RUHR-UNIVERSITÄT BOCHUM

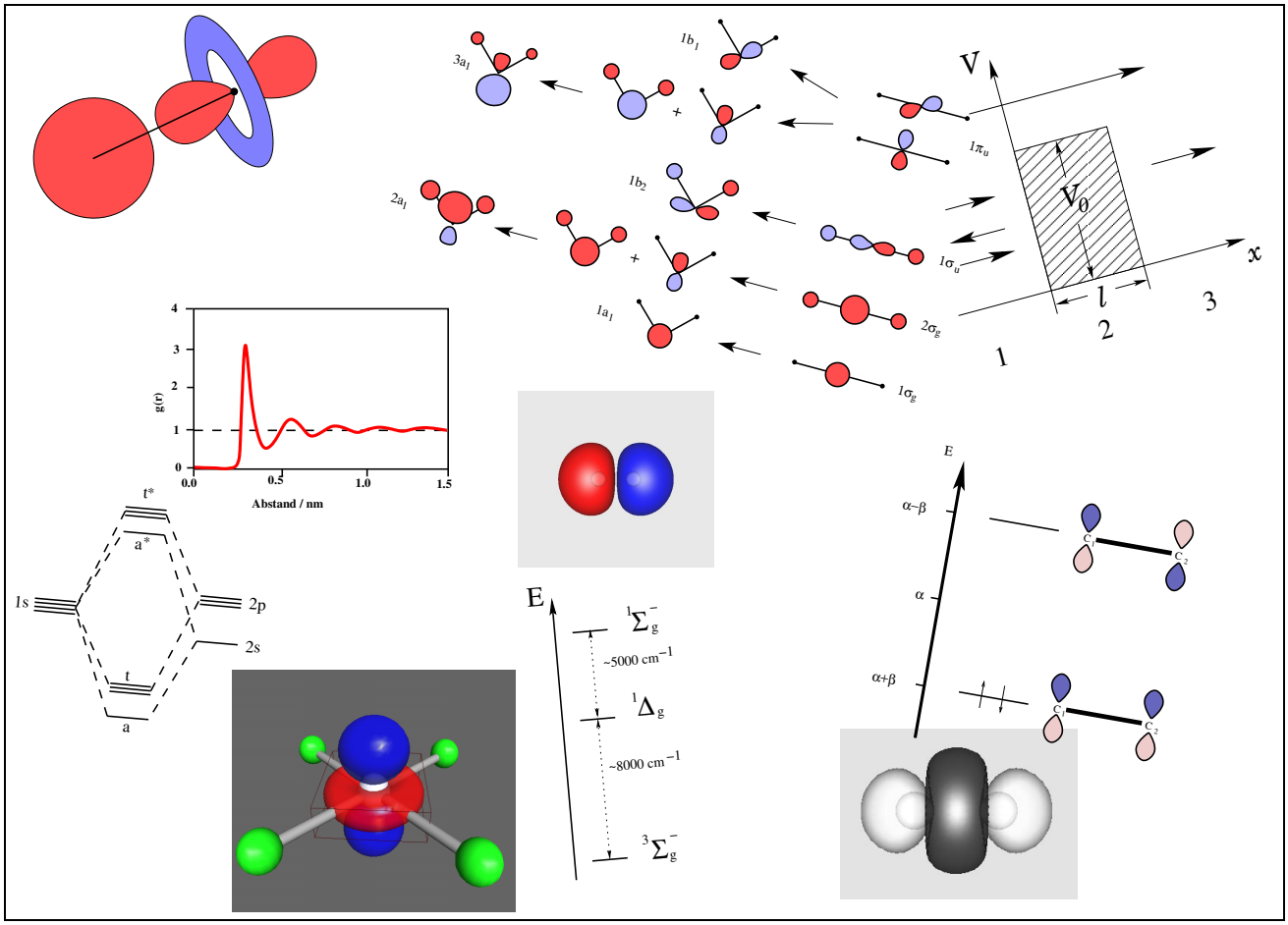
RUB

THEORIE DER

CHEMISCHEN BINDUNG

Christof Hättig

AG Quantenchemie
Lehrstuhl für Theoretische Chemie
Fakultät für Chemie und Biochemie
Ruhr-Universität Bochum



Jetzt benützen die verdammten Göttinger meine schöne Wellenmechanik zur Ausrechnung ihrer Sch....-Matrixelemente"

Erwin Schödinger (österreichischer Physiker, 1887–1961)
(Mit Göttinger waren Werner Heisenberg, Max Born und Pascual Jordan gemeint.)

Die Quanten sind doch eine hoffnungslose Schweinerei!

Max Born (deutscher Physiker, 1882–1970)

Bildung ist das, was übrig bleibt, wenn man alles vergessen hat, was man gelernt hat.

Werner Karl Heisenberg (deutscher Physiker, 1901–1976)

Es gab eine Zeit, als Zeitungen sagten, nur zwölf Menschen verständen die Relativitẗstheorie. Ich glaube nicht, dass es jemals eine solche Zeit gab. Auf der anderen Seite denke ich, es ist sicher zu sagen, niemand versteht Quantenmechanik.

Richard Feynman (US-amerikanischer Physiker, 1918–1988)

Vorweg ...

Dieses Skript beruht auf den Vorlesungen "Theorie der chemischen Bindung" die von mir in den Wintersemestern 06/07 und 08/09 gehalten wurden. Obwohl es verhältnismäßig ausführlich gehalten ist, damit der Tafelanschrieb und aufgelegte Overheadfolien nicht abgeschrieben werden müssen, ist es kein Ersatz für ein Lehrbuch und sollte nicht als alleinige Grundlage zur Vorbereitung auf die Abschlussklausur verwendet werden. Abweichungen der Vorlesung vom Skript sind möglich. Es wird unbedingt empfohlen den Vorlesungsinhalt mithilfe den auf Seite v empfohlenen oder anderen Lehrbüchern der Theoretischen Chemie nachzuarbeiten und zu vertiefen. Besonders wichtige für den Erfolg in Abschlussklausur ist die *aktive* Teilnahme an den begleitenden Übungen, in denen die Anwendung des in der Vorlesung vermittelten Stoffes eingeübt wird.

Trotz sorgfältigen Korrekturlesens enthält das Skript wahrscheinlich noch eine Reihe bislang unentdeckter Fehler. Hinweise werden gerne unter der Emailadresse `christof.haettig@rub.de` entgegen genommen!

Bochum, 21. Februar 2011

Christof Hättig

Ergänzende Literatur:

- Introduction to Computional Chemistry,
  Frank Jensen,
  Wiley, 1999

- Einführung in die Theoretische Chemie
  Werner Kutzelnigg
  VCH, (3. Auflage, Nachdruck 2002)

- Molekül und Quantenchemie,
  Einführung in die experimentellen und theoretischen Grundlagen,
  H. Haken, H. C. Wolf,
  Springer, (4. Auflage, 2002)

- Molecular Quantum Mechanics
  Peter W. Atkins
  Oxford University Press, (3. Auflage, 1996)

- Elementare Quantenchemie,
  H. Primas, U. Müller-Herold,
  Teubner, (2. Auflage, 1990)

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung **1**
- 1.1 Arbeitsgebiete der Theoretischen Chemie 1
- 1.2 Geschichtliche Entwicklung 3

2 Quantenmechanische Grundlagen **5**
- 2.1 Bewegungsgleichungen der klassischen Mechanik 5
  - 2.1.1 Kraftfelder und Potentiale 7
  - 2.1.2 Mehrteilchensysteme 10
- 2.2 Welle-Teilchen-Dualismus 12
- 2.3 Motivation der Schrödingergleichung 18
- 2.4 Die Postulate der Quantenmechanik 20
  - 2.4.1 Wellenfunktionen und Zustände 21
  - 2.4.2 Operatoren und Meßwerte 23
  - 2.4.3 Das Superpositionsprinzip: Schrödingers Katze 25
  - 2.4.4 Die Heisenberg'sche Unschärferelation 27
  - 2.4.5 Die Schrödingergleichung 27

3 Vom Teilchen im Kasten zum H-Atom **29**
- 3.1 Das Teilchen im Kasten 30
- 3.2 Schwingungen 34
- 3.3 Mehrdimensionale Probleme: Der Separationsansatz 37
- 3.4 Teilchen im zweidimensionalen Kasten 38
- 3.5 Rotation und Atome 39
  - 3.5.1 Hamiltonoperator in Kugelkoordinaten 40
  - 3.5.2 Schrödingergleichung für kugelsymmetrische Systeme . . 42
  - 3.5.3 Teilchen auf einem Ring und auf einer Kugeloberfläche . . 43
  - 3.5.4 Exkurs: Rotation linearer Moleküle 46
  - 3.5.5 Die Orbitale des Wasserstoffatoms 46

3.5.6 Zusammenfassung 50
3.6 Ergänzung: Nullpunktsenergie und Unschärfe 52
3.7 Ergänzung: Potentialbarriere, Tunneleffekt 53

4 Grundlagen der chemischen Bindung 58
4.1 Atomare Einheiten 58
4.2 Die Born-Oppenheimer-Näherung 60
4.3 Dirac- oder Bra-Ket-Notation: 64
4.4 Variationsverfahren 64
4.4.1 Linear Combination of Atomic Orbitals (LCAO) 67
4.4.2 Exkurs: Hilbertraum, Vektoraum, Operatoren, Matrizen . . 69
4.5 Homonukleare Bindung: das H_2^+-Molekülion 70
4.5.1 Homonukleare Bindung: Ergebnisse 72
4.5.2 Die Ursache chemischer Bindung 75
4.5.3 Änderung der Elektronendichte bei chemischer Bindung . 77
4.5.4 Vereinfachte Energiediagramme für unpolare Bindungen . 80
4.5.5 Das Hückel-Modell 81
4.6 Heteronukleare Bindung 83
4.7 MO-Diagramme für zweiatomige Moleküle 86
4.7.1 Das Aufbauprinzip 87
4.7.2 Slater-Regeln für Orbitalenergien in Atomen 89
4.7.3 Einfluss der Symmetrie 89
4.7.4 MO-Diagramme für homonukleare zweiatomige Moleküle 91
4.7.5 MO-Diagramme für heteronukleare zweiatomige Moleküle 94
4.8 Mehratomige Moleküle 95
4.8.1 AH_2-Moleküle 97
4.8.2 AB_2-Moleküle 103
4.8.3 Zusammenfassung: Walsh-Diagramme und Regeln 107
4.8.4 Exkurs: Bezeichnung von Molekülorbitalen 108

5 Potentialflächen und Molekulardynamik 111
5.1 Potentialflächen als Konzept 111
5.2 Schwingungen um Gleichgewichtsstrukuren 113
5.2.1 Normalmoden und Normalkoordinaten 115
5.3 Reaktionsgeschwindigkeiten 117
5.4 Molekulardynamik 118
5.4.1 Integration der Bewegungsgleichungen 118
5.4.2 Kraftfelder 122

5.4.3 Radiale Verteilungsfunktionen 124

6 Mehrelektronensysteme 126
6.1 Spin: Fermionen und Bosonen 126
6.2 Wellenfunktionen für das Heliumatom 129
6.3 Pauli-Prinzip und Slaterdeterminanten 131
6.4 Konfigurationen, Terme und Zustände 134
6.4.1 Teilweise gefüllte Energieniveaus: das O_2-Molekül 138
6.5 Methoden für Mehrelektronenwellenfunktionen 143
6.5.1 Beispiel: Hartree-Fock-Self-Consistent-Field 144

7 Dreizentren-Bindung und Hypervalenz 147
7.1 Bindungsordnung und Populationsanalyse 147
7.2 Drei Atome: Ring oder Kette? 150
7.2.1 Beispiele für 3-Zentren-Bindungen 152

8 Lokalisierte MOs und Hybridorbitale 156
8.1 Kanonische Molekülorbitale 156
8.2 Lokalisierte Molekülorbitale 158
8.3 Hybrid-Atomorbitale 160

A Mathematische Ergänzungen 162
A.1 Punkt- und Kreuzprodukte von Vektoren 162
A.2 Nabla- und Laplace-Operator 163
A.3 Vektor- und Hilberträume 164
A.4 Operatoren 166
A.5 Eigenwerte und Eigenfunktionen von Operatoren 170

B Ergänzungen 171
B.1 Lösung des quantenmechanischen harmonischen Oszillators . . . 171
B.2 Teilchen auf dem Ring: Eigenwertgleichung für $\hat{L}_z$ 175
B.3 Eigenwertgleichung für $\hat{L}^2$: 176
B.4 Radialteil am Beispiel eines Coulombpotentials (Wasserstoff-Atom) 177
B.5 Potential mit Topf und Barriere 178
B.6 Mathematische Details zur heteronuklearen Bindung 180

Index 184

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Arbeitsgebiete der Theoretischen Chemie

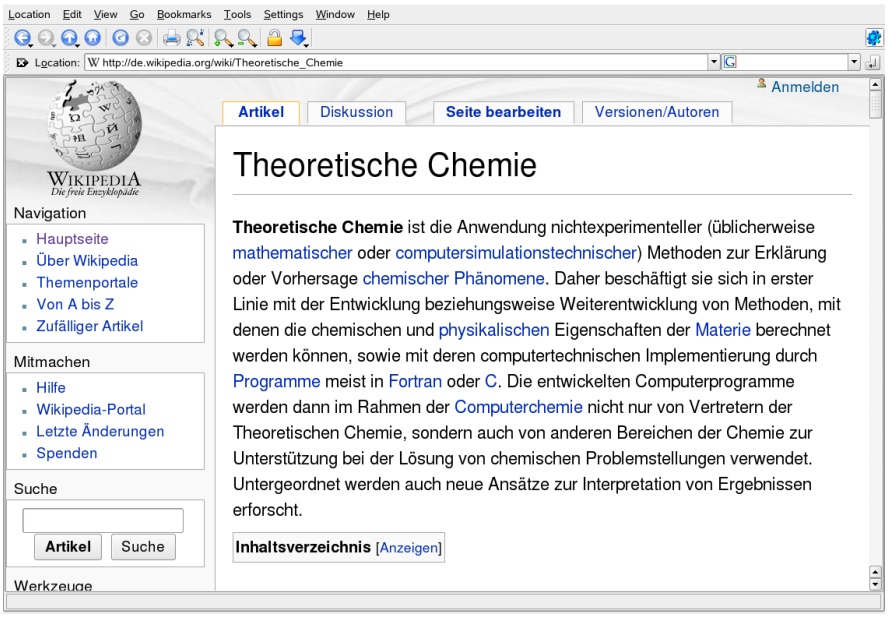


Abbildung 1.1: Wikipedia-Eintrag zur Theoretischen Chemie im Herbst 2006.

Die Theoretische Chemie ist der Teilbereich der Chemie, die sich in der Mitte des zwanzigsten Jahrhunderts im interdisziplinären Bereich zwischen Chemie, Spektroskopie und Theoretischer Physik entwickelt hat.

Tabelle 1.1: Vergleich zwischen experimenteller und theoretischer Chemie.

	Experimentelle Chemie	**Theoretische Chemie**
im Mittelpunkt	Durchführung von Experimenten, Auswertung und Interpretation	Modellrechnungen auf der Basis physikalischer Theorien
"Werkzeuge"	Synthese, Analyse und Spektroskopie	Computersimulationen

Allgemein beschäftigt sich die Chemie mit der Untersuchung von Stoffeigenschaften und Reaktionen. In den experimentellen Teilbereichen steht dabei die Durchführung von Experimenten und ihre Auswertung und Interpretation im Rahmen eines Modells im Vordergrund. Die wichtigsten Methoden sind dabei die Synthese, Analyse und Spektroskopie von Substanzen. In der Theoretischen Chemie steht die Vorhersage und Erklärung von Strukturen, Eigenschaften und Spektren auf der Basis grundlegender physikalischer Theorien (Quanten- und klassische Mechanik und statistische Thermodynamik) im Zentrum. Das wichtigste "Werkzeug" hierfür sind Computersimulationen ("Computerexperimente"). Dabei liefern die komplimentären Methoden der experimentellen und der theoretischen Chemie häufig Informationen, die sich gegenseitig ergänzen, und ermöglichen eine unabhängige Überprüfung von Ergebnissen und deren Interpretationen oder von Vorhersagen.

Die Theoretische hat sich seit ihrer Enstehung in ein breites Fachgebiet entwickelt, dass sich heute mit vielen unterschiedlichen Aspekten der Chemie beschäftigt und dazu sehr unterschiedliche Techniken verwendet. Drei wichtige Teilgebiete der Theoretischen Chemie sind:

Die Quantenchemie, bei der die Berechnung von Strukturen und Eigenschaften (insbesondere von Spektren) auf der Grundlage der (zeitunabhängigen) Schrödingergleichung im Mittelpunkt steht.

Die Quantendynamik, die sich mit der Beschreibung von Reaktionabläufen auf der Grundlage der zeitabhängigen Schrödingergleichung beschäftigt.

Die Molekulardynamik, deren Thema die Anwendung der klassischen Mechanik zur Simulation von dynamischen Prozessen in grossen Systeme (Lösungen, Proteine, Grenzflächen, u.ä.) ist.

Die "Theorie der chemischen Bindung" ist ein Teilgebiet der Quantenchemie, das sich mit der quantenmechanischen Beschreibung chemischer Bindungen beschäftigt. Sie ist das Hauptthema dieser Vorlesung. Ein weiterer Schwerpunkt der Vorlesung ist die Einführung der wichtigsten dazu benötigten Grundlagen der Quantenmechanik, wobei im Zentrum die Vermittlung der grundlegenden Konzepte stehen wird, weniger ihre detaillierte mathematische Herleitung und Ausarbeitung.

1.2 Geschichtliche Entwicklung

Theoretische Modelle zur Beschreibung der chemischen Bindung sind fast so alt wie die moderne Chemie überhaupt:

1812 Jöns J. Berzelius: Bindungen zur Erklärung des Gesetzes konstanter Proportionen

1852 Edward Frankland: Begriff der Wertigkeit

1915/16 Walter Kossel, Gilbert N. Lewis: Oktettregel, Valenztheorie kovalenter Bindungen (durch gemeinsame Elektronenpaare)

Das heutige Verständnis der chemischen Bindung entstand mit der Entwicklung der Quantenmechanik (1925, Heisenberg/Schrödinger):

1927 Walter Heitler, Fritz Walter London
Beschreibung der kovalenten Bindung in H_2:
"Wechselwirkung neutraler Atome und homöopolare Bindung nach der Quantenmechanik." in: Z. Physik, 44, 455-472 (1927).

1927 Max Born, J. Robert Oppenheimer:
Separation von Kern- und Elektronenbewegung (BO-Näherung),
in: Ann. Phys., 84, 457-484 (1927)

1928 Friedrich Hund, Robert S. Mulliken:
MO-Theorie, Deutung von Molekülspektren, etc.

1929 John C. Slater:
Formulierung von Mehrelektronenwellenfunktionen als Determinanten,
in: Phys. Rev., 34, 1293 (1929),
darüber hinaus Entwicklung der Valence Bond Theorie, u.a.

ca. 20er bis 30er Jahre Linus Pauling:
Konzept der Hybridisierung, Valence Bond Theorie, Elektronegativität
1939 Lehrbuch "The Nature of the Chemical Bond",
1954 Nobelpreis für Chemie

1930/31 Erich Hückel: Hückel-Näherung

1937 Hans G. Hellmann:
Lehrbuch "Einführung in die Quantenchemie"

60er Jahre "Extended Hückel"-Näherung, Konzept von der "Erhaltung der Orbitalsymmetrie" (Woodward-Hoffmann-Regeln)

seit 60er Jahre Entwicklung standardisierter Näherungsmethoden zur Berechnung von Molekülstrukturen und Eigenschaften

1998 John A. Pople und Walter Kohn erhalten den Nobelpreis für Chemie für die Entwicklung quantenchemischer Computerprogramme und die Dichtefunktionaltheorie.

heute: standardmäßiger Einsatz quantenchemischer Rechnungen zur Überprüfung und Ergänzung von

- Röntgenstrukturanalysen
- NMR-, UV-, IR-Spektroskopie
- thermodynamischer Daten
- ...

Kapitel 2

Quantenmechanische Grundlagen

Bevor die Grundlagen der Quantenmechanik eingeführt werden, sollen kurz die wichtigsten Grundzüge der klassischen Mechanik wiederholt werden. Dies soll zum einen klarer machen wo genau die Unterschiede zwischen der klassischen und der quantenmechanischen Beschreibung liegen, zum anderen findet man einige wichtige Grundprinzipien aus der klassischen Mechanik in der Quantenmechanik wieder.

2.1 Bewegungsgleichungen der klassischen Mechanik

Wollte man Elektronen und Atomkerne mit der klassischen Mechanik (und Elektrostatik) beschreiben, dann würde man dies ähnlich wie bei einem Planetensystem tun. In erster Näherung würden diese Teilchen als ausdehnungslose, elektrisch geladene, **Massepunkte** behandelt werden, die sich unter dem Einfluß der gegenseitigen Anziehungs- und Abstoßungskräfte im dreidimensionalen Raum $\mathbb{R}^3$ bewegen. Kennzeichnend für die klassische Mechanik ist dabei, dass, sofern die wirkenden Kräfte und die Anfangsbedingungen bekannt sind, für jedes Teilchen der genaue Aufenthaltsort $\vec{r}$ als Funktion der Zeit t (seine sogenannte **Bahnkurve** oder **Trajektorie**) berechnet werden kann. Wichtige Größen der klassischen Mechanik sind:

Bahnkurve (Trajektorie)	$\vec{r}(t)$
Geschwindigkeit	$\vec{v}(t) = \dfrac{d\vec{r}(t)}{dt}$
Beschleunigung	$\vec{a}(t) = \dfrac{d\vec{v}(t)}{dt} = \dfrac{d^2\vec{r}(t)}{dt^2}$
Impuls	$\vec{p}(t) = m\vec{v}(t)$

Newton[1] fasste in seinen Werk "Philosophiae Naturalis Principie Mathematica" die Grundgesetze der Bewegung in drei Axiomen zusammen.

Die Newtonschen Gesetze (Gesetz 2.1) *Die Bewegung von Körpern wird durch die folgenden drei Prinzipien bestimmt:*

1. *Das **Trägheitsprinzip**:*
   Ein Körper auf den keine Kräfte einwirken bleibt in Ruhe oder bewegt sich mit konstanter Geschwindigkeit.

2. *Das **Aktionsprinzip**:*
   Wirkt auf einen Körper eine Kraft ein, ist die Änderung seines Impulses gleich der einwirkenden Kraft.

$$\vec{F} = \frac{d\vec{p}}{dt} \tag{2.1}$$

   Bei konstanter Masse m gilt: $\vec{F} = m\vec{a} = m\dfrac{dv}{dt}$

3. *Das **Reaktionsprinzip** (*actio = reactio*):*
   Kräfte treten immer paarweise auf. Übt ein Körper A eine Kraft auf einen Körper B aus, so wirkt auch eine entgegen gerichtete, gleich große Kraft von B auf den Körper A.

Die Newtonsche Bewegungsgleichung aus dem Aktionsprinzip ist eine Differentialgleichung zweiter Ordnung für die Bahnkurve $\vec{r}(t)$: zur eindeutigen Lösung

[1] Sir Isaac Newton, 1642–1927.

müssen zwei Randbedingungen (Integrationskonstanten) angegeben werden, z.B. Ort und Geschwindigkeit zu einem Zeitpunkt t_0.

Freier Fall (Wurf) (Beispiel 2.1) *Das Teilchen (z.B. eine Kugel oder ein Ball) wird zum Zeitpunkt $t_0 = 0$ bei einer Startposition mit einer Anfangsgeschwindigkeit versehen und fliegt (oder fällt) dann unter dem Einfluss der Schwerkraft:*

- *Rand- oder Anfangsbedingungen:* $\vec{r}_0 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$ *und* $\vec{v}_0 = \begin{pmatrix} v_{x0} \\ 0 \\ v_{z0} \end{pmatrix}$
- *konstante (Gravitations-)Kraft:* $\vec{F} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ -mg \end{pmatrix}$
- *Integration der Bewegungsgleichung:*

$$\vec{a}(t) = \ddot{\vec{r}}(t) = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ g \end{pmatrix} \tag{2.2}$$

$$\vec{v}(t_1) = \vec{v}_0 + \int_0^{t_1} \vec{a}(t)dt = \begin{pmatrix} v_{x0} \\ 0 \\ v_{z0} - gt_1 \end{pmatrix} \tag{2.3}$$

$$\vec{r}(t_1) = \vec{r}_0 + \int_0^{t_1} \vec{v}(t)dt = \begin{pmatrix} v_{x0}t_1 \\ 0 \\ v_{z0}t_1 - \frac{1}{2}gt_1^2 \end{pmatrix} \tag{2.4}$$

Diese Vorgehensweise ist im Prinzip sehr einfach. Die Gleichungen sind aber nur für einfache Fälle leicht zu lösen.

2.1.1 Kraftfelder und Potentiale

Hat die Kraft ihren Ursprung in einem **Potential** V, das heisst sie lässt sich schreiben als Gradient einer Potentialfunktion $V(\vec{r})$, die nur vom Ort (nicht von der Zeit, Geschwindigkeit, etc.) abhängig ist:

$$\vec{F}(\vec{r}) = -\vec{\nabla}V(\vec{r}) = \begin{pmatrix} \frac{dV}{dx} \\ \frac{dV}{dy} \\ \frac{dV}{dz} \end{pmatrix} , \tag{2.5}$$

dann spricht man von einem konservativen **Kraftfeld**. (Anmerkung: $V(\vec{r})$ ist dabei nur bis auf eine Integrationskonstante bestimmt. Wird ein konstanter Wert zu $V(\vec{r})$ addiert, ändert dies nicht die Ableitungen in $\vec{\nabla}V(\vec{r})$.)

Dieser Fall ist für die Beschreibung von Molekülen wichtig, da das Potential $V(\vec{r})$ zum Beispiel das elektrische Potential der Atomkerne und Elektronen in einem Molekül sein kann.

Energieerhaltungssatz (Gesetz 2.2) *In einem konservativen Kraftfeld gilt:*

$$\frac{d}{dt}\left[\frac{m}{2}\vec{v}^2 + V(\vec{r})\right] = m\dot{\vec{v}}\cdot\vec{v} - \vec{F}\cdot\dot{\vec{r}} = \left(m\vec{a} - \vec{F}\right)\cdot\vec{v} = 0 \qquad (2.6)$$

$T = \frac{m}{2}\vec{v}^2 = \frac{1}{2m}\vec{p}^2$ *bezeichnet man als* **kinetische Energie** *und* $V(\vec{r})$ *als* **potentielle Energie**. $H = T+V$ *ist die Gesamtenergie oder* **Hamiltonfunktion**.

(Die Kettenregel der Differentialrechnung gibt für die Ableitung von $V(\vec{r})$ nach der Zeit $\frac{d}{dt}V(\vec{r}) = \sum_{i=x,y,z}\frac{dV}{dr_i}\frac{dr_i}{dt} = \vec{\nabla}V\cdot\frac{d\vec{r}}{dt} = \vec{F}\cdot\dot{\vec{r}}$ und für den ersten Term $\frac{d\vec{v}^2}{dt} = 2\vec{v}\cdot\frac{d\vec{v}}{dt} = 2\vec{v}\cdot\dot{\vec{v}}$.)

Ein wichtiger Spezialfall konservativer Kraftfelder sind **Zentralfelder**, für die das Potential V nicht vom Winkel abhängt, sondern nur vom Abstand r von einem Zentrum (in das man meist auch den Koordinatenursprung legt). Dann hängt auch der Betrag der Kraft $F = |\vec{F}|$ nicht vom Winkel ab:

$$V(\vec{r}) = V(r) \quad \Longrightarrow \quad \vec{F}(\vec{r}) = F(r)\frac{\vec{r}}{r} \quad \text{mit} \;\; F(r) = -\frac{dV}{dr} \;\; . \qquad (2.7)$$

In solchen Zentralfeldern bleibt der Drehimpuls erhalten. Der **Drehimpuls** $\vec{l}$ ist definiert als das Kreuzprodukt aus Ort und Impuls:

$$\vec{l} = \vec{r}\times\vec{p} \qquad (2.8)$$

Drehimpulserhaltungssatz (Gesetz 2.3) *: Ist die einwirkende Kraft unabhängig vom Winkel, dann ist der Drehimpuls (das Kreuzprodukt aus Ort und Impuls) unabhängig von der Zeit:*

$$\frac{d}{dt}\left(\vec{r}\times\vec{p}\right) \;=\; \underbrace{\dot{\vec{r}}\times\vec{p}}_{m\vec{v}\times\vec{v}=0} \;+\vec{r}\times\dot{\vec{p}} \;=\; \vec{r}\times\vec{F} \;=\; 0 \tag{2.9}$$

da $\vec{r}$ und $\vec{F}$ in Zentralfeldern parallel sind.

Beispiel: Planet im Gravitationsfeld der Sonne

$$V = -G\frac{m_S m_P}{r} \quad\Longrightarrow\quad \vec{F} = -G\frac{m_S m_P}{r^2}\frac{\vec{r}}{r} \tag{2.10}$$

Auch die elektrischen Felder von Elektronen und Atomkernen sind Zentralfelder! Wir können daher erwarten, dass die Drehimpulserhaltung für Atome eine wichtige Rolle spielt.

Einen weiteren Erhaltungssatz erhält man für den Fall, dass auf den betrachteten Körper keine äußere Kraft wirkt, $\vec{F} = 0$.

Impulserhaltungssatz (Gesetz 2.4) *Wirkt keine Kraft, gilt der Impulserhaltungssatz:*

$$\frac{d}{dt}\vec{p} = \vec{F} = 0 \tag{2.11}$$

Anmerkung zu Erhaltungsgrössen:
Erhaltungsgrößen sind Größen, die sich nicht mit der Zeit ändern. Sie haben ihren Ursprung in kontinuierlichen Symmetrien:

Erhaltungsgröße	Symmetrie
Energie	Potential zeitunabhängig (Translation in der Zeit)
Impuls	Potential ortsunabhängig (Ortstranslation)
Drehimpuls	Potential winkelunabhängig (Rotation der Ortskoordinaten)

Dieser Zusammenhang ist als Noether-Theorem[2] bekannt und gilt auch in der Quantenmechanik.

Zusammenfassung:

1. In der klassischen Mechanik können Ort und Impuls und andere observable Größen exakt als Funktionen der Zeit angegeben werden.

2. Kennt man den Zustand (Orte, Impulse, Massen, etc.) eines physikalischen Systems zu einem Zeitpunkt t_0, kann der Zustand zu jeder anderen Zeit t im Prinzip beliebig genau berechnet werden (limitiert nur durch die zur Verfügung stehenden Rechenmöglichkeiten). [3]

3. Liegt eine kontinuierliche Symmetrie (z.B. bzgl. Drehung, Orts- oder Zeitverschiebung) vor, gibt es eine zugehörige Erhaltungsgröße.

2.1.2 Mehrteilchensysteme

Wir betrachten als Beispiel ein System aus mehreren geladenden Teilchen mit den Massen m_i und den Ladungen q_i, die über eine Coulombkraft als Zentralkraft miteinander wechselwirken. (Ein anderes Beispiel wäre die Gravitationskraft zwischen Planeten). Die Koordinaten der Teilchen werden mit $\vec{r}_i$ und die Impulse mit $\vec{p}_i = m_i\dot{\vec{r}}_i$ bezeichnet. Die Gesamtkraft, die auf das Teilchen i wirkt ist dann die Summe der Kräfte, die alle übrigen Teilchen auf dieses eine Teilchen ausüben:[4]

$$\vec{F}_i = \sum_{j\neq i} \frac{1}{4\pi\epsilon_0}\frac{q_i q_j}{|\vec{r}_{ij}|^2}\frac{\vec{r}_{ij}}{|\vec{r}_{ij}|} = -\vec{\nabla}_i \underbrace{\sum_{j<k}\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\frac{q_k q_j}{|\vec{r}_{jk}|}}_{V(\vec{r}_1,\vec{r}_n,\ldots)} \qquad \text{mit } \vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j \quad (2.12)$$

[2] Das Theorem wurde 1918 von Emmy Noether formuliert: Zu jeder kontinuierlichen Symmetrie eines physikalischen Systems gehört eine Erhaltungsgröße und umgekehrt.

[3] Dies hatte einen bedeutenden Einfluss auf die Philosophie (Stichworte: Determinismus, Materialismus)

[4] Zur Berechnung von $\vec{\nabla}_i \frac{1}{|\vec{r}_{ij}|}$ siehe Gl. (A.17) in Abschnitt A.1.

Für alle Teilchen in diesem System können die Kräfte als Ableitungen einer Potentialfunktion

$$V(\vec{r}_1, \vec{r}_n, \ldots) = \sum_{j<k} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_k q_j}{|\vec{r}_{jk}|} \tag{2.13}$$

berechnet werden, die die Wechselwirkung zwischen allen Teilchenpaaren berücksichtigt. (Daher die Summe über alle Paare $j < k$ in der letzten Gleichung.) Die Größe $V(\vec{r}_1, \vec{r}_n, \ldots)$ ist dann die gesamte potentielle Energie des Teilchensystems. Die **Gesamtkraft**, die auf dieses System von Teilchen wirkt, ist die Summe der Kräfte auf alle Teilchen: $\vec{F} = \sum_i \vec{F}_i$. Auf ähnliche Weise sind auch der Gesamtimpuls und der Gesamtdrehimpuls definiert als Summen der entsprechenden Größen für alle Einzelteilchen:

Gesamtimpuls: $\vec{P} = \sum_i \vec{p}_i$

Gesamtdrehimpuls: $\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i = \sum_i \vec{r}_i \times \vec{p}_i$

Die Gesamtenergie (Hamiltonfunktion) H ist definiert als Summe der kinetischen Energie aller Teilchen und der bereits oben angegebenen gesamten potentiellen Energie:

$$H = \sum_i \frac{\vec{p}_i^{\,2}}{2m_i} + \sum_{i<j} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \tag{2.14}$$

In der Regel werden für die Gesamtgrößen als Symbole Großbuchstaben und für Größen von Einzelteilchen Kleinbuchstaben verwendet.

In einem System, auf dass keine äußeren Kräfte wirken, gelten für die Gesamtgrößen Erhaltungssätze:

- Erhaltung der Gesamtenergie:

$$\begin{aligned} \frac{dH}{dt} &= \sum_i \left[\sum_{k=x,y,z} \underbrace{\frac{\partial H}{\partial p_{k,i}}}_{\frac{2\vec{p}_{k,i}}{2m_i}} \frac{dp_{k,i}}{dt} + \underbrace{\left(\vec{\nabla}_i H\right)}_{-\vec{F}_i} \dot{\vec{r}}_i \right] \\ &= \sum_i \left[\underbrace{\frac{\vec{p}_i}{m_i}}_{\vec{v}_i} \cdot \underbrace{\dot{\vec{p}}_i}_{\vec{F}_i} - \vec{F}_i \cdot \underbrace{\dot{\vec{r}}_i}_{\vec{v}_i} \right] = \sum_i \left[\vec{v}_i \cdot \vec{F}_i - \vec{F}_i \cdot \vec{v}_i \right] = 0 \end{aligned} \tag{2.15}$$

- Erhaltung des Gesamtimpulses:

$$\frac{d\vec{P}}{dt} = \vec{F} = 0 \tag{2.16}$$

- Erhaltung des Gesamtdrehimpulses:

$$\frac{d\vec{L}}{dt} = 0 \tag{2.17}$$

Wichtig:

- Bei vektoriellen Größen wie Impuls und Kraft wird die Gesamtgröße als Vektorsumme berechnet.

- Um den Betrag vektorieller Gesamtgrößen zu bestimmen muss zuerst die Vektorsumme, dann der Betrag berechnet werden, z.B.:

$$\left|\vec{L}\right| = \left|\sum_i \vec{l_i}\right| \neq \sum_i \left|\vec{l_i}\right|$$

Anmerkung:
Wir haben hier die klassische Mechanik in ihrer einfachsten von Newton entwickelten Formulierung betrachtet. Es gibt modernere, mathematisch allgemeinere Formulierungen (z.B. den Lagrange- und den Hamilton-Formalismus), die wichtige Einflüsse auf die Formulierung der Quantenmechanik hatten. Wir haben uns hier auf die Wiederholung der wichtigsten Grundlagen der klassischen Mechanik beschränkt. Für ausführlichere Darstellung den klassischen Mechanik sei auf Lehrbücher der Physik verwiesen.[5]

2.2 Welle-Teilchen-Dualismus

Um das Ende des 19. und den Anfang des 20. Jahrhunderts zeigten verschiedene Experimente — insbesondere aus dem Bereich der Atomphysik — dass die klassische Mechanik verschiedene Grenzfälle nicht richtig beschreibt.

[5]Hier sehen nur als Beispiele zwei Bücher genannt: Goldstein, Poole, Safko, "Klassische Mechanik, Wiley-VCH und Nolting, "Grundkurs Theoretische Physik 3", Zimmermann-Neufang.

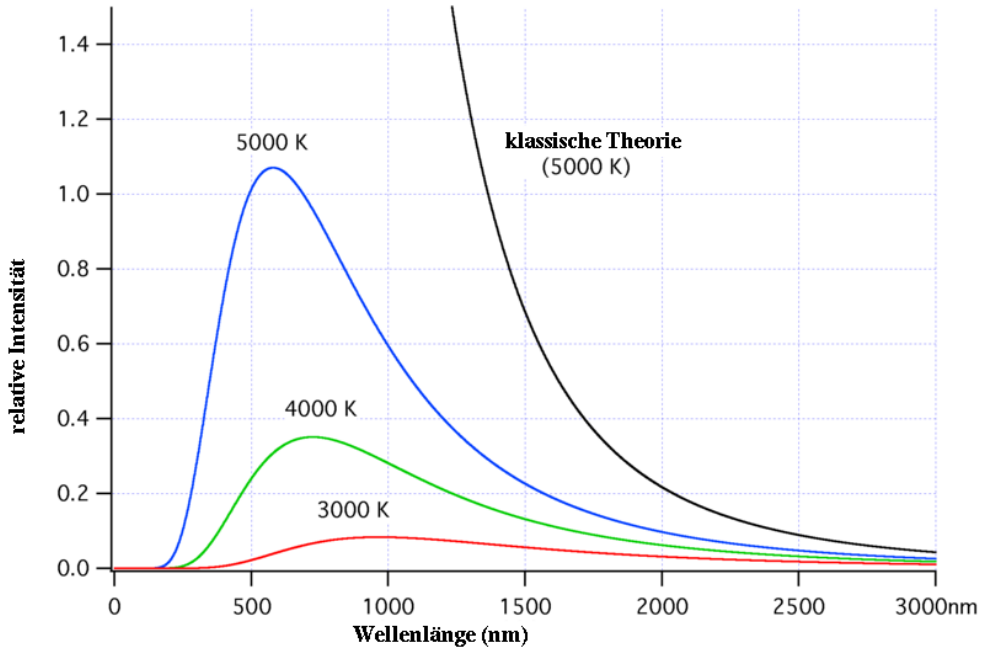


Abbildung 2.1: Spektralverteilung der Hohlraum oder Schwarzkörperstrahlung.

Ultraviolett-Katastrophe und Photoeffekt

Versuche, die Spektralverteilung eines sogenannten “schwarzen Körpers” oder Hohlraums (der bei allen Wellenlängen gleichgut Energie als Licht abstrahlen kann) auf der Grundlage der klassischen Elektrodynamik und statistischen Physik als Funktion der Temperatur zu berechnen, schlugen fehl. Sie führten zu der falschen Vorhersage, dass die gesamte Strahlungsenergie in Form extrem hochfrequenter (d.h. kurzwelliger) elektromagnetischer Wellen vorliegen würde (Stichwort: Ultraviolett-Katastrophe). Dies stand im Widerspruch zur experimentell gefundenen Spektralverteilung, wie sie in Abbildung 2.1 gezeigt ist. Die experimentelle Spektralverteilung der Hohlraumstrahlung konnte Plank 1900 nur damit erklären, daß die Energie elektromagnetischer Wellen (wie Licht) nur in ganzzahligen Vielfachen von Quanten übertragen werden kann, deren Energie proportional zur Frequenz ν ist:

$$E = h\nu \qquad \textbf{(Planck-Einstein-Beziehung)} \tag{2.18}$$

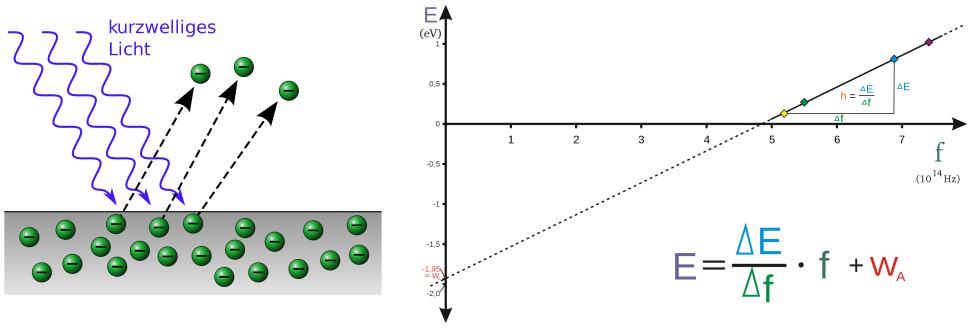


Abbildung 2.2: Links: beim Photoeffekt werden durch Bestrahlung mit kurzwelligem Licht Elektronen aus einer Metalloberfläche herausgeschlagen. Rechts: die Auswertung der experimentellen Messdaten zeigt, dass die Frequenz der Strahlung eine Mindestgröße erreichen muss, damit Elektronen aus der Oberfläche herausgeschlagen werden können. Ab diesem Punkt nimmt die kinetische Energie der herausgeschlagenen Photoelektronen linear mit der Strahlungsfrequenz zu.

Der Proportionalitätsfaktor $h = 6.626176 \cdot 10^{-34} Js$ wird heute als **Plancksches Wirkungsquantum** bezeichnet. Damit konnte Plank das Strahlungesetz herleiten, dass die experimentell gefundene Energiedichte als Funktion der Frequenz und Temperatur richtig beschreibt:

$$U(\nu, T) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \tag{2.19}$$

Diese Entdeckung Planks gilt als “Geburtsstunde” der Quantentheorie.

Mit Hilfe von **Lichtquanten** konnte Einstein 1905 auch den **Photoeffekt** erklären (vgl. Abb. 2.2). Beim Photoeffekt werden durch Bestrahlung mit kurzwelligem Licht Elektronen aus einer Metalloberfläche herausgeschlagen. Dabei muss die Frequenz der Strahlung eine Mindestgröße haben, bevor ein Austritt von Elektronen beobachtet wird. Ab dieser Mindestfrequenz wird beobachtet, dass die kinetische Energie der herausgeschlagenen Elektronen mit der Frequenz der Strahlung linear zu nimmt. Die Intensität der Strahlung beeinflußt nur die Menge der herausgeschlagenen Photoelektronen, aber nicht die kinetische Energie er einzelnen Photoelektronen und beeinflußt auch nicht die benötigte Mindestfrequenz. Einstein erklärte diesen Effekt damit, dass jedes einzelne Lichtquant bei der Absorption an der Metalloberfläche seine Energie an ein einzelnes Elektron des Metalls abgibt. Erst wenn die Energie des Lichtquants größer ist als die Energie W_A (Austrittsarbeit), mit der das Elektron im Metall gebunden ist, wird es

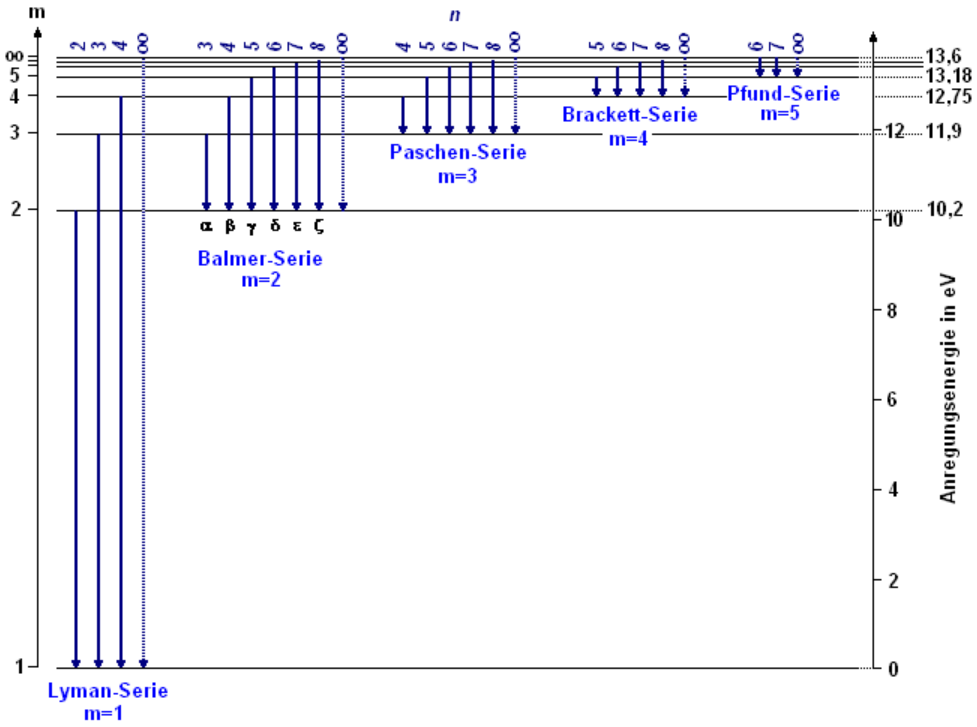


Abbildung 2.3: Termschema der Energieniveaus im Wasserstoff-Atom und die Spektrum auftretenden Übergänge.

herausgeschlagen. Die überschüssige Energie erhält das Elektron als kinetische Energie.

Diskrete Atomspektren und der Franck-Hertz-Versuch

Auch die experimentell beobachteten diskreten Atomspektren (Balmer-Serie 1885, Rydberg-Serie 1890), in denen einzelne Linien auftreten und die diskreten Energiezustände in Atomen, die beim Franck-Hertz-Versuch (Franck und Hertz, 1914) beobachtet wurden, konnten mit der klassische Physik nicht erklärt werden. Erst 1913 gelang es Bohr die Energieniveaus des H-Atoms teilweise mit einem Atommodell zu erklären, das forderte, dass der Betrag des Drehimpulses des Elektrons

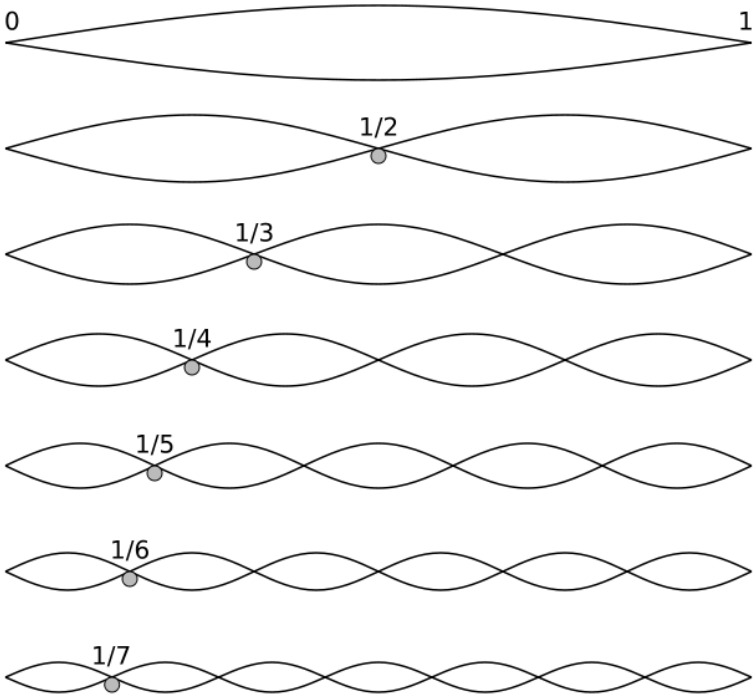


Abbildung 2.4: Für stehende Wellen deren Anfangs- und Endpunkte fest sind und daher in Ruhe bleiben müssen, können nur mit Wellenlängen schwingen, die mit einem ganz- oder halbzahligen Vielfachen zwischen Anfangs und Endpunkt passen.

nur ganzzahlige Vielfache von $\hbar = h/2\pi$ annehmen kann,

$$|\vec{l}| = l = n\hbar \qquad \text{mit} \quad n = 1, 2, 3, \ldots \qquad \textbf{(Quantelung des Drehimpulses)} \tag{2.20}$$

und damit für das Elektronen nur bestimmte "Bahnen" oder Zustände erlaubte.

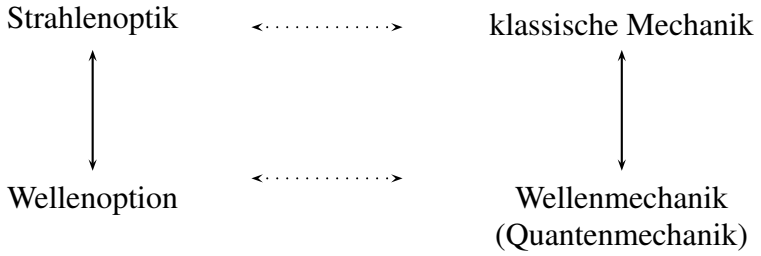
Eine derartige Quantelung von physikalischen Größen und damit verbundene diskrete Zustände kannte man vorher nur von stehenden Wellen (zum Beispiel auf Saiten in Musikinstrumenten), wie sie in Abb. 2.4 gezeigt sind.

Postulierung eines Welle-Teilchen-Dualismus für Photonen und Materie

Louis-Victor de Broglie zeigte 1923/24 in seiner Doktorarbeit, dass sich der Photoeffekt und die Quantisierung von Energie und Drehimpuls im Wasserstoff-Atom verstehen lassen, wenn man Lichtstrahlung und Elektronen (und ebenso anderer Materie) sowohl Teilchen als auch Wellencharakter zuschreibt. Aus der Planck-Einstein-Beziehung ($E = h\nu$) und der Relativitätstheorie konnte de Broglie für den Teilchenimpuls und die Wellenlänge die Beziehung

$$\lambda = h/p \qquad \textbf{(de Broglie-Wellenlänge)} \tag{2.21}$$

herleiten. Für schwere Teilchen sind die de Broglie-Wellenlängen so lang, dass sie nicht beachtbar sind und für die Beschreibung dieser Teilchen die klassische Physik ausreichend genau ist. Für sehr leichte Teilchen, insbesondere Elektronen und Photonen, muss der Wellen- und der Teilchencharakter berücksichtigt werden, um ihr Verhalten richtig zu beschreiben. Dazu muß die klassische Mechanik in ähnlicher Weise zu einer Wellenmechanik erweitert werden, wie im 17. Jahrhundert die Strahlenoptik zu einer Wellenoptik.



So wie die Strahlenoptik nur gültig ist, wenn die Dimensionen der Gegenstände, die mit der Strahlung untersucht werden, sehr groß sind im Vergleich zur Wellenlänge der Strahlung (Lichtbeugung am Spalt!), ist die klassische Mechanik nur gültig für Ausdehnungen, die sehr groß sind im Vergleich zur de Broglie-Wellenlänge der betrachteten Teilchen oder für Wirkungen (Energie $\times$ Zeit, Ort $\times$ Impuls) die sehr groß sind im Vergleich zum Plankschen Wirkungsquantum h. (Wirkungen haben die Dimension Energie $\times$ Zeit bzw. Impuls $\times$ Ort (Js).)

Die Heisenbergsche Unschärferelation

Aus den Welleneigenschaften von Teilchen folgt, dass, ebenso wie dies für andere Wellen, wie z.B. Wellen auf einer Wasseroberfläche der Fall ist, ihr Ort und Impuls

nicht gleichzeitig beliebig genau („scharf“) gemessen werden können. Heisenberg formulierte dies 1927 in der nach ihm benannten Unschärferelation:

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \gtrsim h \qquad \textbf{(Heisenbergsche Unschärferelation)} \tag{2.22}$$

für die Beugung am Doppelspalt. Dabei sind Δx und Δp_x die Unbestimmtheiten einer Ortskoordinate und der zugehörigen Impulskomponente. Kennard leitete später die Unschärferelation aus den Postulaten der Quantenmechanik ab und präzisierte die Gleichung zu

$$\sigma_x \cdot \sigma_{p_x} \gtrsim \frac{h}{4\pi} = \frac{\hbar}{2} \tag{2.23}$$

wobei σ_x und σ_{p_x} die Standardabweichungen für x bzw. p_x sind.

2.3 Motivation der Schrödingergleichung

Ein quantenmechanischer Formalismus, der den experimentell gefundenden Dualismus von Wellen- und Teilchencharakter berücksichtigt und die Mechanik für atomare Dimensionen erweitert, muss einige Forderungen erfüllen:

- Die Unteilbarkeit von Teilchen muss berücksichtigt werden: es werden nur ganze Photonen, Elektronen, etc. beobachtet.
- Der Wellencharakter, d.h. Interferenzerscheinungen und Unschärfe, müssen richtig beschrieben werden.
- Im Grenzfall für Wirkungen, die sehr groß sind im Vergleich zum Planckschen Wirkungsquantum h, muss dieser neue Formalismus zu den gleichen Gesetzmäßigkeiten und Vorhersagen führen, wie die klassische Mechanik. Dies wird als **Korrespondenzprinzip** bezeichnet.

Aus dem Welle-Teilchen-Dualismus folgt, daß ein freies Teilchen mit festem Impuls $\vec{p}$, auf das keine äußeren Kräfte wirken und das sich daher mit konstanter Geschwindigkeit $\vec{v} = \vec{p}/m$ durch den Raum bewegt, durch eine ebene Welle beschrieben werden muß. Mit komplexen Zahlen läßt sich eine ebene Welle schreiben als:

$$\Psi(\vec{r}, t) = Ae^{i2\pi\left(\frac{x}{\lambda_x}+\frac{y}{\lambda_y}+\frac{z}{\lambda_z}-\nu t\right)} \tag{2.24}$$

wobei A die Amplitude, λ_x, λ_y und λ_z die Wellenlängen entlang der drei Raumrichtungen und ν die Frequenz der Welle ist. Wird nun die von de Broglie aufgestellte Beziehung (2.21) zwischen Wellenlänge und Impuls

$$\vec{p} = \begin{pmatrix} p_x \\ p_y \\ p_z \end{pmatrix} = h \begin{pmatrix} 1/\lambda_x \\ 1/\lambda_y \\ 1/\lambda_z \end{pmatrix} = 2\pi\hbar \begin{pmatrix} 1/\lambda_x \\ 1/\lambda_y \\ 1/\lambda_z \end{pmatrix} \tag{2.25}$$

und die Planck-Einstein-Beziehung (2.18) zwischen Frequenz und Energie $E = h\nu$ eingesetzt, führt dies auf die Gleichung:

$$\Psi(\vec{r},t) = Ae^{i2\pi\left(\frac{x}{\lambda_x}+\frac{y}{\lambda_y}+\frac{z}{\lambda_z}-\nu t\right)} = Ae^{\frac{i}{\hbar}\left(\vec{p}\cdot\vec{r}-Et\right)} \tag{2.26}$$

Differenziert man diese Gleichung nach dem Ort bzw. nach der Zeit, findet man:

$$\frac{\partial}{\partial x}\Psi(\vec{r},t) = +\frac{i}{\hbar}\, p_x\, \Psi(\vec{r},t) \tag{2.27}$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\vec{r},t) = -\frac{i}{\hbar}\, E\, \Psi(\vec{r},t) \tag{2.28}$$

Dies sind Operator-Eigenwertgleichung. Sie haben die Form

$$\hat{O}f(\vec{r},t) = of(\vec{r},t) \ , \tag{2.29}$$

wobei o der Eigenwert (eine Zahl) ist. Die Wellenfunktion eines freien Teilchen ist demnach eine Eigenfunktion der Ableitungsoperatoren für den Ort und die Zeit. Die Eigenwerte sind proportional zum Impuls und zur Energie. Werden die Gleichungen (2.27) und (2.28) mit $\hbar/i$ bzw. $i\hbar$ multipliziert, dann stehen auf der linken Seite Operatoren deren Eigenwerte der Impuls und die Energie sind:

$$\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}\Psi(\vec{r},t) = p_x\Psi(\vec{r},t) \tag{2.30}$$

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\vec{r},t) = E\Psi(\vec{r},t) \tag{2.31}$$

Gleichung (2.30) und die analogen Gleichungen für die y- und z-Komponenten des Impulses lassen sich mithilfe des Nabla-Operator $\vec{\nabla}$ zusammenfassen zu:

$$\frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}\Psi(\vec{r},t) = \vec{p}\,\Psi(\vec{r},t) \tag{2.32}$$

Wird der Operator $\frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}$ zweimal hintereinander auf die Wellenfunktion angewendet erhält man:[6]

$$\left(\frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}\right)\cdot\left(\frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}\right)\Psi(\vec{r},t) = -\hbar^2\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\Psi(\vec{r},t) \tag{2.33}$$

$$= -\hbar^2\Delta\Psi(\vec{r},t) = \vec{p}^{\,2}\,\Psi(\vec{r},t) \tag{2.34}$$

Für ein freies Teilchen ist die Gesamtenergie E identisch mit der kinetischen Energie, $E = T = \frac{\vec{p}^{\,2}}{2m}$. Damit dies erfüllt ist muss gelten:

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\vec{r},t) \;=\; \frac{-\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\Psi(\vec{r},t) \;=\; \frac{-\hbar}{2m}\Delta\Psi(\vec{r},t) \tag{2.35}$$

Dies ist die Schrödingergleichung für ein freies Teilchen! Gibt es ein Potential, das mit dem Teilchen wechselwirkt, muß die potentielle Energie $V(\vec{r})$ zur kinetischen Energie hinzu addiert werden:

$$\hat{H}\Psi(\vec{r},t) \;=\; \left(\frac{-\hbar^2}{2m}\Delta + V(\vec{r},t)\right)\Psi(\vec{r},t) \;=\; i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\vec{r},t) \tag{2.36}$$

Dies ist die **zeitabhängige Schrödingergleichung**. Der Operator für die Gesamtenergie (Hamiltonfunktion) wird als **Hamiltonoperator** bezeichnet, und spielt wegen seines Auftretens in der Schrödingergleichung in der Quantenmechanik eine zentrale Rolle. Die Wellenfunktion $\Psi(\vec{r},t)$ ist dabei keine Teilchenbahn. Das Betragsquadrat der Wellenfunktion, $|\Psi|^2 = \Psi^*\cdot\Psi$, gibt analog zu Wasser-, Schall- oder Lichtwellen eine Intensität an. Beachte: dies ist keine Herleitung sondern nur eine Plausibilitätserklärung. Ähnlich wie die Newtonschen Gesetze der klassischen Mechanik, kann auch die Schrödingergleichung nicht hergeleitet werden, sondern muss (begründet durch die experimentellen Beobachtungen) postuliert werden.

2.4 Die Postulate der Quantenmechanik

In diesem Abschnitt soll die Quantenmechanik nun systematisch eingeführt werden. Dabei gehen wir aus von den grundlegenden Postulaten, die in der Quantenmechanik an die Stelle der Newtonschen Gesetzen (oder ähnliche Postulate[7]) der klassischen Mechanik treten.

[6] Siehe hierzu auch Abschnitt A.2.

[7] Ein Postulat ist ein Grundsatz, den man, ohne das er bewiesen werden könnte, akzeptiert. (Zum Beispiel weil er durch viele experimentelle Beobachtungen belegt wurde.) Eng verwandt

2.4.1 Wellenfunktionen und Zustände

In der Quantenmechanik wird der Zustand eines Systems durch eine Wellenfunktion beschrieben:

Wellenfunktion: $\Psi(\vec{r},t) \in \mathbb{C}$ mit $\vec{r} \in \mathbb{R}^3$ Ort, $t \in \mathbb{R}$ Zeit

Postulat 2.5 *Alle Information, die in der Quantenmechanik zugänglich ist, ist in der Wellenfunktion enthalten.*

Die Bedeutung der Wellenfunktion wird von einer von Max Born stammenden Interpretation geliefert, die auch als **Kopenhagener Deutung** bekannt ist.

Bornsche Interpretation der Wellenfunktion (Postulat 2.6)
Das Betragsquadrat der Wellenfunktion

$$|\Psi(\vec{r},t)|^2 = \Psi^*(\vec{r},t)\Psi(\vec{r},t)$$

wird als Maß für die Wahrscheinlichkeit interpretiert ein Teilchen zu einem bestimmten Zeitpunkt t an einem gegebenen Ort $\vec{r}$ zu finden. Die Wahrscheinlichkeit W_V, dass sich das Teilchen in einem Raumbereich V aufhält, erhält man als Integral der Wahrscheinlichkeitsdichte über diesen Raumbereich:

$$W_V(t) = \int_V |\Psi(\vec{r},t)|^2 \, d\tau \tag{2.37}$$

(Dabei ist τ das Volumenelement für die Integration.)

Damit diese Interpretation sinnvoll ist, muß die Wellenfunktion so „normiert“ sein, dass die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen irgendwo im $\mathbb{R}^3$ zu finden 100%

ist der Begriff des Axioms. Ein Axiom ist ein nicht abgeleiteter Ausgangssatz, der als Grundlage für die Ableitung weitere Sätze einer Theorie dient, ohne das er selbst bewiesen wird. In den Naturwissenschaften werden die beiden Begriffe häufig synonym verwendet.

ist:

$$\int\limits_{\mathbb{R}^3} |\Psi(\vec{r},t)|^2 \, d\tau \;=\; 1, \qquad \text{(für ein “normiertes” } \Psi) \tag{2.38}$$

Erfüllt die Wellenfunktion diese Normierung nicht, muss W_V berechnet werden als:

$$W_V(t) = \frac{\int_V |\Psi(\vec{r},t)|^2 \, d\tau}{\int_{\mathbb{R}^3} |\Psi(\vec{r},t)|^2 \, d\tau} \;, \tag{2.39}$$

so dass $W_{\mathbb{R}^3} = 1$ ist.

Anmerkung: Die Berechnung von W_V setzt vorraus, dass die Wellenfunktion **quadratintegrierbar** ist:

$$\int |\Psi(\vec{r},t)|^2 \, d\tau = M \quad \text{mit } 0 < M < \infty$$

Für Wellenfunktionen, die nicht quadratintegrierbar sind, kann die Bornsche Interpretation nicht angewendet werden. Dies ist der Fall für ungebundene Teilchen, die über einen unendlich großen Raumbereich delokalisiert sind. Für solche Teilchen ist die Wahrscheinlichkeitsdichte an jedem Ort unendlich gering.

Für Mehrteilchensysteme gibt das Betragsquadrat der (normierten) Wellenfunktion $|\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \ldots, \vec{r}_n, t)|^2$ die Wahrscheinlichkeitsdichte dafür an, zum Zeitpunkt t das Teilchen 1 am Ort $\vec{r}_1$ und gleichzeitig Teilchen 2 am Ort $\vec{r}_2$, … und gleichzeitig Teilchen n am Ort $\vec{r}_n$ zu finden.

Helium-Atom (Beispiel 2.2) *Das Helium-Atom besteht aus zwei Elektronen und dem Atomkern. Das Betragsquadrat der Wellenfunktion $|\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{R}, t)|^2$ ist die Wahrscheinlichkeitsdichte zum Zeitpunkt t das Elektron 1 am Ort $\vec{r}_1$, Elektron 2 am Ort $\vec{r}_2$ und den He-Kern am Ort $\vec{R}$ zu finden. Wollen wir die Wahrscheinlichkeit wissen, mit der sich Elektron 1 am Ort $\vec{r}_1$ befindet, unabhängig davon wo sich das zweite Elektron und der Atomkern gerade befinden, müss wir über deren Koordinaten $\vec{r}_2$ und $\vec{R}$ integrieren:*

$$P(\vec{r}_1, t) = \int\limits_{\mathbb{R}^3} \int\limits_{\mathbb{R}^3} |\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{R}, t)|^2 \, d\tau_2 \, d\tau_R \tag{2.40}$$

Notwendige Eigenschaften von Wellenfunktionen:

Aus der Interpretation des Betragsquadrates der Wellenfunktion als Wahrscheinlichkeitsdichte und aus dem im vorangegangenen Abschnitt gefundenen Zusammenhangs zwischen den Ableitungen nach der Zeit und den Ortskoordinaten mit

der Gesamtenergie, der kinetischen Energie und dem Impuls folgt, dass Wellenfunktionen einige wichtige Eigenschaften erfüllen müssen:

1. sie müssen eindeutig sein
2. sie dürfen für keine Werte von $\vec{r}$, t unendlich werden (endliche Wahrscheinlichkeitsdichte)
3. sie müssen für gebundene Systeme Ψ quadratintegrierbar sein
4. sie müssen stetig sein, d.h. es dürfen keine Sprünge auftreten, damit die Ableitung (Impuls) eindeutig ist

Die Menge der Funktionen, die diese Bedingungen erfüllen, bilden einen Hilbertraum[8] mit dem Skalarprodukt ("Überlapp"):

$$\langle \Psi_1(\vec{r},t)|\Psi_2(\vec{r},t)\rangle = \int\limits_{\mathbb{R}^3} \Psi_1(\vec{r},t)^* \Psi_2(\vec{r},t)\; d\tau \;,$$

und der Norm:

$$||\Psi|| = \sqrt{\langle \Psi(\vec{r},t)|\Psi(\vec{r},t)\rangle}\;.$$

2.4.2 Operatoren und Meßwerte

Postulat 2.7 *Jede physikalische Größe, die gemessen werden kann (eine sogenannte Observable), wird durch einen linearen hermiteschen Operator repräsentiert.*

Der Operator für den Impuls, $\frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}$, ist bereits aus dem vorangegangenen Abschnitt 2.3 bekannt. Der Operator für den Ort ist einfach der multiplikative Operator $\vec{r}$, dass heißt die Rechenvorschrift „multipliziere mit Koordinatenvektor $\vec{r}$". Die Operatoren für alle weiteren observablen Größen, die sich als Funktionen von Ort und Impuls ausdrücken lassen, wie z.B. die kinetische und potentielle Energie

[8] Ein Hilbertraum ist ein vollständiger Vektorraum mit einem Skalarprodukt. Für weiter Informationen zu Hilberträumen sei auf den Abschnitt A.3 des Anhanges und auf das Skript zur Vorlesung „Anwendung mathematischer Methoden in der Chemie" verwiesen.

oder der Drehimpuls, erhält man indem in den Ausdrücken der klassischen Mechanik $\vec{r}$ und $\vec{p}$ durch die quantenmechanischen Operatoren für Ort und Impuls ersetzt werden. Die wichtigsten Operatoren, die in dieser Vorlesung verwendet werden, sind in Tabelle 2.1 zusammengefasst.

Tabelle 2.1: Zusammenfassung der quantenmechanischen Operatoren für die wichtigsten physikalischen Größen.

Größe	Klassische Mechanik		Quantenmechanik
Ort	x	$\longrightarrow$	$\hat{x} = x$
Impuls	p_x	$\longrightarrow$	$\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}$
	$\vec{p}$	$\longrightarrow$	$\hat{\vec{p}} = \begin{pmatrix} \hat{p}_x \\ \hat{p}_y \\ \hat{p}_z \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}$
Drehimpuls	$\vec{l} = \vec{r} \times \vec{p}$	$\longrightarrow$	$\hat{\vec{l}} = \hat{\vec{r}} \times \hat{\vec{p}} = \frac{\hbar}{i}\vec{r} \times \vec{\nabla}$
			$= \begin{pmatrix} \hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y \\ \hat{z}\hat{p}_x - \hat{x}\hat{p}_z \\ \hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x \end{pmatrix}$
potentielle Energie	V	$\longrightarrow$	$\hat{V} = V(\vec{r})$
kinetische Energie	$T = \frac{\vec{p}^2}{2m}$	$\longrightarrow$	$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta$
Gesamtenergie	$H = T + V$	$\longrightarrow$	$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$

Das quantenmechanische Operatoren für beobachtbare (observable) Größen **hermitesch** sind, hat mit den besonderen mathematischen Eigenschaften hermitescher Operatoren zu tun, die im Anhang in den Abschnitten A.4 und A.5 näher erläutert sind. Die wichtigsten sind:

- Für hermitesche Operatoren gilt (per Definition):

$$\int_{\mathbb{R}^{3n}} \Psi_1^* \Big(\hat{A}\Psi_2\Big) d\tau = \int_{\mathbb{R}^{3n}} \Big(\hat{A}\Psi_1\Big)^* \Psi_2 d\tau \tag{2.41}$$

- Alle Eigenwerte hermitescher Operatoren sind reell:

$$\hat{A}\psi_n = a_n\psi_n \qquad \text{und} \quad a_n \in \mathbb{R} \tag{2.42}$$

- Die Eigenfunktionen eines hermiteschen Operators bilden eine vollständige Basis für den betrachteten Funktionenraum. Daher kann eine beliebige Wellenfunktion immer als Linearkombination aus Eigenfunktionen eines hermiteschen Operators geschrieben werden:

$$\Psi = \sum_n c_n\psi_n \qquad \text{mit} \quad \hat{A}\psi_n = a_n\psi_n \tag{2.43}$$

Besonders wichtig ist, dass alle ihre Eigenwerte reell sind, da die Eigenwerte die möglichen Meßwerte angeben und diese relle Zahlen sein müssen.

Postulat 2.8 *Die möglichen Meßwerte für **Einzelmessungen** zu einer physikalische Größe sind durch die **Eigenwerte** des zugehörigen Operators gegeben.*

So sind zum Beispiel für die Gesamtenergie die möglichen Meßwerte für Einzelmessungen durch die Eigenwerte des Hamiltonoperators gegeben: $\hat{H}\Psi = E\Psi$. Die Eigenwerte des Hamiltonoperators geben also die möglichen Energieniveaus eines Systems an. Aus den Anregungsenergien für die Übergänge zwischen den verschiedenen Energieniveaus erhält man z.B. die experimentell beobachteten diskreten Linienspektren von Atomen und Molekülen.

2.4.3 Das Superpositionsprinzip: Schrödingers Katze

Die Wellenfunktion muss jedoch keine Eigenfunktion des Operators für die untersuchte Observable sein. Sie kann aber immer wie in Gl. (2.43) als Linearkombination aus Eigenfunktionen des Operators geschrieben werden. Z.B.:

$$\Psi = \sum_n c_n\psi_n, \qquad \text{mit} \quad \hat{A}\psi_n = a_n\psi_n \tag{2.44}$$

wenn $\hat{A}$, der quantenmechanisch Operator ist, der die untersuchte Größe beschreibt. Sind die Wellenfunktion Ψ und die beitragenden Eigenfunktionen ψ_n orthogonal und normiert, dann geben die Betragsquadrate der Entwicklungskoeffizienten $|c_n|^2$ die Wahrscheinlichkeit an, mit bei einer Einzelmessung der Messwert a_n gefunden wird. Bei dem unter dem Namen "Schrödingers Katze" bekannten Gedankenmodell ist der Operator "Prüfung ob Katze tot ist" mit den beiden möglichen Messergebnissen (Eigenwerten) "Katze tot" und "Katze lebendig". Solange die Messung noch nicht durchgeführt wurde muss bei der quantenmechanischen Beschreibung dieses Modells die Katze mit einer Superposition aus den Wellenfunktionen für "Katze tot" und "Katze lebendig" beschrieben werden, da für keines der beiden möglichen Messergebnisse die Wahrscheinlichkeit 100% ist.

Postulat 2.9 *Wird der Zustand eines Systems durch eine Linearkombination aus normierten Eigenfunktionen* $\Psi = \sum_n c_n\psi_n$ *mit* $\hat{A}\psi_n = a_n\psi_n$ *(wobei* $||\psi_n|| = 1$*) beschrieben, erhält man für den* ***Erwartungswert*** *(Mittelwert über viele Messungen):*

$$\langle A\rangle \;=\; \langle\hat{A}\rangle \;=\; \sum_n |c_n|^2 a_n \;=\; \int\limits_{\mathbb{R}^{3n}} \Psi^*\,\hat{A}\,\Psi\,d\tau \qquad \textit{mit}\;\; ||\Psi|| = 1 \tag{2.45}$$

Unschärfe: Ist die Wellenfunktion keine Eigenfunktion des Operators, der die untersuchte Observable beschreibt, erhält man bei mehrfacher Messung **unscharfe** Ergebnisse, die um einen Mittelwert streuen. Mathematisch präziser definierte Größen (aus der Statistik) sind Varianz und Standabweichung. Die Abweichung einer Meßgröße A von ihrem Erwartungswert wird durch den Operator $\widehat{\delta A} = \hat{A} - \langle\hat{A}\rangle$ beschrieben. Die Varianz σ^2 ist definiert als der Erwartungswert der quadratischen Abweichungen und die Standardabweichung σ als Quadratwurzel der Varianz:

$$\sigma_A^2 \;=\; \left\langle \left(\widehat{\delta A}\right)^2 \right\rangle \qquad \textbf{Varianz} \tag{2.46}$$

$$\sigma_A \;=\; \sqrt{\left\langle \left(\widehat{\delta A}\right)^2 \right\rangle} \qquad \textbf{Standardabweichung} \tag{2.47}$$

"Scharfe" Meßwerte ohne Streuung, d.h. $\sigma_A^2 = 0$, erhält man nur, wenn die Wellenfunktion eine Eigenfunktion von $\hat{A}$ ist:

$$\hat{A}\Psi \;=\; a\Psi \quad \Longrightarrow \quad \widehat{\delta A}\Psi \;=\; 0 \quad \Longrightarrow \sigma_A^2 = 0 \tag{2.48}$$

Man spricht dann auch davon, dass sich das ein System in einem **Eigenzustand** des Operators $\hat{A}$ befindet.

2.4.4 Die Heisenberg'sche Unschärferelation

Aus der Wellenoptik kennt man das Phänonem, dass für Wellen einige Größen, wie z.B. Ort und Frequenz (oder Impuls) nicht gleichzeitig genau bestimmt werden können, d.h. das Produkt der Standardabweichungen σ für diese Größen nicht kleiner als ein Mindestwert werden kann.

Dies findet man auch in der Quantenmechanik wieder. Der genau mathematische Ausdruck dazu wurde von Heisenberg und Kennard hergeleitet:

$$\sigma_A \cdot \sigma_B = \sqrt{\langle \widehat{\delta A}^2 \rangle} \cdot \sqrt{\langle \widehat{\delta B}^2 \rangle} \geq \frac{1}{2} \left| \langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle \right| \tag{2.49}$$

Dabei ist $[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$ der **Kommutator** der Operatoren $\hat{A}$ und $\hat{B}$. Für Ort und Impuls ist z.B. $[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar$ und man erhält die bekannte Unschärferelation $\sigma_x \cdot \sigma_{p_x} \geq \frac{\hbar}{2}$.

Zwei physikalische Messgrößen sind daher nur dann gleichzeitig genau messbar, wenn die zugehörigen quantenmechanischen Operatoren kommutieren (vertauschen), also $\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A}$ ist.

2.4.5 Die Schrödingergleichung

Im vorausgegangenen Abschnitt 2.3 wurde die Schrödingergleichung bereits motiviert. Sie ist die Bestimmungsgleichung für die Wellenfunktion und Gegenstand des letzten Postulats:

Postulat 2.10 *Die zeitlich Entwicklung der Wellenfunktion $\Psi(\vec{r}, t)$ wird durch die **zeitabhängig Schrödingergleichung** beschrieben:*

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}, t) \;=\; \left(\frac{-\hbar^2}{2m}\Delta + V(\vec{r}, t) \right) \Psi(\vec{r}, t) \;=\; i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\Psi(\vec{r}, t) \tag{2.50}$$

*Dabei ist der **Hamiltonoperator** $\hat{H}$, der quantenmechanische Operator für die Gesamtenergie.*

Für viele Probleme ist $\hat{H}$ (bzw. das Potential V) nicht von der Zeit t abhängig. Dann kann für die Wellenfunktion ein Separationsansatz gemacht werden, bei dem $\Psi(\vec{r},t)$ als Linearkombination von Produkten angesetzt wird, von denen jeweils ein Faktor nur vom Ort und der andere Faktor nur von der Zeit abhängt,

$$\Psi(\vec{r},t) \;=\; \sum_n c_n \Psi_n(\vec{r})\phi_n(t) \;=\; \sum_n c_n \Psi_n(\vec{r}) e^{\frac{E_n}{ih}t} \;, \tag{2.51}$$

wobei die Entwicklungskoeffizienten c_n unabhängig von $\vec{r}$ und t sind. Wird dieser Ansatz in die zeitabhängige Schrödingergleichung eingesetzt, führt dies zu:

$$\sum_n c_n e^{\frac{E_n}{ih}t} \hat{H}\Psi_n(\vec{r}) = \sum_n c_n e^{\frac{E_n}{ih}t} E_n \Psi_n(\vec{r}) \tag{2.52}$$

Diese Gleichung kann nur dann für alle Zeiten $t \in \mathbb{R}$ erfüllt sein, wenn

$$\hat{H}\Psi_n(\vec{r}) = E_n \Psi_n(\vec{r}) \;.$$

Die **zeitabhängige** Wellenfunktion $\Psi(\vec{r},t)$ ist dann eine Linearkombination (**Superposition**) von Eigenfunktionen des Hamiltonoperators. Man bezeichnet

- die Eigenwertgleichung für $\hat{H}$

$$\hat{H}\Psi_n(\vec{r}) \;=\; E_n \Psi_n(\vec{r}) \tag{2.53}$$

  als **zeitunabhängige Schrödingergleichung** und

- die Eigenfunktionen $\Psi_n(\vec{r})$ als **zeitunabhängige Wellenfunktionen**.

Die Lösung der zeitunabhängigen Schrödingergleichung ist für viele Probleme aus der Spektroskopie und Thermodynamik ausreichend (z.B. Molekülstrukturen, Reaktionsenergien, Spektren, physikalische Eigenschaften).

Kapitel 3

Vom Teilchen im Kasten zum H-Atom

In diesem Kapitel wird die Anwendung der Quantenmechanik an einigen einfachen Beispielen erprobt, die sich mit „Bleistift und Papier“ exakt lösen lassen. Diese Beispiele sind gleichzeitig Modelle für kompliziertere Systeme oder Situationen, die an vielen Stellen in der Chemie relevant sind. Anhand der Modellprobleme lassen sich die grundlegenden Unterschiede zwischen klassischer und Quantenmechanik und ihre Auswirkungen auf das Verhalten von Elektronen, Atomen und Molekülen mit einfachen mathematischen Mitteln studieren.

Das Hauptaugenmerk wird im Folgenden auf sogenannten „gebundenen“ Zuständen liegen, in denen das betrachtete Teilchen (z.B. ein Elektron) durch ein Potential in einem gewissen Raumbereich festgehalten wird, und auf der Lösung der zeitunabhängigen Schrödingergleichung. Alle Information darüber, wie das betrachtete System jeweils aussieht, steckt dabei im Hamiltonoperator, der immer aus zwei Bestandteilen aufgebaut ist,

- einem Beitrag der kinetischen Energie (der die zweiten Ableitungen nach den betrachteten Koordinaten enthält)

- und einem Beitrag der potentiellen Energie, der für die hier betrachteten Probleme nur von den Ortskoordinaten abhängt (und keine Ableitungen enthält).

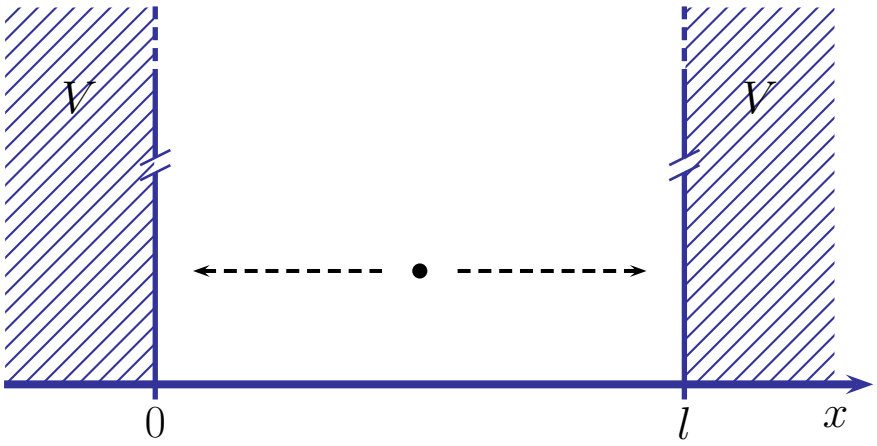


Abbildung 3.1: Teilchen in einem eindimensionalen Potentialkasten mit unendlich hohen "Potentialwänden" by $x = 0$ und $x = l$.

3.1 Das Teilchen im Kasten

Das einfachste Modell für einen gebundenen Zustand ist ein Teilchen mit der Masse m in einem eindimensonalen Potentialkasten mit unendlich hohen Wänden:

$$V = \begin{cases} 0 & \text{für } 0 \leq x \leq l \\ \infty & \text{für } x < 0 \text{ oder } x > l \end{cases} \tag{3.1}$$

Die zeitunabhängige Schrödingergleichung hat dann die Form,

$$\Big(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + V(x)\Big)\Psi(x) = E\Psi(x) \tag{3.2}$$

die wir umschreiben können in:

$$\Psi''(x) + \frac{2m(E-V)}{\hbar^2}\Psi(x) = 0 \ . \tag{3.3}$$

Die Schrödingergleichung ist eine homogene Differentialgleichung (DGL) zweiter Ordnung. In diesem besonderen Fall ist in jedem Teilbereich ($x < 0$ bzw. $0 \leq x \leq l$ oder $x > l$) das Potential V konstant, so dass wir jeweils eine homogene DGL mit konstanten Koeffizienten haben. Eine solche Gleichung können wir lösen, indem wir zunächst für jeden Teilbereich getrennt die allgemeine Lösung bestimmen und dann nach den Lösungen suchen, die die in Abschnitt 2.4.1

aufgeführten Bedingungen für Wellenfunktionen erfüllen. Wichtig ist hier insbesondere, dass die Wellenfunktion an den Grenzen zwischen den drei Bereichen stetig ist und an keiner Stelle $\Psi = \pm\infty$ wird.

Die allgemeine Lösung der Differentialgleichung hat für jeden der drei Teilbereiche die Form:

$$\Psi(x) = ae^{\frac{i}{\hbar}\sqrt{2m(E-V)}x} + be^{-\frac{i}{\hbar}\sqrt{2m(E-V)}x} \tag{3.4}$$

mit Koeffizienten a und b, die (zunächst) für jeden Teilbereich einzeln bestimmt werden müssen. Betrachten wir nun die drei Teilbereiche genauer:

- außerhalb des Kastens ist $V = \infty$ und daher

$$\frac{i}{\hbar}\sqrt{2m(E-V)} = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2m(V-E)} = \infty \tag{3.5}$$

  - Für $x > l > 0$ würde der erste Beitrag $ae^{\frac{1}{\hbar}\sqrt{2m(V-E)}x} = ae^{+\infty\, x} = \pm\infty$, wenn für diesen Bereich nicht $a = 0$ gewählt wird, während der zweite Beitrag $be^{-\frac{1}{\hbar}\sqrt{2m(V-E)}x} = be^{-\infty\, x} = 0$ wird, egal welcher Wert für b gewählt wird.
  - Für $x < 0$ wird der erste Beitrag $ae^{\frac{1}{\hbar}\sqrt{2m(V-E)}x} = ae^{+\infty\, x} = 0$ und der zweite Beitrag würde $be^{-\frac{1}{\hbar}\sqrt{2m(V-E)}x} = be^{-\infty\, x} = \pm\infty$ wenn nicht in diesem Bereich $b = 0$ gewählt wird.

  Damit erhalten wir außerhalb des Kastens nur die Lösung $\Psi = 0$. Dies macht insofern Sinn, als wir auch erwarten, dass die Aufenthaltswahrscheinlichkeit $|\Psi(x)|^2$ außerhalb des Kastens Null ist.

- die Stetigkeit von $\Psi(x)$ an den Grenzen erfordert, dass die Wellenfunktion im Kasten die **Randbedingungen** $\Psi(0) = 0$ und $\Psi(l) = 0$ erfüllt. Aus der ersten Randbedingung erhalten wir für die Koeffizienten a und b der Wellenfunktion im Kasteninneren die Gleichung:

$$\Psi(0) = ae^0 + be^0 = a + b = 0 \quad \Longrightarrow \quad a = -b \tag{3.6}$$

  Also ist im Kasten:

$$\begin{aligned} \Psi(x) &= ae^{\frac{i}{\hbar}\sqrt{2mE}x} - ae^{-\frac{i}{\hbar}\sqrt{2mE}x} \\ &= A\sin\left(\frac{p}{\hbar}x\right) \qquad \text{mit } p = \sqrt{2mE} \text{ und } A = 2ia \end{aligned}$$

wobei die Euler-Identität $e^{i\phi} = \cos\phi + i\sin\phi$ verwendet wurde. Die Größe $p = \sqrt{2mE}$ ist der Betrag des Impulses, da im Kasten wegen $V = 0$ die kinetische Energie $T = p^2/2m$ identisch mit der Gesamtenergie E ist. Setzt man die Randbedingung $\Psi(l) = 0$ in die letzte Gleichung ein, erhält man:

$$\Psi(l) \;=\; 0 \quad = \quad A\sin\left(\frac{p}{\hbar}l\right) \tag{3.7}$$

Damit $\sin\left(\frac{p}{\hbar}l\right) = 0$ ist muss das Argument der Sinus-Funktion ein ganzzahliges Vielfaches von π sein:

$$\Longrightarrow \qquad \frac{pl}{\hbar} = n\pi \quad \Leftrightarrow \quad p = \frac{nh}{2l} \qquad \text{mit } n = 1, 2, 3, \ldots \tag{3.8}$$

Wir erhalten diskrete Energieniveaus mit $E = p^2/2m = n^2h^2/8ml^2$ und nicht (!) ein Kontinuum von möglichen Energien, wie in der klassischen Mechanik.

- Nun wollen wir die Wellenfunktion noch normieren, damit das Betragsquadrat als Aufenthaltswahrscheinlichkeit interpretiert werden darf. Dies legt die — bislang noch unbestimmte — Amplitude A der Sinus-Funktion fest:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^2(x)dx = \int_0^l A^2\sin^2\left(\frac{n\pi}{l}x\right)dx = A^2\frac{l}{2} = 1 \quad \Longrightarrow \quad |A| = \sqrt{\frac{2}{l}} \tag{3.9}$$

- Die normierten Eigenfunktionen und die Eigenwerte (Energieniveaus) für das Teilchen im Kasten sind:

$$\Psi_n(x) \;=\; \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{l}}\sin\left(\frac{n\pi}{l}x\right) & \text{für } 0 \le x \le l \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \tag{3.10}$$

$$E_n \;=\; \frac{p^2}{2m} \;=\; \frac{n^2h^2}{8ml^2} \tag{3.11}$$

mit $n = 1, 2, 3, \ldots \infty$ (aber nicht 0, da sonst $\Psi_0(x) \equiv 0$). Den Index n bezeichnet man als **Quantenzahl**.

Bereits an diesem einfachen Modell können wir eine Reihe wichtiger Beobachtungen machen, die allgemein für **gebundene Zustände** gelten:

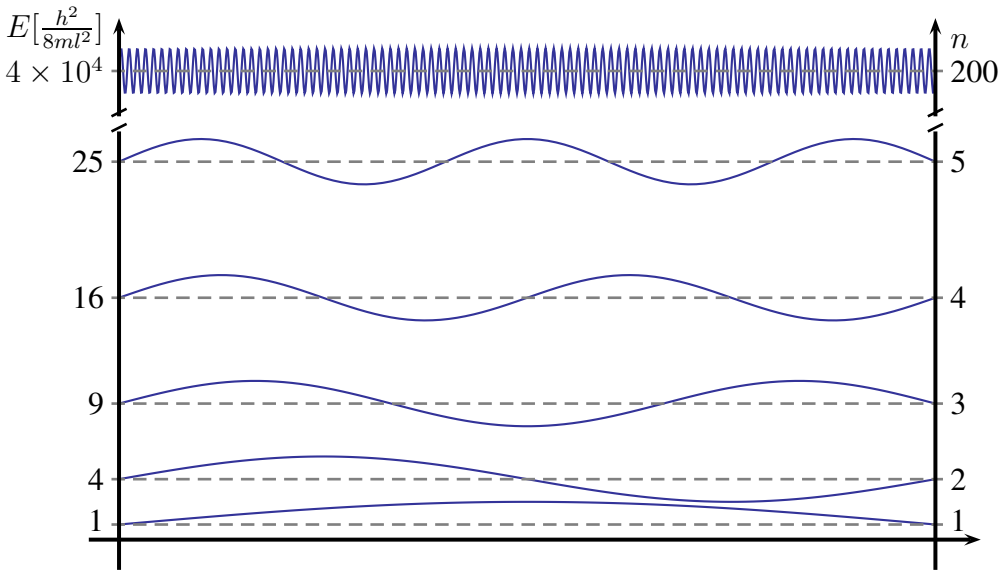


Abbildung 3.2: Wellenfunktionen und Energieniveaus für die Quantenzahlen $n =$ 1–5 und 200. Je höher die Quantenzahl und die Energie, desto mehr „Knoten“ (Vorzeichenwechsel) haben die Wellenfunktionen.

- Die Schrödingergleichung hat **nur Lösungen für bestimmte Energien**: man erhält ein diskretes Spektrum von Energieniveaus, die Energie ist gequantelt.

- Den niedrigsten möglichen Zustand (hier E_1) bezeichnet man als **Grundzustand**. Auch der Grundzustand liegt über dem tiefsten Punkt des Potentials, es verbleibt immer eine **Nullpunktsenergie** (hier: $E_1 = h^2/8ml^2$). Ein Zustand mit $E_{kin} = 0$ existiert für ein gebundenes System nicht. (Dies ist ein wichtiger Unterschied zur klassischen Mechanik.)

- Stellen, an denen die Wellenfunktion das Vorzeichen wechselt, bezeichnet man als **Knoten**. Je mehr Knoten die Wellenfunktion hat, desto höher ist die kinetische Energie (**Knotenregel**). Die Grundzustandswellenfunktion hat keinen Knoten.

- Für die Lagen der Energieniveaus finden wir, dass

  – je größer die Kastenlänge l ist (das heißt je größer der Raumbereich

ist, über den das betrachtete Teilchen delokalisiert ist),

– und je größer die Masse m ist

desto tiefer und dichter liegen die Energie-Niveaus und umso mehr nähert sich die Situation dem klassischen Limit an. (Dies muss auch aufgrund des Korrespondenzprinzips so sein!).

3.2 Schwingungen

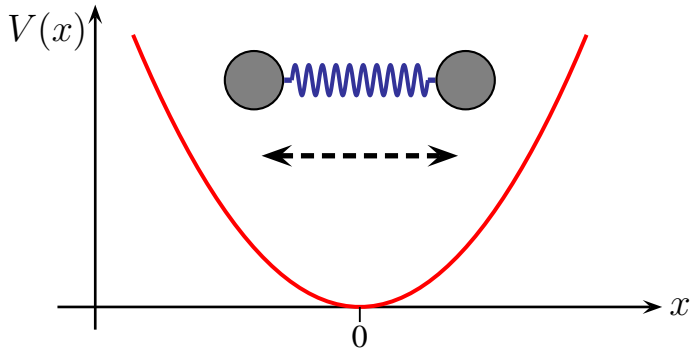


Abbildung 3.3: Der harmonische Oszillator als Modell für Schwingungen in Molekülen.

Ein einfaches und sehr nützliches Modell für Molekülschwingungen ist der harmonische Oszillator. Bei diesem Modellsystem ist die Rückstellkraft bei einer Auslenkung aus der Ruhelage ($x = 0$) exakt proportional zur Auslenkung: $F_x = -kx$. Die potentielle Energie relativ zur Ruhelage ist dann $V(x) = \frac{1}{2}kx^2$ und wir erhalten als Schrödingergleichung für die quantenmechanische Beschreibung des harmonischen Oszillators:

$$\hat{H}\Psi(x) = \Big(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2 \Big)\Psi(x) = E\Psi(x) \tag{3.12}$$

Diese Eigenwertgleichung für den Hamiltonoperator ist wieder eine Differentialgleichung zweiter Ordnung für die Wellenfunktion:

$$\Psi''(x) + \frac{2m}{\hbar^2}\Big(E - \tfrac{k}{2}x^2\Big)\Psi(x) = 0 \tag{3.13}$$

Gesucht sind alle Lösungen, die die Randbedingungen für Wellenfunktionen (s. Abschn. 2.4.1) erfüllen. Insbesondere muss $\Psi(x)$ wieder für alle x endlich bleiben und für $x \to \pm\infty$ gegen Null laufen, damit $\Psi(x)$ quadratintegrierbar ist. Die detaillierte Lösung der Schrödingergleichung für den harmonischen Oszillator würde den Zeitrahmen dieser Vorlesung sprengen und ist daher nur im Anhang (Abschn. B.1) für interessierte Leser beschrieben. Die Eigenfunktionen und Eigenwerte sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst. In Abbildung 3.4 sind die Wellenfunktionen und die Wahrscheinlichkeitsdichten für die tiefsten vier Energiezustände dargestellt.

Tabelle 3.1: Die Wellenfunktionen des harmonischen Oszillators. $\alpha = \sqrt{km}/\hbar = m\omega$ mit $\omega = \sqrt{k/m}$, wobei k die Kraftkonstante und m die Masse des Oszillators ist. Die Hermite-Polynome $H_n(x)$ sind definiert als: $H_n(x) = (-1)^n \exp(x^2)\frac{d^n}{dx^2}\exp(-x^2)$.

Wellenfunktion	Energie
$\Psi_0 = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} \exp\left(-\frac{\alpha}{2}x^2\right)$	$E_0 = \hbar\omega\frac{1}{2}$
$\Psi_1 = \left(\frac{4\alpha^3}{\pi}\right)^{1/4} x \exp\left(-\frac{\alpha}{2}x^2\right)$	$E_1 = \hbar\omega\left(1+\frac{1}{2}\right)$
$\Psi_2 = \left(\frac{\alpha}{4\pi}\right)^{1/4} \left(1-2\alpha x^2\right) \exp\left(-\frac{\alpha}{2}x^2\right)$	$E_2 = \hbar\omega\left(2+\frac{1}{2}\right)$
$\Psi_3 = \left(\frac{9\alpha^3}{\pi}\right)^{1/4} \left(x-\frac{2\alpha}{3}x^3\right) \exp\left(-\frac{\alpha}{2}x^2\right)$	$E_0 = \hbar\omega\left(3+\frac{1}{2}\right)$
$\Psi_n = \frac{1}{\sqrt{2^n n!}}\left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} H_n(\sqrt{\alpha}x)\, \exp\left(-\frac{\alpha}{2}x^2\right)$	$E_n = \hbar\omega\left(n+\frac{1}{2}\right)$

Wir beschränken uns hier auf eine Betrachtung der wichtigsten Eigenschaften der Wellenfunktionen und Energieniveaus. Dabei stellt man einige Gemeinsamkeiten zum Modell des Teilchens im Kasten fest:

- Ähnlich wie für das Teilchen im Kasten hat auch für den harmonischen Os-

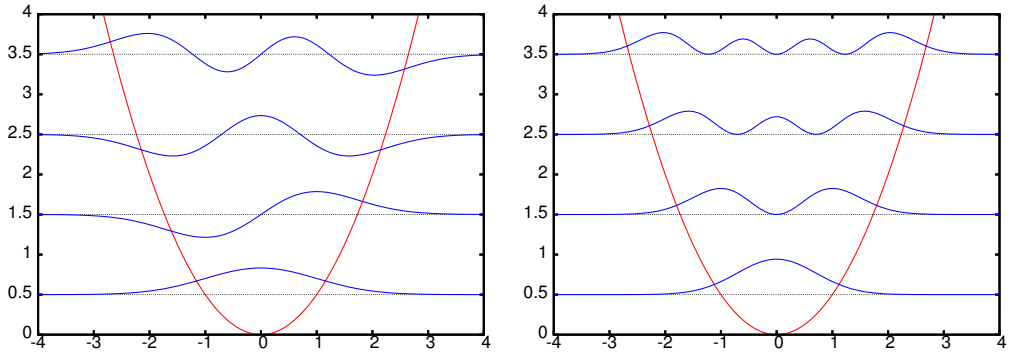


Abbildung 3.4: Links: die Wellenfunktionen Ψ_i für die tiefsten vier Energiezustände eines harmonischen Oszillators. Je höher die Energie, desto mehr Vorzeichenwechsel (Knoten) treten in der Wellenfunktion auf. Rechts: die zugehörigen Wahrscheinlichkeitsdichten $|\Psi_i|^2$. Je höher die Energie, des größer wird die Aufenhaltswahrscheinlichkeit in der Nähe der klassischen Umkehrpunkte, an denen die potentielle Energie gleich der Gesamtenergie ist.

zillator die Grundzustandswellenfunktion keinen Vorzeichenwechsel (Knoten). Mit zunehmenden Index (**Quantenzahl**) und Energie haben die Wellenfunktionen dann jeweils einen Knoten mehr. (**Knotenregel**)

- Der Grundzustand liegt wie für das Teilchen im Kasten über dem tiefsten Punkt des Potentials. Der harmonische Oszillator hat im tiefsten Zustand immer noch eine **Nullpunktsenergie** von $\hbar\omega = \hbar\sqrt{k/m}$. Dies ist ein quantenmechanisches Phänomen, dass man für alle gebundenen Systeme findet!

Es gibt jedoch auch einige Unterschiede zum Teilchen im Kasten:

- Dass das Potential nun nicht plötzlich auf Unendlich springt, sondern stetig mit x^2 anwächst, hat zur Folge, dass die Wellenfunktion langsam mit $\exp(-\alpha x^2/2)$ abfällt und auch in Bereichen verschieden von Null ist, in denen die potentielle Energie größer als die Gesamtenergie des betrachteten schwingenden Systems ist. Solche Bereiche sind in der klassischen Mechanik nicht zugänglich. Dort gelangt der harmonische Oszillator nur bis zu den Umkehrpunkten an denen die potentielle Energie gleich der Gesamtenergie ist und sich die Bewegungsrichtung umkehrt. Der quantenmechanische Oszillator **tunnelt** in die klassisch verbotenen Bereiche hinein. Dieses

quantenmechanische Phänomen tritt bei allen realistischen Systemen (für die V nicht unendlich wird) auf!

- Während beim Teilchen im Kasten die Abstände zwischen den Energieniveaus E_n mit zunehmder Quantenzahl n zunehmen, sind die Energieniveaus für den harmonischen Oszillator äquidistant. Dies hängt damit zusammen, wie schnell das Potential $V(x)$ mit $|x|$ anwächst. Geschieht dies schneller als mit x^2 nehmen die Abstände zwischen den Energieniveaus zu, wächst $V(x)$ langsamer als mit x^2 nehmen die Abstände ab (dies ist für Elektronen im elektrischen Feld von Atomen der Fall).

3.3 Mehrdimensionale Probleme: Der Separationsansatz

Läßt sich der Hamiltonoperator für ein mehrdimensionales Problem schreiben als

$$\hat{H}(x_1, x_2, \ldots) = \hat{H}_1(x_1) + \hat{H}_2(x_2) + \ldots \quad , \tag{3.14}$$

und sind die Randbedingungen für die "Richtungen" x_1 und x_2 unabhängig, dann kann man für die Wellenfunktion einen Separationsansatz machen:

$$\Psi_{m_1,m_2}(x_1, x_2, \ldots) = \psi_{m_1}(x_1) \cdot \phi_{m_2}(x_2) \ldots \tag{3.15}$$

Denn: erfüllen $\psi_{m_1}(x_1)$ und $\phi_{m_2}(x_2)$

$$\hat{H}_1(x_1)\psi_{m_1}(x_1) = E_{m_1}\psi_{m_1}(x_1) \qquad \hat{H}_2(x_2)\phi_{m_2}(x_2) = E_{m_2}\phi_{m_2}(x_2) \tag{3.16}$$

dann ist $\Psi(x_1, x_2, \ldots)$ eine Eigenfunktion von $\hat{H}(x_1, x_2, \ldots)$:

$$\Big(\hat{H}_1(x_1) + \hat{H}_2(x_2)\Big)\Psi(x_1, x_2, \ldots) \tag{3.17}$$

$$= \Big(\hat{H}_1(x_1)\psi_{m_1}(x_1)\Big)\phi_{m_2}(x_2) + \psi_{m_1}(x_1)\Big(\hat{H}_2(x_2)\phi_{m_2}(x_2)\Big) \tag{3.18}$$

$$= \Big(E_{m_1} + E_{m_2}\Big)\psi_{m_1}(x_1)\phi_{m_2}(x_2) \tag{3.19}$$

$x_1, x_2, \ldots$ können z.B. verschiedene Raumrichtungen (x, y, z) oder die Koordinaten zweier verschiedener Teilchen sein.

Beispiel: Teilchen im zweidimensionalen Rechteckkasten: $\hat{H} = \hat{T}_x + \hat{T}_y$ mit $0 \leq x \leq l_x$ und $0 \leq y \leq l_y$

Gegenbeispiel: Teilchen in einem runden Kasten (2D) da die Randbedingungen nicht separabel sind: $0 \leq x^2 + y^2 \leq R$.

Anmerkung: Häufig hilft eine Transformation des Koordinatensystems: so ist das H-Atom in kartesischen Koordinaten nicht separabel, in Kugelkoordinaten kann man jedoch einen (modifzierten) Separationsansatz machen (s.u.).

3.4 Teilchen im zweidimensionalen Kasten

Ein einfaches Beispiel für den Separationsansatz bei mehrdimensionalen Systemen ist ein Teilchen in einem zweidimensionalen Kasten. Der Hamiltonoperator hierfür ist:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} - \frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dy^2} + V \qquad \text{mit } V = \begin{cases} 0 & \text{für } 0 \leq x \leq l_x, 0 \leq y \leq l_y \\ \infty & \text{sonst} \end{cases} \tag{3.20}$$

- Wir erhalten entsprechend dem Separationsansatz die Wellenfunktionen:

$$\Psi_{n_x,n_y}(x,y) = \sqrt{\frac{2}{l_x}} \sin\left(\frac{\pi \cdot n_x}{l_x} \cdot x\right) \cdot \sqrt{\frac{2}{l_y}} \sin\left(\frac{\pi \cdot n_y}{l_y} \cdot y\right) \tag{3.21}$$

  mit $n_x = 1, 2, \ldots$ und $n_y = 1, 2, \ldots$. Diese Lösungen

  - erfüllen die Randbedingungen: $\Psi_{n_x,n_y}(x,y) = 0$ für $x = 0$ oder $x = l_x$ oder $y = 0$ oder $y = l_y$.
  - und sind Eigenfunktionen von $\hat{H}$:

$$\hat{H}\Psi_{n_x,n_y}(x,y) = E\Psi_{n_x,n_y}(x,y)$$

  Die Lösungen $\Psi_{1,1}$, $\Psi_{1,2}$, $\Psi_{2,1}$ und $\Psi_{2,3}$ sind in Abbildung 3.5 dargestellt.

- Energieniveaus:

$$E_{n_x,n_y} = \frac{h^2}{8m}\left(\frac{n_x^2}{l_x^2} + \frac{n_y^2}{l_y^2}\right) \tag{3.22}$$

  Grundzustand ist $\Psi_{1,1}$ mit $E_{1,1} = \frac{h^2}{8m}\left(\frac{1}{l_x^2} + \frac{1}{l_y^2}\right)$.

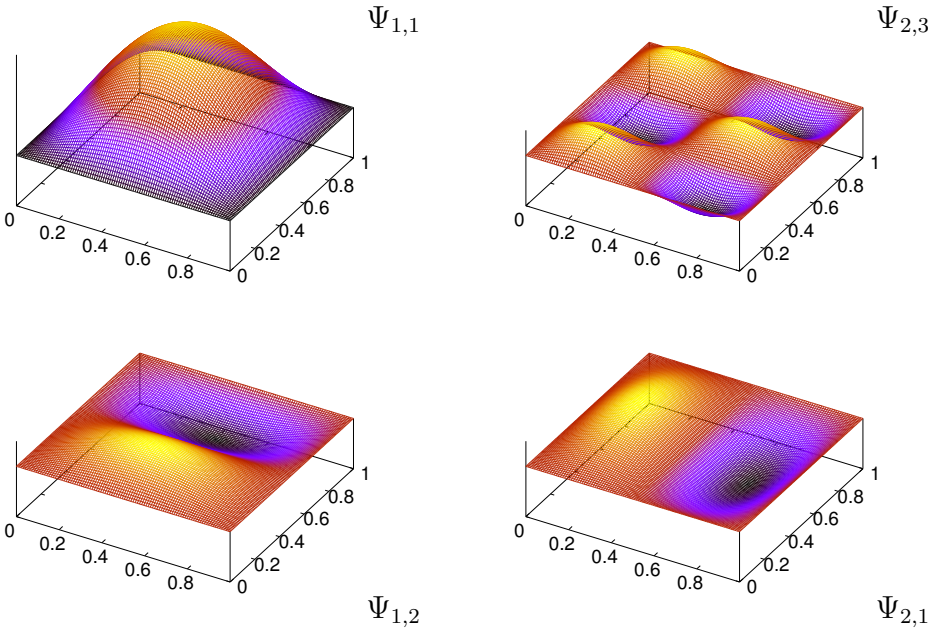


Abbildung 3.5: Die Wellenfunktionen eines Teilchens in einem zweidimensionalen Potentialkasten $\Psi_{1,1}$, $\Psi_{1,2}$, $\Psi_{2,1}$ und $\Psi_{2,3}$.

- Im zweidimensionalen Fall erhalten wir Knotenlinien (anstatt Knotenpunkte) entlang derer $\Psi = 0$ ist;
  allgemein erhält man in N Dimensionen Knoten der Dimension $N - 1$.

- symmetrischer Sonderfall $l_x = l_y = l$: $E_{n_x,n_y} = \frac{h^2}{8ml^2}\left(n_x^2 + n_y^2\right)$,
  d.h. $E_{n_y,n_x} = E_{n_x,n_y}$ z.B. $E_{1,2} = E_{2,1} \longrightarrow$ für $n_x \neq n_y$ gibt es jeweils zwei Wellenfunktionen (Zustände) zum gleichen Energie-Eigenwert (entartete Zustände)

3.5 Rotation und Atome

Für kugelsymmetrische Potentiale $V = V(r)$, wie wir sie für Atome haben und ebenso bei der Beschreibung der Rotation von Molekülen, bei der die potentielle Energie ebenfalls nicht von den Winkelkoordinaten abhängt, bietet es sich an, den Hamiltonoperator und die Schrödingergleichung in Kugelkoordinaten zu formulieren.

3.5.1 Hamiltonoperator in Kugelkoordinaten

Um in Kugel- oder Polarkoordinaten

$$x = r\sin\theta\cos\phi \qquad y = r\sin\theta\sin\phi \qquad z = r\cos\theta \tag{3.23}$$

mit $0 \leq r$, $0 \leq \phi \leq 2\pi$ und $0 \leq \theta \leq \pi$ arbeiten zu können, müssen wir im Hamiltonoperator

$$\hat{H}(r,\theta,\phi) = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta + V(r) \tag{3.24}$$

neben dem Potential $V(r)$ auch den Operator für die kinetische Energie in Kugelkoordinaten ausdrücken. Der Laplace-Operator Δ hat in Kugelkoordinaten die Form:

$$\Delta = \frac{1}{r}\frac{d^2}{dr^2}r + \frac{1}{r^2}\Lambda \tag{3.25}$$

Dabei ist:

$$\Lambda = \frac{1}{\sin\theta}\frac{d}{d\theta}\sin\theta\frac{d}{d\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{d^2}{d\phi^2} = -\frac{\hat{L}^2}{\hbar^2} \tag{3.26}$$

$$\frac{d^2}{d\phi^2} = -\frac{\hat{L}_z^2}{\hbar^2} \tag{3.27}$$

Anmerkungen:

- Der erste Term kann auf unterschiedliche Weise ausgedrückt werden. Äquivalente Ausdrücke für den ersten Term sind:

$$\frac{1}{r}\frac{d^2}{dr^2}r = \frac{2}{r}\frac{d}{dr} + \frac{d^2}{dr^2} = \frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}r^2\frac{d}{dr}$$

- $\hat{L}^2$ ist der Operator für das Betragsquadrat des Drehimpulses $\vec{L}$,

- $\hat{L}_z$ ist der Operator für die z-Komponente des Drehimpulses

- Dass der Operator für das Betragsquadrat des Drehimpulses in der kinetischen Energie auftritt, ist verständlich, wenn man mit der klass. Mechanik vergleicht: die kinetische Energie ist $E_{kin} = \frac{1}{2M}\vec{P}^2$, das Betragsquadrat

des Impulses lässt sich aufteilen in einen Beitrag des Impulses parallel und einen Anteil des Impulses senkrecht zum Radiusvektor $\vec{r}$:

$$\text{klassisch:} \quad \vec{P}^2 = \underbrace{\left(\frac{\vec{r}}{|\vec{r}|}\cdot\vec{P}\right)^2}_{\text{Impuls} \parallel \vec{r}} + \underbrace{\left(\underbrace{\frac{\vec{r}}{|\vec{r}|}\times\vec{P}}_{=\frac{1}{r}\vec{L}}\right)^2}_{\text{Impuls} \perp \vec{r}} \tag{3.28}$$

$$\text{quantenmech.:} \quad \hat{\vec{P}}^2 = \left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{d}{dr}\right) + \frac{1}{r^2}\hat{\vec{L}}^2 \tag{3.29}$$

Der Hamilton-Operator für kugelsymmetrische Potentiale ist zwar nicht völlig additiv separabel, hat aber die Form:

$$\hat{H}(r,\theta,\phi) = \hat{h}_r(r) + \frac{1}{2m_e r^2}\underbrace{\left(\hat{h}_\theta(\theta) + \frac{1}{\sin^2\theta}\hat{h}_\phi(\phi)\right)}_{\hat{L}^2} \tag{3.30}$$

mit den Operatoren

$$\hat{h}_\phi = -\hbar^2\frac{d^2}{d\phi^2} = \hat{L}_z^2 \tag{3.31}$$

$$\hat{h}_\theta = -\hbar^2\frac{1}{\sin\theta}\frac{d}{d\theta}\sin\theta\frac{d}{d\theta} = \hat{L}^2 - \frac{1}{\sin^2\theta}\hat{L}_z^2 \tag{3.32}$$

$$\hat{h}_r = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\frac{1}{r}\frac{d^2}{dr^2}r + V(r) \tag{3.33}$$

die jeweils nur von einer Koordinate abhängen. Auch in diesem Fall können wir einen Produktansatz machen:

$$\Psi_{nlm}(r,\theta,\phi) = R_{nl}(r)\Theta_{lm}(\theta)\Phi_m(\phi) \tag{3.34}$$

dabei wird jedoch nun $\Theta_{lm}(\theta)$ vom Eigenwert (bzw. der Quantenzahl m) für $\hat{h}_\phi$ und $R_{nl}(r)$ vom Eigenwert (bwz. der Quantenzahl l) für $\hat{h}_\theta$ abhängen, wie wir im kommenden Abschnitt sehen werden.

3.5.2 Schrödingergleichung für kugelsymmetrische Systeme

Wenn wir den Ansatz $\Psi_{nlm}(r,\theta,\phi) = R_{nl}(r)\Theta_{lm}(\theta)\Phi_m(\phi)$ in die Eigenwertgleichung einsetzen

$$\left(V(r) - \frac{\hbar^2}{2m_e}\frac{1}{r}\frac{d^2}{dr^2}r + \frac{1}{2m_e r^2}\underbrace{\left[-\frac{\hbar^2}{\sin\theta}\frac{d}{d\theta}\sin\theta\frac{d}{d\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta}\underbrace{\left(-\hbar^2\frac{d^2}{d\phi^2}\right)}_{\hat{L}_z^2}\right]}_{\hat{L}^2}\right)\Psi_{nlm} = E_{nl}\Psi_{nlm}$$

können die drei Funktionen $\Phi_m(\phi)$, $\Theta_{lm}(\theta)$ und $R_{nl}(r)$ schrittweise nacheinander bestimmt werden.

1. ϕ-abhängiger Teil, $\Phi_m(\phi)$: Da im Hamilton-Operator die Variable ϕ nur in $\hat{L}_z^2$ auftritt und E_{nlm} auf der linken Gleichungsseite konstant ist, kommen nur Funktionen $\Phi_m(\phi)$ infrage, für die

   $$-\hbar^2\frac{d^2}{d\phi^2}\Phi_m(\phi) = \hat{L}_z^2\Phi_m(\phi) = const\cdot\Phi_m(\phi)$$

   ist, d.h. die Eigenfunktionen von $\hat{L}_z^2$ sind. Für die weitere Rechnung schreiben wir den Eigenwert als $const = m^2\hbar^2$:

   $$-\hbar^2\frac{d^2}{d\phi^2}\Phi_m(\phi) = m^2\hbar^2\,\Phi_m(\phi) \tag{3.35}$$

2. θ-abhängiger Teil, $\Theta_{lm}(\theta)$: Setzt man das Ergebnis für $\Phi_m(\phi)$ in die Schrödingergleichung ein, erkennt man, dass die $\Theta_{lm}(\theta)$ Eigenfunktionen von $\hat{L}^2$ sind müssen. Wir setzen den Eigenwert an als $l(l+1)\hbar^2$ und erhalten die Gleichung:

   Einsetzen

   $$\left[-\frac{\hbar^2}{\sin\theta}\frac{d}{d\theta}\sin\theta\frac{d}{d\theta} - \frac{m^2\hbar^2}{\sin^2\theta}\right]\Theta_{lm}(\theta) = l(l+1)\hbar^2\,\Theta_{lm}(\theta)$$

3. r-abhängiger Teil, $R_{nl}(r)$: Die Gleichung für den Radialteil hängt nun vom Potential $V(r)$ ab.

   $$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e}\frac{1}{r}\frac{d^2}{dr^2}r + V(r) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2m_e r^2}\right]R_{nl}(r) = E_{nl}R_{nl}(r)$$

Die Energie wird im allgemeinen von der **Hauptquantenzahl** n und **der Drehimpulsquantenzahl** l abhängen.

Nach dem wir oben den allgemeinen Aufbau der Lösung für kugelsymmetrische Potentiale untersucht haben, sollen in den kommenden beiden Abschnitten die Wellenfunktionen und Eigenwerte für den Winkelanteil (Rotation) und der Radialanteil (für Atomorbitale) näher betrachtet werden.

3.5.3 Teilchen auf einem Ring und auf einer Kugeloberfläche

Der Winkel ϕ beschreibt die Rotation um die Z-Achse. Für Elektronen in Atomen und linearen Molekülen und auch die Molekülrotation hängt die potentielle Energie nicht vom Winkel ϕ ab und der ϕ-abhängige Anteil der Wellenfunktion ist eine Eigenfunktion von $\hat{L}_z^2$, wie wir oben gefunden haben:

$$-\hbar^2 \frac{d^2}{d\phi^2}\Phi_m(\phi) = m^2\hbar^2\ \Phi_m(\phi) \tag{3.36}$$

Diese Differentialgleichung hat die selbe Form wie die Schrödingergleichung für das Teilchen im (eindimensionalen) Kasten. Die Lösungen haben also wieder die Form $\Phi_m(\phi) = ae^{im\phi}$. Die Randbedingung ist nun jedoch

$$\Phi(\phi + 2\pi) = \Phi(\phi)\ ,$$

damit die Wellenfunktion eindeutig ist. Um diese Bedingung zu erfüllen muss m ganzzahlig sein: $e^{im(\phi+2\pi)} = e^{im\phi}e^{im2\pi} = e^{im\phi}\cdot 1^m$. Normieren wir Φ so, dass $\int_0^{2\pi} |\Phi(\phi)|^2 d\phi = 1$ ist, erhalten wir insgesamt als Lösung:

$$\Phi_m(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi} \qquad \text{mit } \ m = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots \text{(ganzzahlig)} \tag{3.37}$$

Diese Funktionen beschreiben ein quantenmechanisches Teilchen, das sich auf einem Ring bewegt und dessen Z-Komponente des Drehimpulses $m\hbar$ ist:

$$\hat{L}_z\Phi_m(\phi) = m\hbar\Phi_m(\phi) \tag{3.38}$$

m bezeichnt man als Magnetquantenzahl, da sie bei der Wechselwirkung von Elektronen mit einem Magnetfeld eine Rolle spielt. Für $m \neq 0$ sind diese Funktionen komplex. Braucht man keine Eigenfunktionen von $\hat{L}_z$ sondern nur vom Hamiltonoperator, in dem $\hat{L}_z^2$ auftritt, können jeweils Φ_m und Φ_{-m} zu reellen Funktionen kombiniert werden. Man erkennt dann die Winkelanteile der σ- ($m = 0$), π- ($m = 1$), δ- ($m = 2$) etc. Orbitale in linearen Molekülen.

Tabelle 3.2: Die Eigenfunktionen von $\hat{L}_z$ für $m = 0, 1, 2$ (Winkelanteile von σ-, π-, und δ-Orbitalen) und ihre reellen Linearkombinationen.

m	$\Phi_m(\phi)$	reelle Linearkombinationen
0	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$	σ
± 1	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\pm i\phi}$	$\pi_x \sim \frac{x}{r}, \quad \pi_y \sim \frac{y}{r}$
± 2	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\pm i2\phi}$	$\delta_{xy} \sim \frac{xy}{r^2}, \quad \delta_{x^2-y^2} \sim \frac{x^2-y^2}{r^2}$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$

Die Winkel θ und ϕ beschreiben gemeinsam eine Rotation um ein Zentrum. Ist die potentielle Energie unabhängig von θ und ϕ (Atome, Molekülrotation), sind die Produkte $Y_{lm}(\theta, \phi) = \Theta_{lm}(\theta)\Phi_m(\phi)$ Eigenfunktionen von $\hat{L}^2$

$$\hat{L}^2 Y_{lm}(\theta, \phi) = \hat{L}^2 \Theta_{lm}(\theta)\Phi_m(\phi) = l(l+1)\hbar^2 \Theta_{lm}(\theta)\Phi_m(\phi) \tag{3.39}$$

und man erhält für $\Theta_{lm}(\theta)$ die Differentialgleichung:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{\sin\theta} \frac{d}{d\theta} \sin\theta \frac{d}{d\theta} - \frac{m^2\hbar^2}{\sin^2\theta} \right] \Theta_{lm}(\theta) \quad = \quad l(l+1)\hbar^2 \Theta_{lm}(\theta) \tag{3.40}$$

Führt man die Substitution

$$u = \cos\theta \quad \Rightarrow \quad \frac{d}{d\theta} = \frac{d\cos\theta}{d\theta}\frac{d}{du} = -\sin\theta \frac{d}{du} \quad \Leftrightarrow \quad \frac{d}{du} = -\frac{1}{\sin\theta}\frac{d}{d\theta}$$

durch, bringt alle Terme auf eine Seite, teilt durch $\hbar^2$, und setzt $\Theta_{lm}(\theta) = P_l^{|m|}(u)$ an, dann vereinfacht[1] sich die Differentialgleichung zu:

$$\left[\frac{d}{du}(1-u^2)\frac{d}{du} + \frac{m^2}{1-u^2} + l(l+1) \right] P_l^{|m|}(u) = 0 \tag{3.41}$$

Die Lösung dieser Differentialgleichung würde immer noch über den Rahmen dieser Vorlesung hinaus gehen. Die Lösungen, die die Randbedingung erfüllen,

[1] Dabei wird auch verwendet, dass $\sin^2\theta = 1 - \cos^2\theta = 1 - u^2$ ist

dass $P_l^{|m|}(u)$ für $-1 \leq u \leq 1$ und damit $\Theta(\theta) = P_l^{|m|}(\cos\theta)$ für $0 \leq \theta \leq \pi$ endlich ist, existieren für ganzahlige $0 \leq l \leq |m|$ und sind in der Mathematik als **zugeordnete Legendre-Polynome** bekannt. Diese Polynome haben jeweils $l - |m|$ Knoten (Nullstellen bzw. Vorzeichenwechsel). Die Funktionen $Y_{l,m}(\theta,\phi) = \Theta_{lm}(\theta)\Phi_m(\phi)$ werden als **Kugelflächenfunktionen** bezeichnet.

Die Kugelflächenfunktionen beschreiben den Winkelanteil der Atomorbitale, die Eigenfunktionen von $\hat{L}^2$ und $\hat{L}_z$ sind. Diese Funktionen sind wieder komplex. Meist braucht man jedoch keine Eigenfunktionen von $\hat{L}_z$, sondern nur von $\hat{H}$ oder $\hat{L}^2$, in denen nur $\hat{L}_z^2$ auftritt. Dann werden für $m > 0$ aus den Funktionen $Y_{l,m}$ und $Y_{l,-m}$ reelle Linearkombinationen gebildet und man erhält die bekannten Winkelanteile für s-, p-, d-, usw. Atomorbitale. Einige davon sind in Tabelle 3.3 angegeben. Diese Funktionen haben l Knotenlinien (Vorzeichenwechsel). Davon stammen $|m|$ Knotenlinien vom ϕ-abhängigen Teil und laufen durch die $Z-$Achse, und $l - |m|$ Knotenlinien stammen vom θ-abhängigen Teil und laufen um die Z-Achse herum.

Tabelle 3.3: Die Kugelflächenfunktionen (Eigenfunktionen von $\hat{L}^2$ für $l = 0, 1, 2$ (s-, p-, und d-Atomorbitale) und ihre reellen Linearkombinationen.

l	m	$Y_{l,m}(\theta,\phi)$	reelle Linearkombinationen
0 (s)	0	$\frac{1}{\sqrt{\pi}}$	s
1 (p)	0	$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}}\cos\theta$	$p_z \sim \frac{z}{r}$
	±1	$\mp\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{2\pi}}\sin\theta e^{\pm i\phi}$	$p_x \sim \frac{x}{r}$, $p_y \sim \frac{y}{r}$
2 (d)	0	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{5}{\pi}}(3\cos^2\theta - 1)$	$d_{z^2} \sim (3\frac{z^2}{r^2} - 1)$
	±1	$\mp\frac{1}{2}\sqrt{\frac{15}{2\pi}}\cos\theta\sin\theta e^{\pm i\phi}$	$d_{xy} \sim \frac{xz}{r^2}$, $d_{yz} \sim \frac{yz}{r^2}$
	±2	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{15}{2\pi}}\sin^2\theta e^{\pm i2\phi}$	$d_{xy} \sim \frac{xy}{r^2}$, $d_{x^2-y^2} \sim \frac{x^2-y^2}{r^2}$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$

3.5.4 Exkurs: Rotation linearer Moleküle

Machen wir für die Rotation linearer Moleküle die Näherung, dass die Bindungsabstände fest sind ("starrer Rotator"), hängt die Wellenfunktion für die Molekülrotation nicht von den Abständen der Kerne vom Ursprung r_i ab und der Beitrag der Koordinaten r_i zur kinetischen Energie verschwindet. Wir erhalten die einfache Schrödingergleichung:

$$\frac{1}{2\sum_i m_i r_i^2}\left[-\frac{\hbar^2}{\sin\theta}\frac{d}{d\theta}\sin\theta\frac{d}{d\theta}-\frac{\hbar^2}{\sin^2\theta}\frac{d^2}{d\phi^2}\right]\Psi_{lm}=\frac{1}{2I}\hat{L}^2\Psi_{lm}=E_l\Psi_{lm} \tag{3.42}$$

Dabei ist $I=\sum_i m_i r_i^2$ das Trägheitsmoment. Die Eigenfunktionen des Hamiltonoperators sind in diesem Fall identisch mit den Eigenfunktionen $Y_{l,m}$ von $\hat{L}^2$ und wir erhalten für die Energieniveaus für die Rotations linearer Moleküle:

$$E_l=\frac{l(l+1)\hbar^2}{2I} \tag{3.43}$$

Zu jedem dieser Energieniveaus gibt es $2l+1$ Wellenfunktionen mit $m=-l,-l+1,\ldots,0,\ldots,l-1,l$. Die Energieniveaus sind also $2l+1$-fach **entartet**. Die Übergänge zwischen diesen Niveaus beobachtet man in Rotations- oder Mikrowellenspektren.

3.5.5 Die Orbitale des Wasserstoffatoms

Für ein Coulomb-Potential, $V(r)=-\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$, dass die elektrostatische Wechselwirkung zwischen einem Elektronen und einem Atomkern mit der Kernladungszahl Z beschreibt, ist die Differentialgleichung für $R_{nlm}(r)$:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e}\frac{1}{r}\frac{d^2}{dr^2}r-\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}+\frac{l(l+1)\hbar^2}{2m_e r^2}\right]R_{nl}(r)=ER_{nl}(r)$$

Diese Eigenwertgleichung hat quadratintegrierbare Lösungen für die Eigenwerte:

$$E=E_n=-\frac{1}{n^2}\frac{m_e}{2\hbar^2}\left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \qquad \begin{array}{l}\text{mit } n=1,2,\ldots \text{ (ganzzahlig)}\\ \text{und } n>l\end{array} \tag{3.44}$$

Dass die Eigenwerte nur von der **Hauptquantenzahl**, aber nicht von der **Drehimpulsquantenzahl** l, abhängen ist eine Besonderheit des Potentials $V(r)=-\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$

Tabelle 3.4: Radialteile der Atomorbitale für die ersten drei Werte der Hauptquantenzahl n (K-, L-, und M-Schale) für Wasserstoff-ähnliche Atome bzw. Ionen (mit nur einem Elektron).

n	l	$R_{nl}(r)$
1	0 (1s)	$\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\rho/2}$
2	0 (2s)	$\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{2\sqrt{2}}(2-\rho)e^{-\rho/2}$
2	1 (2p)	$\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{2\sqrt{6}}\rho e^{-\rho/2}$
3	0 (3s)	$\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{9\sqrt{3}}(6-6\rho+\rho^2)e^{-\rho/2}$
3	1 (3p)	$\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{9\sqrt{6}}(4-\rho)\rho e^{-\rho/2}$
3	2 (3d)	$\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{9\sqrt{30}}\rho^2 e^{-\rho/2}$

für Wasserstoff-ähnliche Atome mit nur einem Elektron. Die Lösungen für $R_{nl}(r)$ haben die Form:

$$R_{nl}(r) = -N_{nl}\ \rho^l\ L_{n+l}^{2l+1}(\rho)\ e^{-\rho/2} \qquad \text{mit } \rho = \frac{2Z}{na_0}r,\ a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2} \tag{3.45}$$

Die Funktionen $L_{n+l}^{2l+1}(\rho)$ sind in der Mathematik unter dem Namen **zugeordnete Laguerre-Polynome** bekannt. Sie sind vom Grad $n-l-1$ und haben $n-l-1$ Nullstellen ("Knoten"). Die Radialteile für die Atomorbitale zu den Hauptquantenzahlen 1, 2 und 3 sind in Tabelle 3.4 als Beispiele aufgelistet. In Abbildung 3.6 sind diese Funktionen noch einmal graphisch dargestellt.

Insgesamt haben die Atomorbitale $\Psi_{nlm}(r,\theta,\phi) = R_{nl}(r)Y_{l,m}(\theta,\phi)$ genau $n-1$ Knoten. Die (reellen Linearkombinationen der) Atomorbitale zu den niedrigsten Quantenzahlen sind in Abbildung 3.7 gezeigt.

Da die Energien im Wasserstoffatom nur von der Hauptquantenzahl n abhängen gibt es zu jedem Energieniveau n^2 Atomorbitale mit $l < n$ und $|m| \leq l$.

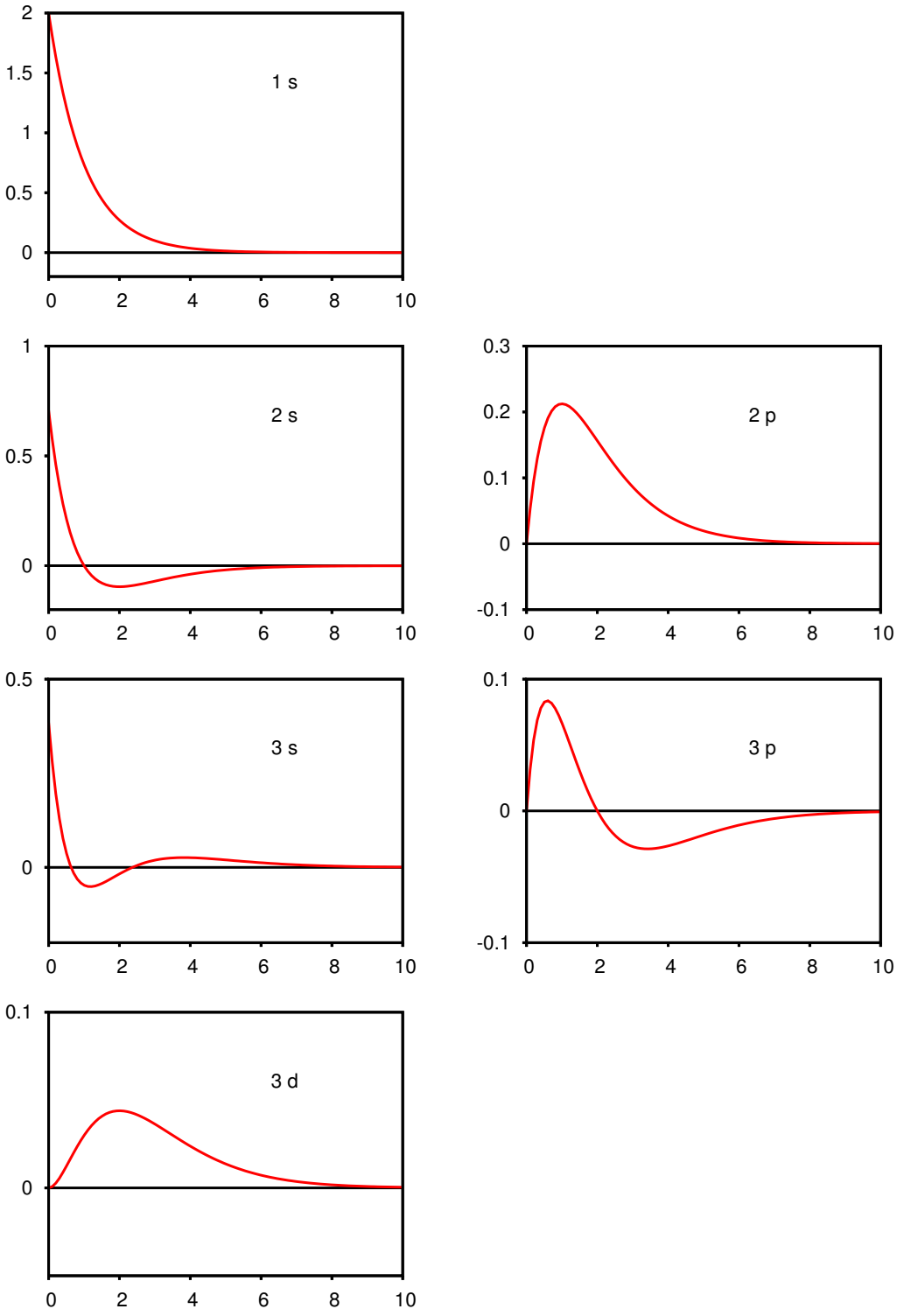


Abbildung 3.6: Radialteile der Atomorbitale für die ersten drei Werte der Hauptquantenzahl n (K-, L-, und M-Schale) für Wasserstoff-ähnliche Atome bzw. Ionen (mit nur einem Elektron).

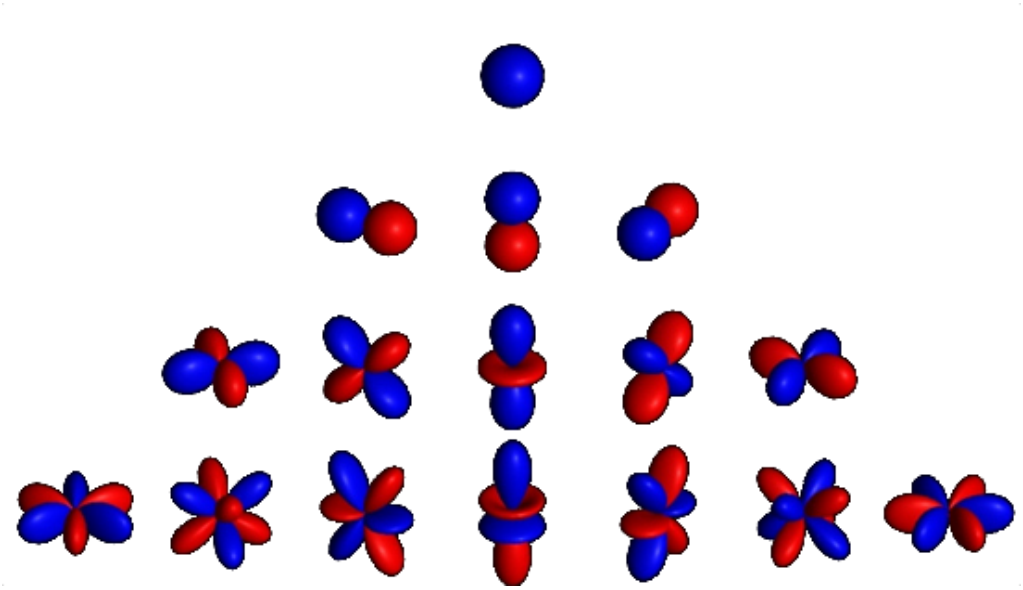


Abbildung 3.7: Dreidimensionale Darstellung der Atomorbitale zu den niedrigsten Quantenzahlen. Erste Zeile: s-Funktion, zweite Zeile: p-Funktionen, dritte Zeile: d-Funktionen, vierte Zeile: f-Funktionen.

Die Energieniveaus sind in diesem Fall n^2-fach entartet. In Atomen mit mehr als einem Elektron hängen die Energieniveaus jedoch auch von der Drehimpulsquantenzahl l ab und sind nur noch $2l$+1-fach entartet. Dies erklärt sich durch die Form des Radialteils: Unabhängig davon welchen Wert die Hauptquantenzahl n hat, sind die Funktionen R_{nl} nur für $l = 0$ (s-Funktionen) im Koordinatenursprung $r = 0$ verschieden von Null. Für alle anderen Drehimpulsquantenzahlen (p-, d-, usw. Funktionen) ist $R_{nl}(0) = 0$. Elektronen in s-Funktionen haben dadurch eine höhere Aufenthaltswahrscheinlichkeit in Kernnähe als Elektronen in p- und d-Orbitalen der gleichen Schale und werden dadurch weniger stark durch die Elektronen der inneren Schalen von der Kernladung abgeschirmt.

Die im Ausdruck für die Energieniveaus des Wasserstoffatoms auftretenden Naturkonstanten werden oft zusammengefasst:

$$E_{nl} = -\frac{Z^2}{2n^2}\frac{e^4 m}{(4\pi\epsilon_0)^2\hbar^2} = -\frac{Z^2}{2n^2}E_h \tag{3.46}$$

Die Größe $E_h = \frac{e^4 m}{(4\pi\epsilon_0)^2\hbar^2}$ wird als atomare Einheit für Energien verwendet und als **Hartree** bezeichnet. Es ist $1E_h = 27.2114\mathrm{eV}$.

3.5.6 Zusammenfassung

- Die Separierbarkeit hat ihren Ursprung in der Symmetrie und hängt eng mit Erhaltungsgrößen und Quantenzahlen zusammen.
- Für Elektronen in Atomen und für die Rotation von Molekülen ist das Potential V unabhängig von den Winkeln ϕ und θ.
  - Man kann die Wellenfunktion ("Orbitale") ansetzen als:

    $$\Psi_{nlm}(\vec{r}) = R_{nl}(r) \cdot Y_{lm}(\theta, \phi)$$

    dabei sind $Y_{lm}(\theta, \phi)$ Eigenfunktionen von $\hat{L}^2$ und $\hat{L}_z$ (klassische Mechanik: ist V winkelunabhängig, dann ist der Drehimpuls eine Erhaltungsgröße).
  - Die Funktionen $Y_{lm}(\theta, \phi)$ sind
    - Eigenfunktionen von $\hat{L}^2$ mit Eigenwerten $l(l+1)\hbar^2$ wobei $l = 0, 1, 2, \ldots$
    - und gleichzeitig Eigenfunktionen von $\hat{L}_z$ mit Eigenwerten $m\hbar$ wobei $m = -l, \ldots, 0, \ldots, l$

– Für $m \neq 0$ sind die Y_{lm} komplex. Sie können aber paarweise zu rellen Funktionen linearkombiniert werden:

$$\frac{1}{\sqrt{2}}\left[(-1)^m Y_{l,|m|} + Y_{l,-m}\right] \qquad \frac{i}{\sqrt{2}}\left[(-1)^{m+1} Y_{l,|m|} + Y_{l,-m}\right]$$

Diese reellen Atomorbitale sind keine Eigenfunktionen mehr von $\hat{L}_z$ aber von $\hat{L}_z^2$, $\hat{L}^2$.

– Bezeichung der Wellenfunktionen bzw. Atomorbitale:

l		komplex	reelle Linearkombinationen
0	s	Y_{00}	s
1	p	$Y_{1,-1}$, $Y_{1,0}$, $Y_{1,+1}$	p_x, p_y, p_z
2	d	$Y_{2,-2}$, …, $Y_{2,+2}$	$d_{x^2-y^2}$, $d_{2z^2-y^2-x^2}$, d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}
3	f	$Y_{2,-2}$, …, $Y_{2,+2}$	$f_{x(x^2-3y^2)}$, $f_{y(3x-y^2)}$, f_{xyz}, $f_{z(x^2-y^2)}$, f_{xz^2}, f_{yz^2}, f_{z^3}
4	g	⋮	⋮
⋮	⋮	⋮	⋮

– Die gleichen Winkelanteile erhält man auch für Atome mit mehreren Elektronen und für die Wellenfunktionen, die die Rotation von Molekülen beschreiben.

- Für Wasserstoff-ähnliche Atome bzw. Ionen hängen die Energieeigenwerte nur von der Hauptquantenzahl n ab. Die Energieniveaus sind n^2-fach entartet.

- In Atomen mit mehr als einem Elektron sind die Energienvieaus von der Drehimpulsquantenzahl l abhängig und nur noch $2l$+1-fach entartet. Die Entartung bzgl. l ist dann aufgehoben, da die Aufenthaltswahrscheinlichkeit in Kernnähe von der Drehimpulsquantenzahl l abhängig ist und Orbitale mit höherer Aufenthaltswahrscheinlichkeit in Kernnähe weniger durch die übrigen Elektronen von der Ladung des Kerns abgeschirmt werden.

3.6 Ergänzung: Nullpunktsenergie und Unschärfe

In der klassischen Mechanik könnte das Elektron im H-Atom um das Proton (d.h. in einem Coulombpotential) auf Bahnen mit beliebig tiefer Gesamtenergie kreisen. Das dies in der Quantenmechanik nicht mehr möglich ist liegt an der Unschärferelation:

- Orbitale mit immer größerer Aufenthaltswahrscheinlichkeit in Kernnähe würde man mit dem Ansatz $\Psi(r,\alpha) = \sqrt{\frac{\alpha^3}{\pi}}e^{-\alpha r}$ für immer grössere Werte von α erhalten: je größer α desto schneller fällt die Aufenthaltswahrscheinlichkeit mit r ab.

- Je mehr der Aufenthaltsbereich des Elektrons auf kernnahe Abständ beschränkt wird, desto kleiner wird die Ortsunschärfe

$$\sigma_{p_x}^2 = \langle\Psi|(x - \langle x\rangle)^2|\Psi\rangle = \langle\Psi|x^2|\Psi\rangle - \langle\Psi|x|\Psi\rangle^2 \ .$$

  Für unseren Ansatz erhält man[2]

$$\sigma_{p_x}^2 = \frac{1}{\alpha^2} \quad \Rightarrow \quad \sigma_x = \frac{1}{\alpha}$$

- Nach der Heisenbergschen Unschärferelation muss dann

$$\sigma_x \cdot \sigma_{p_x} \geq \frac{\hbar}{2}$$

  sein und die Unschärfe für den Impuls

$$\sigma_{p_x}^2 = \langle\Psi|\hat{p}_x^2|\Psi\rangle - \langle\Psi|\hat{p}_x|\Psi\rangle^2$$

  zunehmen und damit wg. $\langle\Psi|\hat{p}_x|\Psi\rangle = 0$ auch die kinetische Energie $T = \frac{3}{2m}\langle\Psi|\hat{p}_x^2|\Psi\rangle$ zunehmen. Für unseren Ansatz erhalten wir[3]

$$\sigma_{p_x} = \frac{\alpha\hbar}{\sqrt{3}} \qquad \Rightarrow \qquad \sigma_x \cdot \sigma_{p_x} = \frac{\hbar}{\sqrt{3}}$$

[2] Das Integral $\langle\Psi|x|\Psi\rangle$ ist aus Symmetriegründen Null. Mit dem bestimmten Integral $\int_0^\infty r^m e^{-\alpha}dr = \frac{m!}{\alpha^{m+1}}$ erhält man für $\langle\Psi|x^2|\Psi\rangle = \langle\Psi|\frac{1}{3}r^2|\Psi\rangle = (\frac{\alpha^3}{\pi})^2 4\pi \int_0^\infty e^{-2\alpha r} r^4 dr$ $= \frac{\alpha^3}{\pi} \cdot 4\pi \cdot \frac{24}{(2\alpha)^5} = \frac{1}{\alpha^2}$.

[3] Auf ähnliche Weise erhält man für die Impulsunschärfe $\langle\Psi|\hat{p}_x^2|\Psi\rangle = \langle\Psi|\frac{\hbar^2}{3}\hat{\vec{p}}^2|\Psi\rangle = \langle\Psi| - \frac{\hbar^2}{3}\Delta|\Psi\rangle = \frac{\hbar^2}{3}\alpha^2$.

Für das H-Atom (und ebenso für alle anderen Systeme, für die $\langle\Psi|\hat{p}_x|\Psi\rangle = \langle\Psi|\hat{p}_y|\Psi\rangle = \langle\Psi|\hat{p}_z|\Psi\rangle$ und $\sigma^2_{p_x} = \langle\Psi|\hat{p}^2_x|\Psi\rangle = \langle\Psi|\hat{p}^2_y|\Psi\rangle = \langle\Psi|\hat{p}^2_z|\Psi\rangle = \frac{2}{3}T$ ist finden wir, dass aufgrund der Heisenbergschen Unschärferelation:

$$\hat{T} = \frac{3}{2}\sigma^2_{p_x} \geq \frac{3}{2}\Big(\frac{\hbar}{2\sigma_x}\Big)^2 = \frac{3\hbar}{8\sigma_x} \tag{3.47}$$

Ein Zustand, in dem das Elektron keine kinetische Energie hat, ist damit nur möglich wenn die Ortsunschärfe σ_x unendlich und damit der Aufenthaltsort des Elektrons völlig unbestimmt ist.

Wir halten fest: Ursache dafür, dass es im H-Atom (und ebenso in allen anderen gebundenen Systemen) einen Zustand tiefster Energie (Grundzustand) mit $E_0 > -\infty$ gibt und die Wellenfunktion des Elektrons nicht im Kern "verschwinden" kann ist die Heisenbergsche Unschärferelation zwischen Ort und Impuls.

3.7 Ergänzung: Potential mit Barriere als Modell für den Tunneleffekt

Im Unterschied zur klassischen Mechanik können in der Quantenmechanik Teilchen in Raumbereiche eindringen in denen die potentielle Energie größer ist als ihre Gesamtenergie. Dieser Tunneleffekt hat auch Auswirkungen auf die Chemie. Er beeinflusst z.B. wesentlich die Geschwindigkeit von Protonentransfer-Reaktionen.

Ein einfaches Modell für den Tunneleffekt ist eine kastenförmige Potentialbarriere, wie es in Abb. 3.8 gezeigt ist:

$$\text{Potential:} \quad V = \begin{cases} 0 & \text{für } x < 0 & \text{Bereich 1} \\ V_0 & \text{für } 0 \leq x \leq l & \text{Bereich 2} \\ 0 & \text{für } x > l & \text{Bereich 3} \end{cases} \tag{3.48}$$

Die Vorgehensweise zur Berechnung der Wellenfunktion ist für dieses Potential ähnlich wie beim Teilchen im Kasten. Betrachten wir zunächst die drei Raumbereiche getrennt, dann erhalten wir für die Differentialgleichung

$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} + \frac{2m(E-V)}{\hbar^2}\Psi(x) = 0 \tag{3.49}$$

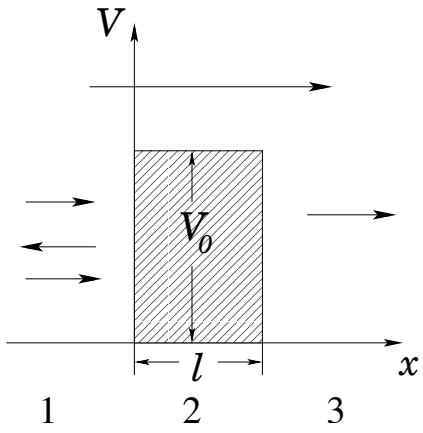


Abbildung 3.8: Tunneleffekt an einer Potentialbarriere. Während in der klassischen Mechanik Teilchen die Potentialbarriere nur überwinden können, wenn ihre Energie größer als die Barrierenhöhe V_0 ist, erlaubt die Quantenmechanik das Eindringen in die Barriere und ihre Überwindung mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit auch noch wenn Energie der Teilchen kleiner als die Barrierenhöhe ist.

jeweils als allgemeine Lösung:

$$1: \quad \Psi = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \qquad \text{mit } k = \frac{|p|}{\hbar} = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2mE} \tag{3.50}$$

$$2: \quad \Psi = A'e^{ik'x} + B'e^{-ik'x} \qquad \text{mit } k' = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2m(E-V_0)} \tag{3.51}$$

$$3: \quad \Psi = A''e^{ikx} + B''e^{-ikx} \tag{3.52}$$

Eindeutigkeit und Stetigkeit der Wellenfunktion bei $x = 0$ und $x = l$ erfordert, dass

$$\Psi(0) = A + B = A' + B' \tag{3.53}$$

$$\Psi'(0) = ik(A - B) = ik'(A' - B') \tag{3.54}$$

$$\Psi(l) = A'e^{ik'l} + B'e^{-ik'l} = A''e^{ikl} + B''e^{-ikl} \tag{3.55}$$

$$\Psi'(l) = ik'\Big(A'e^{ik'l} - B'e^{-ik'l}\Big) = ik\Big(A''e^{ikl} - B''e^{-ikl}\Big) \tag{3.56}$$

Dies sind 4 Gleichungen mit 6 Unbekannten. Erst durch Angabe 2 weiterer Randbedingungen werden alle Unbekannten bestimmt. Die Wellenfunktion für dieses ungebundene System ist nicht quadratintegrierbar. Man kann daher als Normie-

rung nicht $\int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi|^2 dx = 1$ fordern, sonder nur eine Unbekannte willkürlich festsetzen. Eine weitere Unbekannte kann z.B. durch Wahl von Anfangsbedingungen festgelegt werden.

Beispiel: Wir betrachten die Situation, die ensteht, wenn man von der Ausgangssituation "alle Teilchen fliegen nach rechts" ausgeht:

- Teilchen aus der Zone 1 fliegen auf die Potentialbarriere zu und können dort reflektiert werden, oder in den Bereich 3 weiterfliegen, wenn $E \geq V_0$ ist, bzw. wenn $E < V_0$ ist, die Barriere durchtunneln und in diesen Bereich hineinfliegen.
- Im Bereich 3 kann es keine Teilchen mit $p < 0$ (Impuls nach links) geben $\Rightarrow B'' = 0$.
- Wir wählen zusätzlich $A'' = e^{-ikl}$, um Normierung & Phasenfaktor der Wellenfunktion festzulegen.

Es werden zunächst die beiden Gleichungen

$$\Psi(l) = A'e^{ik'l} + B'e^{-ik'l} = 1 \tag{3.57}$$

$$\frac{1}{ik'}\Psi'(l) = A'e^{ik'l} - B'e^{-ik'l} = \frac{k}{k'} \tag{3.58}$$

nach A' und B' aufgelöst:

$$A' = \frac{1}{2}\Big(1 + \frac{k}{k'}\Big)e^{-ik'l} \tag{3.59}$$

$$B' = \frac{1}{2}\Big(1 - \frac{k}{k'}\Big)e^{ik'l} \tag{3.60}$$

Anschliessend können die beiden übrigen Gleichungen nach A und B aufgelöst werden:

$$A = \frac{1}{2}\left[\Big(A' + B'\Big) + \frac{k'}{k}\Big(A' - B'\Big)\right] \tag{3.61}$$

$$B = \frac{1}{2}\left[\Big(A' + B'\Big) - \frac{k'}{k}\Big(A' - B'\Big)\right] \tag{3.62}$$

Setzt man die Euleridentität $e^{i\phi} = \cos(\phi) + i\sin(\phi)$ ein,

$$A' + B' = \cos(k'l) - i\frac{k}{k'}\sin(k'l) \tag{3.63}$$

$$A' - B' = \frac{k}{k'}\cos(k'l) - i\sin(k'l) \tag{3.64}$$

erhält man schliesslich:

$$A = \cos(k'l) - \frac{i}{2}\Big(\frac{k}{k'} + \frac{k'}{k}\Big)\sin(k'l) \tag{3.65}$$

$$B = -\frac{i}{2}\Big(\frac{k}{k'} - \frac{k'}{k}\Big)\sin(k'l) \tag{3.66}$$

Interessant ist die Wahrscheinlichkeit mit der Teilchen, die im Bereich 1 nach rechts fliegen ($p > 0$), durch die Barriere durchgehen und im Bereich 3 ankommen. Diese Transmissionsrate T ist in klassischen Mechanik 1 für $E \geq V_0$ und 0 für $E < V_0$). In der Quantenmechanik erhalten wir ein anderes Ergebnis. Der Anteil der Teilchen, die in den Bereichen 1 und 3 nach rechts fliegen, wird durch die Betragsquadrate der Beiträge zur Wellenfunktion mit den Amplituden A und A'' beschrieben. Für die Transmissionrate $T = |A''|^2/|A^2|$ erhält man:

$$T = \frac{|A''|^2}{|A|^2} = \frac{1}{|A|^2} = \left[\cos^2(k'l) + \frac{1}{4}\Big(\frac{k}{k'} + \frac{k'}{k}\Big)^2 \sin^2(k'l)\right]^{-1} \tag{3.67}$$

Der Vorfaktor des zweiten Terms lässt sich umschreiben:

$$\Big(\frac{k}{k'} + \frac{k'}{k}\Big)^2 = 1 + \Big(\frac{k}{k'} - \frac{k'}{k}\Big)^2 \tag{3.68}$$

$$\Big(\frac{k}{k'} - \frac{k'}{k}\Big)^2 = \sqrt{\frac{E}{E - V_0}} - \sqrt{\frac{E - V_0}{E}} = \frac{V_0}{\sqrt{E(E - V_0)}} \tag{3.69}$$

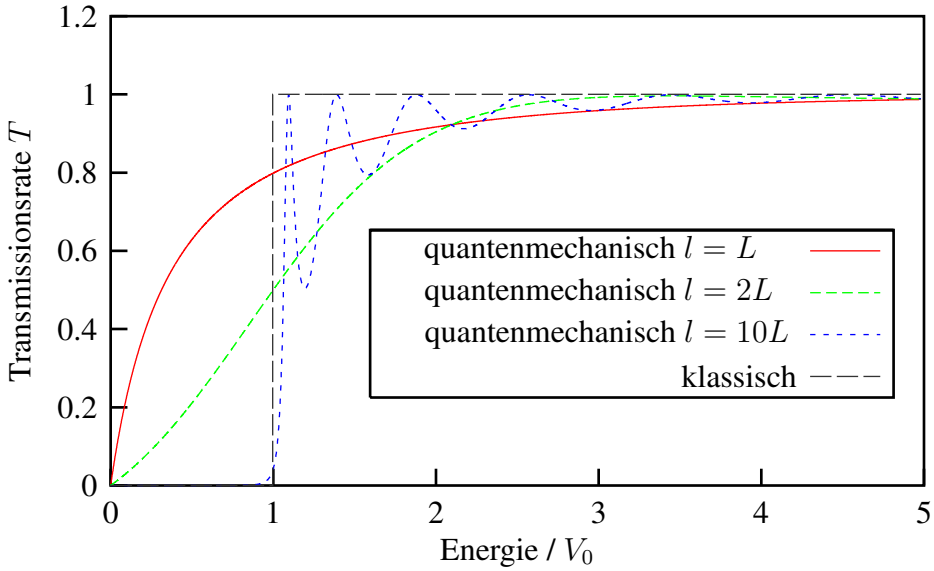
Man erhält:

$$T = \left[1 + \frac{V_0^2}{4E(E - V_0)}\sin^2(k'l)\right]^{-1} \tag{3.70}$$

Für $E < V_0$ ist k' komplex. Man kann dann $k' = i\beta$ mit $\beta = \sqrt{2m(V_0 - E)/\hbar^2}$ und $\sin(i\beta l) = i\sinh(\beta l)$ substituieren:

$$T = \left[1 + \frac{V_0^2}{4E(V_0 - E)}\sinh^2(\beta l)\right]^{-1} \tag{3.71}$$

Beispiel: $L = \sqrt{\hbar^2/2mV_0}$



Wir lernen aus diesem Modell:

- Teilchen können in klassisch "verbotene" Bereiche eindringen und auf diese Weise Barrieren durchdringen, die nach der klassischen Mechanik nicht überwunden werden könnten.
- Tunneln ist ein typisch quantenmechanischer Effekt ohne klassisches Gegenstück.
- Tunneleffekte spielen in manchen chemischen Reaktionen (Protonentransfer) und bei Kernreaktionen eine wichtige Rolle.
- Die Transmissionsrate T ist umso größer,
  - je größer die kinetische Energie im Verhältnis zur Barrierenhöhe ist,
  - je kürzer die Barriere im Vergleich zu $L = \hbar/\sqrt{2mV_0}$ ist, und
  - je kleiner die Masse ist (umso größer wird L).
- Für $l/L \to \infty$ nähert sich das quantenmechanische Ergebnis — entsprechend dem Korrespondenzprinzip — dem klassischen Resultat an.

Kapitel 4

Grundlagen der chemischen Bindung

Während die Bindung zwischen Ionen schon durch ein einfaches elektrostatisches Modell zu verstehen ist, versagen bei der kovalenten Bindung klassische Modelle. Hier spielen typisch quantenmechanische Effekte wie z.B. Interferenz zwischen Atomorbitalen eine wichtige Rolle. Moleküle sind jedoch Vielteilchensysteme, für die Schrödingergleichung nicht mehr exakt sondern nur noch näherungsweise gelöst werden kann. (Mit heutigen Computern ist dies jedoch für viele Fälle mit sehr hoher Genauigkeit möglich.) Hierbei spielen Separationsansätze immer wieder eine große Rolle.

Bevor wir betrachten, wie kovalente Bindungen in Molekülen mit der Quantenmechanik beschrieben werden kann, wollen jedoch ein auf atomare Dimensionen angepasstes Einheitensystem einführen, in dem fast alle Konstanten in der Schrödingergleichung verschwinden, was die Gleichungen erheblich übersichtlicher werden lässt.

4.1 Atomare Einheiten

Für die Beschreibung von Elektronen und Atomen sind SI-Einheiten aufgrund der auftretenden Naturkonstanten und der hohen 10er-Potenzen unhandlich. Man verwendet daher besser Einheiten, die an atomare Systeme angepasst sind. Ein solches Einheitensystem sind die sogenannten “atomaren Einheiten” (engl. *atomic units*). Für atomare Einheiten wird unabhängig von der physikalischen Größe das Einheitensymbol “a.u.” verwendet. Als Grundeinheiten werden dabei die Elek-

Tabelle 4.1: Atomare Einheiten (engl. *atomic units*, a.u.) für die wichtigsten Grundgrößen.

Größe	Einheit	
Masse	m_e	(Masse eines e^-)
Ladung	e	(Elementarladung)
Drehimpuls,	$\hbar = h/2\pi$	(reduzierte Planksche Konstante,
Wirkung		$h =$ Planksche Konstante)
Länge	$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2}$	(Bohrscher Radius)
Energie	$E_h = \frac{\hbar^2}{m_e a_0^2} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0}$	(Hartree)
Impuls	$\hbar/a_0$	
Zeit	$t_0 = \hbar/E_h$	

tronenmasse m_e, die Elementarladung e und die reduzierte Planksche Konstante $\hbar = h/2\pi$ verwendet (Tab. 4.1). Häufig benötigte, daraus abgeleitete Einheiten sind das Doppelte der Ionisierungsenergie des Wasserstoffatoms für Energien und der Bohrsche Radius für Längen. Für diese beiden Größen werden neben der Bezeichnung "atomare Einheiten" auch die Bezeichnungen bzw. Abkürzungen Hartree (E_h oder H) und Bohr (a_0 oder bohr) verwendet (vgl. Tab. 4.1). Gelegentlich braucht man für dies Größen die die Umrechnungsfaktoren für in SI-Einheiten:

$$\begin{aligned} 1\ a_0 &= 52.9177\ \mathrm{pm} = 0.529177\text{Å} \\ 1\ E_h &= 27.2113\ \mathrm{eV} \mathrel{\widehat{=}} 2626\ \mathrm{kJ/mol} \end{aligned}$$

In der letzten Gleichung steht ein $\mathrel{\widehat{=}}$ statt $=$, da kJ/mol eine Einheit für Energie pro Stoffmenge (gemessen in mol) ist, während E_h und eV Einheiten für die Energien einzelner Teilchen sind.

Bei der atomaren Einheit für Massen, m_e, muss man aufpassen, dass sie nicht mit der Einheit für Kern- oder Molmassen verwechselt wird.

$$m_e = \frac{1}{1823}\ \mathrm{u} \quad \text{(Einheit für Molmassen)}$$

In atomaren Einheiten vereinfacht sich der Hamiltonoperator für Moleküle zu:

$$\hat{H} = -\sum_A \frac{\Delta_A}{2M_A} - \sum_i \frac{\Delta_i}{2} + \sum_{A<B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} - \sum_{iA} \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} \tag{4.1}$$

4.2 Die Born-Oppenheimer-Näherung: Abtrennung der Kernbewegung

Eine wichtige Näherung, die eng verknüpft ist mit unserer Vorstellung vom Aufbau von Atomen und Molekülen, ist die Abtrennung der Kernbewegung von der Elektronenbewegung. Aufgrund ihrer 1.000 bist 100.000 mal größeren trägen Masse ist die Bewegung der Kerne in der Regel sehr viel langsamer als die Bewegung der Elektronen. Die Elektronen "folgen" instantan der Bewegung der Kerne.

Annahme: Für eine gegebene Anordnung der Kerne (d.h. Bindungsabstände und Winkel) können wir die Wellenfunktion für die Elektronenbewegung so bestimmen, als ob sich die Kerne in Ruhe befinden würden. Die Gesamtwellenfunktion lässt sich in dieser Näherung als Produkt zweier Anteile schreiben:

$$\Psi^{ges}(\vec{r}_i, \vec{R}_A) \approx \Phi^{nuc}(\vec{R}_A) \cdot \Psi^{el}_{\vec{R}_A}(\vec{r}_i) \tag{4.2}$$

Die mathematische Ausformulierung dieses Konzepts geht auf Max Born[1] und J. Robert Oppenheimer[2] (Ann. Phys. 84 (1927) 457) zurück. In der Born-Oppenheimer-Näherung wird die Schrödingergleichung für diesen Wellenfunktionsansatz näherungsweise gelöst.

Strategie zur Näherungslösung der Schrödingergleichung:

1. Man teilt den Hamiltonoperator auf in

$$\hat{H} = \underbrace{-\sum_A \frac{\Delta_A}{2M_A}}_{\hat{T}^{nuc}} \underbrace{-\sum_i \frac{\Delta_i}{2}}_{\hat{T}^{el}} + \underbrace{\sum_{A<b} \frac{Z_a Z_b}{R_{AB}} - \sum_{iA} \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}}}_{\hat{V}(\vec{r}_i, \vec{R}_A)} \tag{4.3}$$

[1] Max Born, deutscher Mathematiker und Physiker, ⋆ 11. Deyember 1882 in Breslau, † 5. Januar 1970 in Göttingen.

[2] Julius Robert Oppenheimer, US-Amerikanischer theoretischer Physiker, ⋆ 22. April 1904 in New York, † 18. Februar 1967 in Princeton. Doktorand von Max Born.

und definiert den "elektronischen" Hamiltonoperator:

$$\hat{H}^{el}(\vec{R}_A) \;=\; \hat{T}^{el} + \hat{V}(\vec{r}_i, \vec{R}_A) \tag{4.4}$$

(Man beachte, daß $\hat{H}^{el}$ den gesamten Operator für die potentielle Energie $\hat{V}$ inklusive der Kern-Kern-Abstossung enthält.)

2. Separations-Ansatz (hier eine Näherung!) für die Wellenfunktion:

$$\Psi^{ges}(\vec{r}_i, \vec{R}_A) \approx \Phi^{nuc}(\vec{R}_A) \cdot \Psi^{el}_{\vec{R}_A}(\vec{r}_i) \tag{4.5}$$

3. Zunächst wird der elektronische Anteil der Wellenfunktion als Eigenfunktion des elektronischen Hamiltonoperators bestimmt:

$$\hat{H}^{el}(\vec{R}_A)\; \Psi^{el}_{\vec{R}_A}(\vec{r}_i) \;=\; E^{el}(\vec{R}_A)\Psi^{el}_{\vec{R}_A}(\vec{r}_i) \tag{4.6}$$

Dies wird für alle in Frage kommenden Kerngeometrien $\vec{R}_A$ getan.

4. Die Schrödingergleichung für die Kernbewegung wird (wenn überhaupt) nur näherungsweise gelöst:

$$\begin{aligned} \hat{H}\Psi^{ges}(\vec{r}_i, \vec{R}_A) \;&=\; \Psi^{el}_{\vec{R}_A}(\vec{r}_i)\Big(\hat{T}^{nuc}\Phi^{nuc}(\vec{R}_A) + E^{el}(\vec{R}_A)\Phi^{nuc}(\vec{R}_A)\Big) \\ &\quad + Rest = E^{ges}\Psi^{ges}(\vec{r}_i, \vec{R}_A) \end{aligned} \tag{4.7}$$

wobei (Produktregel der Differentialrechnung!)

$$\begin{aligned} Rest \;=\; -\sum_A \frac{1}{2M_A}\Big\{ &\Big(\nabla_A \Psi^{el}_{\vec{R}_A}(\vec{r}_i)\Big)\Big(\nabla_A \Phi^{nuc}(\vec{R}_A)\Big) \\ &+ \Phi^{nuc}(\vec{R}_A)\Big(\Delta_A \Psi^{el}_{\vec{R}_A}(\vec{r}_i)\Big)\Big\} \end{aligned} \tag{4.8}$$

In der Born-Oppenheimer- (oder "clamped nuclei"-) Näherung wird der "Rest" (die sogenannte "nicht-adiabatische Kopplung") vernachläßigt.

5. Multiplikation von Gl. (4.7) mit $\Psi^{el}_{\vec{R}_A}(\vec{r}_i)^*$ (wobei $Rest$ vernachlässigt wird) und Integration über die Elektronenkoordinaten führt zur Schröderinger-

gleichung für die Kernbewegung:

$$\overbrace{\int\limits_{\mathbb{R}^{3N_{el}}} \Psi^{el}_{\vec{R}_A}(\vec{r}_i)^* \Psi^{el}_{\vec{R}_A}(\vec{r}_i) d\mathbf{r}_i}^{=1} \left(\hat{T}^{nuc} + E^{el}(\vec{R}_A)\right) \Phi^{nuc}(\vec{R}_A) \tag{4.9}$$

$$= E^{ges} \underbrace{\int\limits_{\mathbb{R}^{3N_{el}}} \Psi^{el}_{\vec{R}_A}(\vec{r}_i)^* \Psi^{el}_{\vec{R}_A}(\vec{r}_i) d\mathbf{r}_i}_{=1} \Phi^{nuc}(\vec{R}_A)$$

Man erhält damit für die Kernwellenfunktion die Gleichung:

$$\underbrace{\left(\hat{T}^{nuc} + E^{el}(\vec{R}_A)\right)}_{\hat{H}^{nuc,BO}} \Phi^{nuc}(\vec{R}_A) = E^{ges} \Phi^{nuc}(\vec{R}_A) \tag{4.10}$$

In der Born-Oppenheimer-Näherung stellen die Eigenwerte $E^{el}(\vec{R}_A)$ des elektronischen Hamiltonoperators ein effektives Potential für die Kernbewegung dar. Sie treten in der Gleichung für die Kernbewegung an Stelle eines Potentials $V(\vec{R}_A)$ auf. Die Auftragung von $E^{el}(\vec{R}_A)$ als Funktion der Bindungsabstände und Winkel wird als Potentialkurve bzw. Potential(hyper)fläche bezeichnet. Minima auf den Potentialkurven- oder flächen sind Gleichgewichtsgeometrien für die Kernbewegung. Es sind solche Gleichgewichtsgeometrien, von denen wir sprechen, wenn wir von Molekülstrukturen reden.

In gebundenen Zuständen schwingen die Kerne um die Gleichgewichtsgeometrie R_e auf der Potentialfläche herum. Da die Potentialflächen nicht so symmetrisch sind, wie das parabelförmige Potential eines harmonischen Oszillators, weicht der mittlere Kernabstand, der in der Literatur mit R_0 bezeichnet wird und sich als Erwartungswert $R_0 = \int \Phi^{nuc,*} R \Phi^{nuc} dR$ berechnen lässt, etwas vom Gleichgewichstabstand R_e ab (vgl. Abb. 4.1).

Die Energiedifferenz zwischen dem Mininum der Potentialkurve und der Energie bei $R \to \infty$ wird in der Literatur als elektronischer Beitrag zur Dissoziationsenergie, D_e bezeichnet. Für die gesamte Dissoziationsenergie einschliesslich der Nullpunktsschwingungsenergie im Schwingungsgrundstand wird das Symbol D_0 verwendet.

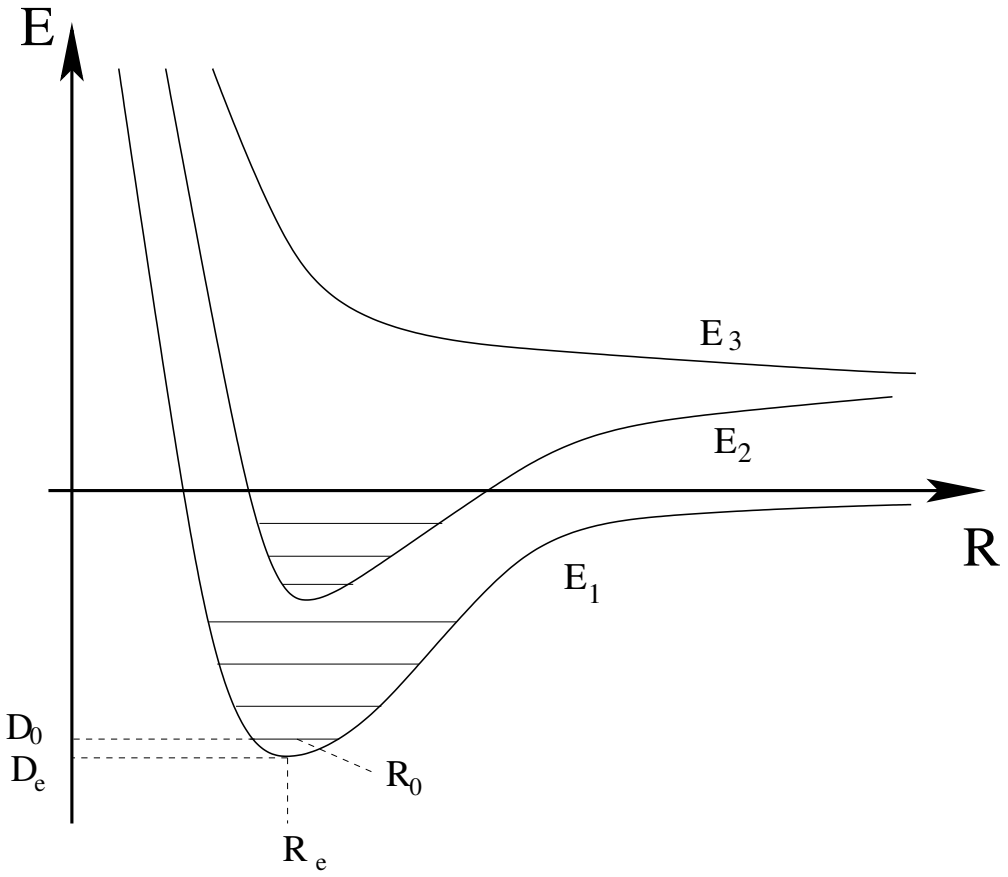


Abbildung 4.1: Potentialkurven zu drei Eigenwerten E_1, E_2 und E_3 von $\hat{H}^{el}$ als Funktionen des Kernabstandes R. Die beiden tieferen Potentialkurven haben Minima. In diesen Zuständen ist das Molekül gebunden und die Kerne schwingen um den Gleichgewichtsabstand. Einige der tiefsten Schwingungsniveaus sind eingezeichnet. Für den Grundzustand sind der Gleichgewichtsabstand (dass Mininum der Potentialkurve) R_e, der Erwartungswert des Bindungsabstandes $R_0 = \int \Phi^{nuc,*} R \Phi^{nuc} dR$, die elektronische Dissoziationsenergie D_e und die gesamte Dissoziationsenergie einschließlich Nullpunktsschwingungsenergie, D_0, eingezeichnet.

4.3 Dirac- oder Bra-Ket-Notation:

Von Dirac wurde eine Kurzschreibweise eingeführt, die sich eng an die Schreibweise für Skalarprodukte in Vektorräumen anlehnt und als Dirac-, Bra-Ket- oder Bracket-Notation[3] bezeichnet wird:

- Quantenmechanische Zustände (Vektoren des Hilbertraumes) werden in der Braket-Notation geschrieben als:

$$\Psi_i(\vec{r}) \longrightarrow |\Psi_i\rangle \text{ oder } |i\rangle \qquad \text{"Ket"} \ ,$$

- die komplex konjugierten Zustände als

$$\Psi_i(\vec{r})^* \longrightarrow \langle i| \qquad \text{"Bra"} \ .$$

- Skalarprodukte werden dann analog zur der in Mathematik verwendeten Schreibweise als

$$\int\limits_{rR^3} \Psi_i^* \Psi_j \, d\tau = \langle i|j\rangle$$

  geschrieben.

- Für hermitesche Operatoren ist $\langle i|\hat{A}j\rangle = \langle \hat{A}i|j\rangle$. Man verwendet deshalb für diese Integrale mit hermiteschen Operatoren die symmetrische Schreibweise:

$$\int\limits_{rR^3} \Psi_i(\vec{r})^* \, \hat{A} \, \Psi_j(\vec{r}) \, d\tau = \langle i|A|j\rangle \ .$$

  Da $\mathbf{A}$ mit $A_{ij} = \langle i|\hat{A}|j\rangle$ für orthonormale Funktionen Ψ_1, Ψ_2, ... die Matrixdarstellung von $\hat{A}$ in dem von Ψ_1, Ψ_2, ... aufgespannten Funktionenraum ist, bezeichnet man $\langle i|\hat{A}|j\rangle$ als Matrixelemente.

4.4 Variationsverfahren

Für Moleküle mit vielen Kernen und Elektronen ist auch die elektronischen Schrödingergleichung nicht ohne weitere Näherungen möglich. Neben dem Separationsansatz ist ein wichtiger Ausgangspunkt für Näherungsmethoden das **Variationsverfahren**. Es beruht auf dem:

[3] von *bracket*, dem englischen Wort für Klammer.

Variationstheorem (Gesetz 4.1) *Ist Ψ_0 die Eigenfunktion, die den Grundzustand beschreibt, (d.h. $\hat{H}\Psi_0 = E_0\Psi_0$ und E_0 der niedrigste Eigenwert), so gibt es keine andere Funktion Ψ im Hilbertraum, die einen tieferen Energieerwartungswert liefert:*

$$E[\Psi] \;=\; \frac{\langle\Psi|\hat{H}|\Psi\rangle}{\langle\Psi|\Psi\rangle} \;\geq\; E_0 \tag{4.11}$$

Für die exakten Eigenfunktionen Ψ_i des Hamiltonoperators ist der Energie-Erwartungswert stationär:

$$\left.\frac{\delta E[\Psi]}{\delta\Psi}\right|_{\Psi=\Psi_i} \;=\; \frac{1}{\langle\Psi_i|\Psi_i\rangle}\left\{\langle\delta\Psi|\hat{H}|\Psi_i\rangle - E_i\langle\delta\Psi|\Psi_i\rangle\right\} + c.c. \;=\; 0 \tag{4.12}$$

(Hierbei steht "c.c." für das komplex konjugierte des voranstehenden Termes.)

Variationsverfahren: Wähle einen Ansatz $\Psi(\vec{r}, c_1, c_2, \ldots)$ mit variablen Parametern c_1, c_2, ... und bestimme dann die optimalen Werte für c_1, c_2, ... so daß die Energie $E[\Psi]$ minimal wird. Die niedrigstmögliche Energie ist zugleich die im Rahmen des gewählten Ansatzes bestmögliche Näherung für die exakte Grundzustandsenergie.

Wie findet man ein Minimum? Notwendige Bedingung: Für die optimalen Parameter muß die erste Ableitung verschwinden:

$$\frac{\partial E[\Psi(\vec{r}, c_1, c_2, \ldots)]}{\partial c_i} \;=\; 0 \qquad \text{für } i = 1, 2, \ldots \tag{4.13}$$

Um sicher zu sein, dass ein so gefundener stationärer Punkt tatsächlich ein Minimum und nicht ein Sattelpunkt oder Maximum ist, muss noch überprüft werden, ob die Hesse-Matrix mit den zweiten Ableitungen $H_{ij} = \frac{\partial^2 E}{\partial c_i \partial c_j}$ an den gefunden stationären Punkten ausschließlich positive Eigenwerte hat.

Tabelle 4.2: Integrale für die Beschreibung des H-Atoms mit dem Wellenfunktionsansatz $\Psi(\alpha) = N(\alpha)e^{-\alpha r}$. Dabei wird verwendet, dass $\int_0^\infty r^m e^{-\alpha r} dr = \frac{m!}{\alpha^{m+1}}$ ist.

Normierungsfaktor:

$$\int_{\mathbb{R}^3} N(\alpha)^2 e^{-2\alpha r} d\tau = N(\alpha)^2 4\pi \int_0^\infty e^{-2\alpha r} r^2 dr = N(\alpha)^2 4\pi \tfrac{2}{(2\alpha)^3} = 1$$
$$\Rightarrow \quad N(\alpha) = \sqrt{\tfrac{\alpha^3}{\pi}}$$

Potentielle Energie:

$$\begin{aligned}\langle\Psi| -\tfrac{1}{r}|\Psi\rangle &= -N(\alpha)^2 \int_{\mathbb{R}^3} e^{-2\alpha r}\tfrac{1}{r} d\tau = -N(\alpha)^2 4\pi \int_0^\infty e^{-2\alpha r} r dr \\ &= -\tfrac{\alpha^3}{\pi} \cdot 4\pi \cdot \tfrac{1}{(2\alpha)^2} = -\alpha \\ &\Rightarrow \quad V(\alpha) = -\alpha\end{aligned}$$

Kinetische Energie:

$$\begin{aligned}\langle\Psi| -\tfrac{\Delta}{2}|\Psi\rangle &= -N(\alpha)^2 \int_{\mathbb{R}^3} e^{-\alpha r}\Big(\tfrac{1}{r}\tfrac{d^2}{dr^2} r\Big) e^{-\alpha r} d\tau \\ &= -N(\alpha)^2 2\pi \int_0^\infty e^{-\alpha r}\Big(\alpha^2 - 2\tfrac{\alpha}{r}\Big) e^{-\alpha r} r^2 dr \\ &= -\tfrac{\alpha^3}{\pi} \cdot 2\pi \cdot \Big(\tfrac{2\alpha^2}{(2\alpha)^3} - \tfrac{2\alpha}{(2\alpha)^2}\Big) = -2\alpha^3 \cdot \Big(-\tfrac{1}{4\alpha}\Big) = \tfrac{\alpha^2}{2} \\ &\Rightarrow \quad T(\alpha) = \tfrac{\alpha^2}{2}\end{aligned}$$

Variationsverfahren für den Grundzustand des H-Atoms (Beispiel 4.1) *Zur Veranschaulichung wollen wir das Variationsverfahren auf den Grundzustand des H-Atoms anwenden. Als Ansatz verwenden wir die Funktion:*

$$\Psi(r, \alpha) = N(\alpha) \cdot e^{-\alpha r} \tag{4.14}$$

mit dem variablen Parameter α. Der Vorfaktor $N(\alpha) = \sqrt{\alpha^3/\pi}$ wird so gewählt, dass Ψ normiert ist auf $\langle\Psi|\Psi\rangle = 1$. Wir erhalten dann für die Energie:

$$E[\Psi] = E(\alpha) = \underbrace{\Big\langle \Psi(r,\alpha)\Big| -\frac{\Delta}{2}\Big|\Psi(r,\alpha)\Big\rangle}_{T(\alpha)} + \underbrace{\Big\langle \Psi(r,\alpha)\Big| -\frac{1}{r}\Big|\Psi(r,\alpha)\Big\rangle}_{V(\alpha)} \tag{4.15}$$

wobei die Berechnung der Integrale (zur Berechnung der Integrale vgl. Tabelle 4.2) ergibt:

$$V(\alpha) = -\alpha \qquad \textit{und} \qquad T(\alpha) = \frac{\alpha^2}{2} \qquad \Rightarrow \qquad E(\alpha) = \frac{\alpha^2}{2} - \alpha \ . \tag{4.16}$$

Die Berechnung des Minimum liefert:

$$0 = \frac{dE}{d\alpha} = \alpha - 1 \qquad \Rightarrow \qquad \alpha = 1 \ . \tag{4.17}$$

Dies ist das gleiche Ergebnis, das auch durch Lösung der Schrödingergleichung für das H-Atom gefunden wurde: Ist der Ansatz für die Wellenfunktion flexibel genug, dann ist das Variationsverfahren äquivalent zur exakten Lösung der Schrödingergleichung. Es ermöglicht aber auch für komplizierte Fälle mit relativ einfachen Wellenfunktionansätzen Näherungslösungen für die Grundzustandswellenfunktion und Energie zu finden.

4.4.1 Linear Combination of Atomic Orbitals (LCAO)

Eine Anwendung des Variationsprinzips ist das LCAO-Verfahren zur Berechnung von Molekülorbitalen. Hierbei ist die Idee, dass die Orbitale (Wellenfunktionen für ein Elektron) in Molekülen näherungsweise als Linearkombination aus wenigen Atomorbitalen (z.B. den Valenzorbitalen) der beteiligten Atome angesetzt werden können.[4]

Vorgehensweise:

1. Wähle eine Menge von Basisfunktionen (Atom-Orbitale oder Näherungen dafür) ϕ_i, $i = 1, \ldots, n \ (\ldots \infty)$ und mache für die Molekülorbitale den Ansatz

$$\psi \ = \ \sum_{i=1}^{n} c_i \phi_i \tag{4.18}$$

   (Der Einfachheit halber nehmen wir im folgenden an, dass die AOs ϕ_i und die Koeffizienten c_i alle reell sind.)

2. Der Energieerwartungswert berechnet sich dann als:

$$E[\vec{c}] \ = \ \frac{\langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} \ = \ \frac{\sum_{ij} c_i \, H_{ij} \, c_j}{\sum_{kl} c_k \, S_{kl} \, c_l} \tag{4.19}$$

   mit

[4] Je mehr Atomorbitale (oder allgemein: Basisfunktionen) in der Linearkombination berücksichtigt werden, desto genauer werden die Ergebnisse sein.

- der Überlapp-Matrix $S_{kl} = \langle\phi_k|\phi_l\rangle$, und
- der Hamilton-Matrix $H_{ij} = \langle\phi_i|\hat{H}|\phi_j\rangle$.

Beide Matrizen sind hermitesch und für reelle AOs und MOs (was wir hier annehmen wollen) reell und symmetrisch:

$$S_{ij} = S_{ji} \qquad \text{und} \qquad H_{ij} = H_{ji}$$

3. Bestimmung des Minimums:

$$\frac{dE[\vec{c}]}{dc_k} = 0 \quad \text{für alle } k = 1, \ldots, n \tag{4.20}$$

Ableitung des Zählers:

$$\frac{d}{d\,c_k}\Big(\sum_{ij} c_i\,H_{ij}\,c_j\Big) \;=\; \sum_j H_{kj}\,c_j + \sum_i c_i\,H_{ik} = 2\sum_j H_{kj}\,c_j \tag{4.21}$$

Ableitung des Nenners (Quotientenregel!):

$$\frac{d}{d\,c_k}\left(\frac{1}{\sum_{ij} c_i\,S_{ij}\,c_j}\right) \;=\; -\frac{2\sum_j S_{kj}\,c_j}{\Big(\sum_{ij} c_i\,S_{ij}\,c_j\Big)^2} = -2\frac{\sum_j S_{kj}\,c_j}{N^2} \tag{4.22}$$

mit der Abkürzung $N = \sum_{ij} c_i\,S_{ij}\,c_j$. Insgesamt erhält man:

$$\frac{dE[\vec{c}]}{d\,c_k} \;=\; 2\frac{\sum_j H_{kj}c_j}{N} + \Big(\sum_{ij} c_i H_{ij} c_j\Big)\cdot(-2)\frac{\sum_j S_{kj}c_j}{N^2} \tag{4.23}$$

$$\;=\; \frac{2}{N}\sum_j (H_{kj} - ES_{kj})\,c_j \;=\; 0 \quad \text{für alle } k \tag{4.24}$$

Wobei im letzten Schritt verwendet wurde, dass $E = (\sum_{ij} c_i H_{ij} c_j)/N$ ist.

Man erhält ein verallgemeinertes Matrix-Eigenwertproblem:

$$\mathbf{H}\vec{c} \;=\; E\mathbf{S}\vec{c} \tag{4.25}$$

Man erhält so viele Lösungen (Eigenwerte E_m und -vektoren $\vec{c}^{(m)}$) wie Basisfunktionen verwendet wurden. Gesucht werden meist jedoch nur die niedrigsten.

Tabelle 4.3: Vergleich zwischen der algebraischen Darstellung von Wellenfunktionen und Operatoren nach Einführung einer Basis als Vektoren und Matrizen, der üblichen Darstellung im Hilbertraum und der Darstellung von Ortvektoren und deren Abbildungen im $\mathbb{R}^3$.

	Hilbertraum der quadratintegrierbaren Funktionen	Unterraum aller Linearkombinationen aus N Basisfunktionen	3-dimensionaler reeller Vektorraum $\mathbb{R}^3$
Elemente	ψ mit $0 < \int_{\mathbb{R}^3} \psi^* \psi \, d\tau < \infty$	$\psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 \ldots$	$\vec{r} = x\vec{e}_x + y\vec{e}_y + z\vec{e}_z$
Dimension	∞	N	3
Norm	$\sqrt{\langle\psi\|\psi\rangle}$	$\sqrt{\langle\psi\|\psi\rangle} = \sqrt{\vec{c}^* \cdot \vec{c}}$	$\sqrt{\vec{r} \cdot \vec{r}}$
Skalarprod.	$\langle\psi_i\|\psi_j\rangle$	$\langle\psi_i\|\psi_j\rangle = \vec{c}_i^* \cdot \vec{c}_j = \vec{c}_i^\dagger \vec{c}_j$	$\vec{r}_i \cdot \vec{r}_j$
Abbildung.	Operatoren $\Psi' = \hat{O}\Psi$	Matrizen $\vec{c}\,' = \mathbf{O}\vec{c}$ mit $O_{ij} = \langle i\|\hat{O}\|j\rangle$	3×3-Matrizen: $\vec{r}\,' = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 0 \\ 3 & -5 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \vec{r}$
Eigenwertgl.	$\hat{H}\psi_i = E_i\psi_i$	$\mathbf{H}\vec{c}_i = E_i\mathbf{S}\vec{c}_i$	$\begin{pmatrix} 3 & 2 & 0 \\ 4 & 5 & 1 \\ 0 & 1 & 2 \end{pmatrix} \vec{r} = a\vec{r}$

- Die Eigenwerte E_m geben die Orbitalenergien der Molekülorbitale an.
- Die Elemente der Eigenvektoren $\vec{c}^{(m)}$ sind die Koeffizienten mit denen die Atomorbitale zu den Molekülorbitalen beitragen:

$$\psi_m \; = \; \sum_{i=1}^{n} c_i^{(m)} \phi_i$$

4.4.2 Exkurs: Hilbertraum, Vektoraum, Operatoren, Matrizen

Durch Einführung einer Basis können in dem Unterraum aller Linearkombinationen von ϕ_1, ϕ_2, …, ϕ_N die Funktionen Ψ durch die Koeffizienten-Vektoren $\vec{c}$ und Operatoren durch Matrizen repräsentiert werden (s. Tabelle 4.3). Man erhält eine algebraische Darstellung der Wellenfunktionen und Operatoren. Zum Beispiel geht die Schrödingergleichung von einer Differentialgleichung 2. Ordnung

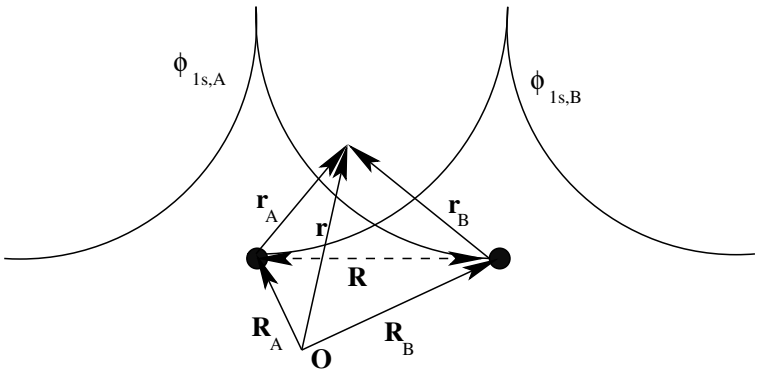


Abbildung 4.2: Das H_2^+-Molekülion. Die Vektoren $\vec{R}_A$ und $\vec{R}_B$ zeigen vom Ursprung O zu den Positionen der beiden Kerne und die Vektoren $\vec{r_A}$ und $\vec{r_B}$ von den Kernen und der Vektor $\vec{r}$ vom Ursprung zur Position des Elektrons.

in eine Matrix-Eigenwertgleichung über, wie wir dies am Beispiel der LCAO-Entwicklung der Molekülorbitale gesehen haben.

4.5 Homonukleare Bindung: das H_2^+-Molekülion

Als einfachstes Beispiel für eine chemische Bindung betrachten wir das Molekülion H_2^+, das wie das H-Atom nur ein Elektron enthält. In der Born-Oppenheimer-Näherung erhalten wir für die elektronische Wellenfunktion (das vom Elektron "besetzte Molekülorbital") die elektronische Schrödingergleichung:

$$\hat{H}_R^{el} = -\frac{\Delta}{2} - \frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B} + \frac{1}{R} \tag{4.26}$$

$$\hat{H}_R^{el}\psi = E^{el}(R)\psi \tag{4.27}$$

Hierbei sind r_A und r_B die Abstände des Elektrons von den beiden Atomkernen und R der Bindungsabstand des H_2^+.

Als erste Näherung kann man die Wellenfunktion ψ als Linearkombination der beiden $1s$-Atomorbitale der beiden H-Atome ansetzen:

$$\phi_{1s,A} = \tfrac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_A} \qquad \phi_{1s,B} = \tfrac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_B} \tag{4.28}$$

$$\psi = c_A\,\phi_{1s,A} + c_B\,\phi_{1s,B} \tag{4.29}$$

Man erhält die Eigenwertgleichung:

$$\mathbf{H}\,\vec{c} \;=\; E\,\mathbf{S}\,\vec{c} \tag{4.30}$$

mit

$$\vec{c} = \begin{pmatrix} c_A \\ c_B \end{pmatrix} \tag{4.31}$$

und

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} \langle\phi_{1s,A}|\hat{H}|\phi_{1s,A}\rangle & \langle\phi_{1s,A}|\hat{H}|\phi_{1s,B}\rangle \\ \langle\phi_{1s,B}|\hat{H}|\phi_{1s,A}\rangle & \langle\phi_{1s,B}|\hat{H}|\phi_{1s,B}\rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} H_{AA} & H_{AB} \\ H_{AB} & H_{AA} \end{pmatrix} \tag{4.32}$$

wobei ausgenutzt wurde das $H_{AB} = H_{BA}$ und, da die beiden Atome gleich sind, auch $H_{AA} = H_{BB}$ ist. Für die Überlapp-Matrix erhält man:

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} \langle\phi_{1s,A}|\phi_{1s,A}\rangle & \langle\phi_{1s,A}|\phi_{1s,B}\rangle \\ \langle\phi_{1s,B}|\phi_{1s,A}\rangle & \langle\phi_{1s,B}|\phi_{1s,B}\rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & S_{AB} \\ S_{AB} & 1 \end{pmatrix} \tag{4.33}$$

da $\phi_{1s,A}$ und $\phi_{1s,B}$ jeweils normiert sind.

Lösung des Eigenwertproblems: (Rechnung 4.1)
Die Eigenwertgleichung $(\mathbf{H} - E\mathbf{S})\,\vec{c} = 0$ *hat nur nichttriviale Lösungen mit* $\vec{c} \neq \vec{0}$ *wenn die Determinante* $|\mathbf{H} - E\mathbf{S}| = 0$ *ist. Für unseren Ansatz mit zwei Basisfunktionen erhalten wir eine quadratische Gleichung,*

$$\begin{vmatrix} H_{AA} - E & H_{AB} - ES_{AB} \\ H_{AB} - ES_{AB} & H_{AA} - E \end{vmatrix} = \Big(H_{AA} - E\Big)^2 - \Big(H_{AB} - ES_{AB}\Big)^2 = 0 \tag{4.34}$$

die sich umschreiben lässt zu:

$$E^2 + 2E\frac{H_{AB}S_{AB} - H_{AA}}{1 - S_{AB}^2} + \frac{H_{AA}^2 - H_{AB}^2}{1 - S_{AB}^2} = 0 \qquad \textit{vgl.: } x^2 + xp + q = 0 \tag{4.35}$$

Die zwei Lösungen $(-\frac{p}{2} \pm \frac{1}{2}\sqrt{p^2 - 4q})$ *sind:*

$$E_+ = \frac{H_{AA} + H_{AB}}{1 + S_{AB}} \qquad\qquad E_- = \frac{H_{AA} - H_{AB}}{1 - S_{AB}} \tag{4.36}$$

Die Eigenvektoren werden nach Einsetzen der Ergebnisse für die Eigenwerte E *als Lösungen des homogenen linearen Gleichungssystems* $(\mathbf{H} - E_\pm\mathbf{S})\vec{c} = 0$ *erhalten. Für* E_+*:*

$$\left(\begin{pmatrix} H_{AA} & H_{AB} \\ H_{AB} & H_{AA} \end{pmatrix} - \frac{H_{AA} + H_{AB}}{1 + S_{AB}} \begin{pmatrix} 1 & S_{AB} \\ S_{AB} & 1 \end{pmatrix}\right) \begin{pmatrix} c_A^{(+)} \\ c_B^{(+)} \end{pmatrix} = 0 \tag{4.37}$$

$$\frac{1}{1 + S_{AB}} \begin{pmatrix} H_{AA}S_{AB} - H_{AB} & H_{AB} - H_{AA}S_{AB} \\ H_{AB} - H_{AA}S_{AB} & H_{AA}S_{AB} - H_{AB} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_A^{(+)} \\ c_B^{(+)} \end{pmatrix} = 0 \tag{4.38}$$

$$\Leftrightarrow (H_{AA}S_{AB} - H_{AB})c_A^{(+)} + (H_{AB} - H_{AA}S_{AB})c_B^{(+)} = 0 \Leftrightarrow c_A^{(+)} = c_B^{(+)} \quad (4.39)$$

Und für E_-:

$$\left(\begin{pmatrix} H_{AA} & H_{AB} \\ H_{AB} & H_{AA} \end{pmatrix} - \frac{H_{AA} - H_{AB}}{1 - S_{AB}} \begin{pmatrix} 1 & S_{AB} \\ S_{AB} & 1 \end{pmatrix}\right) \begin{pmatrix} c_A^{(-)} \\ c_B^{(-)} \end{pmatrix} = 0 \quad (4.40)$$

$$\frac{1}{1 - S_{AB}} \begin{pmatrix} -H_{AA}S_{AB} + H_{AB} & H_{AB} - H_{AA}S_{AB} \\ H_{AB} - H_{AA}S_{AB} & -H_{AA}S_{AB} + H_{AB} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_A^{(-)} \\ c_B^{(-)} \end{pmatrix} = 0 \quad (4.41)$$

$$\Leftrightarrow -(H_{AA}S_{AB} - H_{AB})c_A^{(-)} + (H_{AB} - H_{AA}S_{AB})c_B^{(-)} = 0 \Leftrightarrow c_A^{(-)} = -c_B^{(-)} \quad (4.42)$$

Normierung:

$$\langle\psi|\psi\rangle = \begin{pmatrix} c_A \\ c_B \end{pmatrix}^T \begin{pmatrix} 1 & S_{AB} \\ S_{AB} & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_A \\ c_B \end{pmatrix} = c_A^2 + 2S_{AB}c_Ac_B + c_B^2 = 1 \quad (4.43)$$

Da $c_B^{(\pm)} = \pm c_A^{(\pm)}$ erhalten wir:

$$\left(c_A^{(\pm)}\right)^2 (2 \pm S_{AB}) = 1 \quad \Rightarrow \quad \left(c_A^{(\pm)}\right)^2 = \frac{1}{2 \pm S_{AB}} \quad (4.44)$$

Wählen wir die Lösungen mit positiven $c_A^{(+)}$ am Atom A erhalten wir für die Koeffizienten:

$$c_A^{(+)} = c_B^{(+)} = \frac{1}{\sqrt{2(1 + S_{AB})}} \qquad c_A^{(-)} = -c_B^{(-)} = \frac{1}{\sqrt{2(1 - S_{AB})}} \quad (4.45)$$

4.5.1 Homonukleare Bindung: Ergebnisse

Die beiden Molekülorbitale, die man aus dem einfachen LCAO-Ansatz in Gl. (4.29) erhält sind die Abbildung 4.3 dargestellt. Bei der Lösung zur tieferen Energie E_+ überlappen die beiden Atomorbitale mit gleichem Vorzeichen und dieses MO hat dadurch keinen Knoten. Das Molekülorbital zur höheren Energie hat dagegen eine Knotenebene senkrecht zur Kernverbindungsachse, da hier die beiden AOs mit entgegengesetztem Vorzeichen überlappen.

Um Werte für die Energien als Funktion des Kernabstandes zu erhalten benötigen wir die Matrixelemente H_{AA}, H_{AB} und S_{AB} für das H_2^+-Molekülion. Für

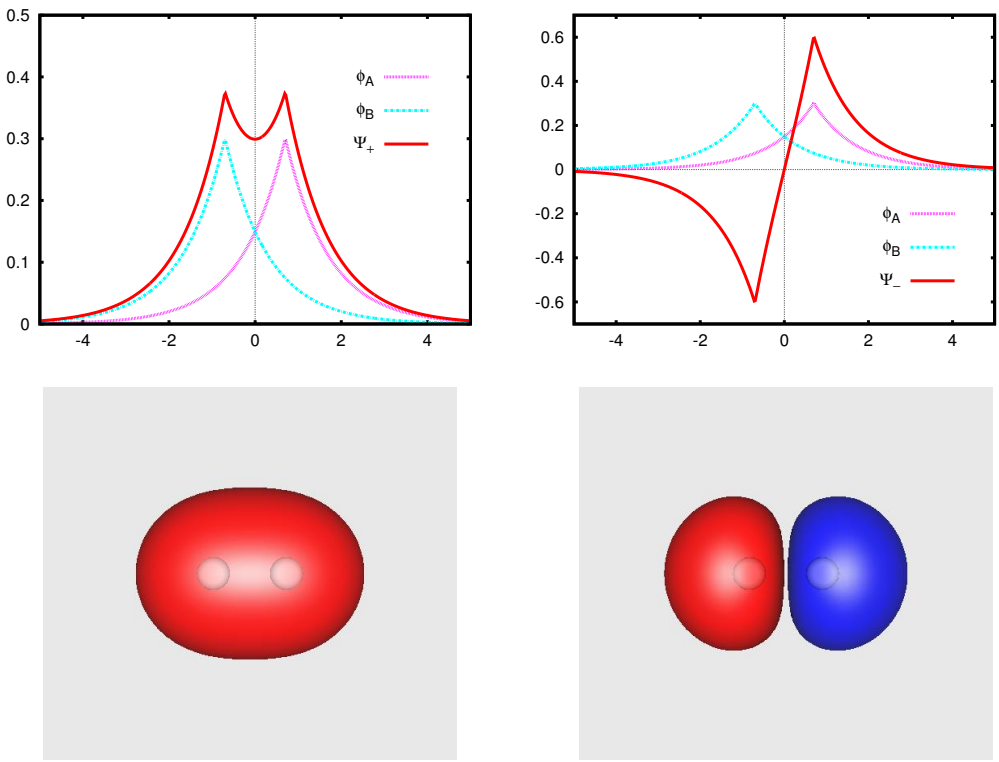


Abbildung 4.3: Die beiden Lösungen für die Molekülorbitale des H_2^+-Molekülions wenn sie als Linearkombination der beiden $1s$-Orbitale der H-Atome angesetzt werden.

diese Integrale erhält man:

$$H_{AA} = E_0 + e^{-2R}\left(1 + \frac{1}{R}\right) \tag{4.46}$$

$$H_{AB} = e^{-R}\left(E_0 - \frac{7}{6}R - \frac{R^2}{6} + \frac{1}{R}\right) \tag{4.47}$$

$$S_{AB} = e^{-R}\left(1 + R + \frac{R^2}{3}\right) \tag{4.48}$$

Dabei ist $E_0 = -\frac{1}{2}$ die Grundzustandsenergie eines H-Atoms. Setzt man diese Ergebnisse in die Ausdrücke für die Eigenwerte in Gl. (4.36) ein, erhält man die in Abbildung 4.4 gezeigten Potentialkurven. Bereits dieses einfache Modell

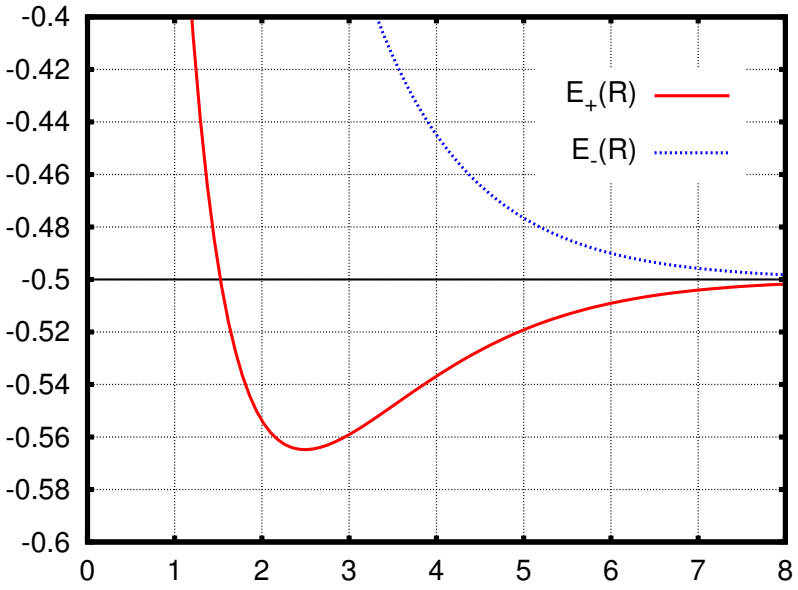


Abbildung 4.4: Potentialkurven für das H_2^+-Molekülion mit dem einfachen LCAO-Ansatz $\psi = c_A\,\phi_{1s,A} + c_B\,\phi_{1s,B}$.

sagt voraus, dass das H_2^+-Molekülion im Grundzustand gebunden ist. Für den Gleichgewichtszustand R_e erhält man ca. 2.5 bohr und für die Dissozationsenergie $D_e = E_+(R_e) - E_(\infty)$ ca. 0.065 E_h oder 1.77 eV.

Die mit dieser groben Näherung berechneten Ergebnisse weichen noch deutlich von den experimentellen Werten ab. Man erhält jedoch sehr schnell genauere Ergebnisse, wenn man einen flexibleren Ansatz für die elektronische Wellenfunktion macht:

- B. N. Finkelstein und G. E. Horowitz (Z. Physik 48 (1928) 188) verwendeten einen Ansatz mit flexiblen Exponenten für die beiden Basisfunktionen. Der einfache LCAO-Ansatz ist gut für große Abstände, da er das richtige Limit für $R \rightarrow \infty$ gibt. Für kürzere Abstände braucht man einen jedoch einen flexibleren Ansatz. Dies wird deutlich, wenn man betrachtet, was für $R \rightarrow 0$ ("united atom") passiert, wenn das H_2^+-Molekülion in He^+ übergeht:

$$\phi_{\mathrm{He}^+}(r) = Ne^{-2r} \tag{4.49}$$

  Um auch dieses Limit richtig beschreiben zu können, benötigt man einen

Tabelle 4.4: Zusammenfassung der Ergebnisse einiger erster Rechnungen zur Bindungslänge und Bindungsenergie des H_2^+-Molekülions.

Ansatz	R_e in bohr	R_e in pm	D_e in eV
LCAO	2.5	132	1.77
Finkelst. & Hor.	2.0	106	2.25
Dickinson	2.0	106	2.73
Experiment	2.0	106	2.78

Ansatz, der erlaubt, dass der Exponent für die s-Funktion für kurze Abstände anwächst bis er für $R \to 0$ den Wert 2 angenommen hat. Finkelstein und Horowitz verallgemeinerten dafür den LCAO-Ansatz zu

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2(1+S_{AB})}}\Big(Ne^{-\zeta r_A} + Ne^{-\zeta r_B}\Big) \tag{4.50}$$

wobei der Exponent ζ wird für jeden Abstand optimiert wurde.

- B. N. Dickinson (J. Chem. Phys. 1 (1933) 317) erweiterte diesen Ansatz mit p-Atomorbitalen (Polarisationsfunktionen), um zu berücksichtigen, dass das Potential, in dem sich die Elektronen bewegen im H_2^+-Molekülion, anders als in Atomen, nicht sphärisch symmetrisch ist. Dadurch weicht die Wellenfunktion von einer reinen Überlagerung zweier s-Funktionen ab. Diese Polarisation lässt sich durch Basisfunktionen mit höherem Drehimpuls beschreiben:

$$\Psi = c\Big(\phi_{1s,A} + \phi_{1s,B}\Big) + d\Big(\phi_{2p_z,A} - \phi_{2p_z,B}\Big) \tag{4.51}$$

- Heute verwendet man in Computer-Programmen zur Molekülberechnung Linearkombinationen aus vielen Funktionen mit verschiedenen (festen) Exponenten ζ und verschiedenen Drehimpulsquantenzahle und kann damit das H_2^+-Molekülion nahezu beliebig genau beschreiben.

4.5.2 Die Ursache chemischer Bindung

Die exakte Potentialkurve für den Grundzustand von H_2^+ und die Beiträge der kinetischen und potentiellen Energie zur Bindungsenergie sind in Abbildung 4.5

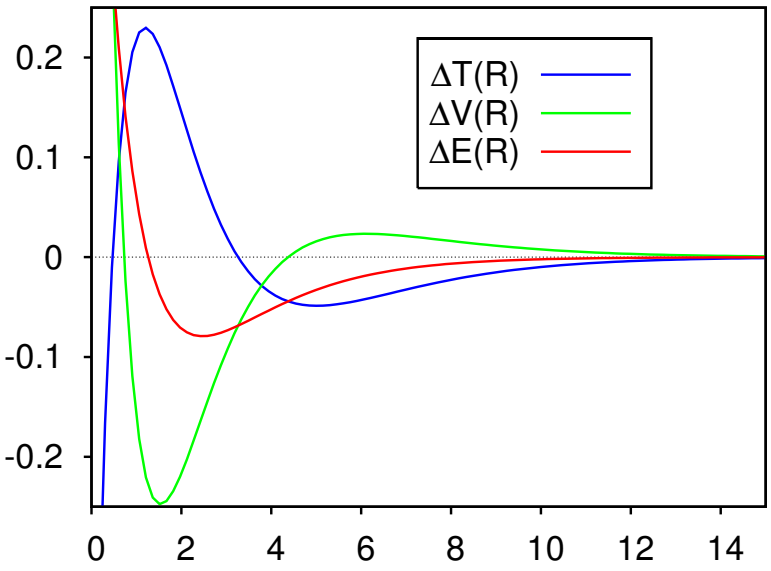


Abbildung 4.5: Die Bindungsenergie des H_2^+-Molekülions als Funktion des Bindungsabstandes, $\Delta E(R)$, und ihre Aufteilung in Beiträge der kinetischen ($\Delta T(R)$) und potentiellen ($\Delta V(R)$) Energie.

gezeigt. Man erkennt, dass es vom Kernabstand abhängt mit welchem Vorzeichen die kinetische und die potentielle Energie zur Bindungsenergie beitragen. Bei Überlappung von AOs mit gleichem Vorzeichen entsteht ein bindendes über beide Kerne delokalisiertes (d.h. verteiltes) MO ohne das dabei eine neue Knotenebene entsteht:

- Bei großen Kernabständen hat ein Elektron in diesem Orbital mehr "Platz". Dadurch nimmt seine kinetische Energie bei der Überlappung der Orbitale durch die größere Delokalisation des Elektrons zunächst ab.[5]

- Bei kürzeren Abständen wird das Elektron von beiden Kernen stark angezogen. In Folge dessen nimmt zusätzlich die Amplitude des Orbitals in der Nähe beider Kerne zu und fällt schneller mit dem Kern-Elektron-Abstand ab (größere Exponenten ζ). Dies führt zur einer Absenkung der potentiellen

[5] Vergleiche mit dem "Teilchen im Kasten", bei dem die kinetische Energie umgekehrt proportional zur Kastenlänge ist: $E = \frac{n^2 h^2}{8ml^2}$.

Energie. Da das Elektron hierdurch jedoch näher an Kernen lokalisiert wird geschieht dies auf Kosten zunehmender kinetischer Energie.

- Bei der Gleichgewichtsgeometrie (Minimum der Potentialkurve $\Delta E(R)$) wird eine weitere Abnahme der potentiellen Energie der Elektronen durch die Zunahme der kinetischen Energie und der Kern-Kern-Abstoßung gerade kompensiert. An der Gleichgewichtsgeometrie ist im Vergleich zu den getrennten Atomen die potentielle Energie erniedrigt und die kinetische Energie erhöht. Die Energien stehen im Verhältnis $\Delta E(R) : \Delta V(R) : \Delta T(R) = 1 : 2 : -1$.

Bei Überlappung von AOs mit entgegengesetzten Vorzeichen ensteht ein antibindendes Orbital mit einer zusätzlichen neuer Knotenebene. Ein solches Orbital hat eine Gesamtenergie, die größer ist, als die Energie der beiden AOs. Die Potentialkurve des antibindenden Zustandes steigt mit abnehmenden Kernabstand an und hat kein Minimum.

4.5.3 Änderung der Elektronendichte bei chemischer Bindung

Die bindende bzw. antibindende Überlappung der Atomorbitale führt zu einer charakteristischen Abweichung der Elektronendichte vom Mittelwert der Dichten eines H-Atoms an der Position des Kerns A bzw. an der Position des Kerns B:

- Im bindenden Orbital nimmt durch Überlappung der AOs mit gleicher Phase die Elektronendichte zwischen den Kernen zu Man findet im Bereich zwischen den Atomen eine konstruktive Interferenz der AOs.

- Die Überlappung der AOs mit ungleichem Vorzeichen im antibindenden Orbital führt zu einer Erniedrigung der Elektronendichte zwischen den Kernen. Hier hat man im Bereich zwischen den Atomen eine destruktive Interferenz der AOs.

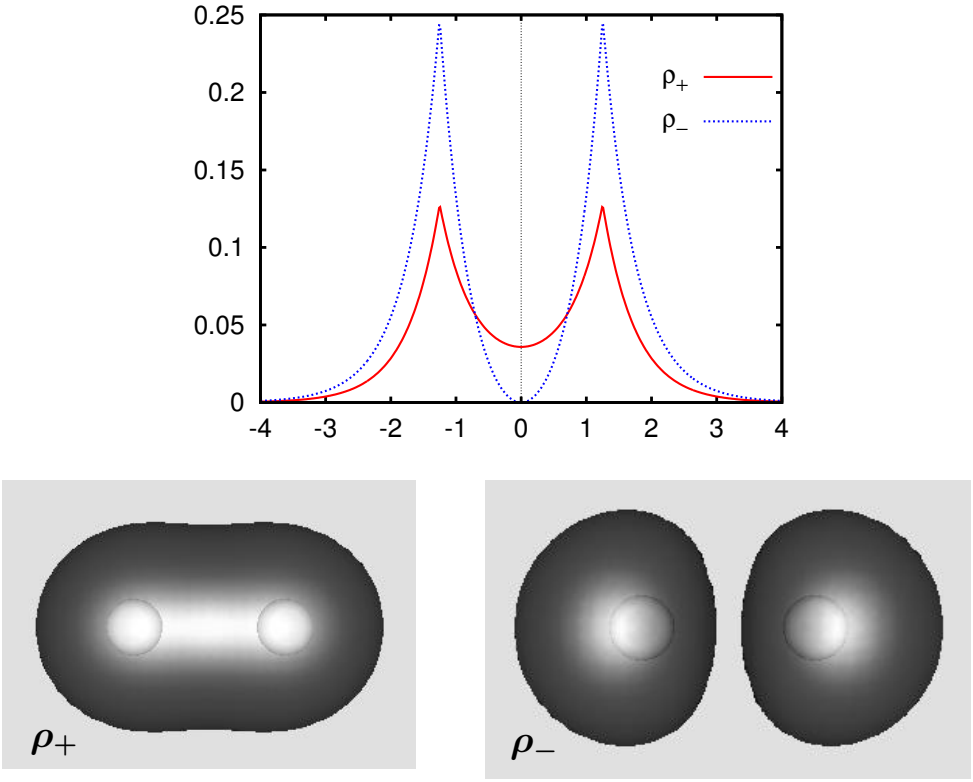


Abbildung 4.6: Die Elektronendichten des H_2^+-Molekülions im bindenden Grund- (ρ_+) und im antibindenden angeregten Zustand (ρ_-). Die obere Teilabbildung gibt die Dichten entlang der Z-Achse als Funktion der Z-Koordinate an, die beiden unteren Teilabbildungen zeigen Isoflächen der beiden Dichten an.

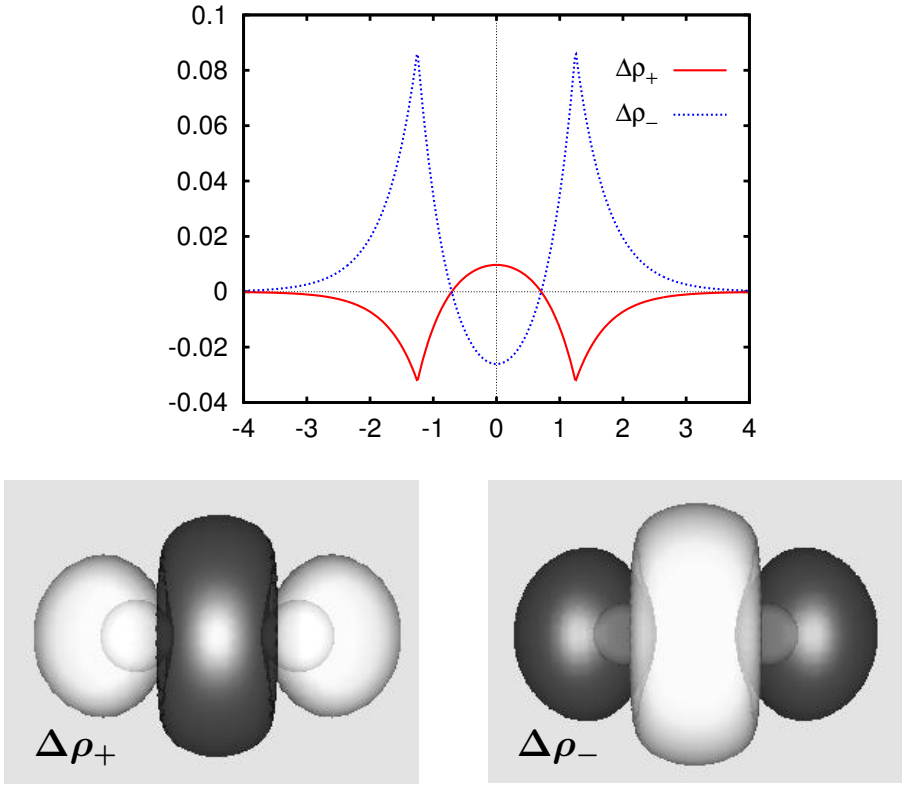


Abbildung 4.7: Änderung der Elektronendichten im H_2^+-Molekülion aufgrund der Interferenz der Atomorbitale im bindenden Grund- (ρ_+) und im antibindenden angeregten Zustand (ρ_-). Die obere Teilabbildung gibt die Dichteänderungen entlang der Z-Achse als Funktion der Z-Koordinate an. Die beiden unteren Teilabbildungen zeigen Isoflächen der Dichteänderungen an. Dabei umhüllen helle Isoflächen Bereiche in denen die Dichte durch die Interferenz verringert und dunkle Isoflächen Bereiche in denen die die Dichte durch die Interferenz erhöht wurde.

Für den einfachen LCAO-Ansatz mit festem Exponenten $\zeta = 1$ erhält man für die beiden Wellenfunktionen ψ_+ und ψ_-,

$$\psi_\pm \quad = \quad \frac{1}{\sqrt{2 \pm 2S_{AB}}} \Big(\phi_{1s,A} \pm \phi_{1s,B} \Big) \quad , \tag{4.52}$$

und damit als Ergebnis für die Elektronendichten ρ_+ bzw. ρ_-:

$$\rho_\pm \quad = \quad |\psi|^2 = \frac{1}{2 \pm 2S_{AB}} \Big(|\phi_{1s,A}|^2 \pm 2\phi_{1s,A}\phi_{1s,B} + |\phi_{1s,B}|^2 \Big) \tag{4.53}$$

Dies läßt sich aufteilen in:

$$\rho_\pm = \underbrace{\tfrac{1}{2}|\phi_{1s,A}|^2 + \tfrac{1}{2}|\phi_{1s,B}|^2}_{\frac{1}{2}\rho_{1s,A}+\frac{1}{2}\rho_{1s,B}} \pm \underbrace{\tfrac{1}{1\pm S_{AB}}\left(\phi_{1s,A}\phi_{1s,B} - \tfrac{S_{AB}}{2}(|\phi_{1s,A}|^2 + |\phi_{1s,B}|^2)\right)}_{\Delta\rho} \tag{4.54}$$

Der erste Term in Gl. (4.54), $\frac{1}{2}\rho_A + \frac{1}{2}\rho_B$ ist das Mittel der Elektronendichten eines einzelnen H-Atoms an Position A bzw. an Position B. Der zweite Term gibt die Änderung $\Delta\rho$ der Elektronendichte aufgrund der Interferenz der Atomorbitale an. Abbildungen 4.6 zeigt die Elektronendichten des H_2^+-Molekülions in den beiden betrachteten Zuständen. Der durch die Inteferenz der Atomorbitale entstehende Beitrag $\Delta\rho$ ist in Abbildung 4.7 dargestellt.

4.5.4 Vereinfachte Energiediagramme für unpolare Bindungen

Die Ausdrücke für die Eigenwerte (4.36) lassen sich umschreiben zu:

$$E_\pm = \frac{H_{AA} \pm H_{AB}}{1 \pm S_{AB}} = H_{AA} \pm \frac{H_{AB} - H_{AA}S_{AB}}{1 \pm S_{AB}} \tag{4.55}$$

$$= H_{AA} \pm \frac{\beta}{1 \pm S_{AB}} \approx E_A \pm \beta \tag{4.56}$$

Die Größe $\beta = H_{AB} - H_{AA}S_{AB} = \beta$ bezeichnet man als reduziertes Resonanzintegral. Der Term $\beta/(1 \pm S_{AB})$ gibt den durch Interferenz der AOs entstehenden Energiebeitrag an. Man erhält in der einfachen LCAO-Näherung das im linken Teil von Abb. 4.8 gezeigte Energieniveauschema.

Die Änderung der Exponenten, die in der LCAO-Näherung vernachlässigt wird, führt zu einer zusätzlichen Stabilisierung beider MOs. Dieser Fehler der LCAO-Näherung ist oft von einer ähnlichen Größenordnung, wie der Beitrag des Nenners $1 \pm S_{AB}$ für β. Daher ist ein einfacheres Energieniveauschema, das $1 \pm S_{AB}$ im Nener für β vernachlässigt, wie im rechten Teil der Abb. 4.8 gezeigt, oft eine realistischere Darstellung. Dabei sind das bindende und das antibindende Energieniveau im Molekül symmetrisch um das Niveau im Atom E_A herum aufgespalten.

Regel 4.2 *Bei homonuklearer (d.h. unpolarer) Bindung sind im MO-Schema das bindende (E_+) und antibindende (E_-) Energieniveau näherungsweise symmetrisch um das Energieniveau des isolierten Atoms (E_a) angeordnet.*

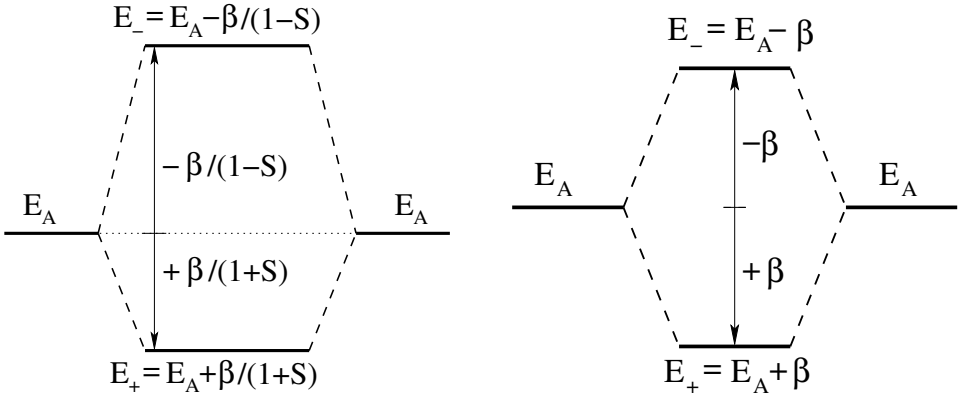


Abbildung 4.8: *Links:* schematische Aufspaltung der Energieniveaus bei der Bildung einer homonuklearen Bindung in ein bindendes und ein antibindendes MO in der LCAO-Näherung. *Rechts:* vereinfachtes Aufspaltungsschema, das im Nenner für β den Beitrag des Überlapps $\pm S$ vernachlässigt.

4.5.5 Das Hückel-Modell

Eine sehr einfache Näherung um homonukleare (unpolare) Bindungen zwischen mehreren gleichartigen Atomen zu beschreiben wurde von Erich Hückel (1896–1980) entwickelt. Die **Hückel-Näherung** (oder das **Hückel-Modell**) geht von der Annahme aus, dass die betrachteten Molekülorbitale als Linearkombination gleichartiger AOs angesetzt werden, wobei mit jedes beteiligte Atom je ein AO beiträgt. Das Hückel-Modell wurde vor allem zur Beschreibung von π-Elektronensystemen in konjugierten Kohlenwasserstoffen entwickelt.

Hückel-Näherung:

1. Für die MOs wird ein einfacher LCAO-Ansatz gemacht: $\psi_k = \sum_k \phi_i c_{ik}$, wobei jedes Atom i mit einem gleichartigen Atomorbital ϕ_i beiträgt.[6]

2. Die AOs werden als näherungsweise orthogonal zueinander angenommen

$$S_{ij} = \langle \phi_j | \phi_i \rangle = \begin{cases} 1 & \text{für } j = i \\ 0 & \text{für } j \neq i \end{cases} \tag{4.57}$$

[6]In konjugierten Kohlenwasserstoffen trägt hier jedes C-Atom ein p_z-Orbital zum π-Elektronensystem bei.

3. und die Hamilton-Matrix wird approximiert durch:

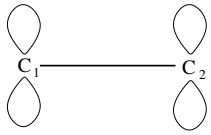
$$H_{ij} \;=\; \langle \phi_j | \hat{H} | \phi_i \rangle \;=\; \begin{cases} \alpha & \text{für } j = i \\ \beta & \text{wenn } j, i \text{ Bindungspartner} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \tag{4.58}$$

   mit $\alpha < 0$ als der Orbitalenergie des AOs am isolierten Atom
   $\beta < 0$ dem reduzierten Resonanzintegral

4. Man erhält die Koeffizienten und Energien der Molekülorbitale dann als Lösungen des Matrix-Eigenwertproblems:

$$\mathbf{H}\vec{c}^{(k)} = E_k \vec{c}^{(k)}$$

Die π-Bindung im Ethen C_2H_4 (Beispiel 4.2)



Im Ethen-Molekül sind an der π-Bindung beide C-Atome jeweils mit ihrem p_z-Orbital beteiligt. Wir erhalten das 2×2-Eigenwertproblem:

$$\begin{pmatrix} \alpha & \beta \\ \beta & \alpha \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix}$$

Das charakteristische Polynom:

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = \beta^2 \cdot \begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} = \beta^2 (x^2 - 1) = 0$$

wobei $x = (\alpha - E)/\beta$ substituiert wurde um eine übersichtlichere Gleichung zu erhalten. Das Polynom hat Nullstellen an den Lösungen des linearen Gleichungssystems $x^2 - 1 = 0$, also bei $x = \pm 1$ Die Energie-Eigenwerte erhalten nach Auflösung der Substitutuionsgleichung nach E:

$$x = (\alpha - E)/\beta \quad \Leftrightarrow \quad E = \alpha - \beta x \quad \Rightarrow \quad E = \alpha \mp \beta$$

Bestimmung der (normierten) Eigenvektoren:

$$\begin{pmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} xc_1 + c_2 \\ c_1 + xc_2 \end{pmatrix} = 0 \quad \textit{und} \quad \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = c_1^2 + c_2^2 = 1$$

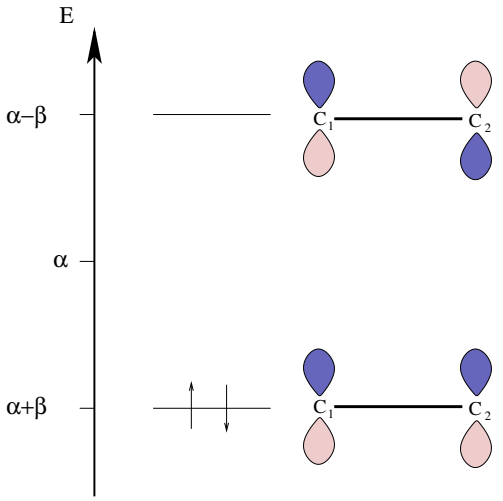
Für $x = -1$ (bzw. $E = \alpha + \beta$):

$$-c_1 + c_2 = 0 \;\Rightarrow\; c_2 = c_1; \quad 2c_1^2 = 1 \;\Rightarrow\; c_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \;\Rightarrow\; \vec{c} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

Für $x = +1$ (bzw. $E = \alpha - \beta$):

$$c_1 + c_2 = 0 \;\Rightarrow\; c_2 = -c_1; \quad 2c_1^2 = 1 \;\Rightarrow\; c_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \;\Rightarrow\; \vec{c} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}$$

Wir erhalten ganz ähnlich wie im H_2^+-Molekülion ein bindendes Molekülorbital ohne Vorzeichenwechsel mit der Energie $\alpha + \beta$ und ein antibindendes Molekülorbital mit Vorzeichenwechsel mit der Energie $\alpha - \beta$ (beachte, dass $\beta < 0$).



4.6 Heteronukleare Bindung

Für heteronukleare Bindungen kann man den gleichen einfachen LCAO-Ansatz machen, wie im homonuklearen Fall, nur dass nun die Energien der beteiligten Atomorbitale nicht mehr gleich sind. Betrachten wir wieder zunächst ein einfaches Modellsystem bei dem von jedem Atom nur ein einziges Atomorbital an der Bindung beteiligt ist, wie z.B. im LiH^+, wenn das $1s$-Coreorbital des Li-Atoms vernachlässigt wird. Wir machen wieder für die Molekülorbitale den Ansatz:

$$\psi \;=\; c_A\phi_A + c_B\phi_B \tag{4.59}$$

und erhalten in der LCAO-Näherung (vgl. Abschnitt 4.4.1) ein 2×2-Matrix-Eigenwertproblem:

$$\mathbf{H}\vec{c} \;=\; E\mathbf{S}\vec{c} \tag{4.60}$$

mit dem Matrixelementen

$$H_{AB} \;=\; H_{BA} \;=\; \langle\phi_A|\hat{H}|\phi_B\rangle\,, \tag{4.61}$$
$$H_{AA} \;=\; \langle\phi_A|\hat{H}|\phi_A\rangle\,, \tag{4.62}$$
$$H_{BB} \;=\; \langle\phi_B|\hat{H}|\phi_B\rangle\,, \tag{4.63}$$

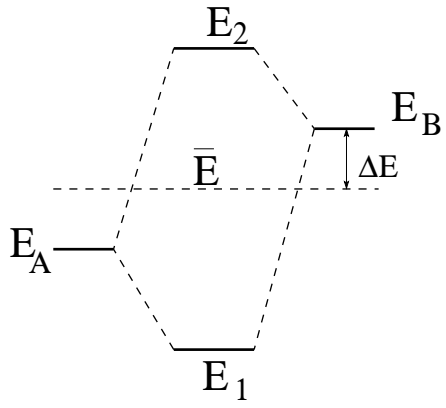


Abbildung 4.9: Energiediagramm (MO-Diagramm) für eine heteronukleare Bindung an der von jedem Atom ein Atomorbital beteiligt ist.

wobei nun $H_{AA} \neq H_{BB}$ ist. Für das charakteristische Polynom erhält man nun

$$0 = |\mathbf{H} - E\mathbf{S}| = \begin{vmatrix} H_{AA} - E & H_{AB} - ES_{AB} \\ H_{AB} - ES_{AB} & H_{BB} - E \end{vmatrix} \tag{4.64}$$

$$= (H_{AA} - E)(H_{BB} - E) - (H_{AB} - ES_{AB})^2 \tag{4.65}$$

Diese quadratische Gleichung für die Energien der Molekülorbitale hat die beiden Lösungen:

$$E_{1,2} = \frac{\bar{E} - H_{AB}S_{AB}}{1 - S_{AB}^2} \pm \frac{1}{1 - S_{AB}^2} \times \sqrt{\frac{\Delta E^2}{4} + (H_{AB} - H_{AA}S_{AB})(H_{AB} - H_{BB}S_{AB})} \tag{4.66}$$

wobei $\bar{E} = (H_{AA} + H_{BB})/2$ der Mittelwert und $\Delta E = H_{BB} - H_{AA}$ die Differenz der Energien der AOs ist. Für die Koeffizienten mit denen die Atomorbitale c_A und c_B zu den MOs beitragen erhält man:

$$c_A = \frac{1}{\sqrt{1+t^2}} \quad \text{und} \quad c_B = \frac{t}{\sqrt{1+t^2}} \quad \text{mit} \quad t = \frac{E_{1,2} - H_{AA}}{H_{AB} - E_{1,2}S_{AB}} \,. \tag{4.67}$$

Grenzfälle der heteronuklearen Bindung:
Etwas einfacher zu überblickende Ergebnisse erhält man in den Grenzfällen, in

denen einer der beiden Terme unter der Wurzel in Gl. (4.66) sehr viel kleiner als der andere wird und die Wurzel durch die ersten Terme einer Taylor-Reihe angenähert werden kann.[7]

- **Ionischer Grenzfall:** Hier ist die Differenz zwischen den Energien der beiden AOs (d.h. zwischen den Ionisierungenergien) sehr groß im Vergleich zu den Interferenztermen H_{AB} und $H_{AA}S_{AB}$ bzw. $H_{BB}S_{AB}$, also $\Delta E^2 \gg |(H_{AB} - H_{AA}S_{AB})(H_{AB}H_{BB}S_{AB})|$. Man erhält dann für die Energien der MOs näherungsweise:

$$E_1 \approx H_{AA} - \frac{(H_{AB} - H_{AA}S_{AB})^2}{\Delta E(1 - S_{AB})^2} \qquad E_2 \approx H_{BB} + \frac{(H_{AB} - H_{BB}S_{AB})^2}{\Delta E(1 - S_{AB})^2} \tag{4.68}$$

  Die Zusatzstabilisierung von E_1 (im Vgl. zu H_{AA}) bzw. die Destabilisierung von E_2 (im Vgl. zu H_{BB}) durch die Interferenzbeiträge von H_{AB} und S_{AB} ist umso größer, je größer S_{AB} und je kleiner ΔE ist (d.h. je ähnlicher die Orbitalenergien der AOs sind).

- **kovalenter Grenzfall (schwach polare Bindung):** Für schwach polare Bindungen ist der Energieunterschied zwischen der beteiligen Atomorbitalen dagegen (fast) vernachlässigbar im Vergleich zu den Interferenztermen, also $\Delta E^2 \ll |(H_{AB} - H_{AA}S_{AB})(H_{AB} - H_{BB}S_{AB})|$ und man erhält für die Energieniveaus im Molekül näherungsweise:

$$E \approx \bar{E} \pm \frac{\beta}{1 \pm S_{AB}} \pm \frac{\Delta E^2}{8\beta(1 - S_{AB}^2)} \approx \bar{E} \pm \beta \pm \frac{\Delta E^2}{8\beta} \tag{4.69}$$

  mit $\beta = H_{AB} - \bar{E}S_{AB}$. Das Ergebnis ist ähnlich zum homonuklearen (unpolaren) Fall, aber mit einer zusätzlichen Stabilisierung (bzw. -destabilisierung) von $\Delta E^2/8\beta$, die mit zunehmender Polarität größer wird.

Regel 4.3 *Polare Bindungen sind etwas stabiler als unpolare Bindungen zwischen vergleichbaren Atomen.*

[7] Taylor-Entwicklung der Quadratwurzel um den Punkt $x = x_0$ herum: $\sqrt{x_0 + h} \approx \sqrt{x_0} + \frac{h}{2\sqrt{x_0}} + \ldots$ für $x_0 \gg h$.

Disproportionierungsreaktion $\mathbf{Br_2 + Cl_2 \rightarrow 2BrCl}$ (Beispiel 4.3)
Die Bildung der Interhalogenverbindung $BrCl$ aus Br_2 und Cl_2 ist ein Beispiel für Disproportionierungsreaktionen vom Typ $\mathrm{A_2 + B_2 \rightarrow 2AB}$. Die Reaktionenergie für die Disproportionierung berechnet sich als:

$$\Delta E_{Reaktion} = 2E(\mathrm{AB}) - E(\mathrm{A_2}) - E(\mathrm{B_2}) \tag{4.70}$$

Liegen in allen drei Moleküle kovalente Einfachbindungen vor und ist die Bindung in AB nur schwach polar, erhalten wir für die Reaktionenergie

$$\begin{aligned} \Delta E_{Reaktion} &\approx 4\Big(\bar{E} + \beta_{AB} + \frac{\Delta E^2}{8\beta_{AB}}\Big) - 2\Big(E_A + \beta_{A_2}\Big) - 2\Big(E_B + \beta_{B_2}\Big) \\ &\approx 4\beta_{AB} - 2\beta_{A_2} - 2\beta_{B_2} + \frac{\Delta E^2}{2\beta_{AB}} \end{aligned} \tag{4.71}$$

Für ähnliche Atome findet man, dass $\beta_{AB} \approx \frac{1}{2}(\beta_{A_2} + \beta_{B_2})$ ist. Setzt man dies ein, erhält man:

$$\Delta E_{Reaktion} \approx +\frac{\Delta E^2}{2\beta_{AB}} \approx +\frac{\Delta E^2}{\beta_{A_2} + \beta_{B_2}} \tag{4.72}$$

Dieses einfache Modell sagt für Disproportionierungsreaktionen zwischen ähnlichen Atomen eine exotherme Reaktionsenergie proportional zu ΔE^2 voraus, wobei ΔE, die Differenz der Ionisierungsenergien, in etwa proportional zu Elektronegativitätsdifferenz ist. $\beta_{A_2} + \beta_{B_2}$ ist die Summe der homonuklearen Bindungsenergien.

4.7 MO-Diagramme für zweiatomige Moleküle

Aus den Ergebnissen des letzten Abschnittes, 4.6, ergeben sich wichtige Schlussfolgerungen für den allgemeinen Fall einer chemische Bindung zwischen Atomen mit mehreren Energieniveaus und Elektronen.

Regel 4.4 *Die (De-)Stabilisierung (anti-)bindender Molekülorbitale im Vergleich zu den Atomorbitalen durch die Resonanzbeiträge von β und S ist umso größer:*

- *je größer die Überlappung (β, S) ist und*

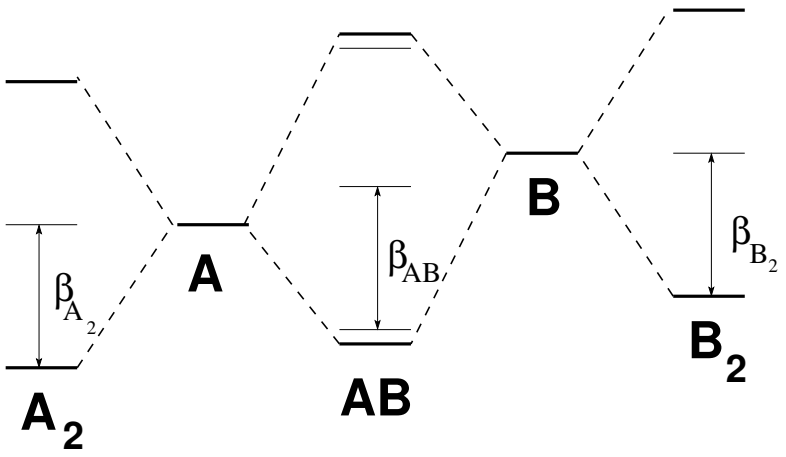


Abbildung 4.10: Energiediagramm für Disproportionierungsreaktionen vom Typ Typ $\mathrm{A}_2 + \mathrm{B}_2 \rightarrow 2\mathrm{AB}$ für den Fall, das in A_2, B_2 und AB jeweils kovalente Einfachbindungen vorliegen und die Bindung in AB nur schwach polar ist.

- *je geringer die Differenz ΔE zwischen den Orbitalenergien der AO's ist.*

Daraus folgt insbesondere:

- Resonanzbeiträge zwischen zwei Core-Orbitalen sind vernachlässigbar, da diese Orbitale zu schnell mit dem Elektron-Kern-Abstand abfallen um bei realistischen Bindungsabständen merklich zu überlappen.
- Resonanzbeiträge zwischen einem Core- und einem Valenzorbital sind ebenfalls vernachlässigbar, das sie bei realistischen Bindungsabständen nur wenig überlappen können, aber die ΔE sehr groß ist.

Für qualitative Betrachtungen reicht es daher aus nur die Valenzorbitale zu berücksichtigen.

4.7.1 Das Aufbauprinzip

Bislang haben wir Modellsysteme mit nur einem Elektron betrachtet und für diese Einelektronen-Wellenfunktionen ("Orbitale") und Energieniveaus ("Orbitalener-

gien") berechnet oder qualitativ abgeschätzt. Für Mehrelektronensystem kommen einige neue Phänomene hinzu, wie Spin und Pauliprinzip hinzu, die wir erst in Kapitel 6 genauer betrachten wollen.

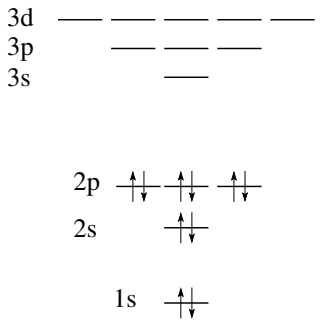
Für qualitative Betrachtungen können wir aber annehmen, dass wir Mehrelektronen-Wellenfunktionen im Rahmen einen Separationsansatzes aus Einelektronen-Wellenfunktionen (Orbitalen) aufbauen und die Gesamtenergie der Elektronen näherungsweise durch die Summe der **Orbitalenenergien** ϵ_i der besetzten Orbitale abschätzen können:

$$E_{gesamt} \approx \sum_{i=1}^{N_{el}} \epsilon_i \tag{4.73}$$

Dabei muss das Pauli-Prinzip (s. Kapitel 6) berücksichtigt werden, d.h. jedes Orbital darf nur mit maximal zwei Elektronen, einem mit α-Spin ("spin up") und einem mit β-Spin ("spin down") besetzt werden.

Aufbauprinzip (Regel 4.5) *Die niedrigste Gesamtenergie erhält man, wenn die Elektronen — unter Berüksichtigung des Pauliprinzips — die tiefstmöglichen Orbitale besetzen. Dies bezeichnet man als das* ***Aufbauprinzip****.*

Der Grundzustand des Neon-Atoms (Beispiel 4.4) *Die Reihenfolge der tiefsten Orbitale im Neon-Atom ist* $1s - 2s - 2p - 3s - 3p - 3d \ldots$ *wobei die* p*-Orbitale dreifach und die* $3d$*-Orbitale fünffach entartet sind. Diese Orbitale müssen für das ungeladene Atom mit insgesamt 10 Elektronen besetzt werden. Man erhält damit für den Grundzustand die* ***Besetzung*** *oder* ***Konfiguration*** $1s^2 2s^2 2p^6$*, die in der nebenstehenden Abbildung schematisch gezeigt ist.*



Hundsche Regel (Regel 4.6) *Bei unvollständiger Besetzung eines Energieniveaus werden zunächst alle entarteten Orbitale des Energieniveaus mit parallem Spin besetzt. Erst dann erfolgt eine Besetzung der Orbitale mit antiparallem Spins.*

4.7.2 Slater-Regeln zur Abschätzung der Orbitalenergien in Atomen

Die Orbitalenergien der Atome können mit den folgenden von John C. Slater[8] entwickelten empirischen Regeln abgeschätzt werden:

1. Die AOs werden wie folgt in Schalen eingeteilt:

$$(1s)(2s,2p)(3s3p)(3d)(3f)(4s4p)(4d)(4f)\ldots$$

2. Die Orbitalenergien werden berechnet als:

$$\epsilon_i = -\frac{1}{2}\frac{Z_{eff,i}^2}{n^2}$$

   Dabei ist n die Hauptquantenzahl und $Z_{eff,i} = Z - S_i$, wobei S_i die Abschirmung der Kernladung Z durch Elektronen in den inneren Schalen berücksichtigt.

3. Die Abschirmkonstante S_i wird durch folgende Regeln bestimmt:

   (a) Elektronen in der gleichen Schale tragen je 0.35 (Ausnahme: 0.30 für $1s$) zu S bei.

   (b) Für Elektronen in einer $(nsnp)$-Schale tragen Elektronen in der unmittelbar tieferen (links stehenden) Schale mit je 0.85 und alle Elektronen in noch tieferen Schalen mit je 1.00 zu s bei.

   (c) Für Elektronen in einer (nd)- oder (nf)-Schale tragen alle Elektronen in tieferen (links stehenden) Schalen mit je 1.0 zu S bei.

   (d) Elektronen in einer höheren (rechts stehenden) Schale tragen zu S nicht bei.

4.7.3 Einfluss der Symmetrie

Für die Überlappungs- und Resonanzintegrale spielt die Symmetrie der Orbitale eine große Rolle. So sind z.B. in einem linearen Molekül Überlappungs- und Resonanzintegrale zwischen s-Orbitalen an einem und p_x- oder p_y-Orbitalen[9] an einem anderen Atom aus Symmetriegründen Null.

[8] John C. Slater, 1900–1976, amerikanischer Physiker und theoretischer Chemiker.

[9] Standardmäßig wird in linearen Molekülen die Z-Achse entlang der Kernverbindungachse ausgerichtet.

Tabelle 4.5: Atom- und Molekülorbitale und ihre Symmetrie bzgl. Drehung um die Molekülachse (die gleichzeitig die Z-Achse ist. Der Betrag der Quantenzahl l_z gibt gleichzeitig die Anzahl der Knotenebenen an, die die Z-Achse enthalten.

$\|l_z\|$	in Atomen	in linearen Molekülen
0	s	σ
0	p_z	σ
1	p_x	π_x
1	p_y	π_y
0	d_{z^2}	σ
1	d_{xz}	π_x
1	d_{yz}	π_y
2	d_{xy}	δ_{xy}
2	$d_{x^2-y^2}$	$\delta_{x^2-y^2}$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$

In linearen Molekülen werden die Orbitale nach den Eigenwerten der z-Komponente des Drehimpulsoperators $\hat{l}_z$ klassifiziert (vgl. Abschnitt 3.5.3), dessen Quantenzahl gleichzeitig die Anzahl der Knotenebenen angibt, die die Molekülachse (die gleichzeitig die Z-Achse ist) enthalten. Für s-, p- und d-Atomorbitale ist in Tabelle 4.5 zusammengefasst, welche Molekülorbitale daraus in linearen Molekülen hervorgehen. Zwischen Orbitalen mit unterschiedlichen Symmetrien (σ, π_x, π_y, ...) bzgl. der Molekülachse sind die Resonanz- und Überlappungsintegrale Null, da sich aus Symmetriegründen positive und negative Beiträge zum Integranden gegenseitig wegheben.

Regel 4.7 *Bei Bindungsbildung können nur solche AOs miteinander wechselwirken und zu gleichen MOs beitragen, die bzgl. aller Symmetrielemente des betrachteten Moleküls das gleiche Symmetrieverhalten haben. Nur für Orbitale gleicher Symmetrie können Resonanz- und Überlappintegrale von Null verschiedene Werte haben.*

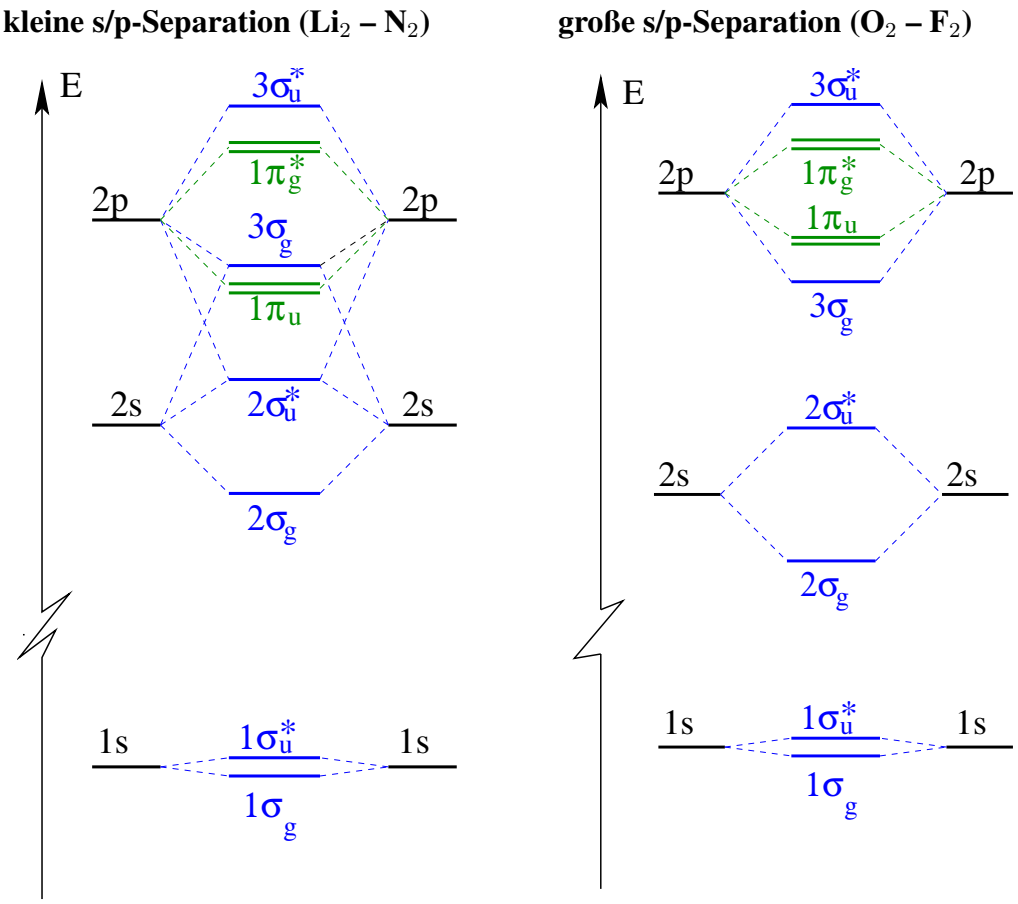


Abbildung 4.11: MO-Diagramme für homonukleare zweiatomige Moleküle der ersten Langperiode Li_2, Be_2, B_2, C_2, N_2, O_2, F_2, Ne_2.

4.7.4 MO-Diagramme für homonukleare zweiatomige Moleküle

Mit den Ergebnissen der vorangegangenen Abschnitte können wir nun die Energieniveaus für einfache Moleküle abschätzen. Der einfachste Fall sind die homonuklearen zweiatomigen Moleküle der ersten Langperiode, Li_2 – Ne_2.

Dazu trägt man in einem sogenannten MO-Diagramm am linken und rechten Rand die Energieniveaus der isolierten Atome auf (vgl. Abb. 4.11). In der Mitte werden dann die Energieniveaus im Molekül aufgetragen und durch Linien mit den Energieniveaus der Atomorbitale verbunden, die am meisten zum jeweiligen Molekülorbital beitragen. Dabei können nur jeweils Atomorbitale mit der gleichen

Symmetrie bezüglich Rotation um die Bindungsachse (σ, π, ...) und Inversion am Zentrum (g oder u) mit einander wechselwirken und ein bindendes und ein antibindendes Molekülorbital bilden. Die größe der Aufspaltung ist abhängig davon wie stark die beteiligten Atomorbitale überlappen:

- Die Atomorbitale inneren Schalen („Core"-Orbitale) überlappen nur sehr gering, da sie sehr schnell mit dem Elektron-Kern-Abstand abfallen („klein" oder „steil" sind).
- Bei den Valenzorbitalen nimmt die Überlappung und Aufspaltung in der Reihenfolge p_π–p_π < s–s < s–p_σ < p_σ–p_σ zu. (Wobei p_π die senkrecht zur Bindungsachse ausgerichteten p-Orbitale sind und p_σ die parallel zur Bindungsachse ausgerichteten p-Orbitale.)

Ähnlich wie die Atomorbitale, werden auch die Molekülorbitale jeweils innerhalb einer Symmetriespezies (σ_g, σ_u, π_g, π_u, etc.) mit einer Quantenzahl durch nummeriert. Antibindende Molekülorbitale werden mit einem Stern $*$ markiert. Meist werden in MO-Diagrammen nur die Orbitale berücksichtigt, die aus den Valenzorbitalen der Atome entstehen, da die Orbitale der inneren Schalen („Core"-Orbitale) nicht wesentlich zur Bindung beitragen.

Für Atome mit einer großen Energieunterschied zwischen s- und p-Valenzorbitalen erhält man ein MO-Diagramm wie es im rechten Teil von Abb. 4.11 gezeigt ist (in der Periode Li–Ne ab O_2). Ist der Energieunterschied zwischen s- und p-Valenzorbitalen nur gering, kommt es zusätzlich zu einer Wechselwirkung zwischen s- und p_σ-Orbitalen. Dies führt zu einer zusätzlichen Stabilisierung (Energiesenkung) der tiefer liegenden σ_g- und σ_u^*-MOs und einer Destabilisierung der höher liegenden σ_g- und σ_u^*-MOs. Hierdurch kommt, wie im linken Teil Abb. 4.11 gezeigt, das Energieniveau des höheren σ_g-Orbitals oberhalb des π_u-Energieniveaus zu liegen (in der Periode Li–Ne für Li_2–N_2). Für Atome tiefer im Periodensystem ist die Separation der s- und p-Energieniveaus größer und der im rechten Teil von Abb. 4.11 gezeigte Fall trifft schon auf Atome früherer Hauptgruppen zu. In der zweiten Langperiode Na_2–Ar_2 liegt die Grenze gerade bei Al_2, für das die Orbitale $5\sigma_g$ und $2\pi_u$ nahezu die gleichen Orbitalenergien haben. So hat Si_2 im Grundzustand die Besetzung $\ldots 5\sigma_g^2 2\pi_u^2$ mit zwei ungepaarten Elektronen, die auf beiden $2\pi_u$-Orbitale verteilt sind, während der Grundzustand für das C_2-Molekül die Besetzung $\ldots 1\pi_u^4 3\sigma_g^0$ hat, in der alle Elektronen gepaart sind.

Für eine qualitative Abschätzung der Bindungsstärke kann man eine **Bindungsordnung** berechnen:

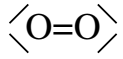
$$B.O. = \frac{1}{2}\big(n_{bind} - n_{antibind}\big) \tag{4.74}$$

Tabelle 4.6: Besetzung der Molekülorbitale in der Serie der homonuklearen zweiatomigen Moleküle Li_2–Ne_2. Unter u.E. ist die Anzahl der ungepaarten Elektronen und unter B.O. die Bindungsordnung angeben.

	Besetzung	u.E.	B.O.	R_e/pm	D_e/eV
Li_2	$1\sigma_g^2\,1\sigma_u^2\,2\sigma_g^2$	0	1	267	1
Be_2	$1\sigma_g^2\,1\sigma_u^2\,2\sigma_g^2\,2\sigma_u^2$	0	0	—	—
B_2	$1\sigma_g^2\,1\sigma_u^2\,2\sigma_g^2\,2\sigma_u^2\,1\pi_u^2$	2	1	159	3
C_2	$1\sigma_g^2\,1\sigma_u^2\,2\sigma_g^2\,2\sigma_u^2\,1\pi_u^4$	0	2	124	6.3
N_2	$1\sigma_g^2\,1\sigma_u^2\,2\sigma_g^2\,2\sigma_u^2\,1\pi_u^4\,3\sigma_g^2$	0	3	109	9.8
O_2	$1\sigma_g^2\,1\sigma_u^2\,2\sigma_g^2\,2\sigma_u^2\,3\sigma_g^2\,1\pi_u^4\,1\pi_g^2$	2	2	112	5.1
F_2	$1\sigma_g^2\,1\sigma_u^2\,2\sigma_g^2\,2\sigma_u^2\,3\sigma_g^2\,1\pi_u^4\,1\pi_g^4$	0	1	141	1.6
Ne_2	$1\sigma_g^2\,1\sigma_u^2\,2\sigma_g^2\,2\sigma_u^2\,3\sigma_g^2\,1\pi_u^4\,1\pi_g^4\,3\sigma_u^2$	0	0	—	—

Dabei ist n_{bind} die Anzahl der Elektronen in bindenden und $n_{antibind}$ die Anzahl der Elektronen in antibindenden Molekülorbitalen. In Tabelle 4.6 sind die Ergebnisse für die Moleküle Li_2 – Ne_2 zusammengefasst.

Eine einfache Beschreibung der Bindungssituation mit Lewis-Formeln (Valenzstrich-Formeln) gibt oft die Verhältnisse nicht richtig wieder, wenn Schalen teilweise besetzt sind. Ein prominentes Beispiel hierfür ist das Sauerstoff-Molekül O_2, für das die Lewis-Formel mit einer Doppelbindung



alle zwölf Valenzelektronen als gepaart anzeigt. Aus der MO-Theorie erhalten wir für den Grundzustand des O_2-Moleküls die Besetzung $\ldots 3\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^2$. Das Ergebnis für die Bindungsordnung ist ebenfalls 2, da $3\sigma_g$ und $1\pi_u$ bindend und $1\pi_g$ antibindend ist. Die zwei Elektronen im $1\pi_g$-Niveau besetzen aber jeweils einzeln die beiden entarteten MOs (mit parallelen Spins), so dass im Grundzustand zwei Elektronen ungepaart sind („Triplett-Sauerstoff“; „Singulett-Sauerstoff“ sind Sauerstoff-Moleküle die durch Angeregung in energiereichere Zustände aktiviert wurden; s. Abschn. 6.4.1).

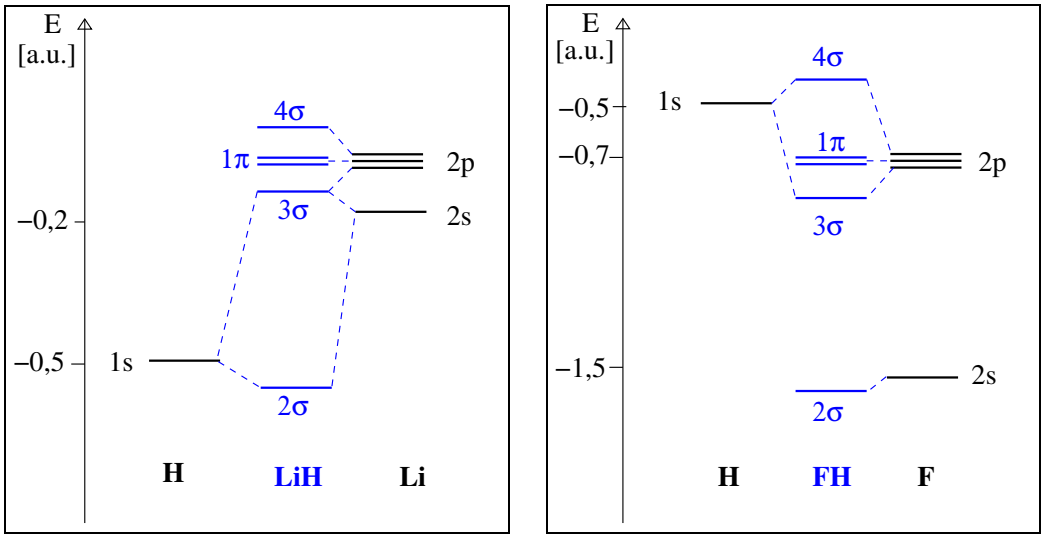


Abbildung 4.12: MO-Diagramme für LiH (links) und FH (rechts) als Beispiele für polare zweiatomige Moleküle.

4.7.5 MO-Diagramme für heteronukleare zweiatomige Moleküle

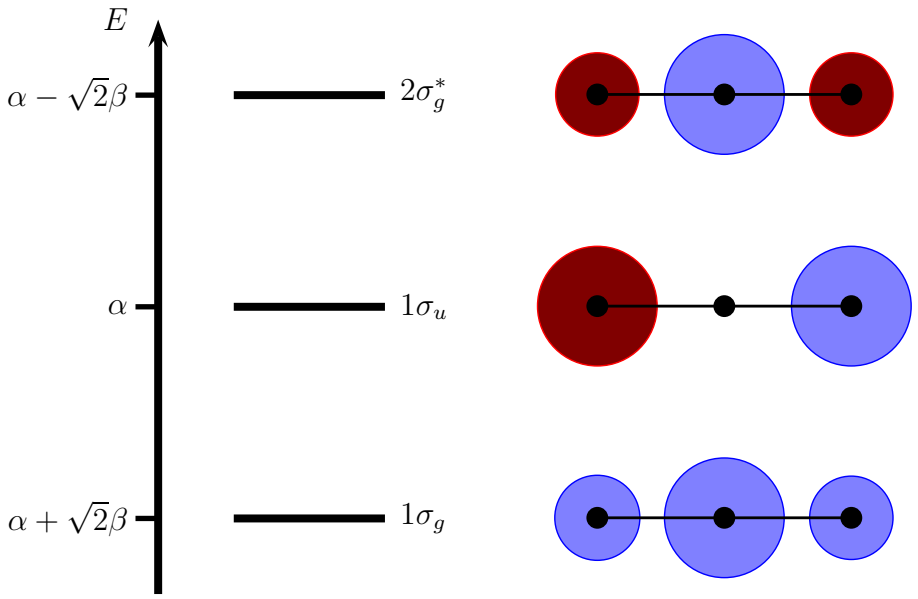
Die Konstruktion von MO-Diagrammen für heteronukleare zweiatomige Moleküle geschieht nach den gleichen Regeln, nur dass nun die Energieniveaus für die getrennten Atome nicht für beide Bindungspartner gleich sind. Die hat zur Folge, dass die beiden Atome mit ihren Orbitalen nicht mehr zur Hälfte an jedem Molekülorbital beteiligt sind: Zu einem Molekülorbital tragen diejenigen Atomorbitale am stärksten bei, deren Orbitalenergie sich am wenigsten von der Orbitalenergie des MOs unterscheiden. Als Beispiele sind in Abbildung 4.12 MO-Diagramme für Lithiumhydrid und Fluorwasserstoff gezeigt.

In LiH trägt kommt der größte Beitrag zum bindenden Molekülorbital 2σ vom Wasserstoff-Atom. Das bindende Elektronenpaar hat daher in der Nähe des H-Atoms eine größere Aufenthaltswahrscheinlichkeit als in der Nähe des Li-Atoms. Im Lithiumhydrid hat das H-Atom eine negative und das Li-Atom eine positive Partialladung.

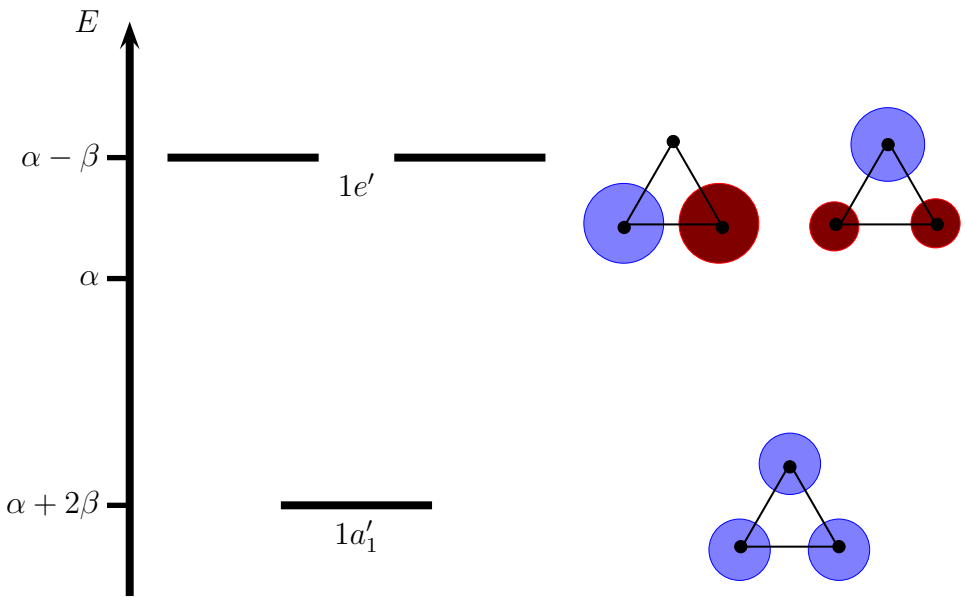
Im Fluorwasserstoff dagegen liegt das $1s$-Orbital des H-Atoms energetisch oberhalb der Valenzorbitale des F-Atoms. Dadurch trägt das $2p_z$-Orbital der F-Atoms am stärksten zum bindenden Molekülorbital 3σ bei. In dieser Verbindung ist trägt das H-Atom eine positiv und das F-Atom eine negative Partialladung.

4.8 Mehratomige Moleküle: Walsh-Diagramme und Walsh-Regeln

Betrachten wir zunächst als einfaches Modellsystem das H_3-Molekül, für das wir die Molekülorbitale und ihre Energien in den Grenzfällen einer linearen Anordnung (Bindungswinkel 180°) und eines Dreirings (Bindungswinkel 60°) näherungsweise mit dem Hückelmodell ausrechnen können. Für die lineare Anordnung finden wir für die Energien der drei MOs $E_1 = \alpha + \sqrt{2}\beta$, $E_2 = \alpha$ und $E_3 = \alpha - \sqrt{2}\beta$. Alle drei MOs sind σ-Orbitale (keine Knotenebene, die die Molekülachse enthält), wobei die Orbitale zu den Energien E_1 und E_3 bezüglich einer Punktspiegelung am Schwerpunkt (Inversion) eine gerade und das Orbital zur Energie E_2 eine ungerade Symmetrie hat. Die Molekülorbitale werden dem entsprechend mit $1\sigma_g$, $1\sigma_u$ und $2\sigma_g^*$ bezeichnet.



Für einen Dreiring finden wir ein Molekülorbital mit der Orbitalenergie $E_1 = \alpha + 2\beta$ und zwei entartete MOs zur Energie $E_{2,3} = \alpha - \beta$. Der H_3-Ring hat die Symmetrie der Punktgruppe D_{3h}. In dieser Punktgruppe werden Orbitale, die unter allen Symmetrieoperationen symmetrisch sind, mit a_1' bezeichnet. Zweifach entartete Orbitale, die symmetrisch bezüglich Spiegelung an der Ebene senkrecht zur Hauptdrehachse sind, werden mit e' bezeichnet.



Zwischen den Ergebnisse für diese beiden Grenzfälle können wir nun den Verlauf der Orbitalenergien als Funktion des Bindungswinkels für $\angle = 60° - 180°$ interpolieren. Dazu tragen wir in einem sogenannten **Walsh-Diagramm** auf der linken und rechten Seite die Energieniveaus für die beiden Grenzfälle auf. Allgemein versteht man unter einem Walsh-Diagram die Auftragung von Orbitalenergien als Funktion eines Bindungswinkels oder eines Bindungsabstands. Solche Diagramme werden auch als **Korrelationsdiagramme** bezeichnet, da sie zeigen welche Orbitale entlang einer Verzerrungskoordinate ineinander übergehen oder „korreliert“ sind.

Bei einer Verkleinerung des Bindungswinkels von 180° auf 60° müssen die Molekülorbitale der linearen Kette kontinuierlich in die Orbitale des Dreiring übergehen und auch die Orbitalenergien müssen stetige Funktionen (d.h. ohne Sprünge) des Bindungswinkels sein. Wir können daher anhand der Knotenebenen und der Symmetrie bezüglich der Symmetrieelemente, die bei der Geometrieänderung erhalten bleiben, identifizieren, welche Orbitale ineinander übergehen. Wichtig ist in diesem Fall insbesondere die Spiegelebene senkrecht zur ehemaligen Molekülachse der linearen Anordnung. Daran erkennen wir, dass das $1\sigma_g$ Orbital in das Molekülorbital $1a'_1$ und die Orbitale $1\sigma_u$ und $2\sigma_g^*$ in die entarteten e'-Orbitale übergehen. Wir verbinden daher im Walsh-Diagramm die zugehörigen Energieniveaus miteinander. Für Winkel zwischen 60° und 180° hat H_3 noch C_{2v}-Symmetrie. In dieser Punktgruppe werden Orbitale, die symmetrisch unter allen Symmetrieoperationen sind, mit a_1 bezeichnet und Orbitale, die symmetrisch

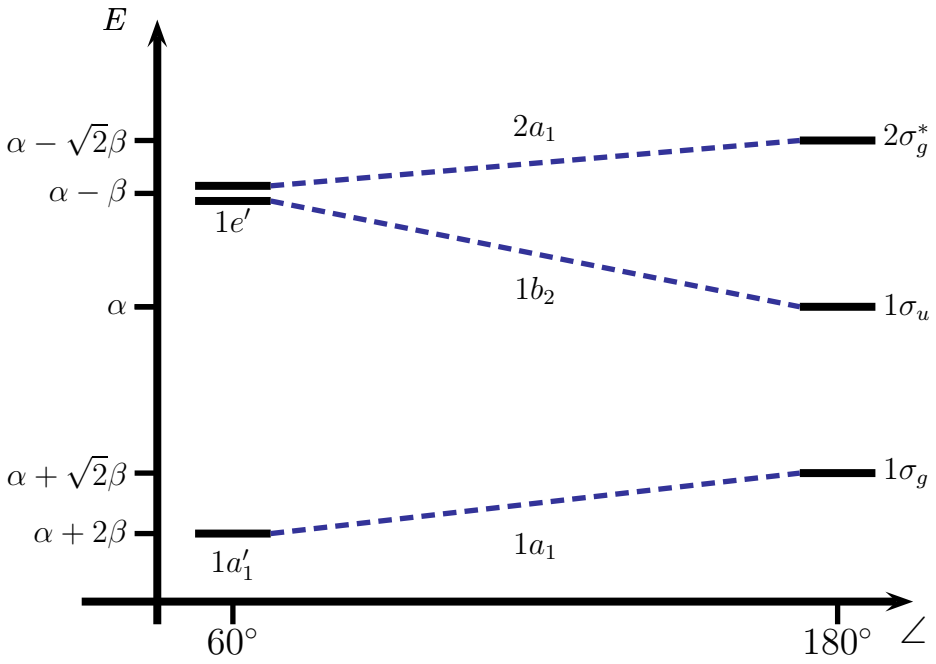


Abbildung 4.13: Walsh-Diagramm für das H_3-Molekül.

bezüglich Spiegelung an der Molekülebene aber antisymmetrisch bezüglich Spiegelung an der Ebene senkrecht dazu sind, werden mit b_2 bezeichnet.

Aus diesem Walsh-Diagramm können wir ablesen, wie sich die Orbitalenergen als Funktion des Bindungswinkels verändern. Berechnen wir die Gesamtenergie als Summe der Energien aller besetzten MOs (wobei doppelt besetzte MOs zweimal betragen), können wir aus einem Walsh-Diagramm für eine gegebene Anzahl von Elektronen näherungsweise ablesen, wie sich die Gesamtenergie als Funktion des des Bindungswinkels verändert. Für H_3 ($1a_1$ doppelt besetzt, $1b_2$ einfach besetzt) ist die ringförmige Anordnung energetisch etwas günstiger als eine lineare Anordnung. Für das Anion H_3^- ist jedoch die lineare Anordnung deutlich günstiger, da die Energie des MOs $1b_2$ mit dem Bindungswinkel schneller abnimmt, als die Energie des MOs $1a_1$ zunimmt.

4.8.1 AH_2-Moleküle

Der einfachste Typ dreiatomiger Moleküle, die auch tatsächlich in der Chemie eine Rolle spielen, sind die AH_2-Moleküle wobei A ein Atom der ersten Langperiode (Li–Ne) ist: BeH_2, BH_2, CH_2, NH_2 und OH_2. Im linearen Grenzfall können

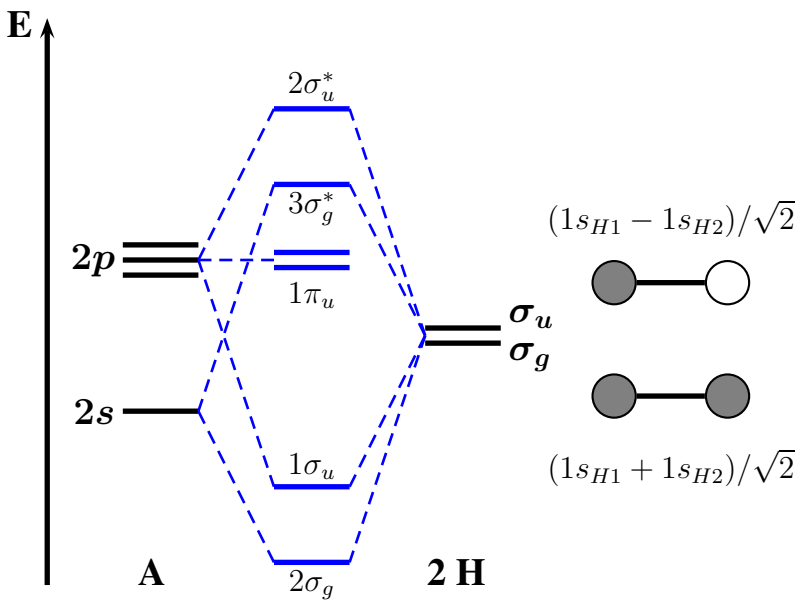


Abbildung 4.14: MO-Diagramm für ein lineares Molekül vom Typ AH_2. Es sind nur die Valenzorbitale abgebildet, nicht das Molekülorbital $1\sigma_g$, das aus dem $1s$-Orbital des A-Atoms entsteht. Das MO-Diagramm zeigt den Fall, dass Zentralatom und H-Atome ähnlich elektronegativ sind.

wir für diese Moleküle relativ einfach die Orbitale mithilfe eines MO-Diagramms konstruieren. Dazu werden werden zunächst aus den $1s$-Orbitalen an den Wasserstoff-Atomen die Linearkombinationen $(1s_{H1}+1s_{H2})/\sqrt{2}$ und $(1s_{H1}-1s_{H2})/\sqrt{2}$ gebildet um Ausgangsorbitale zu erhalten, die die Symmetrie des Moleküls (hier D_{2h}) wiederspiegeln: Die Linearkombination mit gleichen Vorzeichen ist vom Symmetrietyp σ_g (rotationssymmetrisch und „gerade“ Symmetrie bezüglich Punktspiegelung) und die Linearkombination mit ungleichen Vorzeichen vom Symmetrietyp σ_u (ebenfalls rotationssymmetrisch, aber „ungerade“ Symmetrie bezüglich Punktspiegelung).

Wir können dann in einem MO-Diagramm, wie in Abb. 4.14 gezeigt, die Atomorbitale des A-Atoms auf der einen Seite und die beiden Linearkombinationen der $1s$-Orbitale der H-Atome auf der anderen Seite auftragen. Das in der Abbildung nicht gezeigte $1s$-Core-Orbital des Zentralatoms A wird im AH_2-Molekül mit $1\sigma_g$ bezeichnet. Aus den Valenzorbitalen des Zentralatoms und den beiden Wasserstoff-Orbitalen entstehen sechs Molkülorbitale, die sich für den Fall, dass sich Zentralatom und H-Atome nur wenig in ihrer Elektronegativität unterschei-

den, wie folgt zusammensetzen:

- Die σ_g-Linearkombination der Wasserstoff-Orbitale wechselwirkt mit dem $2s$-Orbital des Zentralatoms. Dies führt zur Bildung eines bindenden MOs $2\sigma_g$, zu dem das tiefer liegende $2s$-Orbital des A-Atoms den größen Beitrag liefert, und eines antibindendes MOs $3\sigma_g^*$, an dem die Wasserstoff-Orbitale mit einem größeren Anteil beitragen.

- Die σ_u-Linearkombination der Wasserstoff-Orbitale hat die gleiche Symmetrie wie das $2p$-Orbital des Zentralatoms, das entlang der Bindungsachse ausgerichtet ist ($2p_\sigma$). Diese Orbitale bilden das bindende $1\sigma_u$ und das antibindende $2\sigma_u^*$ MO, wobei diesmal die Wasserstoff-Orbitale mit dem größeren Beitrag am bindenden MO beteiligt sind.

- Aus den beiden $2p$-Orbitalen des Zentralatoms, die senkrecht zur Bindungsachse orientiert sind ($2p_\pi$), entstehen die zweifach entarteten $1\pi_u$-Molekülorbitale.

Je elektronegativer das Zentralatom ist, mit desto größeren Gewichten tragen seine $2s$- und $2p$-Orbitale zu den bindenden MOs $2\sigma_g$ und $1\sigma_u$ bei.

Ausgehend von Molekülorbitalen für den linearen Fall können wir abschätzen wie sich die Orbitale und ihre Energien bei Abwinkelung des Moleküls verändern (vgl. Abb. 4.15). Durch die Abwinklung verändert sich der Überlapp zwischen den Orbitalen:

1. Zwischen den Wasserstoff-Orbitalen kommt es (abhängig von den Vorzeichen) zu einer bindenden oder antibindenden Wechselwirkung:
   Dies führt für für die aus den MOs $2\sigma_g$ und $3\sigma_g^*$ enstehenden $2a_1$ und $4a_1^*$ MOs zu einer Absenkung der Orbitalenergien mit dem Bindungswinkel. Die MOs $1b_2$ und $2b_2^*$, die aus den σ_u-Orbitalen entstehen, werden hierdurch destabilisiert, da hier die Wasserstoff-Orbitale mit entgegengesetzten Vorzeichen überlappen.
   Die Stabilisierung bzw. Destabilisierung ist dabei umso größer, je größer der Beitrag der Wasserstoff-Orbitale am MO ist.

2. Die gerade Linearkombination der Wasserstoff-Orbitale kann mit einem der $2p_\pi$-Orbitale überlappen:
   Dadurch wird das MO $3a_1$, das aus diesem $2p_\pi$-Orbital ensteht, stabilisiert (die Orbitalenergie sinkt) und das MO $4a_1^*$ hierdurch destabilisiert wird.

3. Die Überlappung zwischen dem $2p_\sigma$-Orbital und der ungeraden Linearkombination der Wasserstoff-Orbitale verringert sich:
   Dies führt zu einem zusätzlichen Anstieg der Orbitalenergie für das bindende MO $1b_2$, während die Orbitalenergie des antibindenden MOs $2b_2^*$ dadurch abnimmt.

Die Molekülorbitale für die gewinkelte und die lineare Struktur sind nochmal in Abbildung 4.16 am Beispiel von H_2O als Isoflächen gezeigt.

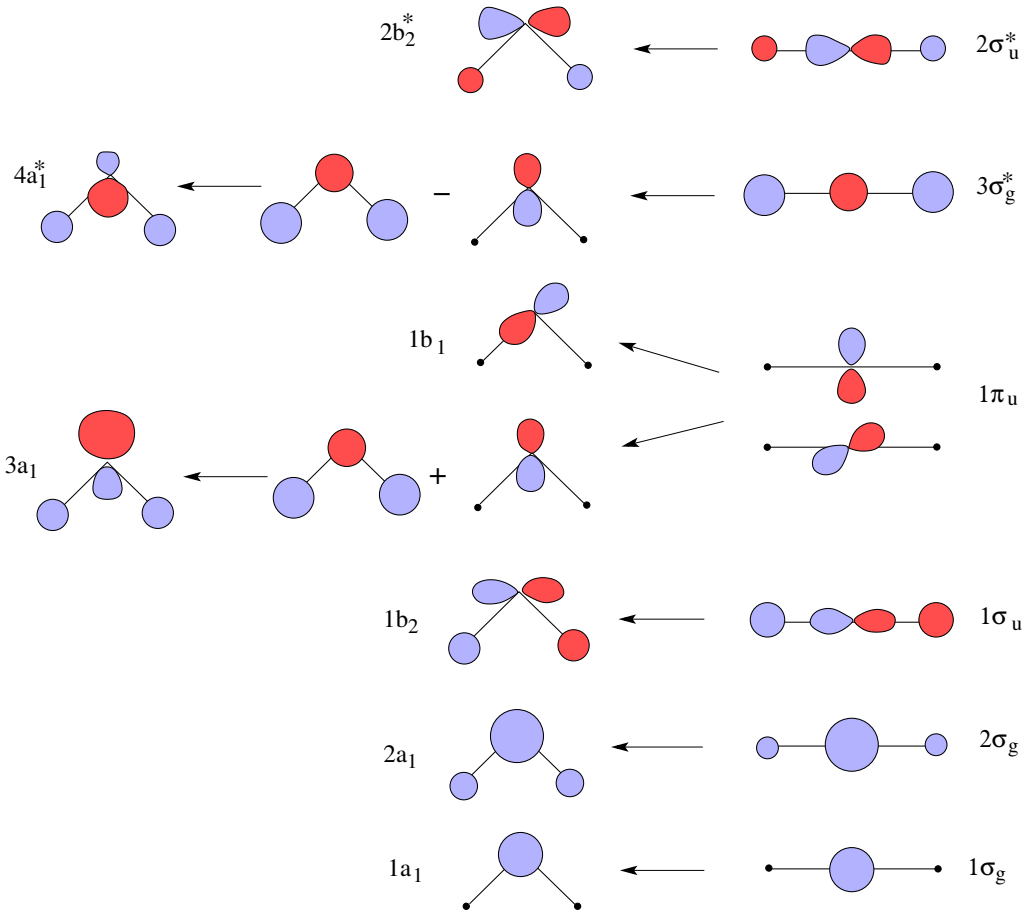


Abbildung 4.15: Konstruktion der Molekülorbitale für AH_2-Moleküle und ihrer Änderung mit dem Bindungswinkel mit „Bleistift & Papier“.

Wir finden insgesamt den in Abbildung 4.17 gezeigten Verlauf der Orbital-

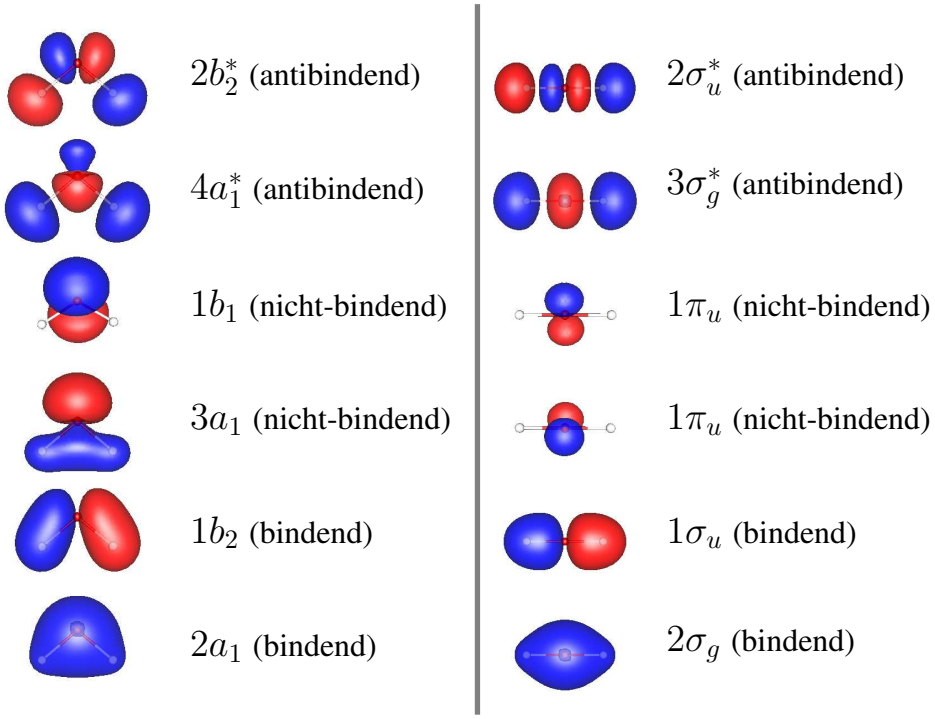


Abbildung 4.16: Molekülorbitale in AH_2-Molekülen am Beispiel von H_2O. Links: gewinkelt; Rechts: linear. Es sind jeweils nur die Valenzorbitale gezeigt. (Das nicht gezeigte $1s$-Core-Orbital am Atom A wird für die gewinkelte Struktur mit $1a_1$ und für die lineare Struktur mit $1\sigma_g$ bezeichnet.)

energien mit dem Bindungswinkel $\angle$ H-A-H: Die Energie des Orbitals $2a_1$ nimmt mit zunehmder Abwinkelung ab (abhängig davon wie groß der Anteil der Wasserstoff-Orbitale an diesem MO ist). Für das $1b_2$ Orbital addieren sich die beiden destabilisierenden und für MO $3a_1$ die beiden stabilisierenden Effekte. Dadurch steigt die Orbitalenergie für $1b_2$ stark an, während die Energie für $3a_1$ stark abfällt. Für die beiden antibindenden MOs $4a_1^*$ und $2b_2^*$ heben sich die stabilisierenden und destabilisierenden Effekte teilweise auf, es überwiegen jedoch etwas die stabilisierenden Effekte. Unbeeinflusst bleibt die Energie des nicht-bindenden MOs $1b_1$, das weiterhin ein $2p$-Orbital des Zentralatoms ist und nicht mit den Wasserstoff-Orbitalen mischen kann.

Aus dem Walsh-Diagramm können wir wieder ablesen für welche Anzahl von Valenzelektronen eine lineare bzw. eine gewinkelte Geometrie günstiger ist.

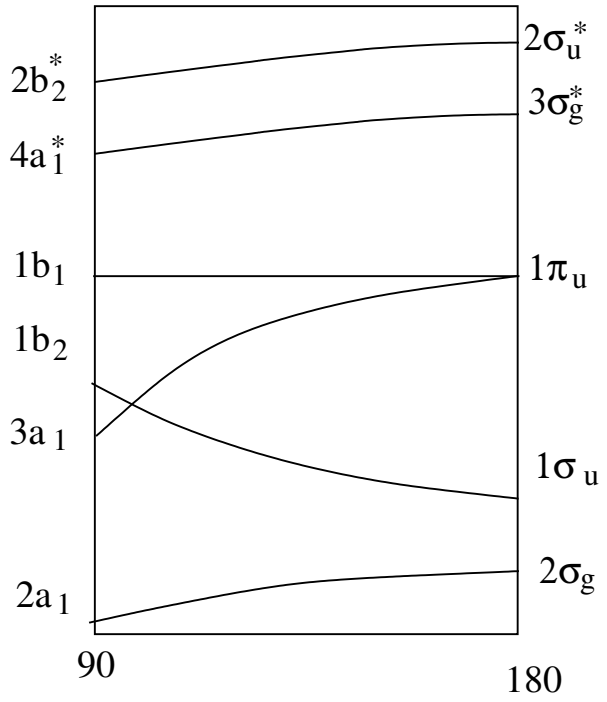


Abbildung 4.17: Walsh-Diagramm für AH_2-Moleküle.

Walsh-Regeln für AH_2-Moleküle (Regel 4.8)
Aus der Winkelabhängigkeit der Orbitalenergien ergibt sich in Abhängigkeit von der Anzahl an Valenzelektronen eine gewinkelte oder linear Geometrie:

Anzahl VE	*Geometrie*	*Beispiele*
1 – 3	*gewinkelt*	*LiH_2^+, BeH_2^+*
4	*linear*	*BeH_2, MgH_2, BH_2^+*
5 – 9	*gewinkelt*	*BH_2, CH_2, SiH_2, NH_2, H_2O, H_2S*

4.8.2 AB_2-Moleküle

Auf gleiche Weise kann man das Walsh-Diagramm für Moleküle vom Typ AB_2 oder ABC konstruieren, wobei alle drei Atome Hauptgruppenelemente mit 4 Valenzorbitalen (z.B.: $2s, 2p$) sind. Wir wollen uns hier auf den symmetrischen Fall AB_2 beschränken. Wie stark sich der unsymmetrische Fall ABC hiervon unterscheidet, ist von der Elektronegativitätsdifferenz zwischen den Atomen B und C abhängig.

Zunächst werden wieder aus den Atomorbitalen der B-Atome „+"- und „-"-Linearkombinationen gebildet um Ausgangsorbitale zu erhalten, die gerade bzw. ungerade Symmetrie bezüglich Punktspiegelung haben. Dann werden jeweils aus den Orbitalen gleicher Symmetrie (σ_g, σ_u, π_g oder π_u) bindende, nicht-bindende und antibindende Linearkombinationen gebildet:

- Aus drei $1s$-Core-Orbitalen erhält man die MOs $1\sigma_g$, $1\sigma_u$ und $2\sigma_g$, die nicht zur Bindung beitragen.

- Aus den geraden Kombinationen der s- und p_σ-Orbitalen der B-Atome und dem s-Valenzorbital des A-Atoms entsteht ein bindendes $3\sigma_g$, ein nicht-bindendes $4\sigma_g$ und ein antibindendes $5\sigma_g^*$.

- Die ungeraden Kombinationen der s- und p_σ-Orbitale der B-Atome bilden mit dem p_σ-Orbital des Zentralatoms ein bindende $2\sigma_u$, ein nicht-bindendes $3\sigma_u$ und ein antibindendes $4\sigma_u$.

- Ebenso erhält man aus der „+"-Kombination der p_π-Orbitale der B-Atome und den p_π-Orbitalen des Zentralatoms, die alle ungerade Symmetrie haben, ein bindendes, ein nicht-bindendes und ein antibindendes MO.

- Die „-"-Kombination der p_π-Orbitale der B-Atome hat gerade Symmetrie und überlappt mit keinen Orbitalen des Zentralatoms. Diese Orbitale bilden ein Paar nicht-bindender π_g-Orbitale.

Abbildung 4.18 zeigt die Molekülorbitale für AB_2-Moleküle bei einer linearen und einer gewinkelten Geometrie am Beispiel des CO_2, also den Fall, dass die B-Atome etwas elektronegativer sind als das Zentralatom A.

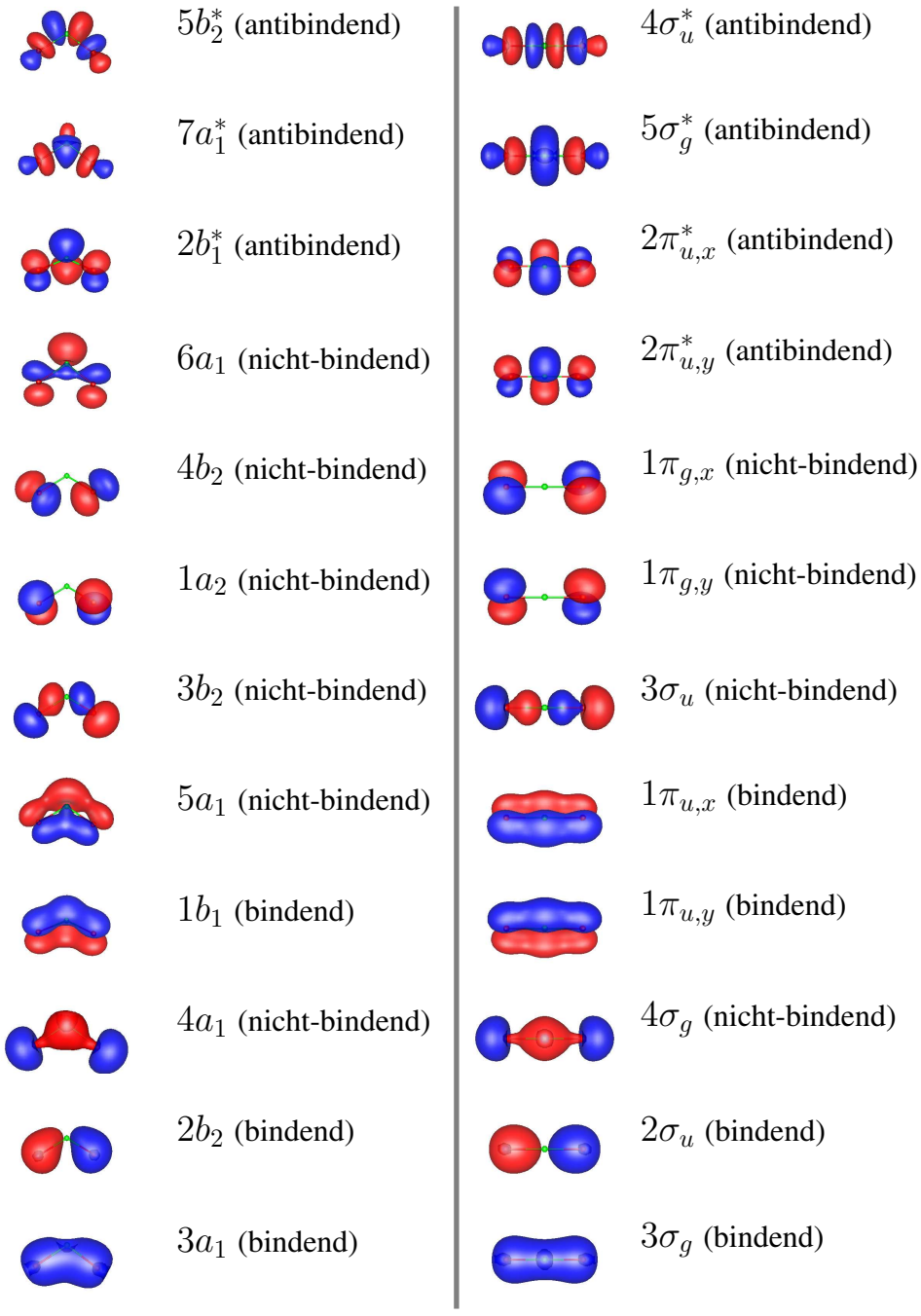


Abbildung 4.18: Molekülorbitale in AB_2-Molekülen am Beispiel CO_2. Links: gewinkelt; Rechts: linear.

Der Verlauf der Orbitalenergien mit dem Bindungswinkel $\angle$ B-A-B ist im Walsh-Diagramm in Abb. 4.19 gezeigt. Für die Molekülorbitale $3\sigma_g$ und $2\sigma_u$ hat die Orbitalenergie ungefähr den gleichen Verlauf mit dem Bindungswinkel wie für die ähnlich aufgebauten MOs $2\sigma_g$ und $1\sigma_u$ in AH_2. Ebenfalls ähnlich wie in AH_2-Molekülen sind die Energien der MOs mit b_1-Symmetrie, die aus den $1\pi_u$- und $2\pi_u$-MOs entstehen, nahezu unabhänigig vom Bindungswinkel. Für die übrigen Orbitale erhält man folgenden Verlauf der Orbitalenergien:

$4a_1$: Die Energie steigt leicht an. Der destabilisierende Effekt durch die Abnahme des Überlapps des s-Orbitals am A-Atom mit den p-Orbitalen der B-Atome überwiegt über die Stabilisierung durch Überlappung (mit gleichem Vorzeichen) der Orbitale der beiden B-Atome.

$5a_1$: Die Energie steigt aufgrund der geringer werdenden Überlappung der p-Orbital der B-Atome mit dem p-Orbital des A-Atoms an.

$3b_2$: Die Energie steigt an, da die Orbitale der B-Orbitale mit ungleichem Vorzeichen überlappen.

$1a_2$: Die Orbitale der B-Atome sind senkrecht zur Molekülebene ausgerichtet und werden erst bei kleinen Bindungswinkeln merklich überlappen. Daher ist die Orbitalenergie für dieses MOs im Bereich von 90° – 100° näherungsweise unabhängig vom Bindungswinkel.

$4b_2$: Aufgrund der Überlappung Orbitale der B-Atome mit entgegengesetzten Vorzeichen steight die Energie dieses Orbitals mit dem Bindungswinkel an.

$6a_1$, $7a_1$: Durch die Abwinklung kommt es zu einer Mischung der ursprünglichen $2\pi_u^*$ und $5\sigma_g^*$. Dies fürt zu einer starken Stabilisierung des unteren MOs $6a_1$, dessen Charakter sich von antibindend zu nichtbindend verändert, und einer starken Destabilisierung des MOs $7a_1$.

$5b_2$: Durch die Abwinklung verringert sich antibindende Wechselwirkung zwischen dem p_σ-Orbital des Zentralatoms mit den Orbitalen des B-Atoms, so dass die Energie dieses Orbitals abnimmt.

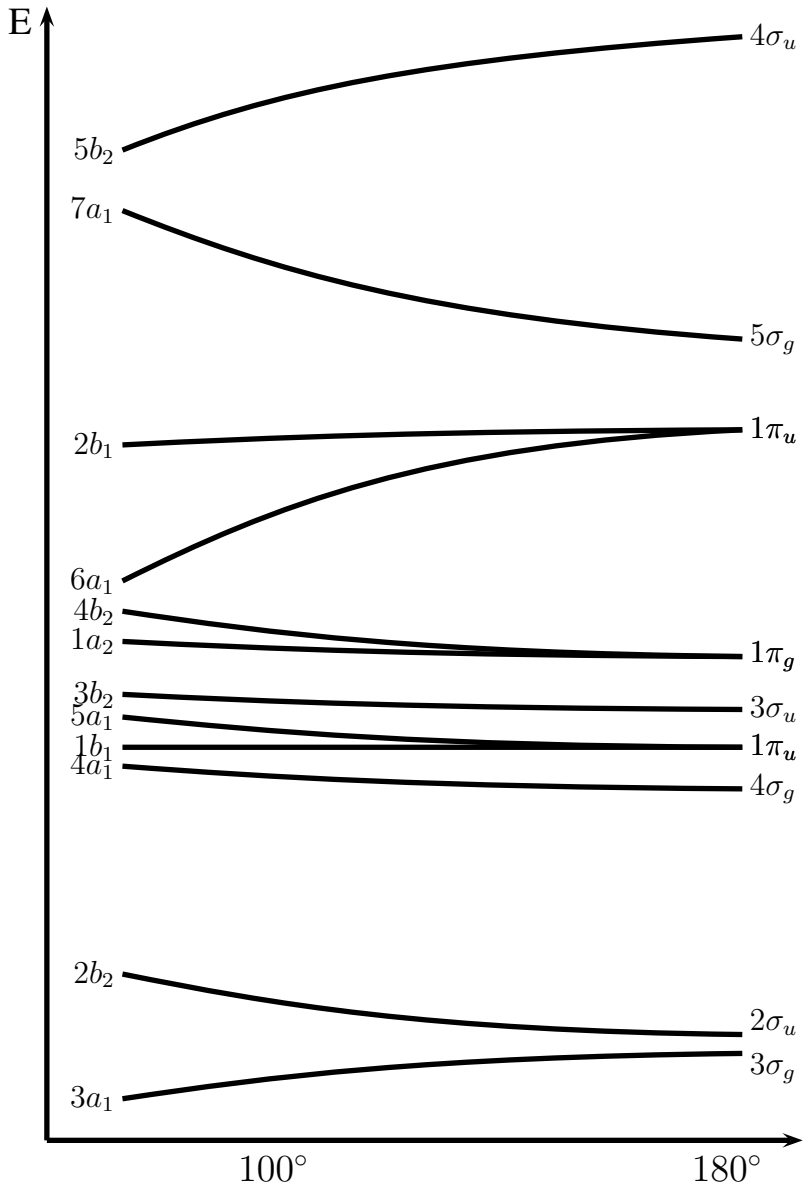


Abbildung 4.19: Walsh-Diagramm für AB_2-Moleküle.

Anhand des Walsh-Diagramms kann man nun wieder abzählen für welche Anzahl von Valenzelektronen Moleküle vom Typ AB_2 linear oder gewinkelt sind: Nach Auffüllung Orbitale $3\sigma_g$ $(3a_1)$ und $2\sigma_u$ $(2b_2)$ ist eine linear Geometrie solan-

ge günstiger bis das MO $1\pi_u$ bzw. $6a_1$ besetzt werden muss, dessen Energie bei Abwinkelung stark abnimmt. Mit der Besetzung des MOs $5\sigma_g$ ($7a_1$) wird wieder eine lineare Geometrie günstiger.

Die Ergebnisse für AB_2-Moleküle gelten näherungsweise auch für Moleküle vom Typ ABC.

Walsh-Regeln für AB_2-Moleküle (Regel 4.9)

Anzahl VE	*Geometrie*	*Beispiele*
4 – 16	*linear*	*C_3, CNC, NCN, BO_2, N_3, CO_2, NCO, N_2O*
17 – 20	*gewinkelt*	*NO_2, BF_2, CF_2, O_3, NF_2, OF_2*
21 – 24	*linear*	*XeF_2*

4.8.3 Zusammenfassung: Walsh-Diagramme und Regeln

In Walsh- oder Korrelationsdiagrammen werden Orbitalenergien als Funktion eines Bindungswinkels oder Bindungsabstandes aufgetragen. Unter der Annahme, dass die Gesamtenergie näherungsweise die Summe der Orbitalenergien der besetzten Orbitale ist, kann man mit Hilfe von Walsh-Diagrammen qualitativ die Gleichgewichtsgeometrien kleiner Moleküle abschätzen. Bei der Konstruktion von Walsh-Diagrammen sind folgende Regeln hilfreich:

Wechselwirkung von Molekülorbitalen (Regel 4.10)

- *Ensteht entlang einer Bindungskoordinate (Winkel oder Abstand) eine Überlappung zwischen Atomorbitalen, dann*
  - *sinkt die Energie des MOs wenn die Atomorbitale mit gleicher Phase überlappen,*
  - *während bei einer Überlappung mit entgegengesetzter Phase die Orbitalenergie ansteigt.*

- *Wird dagegen entlang einer Bindungskoordinate die Überlappung von Atomorbitalen aufgehoben, dann sinkt die Energie falls die Atomorbitale antibindend wechselwirkten und sei steigt, wenn eine bindende Wechselwirkung aufgehoben wird.*
- *Können durch den Bruch einer Symmetrie Orbitale miteinander mischen, die zuvor zu unterschiedlichen Symmetrietypen gehörten, dann führt dies zu einer weiteren Absenkung der Energie des energetisch tieferen und einer Anhebung der Energie des höher liegenden MOs.*
- *Die Linien zu Orbitalen des gleichen Symmetrietyps können sich in einem Korrelationsdiagramm nicht überkreuzen. (Nichtüberkreuzungsregel)*

4.8.4 Exkurs: Bezeichnung von Molekülorbitalen in mehratomigen Molekülen

Ähnlich wie in zweiatomigen Molekülen werden auch in mehratomigen Molekülen die MOs mit Kleinbuchstaben und zusätzlichen unteren und oberen Indizes bezeichnet, die ihren Symmetrietyps angeben und von der Punktgruppe des Moleküls abhängen. Innerhalb eines Symmetrietyps werden die Molekülorbitale nach aufsteigender Energie nummeriert.

Einige häufig auftretende Punktgruppen sind:

$\boldsymbol{C_2}$ eine zweizählige Drehachse (C_2)

$\boldsymbol{C_s}$ eine Spiegelebene (σ)

$\boldsymbol{C_{2v}}$ eine zweizählige Drehachse (C_2) und zwei („vertikale“) Spiegelebenen (σ_v), die die Drehachsen enthalten

$\boldsymbol{C_{3v}}$ eine dreizählige Drehachse (C_3) und drei („vertikale“) Spiegelebenen (σ_v), die die Drehachsen enthalten

$\boldsymbol{D_{3h}}$ wie C_{3v} und zusätzlich eine horizontale Spiegelebene (σ_h) und drei zweizählige Drehachsen (C_2') senkrecht zur Hauptdrehachse; durch Kombination dieser Symmetrieelemente ergibt sich auch Symmetriezentrum (i) und eine dreizählige Drehspiegelachse (S_3)

Für diese Punktgruppen sind Beispiele für die verschiedenen Symmetrietypen von Orbitalen in den Tabllen 4.7 und 4.8 aufgeführt.

Tabelle 4.7: Bezeichung und Aussehen von MOs oder symmetrie-adaptierten Orbitalen in den Punktgruppen C_{2v}, C_s und C_2. (Für Planare Moleküle mit der Punktgruppe C_{2v} wird standardmässig das Koordinatensystem so orientiert, dass die Molekülebene in der YZ-Ebene liegt.)

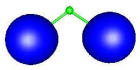
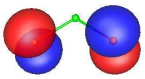
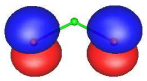
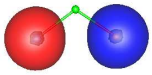
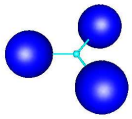
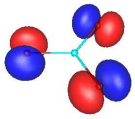
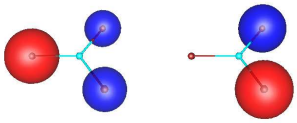
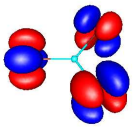
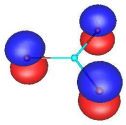
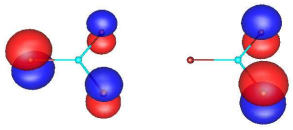
C_{2v}	C_s	C_2	Beispiel	Eigenschaften
A_1	A'	A		symmetrisch bzgl. aller Symmetrieoperationen
A_2	A''	A		C_{2v}, C_s: antisym. bzgl. Spiegelung C_{2v}, C_2: symmetrisch bzgl. Drehung
B_1	A'	B		C_{2v}, C_2: antisym. bzgl. Drehung C_{2v}, C_S: sym. bzgl. Spiegelung an σ_{xz}
B_2	A''	B		C_{2v}, C_2: antisym. bzgl. Drehung C_{2v}, C_S: antisym. bzgl. Spiegelung an σ_{xz}

Tabelle 4.8: Bezeichung und Aussehen von MOs oder symmetrie-adaptierten Orbitalen in den Punktgruppen D_{3h} und C_{3v}.

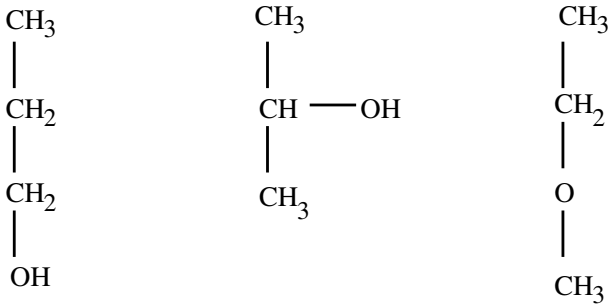
D_{3h}	C_{3v}	Beispiel	Eigenschaften
A_1'	A_1		symmetrisch bzgl. aller Symmetrieoperationen
A_2'	A_2		symmetrisch bzgl. Drehung antisym. bzgl. Spiegelung an σ_v D_{3h}: sym. bzgl. Spiegelung an σ_h
E'	E		zweifach entartet D_{3h}: sym. bzgl. Spiegelung an σ_h
A_1''	A_2		symmetrisch bzgl. Drehung antisym. bzgl. Spiegelung an σ_v D_{3h}: antisym. bzgl. Spiegelung an σ_h
A_2''	A_1		symmetrisch bzgl. Drehung sym. bzgl. Spiegelung an σ_v D_{3h}: antisym. bzgl. Spiegelung an σ_h
E''	E		zweifach entartet D_{3h}: antisym. bzgl. Spiegelung an σ_h

Kapitel 5

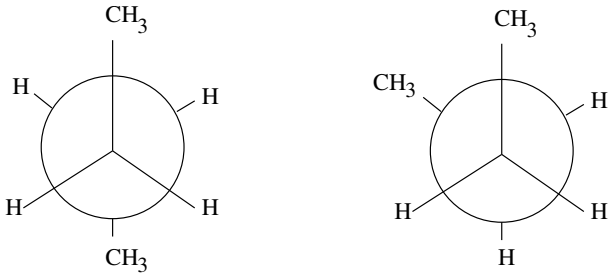
Potentialflächen und Molekulardynamik

5.1 Potentialflächen als Konzept

Als Resultat der Born-Oppenheimer-Näherung erhält man durch die Eigenwerte von $\hat{H}^{el}(\vec{R})$ als Funktion der Kernkoordinaten Potentialflächen für die Kernbewegung. Jeweils eine Fläche für jeden elektronischen Zustand. Die Positionen der Minima auf diesen Potentialflächen sind Gleichgewichtsstrukturen der Moleküle. Mehrere lokale Minima haben dabei die Bedeutung von **isomeren** oder **konformeren** Strukturen. So sind zum Beispiel drei Isomere von C_3H_8O die Moleküle Propan-1-ol, Propan-2-ol und Ethylmethyläther mit den Lewisformeln:

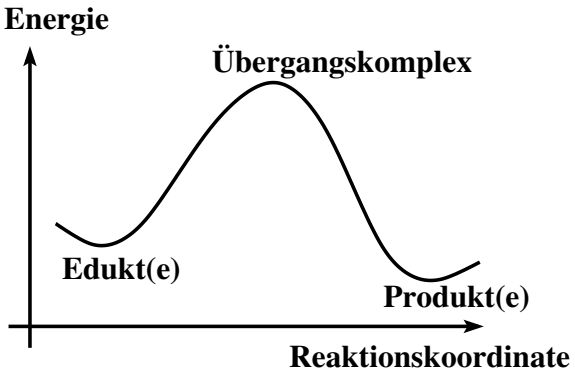


Beispiele für Konformere sind die anti- und gauche-Strukturen von Butan:

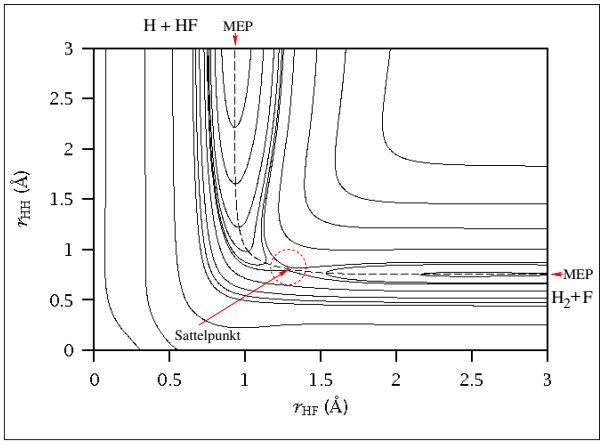


Isomere haben die gleiche atomare Zusammensetzung, das heißt die gleiche Summenformel, aber eine unterschiedliche Struktur (Gleichgewichtsgeometrie). **Konformere** sind Isomere, die durch Rotation um Einfachbindungen oder ähnliche Bewegungen ohne Bindungsbruch in einander übergehen können.

Im Konzept der Potentialflächen bedeutet dies: Minima, die verschiedene Konformere beschreiben, sind nur durch relativ niedrige "Barrieren" getrennt, für andere Isomere sind die Minima durch hohe "Barrieren" getrennt.

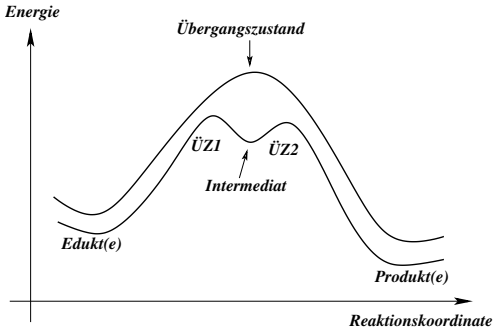


Auf mehrdimensionalen Potentialflächen ist die "Barriere", die überwunden werden muss, der höchste Punkt auf einem Pfad minimaler Energie (*engl.*: minimum energy path), der zwei Minima verbindet. Dies ist ein **Sattelpunkt**: die Energie ist dort maximal entlang genau einer Richtung (der Reaktionskoordinate) aber minimal entlang aller anderer Richtungen.



Dabei muss es nicht so sein, dass es auf dem Reaktionspfad zwischen Edukten und stabilen Endprodukten einer chemischen Reaktion nur einen Sattelpunkt gibt.

Chemische Reaktionen können auch mehrstufig über mehrere Übergangskomplexe und kurzlebige Intermediate als Zwischenstufen ablaufen. Dies ist zum Beispiel beim S_N1-Mechanismus in organischen Chemie der Fall.



Wichtige Anwendungen des Konzepts von Potentialflächen sind unter anderem die Berechnung von Schwingungsspektren für die Infrarot- oder Raman-Spektroskopie, von Reaktionsgeschwindigkeiten und die Beschreibung dynamischer Vorgänge in Molekulardynamik-Rechnungen, auf die nun in den folgenden Abschnitten näher eingegangen werden soll.

5.2 Schwingungen um Gleichgewichtsstrukuren

Die Potentialflächen mehratomiger Moleküle sind zwar im allgemeinen komplizierte Funktionen der Atomkoordinaten, für die meisten Bewegungsfreiheitsgrade sind jedoch die durchschnittlichen Auslenkungen der Atome aus der Gleichgewichtsgeometrie bei Raumtemperatur und gängigen Temperaturen in chemischen Experimenten relativ klein. (Eine Ausnahme sind Rotationen von Molekülteilen um Einfachbindungen.) Für kleine Auslenkungen der Kerne aus einer Gleichgewichtsgeometrie kann man die Potentialfläche durch eine Taylor-Reihe annähern. Für ein zweitatomiges Molekül einem Schwingungsfreiheitsgrad hat die Reihenentwicklung die Form:

$$E_{el}(R_0+\Delta R) = E_{el}(R_0) + \Delta R\Big(\frac{dE_{el}}{dR}\Big)_{R_0} + \frac{1}{2}(\Delta R)^2\Big(\frac{d^2E_{el}}{dR^2}\Big)_{R_0} + \dots \quad (5.1)$$

$$= E_{el,0} + \frac{k}{2}x^2 + \dots \quad (5.2)$$

mit $x = \Delta R = R - R_0$ und $k = \left(\frac{d^2E_{el}}{dR^2}\right)_{R_0}$ sowie $E_{el,0} = E_{el}(R_0)$.

Bricht man die Reihe nch der zweiten Ordnung (das heißt nach dem quadratischen Term) ab, hat man das Potential eines harmonischen Oszillators (Hook'sche Feder), der gleichzeitig das einfachste Modell für Molekülschwingungen ist. Der

Hamilton-Operator für die Kernbewegung hat in dieser Näherung (ohne den konstanten Term E_0) die Form:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + \frac{k}{2}x^2 \tag{5.3}$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \quad \text{mit } \omega = \sqrt{k/m} \tag{5.4}$$

Die Lösung der Eigenwertgleichung für den Hamilton-Operator

$$\hat{H}\Psi_v(x) = E_v^{vib}\Psi_v(x) \tag{5.5}$$

wurde bereits in Abschnitt 3.2 besprochen. Hier wollen wir nur nochmal die Ergebnisse kurz zusammenfassen:

- Die Eigenfunktionen haben die Form (vgl. Abb. 3.4):

  $$\Psi_v(x) = N_v\, H_v\Big(\sqrt{\tfrac{m\omega}{\hbar}}x\Big)\, \exp\Big(-\frac{m\omega}{\hbar}\frac{x^2}{2}\Big) \quad \text{mit } v = 0, 1, 2, \ldots \tag{5.6}$$

  mit

  - $N_v = \dfrac{1}{\sqrt{v!2^v}}\Big(\dfrac{m\omega}{\hbar\pi}\Big)^{1/4}$: Normierungskonstante
  - H_v : Hermite-Polynom

v	$H_v(y)$
0	1
1	$2y$
2	$4y^2 - 2$
3	$8y^3 - 12y$
$\vdots$	$\vdots$

    H_v ist ein Polynom vom Grad v und hat genau v Nullstellen (d.h. v Knoten in $\Psi(x)$)

- Die Eigenwerte (Energieniveaus) sind:

  $$E_v^{vib} = (v + \tfrac{1}{2})\hbar\omega \tag{5.7}$$

Die Konstante ω ist die Kreisfrequenz und $\nu = \omega/2\pi$ die Frequenz des klassischen harmonischen Oszillators mit gleicher Federkonstante und Masse (s. z.B. Skript zur Vorlesung "Anwendungen mathematischer Methoden in der Chemie"). Wegen $E_{v+1}^{vib} - E_v^{vib} = \hbar\omega = h\nu$ ist dies gleichzeitig auch die Absorptionsfrequenz des quantenmechanischen harmonischen Oszillators z.B. in einem IR-Spektrum.

5.2.1 Normalmoden und Normalkoordinaten

Für mehratomige Moleküle hängt die Potentialfläche von mehr als einer internen Koordinate ab. Um die obige Vorgehensweise auf den mehrdimensionalen Fall zu verallgemeinern entwickeln wir die Potentialfläche zunächst um die Gleichgewichtsstruktur in kartesischen Koordinaten der Kerne bis zur zweiten Ordnung:

$$E_{el}(\vec{R}_0 + \Delta\vec{R}) \approx E_{el}(\vec{R}_0) + \frac{1}{2}\sum_{ij} V_{ij} x_i x_j + \dots \tag{5.8}$$

mit $x_i = R_i - R_{i,0}$ und der Matrix der zweiten Ableitungen (Hesse-Matrix) der Potentialfläche nach den Kernkoordinaten:

$$V_{ij} = \left(\frac{d^2 E_{el}}{dR_i dR_j}\right)_{\vec{R}_0} . \tag{5.9}$$

Damit nimmt die Schrödingergleichung für die Kernbewegung zunächst die Form

$$\hat{H}\Psi(\vec{x}) = \left(-\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_i}\frac{d^2}{dx_i^2} + \frac{1}{2}\sum_{ij} V_{ij} x_i x_j\right)\Psi(\vec{x}) = E^{vib}\Psi(\vec{x}) \tag{5.10}$$

an. Wegen der außerdiagonalen Elemente der Hesse-Matrix V_{ij} ist dies ein System gekoppelter Differentialgleichungen zweiter Ordnung. Dieses Gleichungssystem vereinfacht sich (ebenso wie die Bewegungsgleichungen für gekoppelte klassische harmonische Oszillatoren) stark wenn man die Bewegung der Kerne anstatt in den kartesischen Koordinaten x_i in Normalkoordinaten ausdrückt. Wir tun dies in zwei Schritten:

- Zunächst drücken wir die potentielle Energie durch **massengewichtete Koordinaten** und die Hesse-Matrix in diesen Koordinaten aus:

$$q_i = x_i\sqrt{m_i} \quad \Rightarrow \quad \tfrac{1}{2}\sum_{ij} V_{ij} x_i x_j = \tfrac{1}{2}\sum_{ij} H_{ij} q_i q_j \quad \text{mit } H_{ij} = \frac{V_{ij}}{\sqrt{m_i m_j}} \tag{5.11}$$

- Hesse-Matrix $\mathbf{H}$ ist symmetrisch und kann diagonalisiert werden. Mithilfe ihrer Eigenwerte k_n und normierten Eigenvektoren $\vec{c}^{(n)}$

$$\mathbf{H}\vec{c}^{(n)} = k_n \vec{c}^{(n)} \qquad \text{mit } \vec{c}^{(n)} \cdot \vec{c}^{(l)} = \delta_{nl} \tag{5.12}$$

kann man H_{ij} schreiben als

$$H_{ij} = \sum_n c_i^{(n)} k_n c_j^{(n)} \,. \tag{5.13}$$

Normalkoordinaten sind definiert als Linearkombinationen der massengewichteten kartesischen Koordinaten mit den Eigenvektoren der Kraftkonstanten-Matrix $\mathbf{H}$ als Koeffizienten:

$$Q_n = \sum_i c_i^{(n)} q_i = \sum_i c_i^{(n)} \sqrt{m_i} x_i \tag{5.14}$$

$$\frac{d}{dx_i} = \sum_n \frac{dQ_m}{dx_i} \frac{d}{dQ_n} = \sum_n c_i^{(n)} \sqrt{m_i} \frac{d}{dQ_n} \tag{5.15}$$

In der Basis der Normalkoordinaten ist die potentielle Energie:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \sum_{ij} H_{ij} q_i q_i &= \frac{1}{2} \sum_n k_n \Big(\sum_i c_i^{(n)} q_i \Big) \Big(\sum_j c_j^{(n)} q_j \Big) \\ &= \frac{1}{2} \sum_n k_n Q_n^2 \,, \end{aligned} \tag{5.16}$$

und aus dem Operator für die kinetische Energie wird:

$$-\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_i} \frac{d^2}{dx_i^2} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{nl} \underbrace{\Big(\sum_i c_i^{(n)} c_i^{(l)} \Big)}_{=\delta_{nl}} \frac{d}{dQ_n} \frac{d}{dQ_l} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_n \frac{d^2}{dQ_n^2} \,. \tag{5.17}$$

Man erhält in Normalkoordinaten insgesamt als Schrödingergleichung:

$$\hat{H} \Psi(\vec{Q}) = \sum_n \left(-\frac{\hbar^2}{2} \frac{d^2}{dQ_n^2} + \frac{1}{2} k_n Q_n^2 \right) \Psi(\vec{Q}) = E^{vib} \Psi(\vec{Q}) \tag{5.18}$$

Der Hamilton-Operator ist also zerfallen in eine Summe von Hamilton-Operatoren für einzelne ungekoppelte harmonischer Oszillatoren (einer für jede einzelne Normalkoordinate) und die Schrödingergleichung kann durch den einfachen Separationsansatz

$$\Psi(\vec{Q}) = \psi_{v_1}(Q_1) \cdot \psi_{v_2}(Q_2) \cdot \ldots \,, \tag{5.19}$$

wobei die $\psi_{v_i}(Q_i)$ die bekannten Eigenfunktionen des eindimensionalen harmonischen Oszillators sind, exakt gelöst werden:

$$\psi_{v_i}(Q_i) = N_{v_i} H_{v_i}\Big(\sqrt{\frac{\omega_i}{\hbar}} Q_i\Big) \exp\Big(-\frac{\omega_i}{\hbar 2} Q_i^2\Big) \qquad \text{mit } \omega_i = \sqrt{k_i} \tag{5.20}$$

Wir erhalten entkoppelte unabhängige Oszillatoren für die einzelnen Normalkoordinaten, deren Kreisfrequenzen wir mit $\omega_i = \sqrt{k_i}$ aus den zugehörigen Eigenwerten der massengewichteten Hessematrix berechnen können. Als Energieniveaus erhalten wir:

$$E^{vib}_{v_1 v_2 v_3 \ldots} = \sum_i (v_i + \tfrac{1}{2})\omega_i \hbar \tag{5.21}$$

Die Gesamtenergie ist dann die Summe aus der Schwingungsenergie und der elektronischen Energie am Minimum der Potentialkurve:

$$E_{ges} = E_{el}(\vec{R}_0) + E^{vib}_{v_1 v_2 v_3 \ldots} \tag{5.22}$$

5.3 Reaktionsgeschwindigkeiten

Die Geschwindigkeitenkonstanten für thermische Reaktionen (nicht Photoreaktionen) lassen in vielen Fällen gut mit Hilfe der Transistion-State-Theory (Eyring, Polyani; s. Vorlesung PC II - Kinetik im 4. Sem.) sich aus den Aktvierungsenthalpien abschätzen:

$$k \propto \frac{k_B T}{h} e^{-\Delta G^{\neq}/RT} \qquad \Delta G^{\neq} = \Delta H^{\neq} - T\Delta S^{\neq} \tag{5.23}$$

dabei ist $\Delta G^{\neq}$ die freie (Gibbs-)Aktvierungsenthalpie, die sich zusammensetzt aus den Beiträgen der

- Aktivierungsenthalpie $\Delta H^{\neq}$:
  - der elektronische Beitrag hierzu ist gerade die Energiedifferenz (aus der Potentialkurve) zwischen Edukt und aktivierten Komplex $\Delta H^{\neq}_{elec} = \Delta E^{\neq}_{elec}$,
  - Schwingungsbeitrag aus der Differenz der Nullpunktsschwingungsenergien $\Delta E^{\neq}_{vib}$
  - der Druck-Volumen-Beitrag $\Delta(PV)$ und Beiträge durch Änderungen der Anzahl an Rotations- und Translationfreiheitsgraden erhält man aus der statistischen Thermodynamik (s. Vorlesung PC IV im 6. Sem.)

- Aktivierungsentropie $\Delta S^{\neq}$, der Entropiedifferenz zwischen Edukt und aktiviertem Komplex, die sich — wieder mithilfe der statistischen Thermodynamik — bei bekannten Energieniveaus E_j für Schwingungen und Rotationen über die Zustandssumme berechnen läßt:

$$Z = \sum_j g_j \cdot \exp\Big(-\frac{E_j}{k_B T}\Big) \tag{5.24}$$

$$S = \frac{\partial}{\partial T}\Big(k_B T \cdot \ln Z\Big) \tag{5.25}$$

$$\Delta S^{\neq} = S_{\text{Übergangszustand}} - S_{\text{Edukt}} \tag{5.26}$$

  Dabei ist g_j die Entartung des Energieniveaus E_j.

5.4 Molekulardynamik

Das Thema der Molekulardynamik ist die Berechnung des dynamischen (d.h. zeitabhängigen) Verhaltens komplexer molekularer Systeme wie Lösungen, Proteine, Membranen, etc. Eine wichtige Vereinfachung, die dabei gemacht wird nutzt aus, dass für das dynamische Verhalten solch grosser Systeme Quanteneffekte auf die Kernbewegung, wie Tunneln und die Quantisierung der Schwingungsniveaus, nur eine untergeordnete Rolle spielen (Stichworte: Korrespondenzprinzip, Ehrenfest-Theorem). Dies bedeutet, dass die Kernbewegung näherungsweise mit den klassischen Newtonschen Bewegungsgleichungen beschrieben werden kann:

$$\frac{d\vec{r}_i}{dt} = \vec{v}_i \tag{5.27}$$

$$\frac{d\vec{v}_i}{dt} = \vec{a}_i = \frac{1}{m}\vec{F}_i \tag{5.28}$$

$$\vec{F}_i = -\vec{\nabla}_i V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \ldots, \vec{r}_N) \tag{5.29}$$

Dabei ist $V(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_N)$ die Potentialfläche für die Kernbewegung, die als Lösung der elektronischen Schrödingergleichung erhalten wird.

5.4.1 Integration der Bewegungsgleichungen

Die Newtonschen Bewegungsgleichungen sind gekoppelte Differentialgleichungen zweiter Ordnung ($\vec{a} = d^2\vec{r}/dt^2$), da das Potential V, dass ein einzelner Kern erfährt, von den Koordinaten aller Kerne abhängt. Ihre Integration liefert eine

Trajektorie, dies ist eine Kurve im sogenannten **Phasenraum**, d.h. dem $6N$-dimensionalen Vektorraum dessen Koordinaten die Orte und Geschwindigkeiten aller Teilchen angeben.

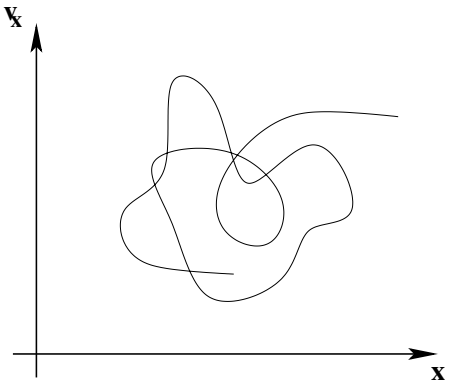


Abbildung 5.1: Qualitative Skizze einer Trajektorie, einer Kurve im Vektorraum der von den Orts- und Geschwindigkeitskoordinaten aufgespannt wird, und (als Funktion der Zeit) den Ort und die Geschwindigkeit eines Teilchens angibt.

Für ein System mit vielen Teilchen können die Newtonschen Bewegungsgleichungen nicht mehr exakt geschlossen gelöst werden. Man muss daher Näherungsmethoden einsetzen. Die wichtigste Näherungsmethode zur Lösung Newtonschen Bewegungsgleichungen ist die **numerische Integration**. Die Idee dahinter ist, dass für kleine Zeitschritte Δt die Differentialquotienten näherungsweise durch Differenzenquotienten ersetzt werden können:

$$\frac{d\vec{r}_i(t)}{dt} \approx \frac{\vec{r}_i(t+\Delta t) - \vec{r}_i(t)}{\delta t} \tag{5.30}$$

$$\frac{d\vec{v}_i(t)}{dt} \approx \frac{\vec{v}_i(t+\Delta t) - \vec{v}_i(t)}{\delta t} \tag{5.31}$$

Euler-Algorithmus: Eine Möglichkeit zur numerischen Integration der Bewegungsgleichungen wäre der Euler-Algorithmus, dessen Ausgangspunkt die Taylor-Entwicklung für $\vec{r}_i(t)$ bis zur zweiten Ordnung in Δt ist:

$$\vec{r}_i(t+\Delta t) = \vec{r}_i(t) + \underbrace{\frac{d\vec{r}}{dt}}_{=\vec{v}_i(t)} \Delta t + \frac{1}{2} \underbrace{\frac{d^2\vec{r}}{dt^2}}_{=\vec{a}_i(t)} (\Delta t)^2 + \ldots \tag{5.32}$$

Wobei $\vec{a}_i(t) = \vec{F}_i(t)/1m$ ist. Man erhält folgenden Algorithmus (Rechenvorschrift):

$$\vec{F}_i(t) = -\vec{\nabla}_i V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \ldots, \vec{r}_N) \tag{5.33}$$

$$\vec{r}_i(t+\Delta t) \approx \vec{r}_i(t) + \vec{v}_i(t)\Delta t + \frac{1}{2m}\vec{F}_i(t)(\Delta t)^2 \tag{5.34}$$

$$\vec{v}_i(t+\Delta t) \approx \vec{v}_i(t) + \frac{1}{m}\vec{F}(t)\Delta t \tag{5.35}$$

1. Berechne die Kräfte zur Zeit t (mit Hilfe der bekannten Koordinaten zur Zeit t mithilfe von Gl. (5.33).
2. Berechne dann die Positionen und Geschwindigkeiten zur Zeit $t + \Delta t$ über Gl. (5.34) und (5.35) .
3. Verfahre dann weiter mit Punkt 1 bis der Endpunkt der Simulation erreicht ist.

Unschön an diesem Algorithmus ist, dass er wegen $\vec{F}_i(t) \neq \vec{F}_i(t+\Delta t)$ nicht symmetrisch in der Zeit (reversibel) ist, was zur Folge hat, dass die Energie nicht exakt erhalten bleibt. Reversibilität in der Zeit erfordert, dass ein Algorithmus vom Endpunkt rückwärts in der Zeit angewendet zum ursprünglichen Ausgangspunkt zurückführt. Für einen negativen Zeitschritt $t' \rightarrow t' - \Delta t$ erhält man aber mit dem Euler-Algorithmus:

$$\vec{r}_i(t'-\Delta t)' \approx \vec{r}_i(t') - \vec{v}_i(t')\Delta t + \frac{1}{2m}\vec{F}_i(t')(\Delta t)^2 \tag{5.36}$$

$$\vec{v}_i(t'-\Delta t)' \approx \vec{v}_i(t') - \frac{1}{m}\vec{F}(t')\Delta t \tag{5.37}$$

Setzt man $t + \Delta t$ für t' ein erhält man:

$$\vec{r}_i(t)' \approx \vec{r}_i(t+\Delta t) - \vec{v}_i(t+\Delta t)\Delta t + \frac{1}{2m}\vec{F}_i(t+\Delta t)(\Delta t)^2 \tag{5.38}$$

$$\approx \vec{r}_i(t) + \vec{v}_i(t)\Delta t + \frac{1}{2m}\vec{F}_i(t)(\Delta t)^2 - \Big(\vec{v}_i(t) + \frac{1}{m}\vec{F}(t)\Delta t\Big)\Delta t + \frac{1}{2m}\vec{F}_i(t+\Delta t)(\Delta t)^2 \tag{5.39}$$

$$\approx \vec{r}_i(t) + \frac{1}{2m}\Big(\vec{F}_i(t+\Delta t) - \vec{F}_i(t)\Big)(\Delta t)^2 \neq \vec{r}_i(t) \tag{5.40}$$

Alternativen zum Euler-Algorithmus sind zum Beispiel der **Verlet**- und der **Leap-Frog**-Algorithmus, die sich in der Berechnung der neuen Positionen und Geschwindigkeiten vom Euler-Algorithmus unterscheiden:

- Verlet-Algorithmus:

$$\vec{r}_i(t+\Delta t) \approx \vec{r}_i(t) + \vec{v}_i(t)\Delta t + \frac{1}{2m}\vec{F}_i(t)(\Delta t)^2 \quad (5.41)$$

$$\vec{v}_i(t+\Delta t) \approx \vec{v}_i(t) + \frac{1}{2m}\Big(\vec{F}(t) + F(t+\Delta t)\Big)\Delta t \quad (5.42)$$

- Leap-Frog-Algorithmus:

$$\vec{r}_i(t+\Delta t) \approx \vec{r}_i(t) + \vec{v}_i(t+\Delta t/2)\Delta t \quad (5.43)$$

$$\vec{v}_i(t+\Delta t/2) \approx \vec{v}_i(t-\Delta t/2) + \frac{1}{m}\vec{F}(t)\Delta t \quad (5.44)$$

Wichtig für die Genauigkeit von Molekulardynamik-Rechnungen sind, neben der Genauigkeit des Potentials $V(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_N)$, die Schrittweite Δt für die Zeit t und Simulationsdauer (d.h. die Gesamtzeit, für die die Dynamik des Systems simuliert wird). Für eine gute Molekulardynamik-Rechnung muß

- die Schrittweite Δt klein sein (um einen Faktor 10 oder mehr) im Vergleich zur Dauer der schnellsten Bewegungen (typischerweise Streckschwingungen, insbesondere C-H- und O-H-Schwingungen mit $\approx$ 10 fs $= 10^{-14}$ s $\Longrightarrow \Delta t \leq 1$ fs) damit die Fehler der numerischen Integration klein bleiben $\Longrightarrow$ für 1 ps = 10^{-12} s braucht man ca. 10^3 Schritte

- die gesamte Simulationsdauer groß sein im Vergleich zur Dauer des untersuchten Prozesses (z.B. Proteinfaltung, Diffusion, etc., d.h. oft in der Grössenordnung $\geq$ 10 ps = 10^{-11} s)

So dass die Anzahl der Schritte pro Simulation in der Größenordnung von $10^5 - 10^7$ und mehr liegt. Zudem müssen für eine gute Statistik viele Simulationen mit unterschiedlichen Anfangsbedingungen durchgeführt werden. Man braucht daher für die Berechnung der Energien und Kräfte sehr schnelle Verfahren. Man unterscheidet:

Ab initio-MD: hier werden einfache quantenchemische Methoden ("Dichtefunktionaltheorie") verwendet

Kraftfeld-MD: empirische Potentiale, die an experimentelle oder berechnete Daten angepasst wurden ("Kraftfelder")

5.4.2 Kraftfelder

Bei Kraftfeld-Rechnungen wird die potentielle Energie als Summe von Beiträgen einzelner Wechselwirkungen zwischen Atomen und funktionellen Gruppen geschrieben, z.B. als

$$V = V_{bond} + V_{angle} + V_{torsion} + V_{vdW} + V_{ion} \tag{5.45}$$

Für die einzelnen Beiträge werden empirische Potentialansätze verwendet, die einfach zu berechnen sind und Parameter enthalten, die an experimentelle oder mit quantenmechanischen Methoden berechnete Daten gefittetet wurden. Einige Typische Potentialansätze sind in Tabelle 5.1 zusammengestellt.

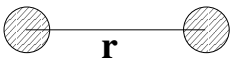
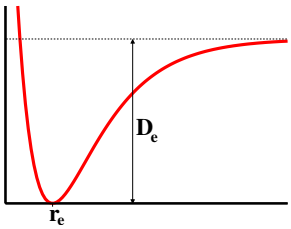
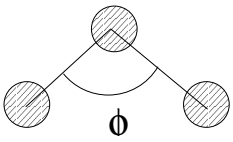
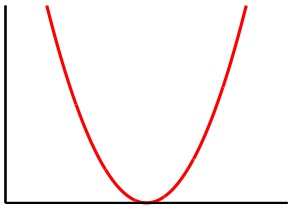
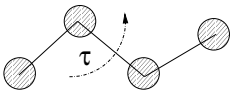
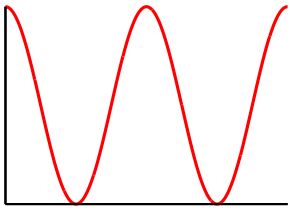
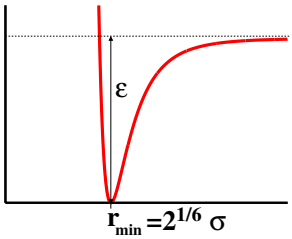
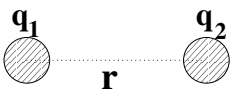
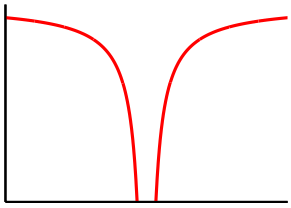
Bindungsabstände (kovalent) 	Morse-Potential $V(r) = D_e\left(1 - e^{-a(r-r_e)}\right)^2$	
Bindungswinkel 	harm. Oszillator $V(\phi) = k(\phi - \phi_e)^2$	
Torsionswinkel 	$V(\tau) = k[1 + \cos(n(\tau - \tau_e))]$	
van der Waals-W.W. 	Lennard-Jones-Pot. $V(r) = 4\epsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right]$	
ionische W.W. 	Coulomb-Potential $V(r) = \frac{q_1 q_2}{r}$	

Tabelle 5.1: Einige typische Potentialansätze, die für Kraftfelder verwendet werden.

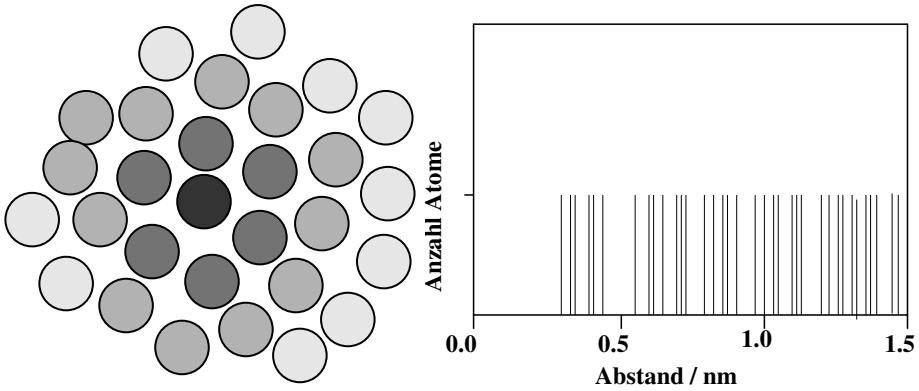
Typische Anwendungen von Kraftfeld-Rechnungen sind unter anderem:

- Proteinfaltung
- Unterstützung der Strukturaufklärung von Proteinen und anderer komplexer Biomoleküle
- dynamisches Verhalten von Solvathüllen
- dynamische Prozesse an Grenzflächen

Mit dem meisten Kraftfeldern können keine chemischen Reaktionen mit Bindungbrüchen und -neubildungen berechnet werden. Dies ist nur mit Ab initio-Molekulardynamik oder mit speziellen (sogenannten "reaktiven") Kraftfeldern möglich.

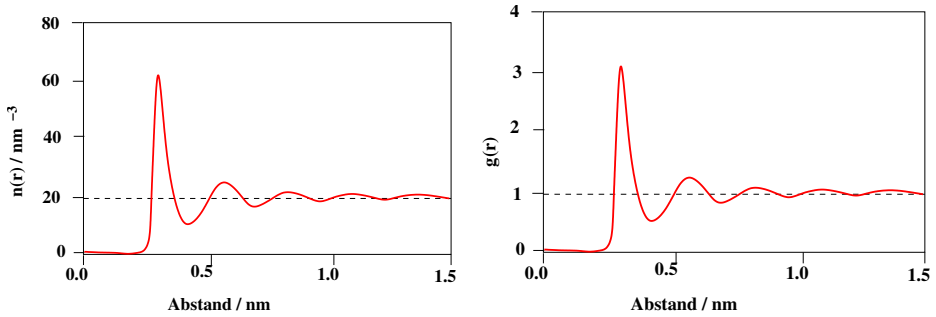
5.4.3 Radiale Verteilungsfunktionen

Die (statischen) Gleichgewichtsstrukturen von Molekülen und Kristallen können wir auf einfache Weise durch Angabe von Bindungslängen und Winkeln beschreiben. Um die (dynamische) Struktur von Gasen, Flüssigkeiten oder amorphen Festkörpern (z.B. Gläsern) zu beschreiben verwendet man statistische Größen. Trägt man für ein Atom in einer festen Anordnung, z.B. dem zentralen Atom eines Clusters aus Edelgasatomen, die Anzahl der in einem Abstand r gefundenen Nachbaratome auf, so erhält man ein diskretes Strichdiagramm (ein Strich der Höhe 1 für jedes der anderen Atome).



Trägt man jedoch die eine größere Anzahl von Atomen und über die Zeit die gemittelte Anzahl von Teilchen im Abstand r pro Volumeneinheit, $n(r)$ auf, erhält

man eine kontinuierliche radiale Dichteverteilung wie sie in der Abbildung unten rechts gezeigt ist.



Die radiale Verteilungsfunktion $g(r)$ ist definiert als $n(r)$ geteilt durch die mittlere Teilchendichte. Dadurch ist die Größe von $g(r)$ weniger stark von der Dichte abhängig. Die Abweichung der radialen Verteilungsfunktion $g(r)$ vom mittleren Wert 1 wird auch als (totale) Korrelationsfunktion bezeichnet:

$$h(r) = g(r) - 1 \tag{5.46}$$

Sie gibt an, ob in diesem Abstand die Anzahl der Atome pro Volumeneinheit gegenüber dem Mittelwert erhöht (positive korreliert) oder erniedrigt (negativ korreliert) ist. Diese Abweichungen hängen damit zusammen, ob die Wechselwirkung zwischen den Atomen für einen gegebenen Abstand anziehend oder Abstoßend sind. Für Gase kann bei niedriger Dichte die radiale Verteilungsfunktion näherungsweise (d.h. unter Vernachlässigung von Quanteneffekten auf die Kernbewegung) über die Boltzmann-Verteilung aus dem Wechselwirkungspotential $V(r)$ berechnet werden:

$$g(r) = \exp(-V(r)/kT) \tag{5.47}$$

In Gasen, Flüssigkeiten und amorphen Festkörpern ohne Fernordnung nähert sich $g(r)$ mit zunehmendem Abstand dem Wert 1 und $h(r)$ dem Wert 0 (keine Korrelation) an.

Kapitel 6

Spin, Pauli-Prinzip und Mehrelektronenwellenfunktionen

6.1 Spin: Fermionen und Bosonen

Aus experimentellen Beobachtungen ergibt sich, dass Elektronen und und Atome neben einem Bahndrehimpuls einen inneren Drehimpuls haben können, der als **Spin** bezeichnet wird und sich unter anderem durch Wechselwirkung mit einem Magnetfeld bemerkbar macht.

So werden z.B. beim sogenannten Stern-Gerlach-Versuch (s. Abb. 6.1) Silberatome, die im $5s$-Valenzorbital ein ungepaartes Elektron besitzen, in einem inhomogenen Magnetfeld je nach Orientierung des Spins dieses Elektrons in Richtung zunehmender oder abnehmender Feldstärke abgelenkt.

Es zeigt sich, dass man zur vollständigen Charakterisierung des quantenmechanischen Zustandes, in dem sich ein Elektronen befindet, neben der Orts-Wellenfunktion auch den Betrag und die Orientierung (z.B. die Z-Komponente) seines Spins angeben muss.

- Wie beim Bahndrehimpuls $\hat{\vec{l}}$ ist auch der Operator für den Spin ein Vektor mit x-, y- und Z-Komponenten und der Operator für das Betragsquadrat ist die Summe der Quadrate der drei Komponenten:

$$\hat{\vec{s}} = \begin{pmatrix} \hat{s}_x \\ \hat{s}_y \\ \hat{s}_z \end{pmatrix} \qquad \text{und} \qquad \hat{s}^2 = \hat{s}_x^2 + \hat{s}_y^2 + \hat{s}_z^2 \tag{6.1}$$

Wichtig ist, dass die Spin-Operatoren nicht auf die Koordinaten für den Ort des Teilchen wirken.

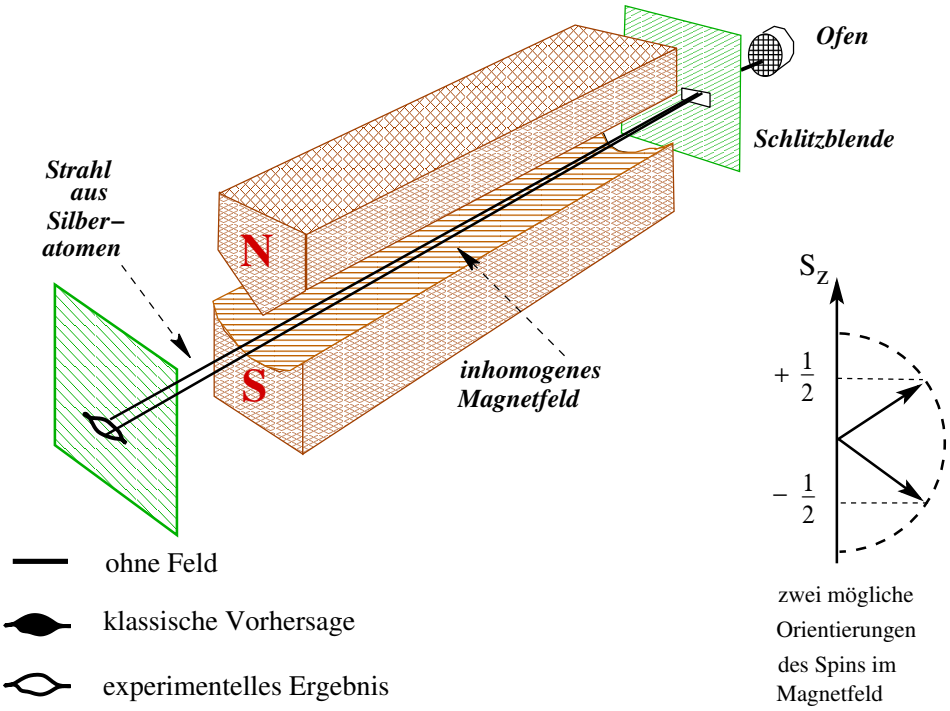


Abbildung 6.1: Stern-Gerlach-Versuch: Ablenkung von Silberatomen in einem inhomogenen Magnetfeld. Die Ablenkung im Magnetfeld zeigt, dass die Silberatome ein magnetisches Moment haben. Dies wird durch den Spin des ungepaarten Elektrons im Valenzorbital $5s$ hervorgerufen. Könnte dieser Drehimpuls — wie in der klassischen Physik — beliebig im Raum ausgerichtet sein, würde auf dem Schirm ein ausgefüllter Silberfleck entstehen. Die Aufspaltung in zwei diskrete Linien zeigt, dass der Spin des Elektrons nur genau zwei unterschiedliche Ausrichtungen relativ zur Richtung des Magnetfelds bzw. der Z-Achse einnehmen kann.

Die Gesamtwellenfunktion für ein Elektron i ist ein Produkt aus dem in den vorangegangenen Kapiteln bereits betrachteten Raumteil $\phi(\vec{r}_i)$ eines Orbitals und einem Spinteil, der auch als **Spinfunktion** bezeichnet wird. Ein solches Produkt aus einem Raumorbital und einer Spinfunktion bezeichnet man auch als **Spinorbital**:

$$\psi(i) \;=\; \phi(\vec{r}_i)\sigma(i) \tag{6.2}$$

Für die Spinfunktionen $\sigma(i)$ werden in der Regel die Eigenfunktionen von $\hat{s}^2$ und $\hat{s}_z$ verwendet. Die explizite Form der Spinfunktionen wird dann nicht benötigt: Operatoren, die auf räumliche Koordinaten wirken, lassen die Spinfunktionen unverändert und die Wirkung der Spinoperatoren kann mithilfe der Eigenwerte von $\hat{s}^2$ und $\hat{s}_z$ (bzw. den Quantenzahlen) ausgedrückt werden. Die Spinfunktion hängt nicht von Koordinaten ab. Das Argument i gibt nur an für welches Elektron diese Funktion den Spin angibt.

- Für das Betragsquadrat eines Spin treten nur die Werte $s(s+1)\hbar$ mit $s = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \ldots$ auf:

  Spinfunktion

  $$\hat{s}^2\sigma(i) = s(s+1)\hbar\sigma(i) \qquad \text{mit } s = 0, \tfrac{1}{2}, 1, \ldots \tag{6.3}$$

  Die **Spinquantenzahl** s ist für Elementarteilchen eine Konstante: Teilchen mit halbzahligem Spin $s = 1/2, 3/2, \ldots$ nennt man **Fermionen**, Teilchen mit ganzzahligem Spin $s = 1, 2, \ldots$ **Bosonen**. Für Elektronen ist $s = 1/2$.

- Wie bei allen Drehimpulsen, können auch für die Z-Komponente eines Spins $\hat{s}_z$ nur die Eigenwerte $m_s\hbar$ mit $m_s = -s, -s+1, \ldots, s-1, s$ auftreten.

- Für den Elektronenspin kann die Nebenquantenzahl m_s die beiden Werte $-1/2$ (“**spin down**”) und $+1/2$ (“**spin up**”) annehmen. Die beiden Orientierungen des Elektronenspins werden durch die Spinfunktionen α (d.h. $s_z = +1/2$) und β (d.h. $s_z = -1/2$) angeben, die als Eigenfunktionen von $\hat{s}^2$ und $\hat{s}_z$ definiert sind und die folgenden Beziehungen erfüllen:

  – Sie sind normiert und orthogonal zueinander:

  $$\langle\alpha|\alpha\rangle = \langle\beta|\beta\rangle \;=\; 1 \qquad\qquad \langle\alpha|\beta\rangle = \;\langle\beta|\alpha\rangle \;=\; 0 \tag{6.4}$$

  – Sie sind Eigenfunktionen zu $\hat{s}_z$ und $\hat{s}^2$:

  $$\hat{s}_z\alpha = m_s\alpha = +\frac{1}{2}\alpha \qquad\qquad \hat{s}_z\beta = m_s\beta = -\frac{1}{2}\beta \tag{6.5}$$

  $$\hat{s}^2\alpha = s(s+1)\alpha = \frac{3}{4}\alpha \qquad\qquad \hat{s}^2\beta = s(s+1)\beta = \frac{3}{4}\beta \tag{6.6}$$

  Sie sind jedoch keine Eigenfunktionen zu $\hat{s}_x$ und $\hat{s}_y$!

- Wir verwenden für Spinorbitale auch die Kurzschreibweise:

$$\psi(i) \;=\; \phi(\vec{r}_i)\sigma(i) \;=\; \phi^{\sigma}(i) \qquad \sigma(i) \;=\; \begin{cases} \alpha(i) & \text{für } s_z = +1/2 \\ \beta(i) & \text{für } s_z = -1/2 \end{cases} \tag{6.7}$$

- Die Operatoren für den Gesamtspin eines Vielteilchensystems erhalten wir wie für andere Drehimpulse auch als:

$$\hat{\vec{S}} = \sum_i \hat{\vec{s}}_i \qquad \text{und} \qquad \hat{S}^2 = \hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2 + \hat{S}_z^2 \tag{6.8}$$

  Achtung: $\hat{S}^2 \neq \sum_i \hat{s}_i^2$! Man muss zuerst die x-, y- und z-Komponenten von $\hat{\vec{S}}$ bilden und dann die Summe ihrer Quadrate.

6.2 Wellenfunktionen für das Heliumatom als Beispiel für eine Vielteilchen-Wellenfunktion

Bislang haben wir nur Einelektronen-Wellenfunktionen (Orbitale) betrachtet und so getan, als ob man hieraus direkt die Wellenfunktion für Mehrelektronensysteme (z.B. Atome oder Moleküle) als Produkte konstruieren könnte. Diese qualitativen Betrachtungen liefern zwar viele wichtige Informationen und Regeln, aber einige Dinge lassen sich nur verstehen, wenn man die Mehrelektronenwellenfunktionen, die die Raumkoordinaten und Spins aller Elektronen beschreiben, selbst betrachtet. Als Basis für den Vektor- oder Hilbertraum der Mehrelektronenwellenfunktionen können wir Produkte von Spinorbitalen verwenden. Wir müssen aber auch Linearkombination solcher Produkte berücksichtigen.

Als Beispiel betrachten wir ein Helium-Atom mit beiden Elektronen im $1s$-Orbital. Durch Verteilung der Elektronen auf die beiden Spinorbitale ϕ_{1s}^{α} und ϕ_{1s}^{β} erhält man für dieses 2-Elektronensystem zunächst vier mögliche Wellenfunktionen:

$$\Psi_1(1,2) = \phi_{1s}^{\alpha}(1)\phi_{1s}^{\alpha}(2) \qquad \Psi_2(1,2) = \phi_{1s}^{\beta}(1)\phi_{1s}^{\beta}(2) \tag{6.9}$$

$$\Psi_3(1,2) = \phi_{1s}^{\alpha}(1)\phi_{1s}^{\beta}(2) \qquad \Psi_4(1,2) = \phi_{1s}^{\beta}(1)\phi_{1s}^{\alpha}(2) \tag{6.10}$$

Diese vier Funktionen können wir durch zwei Pfeile, die nach oben oder unten zeigen (für “spin-up” bzw. “spin-down”), symbolisieren:

$\uparrow\uparrow$	$\downarrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\downarrow\uparrow$
1 2	1 2	1 2	1 2
Ψ_1	Ψ_2	Ψ_3	Ψ_4

Im Unterschied zu makroskopischen Objekten kann man Elektronen und andere Elementarteilchen nicht "markieren": sie sind **ununterscheidbar**. Bei der Vertauschung zweier identischer ununterscheidbarer Teilchen dürfen sich keine beobachtbaren Größen (Observablen) ändern. Das Helium-Atom bleibt bei der Vertauschung der beiden Elektronen unverändert. Wir erwarten daher als Lösungen der Schrödingergleichung symmetrische und antisymmetrische Linearkombinationen von Ψ_3 und Ψ_4 (die Funktionen Ψ_1 und Ψ_2 sind bereits symmetrisch):

$$\Psi_{sym}(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\Big(\Psi_3 + \Psi_4\Big) = \phi_{1s}(\vec{r}_1)\phi_{1s}(\vec{r}_2)\frac{1}{\sqrt{2}}\Big(\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)\Big) \tag{6.11}$$

$$\Psi_{asy}(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\Big(\Psi_3 - \Psi_4\Big) = \phi_{1s}(\vec{r}_1)\phi_{1s}(\vec{r}_2)\frac{1}{\sqrt{2}}\Big(\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)\Big) \tag{6.12}$$

Da im Hamilton-Operator für das He-Atom:

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{1}{2}\Delta_1 - \frac{1}{r_1}}_{\hat{h}(\vec{r}_1)} \underbrace{-\frac{1}{2}\Delta_2 - \frac{1}{r_2}}_{\hat{h}(\vec{r}_2)} + \frac{1}{r_{12}} = \hat{h}(\vec{r}_1) + \hat{h}(\vec{r}_2) + \frac{1}{r_{12}}\,, \tag{6.13}$$

der Spin der Elektronen nicht auftritt, ist der Erwartungswert von $\hat{H}$ unabhängig vom Spinteil der Wellenfunktion. Daher würden diese vier Wellenfunktionen alle den gleichen Energieerwartungswert

$$\begin{aligned} E = \langle\Psi|\hat{H}|\Psi\rangle &= 2\int\limits_{\mathbb{R}^3} \phi_{1s}(\vec{r})^*\hat{h}(\vec{r})\phi_{1s}(\vec{r})\,d\tau \qquad (6.14)\\ &\quad + \int\limits_{\mathbb{R}^3}\int\limits_{\mathbb{R}^3} \phi_{1s}(\vec{r}_1)^*\phi_{1s}(\vec{r}_2)^*\frac{1}{r_{12}}\phi_{1s}(\vec{r}_1)\phi_{1s}(\vec{r}_2)\,d\tau_2\,d\tau_1 \\ &= 2\big\langle\phi_{1s}\big|\hat{h}\big|\phi_{1s}\big\rangle + \big\langle\phi_{1s}\phi_{1s}\big|\frac{1}{r_{12}}\big|\phi_{1s}\phi_{1s}\big\rangle \qquad (6.15) \end{aligned}$$

liefern. Sie gehören jedoch zu unterschiedlichen Eigenwerten der Operatoren für

den Gesamtspin des 2-Elektronensystems:

$$\hat{S}_z = \hat{s}_z(1) + \hat{s}_z(2) \tag{6.16}$$

$$\hat{S}^2 = \big(\hat{\vec{s}}(1) + \hat{\vec{s}}(2)\big)^2 = \sum_{i=x,y,z} \Big(\hat{s}_i(1)\hat{s}_i(1) + 2\hat{s}_i(1)\hat{s}_i(2) + \hat{s}_i(2)\hat{s}_i(2)\Big) \tag{6.17}$$

Um dies auszurechnen brauchen wir nur die Spinanteile der Wellenfunktionen zu betrachten. Für die Z-Komponente des Gesamtspins erhält man:

$$\hat{S}_z\alpha(1)\alpha(2) = \alpha(1)\alpha(2) \tag{6.18}$$

$$\hat{S}_z\beta(1)\beta(2) = -\beta(1)\beta(2) \tag{6.19}$$

$$\hat{S}_z\frac{1}{\sqrt{2}}\Big(\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)\Big) = 0 \tag{6.20}$$

$$\hat{S}_z\frac{1}{\sqrt{2}}\Big(\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)\Big) = 0 \tag{6.21}$$

und für das Betragsquadrat des Gesamtspins:

$$\hat{S}^2\alpha(1)\alpha(2) = 1(1+1)\alpha(1)\alpha(2) \tag{6.22}$$

$$\hat{S}^2\beta(1)\beta(2) = 1(1+1)\beta(1)\beta(2) \tag{6.23}$$

$$\hat{S}^2\frac{1}{\sqrt{2}}\big(\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)\big) = 1(1+1)\frac{1}{\sqrt{2}}\big(\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)\big) \tag{6.24}$$

$$\hat{S}^2\frac{1}{\sqrt{2}}\big(\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)\big) = 0(0+1)\frac{1}{\sqrt{2}}\big(\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)\big) \tag{6.25}$$

Demnach sind Ψ_1, Ψ_{sym} und Ψ_2 zusammen ein Triplett mit der Spinquantenzahl $S = 1$ und den Nebenquantenzahlen $M_S = +1, 0, -1$ und Ψ_{asy} ist ein Singulett-Zustand mit der Spinquantenzahl $S = 0$.

In einem Magnetfeld würden diese vier Zustände entsprechend der Werte für die Nebenquantenzahl $M_S = +1, 0, -1$ in drei Energieniveaus aufspalten. In einem UV/Vis-Spektrum für das He-Atom würde eine solche Aufspaltung des Grundzustandes im Magnetfeld zu unterscheidbaren Übergängen (Spektrallinien) führen. Experimentell beobachtet wird für den Grundzustand des He-Atoms nur der antisymmetrische Singulett-Zustand Ψ_{asy}!

6.3 Pauli-Prinzip und Slaterdeterminanten

Die Verallgemeinerung dieser Beobachtung führt zum Pauli-Prinzip für ununterscheidbare identische Teilchen:

Pauli-Prinzip (Postulat 6.1) *Für Mehrelektronensysteme sind nur solche Wellenfunktionen zuläßig, die bezüglich der Vertauschung zweier Elektronen antisymmetrisch sind:*

$$\Psi(\vec{r}_1,\ldots,\vec{r}_i,\ldots,\vec{r}_j,\ldots,\vec{r}_n) \;=\; -\Psi(\vec{r}_1,\ldots,\vec{r}_j,\ldots,\vec{r}_i,\ldots,\vec{r}_n) \qquad (6.26)$$

(Die gleiche Regel gilt auch für andere Fermionen. Bezüglich der Vertauschung von Bosonen müssen Wellenfunktionen symmetrisch sein.)

Für ein Atom oder Molekül mit zwei Elektronen kann man eine antisymmetrische Gesamtwellenfunktionen im einfachsten Fall schreiben als

$$\Psi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\Big(\psi_1(1)\psi_2(2) - \psi_1(2)\psi_2(1)\Big) = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_1(2) \\ \psi_2(1) & \psi_2(2) \end{vmatrix} \qquad (6.27)$$

Eine solche Wellenfunktion muss verschwinden, wenn $\psi_1 = \psi_2$ ist. Wir erkennen, dass in einer antisymmetrischen Wellenfunktion jedes Raumorbital $\phi(\vec{r})$ von maximal zwei Elektronen "besetzt" werden kann: $\phi(\vec{r}_i)\alpha(i)$ und $\phi(\vec{r}_j)\beta(j)$.

Für den allgemeinen Fall sind die einfachstmöglichen Mehrelektronen-Wellenfunktionen, die dem Pauli-Prinzip genügen, sogenannte **Slater-Determinanten**:

$$\Psi^{\mathrm{SD}}(1,\ldots,n) \;=\; \frac{1}{\sqrt{n!}}\begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_1(2) & \ldots & \psi_1(n) \\ \psi_2(1) & \psi_2(2) & \ldots & \psi_2(n) \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ \psi_n(1) & \psi_n(2) & \ldots & \psi_n(n) \end{vmatrix} \qquad (6.28)$$

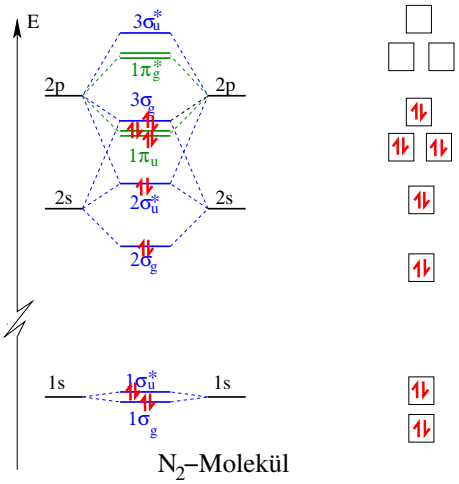
Also Determinanten, die als Einträge statt Zahlen Spinorbitale enthalten, die so angeordnet sind, dass innerhalb einer Spalte die besetzten Spinorbitale und innerhalb einer Zeile die Elektronen 1 bis n durchlaufen werden. Wegen dieses einfachen, systematischen Aufbaus, braucht man, um eine Slaterdeterminante eindeutig anzugeben, nur angeben, welche Orbitale in welcher Spalte stehen. Daher werden häufig die folgenden **Kurzschreibweisen** verwendet:

$$\Psi^{\mathrm{SD}}(1,\ldots,n) = |\psi_1\psi_2\ldots\psi_n| = |\psi_1\psi_2\ldots\psi_n\rangle \qquad (6.29)$$

Eigenschaften von (Slater-)Determinanten:

- Antisymmetrisch bei Vertauschung zweier Spalten- oder Zeilenvektoren, d.h. zweier Elektronen oder zweier Spinorbitale.
- Null wenn die Zeilen, d.h. die besetzten Spinorbitale linear abhängig sind (z.B. weil zwei gleiche Spinorbitale besetzt wurden).

Wenn man die Besetzung von Orbitalen mit Elektronen mit α- oder β-Spin in einem MO-Diagramm oder einem Kästchenschema angibt, ist dies nichts anderes als eine symbolische Darstellung einer Slaterdeterminante:



$$= |\phi^{\alpha}_{1\sigma_g}\phi^{\beta}_{1\sigma_g}\phi^{\alpha}_{1\sigma_u^*}\phi^{\beta}_{1\sigma_u^*}\phi^{\alpha}_{2\sigma_g}\phi^{\beta}_{2\sigma_g}\phi^{\alpha}_{2\sigma_u^*}\phi^{\beta}_{2\sigma_u^*}\phi^{\alpha}_{1\pi_u,x}\phi^{\beta}_{1\pi_u,x}\phi^{\alpha}_{1\pi_u,y}\phi^{\beta}_{1\pi_u,y}|$$

Eine Slater-Determinante ist der einfachstmögliche Ansatz für eine Wellenfunktion für mehrere Elektronen, die dem Pauli-Prinzip genügt. In einigen Fällen, insbesondere für Radikale und Komplexe mit mehreren "ungepaarten" Elektronen muss es eine Linearkombination aus mehreren Slater-Determinanten

$$\Psi(1,\ldots,n) = \sum_I C_I \Psi_I^{SD}(1,\ldots,n) \tag{6.30}$$

verwendet werden um eine qualitiv richtige Näherung für die Wellenfunktion zu erhalten (s. Abschn. 6.4).

Satz 6.1 *Die aus einer vollständigen Basis von Molekülorbitalen erzeugbaren Slater-Determinanten bilden eine vollständige Basis für den Hilbertraum der Mehrelektronenwellenfunktionen, die dem Pauli-Prinzip genügen.*

Daher kann mit dem Ansatz in Gl. (6.30) die elektronische Schrödingergleichung für ein Mehrelektronensystem im Prinzip beliebig genau gelöst werden, wenn für die Berechnung der Molekülorbitale eine immer größere und genauere LCAO-Basis verwendet wird und immer mehr Determinanten einbezogen werden, die durch Besetzung unterschiedlicher MOs erzeugt werden können.

6.4 Konfigurationen, Terme und Zustände

Für viele Fragestellungen in der Spektroskopie und auch zum Verständnis von Eigenschaften und der Reaktivität von Molekülen braucht man oft nur eine qualitativ richtige Wellenfunktion. Wenn hierfür eine einzelne Slater-Determinante genügt, reicht es aus anzugeben, welche Molekülorbitale "besetzt" sind. Dies ist meistens dann der Fall, wenn alle Molekülorbitale bis zu einem bestimmten Energieniveau voll besetzt sind. Ist dies nicht der Fall, wie z.B. bei Radikalen oder bei Übergangsmetallkomplexen, muss man häufig Linearkombinationen aus mehreren Slater-Determinanten berücksichtigen. Oft stellt sich dabei die Frage welche Orbitalbesetzungen zum Grundzustand und eventuell auch den niedrigsten angeregten Zuständen die wichtigsten Beiträge lieferen und welche Zustände und Energieniveaus überhaupt zu erwarten sind. In vielen Fällen kann man dies mit einfachen Abzählschemata ermitteln. Eine wichtige Hilfe ist dabei die folgende Regel:

Regel 6.2 *Ist der Hamilton-Operator zeitunabhängig und sind relativistische Effekte vernachlässigbar, dann sind die Energie und der Gesamtspin (S^2 und z.B. S_z) Erhaltungsgrößen. Für lineare Moleküle ist zudem die Komponente des Bahndrehimpules der Elektronen parallel zur Molekülachse (L_z) und für Atome zusätzlich der Betrag des Gesamtbahndrehimpulses der Elektronen (L^2) eine Erhaltungsgröße. Für elektronische Wellenfunktionen bedeutet dies:*

- *Die elektronische Wellenfunktion ist gleichzeitig eine Eigenfunktion von $\hat{H}$, $\hat{S}^2$ und $\hat{S}_z$.*
- *Eigenfunktionen von $\hat{S}^2$ zur Quantenzahl S sind $2S+1$-fach entartet wobei die Eigenwerte von $\hat{S}_z$ die Werte $M_S\hbar$ mit $M_S = -S, -S+1, \ldots, S-1, S$ durchlaufen.*

- *Für lineare Moleküle ist die Wellenfunktion zusätzlich auch Eigenfunktion von $\hat{L}_z$, wobei jeweils Eigenfunktionen zu Eigenwerten $\pm M_L\hbar$ zu gleichen Energieeigenwerten gehören.*
- *Für Atome ist die Wellenfunktion zusätzlich Eigenfunktion von $\hat{L}_z$ und $\hat{L}^2$, wobei die $2L+1$ Eigenfunktionen zur gleichen Drehimpuls-Quantenzahl L mit $M_L = -L, -L+1, \ldots, L-1, L$ bezüglich der Energie entartet sind.*

Um zu ermitteln, welche tiefliegenden Zustände für ein Atom oder Molekül zu erwarten sind, werden zunächst bezüglich der Energie entartete Molekülorbitale (in Atomen z.B. jeweils die dreifach entarteten p-Orbitale oder fünfach entartete d-Orbitale, in linearen Molekülen z.B. die π_x- und π_y-Orbitale) zu **Schalen** zusammengefasst. Dann wird die **Elektronenkonfiguration** ermittelt, die angibt welche Schale jeweils mit wieviel Elektronen besetzt ist. Für den Grundzustand erfolgt die Auffüllung der Schalen in der Regel gemäss dem Aufbauprinzip. So ist zum Beispiel die Elektronenkonfiguration für den Grundzustand des Sauerstoffatoms O $1s^2 2s^2 2p^2$.

- Die Elektronenkonfiguration gibt die Besetzung der Molekülorbitale (MOs) mit Elektronen an. Dabei werden entartete MOs zu "Schalen" zusammengefasst. (Für den Grundzustand erfolgt die Auffüllung in der Regel gemäß dem Aufbauprinzip, Abschnitt 4.7.1.)
- Bei unvollständiger Besetzung von MOs können zu einer Konfiguration mehrere Zustände (mit unterschiedlichen Spin-, Bahndrehimpuls- und Energie-Quantenzahlen und unterschiedlicher Symmetrie) gehören.

Sauerstoff-Atom, O (Beispiel 6.1)

- *die Grundzustandskonfiguration ist* $1s^2 2^2 2p^4$
- *durch Verteilung der 4 Elektronen auf die* 2×3 p*-Spinorbitale lassen sich* $\binom{6}{4} = \frac{6!}{4!2!} = 15$ *Slaterdeterminanten erzeugen*

Tabelle 6.1: Die Grundzustände der homonuklearen zweiatomigen Moleküle Li_2 bis Ne_2 und die zugehörigen Termsymbole.

A_2	Konfiguration	Spin	Termsymbol	B.O.	R_e/pm	D_e/eV
Li_2	$He_2\ \sigma_g^2$	0	$X\ ^1\Sigma_g^+$	1	267	1
Be_2	$He_2\ \sigma_g^2\sigma_u^2$	0	$X\ ^1\Sigma_g^+$	0	—	—
B_2	$Be_2\ \pi_u^2$	1	$X\ ^3\Sigma_g^-$	1	159	3
C_2	$Be_2\ \pi_u^4$	0	$X\ ^1\Sigma_g^+$	2	124	6.3
N_2	$Be_2\ \pi_u^4\sigma_g^2$	0	$X\ ^1\Sigma_g^+$	3	109	9.8
O_2	$Be_2\ \sigma_g^2\pi_u^4\pi_g^2$	1	$X\ ^3\Sigma_g^-$	2	112	5.1
F_2	$Be_2\ \sigma_g^2\pi_u^4\pi_g^4$	0	$X\ ^1\Sigma_g^+$	1	141	1.6
Ne_2	$Be_2\ \sigma_g^2\pi_u^4\pi_g^4\sigma_u^2$	0	$X\ ^1\Sigma_g^+$	0	—	—

- *diese Slaterdeterminanten gehören zu 3 Energieniveaus oder spektroskopischen "Termen":*
  - ^3P *(*$3 \times 3 = 9$*-fach entartet)*
  - ^1D *(5-fach entartet)*
  - ^1S *(nicht entartet)*

  (Die Anzahl der Terme multipliziert mit der jeweiligen Entartung ergibt wieder die Anzahl an Slaterdeterminanten, die zur Konfiguration gehöhren: $9 + 5 + 1 = 15$*.)*

Wir wollen im Folgenden nur die Grundzustandsterme für lineare Moleküle näher betrachten. Für die Serie der homonuklearen Moleküle Li_2 bis Ne_2 findet man die in Tablle 6.1 aufgeführten Termsymbole für die elektronischen Grundzustände.

Dabei gibt der vorangestellte Buchstabe X an, dass es sich um den elektronischen Grundstand handelt. (Für angeregte Zustände der gleichen Multiplizität stellt man die Großbuchstaben A, B, etc. voran und Zuständen mit anderer Multiplizität die Kleinbuchstaben a, b, etc.) Die Bedeutung des Symmetriesymbols ist für linear Moleküle wie folgt:

Tabelle 6.2: Spin-Hauptquantenzahl, Erwartungswert des Spin-Quadratoperators $\langle \hat{S}^2 \rangle = (S(S+1)\hbar)$, Werte der Spin-Nebenquantenzahl, Multiplizität $2S+1$ und Bezeichung der Zustände.

S	$\langle S^2 \rangle$	M_S	Multiplizität	Bezeichnung
0	0	0	1	Singulett
1/2	$3/4\hbar$	$-1/2, +1/2$	2	Doublett
1	$2\hbar$	$-1, 0, +1$	3	Triplett
3/2	$15/4\hbar$	$-3/2, -1/2, +1/2, +3/2$	4	Quartett
2	$6\hbar$	$-2, -1, 0, +1, +2$	5	Quintett
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	

Σ, Π, Δ, ...: gibt — analog zu den Symbolen für Orbitale — den Betrag der Drehimpuls-Nebenquantenzahl $|M_L|$ (oder $|L_Z|$) an (für Mehrelektronenzustände werden Großbuchstaben verwendet, für Orbitale die Kleinbuchstaben σ, π, etc.).
$\Sigma : M_L = 0,\ \Pi : M_L = \pm 1,\ \Delta : M_L = \pm 2,\ \ldots$

g/u: Symmetrie bzgl. Inversion (Punktspiegelung) am Schwerpunkt (gerade/ungerade)

+/$-$: Symmetrie bzgl. Spiegelung an einer (beliebigen) Spiegelebene, die die Molekülachse enthält; wird nur für Σ-Zustände angegeben:

- $+$ für die Besetzung σ^1 und alle vollbesetzten Niveaus wie σ^2, π^4, δ^4, ...
- $-$ für halb-besetzte entartete Niveaus mit je einem Elektron in jedem der beiden Orbitale wie: $\pi^1_{-1}\pi^1_{+1}$, $\delta^1_{-2}\delta^1_{+2}$, ...

1,3,...: der linke obere Index gibt die **Multiplizität** $(2S+1)$ an

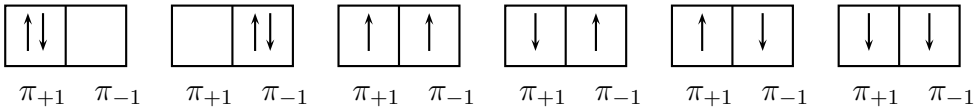
Zur Multiplizität und zum Symmetrieverhalten tragen nur teilweise besetzte Schalen bei. Alle vollständig besetzten Schalen werden bei allen Symmetrieoperationen des Moleküls auf sich selbst abgebildet (sind "total symmetrisch"). Für alle geschlossenschaligen linearen Moleküle ist der Grundzustand daher $^1\Sigma^+$. Aber wie findet man den Grundzustand und das zugehörige Termsymbol für offenschalige Moleküle (Radikale)? Dazu müssen wir verstehen, welche Zustände

aus einer Konfiguration enstehen und wie deren energetische Reihenfolge ist. Dies soll im Folgenden am Beispiel des Sauerstoff-Diradikals betrachtet werden.

6.4.1 Teilweise gefüllte Energieniveaus: das O_2-Molekül

Wir müssen dazu nur die Elektronen in der unvollständig besetzten $1\pi_g$-Schale betrachten:

- die Grundzustandskonfiguration ist : $\ldots \pi_g^2$
- zu dieser Konfiguration gibt es 6 Slaterdeterminanten:



$|\phi^{\alpha}_{\pi_{+1}}\phi^{\beta}_{\pi_{+1}}\rangle,\ |\phi^{\alpha}_{\pi_{-1}}\phi^{\beta}_{\pi_{-1}}\rangle,\ |\phi^{\alpha}_{\pi_{+1}}\phi^{\alpha}_{\pi_{-1}}\rangle,\ |\phi^{\beta}_{\pi_{+1}}\phi^{\alpha}_{\pi_{-1}}\rangle,\ |\phi^{\alpha}_{\pi_{+1}}\phi^{\beta}_{\pi_{-1}}\rangle,\ |\phi^{\beta}_{\pi_{+1}}\phi^{\beta}_{\pi_{-1}}\rangle$

Diese Slaterdeterminanten kann man in einer Tabelle eintragen, deren Spalten die Z-Komponente des Bahndrehimpulses und deren Zeilen die Z-Komponente des Spins angeben.

	$M_L = +2$	$M_L = 0$	$M_L = -2$
$M_S = +1$		$\lvert\phi^{\alpha}_{\pi_{+1}}\phi^{\alpha}_{\pi_{-1}}\rangle$	
$M_S = 0$	$\lvert\phi^{\alpha}_{\pi_{+1}}\phi^{\beta}_{\pi_{+1}}\rangle$	$\lvert\phi^{\beta}_{\pi_{+1}}\phi^{\alpha}_{\pi_{-1}}\rangle$ $\lvert\phi^{\alpha}_{\pi_{+1}}\phi^{\beta}_{\pi_{-1}}\rangle$	$\lvert\phi^{\alpha}_{\pi_{-1}}\phi^{\beta}_{\pi_{-1}}\rangle$
$M_S = -1$		$\lvert\phi^{\beta}_{\pi_{+1}}\phi^{\beta}_{\pi_{-1}}\rangle$	

Wir beginnen bei den Slaterdeterminanten (SDs) mit den maximalen Beträgen der Nebenquantenzahlen $|M_L|$ bzw. $|M_S|$:

- Die beiden SDs $|\phi^{\alpha}_{\pi_{+1}}\phi^{\beta}_{\pi_{+1}}\rangle$ und $|\phi^{\alpha}_{\pi_{-1}}\phi^{\beta}_{\pi_{-1}}\rangle$ zu $M_L = \pm 2$ müssen zu einem Δ-Zustand gehören. Da dies die einzigen SDs zu diesen M_L-Werten sind und für beide $M_S = 0$ ist, muss es sich um einen Singulett-Zustand und damit insgesamt um $^1\Delta$-Zustand (zweifach entartet; $M_L = -2, +2;\ M_S = 0$) handeln.

- Die beiden SDs $|\phi^{\alpha}_{\pi_{+1}}\phi^{\alpha}_{\pi_{-1}}\rangle$ und $|\phi^{\beta}_{\pi_{+1}}\phi^{\beta}_{\pi_{-1}}\rangle$ zu $M_S = \pm 1$ müssen zu einem Triplett-Zustand gehören (eine höhere Multiplizität kann nicht vorliegen, da wir keine SDs mit $|M_S| > 1$ haben). Da es zu $M_S = \pm 1$ nur SDs mit $M_L = 0$ gibt, müssen sie zu einem Σ^--Zustand (rechter oberer Index $-$ wegen der Besetzung $\pi^1_{+1}\pi^1_{-1}$, s.o.) gehören. Es handelt sich also um Wellenfunktionen mit $M_S = +1$ bzw. $M_S = -1$ eines ${}^3\Sigma^-$-Zustandes zu dem noch eine dritte Wellenfunktion mit $M_S = 0$ gehört.

- Es bleiben zwei SDs mit $M_L = 0$ und $M_S = 0$ übrig; eine Linearkombination davon muss zum ${}^3\Sigma^-$-Zustand gehören, die andere kann nur noch zu einem ${}^1\Sigma^-$-Zustand gehören. Zum Triplett-Zustand gehört eine Wellenfunktion, die einen symmetrischen Spin- und einen antisymmetrischen Raumteil hat. Beim Singulett-Zustand ist der Raumteil symmetrisch und der Spin-Teil antisymmetrisch:

$$\begin{aligned}\Psi^{M_S=0}_{{}^3\Sigma^-}(1,2) &= \frac{1}{2}\Big(\phi_{1s}(\vec{r}_1)\phi_{2s}(\vec{r}_2) - \phi_{1s}(\vec{r}_2)\phi_{2s}(\vec{r}_1)\Big) \qquad (6.31)\\ &\quad \times\Big(\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)\Big)\\ &= \frac{1}{\sqrt{2}}\Big(|\phi^{\alpha}_{\pi_{+1}}\phi^{\beta}_{\pi_{-1}}\rangle + |\phi^{\beta}_{\pi_{+1}}\phi^{\alpha}_{\pi_{-1}}\rangle\Big) \qquad (6.32)\end{aligned}$$

  (Raumteil antisymmetrisch, Spinteil symmetrisch)

$$\begin{aligned}\Psi_{{}^1\Sigma^-}(1,2) &= \frac{1}{2}\Big(\phi_{\pi_{+1}}(\vec{r}_1)\phi_{\pi_{-1}}(\vec{r}_2) + \phi_{\pi_{+1}}(\vec{r}_2)\phi_{\pi_{-1}}(\vec{r}_1)\Big) \qquad (6.33)\\ &\quad \times\Big(\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)\Big)\\ &= \frac{1}{\sqrt{2}}\Big(|\phi^{\alpha}_{\pi_{+1}}\phi^{\beta}_{\pi_{-1}}\rangle - |\phi^{\beta}_{\pi_{+1}}\phi^{\alpha}_{\pi_{-1}}\rangle\Big) \qquad (6.34)\end{aligned}$$

  (Raumteil symmetrisch, Spinteil antisymmetrisch)

Man erhält folgende drei Zustände (Energieniveaus oder Terme) zur Grundzustandskonfiguration von O_2:

- ${}^1\Delta$ zweifach entartet
- ${}^3\Sigma^-$ dreifach entartet
- ${}^1\Sigma^-$ nicht entartet

Der beiden Triplett-Wellenfunktionen mit $M_S = \pm 1$ unterscheiden sich von der Triplett-Wellenfunktion für $M_S = 0$ in Gl. (6.31) nur im Spinteil, die Raumanteile sind gleich:

$$\Psi_{^3\Sigma^-}^{M_S=+1}(1,2) = |\phi_{\pi_{+1}}^{\alpha}\phi_{\pi_{-1}}^{\alpha}\rangle \tag{6.35}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}}\Big(\phi_{1s}(\vec{r}_1)\phi_{2s}(\vec{r}_2) - \phi_{1s}(\vec{r}_2)\phi_{2s}(\vec{r}_1)\Big)\alpha(1)\alpha(2) \tag{6.36}$$

$$\Psi_{^3\Sigma^-}^{M_S=-1}(1,2) = |\phi_{\pi_{+1}}^{\beta}\phi_{\pi_{-1}}^{\beta}\rangle \tag{6.37}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}}\Big(\phi_{1s}(\vec{r}_1)\phi_{2s}(\vec{r}_2) - \phi_{1s}(\vec{r}_2)\phi_{2s}(\vec{r}_1)\Big)\beta(1)\beta(2) \tag{6.38}$$

Die beiden Wellenfunktionen für den $^1\Delta$-Zustand haben ebenso wie die Wellenfunktion des $^1\Sigma^-$-Zustandes einen symmetrischen Raum- und einen antisymmetrischen Spinteil:

$$\Psi_{^1\Delta}^{M_L=+2}(1,2) = |\phi_{\pi_{+1}}^{\alpha}\phi_{\pi_{+1}}^{\beta}\rangle \tag{6.39}$$

$$= \phi_{\pi_{+1}}(\vec{r}_1)\phi_{\pi_{+1}}(\vec{r}_2)\frac{1}{\sqrt{2}}\Big(\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)\Big) \tag{6.40}$$

$$\Psi_{^1\Delta}^{M_L=-2}(1,2) = |\phi_{\pi_{-1}}^{\alpha}\phi_{\pi_{+-}}^{\beta}\rangle \tag{6.41}$$

$$= \phi_{\pi_{-1}}(\vec{r}_1)\phi_{\pi_{-1}}(\vec{r}_2)\frac{1}{\sqrt{2}}\Big(\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)\Big) \tag{6.42}$$

Wie ist die energetische Reihenfolge der Zustände?
Um diese Frage zu beantworten betrachten wir die Erwartungswerte des Hamilton-Operators. Da wir uns nur für die Energie-Unterschiede zwischen den drei Zuständen $^1\Delta$, $^3\Sigma^-$ und $^1\Sigma^-$ interessieren, lassen wir die Elektronen in den tieferen Molekülorbitalen, die in allen betrachteten Slaterdeterminanten immer doppelt besetzt sind außer Betracht. Als Abkürzung führen wir ein:

$$\hat{h}(\vec{r}) = -\frac{1}{2}\Delta - \sum_{A=1}^{2}\frac{Z_A}{|\vec{r} - \vec{R}_A|} \tag{6.43}$$

$$V_{NN} = \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} \tag{6.44}$$

Damit erhalten wir für den $^3\Sigma^-$-Zustand:

$$\begin{aligned} E[^3\Sigma^-] &= \left\langle \phi^\alpha_{\pi_{+1}}\phi^\alpha_{\pi_{-1}} \middle| \hat{H} \middle| \phi^\alpha_{\pi_{+1}}\phi^\alpha_{\pi_{-1}} \right\rangle \\ &= V_{NN} + \int\limits_{\mathbb{R}^3} \phi^*_{\pi_{+1}}(\vec{r})\hat{h}(\vec{r})\phi_{\pi_{+1}}(\vec{r})d\tau + \int\limits_{\mathbb{R}^3} \phi^*_{\pi_{-1}}(\vec{r})\hat{h}(\vec{r})\phi_{\pi_{-1}}(\vec{r})d\tau \\ &\quad + \underbrace{\int\limits_{\mathbb{R}^3}\int\limits_{\mathbb{R}^3} \phi^*_{\pi_{+1}}(\vec{r}_1)\phi^*_{\pi_{-1}}(\vec{r}_2)\frac{1}{|\vec{r}_1-\vec{r}_2|}\phi_{\pi_{+1}}(\vec{r}_1)\phi_{\pi_{-1}}(\vec{r}_2)d\tau_1 d\tau_2}_{J} \\ &\quad - \underbrace{\int\limits_{\mathbb{R}^3}\int\limits_{\mathbb{R}^3} \phi^*_{\pi_{+1}}(\vec{r}_1)\phi^*_{\pi_{-1}}(\vec{r}_2)\frac{1}{|\vec{r}_1-\vec{r}_2|}\phi_{\pi_{-1}}(\vec{r}_1)\phi_{\pi_{+1}}(\vec{r}_2)d\tau_1 d\tau_2}_{K} \end{aligned} \tag{6.45}$$

und für den $^1\Sigma^-$-Zustand:

$$\begin{aligned} E[^1\Sigma^-] &= \frac{1}{2}\left(\left\langle \phi^\beta_{\pi_{+1}}\phi^\alpha_{\pi_{-1}} \right| - \left\langle \phi^\alpha_{\pi_{+1}}\phi^\beta_{\pi_{-1}} \right| \right)\hat{H}\left(\left| \phi^\beta_{\pi_{+1}}\phi^\alpha_{\pi_{-1}} \right\rangle - \left| \phi^\alpha_{\pi_{+1}}\phi^\beta_{\pi_{-1}} \right\rangle \right) \\ &= V_{NN} + \int\limits_{\mathbb{R}^3} \phi^*_{\pi_{+1}}(\vec{r})\hat{h}(\vec{r})\phi_{\pi_{+1}}(\vec{r})d\tau + \int\limits_{\mathbb{R}^3} \phi^*_{\pi_{-1}}(\vec{r})\hat{h}(\vec{r})\phi_{\pi_{-1}}(\vec{r})d\tau \\ &\quad + \underbrace{\int\limits_{\mathbb{R}^3}\int\limits_{\mathbb{R}^3} \phi^*_{\pi_{+1}}(\vec{r}_1)\phi^*_{\pi_{-1}}(\vec{r}_2)\frac{1}{|\vec{r}_1-\vec{r}_2|}\phi_{\pi_{+1}}(\vec{r}_1)\phi_{\pi_{-1}}(\vec{r}_2)d\tau_1 d\tau_2}_{J} \\ &\quad + \underbrace{\int\limits_{\mathbb{R}^3}\int\limits_{\mathbb{R}^3} \phi^*_{\pi_{+1}}(\vec{r}_1)\phi^*_{\pi_{-1}}(\vec{r}_2)\frac{1}{|\vec{r}_1-\vec{r}_2|}\phi_{\pi_{-1}}(\vec{r}_1)\phi_{\pi_{+1}}(\vec{r}_2)d\tau_1 d\tau_2}_{K} \end{aligned} \tag{6.46}$$

Dabei sind die beiden Integrale:

$$\begin{aligned} J &\geq 0 \quad \text{“Coulomb-Integral”} \\ K &\geq 0 \quad \text{“Austausch-Integral”} \end{aligned}$$

und daher $E[^1\Sigma^-] > E[^3\Sigma^-]$. Im Triplett-Zustand, dessen Raumteil antisymmetrisch unter Vertauschung der beiden Elektronenkoordinaten ist, kommen sich beiden Elektronen weniger Nahe als im Singulett-Zustand. Wie man durch Einsetzen in die Glgn. (6.31) und (6.33) sieht, wird der antisymmetrische Raumteil der

Triplett-Wellenfunktion Null für $\vec{r}_1 = \vec{r}_2$, während die symmetrische Singulett-Wellenfunktion einen endlichen Wert $\neq 0$ annimmt. Dadurch ist die gegenseitige eletrostatische Abstoßung der beiden Elektronen im Triplett-Zustand geringer als im Singulett-Zustand. Allgemein gilt:

1. Hundsche Regel: (Regel 6.3) *Bei gleicher Orbitalbesetzung ist die Energie umso niedriger, je größer die Multiplizität (bzw. der Gesamtspin) ist.*

Für den $^1\Delta$-Zustand ist der Erwartungswert des Hamilton-Operators:

$$E[^1\Delta] = \left\langle \phi^{\alpha}_{\pi_{+1}} \phi^{\beta}_{\pi_{+1}} \middle| \hat{H} \middle| \phi^{\alpha}_{\pi_{+1}} \phi^{\beta}_{\pi_{+1}} \right\rangle = 2 \int_{\mathbb{R}^3} \phi^*_{\pi_{+1}}(\vec{r}) \hat{h}(\vec{r}) \phi_{\pi_{+1}}(\vec{r}) d\tau \tag{6.47}$$

$$+V_{NN} + \underbrace{\int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} \phi^*_{\pi_{+1}}(\vec{r}_1) \phi^*_{\pi_{+1}}(\vec{r}_2) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \phi_{\pi_{+1}}(\vec{r}_1) \phi_{\pi_{+1}}(\vec{r}_2) d\tau_1 d\tau_2}_{J}$$

Das $^1\Delta$-Energie-Niveau liegt also zwischen den $^3\Sigma^-$- und $^1\Sigma^-$-Niveaus. Allgemein gilt:

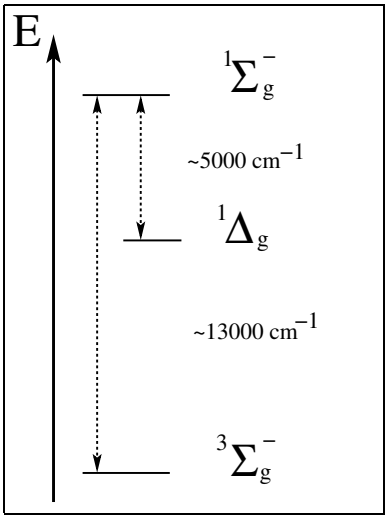
2. Hundsche Regel: (Regel 6.4) *Bei gleichem Spin gilt für Elektronen in entarteten Orbitalen: die Energie ist umso niedriger, je grösser der Gesamtdrehimpuls L (Atome) bzw. M_L (lineare Moleküle) ist.*

Physikalisch können wir die 2. Hundsche Regel folgendermassen verstehen: bei maximalen L (Atomen) bzw. M_L (lineare Moleküle) kreisen die Elektronen mit gleichem Drehsinn um den Kern bzw. die Molekülachse und kommen sich daher seltener nahe, als wenn sie in entgegen gesetzter Richtung kreisen.

Die Aufspaltung aufgrund der Unterschiede in der Multiplizität (1. Hundsche Regel) zwischen den Singulett- und Triplett-Zuständen ist ungefähr doppelt so groß wie die Aufspaltung zwischen den $^1\Sigma^-$- und $^1\Delta$-Zuständen aufgrund der Unterschiede im Drehimpuls (2. Hundsche Regel).

Man erhält für die Zustände von O_2, die zu der Konfiguration $\ldots \pi_g^2$ gehören, drei Niveaus mit der energetischen Reihenfolge:

$$^3\Sigma_g^- \quad < \quad ^1\Delta_g \quad < \quad ^1\Sigma_g^-$$



6.5 Methoden zur Berechnung von Mehrelektronenwellenfunktionen

Mit Slaterdeterminanten lassen sich nicht nur einfache Näherungen für Mehrelektronenwellenfunktionen formulieren, sie werden auch als Basisfunktionen für Mehrelektronenwellenfunktionen in genauen quantenchemischen Rechenverfahren verwendet.

$$\Psi^{el} = \sum_i c_i \Psi_i^{SD} \tag{6.48}$$

$$\Psi_i^{SD} = |\psi_{i_1} \psi_{i_2} \ldots \psi_{i_n}| \tag{6.49}$$

Bei Verwendung hinreichend vieler Slaterdeterminanten lässt sich damit im Prinzip die elektronische Schrödingergleichung beliebig genau lösen. Jedoch wächst der Rechenaufwand mit der Anzahl der verwendeten Determinanten und der Anzahl der Atome und Elektronen im Molekül sehr schnell an. Dies führte zur Entwicklung verschiedener quantenchemischer Methoden, die auf unterschiedliche Molekülgrößen, Genauigkeiten und Bindungsverhältnisse spezalisiert sind:

- **Hartree-Fock-Selfconsistent-Field-Methode (HF-SCF):**
  - Wellenfunktionsansatz: eine Slaterdeterminante
  - die MOs werden werden durch Minimierung der Energie bestimmt (Variationsprinzip und LCAO-Ansatz)

- **Konfigurationswechselwirkungsmethode (CI):**
  - Wellenfunktionansatz: eine Linearkombination von Slaterdeterminanten, $\Psi^{el} = \sum_i c_i \Psi_i^{SD}$
  - die Koeffizienten c_i werden durch Minimierung der Energie bestimmt (Variationsprinzip)
  - die Orbitale werden aus einer vorangegangen Hartree-Fock-Rechnung übernommen
- **Møller-Plesset-Störungstheorie (MP2, MP3, MP4, etc.):**
  - Wellenfunktion wird als Linearkombination von SDs angesetzt
  - die Entwicklungskoeffizienten werden "störungstheoretisch" über eine Reihenentwicklung von Wellenfunktion und Schrödingergleichung bestimmt (Details siehe 5. Sem.)
- **Coupled-Cluster-Methoden (CC):**
  - Wellenfunktion wird als eine nichtlineare Kombination von SDs angesetzt
  - die Entwicklungskoeffizienten werden durch Lösen einer projezierten Schrödingergleichung bestimmt. (Siehe Vorlesung im 5. Sem.)
- **Dichtefunktionaltheorie (DFT):**
  - Es wird wie beim HF-SCF nur eine Slaterdeterminante verwendet, aber anstatt des Erwartungswertes von $\hat{H}$ wird ein empirisch bestimmtes Energiefunktional, das von der Elektronendichte abhängt, minimiert. (Siehe Vorlesung im 5. Sem.).

6.5.1 Beispiel: Hartree-Fock-Self-Consistent-Field

Bei der Hatree-Fock-Self-Consistent-Field (HF-SCF) Methode wird die Wellenfunktion als eine einzelne Slater-Determinante angesetzt und die LCAO-Koeffizienten der Molekülorbitale durch Minimierung der Gesamtenergie bestimmt

(Variationsprinzip!). Wir schreiben dazu den elektronischen Hamilton-Operator für ein Molekül als:

$$\hat{H}^{el} = \sum_i \underbrace{\left\{ -\frac{\Delta_i}{2} - \sum_A \frac{Z_A}{r_{Ai}} \right\}}_{\hat{h}(i)} + \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} + \underbrace{\sum_{A<B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}}_{V_{NN}} \tag{6.50}$$

Für den Energie-Erwartungswert einer Slater-Determinante, die aus orthonormierten Molekülorbitalen aufgebaut ist, erhält man:

$$\begin{aligned} E[\Psi^{SD}] &= \langle \Psi^{SD} | \hat{H} | \Psi^{SD} \rangle & (6.51) \\ &= \sum_k \langle \psi_k | \hat{h} | \psi_k \rangle + V_{NN} & (6.52) \\ &\quad + \sum_{k<l} \left(\langle \psi_k \psi_l | \frac{1}{r_{12}} | \psi_k \psi_l \rangle - \langle \psi_k \psi_l | \frac{1}{r_{12}} | \psi_l \psi_k \rangle \right) \end{aligned}$$

wobei die Summen über alle besetzten Molekülorbitale k bzw. alle Paare $k < l$ besetzter MOs laufen und die "Ein"- und "Zweielektronenintegrale" definiert sind als:

$$\langle \psi_k | \hat{h} | \psi_k \rangle = \int \psi_k(1) \hat{h}(1) \psi_k(1) d\tau_1 \tag{6.53}$$

$$\langle \psi_k \psi_l | \frac{1}{r_{12}} | \psi_m \psi_n \rangle = \int \int \psi_k^*(1)\, \psi_l^*(2)\, \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}\, \psi_m(1)\, \psi_n(2)\, d\tau_1\, d\tau_2 \tag{6.54}$$

Beachte: die Integration geht über die räumlichen Koordinaten und den Spin; wobei die "Spinintegration" mit Hilfe der einfachen Regeln $\langle \alpha | \alpha \rangle = \langle \beta | \beta \rangle = 1$ und $\langle \beta | \alpha \rangle = \langle \alpha | \beta \rangle = 0$ ausgeführt wird.

Für die Molekülorbitale wird ein LCAO-Ansatz gemacht:

$$\psi_i(1) = \sigma(1) \cdot \sum_{\mu=1}^{N} c_{\mu i}\, \phi_\mu(\vec{r}_1) \quad \text{mit } \sigma = \alpha, \beta \tag{6.55}$$

Dabei verlangen wir als Randbedingung das die MOs orthonormal sind, da wir dies im Ausdruck für den Energieerwartungswert in Gl. (6.51) ausgenutzt haben:

$$\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij} \tag{6.56}$$

Um diese Randbedingungen bei der Minimierung zu berücksichtigen verwenden wir die Methode der Lagrange-Multiplikatoren:

$$L[\Psi^{SD}] = E[\Psi^{SD}] + \sum_{ij} \epsilon_{ij} \Big(\langle \psi_i | \psi_j \rangle - \delta_{ij} \Big) \tag{6.57}$$

Bedingung für ein Minimum ist, dass alle ersten Ableitungen nach den gesuchten Koeffizienten c_{μ_i} Null sind:

$$\frac{dL[\Psi^{SD}]}{dc_{\mu i}} = 0 \qquad \text{für alle Koeffizienten } c_{\mu i} \text{ aller besetzten Spinorbitale} \tag{6.58}$$

Wegen der Beiträge aus der Elektron-Elektron-Wechselwirkung, die in den Integralen Produkte aus vier Molekülorbitalen enthalten, erhält man nichtlineare Gleichungen für die Koeffizienten der ϕ_i, die durch iterative Verfahren gelöst werden müssen. Auf Rechnern können diese Gleichungen jedoch heute für Moleküle mit mehreren 100 Atomen und einigen 1000 Orbitalen gelöst werden.

Kapitel 7

Dreizentren-Bindungen und hypervalente Verbindungen

Im diesem Kapitel werden zwei bei mehratomigen Molekülen gelegentlich auftretende Situationen betrachtet, die mit einfachen Lewis-Strukturformeln und der Oktett-Regel nicht so einfach zu erklären sind.

7.1 Bindungsordnung und Populationsanalyse im Hückel-Modell

Auf Seite 92 haben für qualitative Abschätzungen der Stärke einer Bindungs die Bindungsordnung eingeführt, die wir als ein halb mal die Differenz zwischen der Anzahl der Elektronen in bindenden und antibindenden Orbitalen definiert haben (vgl. Gl. 4.74). Diese Klassifizierung liefert eine Abschätzung der Bindungsstärke, die auf der Basis von Lewis-Strukturformeln oder MO-Diagrammen gemacht werden kann ohne Orbital- oder Bindungsenergien ausrechnen zu müssen.

Diese sehr grobe Abschätzung berücksichtigt jedoch nicht die unterschiedliche Stärke verschiedener Bindungen, wie z.B. zwischen der ringförmigen und der linearen Anordnung von H_3, die wir in Abschnitt 4.8 betrachtet hatten. Für Moleküle, für die die Hückel-Näherung (s. Abschn. 4.5.5) verwendet werden kann, können wir die unterschiedliche Stärke von Bindungen über die Orbitalenergien quantifizieren, aus denen wir näherungsweise die Bindungsenergien abschätzen können als:

$$\Delta E_B^{\text{Hückel}} = \Big(\sum_{i \in occ} n_i \epsilon_i \Big) - N_{elec} \cdot \alpha = \sum_{i \in occ} n_i (\epsilon_i - \alpha) \tag{7.1}$$

wobei ϵ_i die Orbitalenergien und n_i die Besetzungszahlen (0, 1, 2) der Molekülorbitale sind und N_{elec} ist die Anzahl an (Valenz-)Elektronen. Für eine Bindung zwischen zwei Zentren mit einem Elektronenpaar (H_2 oder $H_2C{=}CH_2$) erhält man im Hückel-Modell als Bindungsenergie 2β. Wir können diese Bezugsenergie dazu verwenden, um aus der Bindungsenergie eine Bindungsordnung zu berechnen, die ein genaueres Maß für die Bindungsstärke ist, als die Bindungsordnung, die als Differenz der Elektronenpaare in bindenden und in antibindenden Molekülorbitalen berechnet wird. Wir berechnen daher die Bindungsordnung für das Hückelmodell als:

$$\text{B.O.}^{\text{Hückel}} \;=\; \frac{\Delta E_B^{\text{Hückel}}}{2\beta} \tag{7.2}$$

Die Orbitalenergien der energetisch tiefsten MOs in H_3 sind 2β bei einer ringförmigen und $\sqrt{2}\beta$ bei einer linearen Geometrie. Bei einer Besetzung mit zwei Elektronen in H_3^+ erhält man damit Bindungsenergien von 4β (3-Ring) und 2.8β (3er-Kette) bzw. Bindungsordnungen von 2 und 1.4.

Neben der Stärke von Bindungen ist für die chemischen Eigenschaften von Molekülen auch wichtig, wie sich die Valenzelektronen auf die an den Bindungen beteiligten Atome verteilen. Mit einem LCAO-Ansatz und einer einzigen Slaterdeterminante als Ansatz für die Mehrelektronenwellenfunktion erhält man die Elektronendichte am Ort $\vec{r}$ als:

$$\rho^{el}(\vec{r}) \;=\; \sum_{i=1}^{N} \psi_i^\star(\vec{r})\psi_i(\vec{r}) \;=\; \sum_{\mu\nu}\left(\sum_{i=1}^{N} C_{\mu i}^\star C_{\nu i}\right)\phi_\mu(\vec{r})^\star\phi_\nu(\vec{r}) \tag{7.3}$$

$$\;=\; \sum_{\mu\nu} D_{\nu\mu}\phi_\mu(\vec{r})^\star\phi_\nu(\vec{r}) \tag{7.4}$$

wobei ψ_i die Molekülorbitale, ϕ_ν die Atomorbitale und $C_{\mu i}$ die Koeffizienten des i-Molekülorbitals sind. Die Matrix

$$D_{\nu\mu} \;=\; \sum_{i=1}^{N} C_{\mu i}^\star C_{\nu i} \tag{7.5}$$

bezeichnet als **Dichtematrix**. Die Gesamtzahl der Elektronen im System erhält als Integral der Elektronendichte über den gesamten Raum:

$$N \;=\; \int_{\mathbb{R}^3} \rho^{el}(\vec{r})dr^3 \;=\; \sum_{\nu\mu} D_{\nu\mu}\int_{\mathbb{R}^3}\phi_\mu(\vec{r})^\star\phi_\nu(\vec{r})dr^3 \;=\; \sum_{\nu\mu} D_{\nu\mu}S_{\mu\nu} \tag{7.6}$$

Innerhalb des LCAO-Ansatzes kann man nun näherungsweise die Elektronen auf die einzelnen Atomorbitalen aufteilen:

$$q_\mu^{el} \;=\; \sum_\nu D_{\mu\nu} S_{\nu\mu} \tag{7.7}$$

Man bezeichnet diese Art der Zuordnung als **Mulliken-Populationanalyse** (MPA). Summiert man q_μ^{el} über alle Atomorbitale an einem Atom A erhält man ein Maß für die Anzahl der Elektronen an diesem Atom:

$$q_A^{el} \;=\; \sum_{\mu \in A} q_\mu^{el} \tag{7.8}$$

Die **Partialladung** eines Atoms erhält man dann als Differenz zwischen seiner Kernladung und q_A^{el}:

$$q_A = Z_A - q_A^{el}\,. \tag{7.9}$$

Bei der MPA handelt es sich um ein qualitatives Konzept. Die so berechneten Ladungen sind keine obserablen Größen und sollten nur zur Erklärung oder Vohersage von Trends verwendet werden.

Das Allyl-Anion $\mathbf{C_3H_5^-}$ (Beispiel 7.1) *Wir betrachtet das π-System des Allyl-Anions, $[CH_2CHCH_2]^-$. In der Hückelnäherung erhalten wir für die Koeffizienten der π-Orbitale die gleichen Ergebnisse wie für die Orbitale des linearen H_3:*

$$\psi_1 :\; \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 1 \\ \sqrt{2} \\ 1 \end{pmatrix} \qquad \psi_2 :\; \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix} \qquad \psi_3 :\; \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 1 \\ -\sqrt{2} \\ 1 \end{pmatrix}$$

Im Allyl-Anion sind die beiden ersten MOs jeweils doppelt besetzt. Man erhält die Verteilung:

MO	C_1	C_2	C_3	n_i
Ψ_1	*1/4*	*1/2*	*1/4*	*2*
Ψ_2	*1/2*	*0*	*1/2*	*2*
Ψ_3	*1/4*	*1/2*	*1/4*	*0*
q_A^{el}	*3/2*	*1*	*3/2*	
q_A	*-1/2*	*0*	*-1/2*	

Da wir nur π-System betrachten müssen wir bei der Berechnung der Partialladung der C-Atome jeweils noch eine Ladung von -5 für zwei Core-Elektronen und

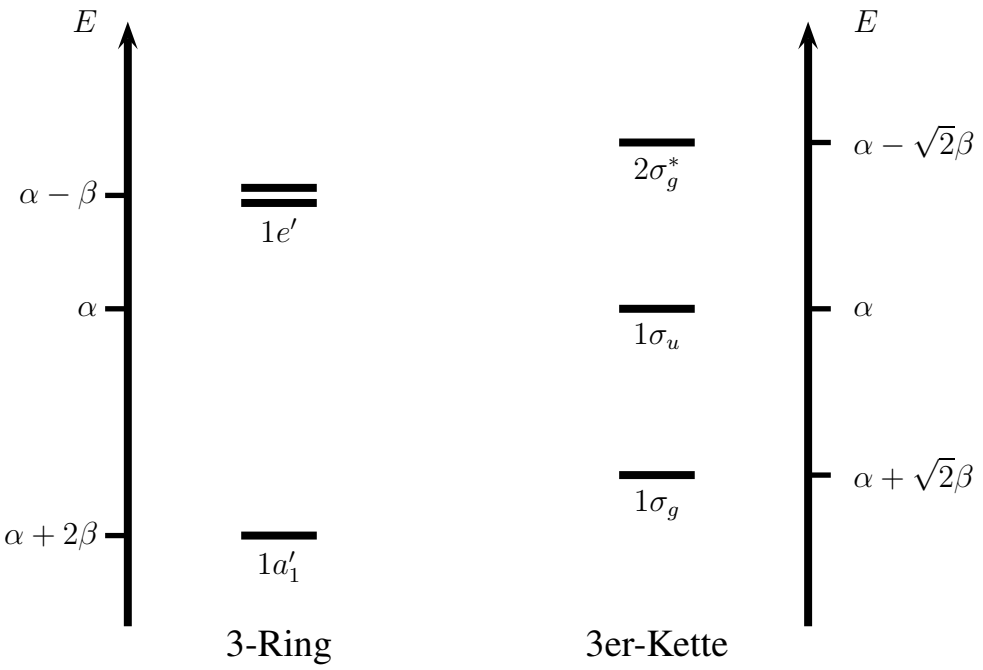


Abbildung 7.1: Orbitalenergien in der Hückel-Näherung für einen Dreiring (links) und einer Dreierkette (rechts).

drei Valenzelektronen in σ-Orbitalen abziehen. Damit erhält man die der oben stehenden Tabelle mit q_A bezeichneten Zeile angegebenen Ergebnisse.

Die Gesamtladung von -1 ist demnach je zur Hälfte auf die beiden Endatome verteilt, während das mittlere Atom ungeladen ist.

7.2 Drei Atome: Ring oder Kette?

Das einfachste Modell-System für eine Dreizentren-Bindung, das H_3-Molekül, haben wir schon einmal in Abschnitt 4.8 betrachtet. (Dort als einfachstes Beispiel für Walsh-Regeln.) Sowohl die ringförmige Anordnung auf einem gleichschenkeligen Dreieck als auch die lineare Geometrie (3er-Kette) lassen sich sehr einfach mit dem Hückel-Modell beschreiben. Wem das H_3-Molekül zu Chemie-fremd ist, kann sich statt dessen die π-Systeme des $(CH)_3$-Rings bzw. der H_2C-CH-CH_2-Kette vorstellen. Im Rahmen des Hückel-Modells erhält man hierfür die gleichen Ergebnisse für die Orbitalenergien und Koeffizienten der MOs wie bei H_3 (nur das die π-Systeme Linearkombinationen von p_z-AOs der C-Atome sind, während die

Tabelle 7.1: Vergleich zwischen einer Zweizentren-Zweielektronen-Bindung und einer ringförmigen bzw. einer linearen Dreizentren-Bindung im Rahmen des Hückel-Modells.

	2-Zentren		3-Ring			3er-Kette		
	H_2^+	H_2	H_3^+	H_3	H_3^-	H_3^+	H_3	H_3^-
$\Delta E_B^{\text{Hückel}}$	β	2β	4β	3β	2β	2.8β	2.8β	2.8β
$\Delta E_B^{\text{Exp.}}$ (kJ/mol)	260	430	900					
B.O. ges.	0.5	1	2	1.5	1	1.4	1.4	1.4
B.O./Bindung	0.5	1	2/3	0.5	1/3	$1/\sqrt{2}$	$1/\sqrt{2}$	$1/\sqrt{2}$

MOs von H_3 aus den s-Orbitalen der H-Atome aufgebaut sind).

In Abbildung (7.1) sind noch einmal die Ergebnisse für die Orbitalenergien zusammengefasst. Für eine ringförmige Dreizentren-Bindung aus drei gleichartigen Orbitalen erhält man ein sehr stark bindendes (Energie $\alpha + 2\beta$) und zwei antibindende (Energie $\alpha - \beta$) Molekülorbitale. Im linearen Fall dagegen ein bindendes, ein nicht-bindendes und ein anti-bindendes Molekülorbital mit Energien von $\alpha + \sqrt{2}\beta$, α und $\alpha - \sqrt{2}\beta$. Dieser Unterschied führt dazu, das, abhängig von der Anzahl der Elektronen in diesen Bindungen, mal die ringförmige und mal die lineare Geometrie energetisch günstiger ist. Diesen Unterschied kann man über die Gesamtbindungsenergie oder Bindungsordnung, quantifizieren, die wir in der Hückelnäherung, wie im letzten Abschnitt beschrieben, berechnen können.

Tabelle 7.1 zeigt eine Übersicht der Ergebnisse für H_3^+, H_3 und H_3^- jeweils in der ringförmigen und linearen Geometrie im Vergleich zu H_2 und H_2^+. Wir erhalten für eine Besetzung mit zwei Elektronen (H_3^+ bzw. das Cyclopropyl-Kation $(CH)_3^+$) eine Gesamtbindungsordnung von 2, während für eine lineare 3er-Kette die Bindungsordnung nur 1.4 wäre. Bei Besetzung mit zwei weiteren Elektronen sinkt jedoch für den Ring die Bindungsordnung auf 1 während bei für der linearen Geometrie unverändert bleibt, da dort ein nicht-bindendes Molekülorbital besetzt wird.

Regel 7.1 *Für eine Zweielektronen-Dreizentren-Bindung wird eine gewinkelte/ringförmige Bindung bevorzugt, da diese Geometrie zur größten Stabilisierung des besetzten bindenden MOs führt.*

Für eine Vierelektronen-Dreizentren-Bindung wird eine lineare Geometrie bevorzugt, da hier zwei Elektronen von einem nicht-bindenden MO aufgenommen werden können, und somit kein anti-bindendes MO besetzt werden muß.

Dreizentren-Bindungen lassen sich mit Lewis-Strukturformel nicht gut verstehen, da man sie nicht durch Elektronenpaare darstellen kann, die Bindungen zwischen jeweils zwei Atomen beschreiben.

Für Vierelektronen-Dreizentren-Bindungen ist die B.O. pro Bindung mit ≈ 0.7 relativ gering. Zieht man in Betracht, daß in einer $4e^-$-3-Zentren-Bindung am Zentralatom nur etwa 1 e^- an den Endatomen jedoch je $3/2e^-$ sitzen (vgl. Allyl-Anion als Beispiel zur MPA), sollten $4e^-$-3-Zentren-Bindung nur dann stabil sein, wenn

a) Die Endatome (Liganden) eletronegativer sind als das Zentralatom

b) am Zentralatom zusätzliche AOs (z.B. d-Orbitale) zur Verfügung stehen, die das nichtbindende MO stabilisieren können.

7.2.1 Beispiele für 3-Zentren-Bindungen

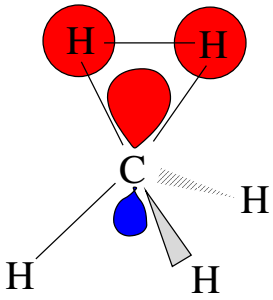
Dreizentren-Bindungen spielen eine wichtige Rolle bei der Stabilisierung von z.B. nicht-klassischen Molekülen, Elektronenmangel-Verbindungen und von hypervalenten Verbindungen. Wir wollen davon ein paar exemplarische Beispiele betrachten.

Das Carbonium-Ion CH_5^+:

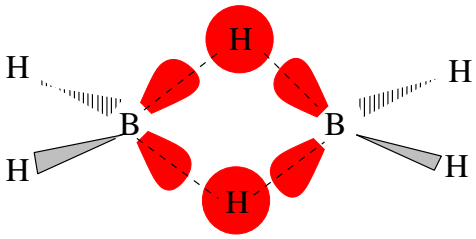
Die Protonierungsenergie von CH_4

$$CH_4 + H^+ \longrightarrow CH_5^+ \qquad (7.10)$$

ist mit $\approx 450\ \mathrm{kJ/mol}$ relativ hoch, da das Kation neben der rein „klassischen“ Coulomb-W.W. zwischen H^+ und den Bindungselektronen auch durch eine Erhöhung der Gesamtbindungsordnung von 4 (in CH_4 + H^+) auf 5 stabilisiert wird.



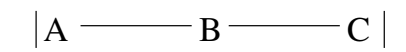
Diboran B_2H_6:

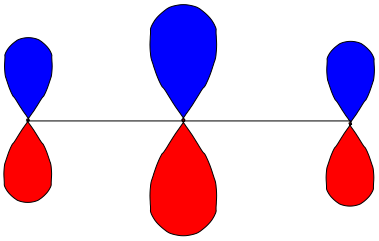


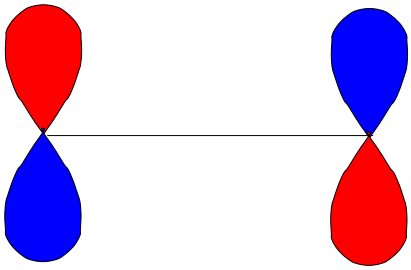
- Die Gesamtbindungsordnung ist im Vergleich zu 2 BH_3-Molekülen durch die Bildung von zwei linearen Dreizentren-2e$^-$-Bindungen statt zweier Zweizentren-2e^--Bindungen um 0.8 erhöht.

- Die Reaktionsenergie für die Dimerisierung $2BH_3 \longrightarrow B_2H_6$ ist mit $\approx 150\ \mathrm{kJ/mol}$ allerdings deutlich geringer als für die Protonierung von CH_4 zum Carbonium-Ion, da nun keine Kationen beteiligt sind.

Lineare Moleküle mit 16 Valenzelektronen: CO_2, N_3^-, N_2O, CS_2, . . .
Diese Moleküle sind stabiler als man aufgrund der Lewis-Strukturformeln erwarten würde, da sie π-Systeme mit 4-Elektronen-3-Zentren-Bindungen in den π_x- und den π_y-Orbitalen haben.





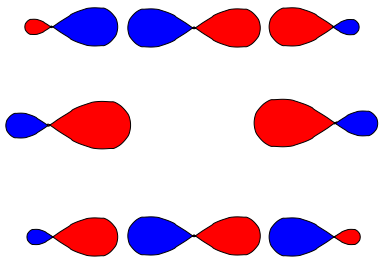


- 4 Valenz-σ-MOs (zwei davon bindend und zwei davon nicht-bindend) mit 8 Elektronen (Bindungsordnung des σ-Gerüsts: 2)
- je 3 π_x und π_y AOs, diese geben jeweils:
  - π_g bindend
  - π_u nichtbindend
  - $\pi_g^\star$ antibindend
- π_g und π_u sind jeweils vollbesetzt mit je 4 Elektronen
- π-Bindungsordnung: 4×0.7
- Gesamtbindungsordnung: 4.8
  (vgl. Lewis-Strichformeln: 4)
- Ladnungsverteilung:
  - 3σ- + 3π-Elektronen an A,C
  - 2σ- + 2π-Elektronen an B

Die erhöhte Aufenthaltswahrscheinlichkeit der π-Elektronen an den Endatomen führt dazu, dass für alle linearen dreiatomigen Molekülen mit 16 Valenzelektronen die Strukturen stabiler sind, bei denen das elektropositivere Atome in der Mitte positioniert ist, wie z.B. in N=N=O (statt N=O=N) oder O=C=O (statt O=O=C).

Hypervalente Verbindungen: XeF_2, PCl_3F_2

4-Elektronen-3-Zentren-Bindungen aus einem p_z-Orbital des Zentralatoms und σ-Orbitalen der "Liganden" stabilisieren auch hypervalente Verbindungen wie z.B. XeF_2, PCl_3F_2.



- σ_u bindend
- σ_g nicht-bindend
- $\sigma_u^\star$ anti-bindend

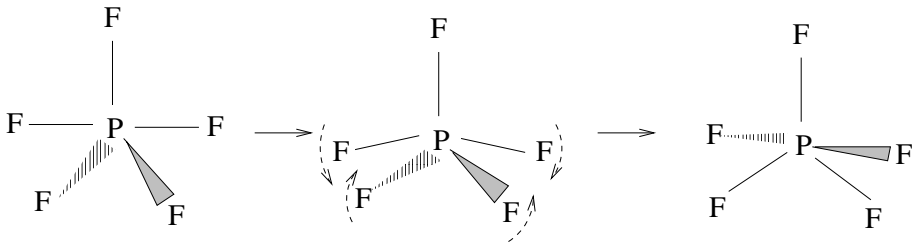
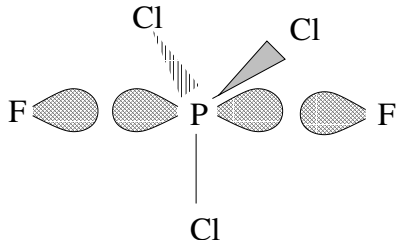


Abbildung 7.2: Berry-Pseudorotation am Beispiel des PF_5. Da keine Bindungen gebrochen werden ist die Barriere zwischen zwei (äquivalenten) trigonal-bipyramidialen Gleichgewichtsstrukturen relativ gering. Im PF_5 ist die Barrier $\Delta E \approx$ 10–30 kJ/mol, was dazu führt, dass der Austausch bei Raumtemperatur so schnell stattfindet, dass alle F-Atome chemisch äquivalent sind und z.B. im NMR-Spektrum als ein gemeinsamer Peak erscheinen.

Sind das bindende σ_u- und das nichtbindende σ_g-Orbital jeweils doppelt besetzt hält sich etwa eines der vier Bindungselektronen am Zentralatom und jeweils 3/2 Bindungselektronen an jedem der beiden Endatomen auf. Diese Ladungsverteilung erklärt warum bei PCl_3F_2 die elektronegativeren F-Atome die axialen Positionen einnehmen, während die Cl-Atome an den äquatorialen Positionen sitzen.



Man erhält als Struktur eine trigonale Bipyramide mit D_{3h}-Symmetrie. Die Beteiligung von d-Orbitalen ist zur Erklärung dieser hypervalenten Verbindungen nicht nötig.

Sitzen gleiche Atome auf äquatorialen und axialen Positionen, wie z.B. im PF_5, gibt es einen Austausch zwischen den Atomen auf den äquatorialen und axialen Positionen ohne das dazu Bindungen gebrochen werden müssen. Es reichen relativ kleine Auslenkungen der Atome aus den Gleichgwichtspositionen aus um von einer trigonal-bipyramidialen Struktur in einer andere trigonal-bipyramidiale Struktur zu wechseln. Diese als Berry-Pseudorotation bezeichnete Bewegung ist in Abbilund 7.2 dargestellt.

Kapitel 8

Lokalisierte MOs und Hybridorbitale

8.1 Kanonische Molekülorbitale

In den vorangegangen Kapiteln haben wir Bindungen in mit Molekülorbitalen (MOs) beschrieben, die (näherungsweise) Eigenfunktionen eines Hamilton-Operators für Elektronen im Feld der Atomkerne und evtl. der übrigen Elektronen sind. Die Molekülorbital, die man so erhält bezeichnet man auch als **kanonische** Molekülorbitale. Sie zeichnen sich dadurch aus, dass

- sie (näherungsweise) Eigenfunktionen eines Hamilton-Operators sind und damit Einelektronen-Energieniveaus entsprechen:
  - Zu jedem Orbital gehört eine Orbitalenergie (Eigenwert des Hamilton-Operators).
  - Man kann mit den Orbitalenergien MO-Diagramme konstruieren mit deren Hilfe man die Energien verschiedener Ladungszustände oder auch von elektronisch angeregte Zustände abschätzen kann.
- sie immer auch Symmetrie-Orbitale sind, das heißt sie sind z.B. symmetrisch oder antisymmetrisch bzgl. Spiegelebenen, Inversionszentren oder Drehachsen,
- sind häufig über das gesamte Molekül delokalisiert,
- können in mehratomigen Molekülen oft nicht auf einfache Weise Bindungen in Lewis-Formeln zugeordnet werden.

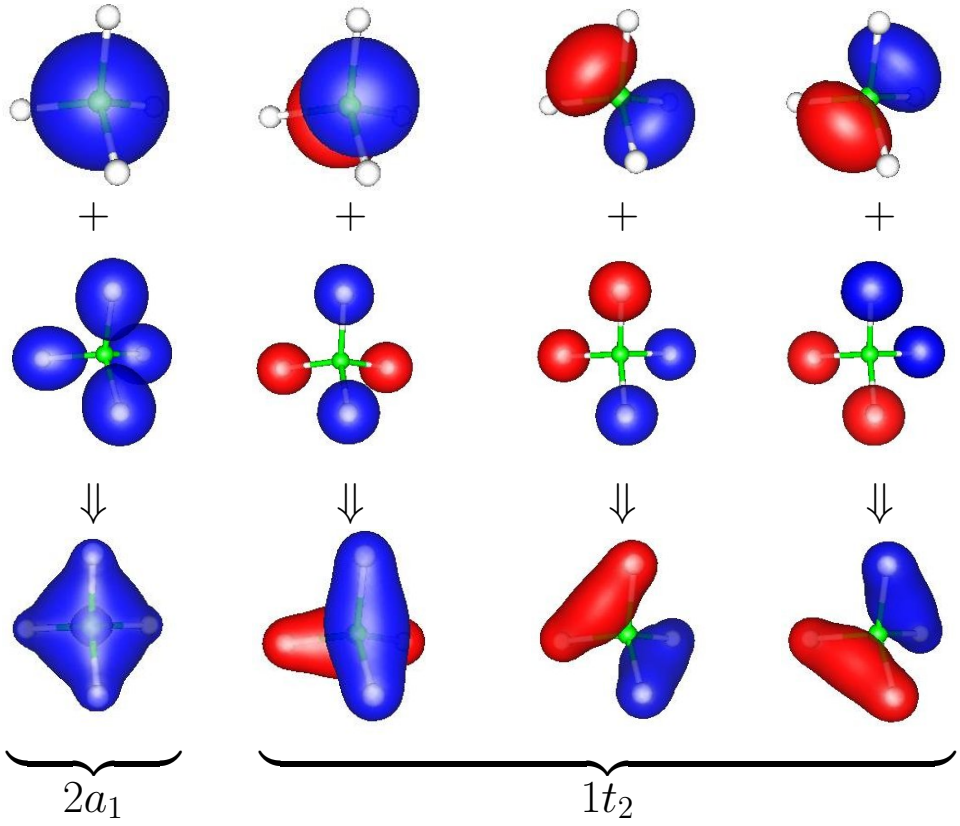


Abbildung 8.1: Kanonische Molekülorbitale von Methan und ihre Zusammensetzung aus den Atomorbitalen des C- und der H-Atome. Obere Reihe: die $2s$- und drei $2p$-Orbitale des C-Atoms. Mittlere Reihe: an die Tetraedersymmetrie (Punktgruppe T_d) symmetrie-adaptierte Linearkombinationen der $1s$-Orbitale der H-Atome. Untere Reihe: Die vier bindenden MOs, die aus diesen AOs entstehen: ein nicht-entartetes MO ohne Knoten ($2a_1$) und drei entartet MOs ($1t_2$) mit jeweils einem Knoten. (Nicht gezeigt ist das aus dem $1s$-Orbital des C-Atoms enstehende nichtbindende $1a_1$ MO und die vier antibindenden MOs.)

MOs in Methan (Beispiel 8.1) *Für das tetraedrische Methan-Molekül, CH_4, erhält man wie in Abb. 8.1 gezeigt, vier bindende Molekülorbitale, die alle vier über alle fünf Atome des Moleküls delokalisiert sind und die Tetraeder-Symmetrie des Moleküls widerspiegeln. Diese MOs verteilen sich auf ein nicht entartetes ($2a_1$) und ein dreifach entartetes Energie-Niveau ($1t_2$) wie dies im MO-Diagramm in Abb. 8.2 dargestellt ist. Diese Energie-Niveaus werden experimentell in Photoio-*

nisierungsspektren beobachtet. Hier erhält man für Methan zwei Ionsierungsenergien bei ≈ 13 eV für die Ionsierung eines Elektrons aus einem der drei entarteten $1t_2$-Orbitale und ≈ 24 eV für die Ionisierung aus dem $2a_1$-Orbital.

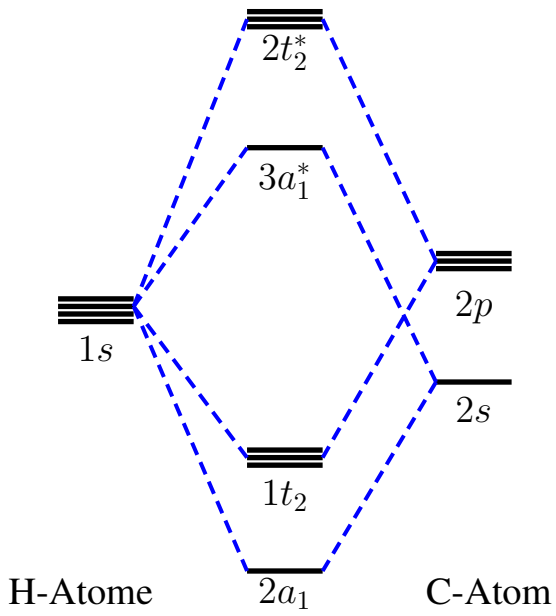


Abbildung 8.2: MO-Diagramm für das Methan-Molekül CH_4. (Nicht gezeigt ist das MO $1a_1$, das dem $1s$-Core-Orbital des C-Atoms entspricht.)

8.2 Lokalisierte Molekülorbitale

Die Mehrelektronenwellenfunktionen von Molekülen schreiben wir als Slaterdeterminanten (oder Linearkombinationen von Slaterdeterminanten), in deren Zeilen wir die besetzten Molekülorbitale eintragen:

$$\Psi^{\mathrm{SD}}(1,\ldots,\ldots,n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_1(2) & \ldots & \psi_1(n) \\ \psi_2(1) & \psi_2(2) & \ldots & \psi_2(n) \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ \psi_n(1) & \psi_n(2) & \ldots & \psi_n(n) \end{vmatrix} \tag{8.1}$$

Dies müssen jedoch nicht notwendigerweise kanonische Molekülorbitale sein. Bildet man aus den besetzten kanonischen Molekülorbitalen neue orthonormale

Linearkombinationen:

$$\tilde{\psi}_i = \sum_j \psi_j U_{ji} \tag{8.2}$$

und verwendet diese als Einträge in der Slaterdeterminante, erhält man bis auf einen Phasenfaktor (der keine Rolle spielt) die gleiche Mehrelektronenwellenfunktion[1]:

$$\tilde{\Psi}^{\mathrm{SD}}(1,\ldots,\ldots,n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \tilde{\psi}_1(1) & \tilde{\psi}_1(2) & \ldots & \tilde{\psi}_1(n) \\ \tilde{\psi}_2(1) & \tilde{\psi}_2(2) & \ldots & \tilde{\psi}_2(n) \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \tilde{\psi}_n(1) & \tilde{\psi}_n(2) & \ldots & \tilde{\psi}_n(n) \end{vmatrix} \tag{8.3}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{n!}} \left| \begin{pmatrix} U_{11} & U_{12} & \ldots & U_{1n} \\ U_{21} & U_{22} & \ldots & U_{2n} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ U_{n1} & U_{n2} & \ldots & U_{nn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_1(1) & \psi_1(2) & \ldots & \psi_1(n) \\ \psi_2(1) & \psi_2(2) & \ldots & \psi_2(n) \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \psi_n(1) & \psi_n(2) & \ldots & \psi_n(n) \end{pmatrix} \right| \tag{8.4}$$

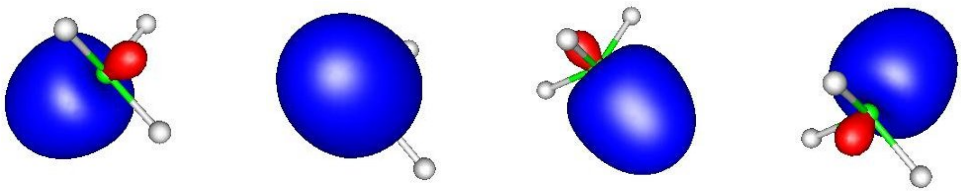
$$= \det \mathbf{U} \cdot \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_1(2) & \ldots & \psi_1(n) \\ \psi_2(1) & \psi_2(2) & \ldots & \psi_2(n) \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \psi_n(1) & \psi_n(2) & \ldots & \psi_n(n) \end{vmatrix} \tag{8.5}$$

$$= \lambda \Psi^{\mathrm{SD}}(1,\ldots,\ldots,n) \qquad \text{mit } \lambda^*\lambda = 1 \tag{8.6}$$

Dies kann man dazu verwenden um aus den besetzten kanonischen MOs neue Linearkombinationen zu bilden, die auf möglichst wenigen Atomen **lokalisiert** sind und einer Bindung oder einem freien Elektronenpaar entsprechen.

Ob es besser ist kanonische oder lokalisierte MOs zu verwenden hängt von der jeweiligen Fragestellung ab. Energieunterschiede, die mit unterschiedlicher Besetzung von MOs zu tun haben, wie Ionisierungsenergien, Elektronenaffinitäten, Anregungsenergien, etc. lassen sich mit kanonischen MOs einfacher verstehen. Bindungsverhältnisse in größeren Molekülen lassen sich dagegen einfacher mit lokalisierten MOs beschreiben, die meist einzelnen Elektronenpaaren in Lewis-Formeln zugeordnet werden können.

[1] Sind die neuen MOs und die kanonischen MOs orthonormal, dann ist $\mathbf{U}$ eine unitäre Matrix, d.h. $\mathbf{U}^\dagger\mathbf{U} = \mathbf{1}$ und daher $\det \mathbf{U}^* \det \mathbf{U} = (\det \mathbf{U})^* \det \mathbf{U} = \det \mathbf{1} = 1$. Mit $\lambda = \det \mathbf{U}$ erhält man $\lambda^*\lambda = 1$ oder $|\lambda| = 1$. Die Determinanten unitärer Matrizen sind komplexe Zahlen mit Absolutbetrag 1.



$\tilde{\psi}_1$ $\tilde{\psi}_2$ $\tilde{\psi}_3$ $\tilde{\psi}_4$

Abbildung 8.3: Die vier äquivalenten lokalisierten Molekülorbitale $\tilde{\psi}_1, \ldots, \tilde{\psi}_4$ des Methans, die die vier äquivalenten C-H-Bindungen beschreiben.

Lokalisierte MOs für Methan (Beispiel 8.2) *Für das Methan-Molekül erhält man vier symmetrie-äquivalente lokalisierte Molekülorbitale, die entlang der vier C-H-Bindungen ausgerichtet sind, durch folgende Linearkombinationen:*

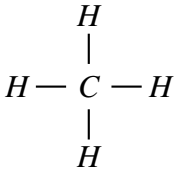
$$\tilde{\psi}_1 = \frac{1}{2}\Big(\psi_{2a_1} + \psi_{1t_2,x} + \psi_{1t_2,y} + \psi_{1t_2,z}\Big) \tag{8.7}$$

$$\tilde{\psi}_2 = \frac{1}{2}\Big(\psi_{2a_1} + \psi_{1t_2,x} - \psi_{1t_2,y} - \psi_{1t_2,z}\Big) \tag{8.8}$$

$$\tilde{\psi}_3 = \frac{1}{2}\Big(\psi_{2a_1} - \psi_{1t_2,x} + \psi_{1t_2,y} - \psi_{1t_2,z}\Big) \tag{8.9}$$

$$\tilde{\psi}_4 = \frac{1}{2}\Big(\psi_{2a_1} - \psi_{1t_2,x} - \psi_{1t_2,y} + \psi_{1t_2,z}\Big) \tag{8.10}$$

Eine graphische Darstellung der lokalisierten MOs ist in Abb. 8.3 gezeigt. Jedes dieser vier lokalisierten Molekülorbitale beschreibt eine C-H-Bindung und kann direkt einem Elektronenpaar in der Lewis-Formel des CH_4



zugeordnet werden.

8.3 Hybrid-Atomorbitale

Insbesondere Hauptgruppen-Elemente bilden sehr häufig pro ungepaartem Elektron im freien Atom eine Bindung aus (**Oktett-Regel**). Wobei zu (lokalisierten) MOs, die σ-Bindungen oder sogenannte **freie Elektronenpaare** (Elektronen in

nichtbindenden MOs) beschreiben, aus Mischungen von s- und p-Atomorbitalen bestehen, während zu π-Bindungen meist nur p-Orbitale beitragen. (π-Bindungen, an denen d-Orbitale beteiligt sind, gibt es nur bei schwereren Elementen.) Man findet daher immer wieder sehr ähnliche Mischungen aus s- und p-Orbitalen als Beitrag eines Atoms zu einem lokalisierten MO. Diese Mischungen oder Linearkombinationen von Atomorbitalen mit unterschiedlichen Drehimpulsen bezeichnet man auch als **Hybridorbitale**. Sie sind nichts anderes als die Beiträge einzelner Atome zu lokalisierten Molekülorbitalen. In Abbildung 8.4 sind die vier Hybridorbitale des C-Atoms im Methan gezeigt. Da hier zu allen vier Hybridorbitalen das s- und die drei p-Orbitale des C-Atoms beitragen bezeichnet man diese Orbitale auch als sp^3-Hybridorbitale. Weitere häufig auftretende Mischungen aus s- und p-Orbitalen sind die sp- (z.B. in H_3CCH_3, H-F) und sp^2-Hybridorbitale (z.B. in $H_2C{=}CH_2$, BH_3).

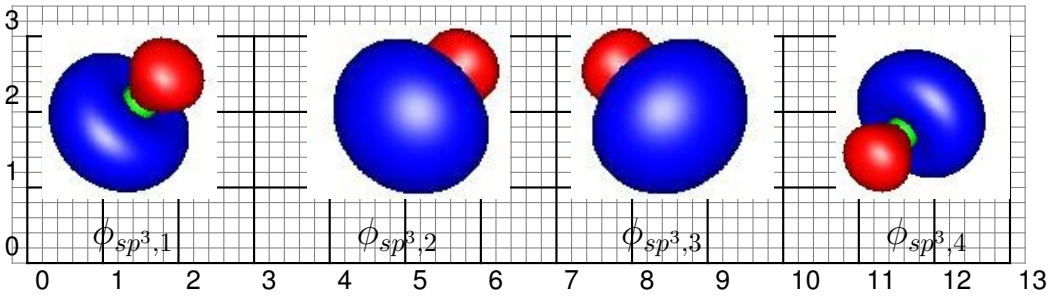


Abbildung 8.4: Die vier äquivalenten sp^3-Hybridatomorbitale, die den Anteile der Atomorbitale des C-Atoms an den C-H-Bindungsorbitalen entsprechen.

Anhang A

Mathematische Ergänzungen

A.1 Punkt- und Kreuzprodukte von Vektoren

Das Punkt- oder Skalarprodukt zweier Vektoren im $\mathbb{R}^3$ ist definiert als

$$\vec{a} \cdot \vec{b} = \begin{pmatrix} a_x \\ a_y \\ a_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b_x \\ b_y \\ b_z \end{pmatrix} = a_x b_x + a_y b_y + a_z b_z \ . \tag{A.1}$$

Das Ergebnis ist eine Zahl (Skalar).

Beim Kreuz- oder Vektorprodukt zweier Vektoren ist das Ergebnis wieder ein Vektor:

$$\vec{a} \times \vec{b} = \begin{pmatrix} a_x \\ a_y \\ a_z \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} b_x \\ b_y \\ b_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_y b_z - a_z b_y \\ a_z b_x - a_x b_z \\ a_x b_y - a_y b_x \end{pmatrix} \ . \tag{A.2}$$

Der Ergebnisvektor steht sowohl senkrecht zu $\vec{a}$ als auch senkrecht zu $\vec{b}$:

$$\left(\vec{a} \times \vec{b}\right) \cdot \vec{a} = \left(\vec{a} \times \vec{b}\right) \cdot \vec{b} = 0 = \vec{a} \cdot \left(\vec{a} \times \vec{b}\right) = \vec{b} \cdot \left(\vec{a} \times \vec{b}\right) \tag{A.3}$$

Achtung: beim Kreuzprodukt gilt nicht nicht Kommutativgesetz! Werden die beiden Vektoren vertauscht, dann dreht sich das Vorzeichen um:

$$\vec{b} \times \vec{a} = -\vec{a} \times \vec{b} \ . \tag{A.4}$$

Während das Skalarprodukt eines Vektors mit sich selbst das Betragquadrat seiner Länge angibt, ist das Kreuzprodukt eines Vektors mit sich selbst Null:

$$\vec{a} \times \vec{a} = 0 \ . \tag{A.5}$$

A.2 Nabla- und Laplace-Operator und Ableitungen von Vektoren

Der Nabla-Operator $\vec{\nabla}$ ist aufzufassen als ein Vektor dessen Komponenten die Ableitungsvorschriften für die drei Raumrichtungen sind:

$$\vec{\nabla} \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x} \\ \frac{\partial}{\partial y} \\ \frac{\partial}{\partial z} \end{pmatrix} \tag{A.6}$$

Wird der Nabla-Operator $\vec{\nabla}$ auf eine Funktion $V(\vec{r})$ des Ortes angewendet, ist das Ergebnis ein Vektor, der die als Komponenten die drei Richtungsableitungen enthält:

$$\vec{\nabla} V(\vec{r}) = \begin{pmatrix} \frac{\partial V}{\partial x} \\ \frac{\partial V}{\partial y} \\ \frac{\partial V}{\partial z} \end{pmatrix} \quad . \tag{A.7}$$

Wird $\vec{\nabla}$ dagegen auf einen Vektor angewendet, dann ist das Ergebnis ein Zahl, die ähnlich wie Skalarprodukt zu berechnen ist:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{G} = \frac{\partial G_x}{\partial x} + \frac{\partial G_y}{\partial y} + \frac{\partial G_z}{\partial z} \quad . \tag{A.8}$$

Der Laplace-Operator Δ ist das Skalarprodukt des Nabla-Operators mit sich selber:

$$\Delta = \vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla} = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad . \tag{A.9}$$

Wird der Laplace-Operator auf eine Funktion des Ortes angewendet, ist das Ergebniss die Summe der zweiten Ableitungen nach den drei Raumrichtungen:

$$\Delta V(\vec{r}) = \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \quad . \tag{A.10}$$

Bei der Ableitung des Coulomb-Potentials nach dem Ort wird muss $1/|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$ nach den Komponenten des Vektors $\vec{r}_1$ abgeleitet werden. Dazu wird $|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$

zunächst durch die Komponenten der Vektoren ausgedrückt,

$$|\vec{r}_1 - \vec{r}_2| = \sqrt{(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2} \tag{A.11}$$

$$= \Big((x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2\Big)^{1/2} \tag{A.12}$$

die anschliessend Kettenregel verwendet:

$$\frac{\partial}{\partial x_1}\frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} = \frac{\partial}{\partial x_1}\Big((x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2\Big)^{-1/2} \tag{A.13}$$

$$= -\frac{1}{2}\Big((x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2\Big)^{-3/2} \cdot \frac{\partial(x_1 - x_2)^2}{\partial x_1} \tag{A.14}$$

$$= -\frac{1}{2}\Big((x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2\Big)^{-3/2} \cdot 2(x_1 - x_2) \tag{A.15}$$

$$= -\frac{x_1 - x_2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|^3} \tag{A.16}$$

Dieses Ergebnis kann nun dazu verwendet werden, um die $\vec{\nabla}_1 \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$ zu berechnen:

$$\vec{\nabla}_1 \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} = \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x}\frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \\ \frac{\partial}{\partial y}\frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \\ \frac{\partial}{\partial z}\frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{x_1 - x_2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|^3} \\ -\frac{y_1 - y_2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|^3} \\ -\frac{y_1 - y_2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|^3} \end{pmatrix} = -\frac{\vec{r}_1 - \vec{r}_2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|^3} \tag{A.17}$$

A.3 Vektor- und Hilberträume

Vektorräume, lineare Unabhängig, Basis

Eine Menge V von Vektoren wird als Vektorraum bezeichnet, wenn sie die folgenden Axiome erfüllt:

1. Es ist eine Additionsoperation "+" definiert und es gilt
   - Abgeschlossenheit: für alle $\vec{v}_1, \vec{v}_2 \in V$ muss auch $\vec{v}_1 + \vec{v}_2 \in V$ sein

- Assoziativgesetz: $(\vec{v}_1 + \vec{v}_2) + \vec{v}_3 = \vec{v}_2 + (\vec{v}_2 + \vec{v}_3)$
- Es existiert ein Nullvektor $\vec{0}$ mit $\vec{1} + \vec{0} = \vec{v}_1$ für alle $\vec{v}_1 \in V$
- Für jedes $\vec{v}_1$ gibt es ein inverses Element $-\vec{v}_1$ mit $\vec{v}_1 + (-\vec{v}_1) = \vec{v}_1 - \vec{v}_1 = \vec{0}$
- Kommutativgesetz: $\vec{v}_1 + \vec{v}_2 = \vec{v}_2 + \vec{v}_1$

2. Es ist die Multiplikation mit Skalaren (Zahlen) definiert und jede Linearkombination von Elementen aus V ist auch ein Element von V:

$$a\vec{v}_1 + b\vec{v}_2 \in V \quad \text{für alle } \vec{v}_1, \vec{v}_2 \in V \quad \text{und } a, b \in \mathbb{R} \text{ oder } \mathbb{C} \qquad \text{(A.18)}$$

Lineare Unabhängigkeit von Vektoren

Wenn für eine Menge von n Vektoren für die Gleichung

$$c_1\vec{v}_1 + c_2\vec{v}_2 + \ldots + c_n\vec{n} = 0$$

keine andere als die triviale Lösung $c_i = 0$ existiert, bezeichnet man die n Vektoren $\vec{v}_1, \ldots, \vec{v}_n$ als **linear unabhängig** (ansonsten als **linear abhängig**).

Basis für einen Vektorraum

In einem Vektorraum der Dimension n gibt es höchsten n linear unabhängig Vektoren. Eine solche Menge $\vec{u}_1, \ldots, \vec{u}_n$ bezeichnet man als **Basis**. (Beachte: Die Wahl der Basis ist nicht eindeutig!) Alle Elemente des Vektorraumes können als Linearkombination der Basis ausgedrückt werden:

$$\vec{v} = c_1\vec{u}_1 + \ldots + c_n\vec{u}_n = (\vec{u}_1, \ldots, \vec{u}_n) \begin{pmatrix} c_1 \\ \ldots \\ c_n \end{pmatrix}$$

Die Koeffizienten $c_1, \ldots, c_n$ bezeichnet man als Komponenten des Vektors $\vec{v}$ bezüglich der Basis $\{\vec{u}_1, \ldots, \vec{u}_n\}$.

Funktionenträume:

Vektorräume deren Elemente Funktionen sind werden auch als **Funktionenräume** bezeichnet.

Hilberträume:

Hilberträume sind Vektorräume die zusätzlich zu den Axiomen eines Vektorraumes folgende Kriterien erfüllen:

- Es ist ein **Skalarprodukt** $\langle f|g\rangle$ definiert, für das gilt:

$$\begin{aligned} \langle f|f\rangle &\geq 0, \quad \langle f|f\rangle = 0 \text{ nur für } f \equiv 0 && \text{(A.19)} \\ \langle f|g_1 + g_2\rangle &= \langle f|g_1\rangle + \langle f|g_2\rangle && \text{(A.20)} \\ \langle f|ag\rangle &= a\langle f|g\rangle \qquad \text{mit } a \in \mathbb{C} && \text{(A.21)} \\ \langle f|g\rangle &= \langle g|f\rangle^* && \text{(A.22)} \end{aligned}$$

  Zum Beispiel für quadratintegrierbare Funktionen:

$$\langle f|g\rangle = \int f(\vec{r})^* g(\vec{r})\, d\tau \qquad \text{(A.23)}$$

- Es ist eine **Norm** (Länge) definiert:

$$||f|| = \sqrt{\langle f|f\rangle} \qquad \text{(A.24)}$$

- Es gilt eine **Schwarzsche Ungleichung**:

$$|\langle f|g\rangle| \leq ||f|| \cdot ||g|| \qquad \text{(A.25)}$$

Räume mit diesen Eigenschaften heißen Hilberträume.

A.4 Operatoren

Definition Eine Funktion (Abbildung), die jedem Element $f \in \Omega$ (Definitionsmenge) eindeutig ein $g \in Y$ (Wertemenge) zuordnet heißt Operator:

$$f \in \Omega \rightarrow \hat{A}\ g \in Y \qquad \text{(A.26)}$$

In der Quantenmechanik sind Definitionsmenge und Wertemenge meist gleich (Menge der physikalisch erlaubten Wellenfunktionen).

Linearität:
Ein Operator heißt linear wenn gilt:

$$\hat{A}(f+g) \;=\; \hat{A}f + \hat{A}g \tag{A.27}$$
$$\hat{A}(af) \;=\; a\hat{A}f \quad a \in \mathbb{C} \tag{A.28}$$

Alle Operatoren, die physikalische Größen representieren, sind linear.

Beispiele für Operatoren:

- Multiplikative Operatoren: $\hat{G} = G(\vec{r})$

$$g(\vec{r}) \;=\; \hat{G}f \;=\; G(\vec{r})f(\vec{r})$$

- Differentialoperatoren: $\hat{D}_x = \frac{\partial}{\partial x}$,

$$\vec{\nabla} = \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x} \\ \frac{\partial}{\partial y} \\ \frac{\partial}{\partial z} \end{pmatrix} \text{ (Nabla-Operator)}$$

$$\Delta = \tfrac{\partial^2}{\partial x^2} + \tfrac{\partial^2}{\partial y^2} + \tfrac{\partial^2}{\partial z^2} \text{ (Laplace-Operator)}$$

$$\vec{g}(\vec{r}) \;=\; \vec{\nabla}f \;=\; \begin{pmatrix} \frac{\partial f}{\partial x} \\ \frac{\partial f}{\partial y} \\ \frac{\partial f}{\partial z} \end{pmatrix}$$

$$g(\vec{r}) \;=\; \Delta f \;=\; \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial z^2}$$

- Integraloperatoren: $\hat{K}(\vec{r},\vec{s}) = \int d^3s\, K(\vec{r},\vec{s})$

$$g(\vec{r}) \;=\; \hat{K}(\vec{r},\vec{s})f = \int K(\vec{r},\vec{s})f(\vec{s})\, d^3s$$

Rechenregeln:

- Summen von Operatoren: $\hat{C} = \hat{A} + \hat{B}$

$$\hat{C}f \;=\; \hat{A}f + \hat{B}f \tag{A.29}$$

- Produkte von Operatoren: $\hat{C} = \hat{A} \cdot \hat{B}$

$$\hat{C}f \;=\; \hat{A}\Big(\hat{B}f\Big) \tag{A.30}$$

$\hat{A}\Big(\hat{B}f\Big)$ bedeutet die Hintereinanderausführung (Verkettung) im Sinne von Abbildungen. D.h. es wird zuerst $\hat{B}$ auf f angewendet und dann $\hat{A}$ auf das Ergebnis von $\hat{B}f$.

- Assoziativgesetz:

$$\hat{A}\hat{B}\hat{C} \;=\; \Big(\hat{A}\hat{B}\Big)\hat{C} \;=\; \hat{A}\Big(\hat{B}\hat{C}\Big) \tag{A.31}$$

- Distributivgesetz:

$$\Big(\hat{A}+\hat{B}\Big)\hat{C} \;=\; \hat{A}\hat{C}+\hat{B}\hat{C} \qquad \hat{A}\Big(\hat{B}+\hat{C}\Big) \;=\; \hat{A}\hat{B}+\hat{A}\hat{C} \tag{A.32}$$

Beachte: Im allgemeinen gilt kein Kommutativgesetz!

$$\hat{A}\hat{B} \;\neq\; \hat{B}\hat{A} \tag{A.33}$$

Beispiel: $\hat{x} = x$, $\hat{D}_x = \frac{d}{dx}$

$$\hat{x}\Big(\hat{D}_x f\Big) = x\frac{df}{dx}$$
$$\hat{D}_x\Big(\hat{x}f\Big) = \frac{d(xf)}{dx} = f + x\frac{df}{dx}$$

Demnach ist:

$$\hat{D}_x\hat{x} - \hat{x}\hat{D}_x \;=\; \Big[\hat{D}_x, \hat{x}\Big] = \hat{1}$$

Die Differenz $\Big[\hat{A}, \hat{B}\Big] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$ bezeichnet man als Kommuator von $\hat{A}$ mit $\hat{B}$.

Hermitesche Operatoren: der zu einem Operator $\hat{A}$ hermitesch adjungierte Operator $\hat{A}^\dagger$ wird definiert durch:

$$\langle \hat{A}^\dagger f | g\rangle \;=\; \langle f | \hat{A} g\rangle \tag{A.34}$$

Aus den Eigenschaften des Skalarproduktes $\langle f|g\rangle$ folgt (ohne Beweis):

$$\left(\hat{A}^\dagger\right)^\dagger \;=\; \hat{A} \tag{A.35}$$

Wenn gilt

$$\langle f|\hat{A}g\rangle \;=\; \langle \hat{A}f|g\rangle \qquad \forall f,g \tag{A.36}$$

dann ist $\hat{A}^\dagger = \hat{A}$ und heißt $\hat{A}$ hermitesch oder selbstadjungiert.
Ist $\hat{A}^\dagger = -\hat{A}$ heißt $\hat{A}$ antihermitesch.

Sind $\hat{A}$, $\hat{B}$ hermitesch so sind auch alle Linearkombinationen $a\hat{A}+b\hat{B}$ mit $a, b \in \mathbb{R}$ hermitesch (jedoch nicht wenn a, b komplex). Aber: Produkte hermitescher Operatoren $\hat{A}\hat{B}$ sind im allgemeinen nicht hermitesch:

$$\langle f|\hat{A}\hat{B}g\rangle \;=\; \langle \hat{B}^\dagger\hat{A}^\dagger f|g\rangle \;=\; \langle \hat{B}\hat{A}f|g\rangle$$

Nur wenn zusätzlich auch gilt, daß $\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A}$, ist auch $\hat{A}\hat{B}$ hermitesch:

$$\langle f|\hat{A}\hat{B}g\rangle \;=\; \langle \hat{B}\hat{A}f|g\rangle \;=\; \langle \hat{A}\hat{B}f|g\rangle$$

Beispiele:

- Ortsoperator: $\vec{r}$

$$\begin{aligned}\langle f|\vec{r}g\rangle \;&=\; \int f(\vec{r})^*\,\vec{r}\,g(\vec{r})\,d\tau \\ &=\; \int \left(\vec{r}\,f(\vec{r})\right)^* g(\vec{r})\,d\tau \;=\; \langle \vec{r}f|g\rangle\end{aligned} \tag{A.37}$$

  Dies gilt für alle multiplikativen Operatoren, wenn sie reell sind.

- Impulsoperator: $\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}$

$$\begin{aligned}\langle f|\hat{p}_x g\rangle \;&=\; \int f^*\frac{\hbar}{i}\frac{\partial g}{\partial x}\,d\tau \;=\; \underbrace{\frac{\hbar}{i}\Big[f(\vec{r})^* g(\vec{r})\Big]_{-\infty}^{+\infty}}_{\equiv 0} - \frac{\hbar}{i}\int \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)^* g\,d\tau \\ &=\; +\int \left(\frac{\hbar}{i}\frac{\partial f}{\partial x}\right)^* g\,d\tau \;=\; \langle \hat{p}_x f|g\rangle\end{aligned} \tag{A.38}$$

A.5 Eigenwerte und Eigenfunktionen von Operatoren

- Für lineare Operatoren sind die Eigenfunktionen nur bis auf eine multiplikative Konstante definiert:

$$\hat{A}\Psi_n \;=\; a_n\Psi_n \quad \Longrightarrow \quad \hat{A}\Big(c\Psi_n\Big) \;=\; a_n\Big(c\Psi_n\Big) \tag{A.39}$$

- Sind die Eigenfunktionen quadratintegrabel, ist es daher stets möglich die Eigenfunktionen als normiert, d.h. $||f_n|| = 1$, zu wählen.

- Existieren zu einem Eigenwert mehrere Eigenfunktionen, so bezeichnet man diese als entartet. Beliebige Linearkombinationen von entarteten Eigenfunktionen sind wieder Eigenfunktionen zum gleichen Eigenwert

$$\hat{A}\Big(c_1\Psi_{n_1}+c_2\Psi_{n_2}\Big) \;=\; c_1a_n\Psi_{n_1}+c_2a_n\Psi_{n_2} \;=\; a_n\Big(c_1\Psi_{n_1}+c_2\Psi_{n_2}\Big) \tag{A.40}$$

- Für hermitesche Operatoren $\hat{A}$ sind die Eigenwerte a_n reell und die Menge aller Eigenfunktionen bildet eine vollständige Basis für den zugehörigen Vektor- oder Hilbertraum (Vollständigkeitsrelation). Das heißt jede beliebige Funktion aus diesem Raum kann als Linearkombination von Eigenfunktionen dargestellt werden:

$$\Psi(\vec{r},t) \;=\; \sum_n c_n\Psi_n(\vec{r},t) \qquad \forall\ \Psi \tag{A.41}$$

- Eigenfunktionen zu unterschiedlichen Eigenwerten sind orthogonal zueinander (d.h. $\langle\Psi_n|\Psi_m\rangle = 0$ für $n \neq m$). Wählt man ferner $\langle\Psi_n|\Psi_n\rangle = 1$ erhält man:

$$\langle\Psi_m|\Psi\rangle \;=\; \sum_m\sum_n c_n\langle\Psi_m|\Psi_n\rangle = c_m \tag{A.42}$$

  Für hermitesche Operatoren deren Eigenfunktionen Elemente eines Hilbertraumes sind können die Eigenfunktionen so gewählt werden, daß sie eine vollständige orthonormale Basis bilden:

$$\langle\Psi_n|\Psi_m\rangle \;=\; \delta_{nm} \tag{A.43}$$

$$\Psi(\vec{r},t) \;=\; \sum_n \Psi_n\langle\Psi_n|\Psi\rangle \qquad \forall\ \Psi \tag{A.44}$$

Anhang B

Ergänzungen

B.1 Lösung des quantenmechanischen harmonischen Oszillators

Der Hamilton-Operator für den harmonischen Oszillator ist:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + \frac{k}{2}x^2 \tag{B.1}$$

Wir definieren zunächst als Hilfgrößen folgenden zwei Operatoren:

$$\hat{b}_+ = \sqrt{\frac{k}{2}}x - \frac{\hbar}{\sqrt{2m}}\frac{d}{dx} \tag{B.2}$$

$$\hat{b}_- = \sqrt{\frac{k}{2}}x + \frac{\hbar}{\sqrt{2m}}\frac{d}{dx} \tag{B.3}$$

Die Bedeutung der Indizes $+$ und $-$ wird weiter unten deutlich werden. Für diese beiden Opeatoren ist:

$$\hat{b}_+\hat{b}_- = \left(\sqrt{\frac{k}{2}}x - \frac{\hbar}{\sqrt{2m}}\frac{d}{dx}\right)\left(\sqrt{\frac{k}{2}}x + \frac{\hbar}{\sqrt{2m}}\frac{d}{dx}\right) \tag{B.4}$$

$$= \frac{k}{2}x^2 - \frac{\hbar}{\sqrt{2m}}\sqrt{\frac{k}{2}}\underbrace{\left(\frac{d}{dx}x - x\frac{d}{dx}\right)}_{=1} - \frac{\hbar^2}{2m}\frac{d}{dx} \tag{B.5}$$

$$= \frac{k}{2}x^2 - \frac{\hbar}{2}\sqrt{\frac{k}{m}} - \frac{\hbar^2}{2m}\frac{d}{dx} = \hat{H} - \frac{\hbar}{2}\omega \qquad \text{mit } \omega = \sqrt{\frac{k}{m}} \tag{B.6}$$

Dabei wurde benutzt, dass

$$\frac{d}{dx}x - x\frac{d}{dx} = \underbrace{\frac{dx}{dx}}_{=1} + \underbrace{x\frac{d}{dx} - x\frac{d}{dx}}_{=0} = 1 \tag{B.7}$$

ist. Auf ähnliche Weise erhält man:

$$\hat{b}_-\hat{b}_+ = \hat{H} + \frac{\hbar}{2}\omega \tag{B.8}$$

Die beiden Operatoren $\hat{b}_+$ und $\hat{b}_-$ kommutieren demnach nicht. Es ist:

$$[\hat{b}_+, \hat{b}_-] = \hat{b}_+\hat{b}_- - \hat{b}_-\hat{b}_+ = -\hbar\omega \tag{B.9}$$

Die Gleichungen (B.6) und (B.8) können dazu benutzt werden um den Hamilton-Operator durch $\hat{b}_+$ und $\hat{b}_-$ auszudrücken:

$$\hat{H} = \hat{b}_-\hat{b}_+ + \frac{\hbar\omega}{2} = \hat{b}_+\hat{b}_- - \frac{\hbar\omega}{2} \tag{B.10}$$

Hieraus folgen zwei sehr nützliche Beziehungen:

$$\hat{H}\hat{b}_+ = \Big(\hat{b}_+\hat{b}_- + \frac{\hbar\omega}{2}\Big)\hat{b}_+ = \hat{b}_+\Big(\hat{b}_-\hat{b}_+ + \frac{\hbar\omega}{2}\Big) = \hat{b}_+\Big(\hat{H} + \hbar\omega\Big) \tag{B.11}$$

$$\hat{H}\hat{b}_- = \Big(\hat{b}_-\hat{b}_+ - \frac{\hbar\omega}{2}\Big)\hat{b}_- = \hat{b}_-\Big(\hat{b}_+\hat{b}_- - \frac{\hbar\omega}{2}\Big) = \hat{b}_-\Big(\hat{H} - \hbar\omega\Big) \tag{B.12}$$

Die letzten beiden Gleichungen lassen sich auch ausdrücken als:

$$[\hat{H}, \hat{b}_+] = \hbar\omega \tag{B.13}$$

$$[\hat{H}, \hat{b}_-] = -\hbar\omega \tag{B.14}$$

Was hat dies mit der Lösung der Schrödingergleichung für den harmonischen Oszillator zu tun? Dies wird deutlich, wenn wir uns anschauen, was die Operatoren $\hat{b}_+$ und $\hat{b}_-$ mit den Eigenfunktionen von $\hat{H}$ machen. Dazu nehmen wir an, dass uns eine Eigenfunktion Ψ von $\hat{H}$ bekannt wäre. Den zugehörigen Eigenwert bezeichnen wir mit E, so dass $\hat{H}\Psi = E\Psi$ ist. Wendet man die Operatoren $\hat{b}_+$ und $\hat{b}_-$ auf Ψ an, erhält man zwei neue Funktionen $\Psi_+ = \hat{b}_+\Psi$ und $\Psi_- = \hat{b}_-\Psi$. Der Trick bei der Sache ist nun, dass die $\hat{b}_+$ und $\hat{b}_-$ so konstuiert wurden, dass diese

beiden Operatoren wieder Eigenfunktionen von $\hat{H}$ sind, wie wir durch Einsetzen in die Schrödingergleichungen feststellen:

$$\hat{H}\Psi_+ = \hat{H}\big(\hat{b}_+\Psi\big) = \hat{b}_+\big(\hat{H} + \hbar\omega\big)\Psi = \big(\hat{b}_+\Psi\big)\big(E + \hbar\omega\big) = \big(E + \hbar\omega\big)\Psi_+ \tag{B.15}$$

$$\hat{H}\Psi_- = \hat{H}\big(\hat{b}_-\Psi\big) = \hat{b}_-\big(\hat{H} - \hbar\omega\big)\Psi = \big(\hat{b}_-\Psi\big)\big(E - \hbar\omega\big) = \big(E - \hbar\omega\big)\Psi_- \tag{B.16}$$

Sofern $\Psi_+ = \hat{b}_+\Psi$ nicht die Nullfunktion ist, ist sie eine Eigenfunktion zum erhöhten Eigenwert $E + \hbar\omega$. $\hat{b}_+$ wird daher als **Aufsteigeoperator** bezeichnet. Ähnliche ist $\Psi_+ = \hat{b}_-\Psi$ (sofern sie nicht die Nullfunktion ist) eine neue Eigenfunktion mit einem um $\hbar\omega$ erniedrigten Eigenwert. Daher wird $\hat{b}_-$ als **Absteigeoperator** bezeichnet. Zusammen werden die Operatoren auch **Leiteroperatoren** genannt.

Wie findet man nun die Eigenwerte und Eigenfunktionen? Wir haben es mit einem gebundenen System zu tun. Daher muß gelten:

1. Es gibt einen tiefsten Zustand (Grundzustand) Ψ_0
2. Die Energie des Grundzustands E_0 muß größer sein als das Mininum des Potentials (Nullpunktsenergie!), d.h. in diesem Fall $E_0 > 0$.
3. Durch Anwendung von $\hat{b}_-$ auf den Grundzustand kann man keine neue Eigenfunktion erhalten. $\hat{b}_-\Psi_0$ muss die Nullfunktion ergeben.

Dies gibt uns zwei Gleichungen. Eine für die Grundzustandsenergie E_0:

$$0 = \hat{b}_+\hat{b}_-\Psi_0 = \Big(\hat{H} - \frac{\hbar}{2}\omega\Big)\Psi_0 = \Big(E_0 - \frac{\hbar}{2}\omega\Big)\Psi_0 \qquad \Rightarrow \qquad E_0 = \frac{\hbar}{2}\omega \tag{B.17}$$

und eine Gleichung für Ψ_0:

$$0 = \hat{b}_-\Psi_0 = \frac{\sqrt{km}}{\hbar}x\Psi_0 + \frac{d\Psi_0}{dx} \tag{B.18}$$

Dies ist eine homogene Differentialgleichung erster Ordnung, der Form $y' + axy = 0$, die wir durch Trennung der Variablen und Integration lösen können[1]:

$$\frac{1}{\Psi_0}d\Psi_0 \;=\; -\frac{\sqrt{km}}{\hbar}xdx \qquad \Leftrightarrow \qquad \ln\Psi_0 \;=\; -\frac{\sqrt{km}}{2\hbar}x^2 + const \tag{B.19}$$

[1] Siehe z.B. das Kapitel über Differentialgleichungen im Skript „Anwendung mathematischer Methoden in der Chemie“.

Löst man die letzte Gleichung nach Ψ_0 auf (wobei $\exp(const) = N_0$ gesetzt wurde), erhält man als Ergebnis eine Gaussfunktion:

$$\Psi_0 \;=\; N_0 e^{-\frac{\sqrt{km}}{2\hbar}x^2} \tag{B.20}$$

Die Amplitude N_0 wird durch Normierung bestimmt:

$$1 = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_0^* \Psi_0 \, dx = N_0^2 \sqrt{\frac{\pi\hbar}{\sqrt{km}}} \qquad \Rightarrow \qquad N_0 = \left(\frac{\sqrt{km}}{\pi\hbar}\right)^{1/4} \tag{B.21}$$

Zusammenfassung:

1. Die Energieniveaus des harmonischen Oszillators sind $E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega$

2. Die Eigenfunktionen findet man (bis auf Normierung) durch $\Psi_n = \left(\hat{b}_+\right)^n \Psi_1$. Die ersten (normierten) Eigenfunktionen sind:

$$\Psi_0 \;=\; \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} e^{-\frac{\alpha}{2}x^2} \tag{B.22}$$

$$\Psi_1 \;=\; \left(\frac{4\alpha^3}{\pi}\right)^{1/4} x e^{-\frac{\alpha}{2}x^2} \tag{B.23}$$

$$\Psi_2 \;=\; \left(\frac{\alpha}{4\pi}\right)^{1/4} \left(1 - 2\alpha x^2\right) e^{-\frac{\alpha}{2}x^2} \tag{B.24}$$

$$\Psi_3 \;=\; \left(\frac{9\alpha^3}{\pi}\right)^{1/4} \left(x - \frac{2\alpha}{3}x^3\right) e^{-\frac{\alpha}{2}x^2} \tag{B.25}$$

   mit $\alpha = \frac{\sqrt{km}}{\hbar}$

3. Diese Funktionen werden als Hermite-Funktionen bezeichnet. Die in Klammern zusammengefassten Polynome for der Gaussfunktion heißen Hermite-Polynome.

B.2 Teilchen auf dem Ring: Eigenwertgleichung für $\hat{L}_z$

(Rotation eines Teilchen (hier des e^-) um eine Achse)

$$h_\phi(\phi)\Phi_m(\phi) = -\hbar^2\frac{d^2}{d\phi^2}\Phi_m(\phi) = \hat{L}_z^2\Phi_m(\phi) = m^2\hbar^2\Phi_m(\phi) \tag{B.26}$$

- Ansatz analog zum Teilchen im Kasten: $\Phi(\phi) = Ne^{im\phi}$
- Randbedingung: Eindeutigkeit, d.h. $\Phi(\phi) = \Phi(\phi + 2\pi)$

  $$e^{im\phi} = e^{im\phi+im2\pi} \Longrightarrow e^{im2\pi} = 1 \Longrightarrow m = 0, \pm1, \pm2, \ldots \quad \in \mathbb{Z}$$

  Achtung: im Unterschied zum Teilchen im Kasten ist nun $m = 0$ erlaubt, denn hier ist $\Phi_0 = a \neq 0$
- Normierung: $\int_0^{2\pi} N^* e^{-im\phi} N e^{im\phi} d\phi = 2\pi|N|^2 = 1 \quad \Longrightarrow N = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$
- Zusammenfassung:
  - Eigenfunktionen: $\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im\phi}$ mit $m \in \mathbb{Z}$
    (komplexe stehende Welle auf einem Ring)
  - Eigenwerte: $\hat{L}_z\Phi_m(\phi) = \frac{\hbar}{i}\frac{d}{d\phi}\frac{1}{2\pi}e^{im\phi} = m\hbar\frac{1}{2\pi}e^{im\phi} = m\hbar\Phi_m(\phi)$
    $\hat{L}_z^2\Phi_m(\phi) = m^2\hbar^2\Phi_m(\phi)$

Die z-Komponente (und ebenso die anderen Komponenten) eines Bahndrehimpulses kann in der Quantenmechanik nur ganzzahlige Vielfache von $\hbar$ annehmen.

Anmerkung: Ist man nur an den Eigenwerten für $\hat{L}_Z^2$ (nur diese gehen in $\hat{H}$ ein) interessiert, kann man auch reelle Linearkombinationen der Eigenfunktionen von $\hat{L}_Z$ verwenden (anschaulicher):

$$\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im\phi} + \frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{-im\phi}\right] = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\cos(m\phi) = \tilde{\Phi}_{+|m|} \tag{B.27}$$

$$\frac{1}{i\sqrt{2}}\left[\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im\phi} - \frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{-im\phi}\right] = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\sin(m\phi) = \tilde{\Phi}_{-|m|} \tag{B.28}$$

Für beide Funktionen gilt ebenfalls $\hat{L}_z^2\tilde{\Phi}_m = m^2\hbar^2\tilde{\Phi}_m$

B.3 Eigenwertgleichung für $\hat{L}^2$:

Rotation eines Teilchens um ein Zentrum "Teilchen auf einer Kugeloberfläche" bzw. "Starrer Rotator"
(Winkelanteil von Atomorbitalen, aber auch Modell für Rotation linearer Moleküle $\rightarrow \hat{H} = -\frac{1}{2Mr^2}\hat{L}^2 = -\frac{1}{2I}\hat{L}^2$ (mit I=Trägheitsmoment))

Eigenwertgleichung für $\hat{L}^2$:

$$\hat{L}^2\Theta_{lm}(\theta)\Phi_m(\phi) = l(l+1)\hbar^2\Theta_{lm}(\theta)\Phi_m(\phi) \tag{B.29}$$

$$\frac{1}{\hbar^2}\hat{L}^2 = -\frac{1}{\sin\theta}\frac{d}{d\theta}\sin\theta\frac{d}{d\theta} - \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{d^2}{d\phi^2} \tag{B.30}$$

substituiere $\theta \rightarrow z = \cos\theta$ und $\Theta_{lm}(\theta) = P_l^{|m|}(\cos\theta)\cdot const$

$$\frac{d}{d\theta} = \frac{d\cos\theta}{d\theta}\frac{d}{dz} = -\sin\theta\frac{d}{dz}$$

Einsetzen liefert:

$$\frac{1}{\hbar^2}\hat{L}^2 = -\frac{d}{dz}(1-z^2)\frac{d}{dz} - \frac{1}{1-z^2}\frac{d^2}{d\phi^2} \tag{B.31}$$

Man erhält:

$$\left[\frac{d}{dz}(1-z^2)\frac{d}{dz} - \frac{m^2}{1-z^2} + l(l+1)\right]P_l^{|m|}(z) = 0 \tag{B.32}$$

zugeordnete (assozierte) Legendre-Gleichungen; die Lösungen $P_l^{|m|}(z)$, $l = 0, 1, 2, \ldots$ heißen *zugeordnete (assozierte) Legendre-Polynome*.

Normierung:

$$\int_0^\pi P_l^{|m|}(\cos\theta)^2\sin\theta d\theta = \frac{2(l+|m|)!}{(2l+1)(l-|m|)!} \Longrightarrow const = \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{2(l+|m|)!}} \tag{B.33}$$

Die Kugelflächenfunktionen bilden eine orthongonal Basis für Funktionen, die auf einer Kugelfläche definiert sind:

$$\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} Y_{l'm'}(\theta,\phi)^* Y_{l'm'}(\theta,\phi)\sin\theta\, d\theta\, d\phi = \delta_{l'l}\,\delta_{m'm} \tag{B.34}$$

$$\left[\hat{h}_\theta(\theta) + \frac{m^2\hbar^2}{\sin^2\theta}\right]\Theta_{lm}(\theta) = l(l+1)\hbar^2\Theta_{lm}(\theta) \tag{B.35}$$

$\Longrightarrow$ Der Beitrag $\Theta_{ml}(\theta)$ hängt vom Betrag der (magnetischen) Nebenquantenzahl $|m|$ ab.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2Mr}\frac{d^2}{dr^2}r + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2Mr^2} + V(r)\right]R_{nl}(r) = E_{nl}R_{nl} \tag{B.36}$$

$\Longrightarrow$ Der Radialteil der Wellenfunktion hängt von der Drehimpulsquantenzahl $l(l+1)$ ab.

Substituiert man $rR_{nl}(r) = P_{nl}(r)$ erhält man die Schrödingergleichung eines Teilchens in einem eindimensionalen effektiven Potential:

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\frac{d^2P_{nl}(r)}{dr^2} + V_l^{eff}(r)P_{nl}(r) = E_{nl}P_{nl}(r) \tag{B.37}$$

$$V_l^{eff}(r) = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2Mr^2} + V(r) \tag{B.38}$$

Die Produkte $\Theta_{lm}(\theta)\Phi_m(\phi) = Y_{lm}(\theta,\phi)$ sind die Eigenfunktionen zu $\hat{L}^2$ und $\hat{L}_z$

$$\hat{L}^2 Y_{lm}(\theta,\phi) = l(l+1)\hbar^2 Y_{lm}(\theta,\phi) \tag{B.39}$$

$$\hat{L}_z Y_{lm}(\theta,\phi) = m\hbar Y_{lm}(\theta,\phi) \tag{B.40}$$

Sie werden als *Kugelflächenfunktionen* oder *sphärisch-harmonische Funktionen (spherical harmonics)* bezeichnet.

B.4 Radialteil am Beispiel eines Coulombpotentials (Wasserstoff-Atom)

Radiale Schrödingergleichung ($\mu = \frac{Mm_e}{M+m_e}$ und $r = |\vec{R}_N - \vec{r}_e|$):

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu r}\frac{d^2}{dr^2}r - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2}\right]R_{nl}(r) = E_{nl}R_{nl} \tag{B.41}$$

$\Longleftrightarrow$

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{d}{dr} + \frac{2\mu}{\hbar^2}E_{nl} + \frac{2\mu e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar^2}\frac{Z}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2}\right]R_{nl}(r) = 0 \tag{B.42}$$

Substitution von r und E_{nl} durch dimensionslose Größen (ρ und n):

$$r = \frac{n}{2Z}\frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{\mu e^2}\rho = \frac{n}{2Z}\rho a \qquad a = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{\mu e^2} = \frac{m_e}{\mu}a_0 \tag{B.43}$$

$$E_{nl} = -\frac{Z^2}{2n^2}\frac{\hbar}{\mu a^2} \tag{B.44}$$

Man erhält eine spezielle Form der zugeordneten Laguerreschen Differentialgleichungen:

$$\left[\frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho}\frac{d}{d\rho} - \frac{1}{4} + \frac{n}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2}\right] R_{nl}(\rho) = 0 \tag{B.45}$$

Für gebundene Zustände muß $R_{nl}(\rho) \to 0$ für $\rho \to \infty$. In diesem Fall hat diese DGL. nur Lösungen für ganzzahlige $n = 1, 2, \ldots$ und $l < n$; sie werden als *zugeordnete (assozierte) Laguerresche Funktionen* bezeichnet:

$$R_{nl}(\rho) = -\rho^l L_{n+l}^{2l+1}(\rho) e^{-\rho/2} \tag{B.46}$$

$$L_{n+l}^{2l+1}(\rho) = \frac{d^{2l+1}}{d\rho^{2l+1}}\left\{e^{\rho}\frac{d^{n+l}}{d\rho^{n+l}}\,\rho^{n+l}e^{-\rho}\right\} \tag{B.47}$$

Die Polynome $L_{n+l}^{2l+1}(\rho)$ heißen *zugeordnete (assozierte) Laguerresche Polynome*. L_{n+l}^{2l+1} ist vom Grad $(n+l)-(2l+1) = n-l-1$ mit $n-l-1$ Nullstellen. Normierung:

$$\int_0^\infty \left(N R_{nl}\Big(\frac{2Z}{na}r\Big)\right)^2 dr = 1 \qquad \Longrightarrow \qquad N = \left\{\left(\frac{2Z}{na}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}\right\}^{1/2} \tag{B.48}$$

Zusätzlich gibt es noch ein Kontinuum von ungebundenen Zuständen mit $E > 0$.

B.5 Potential mit Topf und Barriere: quasigebundene Zustände

$$\text{Potential:} \quad V = \begin{cases} \infty & \text{für } x < 0 & \\ V_1 < 0 & \text{für } 0 \le x < l_1 & \text{Bereich A} \\ V_2 > 0 & \text{für } l_1 \le x < l_2 & \text{Bereich B} \\ 0 & \text{für } x > l_2 & \text{Bereich C} \end{cases} \tag{B.49}$$

Allgemeine Lösung:

$$\text{A:} \quad \Psi = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \qquad \text{mit } k = \frac{|p|}{\hbar} = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2m(E-V_1)} \tag{B.50}$$

$$\text{B:} \quad \Psi = A'e^{ik'x} + B'e^{-ik'x} \qquad \text{mit } k' = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2m(E-V_2)} \tag{B.51}$$

$$\text{C:} \quad \Psi = A''e^{ik''x} + B''e^{-ik''x} \qquad \text{mit } k'' = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2mE} \tag{B.52}$$

Aus Eindeutigkeit und Stetigkeit folgt:

$$\Psi(0) = A + B = 0 \tag{B.53}$$

$$\Psi(x) = A\sin(kx) \qquad \text{für } 0 \le x \le l_1 \tag{B.54}$$

$$\Psi(l_1) = A\sin(kl_1) = A'e^{ik'l_1} + B'e^{-ik'l_1} \tag{B.55}$$

$$\Psi'(l_1) = A\cos(kl_1) = ik'\Big(A'e^{ik'l_1} - B'e^{-ik'l_1}\Big) \tag{B.56}$$

$$\Psi(l_2) = A'e^{ik'l_2} + B'e^{-ik'l_2} = A''e^{ik''l_2} + B''e^{-ik''l_2} \tag{B.57}$$

$$\Psi'(l_2) = ik'\Big(A'e^{ik'l_2} - B'e^{-ik'l_2}\Big) = ik\Big(A''e^{ik''l_2} - B''e^{-ik''l_2}\Big) \tag{B.58}$$

Eine Variable (A) ist durch Normierung und Phasenfaktor festgelegt. Es verbleiben 4 Variablen (A', B', A'', B'') und 4 Gleichungen. Zwei Situationen sind zu unterscheiden:

1. $E < 0$, gebundene Zustände: k'' imaginär, man erhält eine weitere Randbedingung: $B'' = 0$, da sonst $\Psi \to \infty$ für $x \to \infty$.
   4 Gleichungen und 3 Unbekannte $\Rightarrow$ nur für einige diskrete Energien lösbar $\Rightarrow$ man erhält ein diskretes Spektrum.

2. $0 \le E < V_2$: Das Teilchen kann durch die Barriere tunneln, das Verhältnis der Amplituden links und rechts der Barriere $|A|^2/(|A''|^2 + |B''|^2)$ ist abhängig von Energie, Barrierenhöhe und -breite. Entscheident sind die Koeffizienten A' und B':

   $$\Psi(x) = A'e^{-\beta x} + B'e^{\beta x} \quad \text{für } l_1 \le x < l_2 \quad \text{mit } \beta = k'/i$$

   - für $B' = 0$ (exponentiell abfallende Amplitude in B) ist die Amplitude im Bereich A maximal und in C minimal
     man erhält sog. *quasi-gebundende* Zustände oder *Resonanzzustände* die fast hinter der Barriere eingeschlossen sind.
     Die Transmissionsrate ist für eine endliche Barriere aber immer endlich > 0, d.h. keine wirklich gebundenen Zustände.

- für $A' = 0$ (exponentiell ansteigende Amplitude in B) ist die Amplitude im Bereich A minimal und in C maximal
  freie Teilchen, Kontinuumszustände

3. $E > V_2$: Kontinuumszustände

Folgerungen aus diesem Modell:

- Bei Potentialtöpfen mit Barriere erhält man neben gebundenen Zuständen und reinen Kontinuumszuständen auch quasi-gebundene oder Resonanzzustände

B.6 Mathematische Details zur heteronuklearen Bindung

Die in Abschnitt 4.6 aufgestellte Säkulargleichung war:

$$0 = |\mathbf{H} - E\mathbf{S}| = \begin{vmatrix} H_{AA} - E & H_{AB} - ES_{AB} \\ H_{AB} - ES_{AB} & H_{BB} - E \end{vmatrix} \quad \text{(B.59)}$$

$$= (H_{AA} - E)(H_{BB} - E) - (H_{AB} - ES_{AB})^2 = 0 \quad \text{(B.60)}$$

Diese wird zunächst auf die Standardform für quadratische Gleichungen gebracht:

$$E^2(1 - S_{AB}^2) - \Big(E_A + E_B - 2H_{AB}S_{AB}\Big)E + H_{AA}H_{BB} + H_{AB}^2 = 0 \quad \text{(B.61)}$$

$$E^2 - 2\frac{\bar{E} - H_{AB}S_{AB}}{1 - S_{AB}^2}E + \frac{H_{AA}H_{BB} - H_{AB}^2}{1 - S_{AB}^2} = 0 \quad \text{(B.62)}$$

Dies führt zu den Lösungen:

$$E_{1,2} = \frac{\bar{E} - H_{AB}S_{AB}}{1 - S_{AB}^2} \pm \sqrt{\frac{(\bar{E} - H_{AB}S_{AB})^2}{(1 - S_{AB}^2)^2} - \frac{H_{AA}H_{BB} - H_{AB}^2}{1 - S_{AB}^2}} \quad \text{(B.63)}$$

$$= \frac{\bar{E} - H_{AB}S_{AB}}{1 - S_{AB}^2} \pm \frac{1}{1 - S_{AB}^2}\sqrt{(\bar{E} - H_{AB}S_{AB})^2 - (H_{AA}H_{BB} - H_{AB}^2)(1 - S_{AB})} \quad \text{(B.64)}$$

mit $\bar{E} = (H_{AA} + H_{BB})/2$. Der Ausdruck unter der Wurzel läßt sich umschreiben:

$$\begin{aligned}
&(\bar{E} - H_{AB}S_{AB})^2 + (H_{AA}H_{BB} + H_{AB}^2)(1 - S_{AB}^2) \\
&\quad = \tfrac{1}{4}H_{AA}^2 + \tfrac{1}{2}H_{AA}H_{BB} + \tfrac{1}{4}H_{BB}^2 - (H_{AA} + H_{BB})H_{AB}S_{AB} + H_{AB}^2S_{AB}^2 \\
&\qquad -H_{AA}H_{BB} + H_{AB}^2 + H_{AA}H_{BB}S_{AB}^2 - H_{AB}^2S_{AB}^2 \\
&\quad = \tfrac{1}{4}H_{AA}^2 - \tfrac{1}{2}H_{AA}H_{BB} + \tfrac{1}{4}H_{BB}^2 \\
&\qquad +H_{AB}^2 - (H_{AA} + H_{BB})S_{AB}H_{AB} + H_{AA}H_{BB}S_{AB}^2 \\
&\quad = \frac{1}{4}\Delta E + (H_{AB} - H_{AA}S_{AB})(H_{AB} - H_{BB}S_{AB})
\end{aligned}$$

mit $\Delta E = H_{BB} - H_{AA}$. Insgesamt erhält man:

$$E_{1,2} = \frac{\bar{E} - H_{AB}S_{AB}}{1 - S_{AB}^2} \pm \frac{1}{1 - S_{AB}^2}\sqrt{\frac{\Delta E}{4} + (H_{AB} - H_{AA}S_{AB})(H_{AB} - H_{BB}S_{AB})} \tag{B.65}$$

Für die Koeffizienten c_A und c_B erhält das lineare Gleichungssystem:

$$\begin{pmatrix} H_{AA} & H_{AB} \\ H_{AB} & H_{BB} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_A \\ c_B \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} 1 & S_{AB} \\ S_{AB} & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_A \\ c_B \end{pmatrix} \tag{B.66}$$

Für die beiden Eigenwerte E_1 und E_2 ist das Gleichungssystem unterbestimmt: beide Zeilen führen auf die gleiche Bedingung. Aus der oberen Zeile erhalten wir unmittelbar:

$$(H_{AA} - E)c_A + (H_{AB} - ES_{AB})c_B = 0 \tag{B.67}$$

$$\Leftrightarrow \quad c_B = tc_A \qquad \text{mit} \quad t = \frac{E - H_{AA}}{H_{AB} - ES_{AB}} \tag{B.68}$$

Zusammen mit der Normierungsbedingung

$$c_A^2 + c_B^2 = 1 \tag{B.69}$$

erhält man

$$c_A^2(1 + t^2) = 1 \qquad \Longrightarrow \qquad c_A = \frac{1}{\sqrt{1 + t^2}} \quad c_B = \frac{t}{\sqrt{1 + t^2}}\,. \tag{B.70}$$

Wir betrachten nun die zwei Grenzfälle, in denen jeweils einer der Summanden unter der Wurzel im Vergleich zum sehr klein wird. Dann kann man das Ergebnis der Wurzel durch eine Taylorreihe um den Entwicklunsgpunkt 1 annähern:

$$\sqrt{1 + x} \approx 1 + \tfrac{1}{2}x\underline{-\tfrac{1}{8}x^2 + \ldots} \tag{B.71}$$

Ionischer Grenzfall: $\Delta E^2 \gg |(H_{AB} - H_{AA}S_{AB})(H_{AB} - H_{BB}S_{AB})|$
Wir approximieren das Ergebnis der Wurzel durch:

$$\sqrt{\frac{\Delta E^2}{4} + (H_{AB} - H_{AA}S_{AB})(H_{AB} - H_{BB}S_{AB})} \tag{B.72}$$

$$= \frac{|\Delta E|}{2}\sqrt{1 + \frac{4(H_{AB} - H_{AA}S_{AB})(H_{AB} - H_{BB}S_{AB})}{\Delta E^2}} \tag{B.73}$$

$$= \frac{|\Delta E|}{2}\Big(1 + \frac{2(H_{AB} - H_{AA}S_{AB})(H_{AB} - H_{BB}S_{AB})}{\Delta E^2}\Big) \tag{B.74}$$

$$= \frac{|\Delta E|}{2} + \frac{(H_{AB} - H_{AA}S_{AB})(H_{AB} - H_{BB}S_{AB})}{|\Delta E|} \tag{B.75}$$

Der Term ausserhalb der Wurzel wird umgeschrieben in:

$$\frac{\bar{E} - H_{AB}S_{AB}}{1 - S_{AB}^2} = H_{AA} + \frac{+\Delta E/2 + H_{AA}S_{AB}^2 - H_{AB}S_{AB}}{1 - S_{AB}^2} \tag{B.76}$$

$$= H_{BB} + \frac{-\Delta E/2 + H_{BB}S_{AB}^2 - H_{AB}S_{AB}}{1 - S_{AB}^2} \tag{B.77}$$

Zusammen erhält man für den Fall $\Delta E = H_{BB} - H_{AA} = |\Delta E| > 0$:

$$E_1 = H_{AA} + \frac{+\Delta E/2 + H_{AA}S_{AB}^2 + H_{AB}S_{AB}}{1 - S_{AB}^2} \tag{B.78}$$
$$- \frac{\Delta E/2}{1 - S_{AB}^2} - \frac{(H_{AB} - H_{AA}S_{AB})(H_{AB} - H_{BB}S_{AB})}{\Delta E(1 - S_{AB})^2}$$

$$= H_{AA} + \frac{\Delta E(H_{AA}S_{AB}^2 - H_{AB}S_{AB})}{\Delta E(1 - S_{AB})^2} \tag{B.79}$$
$$- \frac{(H_{AB} - H_{AA}S_{AB})(H_{AB} - H_{BB}S_{AB})}{\Delta E(1 - S_{AB})^2}$$

$$= H_{AA} - \frac{(H_{BB}S_{AB} - H_{AA}S_{AB})(H_{AB} - H_{AA}S_{AB})}{\Delta E(1 - S_{AB})^2} \tag{B.80}$$
$$- \frac{(H_{AB} - H_{AA}S_{AB})(H_{AB} - H_{BB}S_{AB})}{\Delta E(1 - S_{AB})^2}$$

$$= H_{AA} - \frac{(H_{AB} - H_{AA}S_{AB})^2}{\Delta E(1 - S_{AB})^2} \tag{B.81}$$

und

$$E_2 = H_{BB} + \frac{-\Delta E/2 + H_{BB}S_{AB}^2 + H_{AB}S_{AB}}{1 - S_{AB}^2} + \frac{\Delta E/2}{1 - S_{AB}^2} + \frac{(H_{AB} - H_{AA}S_{AB})(H_{AB} - H_{BB}S_{AB})}{\Delta E(1 - S_{AB})^2} \tag{B.82}$$

$$= H_{BB} + \frac{\Delta E(H_{BB}S_{AB}^2 - H_{AB}S_{AB})}{\Delta E(1 - S_{AB})^2} + \frac{(H_{AB} - H_{AA}S_{AB})(H_{AB} - H_{BB}S_{AB})}{\Delta E(1 - S_{AB})^2} \tag{B.83}$$

$$= H_{BB} - \frac{(H_{BB}S_{AB} - H_{AA}S_{AB})(H_{AB} - H_{BB}S_{AB})}{\Delta E(1 - S_{AB})^2} + \frac{(H_{AB} - H_{AA}S_{AB})(H_{AB} - H_{BB}S_{AB})}{\Delta E(1 - S_{AB})^2} \tag{B.84}$$

$$= H_{BB} + \frac{(H_{AB} - H_{BB}S_{AB})^2}{\Delta E(1 - S_{AB})^2} \tag{B.85}$$

Kovalenter Grenzfall: $\Delta E^2 \ll |(H_{AB} - H_{AA}S_{AB})(H_{AB} - H_{BB}S_{AB})|$
Verwenden wir zunächst, dass $H_{AA} \approx H_{BB} \approx \bar{E}$ ist, um den zweiten Summanden unter der Wurzel umzuschreiben in:

$$(H_{AB} - H_{AA}S_{AB})(H_{AB} - H_{BB}S_{AB}) \approx (H_{AB} - \bar{E}S_{AB})^2 = \beta^2 \tag{B.86}$$

Mit $\beta = H_{AB} - \bar{E}S_{AB}$. Wir approximieren das Ergebnis der Wurzel nun durch:

$$\sqrt{\frac{\Delta E^2}{4} + (H_{AB} - H_{AA}S_{AB})(H_{AB} - H_{BB}S_{AB})} \approx \beta\sqrt{\frac{\Delta E^2}{4\beta^2} + 1} \approx \beta\Big(1 + \frac{\Delta E^2}{8\beta^2}\Big) \tag{B.87}$$

Den Term vor der Wurzel schreiben wir um in:

$$\frac{\bar{E} - H_{AB}S_{AB}}{1 - S_{AB}^2} = \bar{E} + \frac{\bar{E}S_{AB}^2 - H_{AB}S_{AB}}{1 - S_{AB}^2} \tag{B.88}$$

$$\bar{E} - \frac{\beta S_{AB}}{1 - S_{AB}^2} \tag{B.89}$$

Wir erhalten nun insgesamt:

$$E \approx \bar{E} - \frac{\beta S_{AB}}{1 - S_{AB}^2} \pm \Big(\frac{\beta}{1 - S_{AB}^2} + \frac{\Delta E^2}{8\beta(1 - S_{AB}^2)} \tag{B.90}$$

$$\approx \bar{E} \pm \frac{\beta\big(S_{AB} \mp 1\big)}{1 - S_{AB}^2} \pm \frac{\Delta E^2}{8\beta(1 - S_{AB}^2)} \tag{B.91}$$

$$\approx \bar{E} \pm \frac{\beta}{1 \pm S_{AB}} \pm \frac{\Delta E^2}{8\beta(1 - S_{AB}^2)} \approx \bar{E} \pm \beta \pm \frac{\Delta E^2}{8\beta} \tag{B.92}$$

Index

D_0, 62
D_e, 62
E_h, 58
R_0, 62
R_e, 62
$\hbar$, 58
a_0, 58
e, 58
m_e, 58
r_0, 62
r_e, 62
sp
    -Hybridorbitale, 159
sp^2
    -Hybridorbitale, 159
sp^3
    -Hybridorbitale, 159

a.u., 58
ab initio
    Molekulardynamik, 122
AB_2
    Diagramm
      Walsh-, 103
Abhängigkeit
    lineare, 164
Abschirm
    -konstante, 89
Abschirmung, 89
Abstand
    Bindungs-, 62
    Gleichgewichts-, 62
Absteige
    -operator, 172
AH_2
    Diagramm
      Walsh-, 97
Algorithmus
    Euler-, 120
    Leap-Frog-, 121
    Verlet-, 121
Analyse
    Mulliken-
      -Populations-, 148
Ansatz
    Separations-, 37
Arbeit
    Austritts-, 14
Arbeitsgebiete
    Theoretische Chemie, 1
Atom
    -Orbitale
      Hybrid-, 159
atomar
    -e Einheiten, 58
Atommodell
    Bohrsches, 15
Aufbau
    -Prinzip, 87, 134
Aufsteige
    -operator, 172

Austausch
-Integral, 141
Axiom, 20

B_2H_6, 152
Bahnkurve, 5, 6
Balmer
-Serie, 15
Basis
-Funktionen, 143
Bereiche
verbotene, 37
Berry
-Pseudo-
-Rotation, 154
Berzelius
Jöns J., 3
Beschleunigung, 6
Besetzung, 88
Bewegung
-sgleichungen
Integration, 119
Beziehung
Planck-Einstein-, 15
BH_3, 152
bindend
anti-, 75
Bindung
Beiträge, 75
chemische
Ursache, 75
ionische, 85
polare, 83
schwach polare, 85
unpolare, 70
Ursache, 75
Bindungs-
ordnung, 92
bohr, 58
Boran, 152
Born, 21
Max, 3
Bosonen, 126, 127
Bra, 64

Carbonium-Ion, 151
CH_5^+, 151
CI, 143
CO_2, 153
Configuration
-Interaction
-Methode, 143
Coulomb
-Integral, 141

de Broglie, 17
Determinanten
Slater-, 131, 132, 143
Deutung
Kopenhagener, 21
DFT, 144
Diagramm
Korrelations-, 96
Walsh-
AB_2, 103
AH_2, 97
H_3, 96
Diboran, 152
Dichte
-Matrix, 147
-funktionaltheorie, 4
Elektronen-, 77, 147
Wahrscheinlichkeits-, 21
Dichtefunktional-
Theorie, 144
Differential

-gleichung
homogene, 30
-gleichungen, 119
Dissoziations
-energie, 62
Drehimpuls, 8
-erhaltungsatz, 9
-operator
in Kugelkoordinaten, 40
-quantenzahl, 43
Gesamt-, 11
Dualismus
Welle-Teilchen-, 15, 17

Eigenwerte, 25
Eigenzustand, 27
Einheiten
atomare, 58
SI-, 58
Einstein, 14, 15
Einteilchen
-Gleichung
effektive, 144
-Operator
effektiver, 144
Elektronen
-Dichte, 147
-dichte, 77
-konfiguration, 134
-spin, 126
Energie
-erhaltungssatz, 8
-niveaus
diskrete, 32
Bindungs-, 75
Dissoziations-, 62
Gesamt-, 8
kinetische, 8, 75
in Kugelkoordinaten, 40
Nullpunkts-, 33, 36
potentielle, 8, 75
Energien
Orbital-, 87
Energieniveaus, 25
Energiesatz, 8
entartet, 46
Erhaltung
Energie-
-satz, 8
Erhaltungssatz
Drehimpuls-, 12
Energie-, 8, 11
Impuls-, 12
Erwartungswert, 26
Euler
Algorithmus, 120

Faktoren
Umrechnungs-, 58
Fall
freier, 7
Feld
konservatives, 8
Kraft-, 7
konservatives, 8
Felder
Zentral-, 8
Fermionen, 126, 127
Flächen
-kurven, 62
Formeln
Lewis-
-Struktur, 146
Frankland
Edward, 3
Funktion

Hamilton-, 8
Funktionen
Basis-, 143
Hermitesche, 173
Kugel-
-flächen-, 45
Kugelflächen-, 176
quadratintegrierbare, 22
sphärisch-harmonische, 176
Funktionenräume, 164

Gerlach
Stern-
-Versuch, 126
Gesamtenergie, 11
Geschwindigkeit, 6
Gleichungen
Bewegungs-
Integration, 119
Differential-, 119
Gruppen
funktionelle, 122

H_3
Diagramm
Walsh-, 96
Hückel
-Modell, 81
-Näherung, 81
Erich, 4, 81
Hamilton
-funktion, 8
-operator
in Kugelkoordinaten, 40
Hamiltonfunktion, 8, 11
harmonics
spherical, 176
harmonisch
-er Oszillator, 34
Hartree, 50, 58
Hartree-Fock
-Methode, 143
Haupt-
-quantenzahl, 43
Heisenberg
Unschärfe
-relation, 27
Werner K., 3
Heitler
Walter, 3
Helium-Atom, 129
Hellmann
Hans G., 4
Hermite
-Funktionen, 173
-Polynome, 173
HF, 143
Hilberträume, 165
Hilbertraum, 23
Hohlraum
-strahlung, 13
Hohlraumstrahlung, 13
Hund
-sche Regel
erste, 141
zweite, 142
Friedrich, 3
Hybrid
-Orbitale, 159
hyper
-valente
Verbindungen, 153

Impuls, 6
Dreh-, 8
-erhaltungssatz, 9

Gesamt-, 11
Gesamtdreh-, 11
Integral
Austausch-, 141
Coulomb-, 141
Integration
numerische, 119
Interferenz
destruktive, 75
konstruktive, 75
Isomer, 111

Körper
schwarzer, 13
Katastrophe
Ultraviolett-, 13
Ket, 64
Knoten, 33
-regel, 33, 36
Kohn
Walter, 4
Kommutator, 27
kommutieren, 27
Konfiguration, 88
-wechselwirkung
-Methode, 143
Elektronen-, 134
Konformer, 111
konservativ
-e Kraft, 7
-es Kraftfeld, 7
Konstante
Abschirm-, 89
Koordinaten
Kugel-, 40
massengewichtete, 115
Normal-, 115
Polar-, 40
Korrespondenzprinzip, 18
Kossel
Walter, 3
Kraft
-feld, 7
konservatives, 8
Kraftfeld, 8
-Ansatz, 122
-Rechnungen, 122
Molekulardynamik, 122
Kugel
-flächen
-funktionen, 45
-koordinaten, 40
Kugeloberfläche
Teilchen auf einer, 43

Ladung
Partial-, 148
Leap-Frog
-Algorithmus, 121
Leiter
-operator, 172
Lewis
-Struktur
-formeln, 146
Gilbert N., 3
Lichtquanten, 14
London
Fritz Walter, 3

Magnet
-quantenzahl, 43
Masse
-punkt, 5
Matrix
-element, 64
Dichte-, 147

Mechanik
klassische, 5
Quanten-, 5
Mechanismus
S_N1-, 113
Mehrteilchensysteme, 10
Meswerte, 23
Methode
CI-, 143
Configuration-Interaction-, 143
Hartree-Fock-, 143
Konfiguration-
-Wechselwirkungs-, 143
Selfconsistent-Field-, 143
Minima
lokale, 111
Modell
-system, 5
Hückel-, 81
Molekül
-Orbital, 143
-schwingungen, 34
Molekular
-dynamik
ab initio, 122
Kraftfeld, 122
MPA, 148
Mulliken
-Populations-
Analyse, 148

N_2O, 153
Näherung
Hückel-, 81
Ne, 88
Nebenquantenzahl
Spin-, 128
Neon, 88
Norm, 165
Normierung, 22
Notation
Dirac-, 64
Nullpunkt
-schwinungsenergie, 62
-senergie, 36
Nullpunktsenergie, 33

Observablen, 23
Oktett-Regel, 146
Oktettregel, 3
Operator
Absteige-, 172
Aufsteige-, 172
Drehimpuls-, 126
Leiter-, 172
Spin-, 126
Operatoren
adjungierte, 167
hermitesche, 23, 167
lineare, 23, 166
selbstadjungierte, 167
Oppenheimer
J. Robert, 3
Optik
Strahlen-, 17
Wellen-, 17
Orbital
-energien, 87, 89
Raum-, 126, 128
Spin-, 126, 128
Orbitale
Atom-
Hybrid, 159
Molekül-
kanonische, 155
lokalisierte, 157

symmetrie-adaptierte, 108
Ordnung
Bindungs-, 92
Oszillator
harmonischer, 34

Partial
-Ladung, 148
Pauli
-Prinzip, 131
Pauling
Linus, 4
PCl_3F_2, 153
Pfad
minimaler Energie, 112
Phasen
-raum, 119
Photo
-elektronen, 14
Photoeffekt, 14
Planck, 15
Planck-Einstein-Beziehung, 15
Plank, 13
Polar
-koordinaten, 40
Polynome
Hermitesche, 173
Laguerre-
zugeordnete, 47
Legendre-
zugeordnete, 45
Pople
John A., 4
Populations
-Analyse
Mulliken, 148
Postulat, 20
Potential, 7
-kasten, 30
-kurven, 62
empirisches, 122
Kraftfeld-, 122
mit Barriere, 53
Prinzip
Aufbau-, 87, 134
Pauli-, 131
Trägheits-, 6
Produkt
Kreuz-, 161
Punkt-, 161
Skalar-, 161
Vektor-, 161
Pseudo
-Rotation
Berry-, 154
Punktgruppen
-Symmetrie, 108

quadratintegrierbar, 22, 23
Quanten
-zahl, 32
Spin-, 127
Energie-, 13
Licht-, 13
Quantenmechanik, 5
Quantenzahl, 36
Drehimpuls-, 43, 47
Haupt-, 43, 47
Magnet-, 43

Raum
Phasen-, 119
Reaktion
chemische, 113
Rechen
-Verfahren

quantenchemische, 143
Regel
1. Hundsche, 141
2. Hundsche, 142
Knoten-, 36
Nichtüberkreuzungs-, 108
Oktett, 3
Oktett-, 146
Woodward-Hoffmann-, 4
Regeln
Slater-, 89
Ring
Teilchen auf einem, 42
Rotation
linearer Moleküle, 46
Pseudo-
Berry-, 154
Rotator
starrrer, 46
Rydberg
-Serie, 15

Sattelpunkt, 112
Satz
Energieerhaltungs-, 8
SCF, 143
Schalen, 134
Schrödinger
Erwin, 3
Schrödingergleichung
zeitabhängige, 20
Schwarzkörper
-strahlung, 13
Schwingung
Nullpunkts-
-energie, 62
Schwingungen
Molekül-, 34
Selfconsistent
-Field
-Methode, 143
Separations
-ansatz, 37
SI
Einheiten, 58
Skalarprodukt, 165, 167
Slater, 89
-Determinanten, 131, 132, 143
-Modell, 144
-Regeln, 89
John C., 4
Spektrum
diskretes, 33
Spin, 126
-funktion, 126
-operator, 126
-orbital, 128
down, 127
Nebenquantenzahl, 127
Quantenzahl, 127
up, 127
Stern
-Gerlach
-Versuch, 126
Strahlenoptik, 17
Strahlung
elektromagnetische, 13
Hohlraum-, 13
Schwarzkörper-, 13
Struktur
-formeln
Lewis-, 146
Gleichgewichts-, 111
isomere, 111
konformere, 111
Symmetrie

Punktgruppen-, 108
System
Modell-, 5

Teilbereiche
Theoretische Chemie, 1
Teilchen, 5
auf einem Ring, 42
auf Kugeloberfläche, 43
freies, 18
im Kasten, 30
Theorem
Variations-, 64
Theorie
Dichtefunktional-, 4, 144
Valenz-, 3
Trägheit
-sprinzip, 6
Trajektorie, 5, 6, 119
Tunneleffekt, 53

Unabhängigkeit
lineare, 164
Unschärfe
-relation
Heisenberg'sche, 27
Ununterscheidbarkeit, 129

Valenztheorie, 3
Variations-
theorem, 64
verfahren, 64
Variationsverfahren, 64
Verbindungen
hypervalente, 153
Verfahren
Rechen-
quantenchemische, 143
Variations-, 64
Verlet
-Algorithmus, 121
Versuch
Franck-Hertz, 15
Stern-
-Gerlach-, 126
vertauschen, 27

Wahrscheinlichkeitsdichte, 21
Walsh
-Diagramm
AB_2, 103
AH_2, 97
H_3, 96
-Diagramme, 107
-Regeln, 107
Welle-Teilchen-Dualismus, 15, 17
Wellen
-Funktionen
Mehrelektronen-, 143
-funktion
Gesamt-, 126
Wellenfunktion, 21
Interpretation, 21
Kopenhagener Deutung, 21
Mehrelektronen-, 143
Wellenoptik, 17
Wertigkeit, 3
Wikipedia
Theoretische Chemie, 1
Wirkungsquantum
Plancksches, 14
Woodward
-Hoffmann-Regeln, 4
Wurf, 7

XeF_2, 153

Zahl

Quanten-, 32
Zentral
-felder, 8
Zustände
quasi-gebundene, 178
Zustand, 21
Grund-, 33