_I \psi_e) \cdot (\nabla_I \psi_K) \quad (182)$$

Die beiden letzten Terme enthalten Ableitungen der elektronischen Wellenfunktion nach den Kernkoordinaten. Damit ist diese Näherung für die Kern-Gleichung **nicht exakt**. Jedoch ändert sich $\psi_e(r_i, \{R_I\})$ nur wenig mit kleinen Änderungen der Kernkoordinaten. Zusätzlich wird dieser Term durch die großen Kernmassen dividiert, wodurch dieser einen geringen Einfluss auf die Gesamtenergie hat. Deswegen werden diese Terme vernachlässigt. Damit erhält man folgende Gleichung:

$$\psi_e \hat{T}_K \psi_K + \psi_e \hat{V}_{KK} \psi_K + \psi_e E_e(\{R_I\}) \psi_K = E \psi_e \psi_K \quad | : \psi_e \quad (183)$$

$$\hat{T}_K \psi_K + \hat{V}_{KK} \psi_K + E_e(\{R_I\}) \psi_K = E \psi_K \quad (184)$$

Gleichung 184 ist die Kern-Schrödinger-Gleichung.

Allgemein gilt, dass der Fehler des Born-Oppenheimer-Separationsansatzes vernachlässigbar ist, solange gilt:

$$\sqrt[4]{\frac{m_e}{M_I}} \ll 1 \quad (185)$$

Insgesamt ist der durch die Born-Oppenheimer-Näherung eingeführte Fehler wesentlich geringer als zum Beispiel der IPM-Ansatz (IPM: independent particle model) bei der Lösung der elektronischen Schrödinger-Gleichung im Rahmen der Hartree-Fock-Theorie.

7.2 Das H_2^+ -Ion

Das H_2^+ -Ion ist wie das Wasserstoffatom ein Einelektronensystem und kann nachdem man die Born-Oppenheimer-Näherung verwendet hat exakt gelöst werden. In diesem Beispiel geht es jedoch primär darum einige grundlegende Konzepte einzuführen, die auch für Systeme mit mehr als einem Elektron verwendet werden, und etwas über die Ursache der chemischen Bindung zu erfahren. Aus diesem Grund wird das Variationsverfahren als Näherungsmethode verwendet werden, wobei der Variationsparameter der Bindungsabstand R zwischen beiden Kernen ist.

Der Erwartungswert für das H_2^+ -Ion ist:

$$E_{Min}(R) = \frac{\int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau} \quad (186)$$

Zum Aufstellen des Erwartungswertes der Energie des H_2^+ -Ions wird also zuerst ein Ansatz für die Wellenfunktion Ψ benötigt. Es erscheint sinnvoll die Wellenfunktion des H_2^+ -Ions aus zwei 1s-Orbitalen des Wasserstoffatoms aufzubauen, was sich als Linearkombination wie folgt darstellen lässt:

$$\Psi = c_1 \psi_{1sA} + c_2 \psi_{1sB} \quad (187)$$

Dieser Ansatz wird auch als LCAO-MO-Ansatz bezeichnet (LCAO: Linear Combination of Atomic Orbitals; MO: Molecular Orbital) und ist ein allgemeiner Ansatz zum Aufstellen der Wellenfunktion in zahlreichen Quantenchemieprogrammen die auf Gaussfunktionen (e^{-r^2}) oder Slaterfunktionen (e^{-r}) zur Beschreibung der Wellenfunktion basieren. Wie man unter Verwendung einer Säkular determinante zeigen kann gibt es für das H_2^+ -Ion nur ein Minima für $c_1 = c_2$ und ein Maxima für $c_1 = -c_2$ sofern ψ_{1sA} und ψ_{1sB} identische Funktionen des Wasserstoffatoms sind. Der Einfachheit halber wird im weiteren Verlauf $c_1 = c_2 = 1$ verwendet. Die verwendete Wellenfunktion Ψ ist also:

$$\Psi = \psi_{1sA} + \psi_{1sB} \quad (188)$$

Wichtig: Der Ansatz der Wellenfunktion enthält formell keine Abhängigkeit vom Abstand R der beiden Kerne!

Ferner wird zum Aufstellen des Erwartungswertes der Energie der Hamiltonoperator \hat{H} benötigt. Dieser ist in atomaren Einheiten unter Verwendung der Born-Oppenheimer-Näherung wie folgt:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B} + \frac{1}{R} \quad (189)$$

Hierbei ist r_A der Abstand des Elektrons zum Kern A und r_B der Abstand des Elektrons zum Kern B . Man sieht, dass der Variationsparameter R diesmal nicht in der Wellenfunktion sondern im Operator enthalten ist, d.h. wir suchen den Bindungsabstand R , wo zwei 1s-H-Atomorbitale optimal miteinander wechselwirken, wobei die Form der Wellenfunktion eines einzelnen H-Atomorbitals als auch deren Anteil an der Gesamtwellenfunktion des Systems unverändert bleibt. Speziell die starre Form des 1s-Atomorbitals ist natürlich eine grobe Näherung. Trotzdem beeinflusst dies nicht wichtige Grundlagen zur chemischen Bindung, die im Folgenden an dem Beispiel diskutiert werden.

Zuerst soll der Nenner des Erwartungswertes betrachtet werden. Dieser ist wie folgt:

$$\int \Psi^* \Psi d\tau = \int (\psi_{1sA}^* + \psi_{1sB}^*)(\psi_{1sA} + \psi_{1sB}) d\tau \quad (190)$$

$$= \underbrace{\int \psi_{1sA}^* \psi_{1sA} d\tau}_{=1} + \underbrace{\int \psi_{1sA}^* \psi_{1sB} d\tau}_{=S_{AB}} + \underbrace{\int \psi_{1sB}^* \psi_{1sA} d\tau}_{=S_{AB}} + \underbrace{\int \psi_{1sB}^* \psi_{1sB} d\tau}_{=1} \quad (191)$$

Das erste und letzte Integral sind 1, da es sich um die normierte Wellenfunktion eines 1s-Orbitals des Wasserstoffatoms handelt. Die beiden mittleren Integrale S_{AB} sind identisch, da die Wellenfunktion des 1s-Orbital keinen Imaginäranteil besitzt. Das Integral S_{AB} wird als Überlappungsintegral bezeichnet und hängt vom Abstand R zwischen beiden Atomen ab. Ist dieser 0, so ist $S_{AB} = 1$. Mit Vergrößerung des Abstandes

zwischen beiden Atomen, nimmt S_{AB} ab. Im weiteren Verlauf wird zur Vereinfachung der Schreibweise nur noch S anstatt S_{AB} verwendet. Das Integral des Nenners des Erwartungswertes ist damit:

$$\int \Psi^* \Psi d\tau = 2 + 2S(R) \quad (192)$$

Als nächstes wird der Nenner des Erwartungswertes betrachtet:

$$\int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau = \int (\psi_{1sA} + \psi_{1sB}) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B} + \frac{1}{R} \right) (\psi_{1sA} + \psi_{1sB}) d\tau \quad (193)$$

$$\begin{aligned} &= \int (\psi_{1sA} + \psi_{1sB}) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B} + \frac{1}{R} \right) \psi_{1sA} d\tau \\ &\quad + \int (\psi_{1sA} + \psi_{1sB}) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B} + \frac{1}{R} \right) \psi_{1sB} d\tau \end{aligned} \quad (194)$$

Da ψ_{1sA} und ψ_{1sB} Lösungen des 1s-Orbitals des Wasserstoffatoms sind, muss folgendes gelten:

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_A} \right) \psi_{1sA} = E_{1s} \psi_{1sA} \quad (195)$$

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_B} \right) \psi_{1sB} = E_{1s} \psi_{1sB} \quad (196)$$

wobei E_{1s} die Energie des Wasserstoffatoms ist, also -0.5 a. u. Damit lässt sich der Zähler des Erwartungswertes wie folgt vereinfachen:

$$\begin{aligned} \int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau &= \int (\psi_{1sA} + \psi_{1sB}) \left(E_{1s} - \frac{1}{r_B} + \frac{1}{R} \right) \psi_{1sA} d\tau \\ &\quad + \int (\psi_{1sA} + \psi_{1sB}) \left(E_{1s} - \frac{1}{r_A} + \frac{1}{R} \right) \psi_{1sB} d\tau \end{aligned} \quad (197)$$

$$\begin{aligned} &= 2E_{1s}(1 + S) + \underbrace{\int \psi_{1sA} \left(-\frac{1}{r_B} + \frac{1}{R} \right) \psi_{1sA} d\tau}_{=J} + \underbrace{\int \psi_{1sB} \left(-\frac{1}{r_B} + \frac{1}{R} \right) \psi_{1sA} d\tau}_{=K} \\ &\quad + \underbrace{\int \psi_{1sA} \left(-\frac{1}{r_A} + \frac{1}{R} \right) \psi_{1sB} d\tau}_{=K} + \underbrace{\int \psi_{1sB} \left(-\frac{1}{r_A} + \frac{1}{R} \right) \psi_{1sB} d\tau}_{=J} \end{aligned} \quad (198)$$

Das Integral, welches mit J abgekürzt wurde, wird auch als Coulomb-Integral bezeichnet und kann wie folgt vereinfacht werden, da R aufgrund der Born-Oppenheimer-Näherung konstant ist:

$$J = \int \psi_{1sA} \left(-\frac{1}{r_B} + \frac{1}{R} \right) \psi_{1sA} d\tau = - \int \frac{\psi_{1sA} \psi_{1sA}}{r_B} d\tau + \frac{1}{R} \quad (199)$$

Damit stellt der erste Teil von J die Coulombwechselwirkung zwischen der Elektronendichte um Atom A in Abhängigkeit vom Abstand zu Atom B dar während der zweite Teil die Coulombabstoßung zwischen den beiden Kernen ist.

Das Integral K wird als Austauschintegral bezeichnet und kann wie folgt vereinfacht werden:

$$K = \int \psi_{1sB} \left(-\frac{1}{r_B} + \frac{1}{R} \right) \psi_{1sA} d\tau = - \int \frac{\psi_{1sB} \psi_{1sA}}{r_B} d\tau + \frac{S}{R} \quad (200)$$

Im Gegensatz zu J gibt es für K keine klassische Interpretation. Es handelt sich um einen reinen quantenmechanischen Effekt!

Durch die vorangegangenen Vereinfachungen ergibt sich für den Zähler des Erwartungswertes:

$$\int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau = 2E_{1s}(1 + S) + 2J + 2K \quad (201)$$

Damit ist der Erwartungswert der Energie für das untersuchte Problem:

$$E_{Min}(R) = E_{1s} + \frac{J + K}{1 + S} = E_{1s} + \Delta E_+ \quad (202)$$

Die zusätzliche Stabilisierung des Systems ΔE_+ gegenüber dem reinen H-Atom hängt also allein von dem Coulomb-Integral J und dem Austauschintegral K ab. Der Verlauf von $J/(S + 1)$ und $K/(S + 1)$ ist in Abbildung 6 ersichtlich. Deutlich erkennbar ist, dass bindende Energiebeiträge ausschließlich vom Austauschintegral K stammen, d.h. die chemische Bindung ist ein quantenmechanischer Effekt!

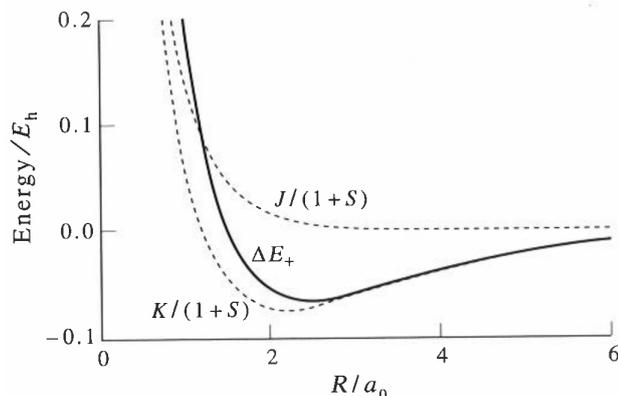


Abbildung 6: Verlauf des Coulomb-Integrals J und des Austauschintegrals K in Abhängigkeit vom Abstand der beiden Atomkerne R für das H_2^+ -Ion.

In Analogie zur Lösung von $\psi_{1sA} + \psi_{1sB}$ kann auch die Lösung für $\psi_{1sA} - \psi_{1sB}$ gefunden werden:

$$E_{Min}(R) = E_{1s} + \frac{J - K}{1 - S} = E_{1s} + \Delta E_- \quad (203)$$

Aufgrund des Ansatzes der Wellenfunktion ist erkennbar, dass die Wellenfunktion $\psi_{1sA} - \psi_{1sB}$ im Gegensatz zu $\psi_{1sA} + \psi_{1sB}$ eine Knotenebene entlang der Bindungsachse besitzen muss. Dies resultiert darin, dass es keine bindenden Energiebeiträge von ΔE_- egal für welchen vom Atomabstand R gibt, siehe Abbildung 7. Das System wird also ausschließlich durch dieses Orbital destabilisiert, weswegen die Linearkombination $\psi_{1sA} - \psi_{1sB}$ als antibindendes Molekülorbital und die Linearkombination $\psi_{1sA} + \psi_{1sB}$ als bindendes Molekülorbital bezeichnet wird. Die Existenz von Molekülorbitalen erscheint etwas Abstrakt aber deren Existenz kann ähnlich wie die von Atomorbitalen über Ionisierungsenergien nachgewiesen werden.

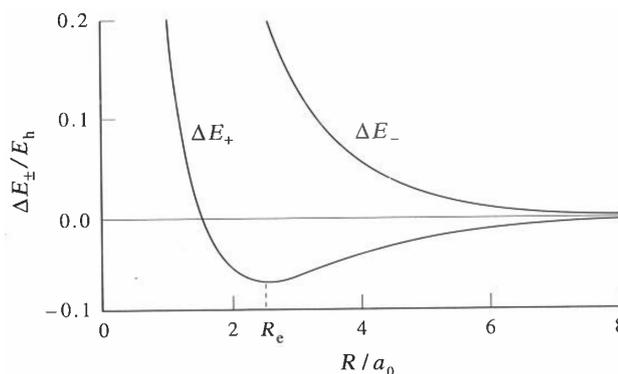


Abbildung 7: Verlauf von ΔE_+ und ΔE_- in Abhängigkeit von R . Deutlich erkennbar, dass ΔE_- im Gegensatz zu ΔE_+ nie einen bindenden Energiebeitrag liefert.

7.3 Übergang zu Mehrelektronensystemen: Die Slaterdeterminante

Um von Ein-Elektronensystemen auf Mehrelektronensysteme überzugehen, muss man sich Gedanken zur möglichen Form der Wellenfunktion machen. Hierbei hat man das Problem, dass die Wellenfunktion Ψ zu komplex ist, um dafür eine exakte Lösung zu finden. Deshalb zerlegt man als ersten Schritt die Wellenfunktion in ein Produkt aus Ein-Elektronenfunktionen, dem sogenannten Hartree-Produkt.

$$\Psi = \chi_j(x_1)\chi_k(x_2)\dots\chi_l(x_N) \quad (204)$$

Jedes dieser Molekülorbitale $\chi_i(x_n)$ ist orthonormiert und wird als Spinorbitale bezeichnet, da die Eigenschaft eines Elektrons neben den Ortskoordinaten auch noch vom Spin abhängt, der in diesen Hilfsfunktionen enthalten ist. Durch diesen notwendigen Ansatz findet die größte Näherung quantenchemischer Verfahren statt. Damit diese Zerlegung nämlich exakt wäre, darf keine Wechselwirkung zwischen den Orbitalen vorhanden sein! Das heist dieser Ansatz, auch Independent Particle Model (IPM) genannt, vernachlässigt formell jede Elektron-Elektron-Wechselwirkung!

Durch den Produktansatz der Wellenfunktion, kann man den Operator aber auch in eine Summe von Eielektronenoperatoren zerlegen:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i \quad (205)$$

Jeder Operator \hat{h}_i wirkt nur auf die zugehörige Eigenfunktion $\chi_i(x_n)$ und hat den Eigenwert ϵ_i . Da zum Beispiel die Elektron-Elektron-Coulomb-Wechselwirkung sehr wichtig ist, kann diese zum Beispiel als mittleres Potential im Operator \hat{h}_i berücksichtigt werden, was im Rahmen der Hartree-Fock-Methode wie folgt aussieht:

$$\hat{h}_1 = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_I \frac{Z_I}{r_{1I}} + \underbrace{\sum_{i=2}^N \int \frac{\chi^*(x_i)\chi(x_i)}{r_{1i}} dx_i}_{\text{Coulomb-WW}} \quad (206)$$

Da Elektronen Fermionen sind, muss für diese das Antisymmetrie-Prinzip (allgemeinere Form des Pauli-Ausschluss-Prinzips; weiteres Postulat der Quantenchemie) gelten:

Die Wellenfunktion muss antisymmetrisch bzgl. der Vertauschung zweier beliebiger Koordinaten sein.

$$\Psi(x_1, \dots, x_i, \dots, x_j, \dots, x_n) = -\Psi(x_1, \dots, x_j, \dots, x_i, \dots, x_n) \quad (207)$$

Für den 2 Elektronenfall ergibt sich:

$$\Psi_{12}(x_1, x_2) = \chi_i(x_1)\chi_j(x_2) \quad (208)$$

$$\Psi_{21}(x_1, x_2) = \chi_i(x_2)\chi_j(x_1) \quad (209)$$

Man erkennt deutlich, dass das Hartree-Produkt nicht das Antisymmetrie-Prinzip erfüllt. Zusätzlich sind die Elektronen unterscheidbar. Diese beiden Probleme können jedoch behoben werden, wenn die Wellenfunktion als Linearkombination aller möglichen Hartree-Produkte dargestellt wird. Im Falle des 2-Elektronensystems also:

$$\Psi(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot [\chi_i(x_1)\chi_j(x_2) - \chi_i(x_2)\chi_j(x_1)] \quad (210)$$

Der Faktor $1/\sqrt{2}$ ist dabei die Normierungskonstante. Darüber hinaus erkennt man, dass die Wellenfunktion verschwindet sobald beide Elektronen das gleiche Spinorbital besetzen, d.h. das Pauli-Ausschluss-Prinzip, dass sich nie mehr als ein Elektronen in einem Spinorbital befinden darf, wird erfüllt. Allgemein kann man schreiben:

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\nu=1}^{N!} (-1)^{p_\nu} \hat{P}_\nu \prod_j \chi_j \quad (211)$$

wobei \hat{P}_v der Teilchen-Permutationsoperator ist, N die Zahl der Elektronen, $1/\sqrt{N!}$ die Normierungskonstante. Alternativ lässt sich dieser Ausdruck auch als eine Determinante, die sogenannte Slater-Determinante, schreiben:

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_j(x_1) & \chi_k(x_1) & \dots & \chi_l(x_1) \\ \chi_j(x_2) & \chi_k(x_2) & \dots & \chi_l(x_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_j(x_N) & \chi_k(x_N) & \dots & \chi_l(x_N) \end{vmatrix} \quad (212)$$

Die Spalten der Slater-Determinante sind den Spinorbitalen zugeordnet, während die Reihen den Elektronen zugeordnet sind. Man erkennt auch, dass nicht eindeutig ist, welches Elektron in welchem Spinorbital sitzt. Aus den Regeln für Determinanten wissen wir:

- Bei Vertausch zweier Reihen einer Determinante ändert sich das Vorzeichen der Determinante, d.h. das Vertauschen zweier Elektronen erfüllt das Antisymmetrie-Prinzip.
- Sind zwei Spalten einer Determinante gleich ist ihr Wert 0, d.h. befinden sich zwei Elektronen im gleichen Spinorbital, verschwindet die Wellenfunktion und wird dadurch nicht mehr normierbar, d.h. dieser verbotene Zustand verletzt automatisch das Postulat der Quantenchemie, wonach die Wellenfunktion normierbar sein muss. Damit ist das Pauli-Ausschluss-Prinzip erfüllt.

Man sieht, dass man allein durch die Darstellungen der Wellenfunktion als Slater-Determinante beweisen kann, dass grundlegende Eigenschaften an die Wellenfunktion erfüllt werden.

Im Folgenden wird eine 2-Elektronen-Slater-Determinante $\Psi(x_1, x_2) = 1/\sqrt{2}(\chi_1(x_1)\chi_2(x_2) - \chi_1(x_2)\chi_2(x_1))$ betrachtet. Jedes Spinorbital lässt sich in einen Ortsteil und einen Spinteil zerlegen.

$$\chi_i(x_1) = \phi_i(r_1)s_i(\omega_1) \quad (213)$$

Dabei ist der Spinteil zueinander orthonormal, d.h. es gilt:

$$\langle s_i | s_j \rangle = \delta_{ij} \quad (214)$$

Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit ergibt sich demnach:

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \Psi \rangle &= 1/2 \int |\phi_1(r_1)s_1(\omega_1)\phi_2(r_2)s_2(\omega_2) - \phi_1(r_2)s_1(\omega_2)\phi_2(r_1)s_2(\omega_1)|^2 dr_1 dr_2 d\omega_1 d\omega_2 \quad (215) \\ &= \frac{1}{2} \cdot \langle \phi_1(r_1) | \phi_1(r_1) \rangle \cdot \langle s_1(\omega_1) | s_1(\omega_1) \rangle \cdot \langle \phi_2(r_2) | \phi_2(r_2) \rangle \cdot \langle s_2(\omega_2) | s_2(\omega_2) \rangle \\ &\quad + \frac{1}{2} \cdot \langle \phi_1(r_2) | \phi_1(r_2) \rangle \cdot \langle s_1(\omega_2) | s_1(\omega_2) \rangle \cdot \langle \phi_2(r_1) | \phi_2(r_1) \rangle \cdot \langle s_2(\omega_1) | s_2(\omega_1) \rangle \\ &\quad - \frac{1}{2} \cdot \langle \phi_1(r_1) | \phi_2(r_1) \rangle \cdot \langle s_1(\omega_1) | s_2(\omega_1) \rangle \cdot \langle \phi_2(r_2) | \phi_1(r_2) \rangle \cdot \langle s_2(\omega_2) | s_1(\omega_2) \rangle \\ &\quad - \frac{1}{2} \cdot \langle \phi_2(r_1) | \phi_1(r_1) \rangle \cdot \langle s_2(\omega_1) | s_1(\omega_1) \rangle \cdot \langle \phi_1(r_2) | \phi_2(r_2) \rangle \cdot \langle s_1(\omega_2) | s_2(\omega_2) \rangle \quad (216) \end{aligned}$$

Im Folgenden werden 2 Fälle unterschieden.

Fall 1: Verschiedener Spinanteil

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = \frac{1}{2} \cdot \langle \phi_1(r_1) | \phi_1(r_1) \rangle \cdot \langle \phi_2(r_2) | \phi_2(r_2) \rangle + \frac{1}{2} \cdot \langle \phi_1(r_2) | \phi_1(r_2) \rangle \cdot \langle \phi_2(r_1) | \phi_2(r_1) \rangle \quad (217)$$

Da es keinen Kreuzterm für beide Elektronen gibt, sind die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen voneinander unabhängig, d.h. unkorreliert. Demzufolge können sich zwei Elektronen mit unterschiedlichem Spin im gleichen Ortsorbital aufhalten. Für diesen Fall, $\phi_i = \phi_j$, ergibt sich:

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = \langle \phi_i(r_1) | \phi_i(r_1) \rangle \cdot \langle \phi_i(r_2) | \phi_i(r_2) \rangle \quad (218)$$

Fall 2: Gleicher Spinanteil

$$\begin{aligned}\langle \Psi | \Psi \rangle &= \frac{1}{2} \cdot \langle \phi_1(r_1) | \phi_1(r_1) \rangle \cdot \langle \phi_2(r_2) | \phi_2(r_2) \rangle + \frac{1}{2} \cdot \langle \phi_1(r_2) | \phi_1(r_2) \rangle \cdot \langle \phi_2(r_1) | \phi_2(r_1) \rangle \\ &\quad - \frac{1}{2} \cdot \langle \phi_1(r_1) | \phi_2(r_1) \rangle \cdot \langle \phi_2(r_2) | \phi_1(r_2) \rangle - \frac{1}{2} \cdot \langle \phi_2(r_1) | \phi_1(r_1) \rangle \cdot \langle \phi_1(r_2) | \phi_2(r_2) \rangle\end{aligned}\quad (219)$$

Es sind zwei zusätzliche Kreuzterme vorhanden. Deshalb ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen voneinander abhängig, d.h. korreliert. Für Elektronen mit gleichem Spin im gleichen Ortsorbital wird $\langle \Psi | \Psi \rangle = 0$, d.h. dieser Zustand ist verboten. Demzufolge dürfen sich zwei Elektronen mit verschiedenem Spin nie im gleichen Ortsorbital befinden.