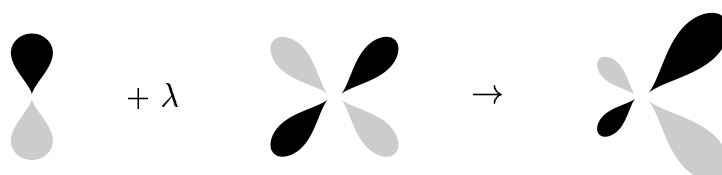


# EINFÜHRUNG IN DIE METHODEN DER QUANTENCHEMIE



***Per Jensen***

*Fachbereich 9 – Theoretische Chemie,  
Bergische Universität – Gesamthochschule Wuppertal,  
42097 Wuppertal*

Dezember 1997







# Vorwort

Durch quantenmechanische Berechnungen ist es im Prinzip möglich, alle chemischen Phänomene quantitativ vorherzusagen. Die einzigen Daten, die man für solche Berechnungen braucht, sind eine kleine Anzahl physikalischer Konstanten (die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum, das Planck'sche Wirkungsquantum und die Massen und Ladungen der Elektronen und Kerne<sup>1</sup>). Die Lösung der quantenmechanischen Gleichungen für ein chemisches System könnte man als *ab initio*-Chemie bezeichnen. Die *ab initio*-Chemie (oder *Quantenchemie*) ist unabhängig von Experimenten, abgesehen von der experimentellen Bestimmung der erwähnten notwendigen physikalischen Konstanten.

In der Praxis stellt es sich jedoch heraus, daß die Lösung der quantenmechanischen Gleichungen ein so formidables numerisches Problem darstellt, daß die berechneten Ergebnisse nur in seltenen Fällen die Genauigkeit eines Experimentes erreichen. Die Berechnungen können also nicht das Experiment ersetzen. In den letzten Jahren hat aber die theoretische Chemie große Fortschritte erzielt, in erster Linie wegen der großen Fortschritte, die auf dem Gebiet der digitalen Rechner gemacht worden sind. Die Quantenchemie hat sicherlich jetzt einen Stand erreicht, bei welchem sie das Experiment mit gutem Erfolg *unterstützen* kann. Es wird deshalb zunehmend wahrscheinlicher, daß ein Chemiker, auch wenn er kein theoretischer Chemiker ist, sich bei seiner Arbeit mit quantenchemischen Berechnungen auseinandersetzen muß, beispielsweise um existierende quantenchemische Berechnungen zu interpretieren, damit er sie bei der Gestaltung seiner Experimente als Hilfe benutzen kann, oder um mit existierenden Programmen selber quantenchemische Berechnungen durchzuführen.

Um diese Prozesse zu erleichtern, gibt das vorliegende Buch eine erste Einführung in die Quantenchemie. Wir werden im allgemeinen nicht die einzelnen Ergebnisse rigoros mathematisch herleiten, sondern uns darauf konzentrieren, die Grundideen zu beschreiben. Es wird gehofft, daß das Wissen, das in diesem Text vermittelt wird, als eine Grundlage für selbständige Studien auf dem Gebiet der

---

<sup>1</sup>Um die Ergebnisse in sinnvolle Einheiten umzurechnen, benötigt man im allgemeinen auch Avogadro's Zahl.

Quantenchemie dienen kann.

Die Themen, die in diesem Buch behandelt werden, sind mit Hilfe des Buches

Warren J. Hehre, Leo Radom, Paul v. R. Schleyer, und John A. Pople, "Ab Initio Molecular Orbital Theory", John Wiley & Sons, New York 1986 [ISBN 0-471-81241-2]

ausgewählt worden. Dieses Buch enthält zahlreiche Beispiele für quantenchemische Berechnungen und ist als zusätzliche Literatur empfehlenswert, *nachdem* man diesen Text gelesen und durchgearbeitet hat.

Der Verfasser bedankt sich bei Herrn Professor M. Winnewisser, Gießen, und bei den Herren Doktoren Michael Jung, Gießen, Stefan Krebs und Gerald Osmann, Wuppertal, und Wolfgang Quapp, Leipzig, für ihre geduldige Versuche, die etwas eigenwillige Grammatik des Verfassers in bessere Übereinstimmung mit den auf diesem Gebiet geltenden Konventionen zu bringen und für hilfreiche Anregungen.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Grundbegriffe der Quantenmechanik</b>	<b>1</b>
1.1	Koordinaten . . . . .	1
1.2	Die Wellenfunktion . . . . .	2
1.3	Operatoren . . . . .	4
1.4	Meßbare Größen . . . . .	5
1.5	Operatoralgebra . . . . .	7
1.6	Der Operator $\hat{f}$ . . . . .	8
1.7	Die Schrödingergleichung . . . . .	11
1.8	Die Zeitentwicklung der Wellenfunktion . . . . .	13
1.9	Basisfunktionen und Matrizen . . . . .	15
<b>2</b>	<b>Der molekulare Hamiltonoperator</b>	<b>19</b>
2.1	Die kinetische Energie . . . . .	19
2.2	SI- und cgs-Einheiten . . . . .	22
2.3	Die potentielle Energie des Moleküls . . . . .	24
2.4	Die Born-Oppenheimer Näherung . . . . .	25
2.5	Atomare Einheiten . . . . .	27
<b>3</b>	<b>Die Slater-Determinante</b>	<b>33</b>
3.1	Ab initio Berechnungen . . . . .	33
3.2	Der Operator $\hat{H}_e$ . . . . .	35
3.3	Molekülorbitale . . . . .	38
3.4	Das Pauliprinzip . . . . .	44
3.5	Der Elektronenspin . . . . .	49
<b>4</b>	<b>Das Hartree-Fock-Verfahren I</b>	<b>53</b>
4.1	Der LCAO-Ansatz . . . . .	53
4.2	Hartree-Fock-Berechnungen . . . . .	59
4.3	Das Variationsprinzip . . . . .	61
4.4	Der Erwartungswert $\langle \psi_{\text{det}}   \hat{H}_{\text{elec}}   \psi_{\text{det}} \rangle$ . . . . .	64

4.5	Die Roothaan-Hallschen Gleichungen . . . . .	69
4.6	Die Lösung der Roothaan-Hallschen Gleichungen . . . . .	71
4.7	Die physikalische Interpretation der Roothaan-Hallschen Gleichungen . . . . .	76
4.8	RHF- und UHF-Berechnungen . . . . .	80
<b>5</b>	<b>Das Hartree-Fock-Verfahren II</b>	<b>85</b>
5.1	Ionisierungsenergien und Koopmans' Theorem . . . . .	85
5.2	Permutations-Inversions-Symmetrie. Punktgruppen . . . . .	89
5.3	Populationsanalyse nach Mulliken . . . . .	96
<b>6</b>	<b>Konfigurationswechselwirkung</b>	<b>101</b>
6.1	Unzulänglichkeiten der Hartree-Fock-Theorie . . . . .	101
6.2	Substituierte Determinanten . . . . .	106
6.3	Konfigurationswechselwirkung . . . . .	108
6.4	Die Berechnung des Matrixelementes $\langle \Psi_s^{(\text{HF})}   \widehat{H}_{\text{elec}}   \Psi_{s'}^{(\text{HF})} \rangle$ . Brillouin's Theorem. . . . .	111
6.5	Die begrenzte CI-Berechnung . . . . .	116
6.6	Warum liefert die SCF-CI-Berechnung nicht die exakte Elektronenenergie? . . . . .	124
<b>7</b>	<b>Møller-Plesset Störungsrechnung</b>	<b>128</b>
7.1	Rayleigh-Schrödinger Störungsrechnung . . . . .	128
7.2	Møller-Plesset Störungsrechnung . . . . .	137
<b>8</b>	<b>Basissätze</b>	<b>146</b>
8.1	Die Wahl eines Basissatzes . . . . .	146
8.2	Allgemeine Form der Basisfunktionen . . . . .	148
8.3	Der minimale Basissatz . . . . .	150
8.3.1	Der STO-KG Minimale Basissatz: Der STO-3G Basissatz . . . . .	152
8.4	Double-Zeta Basissätze, Split-Valence Basissätze . . . . .	155
8.4.1	Split-Valence Basissätze: 6-21G und 3-21G . . . . .	159
8.5	Polarisationsbasissätze . . . . .	160
8.6	Andere Basissätze . . . . .	163
8.7	Terminologie . . . . .	164
8.8	Abschließende Bemerkungen . . . . .	166



# Kapitel 1

## Grundbegriffe der Quantenmechanik

### 1.1 Koordinaten

Um ein physikalisches System (Atom, Molekül, etc.) quantenmechanisch beschreiben zu können, benötigen wir einen Satz von *Koordinaten*, also Parametern, mit welchen wir die augenblickliche Lage des Systems eindeutig beschreiben können. Als Beispiel können wir uns ein System aus  $N$  Teilchen vorstellen, die sich im Raum bewegen. Wenn wir jetzt ein kartesisches Achsensystem  $XYZ$  im Raum einführen, können wir jedem Teilchen drei kartesische Koordinaten  $(X_i, Y_i, Z_i)$  zuordnen, die seine augenblickliche Position im Raum definieren. Dabei ist  $i = 1, 2, \dots, N$ ; mit  $N =$  Gesamtzahl der Teilchen. Der Gesamtsatz von  $3N$  Koordinaten  $(X_1, Y_1, Z_1, X_2, Y_2, Z_2, \dots, X_N, Y_N, Z_N)$  beschreibt dann das Gesamtsystem. Man sagt, daß die  $3N$  Zahlenwerte  $(X_1, Y_1, Z_1, X_2, Y_2, Z_2, \dots, X_N, Y_N, Z_N)$  einen Punkt im *Konfigurationsraum* des physikalischen Systems definieren.

Im allgemeinen werden wir die Bezeichnung  $(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n)$  für die Koordinaten eines willkürlichen physikalischen Systems verwenden. Um die Gesetze der Quantenmechanik verwenden zu können, müssen wir zusätzlich ein *Volumenelement* im Konfigurationsraum definieren. Wenn die Koordinaten  $q_i$  kartesisch sind, ist die natürliche Definition dieses Volumenelementes  $dV = dq_1 dq_2 dq_3 dq_4 \dots dq_n$ . Es ist aber auch möglich (und manchmal für nicht-kartesische Koordinaten sinnvoll), das Volumenelement als  $dV = f(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n) dq_1 dq_2 dq_3 dq_4 \dots dq_n$

zu definieren, wobei man die Funktion  $f(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n)$  innerhalb gewisser Grenzen frei wählen kann. In den quantenchemischen Anwendungen, die wir in diesem Kurs antreffen werden, gilt aber normalerweise  $f(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n) = 1$ .

## 1.2 Die Wellenfunktion

Die zentrale Annahme der Quantenmechanik ist, daß der Zustand eines physikalischen Systems zu einer bestimmten Zeit durch eine bestimmte Funktion, die *Wellenfunktion*  $\psi(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n)$ , die von den Koordinaten im Konfigurationsraum abhängt, beschrieben werden kann. Die Funktion  $\psi$  ist im allgemeinen *komplex*, sie läßt sich also als

$$\begin{aligned} \psi(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n) &= \mathbf{Re}(\psi(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n)) \\ &+ i \mathbf{I}(\psi(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n)) \end{aligned} \quad (1.2.1)$$

schreiben, wobei die beiden Funktionen  $\mathbf{Re}(\psi(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n))$  (der *Realteil*) und  $\mathbf{I}(\psi(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n))$  (der *Imaginärteil*) reell sind, und  $i^2 = -1$  ist.

Das Betragsquadrat der Wellenfunktion repräsentiert eine Wahrscheinlichkeitsdichte: Die Wahrscheinlichkeit, daß sich bei einer beliebigen Messung das System im Bereich  $dV$  bezüglich des speziellen Punktes  $(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n)$  des Konfigurationsraumes befindet, ist

$$dP = \frac{|\psi(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n)|^2}{\int |\psi(q'_1, q'_2, q'_3, q'_4, \dots, q'_{n-1}, q'_n)|^2 dV'} dV \quad (1.2.2)$$

wobei sich die Integration im Nenner über den gesamten Konfigurationsraum [das heißt, über alle sinnvollen Werte von  $(q'_1, q'_2, q'_3, q'_4, \dots, q'_{n-1}, q'_n)$ ] erstrecken muß.

Das Betragsquadrat einer komplexen Zahl  $z = x + iy$  [wobei  $x = \mathbf{Re}(z)$  und  $y = \mathbf{I}(z)$  beide reell sind] ist als

$$|z|^2 = z^* z \quad (1.2.3)$$

definiert, wobei die *konjugiert komplexe Zahl* als  $z^* = x - iy$  gegeben ist. Man kann einfach nachvollziehen, daß

$$|z|^2 = z^* z = x^2 + y^2, \quad (1.2.4)$$

so daß  $|z|^2$  eine reelle Zahl ist. Die Funktion

$$|\psi(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n)|^2 = \mathbf{Re}(\psi(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n))^2 + \mathbf{I}(\psi(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n))^2 \quad (1.2.5)$$

ist deshalb auch reell, und die differentielle Wahrscheinlichkeit in der Gleichung (1.2.2) nimmt nur reelle Werte an, auch wenn  $\psi(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n)$  komplex ist.

Die Gleichung (1.2.2) zeigt, daß  $dP$  invariant bezüglich einer Multiplikation von  $\psi(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n)$  mit einer beliebigen komplexen Konstante  $c \neq 0$  ist: es ergibt sich daraus kein neuer physikalischer Zustand. Wenn  $\psi(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n)$  eine willkürliche Wellenfunktion ist, definiert man deshalb normalerweise die *normierte* Wellenfunktion

$$\psi'(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n) = \frac{\psi(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n)}{\sqrt{\int |\psi(q'_1, q'_2, q'_3, q'_4, \dots, q'_{n-1}, q'_n)|^2 dV'}}. \quad (1.2.6)$$

Diese Funktion erfüllt die Gleichungen

$$\int |\psi'(q'_1, q'_2, q'_3, q'_4, \dots, q'_{n-1}, q'_n)|^2 dV' = 1 \quad (1.2.7)$$

und

$$dP = |\psi'(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n)|^2 dV. \quad (1.2.8)$$

Wir werden im folgenden stets davon ausgehen, daß die Wellenfunktionen, die wir antreffen, normiert sind <sup>1</sup>.

Für den späteren Gebrauch definieren wir das *Skalarprodukt* [oder *Überlappungsintegral*] zweier Wellenfunktionen  $\psi_1(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n)$  und  $\psi_2(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n)$ :

$$\langle \psi_1 | \psi_2 \rangle = \int \psi_1^* \psi_2 dV. \quad (1.2.9)$$

Es wird hier stillschweigend vorausgesetzt, daß die beiden Wellenfunktionen von denselben Koordinaten  $(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n)$  abhängen. Ist für  $\psi_1$  und  $\psi_2$   $\langle \psi_1 | \psi_2 \rangle = 0$ , dann sagt man, daß die beiden Wellenfunktionen zueinander *orthogonal* sind.

---

<sup>1</sup>Die Wellenfunktion ist dann bis auf einen Phasenfaktor  $\exp(i\delta)$  mit reellem  $\delta$  festgelegt.

## 1.3 Operatoren

Wir setzen voraus, daß der Begriff einer *Funktion* hinlänglich bekannt ist. Eine Funktion  $f(x)$  ist eine Vorschrift, die die Zahl  $x$  mit einer anderen Zahl,  $y = f(x)$ , verknüpft. Man liefert sozusagen der Funktion eine Eingabe  $x$  und bekommt, in Abhängigkeit von dieser Zahl, eine Ausgabe  $y$ . Ein *Operator*  $\hat{O}$  (wir werden Operatoren mit einem Dach kennzeichnen) ist ein funktionsähnlicher Mechanismus, der auch eine Eingabe fordert und eine Ausgabe liefert, aber für den Operator sind die Ein- und Ausgaben nicht Zahlen, sondern *Funktionen*. Der Operator nimmt als Eingabe eine Funktion und liefert als Ausgabe eine (andere) Funktion.

Normalerweise betrachten wir Operatoren, die Verknüpfungen zwischen den möglichen Wellenfunktionen eines gegebenen physikalischen Systems bilden. Die möglichen Ein- und Ausgabefunktionen hängen folglich alle von den Koordinaten  $(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n)$  ab. Das einfachste Beispiel eines solchen Systems ist ein einziges Teilchen, das eine eindimensionale Bewegung entlang der  $X$ -Achse ausführt. Der Konfigurationsraum dieses Systems wird durch eine Koordinate  $X$  beschrieben, die die Lage des Teilchens auf der Achse definiert, und die möglichen Wellenfunktionen sind alle von der Form  $\psi(X)$ . Beispiele für Operatoren, die für dieses System quantenmechanisch interessant sind, sind der *Positionoperator*  $\hat{O}_X = X$  und der *Impulsoperator* (siehe unten)  $\hat{P} = -i\hbar(d/dX)$ . Angewandt auf eine Eingabefunktion  $\psi(X)$  liefert der Operator  $\hat{O}_X = X$  die "Ausgabefunktion"

$$\phi_1(X) = [\hat{O}_X\psi](X) = X\psi(X). \quad (1.3.1)$$

Die Schreibweise  $[\hat{O}_X\psi](X)$  soll hier andeuten, daß  $\hat{O}_X\psi$  eine neue Funktion ist, die von  $X$  abhängt. Die Wirkung des Operators  $\hat{O}_X$  ist also darin, die Eingabefunktion mit  $X$  zu multiplizieren; dieser Operator ist ein *Multiplikationsoperator*. Der Operator  $\hat{P}$  liefert angewandt auf  $\psi(X)$  die Ausgabefunktion

$$\phi_2(X) = [\hat{P}\psi](X) = -i\hbar\frac{d\psi}{dX}(X), \quad (1.3.2)$$

das heißt im wesentlichen die erste Ableitung von  $\psi(X)$  nach  $X$ ; dieser Operator ist ein *Differentialoperator*. Eine akzeptable Wellenfunktion für das Ein-Teilchen-System (als harmonischer Oszillator) wäre zum Beispiel die normierte Gaussfunktion

$$\psi(X) = \left(\frac{2a}{\pi}\right)^{1/4} \exp(-aX^2) \quad (1.3.3)$$

wobei  $a$  eine reelle, positive Konstante ist. Für diese Funktion ist

$$[\hat{O}_X\psi](X) = X \left(\frac{2a}{\pi}\right)^{1/4} \exp(-aX^2) \quad (1.3.4)$$

und

$$[\hat{P}\psi](X) = 2i\hbar aX \left(\frac{2a}{\pi}\right)^{1/4} \exp(-aX^2). \quad (1.3.5)$$

## 1.4 Meßbare Größen

Wir betrachten jetzt irgendeine physikalische Größe  $f$  (Energie, Impuls, Drehimpuls etc.), die den Zustand eines quantenmechanischen Systems beschreibt. Es gibt ein zentrales Postulat der Quantenmechanik, daß jeder dieser Größen ein Operator  $\hat{f}$  zugeordnet ist. Hier sind  $f$  und  $\hat{f}$  verschiedene Gebilde:  $f$  ist eine Zahlengröße, und  $\hat{f}$  ist ein Operator. Wir werden unten sehen, wie man, ausgehend von der Definition der physikalischen Größe  $f$ , den Operator  $\hat{f}$  herleiten kann.

Die möglichen Werte, die die Größe  $f$  annehmen kann, ist durch die *Eigenwertgleichung*

$$\hat{f}\psi_{f_m} = f_m\psi_{f_m} \quad (1.4.1)$$

bestimmt. In dieser Gleichung ist  $f_m$  eine Zahlengröße, ein *Eigenwert*, und  $\psi_{f_m}$  ist eine Wellenfunktion, eine *Eigenfunktion* [wir gehen wie üblich stillschweigend davon aus, daß die Wellenfunktion von den Koordinaten  $(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n)$  unseres physikalischen Systems abhängt]. Sowohl  $f_m$  als auch  $\psi_{f_m}$  sind in der Gleichung (1.4.1) unbekannt. Wir suchen also Paare  $(f_m, \psi_{f_m})$  von jeweils einem Zahlenwert und einer Wellenfunktion, für die die Gleichung (1.4.1) erfüllt ist. Die Gesamtheit aller Werte  $f_m$ , die zusammen mit einer Wellenfunktion  $\psi_{f_m}$  eine Lösung der Gleichung (1.4.1) bilden, nennt man das *Spektrum* der Eigenwerte der physikalischen Größe  $f$ . Dieses Spektrum kann entweder stetige Wertefolgen durchlaufen und wird dann *kontinuierlich* genannt, oder die Eigenwerte können diskrete Zahlenwerte bilden, man spricht dann von einem *diskreten Spektrum*. Es besteht auch die Möglichkeit, daß das Spektrum sich aus kontinuierten und diskreten Teilen zusammensetzt.

Wenn  $\psi_1$  und  $\psi_2$  zwei Wellenfunktionen sind, definieren wir das *Matrixelement* des Operators  $\hat{f}$  zwischen diesen beiden Funktionen

$$\langle \psi_1 | \hat{f} | \psi_2 \rangle = \int \psi_1^* \{ \hat{f} \psi_2 \} dV. \quad (1.4.2)$$

Für  $\psi_1 = \psi_2$  entsteht ein besonderes Matrixelement,

$$\langle \psi_1 | \hat{f} | \psi_1 \rangle = \int \psi_1^* \{ \hat{f} \psi_1 \} dV. \quad (1.4.3)$$

Wir nennen diese Größe den *Erwartungswert* des Operators  $\hat{f}$  für ein physikalisches System mit der Wellenfunktion  $\psi_1$ . Wenn wir für ein solches System Messungen der Größe  $f$  durchführen, wird jede Messung einen der möglichen  $f$ -Werte  $f_m$  als Ergebnis liefern, jedoch nicht notwendigerweise immer denselben Wert. Nach vielen Messungen wird aber der Mittelwert der gemessenen Werten sich dem Erwartungswert  $\langle \psi_1 | \hat{f} | \psi_1 \rangle$  nähern.

Die Quantenmechanik stellt als Bedingung für einen Operator  $\hat{f}$ , der eine physikalische Größe  $f$  darstellt, daß er *hermitesch* sein muß. In der Schreibweise der Gleichung (1.4.2) bedeutet dies

$$\langle \psi_1 | \hat{f} | \psi_2 \rangle = \langle \hat{f} \psi_1 | \psi_2 \rangle \quad (1.4.4)$$

oder

$$\int \psi_1^* \{ \hat{f} \psi_2 \} dV = \int \{ \hat{f} \psi_1 \}^* \psi_2 dV. \quad (1.4.5)$$

oder für den Erwartungswert (mit  $\psi_1 = \psi_2$ )

$$\int \psi_1^* \{ \hat{f} \psi_1 \} dV = \int \{ \hat{f} \psi_1 \}^* \psi_1 dV. \quad (1.4.6)$$

Die Gleichung (1.4.6) zeigt, daß der Erwartungswert eines hermiteschen Operators gleich bleibt, wenn man ihn in die konjugiert komplexe Form überführt, das heißt

$$\langle \psi_1 | \hat{f} | \psi_1 \rangle = \langle \psi_1 | \hat{f} | \psi_1 \rangle^*. \quad (1.4.7)$$

Folglich muß  $\langle \psi_1 | \hat{f} | \psi_1 \rangle$  reell sein. Die Tatsache, daß quantenmechanisch akzeptable Operatoren  $\hat{f}$  hermitesch sein müssen, garantiert also, daß die Theorie reelle Erwartungswerte liefert, die mit physikalischen Meßergebnissen verglichen werden können.

Betrachten wir eine normierte Eigenfunktion  $\psi_{f_m}$  des Operators  $\hat{f}$ , für die  $\hat{f} \psi_{f_m} = f_m \psi_{f_m}$  ist, erhalten wir für den Erwartungswert

$$\begin{aligned} \langle \psi_{f_m} | \hat{f} | \psi_{f_m} \rangle &= \int \psi_{f_m}^* \{ \hat{f} \psi_{f_m} \} dV \\ &= \int \psi_{f_m}^* \{ f_m \psi_{f_m} \} dV = f_m \int \psi_{f_m}^* \psi_{f_m} dV \\ &= f_m \langle \psi_{f_m} | \psi_{f_m} \rangle = f_m, \end{aligned} \quad (1.4.8)$$

wobei wir benutzt haben, daß die Funktion  $\psi_{f_m}$  normiert ist. Der Eigenwert  $f_m$  kann also in der Form des Erwartungswertes  $\langle \psi_{f_m} | \hat{f} | \psi_{f_m} \rangle$  geschrieben werden und muß folglich reell sein. Die erlaubten Werte der physikalischen Größe  $f$  sind also alle reell und können mit physikalischen Meßergebnissen verglichen werden.

## 1.5 Operatoralgebra

Die Quantenmechanik stellt als weitere Bedingung für den Operator  $\hat{f}$ , daß er *linear* sein muß, das heißt, wenn  $\psi_1$  und  $\psi_2$  zwei Wellenfunktionen und  $c_1$  und  $c_2$  zwei komplexen Konstanten sind, muß gelten:

$$\hat{f}(c_1\psi_1 + c_2\psi_2) = c_1\hat{f}\psi_1 + c_2\hat{f}\psi_2. \quad (1.5.1)$$

Operatoren lassen sich addieren. Mit dem Operator  $\hat{f} + \hat{g}$  meinen wir

$$(\hat{f} + \hat{g})\psi = \hat{f}\psi + \hat{g}\psi. \quad (1.5.2)$$

Man kann auch Operatoren verknüpfen (gewöhnlich nennt man dies “Operatormultiplikation”). Aus den Operatoren  $\hat{f}$  und  $\hat{g}$ , bilden wir das “Produkt”  $\hat{f}\hat{g}$ , das wie folgt zu verstehen ist. Um die Wirkung des Operators  $\hat{f}\hat{g}$  auf eine Wellenfunktion  $\psi$  bestimmen zu können, lassen wir zunächst  $\hat{g}$  auf  $\psi$  wirken und erhalten die neue Funktion  $\phi = \{\hat{g}\psi\}$ . Wir lassen dann  $\hat{f}$  auf  $\phi$  wirken. Das heißt, mit

$$\phi = \{\hat{g}\psi\} \quad (1.5.3)$$

ist

$$\hat{f}\hat{g}\psi = \hat{f}\phi. \quad (1.5.4)$$

In unserem Beispiel mit einem einzigen Teilchen, das eine ein-dimensionale Bewegung entlang einer  $X$ -Achse ausführt (Abschnitt 1.3), sind wir den Operatoren  $\hat{O}_X = X$  und  $\hat{P} = -i\hbar(d/dX)$  begegnet. Lassen wir nun den “Produktoperator”  $\hat{P}\hat{O}_X$  auf eine Wellenfunktion  $\psi(X)$  wirken, erhalten wir

$$\phi(X) = \hat{O}_X\psi(X) = X\psi(X) \quad (1.5.5)$$

und nach den gewöhnlichen Regeln der Differentiation

$$\begin{aligned} \hat{P}\phi(X) &= \hat{P}\{X\psi(X)\} = -i\hbar \frac{d}{dX}\{X\psi(X)\} \\ &= -i\hbar\{\psi(X) + X \frac{d\psi}{dX}(X)\}. \end{aligned} \quad (1.5.6)$$

Wir finden also

$$\hat{P}\hat{O}_X\psi(X) = -i\hbar\{\psi(X) + X \frac{d\psi}{dX}(X)\}. \quad (1.5.7)$$

Es läßt sich einfach zeigen, daß

$$\hat{O}_X \hat{P} \psi = -i\hbar X \frac{d\psi}{dX}(X). \quad (1.5.8)$$

Wir sehen, daß im diesem Falle

$$\hat{P} \hat{O}_X \neq \hat{O}_X \hat{P} \quad (1.5.9)$$

ist, da diese beiden Operatoren nicht zum selben Ergebnis führen, wenn man sie auf eine willkürliche Wellenfunktion  $\psi$  anwendet. Wenn zwei Operatoren  $\hat{f}$  und  $\hat{g}$  die Ungleichung

$$\hat{f} \hat{g} \neq \hat{g} \hat{f} \quad (1.5.10)$$

erfüllen, sagt man, daß sie nicht *kommutieren*.

Der *Kommutator* zweier Operatoren  $\hat{f}$  und  $\hat{g}$  wird als

$$[\hat{f}, \hat{g}] = -[\hat{g}, \hat{f}] = \hat{f} \hat{g} - \hat{g} \hat{f} \quad (1.5.11)$$

definiert.

Mit Hilfe der Gleichungen (1.5.7) und (1.5.8) können wir einfach den Kommutator  $[\hat{P}, \hat{O}_X]$  berechnen. Wir haben mit  $\psi = \psi(X)$

$$\begin{aligned} [\hat{P}, \hat{O}_X] \psi(X) &= (\hat{P} \hat{O}_X - \hat{O}_X \hat{P}) \psi \\ &= (\hat{P} \hat{O}_X) \psi - (\hat{O}_X \hat{P}) \psi \\ &= -i\hbar \left\{ \psi(X) + X \frac{d\psi}{dX}(X) \right\} + i\hbar X \frac{d\psi}{dX}(X) \\ &= -i\hbar \psi(X) \end{aligned} \quad (1.5.12)$$

Als Operatorgleichung würde man dies als

$$[\hat{P}, \hat{O}_X] = -i\hbar \quad (1.5.13)$$

schreiben.

## 1.6 Der Operator $\hat{f}$

Wir werden jetzt beschreiben, wie man, ausgehend von der klassischen Größe  $f$  den quantenmechanischen Operator  $\hat{f}$  konstruiert. In diesem Verfahren spielen die



klassische Energie  $E$  und der ihr zugeordnete Operator, der *Hamiltonoperator*  $\widehat{H}$ , eine besondere Rolle, und wir werden deshalb zunächst beschreiben, wie man den Hamiltonoperator eines Systems aufstellt.

Wenn das System durch die Koordinaten  $(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n)$  beschrieben wird, können wir nach den Regeln der klassischen Mechanik die klassische kinetische Energie  $T$  des Systems herleiten.  $T$  ist eine Funktion der Koordinaten  $(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n)$  und der zugehörigen Geschwindigkeiten  $(\dot{q}_1, \dot{q}_2, \dot{q}_3, \dot{q}_4, \dots, \dot{q}_{n-1}, \dot{q}_n)$ , die durch die zeitlichen Ableitungen

$$\dot{q}_i = \frac{dq_i}{dt} \quad (1.6.1)$$

gegeben sind, wobei  $t$  die Zeit ist. Das heißt,  $T$  ist eine Funktion der Koordinaten und deren zeitlichen Ableitungen

$$T = T(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n, \dot{q}_1, \dot{q}_2, \dot{q}_3, \dot{q}_4, \dots, \dot{q}_{n-1}, \dot{q}_n). \quad (1.6.2)$$

Wir führen jetzt den klassischen Impuls  $p_i$  ein, der als

$$p_i(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n, \dot{q}_1, \dot{q}_2, \dot{q}_3, \dot{q}_4, \dots, \dot{q}_{n-1}, \dot{q}_n) = \frac{\partial(T - V)}{\partial \dot{q}_i} \quad (1.6.3)$$

definiert ist, wobei  $V$  die potentielle Energie des Systems darstellt. Wir betrachten in diesem Buch nur den Normalfall, wobei  $V$  von den Koordinaten  $(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n)$  aber nicht von den Geschwindigkeiten  $(\dot{q}_1, \dot{q}_2, \dot{q}_3, \dot{q}_4, \dots, \dot{q}_{n-1}, \dot{q}_n)$  abhängt. Dann gilt

$$p_i(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n, \dot{q}_1, \dot{q}_2, \dot{q}_3, \dot{q}_4, \dots, \dot{q}_{n-1}, \dot{q}_n) = \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i}. \quad (1.6.4)$$

Die  $n$  Gleichungen (1.6.4) [für  $i = 1, 2, \dots, n$ ] können invertiert werden, so daß man  $\dot{q}_i$  als Funktion der Koordinaten  $(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n)$  und der Impulse  $(p_1, p_2, p_3, p_4, \dots, p_{n-1}, p_n)$  erhält:

$$\dot{q}_i = \dot{q}_i(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n, p_1, p_2, p_3, p_4, \dots, p_{n-1}, p_n). \quad (1.6.5)$$

Diese Gleichungen werden nun in die Gleichung (1.6.2) eingesetzt, so daß man die klassische kinetische Energie als eine Funktion der Koordinaten  $(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n)$  und der Impulse  $(p_1, p_2, p_3, p_4, \dots, p_{n-1}, p_n)$  erhält. Wenn die Koordinaten  $(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n)$  *kartesisch* sind, kann diese Funktion

$$T = T(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n, p_1, p_2, p_3, p_4, \dots, p_{n-1}, p_n) \quad (1.6.6)$$

direkt als ein quantenmechanischer Operator  $\hat{T}$  interpretiert werden. Dabei faßt man die Koordinaten  $q_i$  als Multiplikationsoperatoren auf, und die klassischen Impulse  $p_i$  werden durch die Operatoren

$$\hat{p}_i = -i\hbar \frac{\partial}{\partial q_i} \quad (1.6.7)$$

ersetzt. Für nicht-kartesische Koordinaten [zum Beispiel Bindungswinkel und Kernabstände] ist die Transformation zum quantenmechanischen Operator komplizierter, siehe Bunker [P.R. Bunker, "Molecular Symmetry and Spectroscopy", Academic Press, New York, 1979], Kapitel 7.

Im allgemeinen können wir nach den Regeln der klassischen Mechanik jede physikalische Größe  $f$  zunächst als Funktion der Koordinaten  $q_i$  und ihrer Zeitableitungen  $\dot{q}_i$ , und dann als Funktion der Koordinaten  $q_i$  und der klassischen Impulse  $p_i$  schreiben,

$$f = f(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n, p_1, p_2, p_3, p_4, \dots, p_{n-1}, p_n). \quad (1.6.8)$$

Für kartesische Koordinaten  $q_i$  können wir die in der Gleichung (1.6.7) definierte Substitution durchführen und damit den quantenmechanischen Operator  $\hat{f}$  erhalten.

Das Teilchen mit der Masse  $m$ , das sich entlang einer  $X$ -Achse bewegt, hat nach den Gesetzen der klassischen Mechanik die kinetische Energie

$$T = \frac{1}{2}mV^2 = \frac{1}{2}m\dot{X}^2, \quad (1.6.9)$$

wobei  $V = \dot{X}$  seine Geschwindigkeit ist. Nach Gleichung (1.6.4) ist sein klassischer linearer Impuls dann

$$P = \frac{\partial T}{\partial \dot{X}} = m\dot{X}, \quad (1.6.10)$$

so daß die Geschwindigkeit  $\dot{X}$  durch

$$\dot{X} = \frac{1}{m}P \quad (1.6.11)$$

gegeben ist. Wenn wir diesen Ausdruck in die Gleichung (1.6.9) einsetzen, erhalten wir die kinetische Energie

$$T = \frac{1}{2m}P^2, \quad (1.6.12)$$

die wir mittels der Gleichung (1.6.7) in einen quantenmechanischen Operator transformieren können:

$$\hat{T} = \frac{1}{2m} \left( -i\hbar \frac{\partial}{\partial X} \right)^2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial X^2}. \quad (1.6.13)$$

Dies ist der Operator der kinetischen Energie für das betrachtete Ein-Teilchen-System. Wenn äussere Kräfte, die nicht zeitabhängig sind, auf das Teilchen wirken, können wir dies durch eine Potentialfunktion  $V(X)$  beschreiben. Die totale, klassische Energie des Systems erhalten wir dann, indem wir die klassische kinetische Energie  $T$  (Gleichung (1.6.12)) und die potentielle Energie  $V(X)$  addieren:

$$E = T + V(X) = \frac{1}{2m}P^2 + V(X). \quad (1.6.14)$$

Man nennt diesen Ausdruck die klassische *Hamiltonfunktion*. Der zugehörige quantenmechanische Operator (der *Hamiltonoperator*) ist

$$\widehat{H} = \widehat{T} + V(X) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial X^2} + V(X). \quad (1.6.15)$$

Der Operator  $\widehat{T}$  ist durch die Gleichung (1.6.13) gegeben, und die *Funktion*  $V(X)$  wird in ihrer quantenmechanischen Form als *Multiplikationsoperator* interpretiert, sie ist also scheinbar ungeändert durch die Transformation, aber in der Quantenmechanik ist ihr Effekt, die Wellenfunktionen mit dem Funktionswert  $V(X)$  zu multiplizieren. Der Effekt des Operators  $\widehat{H}$  auf eine willkürliche Wellenfunktion  $\psi(X)$  ist also

$$\widehat{H}\psi(X) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial X^2}(X) + V(X)\psi(X). \quad (1.6.16)$$

## 1.7 Die Schrödingergleichung

Die möglichen Energiewerte eines Systems werden mittels der Eigenwertgleichung (1.4.1) mit  $\widehat{f} = \widehat{H}$  bestimmt, das heißt im allgemeinen

$$\widehat{H}\psi_j(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n) = E_j\psi_j(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n) \quad (1.7.1)$$

Diese Gleichung wird die zeitunabhängige *Schrödingergleichung* eines Systems genannt. Die Gleichungen hat viele Lösungen  $(E_j, \psi_j)$ , die durch den Index  $j$  numeriert werden.

Für das Teilchen auf der  $X$ -Achse wäre die Gleichung (1.7.1)

$$\widehat{H}\psi_j(X) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi_j}{\partial X^2}(X) + V(X)\psi_j(X) = E_j\psi_j(X). \quad (1.7.2)$$

Wie wir schon erwähnt haben, suchen wir hier die Energiewerte  $E_j$  und die zugehörigen Wellenfunktionen  $\psi_j(X)$ , die die Gleichung (1.7.2) erfüllen. Das einfachste

Beispiel der Gleichung (1.7.2) ist der Fall, wenn  $V(X) = 0$ , das heißt, wenn keine äusseren Kräfte die Bewegung des Teilchens beeinflussen. Die Gleichung (1.7.2) wird dann

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi_j}{\partial X^2}(X) = E_j \psi_j(X). \quad (1.7.3)$$

Man kann einfach nachprüfen, daß die Funktion

$$\psi_j(X) = A_j \exp(-ik_j X) \quad (1.7.4)$$

und die Energie

$$E_j = \frac{\hbar^2 k_j^2}{2m} \quad (1.7.5)$$

eine Lösung ist, wobei die Werte für  $k_j$  und  $X$  reell sind,

$$\exp(-ik_j X) = \cos(-k_j X) + i \sin(-k_j X) = \cos(k_j X) - i \sin(k_j X); \quad (1.7.6)$$

$k_j$  und  $A_j$  sind Konstanten. Es läßt sich zeigen, daß die Lösungen in den Gleichungen (1.7.4)-(1.7.5) alle möglichen Lösungen sind. Da wir die reelle Zahl  $k_j$  frei wählen können, kann die Energie  $E_j$  offensichtlich alle positiven Werte annehmen. Das Energiespektrum des freien Teilchens ist also *kontinuierlich*.

Auch für einige Fälle mit  $V(X) \neq 0$  sind die Lösungen der Schrödingergleichung (1.7.2) bekannt. Zum Beispiel erhält man für

$$V(X) = \frac{1}{2} K X^2 \quad (1.7.7)$$

die Schrödingergleichung des sogenannten *harmonischen Oszillators*,

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial X^2}(X) + \frac{1}{2} K X^2 \psi(X) = E \psi(X). \quad (1.7.8)$$

Man kann zeigen, daß diese Gleichung nur Lösungen für

$$E = \hbar \sqrt{\frac{K}{m}} \left( v + \frac{1}{2} \right) \quad (1.7.9)$$

hat, wobei  $v$  eine ganze, nicht-negative Zahl ( $v = 0, 1, 2, \dots$ ) ist. Das Energiespektrum des harmonischen Oszillators ist also *diskret*.

## 1.8 Die Zeitentwicklung der Wellenfunktion

Bisher haben wir nur die Verhältnisse eines Systems zu einer bestimmten Zeit  $t$  betrachtet. Im Prinzip müssen wir auch die Zeitentwicklung des Systems berücksichtigen. Für das allgemeine, durch die Koordinaten  $(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n)$  definierte System beschreiben wir diese Zeitentwicklung durch eine zeitabhängige Wellenfunktion,  $\Psi(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n, t)$ . Die nicht-zeitabhängigen Wellenfunktionen, die wir bisher betrachtet haben, können als Funktionswerte von  $\Psi$  zu einer bestimmten Zeit  $t_0$  aufgefaßt werden:

$$\psi(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n) = \Psi(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n, t_0). \quad (1.8.1)$$

Die Funktion  $\Psi$  erhält man als Lösung der *Wellengleichung*

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \widehat{H} \Psi. \quad (1.8.2)$$

Die Lösungen der Wellengleichung sind mit den Lösungen der Schrödingergleichung (1.7.1) eng verknüpft. Wenn wir nämlich für das allgemeine System die Schrödingergleichung gelöst und *alle* Energie-Eigenwerte  $E_m$  mit zugehörigen Wellenfunktionen  $\psi_m(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n)$  ermittelt haben (wobei  $m$  eine ganze Zahl ist, die die Lösungen numeriert;  $m = 0, 1, 2, \dots$ ) läßt sich zeigen, daß die Funktionen  $\psi_m$  ein *vollständiges Funktionensystem* bilden (weil sie sämtliche Eigenfunktionen eines hermiteschen Operators, in diesem Fall  $\widehat{H}$ , sind). Dies heißt, daß jede Funktion  $\psi$ , die als Wellenfunktion für das System akzeptabel ist, exakt als Linearkombination dieser Funktionen geschrieben werden kann:

$$\psi(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n) = \sum_m c_m \psi_m(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n). \quad (1.8.3)$$

Die Summe enthält normalerweise unendlich viele Summanden.

Wenn wir jetzt wissen, daß zur Zeit  $t_0$  die Wellenfunktion des Systems  $\psi^{(0)}(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n)$  ist, können wir diese Funktion als Linearkombination der Funktionen  $\psi_m$  schreiben:

$$\psi^{(0)}(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n) = \sum_m c_m^{(0)} \psi_m(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n). \quad (1.8.4)$$

Man kann nun einfach nachprüfen, daß die Wellengleichung dann die folgende Lösung hat

$$\begin{aligned} \Psi(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n, t) &= \sum_m c_m^{(0)} \exp \left[ -\frac{iE_m(t-t_0)}{\hbar} \right] \\ &\times \psi_m(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n) \end{aligned} \quad (1.8.5)$$

die die Gleichung

$$\Psi(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n, t_0) = \psi^{(0)}(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n) \quad (1.8.6)$$

erfüllt. Wenn wir die Schrödingergleichung gelöst haben, können wir einfach die Wellengleichung lösen.

Ein Spezialfall für die Lösung der Wellengleichung tritt dann auf, wenn wir wissen, daß das System zur Zeit  $t = t_0$  in einem Zustand  $\psi_k$  ist, der ein Eigenzustand des Hamiltonoperators ist:

$$\widehat{H}\psi_k(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n) = E_k\psi_k(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n). \quad (1.8.7)$$

In diesem Fall sind also in der Gleichung (1.8.4) alle Entwicklungskoeffizienten  $c_m^{(0)}$  gleich Null, außer  $c_k^{(0)} = 1$ . Die in der Gleichung (1.8.5) gegebene Lösung der Wellengleichung wird folglich

$$\begin{aligned} \Psi_k(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n, t) &= \exp\left[-\frac{iE_k(t-t_0)}{\hbar}\right] \\ &\times \psi_k(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n). \end{aligned} \quad (1.8.8)$$

Setzen wir für einen Moment

$$\theta = \frac{E_k(t-t_0)}{\hbar}, \quad (1.8.9)$$

kann man einfach nachprüfen, daß

$$\begin{aligned} |\exp(-i\theta)|^2 &= \exp(-i\theta)^* \exp(-i\theta) \\ &= \exp(+i\theta) \exp(-i\theta) = (\cos \theta + i \sin \theta) \\ &\times (\cos \theta - i \sin \theta) = 1 \end{aligned} \quad (1.8.10)$$

ist. Wir erhalten dann

$$\begin{aligned} |\Psi_k(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n, t)|^2 &= |\exp(-i\theta)|^2 \\ &\times |\psi_k(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n)|^2 \\ &= |\psi_k(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n)|^2 \end{aligned} \quad (1.8.11)$$

Die Größe  $|\Psi_k(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n, t)|^2$  ist also zeitunabhängig. Diese Größe ist aber genau die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Koordinaten  $(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n)$  zur Zeit  $t$  (Abschnitt 1.2). Ferner läßt sich einfach zeigen, daß jeder Erwartungswert (Gleichung (1.4.3))

$$\langle \Psi_k | \widehat{f} | \Psi_k \rangle = \int \Psi_k^* \{ \widehat{f} \Psi_k \} dV \quad (1.8.12)$$

zeitunabhängig ist, wenn der Operator  $\hat{f}$  zeitunabhängig ist. Wenn ein Beobachter physikalische Messungen an einem System, das sich zur Zeit  $t = t_0$  im Zustand  $\psi_k$  befindet, vornimmt, wird er keine zeitliche Änderung feststellen können. Zu jedem späteren Zeitpunkt ist die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Koordinaten genau so, als sie zur Zeit  $t_0$  war, und die Erwartungswerte aller zeitunabhängigen Operatoren sind auch mit der Zeit unveränderlich. Die durch die Gleichung (1.8.8) gegebenen Zustände  $\Psi_k$  werden folglich *stationäre Zustände* genannt.

## 1.9 Basisfunktionen und Matrizen

Im Abschnitt 1.8 haben wir die Tatsache erwähnt, daß sämtliche Eigenfunktionen eines hermiteschen Operators ein *vollständiges Funktionensystem* bilden. Wir können diese Tatsache benutzen, um ein allgemeines Verfahren zur Lösung der Schrödingergleichung (1.7.1)

$$\widehat{H}\psi_m(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n) = E_m\psi_m(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n) \quad (1.9.1)$$

herzuleiten. Wir wissen, daß sämtliche Eigenfunktionen des Operators  $\widehat{H}$  ein vollständiges Funktionensystem bilden. Dies nützt uns aber zunächst nichts, weil wir die Eigenfunktionen nicht kennen. Oft ist es aber möglich, durch (drastische) *Näherungen*, den Hamiltonoperator  $\widehat{H}$  durch einen angenäherten Hamiltonoperator  $\widehat{H}_0$  zu ersetzen, dessen Eigenfunktionen bekannt sind. Zum Beispiel kann man bei der Lösung der Elektronen-Schrödingergleichung eines Moleküls einen stark vereinfachten Hamiltonoperator dadurch erhalten, daß man die Wechselwirkung zwischen den Elektronen vernachlässigt und nur die Wechselwirkung zwischen Elektronen und Kernen betrachtet. Ein weiteres Beispiel kann aus der molekularen Rotations-Vibrations-Theorie entliehen werden, wo man zu Beginn den Hamiltonoperator der Vibration durch den Hamiltonoperator eines Satzes nicht-gekoppelter harmonischer Oszillatoren ersetzt. Wir nehmen also an, daß wir einen vereinfachten Hamiltonoperator  $\widehat{H}_0$  erhalten haben, dessen Eigenwerte  $E_k^{(0)}$  und Eigenfunktionen  $\phi_k^{(0)}$  bekannt sind

$$\widehat{H}_0\phi_k^{(0)}(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n) = E_k^{(0)}\phi_k^{(0)}(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n). \quad (1.9.2)$$

Die Funktionen  $\phi_k^{(0)}$  sind auch sämtliche Eigenfunktionen eines hermiteschen Operators ( $\widehat{H}_0$ ) und bilden folglich ein vollständiges Funktionensystem. Die Idee ist jetzt, die Eigenfunktionen  $\psi_m$  des Operators  $\widehat{H}$  als Linearkombinationen der Funktionen  $\phi_k^{(0)}$  zu schreiben:

$$\psi_m(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n) = \sum_k c_{km}\phi_k^{(0)}(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n). \quad (1.9.3)$$

Da die Funktionen  $\phi_k^{(0)}$  ein vollständiges Funktionensystem bilden, können wir dies ohne Einschränkung tun. Wir nennen die Funktionen  $\phi_k^{(0)}$  *Basisfunktionen* für die Eigenfunktionen  $\psi_m$ . Wir setzen Gleichung (1.9.3) in die Gleichung (1.9.1) ein und erhalten

$$\sum_k c_{km} \widehat{H} \phi_k^{(0)} = E_m \sum_k c_{km} \phi_k^{(0)} \quad (1.9.4)$$

Wir multiplizieren jetzt beide Seiten dieser Gleichung mit der konjugiert komplexen Basisfunktion  $\phi_n^{(0)*}$ :

$$\sum_k c_{km} \phi_n^{(0)*} \widehat{H} \phi_k^{(0)} = E_m \sum_k c_{km} \phi_n^{(0)*} \phi_k^{(0)} \quad (1.9.5)$$

und integrieren über den Konfigurationsraum:

$$\sum_k c_{km} \int \phi_n^{(0)*} \widehat{H} \phi_k^{(0)} dV = E_m \sum_k c_{km} \int \phi_n^{(0)*} \phi_k^{(0)} dV \quad (1.9.6)$$

Auf der linken Seite dieser Gleichung erkennen wir das *Matrixelement* des Operators  $\widehat{H}$  (Gleichung (1.4.2))

$$\langle \phi_n^{(0)} | \widehat{H} | \phi_k^{(0)} \rangle = \int \phi_n^{(0)*} \widehat{H} \phi_k^{(0)} dV \quad (1.9.7)$$

wieder, und auf der rechten Seite finden wir das *Überlappungsintegral* (Gleichung (1.2.9))

$$\langle \phi_n^{(0)} | \phi_k^{(0)} \rangle = \int \phi_n^{(0)*} \phi_k^{(0)} dV. \quad (1.9.8)$$

Wir können also die Gleichung (1.9.6) wie folgt schreiben:

$$\sum_k \langle \phi_n^{(0)} | \widehat{H} | \phi_k^{(0)} \rangle c_{km} = E_m \sum_k \langle \phi_n^{(0)} | \phi_k^{(0)} \rangle c_{km}. \quad (1.9.9)$$

Wir definieren jetzt drei Matrizen: Die Matrix  $\mathbf{H}$  hat die Elemente

$$H_{nk} = \langle \phi_n^{(0)} | \widehat{H} | \phi_k^{(0)} \rangle \quad (1.9.10)$$

und wird als die Matrixdarstellung des Hamiltonoperators im Basissatz  $\{\phi_k^{(0)}\}$  bezeichnet, die Matrix  $\mathbf{S}$  hat die Elemente

$$S_{nk} = \langle \phi_n^{(0)} | \phi_k^{(0)} \rangle, \quad (1.9.11)$$

und der Spaltenvektor  $\mathbf{c}_m$  hat die Elemente

$$\{\mathbf{c}_m\}_k = c_{km}. \quad (1.9.12)$$



Wir können nun die Gleichung (1.9.9) als Matrixgleichung schreiben

$$\mathbf{H}\mathbf{c}_m = E_m\mathbf{S}\mathbf{c}_m \quad (1.9.13)$$

oder

$$[\mathbf{H} - E_m\mathbf{S}]\mathbf{c}_m = \mathbf{0}. \quad (1.9.14)$$

Diese Gleichung stellt das *Eigenwertproblem* einer Matrix dar, und sie wird auch als eine Säkulargleichung bezeichnet. Die Matrizen  $\mathbf{H}$  und  $\mathbf{S}$  sind *quadratisch*, das heißt, die Anzahl ihrer Zeilen gleicht der Anzahl ihrer Spalten. Die *Dimension* dieser Matrizen (die Anzahl der Spalten oder Zeilen) ist gleich die Anzahl der Summanden in der Linearkombination (1.9.3). Streng genommen wird im allgemeinen diese Anzahl der Summanden unendlich groß sein, weil der hermitesche Operator  $\widehat{H}_0$  normalerweise unendlich viele Eigenfunktionen hat. In praktischen Rechnungen müssen wir jedoch die Wellenfunktion  $\psi_m$  durch eine Linearkombination mit endlich vielen Summanden annähern,

$$\psi_m(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n) \approx \sum_{k=0}^N c_{km} \phi_k^{(0)}(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n). \quad (1.9.15)$$

In dieser Näherung haben die Matrizen  $\mathbf{S}$  und  $\mathbf{H}$   $N$  Zeilen und  $N$  Spalten. In diesem Fall kann die Gleichung (1.9.14) mit Hilfe eines Rechners gelöst werden. Man sagt, daß man die Matrix  $\mathbf{H}$  *diagonalisiert*, indem man die Eigenwerte  $E_m$  und die Entwicklungskoeffizienten  $c_{km}$  ermittelt. Wir werden im Moment nicht näher darauf eingehen, wie man numerisch Matrizen diagonalisiert. Jede Computer-Programmbibliothek liefert Routinen, die Matrixdiagonalisationen ausführen. Die Gleichungen (1.9.3)-(1.9.15) liefern also eine praktikable Methode zur Lösung der Schrödinger-Gleichung. Die Berechnungen der Elektronenenergien, die wir in diesem Kurs behandeln werden, werden mit solchen Verfahren durchgeführt, wobei die Basisfunktionen Atomorbitale sind.



# Kapitel 2

## Der molekulare Hamiltonoperator

### 2.1 Die kinetische Energie

Wir werden jetzt die Grundbegriffe der Quantenmechanik, die in Kapitel 1 aufgestellt wurden, auf ein Molekül anwenden. Zuerst werden wir den Operator der kinetischen Energie herleiten.

Wir betrachten ein Molekül, das sich aus  $N$  Kernen und  $n$  Elektronen zusammensetzt. Wir beschreiben den augenblicklichen Zustand des Moleküls mittels kartesischer Koordinaten in einem Koordinatensystem  $XYZ$ , das sich relativ zum Beobachter und seinem Labor nicht bewegt (ein "raumfestes" Koordinatensystem). In diesem Koordinatensystem bezeichnen wir die Koordinaten des Kerns  $\alpha$  mit  $(X_\alpha, Y_\alpha, Z_\alpha)$ ,  $\alpha = 1, 2, \dots, N$ ; die Koordinaten eines Elektrons  $i = 1, 2, \dots, n$ , werden mit  $(x_i, y_i, z_i)$  bezeichnet. Die Gesamtheit *aller* Kern-Koordinaten  $(X_1, Y_1, Z_1, X_2, Y_2, Z_2, X_3, \dots, X_N, Y_N, Z_N)$  bezeichnen wir symbolisch mit  $\mathbf{R}_n$ , und die Gesamtheit aller Elektronen-Koordinaten wird analog mit  $\mathbf{r}_e$  bezeichnet.

Nach den Gesetzen der klassischen Mechanik ist die kinetische Energie des Moleküls

$$\begin{aligned} T &= \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^N m_\alpha (V_{X,\alpha}^2 + V_{Y,\alpha}^2 + V_{Z,\alpha}^2) + \frac{1}{2} m_e \sum_{i=1}^n (V_{X,i}^2 + V_{Y,i}^2 + V_{Z,i}^2) \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^N m_\alpha (\dot{X}_\alpha^2 + \dot{Y}_\alpha^2 + \dot{Z}_\alpha^2) + \frac{1}{2} m_e \sum_{i=1}^n (\dot{x}_i^2 + \dot{y}_i^2 + \dot{z}_i^2) \end{aligned} \quad (2.1.1)$$

mit  $m_\alpha$  als der Masse des Kerns  $\alpha$  und  $m_e$  als der Masse eines Elektrons. Die Geschwindigkeiten des Kerns  $\alpha$  bezüglich der Achsen  $X, Y, Z$  sind gegeben durch

$$V_{X,\alpha} = \dot{X}_\alpha = \frac{dX_\alpha}{dt}, \quad (2.1.2)$$

$$V_{Y,\alpha} = \dot{Y}_\alpha = \frac{dY_\alpha}{dt} \quad (2.1.3)$$

und

$$V_{Z,\alpha} = \dot{Z}_\alpha = \frac{dZ_\alpha}{dt}. \quad (2.1.4)$$

Sie sind die Ableitungen der Koordinaten nach der Zeit  $t$ . Analog gilt für ein Elektron

$$V_{X,i} = \dot{x}_i = \frac{dx_i}{dt}, \quad (2.1.5)$$

$$V_{Y,i} = \dot{y}_i = \frac{dy_i}{dt} \quad (2.1.6)$$

und

$$V_{Z,i} = \dot{z}_i = \frac{dz_i}{dt}. \quad (2.1.7)$$

Nach der im Abschnitt 1.6 gegebenen Vorschrift müssen wir jetzt die klassischen Impulse  $P$  ermitteln. Für den Kern  $\alpha$  erhalten wir nach Gleichung (1.6.4) die drei Impulskomponenten entlang der drei Achsen

$$P_{X,\alpha} = \frac{\partial T}{\partial \dot{X}_\alpha} = m_\alpha \dot{X}_\alpha, \quad (2.1.8)$$

$$P_{Y,\alpha} = \frac{\partial T}{\partial \dot{Y}_\alpha} = m_\alpha \dot{Y}_\alpha \quad (2.1.9)$$

und

$$P_{Z,\alpha} = \frac{\partial T}{\partial \dot{Z}_\alpha} = m_\alpha \dot{Z}_\alpha, \quad (2.1.10)$$

und für das Elektron  $i$  erhalten wir

$$P_{X,i} = \frac{\partial T}{\partial \dot{x}_i} = m_e \dot{x}_i, \quad (2.1.11)$$

$$P_{Y,i} = \frac{\partial T}{\partial \dot{y}_i} = m_e \dot{y}_i \quad (2.1.12)$$

und

$$P_{Z,i} = \frac{\partial T}{\partial \dot{z}_i} = m_e \dot{z}_i. \quad (2.1.13)$$

Die Geschwindigkeiten lassen sich jetzt als Funktionen der linearen Impulse ausdrücken (Gleichung (1.6.5)). Für den Kern  $\alpha$  gilt

$$\dot{X}_\alpha = \frac{1}{m_\alpha} P_{X,\alpha}, \quad (2.1.14)$$

$$\dot{Y}_\alpha = \frac{1}{m_\alpha} P_{Y,\alpha}, \quad (2.1.15)$$

und

$$\dot{Z}_\alpha = \frac{1}{m_\alpha} P_{Z,\alpha}. \quad (2.1.16)$$

Für das Elektron  $i$  erhalten wir

$$\dot{x}_i = \frac{1}{m_e} P_{X,i}, \quad (2.1.17)$$

$$\dot{y}_i = \frac{1}{m_e} P_{Y,i}, \quad (2.1.18)$$

und

$$\dot{z}_i = \frac{1}{m_e} P_{Z,i}. \quad (2.1.19)$$

Die Gleichungen (2.1.14)-(2.1.19) können nun in die Gleichung (2.1.1) eingesetzt werden, und wir erhalten die kinetische Energie  $T$  als Funktion der klassischen Impulse:

$$T = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^N \frac{1}{m_\alpha} (P_{X,\alpha}^2 + P_{Y,\alpha}^2 + P_{Z,\alpha}^2) + \frac{1}{2m_e} \sum_{i=1}^n (P_{X,i}^2 + P_{Y,i}^2 + P_{Z,i}^2). \quad (2.1.20)$$

Dieser Ausdruck kann nun in die quantenmechanische Form transformiert werden mittels der Substitutionen

$$P_{X,\alpha} \rightarrow \hat{P}_{X,\alpha} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial X_\alpha}, \quad (2.1.21)$$

$$P_{Y,\alpha} \rightarrow \hat{P}_{Y,\alpha} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial Y_\alpha} \quad (2.1.22)$$

und

$$P_{Z,\alpha} \rightarrow \hat{P}_{Z,\alpha} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial Z_\alpha} \quad (2.1.23)$$

und für die Elektronen:

$$P_{X,i} \rightarrow \hat{P}_{X,i} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x_i}, \quad (2.1.24)$$

$$P_{Y,i} \rightarrow \hat{P}_{Y,i} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial y_i} \quad (2.1.25)$$

und

$$P_{Z,i} \rightarrow \hat{P}_{Z,i} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial z_i}. \quad (2.1.26)$$

Der Operator der kinetischen Energie wird dann

$$\begin{aligned} \hat{T} &= \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^N \frac{1}{m_\alpha} (\hat{P}_{X,\alpha}^2 + \hat{P}_{Y,\alpha}^2 + \hat{P}_{Z,\alpha}^2) + \frac{1}{2m_e} \sum_{i=1}^n (\hat{P}_{X,i}^2 + \hat{P}_{Y,i}^2 + \hat{P}_{Z,i}^2) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha=1}^N \frac{1}{m_\alpha} \left[ \frac{\partial^2}{\partial X_\alpha^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y_\alpha^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z_\alpha^2} \right] \\ &\quad - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \left[ \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right]. \end{aligned} \quad (2.1.27)$$

## 2.2 SI- und cgs-Einheiten

In den quantenchemischen Berechnungen, die wir hier beschreiben werden, berücksichtigen wir zunächst nur elektrostatische (Coulomb) Wechselwirkungen zwischen den Teilchen. Bevor wir die potentielle Energie der Coulombwechselwirkung aufstellen können, müssen wir uns mit einem etwas irritierenden Problem auseinandersetzen: nämlich dem Problem der Einheiten. Es wird angenommen, daß der Leser mit den SI-Einheiten vertraut ist. Er wird deshalb den Ausdruck für die Coulombenergie in der folgenden Form erkennen:

$$E_C = k_C \frac{Q_1 Q_2}{r_{12}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Q_1 Q_2}{r_{12}}. \quad (2.2.1)$$

Dies ist die elektrostatische potentielle Energie zweier Teilchen mit den Ladungen  $Q_1$  und  $Q_2$ ;  $r_{12}$  ist der Abstand zwischen den Teilchen. In der Gleichung (2.2.1) ist  $k_C = 1/(4\pi\epsilon_0)$  die Coulomb-Konstante und  $\epsilon_0$  ist die Dielektrizitätskonstante des Vakuums. Die SI-Einheit von  $\epsilon_0$  ergibt sich als  $[\epsilon_0] = \text{F m}^{-1} = \text{kg}^{-1} \text{m}^{-3} \text{s}^4 \text{A}^2$  (wir bezeichnen die Einheit einer Größe  $G$  als  $[G]$ ), ferner ist  $[Q_1] = [Q_2] = \text{C} = \text{A s}$ ,  $[r_{12}] = \text{m}$ . Mit diesen Einheiten erhalten wir, daß  $[E_C] = \text{kg m}^2 \text{s}^{-2} = \text{J}$  ist, die SI-Einheit für Energie.

Unglücklicherweise ist es nicht üblich, quantenchemische Berechnungen in SI-Einheiten durchzuführen. Bei der Aufstellung des quantenmechanischen Operators für die elektrostatische potentielle Energie werden normalerweise sogenannte

cgs-Einheiten (**centimeter-gramme-second**) verwendet. Es wäre einfach gewesen, in diesem Buch die Berechnungen in SI-Einheiten durchzuführen, so daß diese zusätzliche Komplikation nicht aufgetreten wäre. Um jedoch den Anschluß an die existierende Literatur über *ab initio* Theorie nicht zu verlieren, in der fast ausschließlich cgs-Einheiten verwendet werden<sup>1</sup>, verwenden wir auch hier cgs-Einheiten.

In diesem Abschnitt wird die Transformation zwischen SI- und cgs-Einheiten erklärt. Tabelle 2.1 zeigt einen Vergleich zwischen Einheiten im SI- und im cgs-System. Man sieht, daß die Herleitung der Einheiten für Kraft und Energie in den beiden Systemen ganz analog verläuft, aber daß die Definitionen der Einheiten für Ladung ganz verschieden sind. Im SI-System ist das Ampère (A), die Einheit des elektrischen Stroms, eine Grund-Einheit, und die Einheit für Ladung, das Coulomb (C), ist als  $1 \text{ C} = 1 \text{ A s}$  abgeleitet. Im cgs-System wird der Ausdruck für die Coulomb-Energie als Grundlage für die Definition der Ladungseinheit verwendet. Man definiert, daß in cgs-Einheiten

$$E_C = \frac{Q_1 Q_2}{r_{12}} \quad (2.2.2)$$

ist. Das heißt, in cgs-Einheiten ist die Coulomb-Konstante  $k_C = 1$ . Ferner soll die Ladungseinheit so definiert sein, daß zwei Einheitsladungen, die sich im Abstand von 1 cm befinden, die potentielle Energie 1 erg (Tabelle 2.1) haben sollen. Dies ergibt, wenn wir die Einheitsladung  $Q$  bezeichnen

$$1 \text{ erg} = 1 \text{ g cm}^2 \text{ s}^{-2} = Q^2 / \{1 \text{ cm}\} \quad (2.2.3)$$

oder

$$Q = 1 \text{ g}^{1/2} \text{ cm}^{3/2} \text{ s}^{-1}. \quad (2.2.4)$$

Die durch  $Q$  definierte Ladungseinheit wird 1 e.s.u (electrostatic unit) genannt. Das Buch "Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry" von I. Mills, T. Cvitaš, K. Homann, N. Kallay und K. Kuchitsu (Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1988) gibt den Namen *Franklin* (Fr) für diese Einheit.

Durch die Gleichung (2.2.1) können wir den Wert von  $Q = 1 \text{ e.s.u.}$  in Coulomb berechnen. Wir setzen  $E_C = 1 \text{ erg} = 10^{-7} \text{ J}$  und  $r = 1 \text{ cm} = 10^{-2} \text{ m}$  in die Gleichung ein und erhalten

$$10^{-7} \text{ J} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \times Q^2 / \{10^{-2} \text{ m}\} \quad (2.2.5)$$

---

<sup>1</sup>Zum Beispiel in dem Buch "Ab Initio Molecular Orbital Theory" von Hehre, Radom, Schleyer und Pople (John Wiley & Sons, New York, 1986), das als Grundlage für diese Vorlesungsreihe dient.

Tabelle 2.1: Einheiten im SI-System und im cgs-System.

Größe	SI	cgs
Masse	kg	g
Länge	m	cm
Zeit	s	s
Kraft	N = kg m s <sup>-2</sup>	dyn = g cm s <sup>-2</sup>
Energie	J = kg m <sup>2</sup> s <sup>-2</sup>	erg = g cm <sup>2</sup> s <sup>-2</sup>
Ladung	C = A s	e.s.u. = g <sup>1/2</sup> cm <sup>3/2</sup> s <sup>-1</sup>

oder

$$Q = 2\sqrt{\pi\epsilon_0}10^{-9/2} \text{ J}^{1/2} \text{ m}^{1/2} = 3.336 \times 10^{-10} \text{ C.} \quad (2.2.6)$$

## 2.3 Die potentielle Energie des Moleküls

Wir können nun endlich die potentielle Energies des Moleküls in cgs-Einheiten aufschreiben. Wir erhalten für die Coulomb-Energie

$$\begin{aligned}
 V(\mathbf{R}_n, \mathbf{r}_e) = & \sum_{\alpha < \alpha'} \frac{C_\alpha C_{\alpha'} e^2}{\sqrt{(X_\alpha - X_{\alpha'})^2 + (Y_\alpha - Y_{\alpha'})^2 + (Z_\alpha - Z_{\alpha'})^2}} \\
 & + \sum_{i < i'} \frac{e^2}{\sqrt{(x_i - x_{i'})^2 + (y_i - y_{i'})^2 + (z_i - z_{i'})^2}} \\
 & - \sum_{\alpha=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{C_\alpha e^2}{\sqrt{(X_\alpha - x_i)^2 + (Y_\alpha - y_i)^2 + (Z_\alpha - z_i)^2}} \quad (2.3.1)
 \end{aligned}$$

mit  $+C_\alpha e$  als Ladung des Kerns  $\alpha$  und  $-e$  als Ladung des Elektrons. Die Summation über  $\alpha < \alpha'$  läuft über alle Kern-Paare. Haben wir zum Beispiel drei Kerne, das heißt  $\alpha = 1, 2, 3$ , läuft die Summe über die Werte  $(\alpha, \alpha') = (1,2), (1,3),$  und  $(2,3)$ .



Diese sind genau die Werte  $(\alpha, \alpha')$ , die  $\alpha < \alpha'$  erfüllen. Summanden mit  $\alpha = \alpha'$  gibt es nicht, weil ein Kern nicht mit sich selbst wechselwirkt, und Summanden mit  $\alpha > \alpha'$ , zum Beispiel (3,1), gibt es nicht, weil der Term mit  $(\alpha, \alpha') = (3,1)$  dieselbe Wechselwirkung beschreibt wie der Term mit  $(\alpha, \alpha') = (1,3)$ , der schon in der Summe vorhanden ist. Die Summe über die Elektronen-Paare ( $i < i'$ ) ist analog zu verstehen.

## 2.4 Die Born-Oppenheimer Näherung

Aus den Gleichungen (2.1.27) und (2.3.1) erhalten wir den gesamten Hamiltonoperator des Moleküls

$$\widehat{H} = \widehat{T} + V(\mathbf{R}_n, \mathbf{r}_e). \quad (2.4.1)$$

Die Schrödingergleichung der räumlichen Bewegung der Teilchen ist gegeben durch

$$\widehat{H}\psi_{ne}(\mathbf{R}_n, \mathbf{r}_e) = E_{ne}\psi_{ne}(\mathbf{R}_n, \mathbf{r}_e), \quad (2.4.2)$$

wobei die Indices “ $ne$ ” andeuten, daß Energiebeiträge von *Kern- und Elektronenbewegung* berücksichtigt wurden. Wir können die Gleichung (2.4.2) wie folgt schreiben

$$[\widehat{T}_n + \widehat{T}_e + V(\mathbf{R}_n, \mathbf{r}_e)]\psi_{ne}(\mathbf{R}_n, \mathbf{r}_e) = E_{ne}\psi_{ne}(\mathbf{R}_n, \mathbf{r}_e), \quad (2.4.3)$$

wobei die kinetische Energie der Kerne als

$$\widehat{T}_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha=1}^N \frac{1}{m_\alpha} \left[ \frac{\partial^2}{\partial X_\alpha^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y_\alpha^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z_\alpha^2} \right], \quad (2.4.4)$$

die kinetische Energie der Elektronen als

$$\widehat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \left[ \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right], \quad (2.4.5)$$

und die Coulomb-Energie  $V(\mathbf{R}_n, \mathbf{r}_e)$  durch die Gleichung (2.3.1) gegeben ist.

In der Born-Oppenheimer Näherung schreibt man die Wellenfunktion  $\psi_{ne}(\mathbf{R}_n, \mathbf{r}_e)$  als Produkt von zwei Faktoren

$$\psi_{ne}(\mathbf{R}_n, \mathbf{r}_e) = \psi_n(\mathbf{R}_n)\psi_e(\mathbf{R}_n, \mathbf{r}_e), \quad (2.4.6)$$

wobei die Wellenfunktion der Rotation und Vibration,  $\psi_n(\mathbf{R}_n)$  nur von den Kern-Koordinaten abhängt, während die Wellenfunktion der Elektronenbewegung,

$\psi_e(\mathbf{R}_n, \mathbf{r}_e)$  von den Kern- und Elektronenkoordinaten abhängt. Diese letztere Wellenfunktion wird als Lösung der *elektronischen Schrödingergleichung* ermittelt:

$$[\hat{T}_e + V(\mathbf{R}_n^{(0)}, \mathbf{r}_e)]\psi_e(\mathbf{R}_n^{(0)}, \mathbf{r}_e) = V_e(\mathbf{R}_n^{(0)})\psi_e(\mathbf{R}_n^{(0)}, \mathbf{r}_e), \quad (2.4.7)$$

die für festgehaltene Kernkoordinaten  $\mathbf{R}_n = \mathbf{R}_n^{(0)}$  gelöst wird, so daß die Eigenwerte  $V_e(\mathbf{R}_n^{(0)})$  parametrisch von den Kernkoordinaten abhängen. Die traditionelle *ab initio* Theorie (und folglich diese Vorlesungsreihe) beschäftigt sich ausschließlich mit der Lösung der Gleichung (2.4.7) und der Berechnung von Werten der Funktion  $V_e(\mathbf{R}_n^{(0)})$ . Diese Funktion, die entsteht, wenn Gleichung (2.4.7) für willkürliche Werte der Kernkoordinaten  $\mathbf{R}_n^{(0)}$  gelöst wird, nennt man die Born-Oppenheimer Kern-Potentialfunktion.

Wir setzen jetzt die Gleichungen (2.4.6) und (2.4.7) in die Gleichung (2.4.3) ein und erhalten

$$[\hat{T}_n + V_e(\mathbf{R}_n)]\psi_n(\mathbf{R}_n)\psi_e(\mathbf{R}_n, \mathbf{r}_e) = E_{ne}\psi_n(\mathbf{R}_n)\psi_e(\mathbf{R}_n, \mathbf{r}_e). \quad (2.4.8)$$

In den formalen Rechnungen, die hier durchgeführt wurden, haben wir bisher keine Näherungen gemacht. Unter der Annahme, daß wir tatsächlich die elektronische Schrödingergleichung (2.4.7) für einen willkürlichen Satz von Kernkoordinaten  $\mathbf{R}_n$  lösen können, haben wir bloß formal den Ausdruck  $[\hat{T}_e + V(\mathbf{R}_n, \mathbf{r}_e)]\psi_e(\mathbf{R}_n, \mathbf{r}_e)$  durch das Ausdruck  $V_e(\mathbf{R}_n)\psi_e(\mathbf{R}_n, \mathbf{r}_e)$  ersetzt. In Gleichung (2.4.8) führen wir jetzt aber die folgende Näherung ein:

$$\hat{T}_n[\psi_n(\mathbf{R}_n)\psi_e(\mathbf{R}_n, \mathbf{r}_e)] = \psi_e(\mathbf{R}_n, \mathbf{r}_e)[\hat{T}_n\psi_n(\mathbf{R}_n)]. \quad (2.4.9)$$

Die Wirkung der Differentialoperatoren in  $\hat{T}_n$ ,  $(\frac{\partial}{\partial X_\alpha}, \frac{\partial}{\partial Y_\alpha}, \frac{\partial}{\partial Z_\alpha})$ , auf die elektronische Wellenfunktion  $\psi_e(\mathbf{R}_n, \mathbf{r}_e)$  wird also vernachlässigt.

Wenn wir Gleichung (2.4.9) in Gleichung (2.4.8) einsetzen, erhalten wir die folgende vereinfachte Schrödingergleichung

$$[\hat{T}_n + V_e(\mathbf{R}_n)]\psi_n(\mathbf{R}_n) = E_{ne}\psi_n(\mathbf{R}_n), \quad (2.4.10)$$

die keine Elektronenkoordinaten enthält, so daß sie formal die Bewegung von  $N$  Kernen in einem von der Potentialfunktion  $V_e(\mathbf{R}_n)$  bestimmten Kraftfeld beschreibt. Die Eigenwerte  $E_{ne}$  von Gleichung (2.4.10) sind aber die Gesamtenergien mit Beiträgen der gesamten Kern- und Elektronenbewegung. Durch die in Gleichung (2.4.10) enthaltene Näherung haben wir erreicht, daß die Effekte der Elektronenbewegung ausschließlich durch die Potentialfunktion  $V_e(\mathbf{R}_n)$  beschrieben werden.

Physikalisch können wir die Born-Oppenheimer Näherung wie folgt interpretieren: Die Bewegung der Elektronen ist sehr viel schneller als die Bewegung der Kerne. Für die Elektronen sieht es aus, als wären die Kerne unbeweglich, und es scheint deshalb sinnvoll anzunehmen, daß der augenblickliche Elektronenzustand nur von den Positionen der Kerne, aber nicht von ihren Geschwindigkeiten, abhängt. Man geht folglich davon aus, daß sich für jede augenblickliche Kerngeometrie  $\mathbf{R}_n$  ein sogenannter *quasi-stationärer* Elektronenzustand einstellt, der durch die Wellenfunktion  $\psi_e(\mathbf{R}_n, \mathbf{r}_e)$  definiert wird. Diese Wellenfunktion beschreibt formal eine Situation, bei welcher die Kerne in der von  $\mathbf{R}_n$  definierten Geometrie “festgenagelt” sind, und die Elektronen bewegen sich im Coulomb-Feld der unbeweglichen Kerne (und im Coulomb-Feld der anderen Elektronen). Der Beitrag der Elektronen zur Gesamtenergie kann dann in dieser Näherung als die Energie des quasi-stationären Zustandes angesehen werden, und diese Energie ist genau  $V_e(\mathbf{R}_n)$ . Hierdurch entsteht dann die vereinfachte Schrödingergleichung (2.4.10).

## 2.5 Atomare Einheiten

Wir haben jetzt den Hamiltonoperator des Moleküls aufgestellt und dabei *cgs-Einheiten* verwendet. Quantenchemische Berechnungen werden aber üblicherweise in sogenannten *atomaren Einheiten* durchgeführt, und wir werden hier die wichtigsten dieser Einheiten definieren.

Wir sind daran interessiert, die Elektronen-Schrödingergleichung (2.4.7):

$$[\hat{T}_e + V(\mathbf{R}_n^{(0)}, \mathbf{r}_e)]\psi_e(\mathbf{R}_n^{(0)}, \mathbf{r}_e) = V_e(\mathbf{R}_n^{(0)})\psi_e(\mathbf{R}_n^{(0)}, \mathbf{r}_e), \quad (2.5.1)$$

für festgehaltene Kernkoordinaten  $\mathbf{R}_n = \mathbf{R}_n^{(0)}$  zu lösen. Hierbei ist der Operator für die kinetische Energie der Elektronen (Gleichung (2.4.4))

$$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \left[ \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right], \quad (2.5.2)$$

und (*in cgs-Einheiten!*) die potentielle Energie der Coulombwechselwirkung (Gleichung (2.3.1))

$$V(\mathbf{R}_n^{(0)}, \mathbf{r}_e) = \sum_{\alpha < \alpha'} \frac{C_\alpha C_{\alpha'} e^2}{\sqrt{(X_\alpha^{(0)} - X_{\alpha'}^{(0)})^2 + (Y_\alpha^{(0)} - Y_{\alpha'}^{(0)})^2 + (Z_\alpha^{(0)} - Z_{\alpha'}^{(0)})^2}} \\ + \sum_{i < i'} \frac{e^2}{\sqrt{(x_i - x_{i'})^2 + (y_i - y_{i'})^2 + (z_i - z_{i'})^2}}$$

$$- \sum_{\alpha=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{C_{\alpha} e^2}{\sqrt{(X_{\alpha}^{(0)} - x_i)^2 + (Y_{\alpha}^{(0)} - y_i)^2 + (Z_{\alpha}^{(0)} - z_i)^2}}. \quad (2.5.3)$$

wobei  $\mathbf{R}_n^{(0)}$  die Gesamtheit der festgehaltenen Kernkoordinaten  $(X_1^{(0)}, Y_1^{(0)}, Z_1^{(0)}, X_2^{(0)}, Y_2^{(0)}, Z_2^{(0)}, \dots, X_N^{(0)}, Y_N^{(0)}, Z_N^{(0)})$  bezeichnet.

Die atomare Einheit der Länge ist der *Bohrsche Radius*,

$$1 \text{ Bohr} = a_0 = \frac{\hbar^2}{m_e e^2}. \quad (2.5.4)$$

Man muß sich darüber im klaren sein, daß die Gleichung (2.5.4) nur Gültigkeit hat, wenn die Größen in cgs-Einheiten eingesetzt werden. Das heißt,  $[\hbar] = \text{erg s}$ ,  $[m_e] = \text{g}$  und  $[e] = \text{e.s.u.}$  Mit diesen Einheiten erhält man  $[a_0] = \text{cm}$ . In SI-Einheiten ist die entsprechende Gleichung

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2}. \quad (2.5.5)$$

Mit  $[\epsilon_0] = \text{F m}^{-1} = \text{kg}^{-1} \text{ m}^{-3} \text{ s}^4 \text{ A}^2$ ,  $[\hbar] = \text{J s}$ ,  $[m_e] = \text{kg}$  und  $[e] = \text{C}$  erhält man  $[a_0] = \text{m}$ . In beiden Fällen findet man  $a_0 = 5.291772 \times 10^{-11} \text{ m}$ .

Die atomare Einheit der Energie ist das *hartree*,

$$1 \text{ hartree} = E_h = \frac{e^2}{a_0} = \frac{m_e e^4}{\hbar^2}. \quad (2.5.6)$$

Wieder hat diese Gleichung nur Gültigkeit, wenn man cgs-Einheiten verwendet. Die entsprechende Gleichung in SI-Einheiten ist

$$E_h = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0}. \quad (2.5.7)$$

Man erhält  $1 \text{ hartree} = 4.35975 \times 10^{-18} \text{ J}$ . Ferner ist  $N_A \times 1 \text{ hartree} = 627.510 \text{ kcal/mol}$ , wobei  $N_A$  Avogadro's Zahl bezeichnet. Die Tabelle 2.2 zeigt einige atomaren Einheiten.

In quantenchemischen Berechnungen ist es üblich, beide Seiten der Schrödingergleichung (2.5.1) durch  $E_h$  zu dividieren:

$$\frac{1}{E_h} [\hat{T}_e + V(\mathbf{R}_n^{(0)}, \mathbf{r}_e)] \psi_e(\mathbf{R}_n^{(0)}, \mathbf{r}_e) = \frac{1}{E_h} V_e(\mathbf{R}_n^{(0)}) \psi_e(\mathbf{R}_n^{(0)}, \mathbf{r}_e), \quad (2.5.8)$$

Mit der Definition

$$\hat{T}'_e = \frac{1}{E_h} \hat{T}_e \quad (2.5.9)$$

Tabelle 2.2: Atomare Einheiten.

Größe	Name	cgs-Einheiten	SI-Einheiten
Masse	Elektronenmasse	$m_e$	$m_e$
Drehimpuls	Planck's Konstante/ $2\pi$	$\hbar$	$\hbar$
Ladung	Elementarladung	$e$	$e$
Länge	Bohr, $a_0$	$\hbar^2/m_e e^2$	$4\pi\epsilon_0\hbar^2/m_e e^2$
Energie	hartree, $E_h$	$e^2/a_0$	$e^2/4\pi\epsilon_0 a_0$
Zeit		$\hbar/E_h$	$\hbar/E_h$
Frequenz		$E_h/\hbar$	$E_h/\hbar$
Impuls		$\hbar/a_0$	$\hbar/a_0$
Kraft		$E_h/a_0$	$E_h/a_0$
Elektrischer Strom		$eE_h/\hbar$	$eE_h/\hbar$

erhalten wir (Gleichung (2.5.2) und (2.5.6)) in cgs-Einheiten

$$\begin{aligned}
 \hat{T}'_e &= -\frac{\hbar^4}{2e^4 m_e^2} \sum_{i=1}^n \left[ \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right] \\
 &= -\frac{a_0^2}{2} \sum_{i=1}^n \left[ \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right] \\
 &= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \left[ \frac{\partial^2}{\partial \left(\frac{x_i}{a_0}\right)^2} + \frac{\partial^2}{\partial \left(\frac{y_i}{a_0}\right)^2} + \frac{\partial^2}{\partial \left(\frac{z_i}{a_0}\right)^2} \right]. \tag{2.5.10}
 \end{aligned}$$

Analog finden wir für die potentielle Energie der Coulombwechselwirkung

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{E_h} V(\mathbf{R}_n^{(0)}, \mathbf{r}_e) &= a_0 \sum_{\alpha < \alpha'} \frac{C_\alpha C_{\alpha'}}{\sqrt{(X_\alpha^{(0)} - X_{\alpha'}^{(0)})^2 + (Y_\alpha^{(0)} - Y_{\alpha'}^{(0)})^2 + (Z_\alpha^{(0)} - Z_{\alpha'}^{(0)})^2}} \\
 &+ a_0 \sum_{i < i'} \frac{1}{\sqrt{(x_i - x_{i'})^2 + (y_i - y_{i'})^2 + (z_i - z_{i'})^2}}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& - a_0 \sum_{\alpha=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{C_\alpha}{\sqrt{(X_\alpha^{(0)} - x_i)^2 + (Y_\alpha^{(0)} - y_i)^2 + (Z_\alpha^{(0)} - z_i)^2}} \\
& = \sum_{\alpha < \alpha'} \frac{C_\alpha C_{\alpha'}}{\sqrt{\left(\frac{X_\alpha^{(0)}}{a_0} - \frac{X_{\alpha'}^{(0)}}{a_0}\right)^2 + \left(\frac{Y_\alpha^{(0)}}{a_0} - \frac{Y_{\alpha'}^{(0)}}{a_0}\right)^2 + \left(\frac{Z_\alpha^{(0)}}{a_0} - \frac{Z_{\alpha'}^{(0)}}{a_0}\right)^2}} \\
& + \sum_{i < i'} \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{x_i}{a_0} - \frac{x_{i'}}{a_0}\right)^2 + \left(\frac{y_i}{a_0} - \frac{y_{i'}}{a_0}\right)^2 + \left(\frac{z_i}{a_0} - \frac{z_{i'}}{a_0}\right)^2}} \\
& - \sum_{\alpha=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{C_\alpha}{\sqrt{\left(\frac{X_\alpha^{(0)}}{a_0} - \frac{x_i}{a_0}\right)^2 + \left(\frac{Y_\alpha^{(0)}}{a_0} - \frac{y_i}{a_0}\right)^2 + \left(\frac{Z_\alpha^{(0)}}{a_0} - \frac{z_i}{a_0}\right)^2}}. \quad (2.5.11)
\end{aligned}$$

Die Gleichungen (2.5.10) und (2.5.11) zeigen: Wenn wir die Koordinaten  $(X_\alpha^{(0)'}, Y_\alpha^{(0)'}, Z_\alpha^{(0)'})$  und  $(x'_i, y'_i, z'_i)$  in *atomaren Einheiten* definieren als

$$X_\alpha^{(0)'} = \frac{X_\alpha^{(0)}}{a_0}, \quad (2.5.12)$$

$$Y_\alpha^{(0)'} = \frac{Y_\alpha^{(0)}}{a_0}, \quad (2.5.13)$$

$$Z_\alpha^{(0)'} = \frac{Z_\alpha^{(0)}}{a_0}, \quad (2.5.14)$$

$$x'_i = \frac{x_i}{a_0}, \quad (2.5.15)$$

$$y'_i = \frac{y_i}{a_0}, \quad (2.5.16)$$

und

$$z'_i = \frac{z_i}{a_0}, \quad (2.5.17)$$

dann erhalten wir den gesamten Elektronen-Hamiltonoperator  $\widehat{H}_e$  in *atomaren Einheiten* als

$$\begin{aligned}
\widehat{H}'_e & = \widehat{T}'_e + \frac{1}{E_h} V(\mathbf{R}_n^{(0)}, \mathbf{r}_e) \\
& = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \left[ \frac{\partial^2}{\partial (x'_i)^2} + \frac{\partial^2}{\partial (y'_i)^2} + \frac{\partial^2}{\partial (z'_i)^2} \right] \\
& + \sum_{\alpha < \alpha'} \frac{C_\alpha C_{\alpha'}}{\sqrt{(X_\alpha^{(0)'} - X_{\alpha'}^{(0)'})^2 + (Y_\alpha^{(0)'} - Y_{\alpha'}^{(0)'})^2 + (Z_\alpha^{(0)'} - Z_{\alpha'}^{(0)'})^2}}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \sum_{i < i'} \frac{1}{\sqrt{(x'_i - x'_{i'})^2 + (y'_i - y'_{i'})^2 + (z'_i - z'_{i'})^2}} \\
& - \sum_{\alpha=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{C_\alpha}{\sqrt{(X_\alpha^{(0)'} - x'_i)^2 + (Y_\alpha^{(0)'} - y'_i)^2 + (Z_\alpha^{(0)'} - z'_i)^2}}. \quad (2.5.18)
\end{aligned}$$

Wir schreiben jetzt die elektronische Schrödingergleichung als

$$\widehat{H}'_e \psi'_e(\mathbf{R}_n^{(0)'}, \mathbf{r}'_e) = V'_e(\mathbf{R}_n^{(0)'}) \psi'_e(\mathbf{R}_n^{(0)'}, \mathbf{r}'_e), \quad (2.5.19)$$

wobei der Hamiltonoperator  $\widehat{H}'_e$  in atomaren Einheiten durch die Gleichung (2.5.18) gegeben ist, und der Eigenwert

$$V'_e(\mathbf{R}_n^{(0)'}) = \frac{1}{E_h} V_e(\mathbf{R}_n^{(0)'}). \quad (2.5.20)$$

Wenn wir die Koordinatenwerte in Bohr ( $a_0$ ) ausdrücken, erhalten wir die Werte der Born-Oppenheimer Potentialfunktion  $V'_e(\mathbf{R}_n^{(0)'})$  in hartree. Imn weiteren Text werden wir überall atomare Einheiten verwenden, auch für Größen, die keine “Striche” haben.

Wenn wir ein Computerprogramm schreiben, um die elektronische Schrödingergleichung (2.5.1) zu lösen, ist es zweckmäßig, das Programm so einzurichten, daß die Eingabedaten des Programms, die kartesischen Kernkoordinaten  $\mathbf{R}_n^{(0)}$ , in atomaren Einheiten  $a_0$  eingegeben werden. Schreiben wir nämlich das Programm so, daß das Ergebnis der Berechnung, die Elektronenenergie  $V_e(\mathbf{R}_n^{(0)})$ , in hartree ausgegeben wird, hängt dieses Ergebnis nicht von den Werten der Naturkonstanten  $\hbar$ ,  $m_e$  und  $e$  ab. Diese Werte müssen also nicht im Programm definiert werden. Wenn wir die berechneten *ab initio*-Daten dazu benutzen wollen, zum Beispiel das Rotations-Schwingungsspektrum des Moleküls zu berechnen, müssen wir die Kernkoordinaten  $\mathbf{R}_n^{(0)}$  in m oder cm (oder in  $\text{Å} = 10^{-10}$  m) und die Elektronenenergie  $V_e(\mathbf{R}_n^{(0)})$  in J oder erg umrechnen. Dazu brauchen wir die zur Zeit genauesten, experimentell gemessenen Werte von  $\hbar$ ,  $m_e$  und  $e$ . Die in atomaren Einheiten durchgeführte *ab initio*-Berechnung hängt aber nicht von diesen Werten ab und behält folglich ihre Gültigkeit, auch wenn physikalische Messungen neue, genauere Werte von  $\hbar$ ,  $m_e$  und  $e$  zu einem späteren Zeitpunkt liefern sollten.





# Kapitel 3

## Die Slater-Determinante

### 3.1 Ab initio Berechnungen

Die traditionelle Quantenchemie (oder *ab initio* Theorie) beschäftigt sich hauptsächlich mit der Lösung der elektronischen Schrödingergleichung (2.5.19)

$$\widehat{H}_e \psi_e(\mathbf{R}_n^{(0)}, \mathbf{r}_e) = V_e(\mathbf{R}_n^{(0)}) \psi_e(\mathbf{R}_n^{(0)}, \mathbf{r}_e). \quad (3.1.1)$$

Wir nehmen hier an, daß alle Größen in atomaren Einheiten gegeben sind. Wir beabsichtigen, diese Schrödingergleichung für diskrete Werte der Kernkoordinaten  $\mathbf{R}_n^{(0)}$  zu lösen, das heißt, um eine praktische Berechnung durchführen zu können, müssen wir zuerst eine Kerngeometrie (definiert durch den Vektor  $\mathbf{R}_n^{(0)}$ ) wählen, und dann die Elektronenenergie  $V_e(\mathbf{R}_n^{(0)})$  für diese Kerngeometrie berechnen. Um nützliche Informationen über die Energieverhältnisse des Moleküls zu erhalten, ist es im allgemeinen notwendig, die Berechnung für eine (große) Anzahl von Kerngeometrien zu wiederholen. Wie schon erwähnt, beschreibt die Schrödingergleichung (3.1.1) eine Situation, bei welcher die Elektronen sich im Coulombfeld der unbeweglichen Kerne (und im Coulombfeld der anderen Elektronen) bewegen. Die “freien” Koordinaten dieser Schrödingergleichung sind folglich die Elektronenkoordinaten  $\mathbf{r}_e$ . Die Kernkoordinaten  $\mathbf{R}_n^{(0)}$  sind jedoch als *Parameter* im Hamiltonoperator  $\widehat{H}_e$  vorhanden, so daß auch die elektronische Wellenfunktion  $\psi_e(\mathbf{R}_n^{(0)}, \mathbf{r}_e)$  und der Eigenwert  $V_e(\mathbf{R}_n^{(0)})$  von den Kernkoordinaten abhängen. Man sagt, daß  $\widehat{H}_e$  und  $\psi_e(\mathbf{R}_n^{(0)}, \mathbf{r}_e)$  *parametrisch* von den Kernkoordinaten abhängen. Im weiteren Text werden wir im allgemeinen nicht mehr die Abhängigkeit der verschiedenen Größen von den Kernkoordinaten ausdrücklich schreiben. Wir gehen stets davon aus, daß die Elektronenberechnung

für eine bestimmte Kerngeometrie stattfindet, und daß die ermittelten Größen (insbesondere die Elektronenenergie  $V_e(\mathbf{R}_n^{(0)})$ ) von dieser Kerngeometrie abhängig sind.

Die einfachste Situation entsteht für ein zweiatomiges Molekül. Für ein solches Molekül existieren zwar sechs kartesischen Kernkoordinaten  $(X_1^{(0)}, Y_1^{(0)}, Z_1^{(0)}, X_2^{(0)}, Y_2^{(0)}, Z_2^{(0)})$ , aber die Elektronenenergie  $V_e(\mathbf{R}_n^{(0)})$  hängt nur von einer einzigen Koordinate ab, dem Abstand zwischen den beiden Kernen:

$$r^{(0)} = \sqrt{(X_1^{(0)} - X_2^{(0)})^2 + (Y_1^{(0)} - Y_2^{(0)})^2 + (Z_1^{(0)} - Z_2^{(0)})^2}. \quad (3.1.2)$$

Dies ist eine Folge der Tatsache, daß die Elektronenenergie sich nicht verändert, wenn wir alle Teilchen des Moleküls einheitlich im Raum verschieben, oder wenn wir alle Teilchen des Moleküls einheitlich rotieren. Um die Funktion  $V_e(r^{(0)})$  zu bestimmen, wiederholen wir die *ab initio* Berechnung bei verschiedenen Werten des Abstandes  $r^{(0)}$ . Dies ist in der Abbildung 3.1 dargestellt. Bei dieser Berechnung beträgt die minimale Elektronenenergie [die *Gleichgewichtsenergie*] des  $N_2$ -Molekül  $E_{\min} = -108.83932537$  hartree. Dieser Wert wird für  $r^{(0)} = r_{\min}^{(0)} = 2.03280$  Bohr ( $= 1.07571 \times 10^{-10}$  m) erreicht. Dies ist natürlich eine gigantische Energie, die etwa 68000 kcal/mol entspricht. Der Grund ist, daß der *Nullpunkt* der Energie in *ab initio*-Berechnungen entsprechend der Gleichung (2.3.1) für das Coulomb-Potential gewählt ist. Die Energie der Gleichung (2.3.1) wird Null, wenn *alle Teilchen* [Kerne und Elektronen] unendlich weit voneinander entfernt sind. Die *absolute* Energie, die wir bei einer *ab initio*-Berechnung ermitteln, ist also die Energie, die wir brauchen, um das Molekül in einzelne Teilchen zu zerlegen. So benötigen wir also nach dieser Berechnung etwa 68000 kcal, um 1 mol  $N_2$ -Moleküle in je 2 N-Kerne und 14 Elektronen zu zerlegen, so daß diese 16 Teilchen am Ende alle unendlich weit voneinander entfernt sind. Nun kommen in der Chemie selten Prozesse vor, die Moleküle in einzelne Teilchen zerlegen, und der Wert der absoluten Energie ist folglich nicht besonders interessant für uns. Viel interessanter ist zum Beispiel die *Dissoziationsenergie*. Wir ermitteln die spektroskopische Dissoziationsenergie  $D_e$  als

$$D_e = V_e(r^{(0)} = \infty) - V_e(r^{(0)} = r_{\min}^{(0)}). \quad (3.1.3)$$

Nehmen wir  $V_e(r^{(0)} = \infty) \approx V_e(r^{(0)} = 10 \text{ Bohr})$ , erhalten wir  $D_e = 0.749916$  hartree. Diese Energie entspricht 471 kcal/mol.

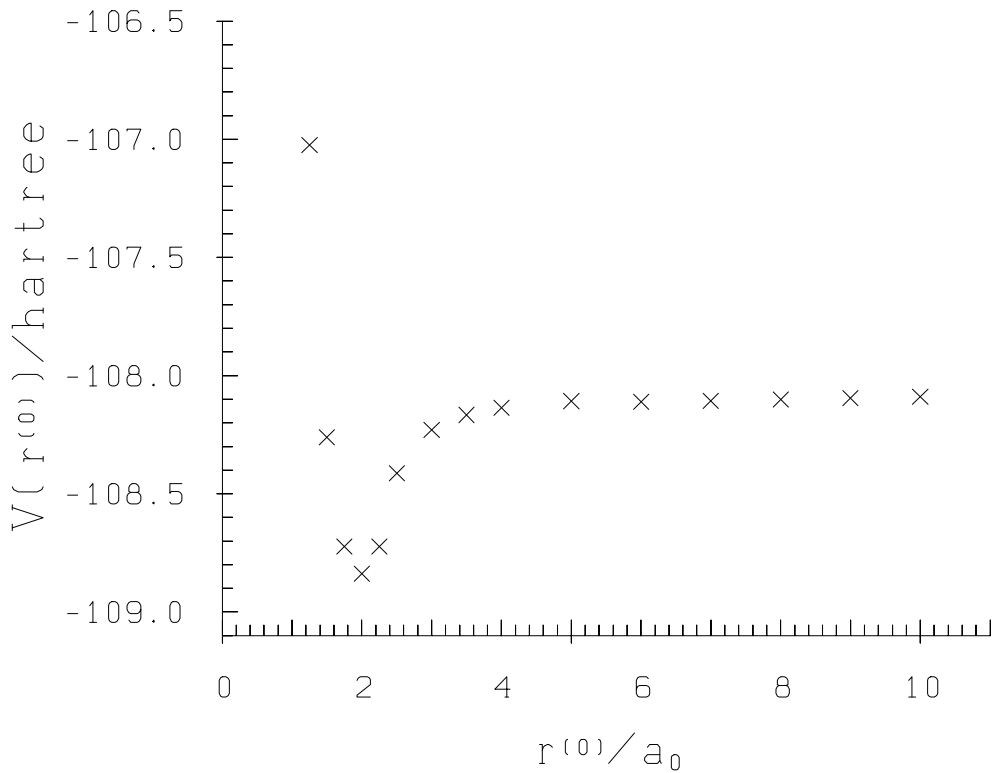


Abbildung 3.1: *Ab initio*-Energien für das Molekül  $N_2$  als Funktion des Kernabstands  $r^{(0)}$ . Die Energien sind durch eine RHF-Berechnung (siehe Abschnitt 4.8) mit dem Basissatz 4-31G\* (siehe Abschnitt 8.5) ermittelt.

### 3.2 Der Operator $\widehat{H}_e$

Als “Kompaktnotation” führen wir jetzt die Vektoren

$$\mathbf{r}_i = (x_i, y_i, z_i) \quad (3.2.1)$$

und

$$\mathbf{p}_i = (P_{X,i}, P_{Y,i}, P_{Z,i}) = \left(-i \frac{\partial}{\partial x_i}, -i \frac{\partial}{\partial y_i}, -i \frac{\partial}{\partial z_i}\right) \quad (3.2.2)$$

( $i = 1, 2, \dots, n$ ) ein. Diese Gleichung unterscheidet sich von der Gleichung (1.6.7), weil wir hier atomare Einheiten benutzt haben und deshalb  $\hbar = 1$  setzen müssen. Der Vektor  $\mathbf{r}_i$  enthält die augenblicklichen Koordinaten des Elektrons  $i$ , und  $\mathbf{p}_i$

enthält seine quantenmechanischen Impulskoordinaten. Ferner definieren wir den Ein-Elektronen-Operator (*in atomaren Einheiten*) als

$$\begin{aligned}
\hat{h}(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i) &= \frac{1}{2} [P_{X,i}^2 + P_{Y,i}^2 + P_{Z,i}^2] \\
&- \sum_{\alpha=1}^N \frac{C_\alpha}{\sqrt{(X_\alpha^{(0)} - x_i)^2 + (Y_\alpha^{(0)} - y_i)^2 + (Z_\alpha^{(0)} - z_i)^2}} \\
&= -\frac{1}{2} \left[ \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right] \\
&- \sum_{\alpha=1}^N \frac{C_\alpha}{\sqrt{(X_\alpha^{(0)} - x_i)^2 + (Y_\alpha^{(0)} - y_i)^2 + (Z_\alpha^{(0)} - z_i)^2}} \quad (3.2.3)
\end{aligned}$$

und den Zwei-Elektronen-Operator  $\hat{g}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_{i'})$  als

$$\hat{g}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_{i'}) = \frac{1}{\sqrt{(x_i - x_{i'})^2 + (y_i - y_{i'})^2 + (z_i - z_{i'})^2}}. \quad (3.2.4)$$

Ein Vergleich mit der Gleichung (2.5.18) zeigt, daß wir den elektronischen Hamiltonoperator  $\widehat{H}_e$  als

$$\begin{aligned}
\widehat{H}_e &= \sum_{i=1}^n \hat{h}(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i) + \sum_{i < i'} \hat{g}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_{i'}) \\
&+ \sum_{\alpha < \alpha'} \frac{C_\alpha C_{\alpha'}}{\sqrt{(X_\alpha^{(0)} - X_{\alpha'}^{(0)})^2 + (Y_\alpha^{(0)} - Y_{\alpha'}^{(0)})^2 + (Z_\alpha^{(0)} - Z_{\alpha'}^{(0)})^2}} \quad (3.2.5)
\end{aligned}$$

schreiben können.

Wir beabsichtigen nun, die Schrödingergleichung (3.1.1) zu lösen. Als ersten Schritt in diese Richtung müssen wir die Form des Hamiltonoperators  $\widehat{H}_e$  analysieren. Unsere ersten Überlegungen gelten dem Term

$$\begin{aligned}
V_n(\mathbf{R}_n^{(0)}) &= \sum_{\alpha < \alpha'} \frac{C_\alpha C_{\alpha'}}{\sqrt{(X_\alpha^{(0)} - X_{\alpha'}^{(0)})^2 + (Y_\alpha^{(0)} - Y_{\alpha'}^{(0)})^2 + (Z_\alpha^{(0)} - Z_{\alpha'}^{(0)})^2}} \quad (3.2.6)
\end{aligned}$$

in der Gleichung (3.2.5). Dieser Term beschreibt die Coulombwechselwirkung zwischen den Kernen und hängt offensichtlich nicht von den Elektronenkoordinaten ab. In einer *ab initio* Berechnung, bei welcher die Kernkoordinaten auf konstanten

Werten festgehalten werden, ist dieser Term also als eine Konstante zu betrachten. Schreiben wir die Schrödingergleichung (3.1.1) jetzt in “Kurzform”

$$\widehat{H}_e \psi_e = V_e \psi_e, \quad (3.2.7)$$

können wir ohne Einschränkung die Größe  $-V_n(\mathbf{R}_n^{(0)})\psi_e$  auf beiden Seiten der Gleichung (3.2.7) addieren und erhalten dadurch:

$$\left[ \widehat{H}_e - V_n(\mathbf{R}_n^{(0)}) \right] \psi_e = \left[ V_e - V_n(\mathbf{R}_n^{(0)}) \right] \psi_e. \quad (3.2.8)$$

Mit den Definitionen

$$\begin{aligned} \widehat{H}_{\text{elec}} &= \widehat{H}_e - V_n(\mathbf{R}_n^{(0)}) \\ &= \sum_{i=1}^n \widehat{h}(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i) + \sum_{i < i'} \widehat{g}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_{i'}) \end{aligned} \quad (3.2.9)$$

und

$$E_{\text{elec}}(\mathbf{R}_n^{(0)}) = V_e(\mathbf{R}_n^{(0)}) - V_n(\mathbf{R}_n^{(0)}) \quad (3.2.10)$$

schreiben wir die Schrödingergleichung (3.2.8) als

$$\widehat{H}_{\text{elec}} \psi_e = E_{\text{elec}}(\mathbf{R}_n^{(0)}) \psi_e. \quad (3.2.11)$$

Die “alte” Schrödingergleichung (3.2.7) und die “neue” (3.2.11) haben dieselben elektronischen Wellenfunktionen  $\psi_e$  als Lösungen, aber die Eigenwerte der Gleichung (3.2.11) sind relativ zu den Eigenwerten der Gleichung (3.2.7) um  $-V_n(\mathbf{R}_n^{(0)})$  verschoben.

In der klassischen Mechanik ist die Kraft, die auf ein Teilchen mit Koordinaten  $(X, Y, Z)$  wirkt, durch

$$(K_X, K_Y, K_Z) = \left( -\frac{\partial V}{\partial X}, -\frac{\partial V}{\partial Y}, -\frac{\partial V}{\partial Z} \right) \quad (3.2.12)$$

gegeben, wobei  $(K_X, K_Y, K_Z)$  die Komponenten der Kraft bezüglich der kartesischen  $X$ -,  $Y$ - und  $Z$ -Achsen sind, und  $V$  die potentielle Energie ist. Folglich können wir eine neue potentielle Energie,

$$V_1(X, Y, Z) = V(X, Y, Z) + \Delta E \quad (3.2.13)$$

definieren, wobei  $\Delta E$  eine konstante Energie ist. Die potentielle Energie  $V_1(X, Y, Z)$  liefert nach der Gleichung (3.2.12) dasselbe Kraftfeld wie  $V(X, Y, Z)$  und beschreibt

folglich dieselbe physikalische Situation. Wir können also, ohne die physikalische Situation zu verändern, in der klassischen Mechanik eine willkürliche konstante Energie zur potentiellen Energie addieren. Wir sagen, daß *der Nullpunkt* der Energie in der klassischen Mechanik willkürlich ist. Die Gleichungen (3.2.8)-(3.2.11) zeigen, daß wir auch in der Quantenmechanik immer eine konstante Energie  $\Delta E$  zum Hamiltonoperator addieren können, ohne dadurch die Eigenfunktionen dieses Operators [und damit die physikalische Situation] zu verändern [die Größe  $-V_n(\mathbf{R}_n^{(0)}) = \Delta E$  kann hier als eine Konstante aufgefaßt werden, weil die Kernkoordinaten innerhalb einer *ab initio* Berechnung konstant bleiben]. Die Addition der Konstante  $\Delta E$  zum Hamiltonoperator bewirkt aber eine Verschiebung der Eigenwerte um  $\Delta E$ . Physikalisch bedeutet dies, daß wir in der Quantenmechanik, genau wie in der klassischen Mechanik, den Nullpunkt der Energie willkürlich festlegen können.

Die Überlegungen in diesem Abschnitt zeigen, daß das eigentliche Problem in der *ab initio* Berechnung die Lösung der Schrödingergleichung (3.2.11) ist. Wenn wir diese Gleichung gelöst haben, so daß wir den Eigenwert  $E_{\text{elec}}(\mathbf{R}_n^{(0)})$  kennen, können wir den Eigenwert  $V_e(\mathbf{R}_n^{(0)})$  der Gleichung (3.1.1) als [Gleichung (3.2.10)]

$$V_e(\mathbf{R}_n^{(0)}) = E_{\text{elec}}(\mathbf{R}_n^{(0)}) + V_n(\mathbf{R}_n^{(0)}) = E_{\text{elec}}(\mathbf{R}_n^{(0)}) + \sum_{\alpha < \alpha'} \frac{C_\alpha C_{\alpha'}}{\sqrt{(X_\alpha^{(0)} - X_{\alpha'}^{(0)})^2 + (Y_\alpha^{(0)} - Y_{\alpha'}^{(0)})^2 + (Z_\alpha^{(0)} - Z_{\alpha'}^{(0)})^2}} \quad (3.2.14)$$

berechnen.

### 3.3 Molekülorbitale

In der Abbildung 3.2 wird an das herkömmliche Molekülorbitalbild der Chemie erinnert: Wir nehmen hier als Beispiel ein zweiatomiges Molekül, das sich aus zwei identischen Atomen der zweiten Periode des periodischen Systems der Elemente (Li - Ne) zusammensetzt. Man stellt sich jetzt vor, daß die beiden isolierten Atome *Atomorbitale* besitzen. Diese Atomorbitale sind Wellenfunktionen, die nur von den Koordinaten eines einzigen Elektrons abhängen; wir können sie als  $\chi_j^{\text{Atom}}(\mathbf{r}_i)$  schreiben. Die elektronischen Gesamtwellenfunktionen [für sämtliche Elektronen des Atoms] der beiden Atome setzen sich aus den Atomorbitalen zusammen. Die Idee des Molekülorbitalbildes ist nun: Wenn eine Bindung zwischen zwei Atomen entsteht (das heißt, ein Molekül wird gebildet), bilden sich *Molekülorbitale* ausgehend von den Atomorbitalen der beiden Atome. Molekülorbitale sind auch Wellenfunktionen, die nur von den Koordinaten eines einzigen Elektrons abhängen; wir können sie

als  $\chi_j^{\text{Molekel}}(\mathbf{r}_i)$  schreiben. Zum Beispiel werden die beiden  $2s$  Orbitale der Atome,  $\chi_{2s}^{(A)}(\mathbf{r}_i)$  und  $\chi_{2s}^{(B)}(\mathbf{r}_i)$  ein *bindendes Orbital*

$$\chi_{\sigma 2s}(\mathbf{r}_i) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \chi_{2s}^{(A)}(\mathbf{r}_i) + \chi_{2s}^{(B)}(\mathbf{r}_i) \right\} \quad (3.3.1)$$

und ein *antibindendes Orbital*

$$\chi_{\sigma^* 2s}(\mathbf{r}_i) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \chi_{2s}^{(A)}(\mathbf{r}_i) - \chi_{2s}^{(B)}(\mathbf{r}_i) \right\} \quad (3.3.2)$$

bilden. In der gleichen Weise entstehen bindende und antibindende Orbitale durch Wechselwirkung zwischen den anderen Atomorbitalen in der Abbildung 3.2, einschließlich den  $1s$ -Orbitalen, die wir aus Platzgründen nicht eingezeichnet haben. Man “füllt” nun die entstandenen Molekülorbitale mit Elektronen, so daß jedes Molekülorbital maximal zwei Elektronen “enthalten” kann. In der Abbildung 3.3 zeigen wir die “besetzten” Molekülorbitale für das  $\text{N}_2$ -Molekül; wir haben wieder nicht die  $1s$ -Orbitale eingezeichnet.

Die sogenannte Hartree-Fock-Theorie, die wir hier zunächst diskutieren werden, ist sozusagen die mathematische Verwirklichung des Molekülorbitalbildes. Diese Theorie wird auf der Basis von Molekülorbitalen  $\chi_j^{\text{Molekel}}(\mathbf{r}_i)$  aufgebaut, die wir mit Elektronen besetzen können. Die Molekülorbitale werden als Linearkombinationen von Atomorbitalen ausgedrückt (siehe Kapitel 4), wie wir es in den Gleichungen (3.3.1) und (3.3.2) angedeutet haben. Die Linearkombinationen, die wir in einer tatsächlichen Hartree-Fock-Berechnung antreffen, sind jedoch komplizierter als die einfachen Gleichungen (3.3.1) und (3.3.2).

Das erste Problem, das wir bei der Herleitung der Hartree-Fock-Theorie antreffen, ist das folgende: Wir suchen prinzipiell Lösungen der Schrödingergleichung (3.2.11), die wir als

$$\begin{aligned} & \widehat{H}_{\text{elec}} \psi_e(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) \\ &= \left[ \sum_{i=1}^n \widehat{h}(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i) + \sum_{i < i'} \widehat{g}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_{i'}) \right] \psi_e(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) \\ &= E_{\text{elec}} \psi_e(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) \end{aligned} \quad (3.3.3)$$

ausdrücken können, wobei wir die Abhängigkeit der Größen von den Kernkoordinaten nicht mehr explizit angeben. Diese Lösungen sind *n-Elektronenfunktionen*  $\psi_e(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n)$ ; sie hängen also von den Koordinaten aller  $n$  Elektronen ab. Die Frage ist nun: Wie können wir, ausgehend von den Molekülorbitalen (oder Ein-Elektronen-Funktionen)  $\chi_j^{\text{Molekel}}(\mathbf{r}_i)$  eine brauchbare  $n$ -Elektronenfunktion  $\psi_e(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n)$  aufstellen? Diese Frage wird im restlichen Teil dieses Kapitels behandelt.

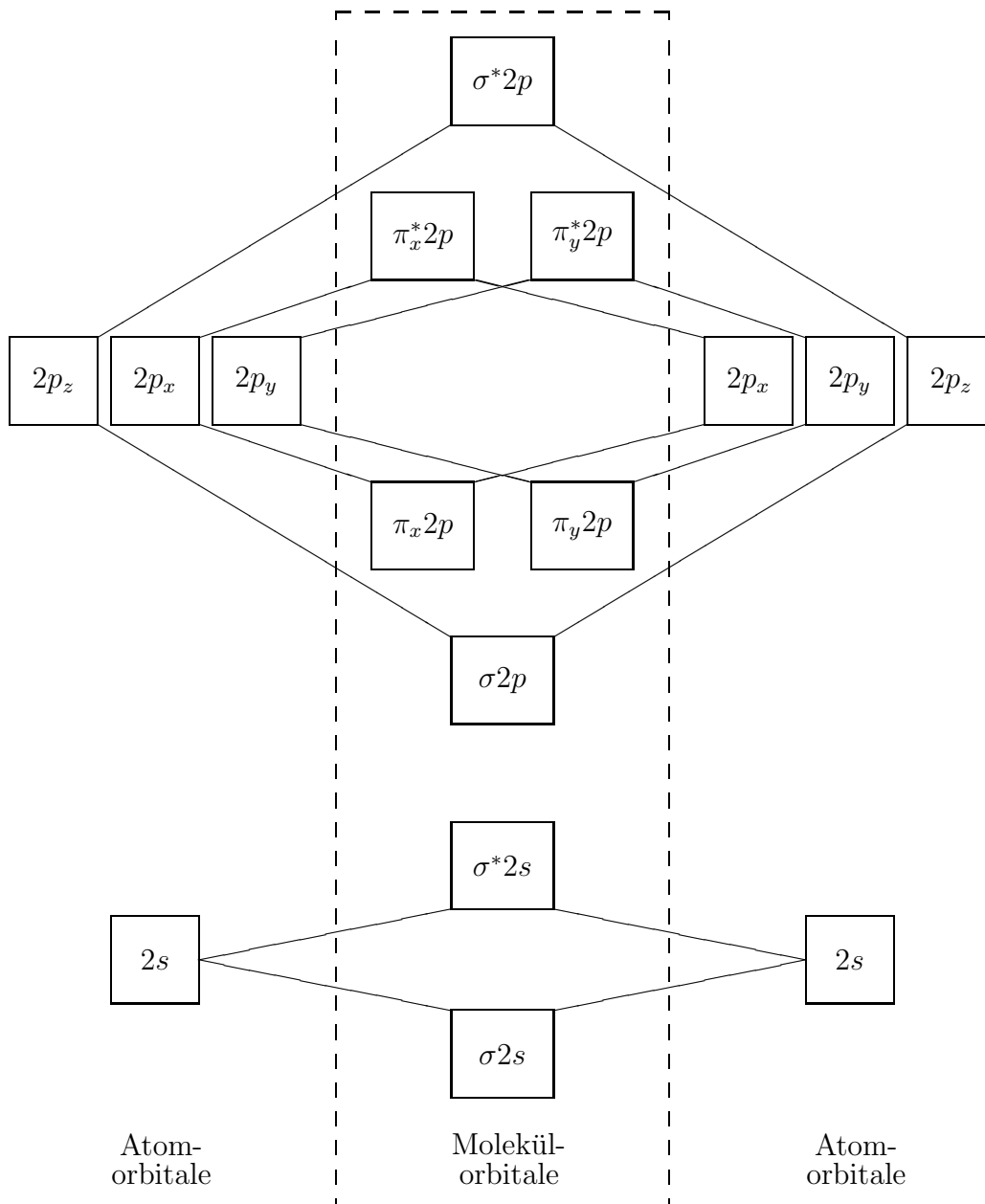


Abbildung 3.2: Bildung von Molekülorbitalen durch Bindung zwischen zwei identischen Atomen der zweiten Periode des periodischen Systems der Elemente.



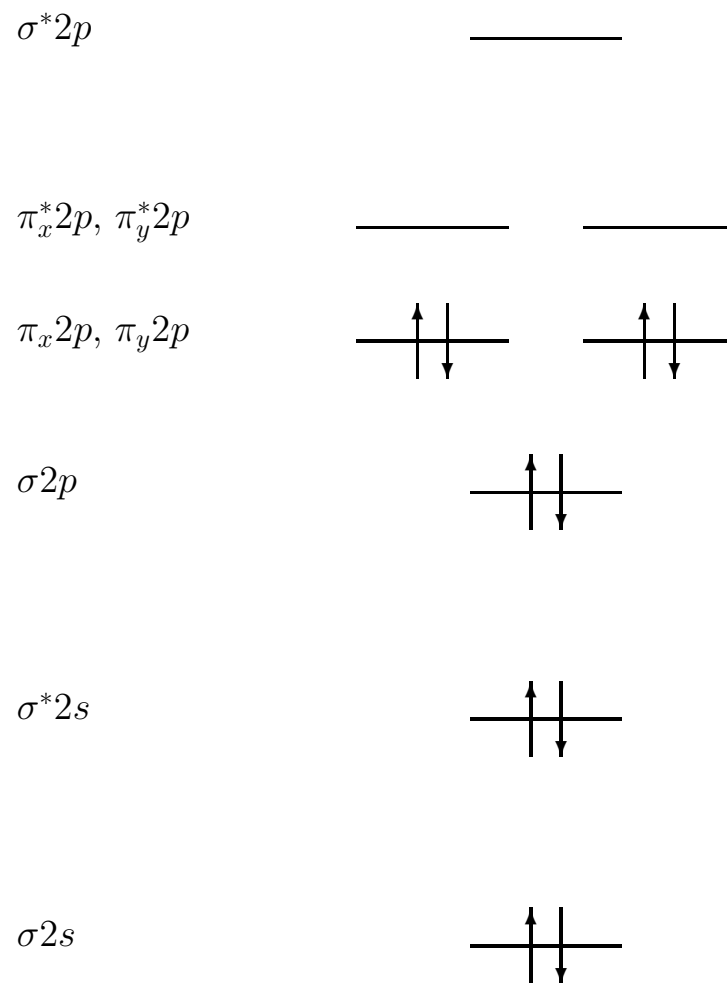


Abbildung 3.3: Die “besetzten” Molekülorbitale des  $N_2$ -Moleküls.

Um eine Grundlage für die weitere Diskussion zu haben, werden wir zunächst als eine erste, sehr grobe Näherung für die Lösung der Schrödingergleichung (3.3.3), die Zwei-Elektronen-Operatoren  $\hat{g}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_{i'})$  jener Gleichung vernachlässigen. Wir er-

halten dann die vereinfachte Schrödingergleichung

$$\begin{aligned}
\widehat{H}_{\text{elec}}^{(0)}\psi_e^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) &= \left[ \sum_{i=1}^n \widehat{h}(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i) \right] \psi_e^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) \\
&= E_{\text{elec}}^{(0)}\psi_e^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n).
\end{aligned} \tag{3.3.4}$$

Diese Gleichung beschreibt formal die Situation, bei welcher die Elektronen sich *unabhängig voneinander* [die Coulombwechselwirkung zwischen den Elektronen ist in den Funktionen  $\widehat{g}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_{i'})$  enthalten und wird also vernachlässigt] im Coulombfeld der Kerne bewegen. Die Näherung, die in der Gleichung (3.3.4) zum Ausdruck kommt, bezeichnet man als das *Modell unabhängiger Teilchen*.

Wir stellen uns jetzt vor, daß wir die Ein-Elektronen-Schrödingergleichung

$$\begin{aligned}
\widehat{h}(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1)\chi_j(\mathbf{r}_1) &= \left\{ -\frac{1}{2} \left[ \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2} \right] \right. \\
&\quad \left. - \sum_{\alpha=1}^N \frac{C_\alpha}{\sqrt{(X_\alpha^{(0)} - x_1)^2 + (Y_\alpha^{(0)} - y_1)^2 + (Z_\alpha^{(0)} - z_1)^2}} \right\} \chi_j(\mathbf{r}_1) \\
&= \epsilon_j \chi_j(\mathbf{r}_1)
\end{aligned} \tag{3.3.5}$$

gelöst und alle Eigenwerte  $\epsilon_j$  und Wellenfunktionen  $\chi_j(\mathbf{r}_1)$  ermittelt haben. Wir nehmen also zunächst die Molekülorbitale (oder nur *Orbitale*)  $\chi_j(\mathbf{r}_1)$  als Lösungen der Ein-Elektronen-Schrödingergleichung (3.3.5). Wir haben formal die Gleichung (3.3.5) für Elektron 1 gelöst, aber wegen der Ununterscheidbarkeit der Elektronen würden wir offensichtlich dieselben Lösungen finden, wenn wir die Gleichung für ein anderes Elektron  $i$  lösen würden.

Mit den Eigenwerten  $\epsilon_j$  und den Wellenfunktionen  $\chi_j(\mathbf{r}_1)$  können wir einfach Lösungen der vereinfachten  $n$ -Elektronen-Gleichung (3.3.4) konstruieren. Wir werden dies für ein Molekül mit 2 Elektronen als Beispiel vorführen:

Für 2 Elektronen wird die Gleichung (3.3.4)

$$\begin{aligned}
\widehat{H}_{\text{elec}}^{(0)}\psi_e^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= \left[ \widehat{h}(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1) + \widehat{h}(\mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2) \right] \psi_e^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \\
&= E_{\text{elec}}^{(0)}\psi_e^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2).
\end{aligned} \tag{3.3.6}$$

Wenn wir die Gleichung (3.3.5) für ein Elektron gelöst haben und damit die Orbitale  $\chi_j(\mathbf{r}_1)$  kennen, können wir Zwei-Elektronen-Funktionen als Produkte bilden:

$$\psi_{e(jk)}^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \chi_j(\mathbf{r}_1)\chi_k(\mathbf{r}_2). \quad (3.3.7)$$

Wir können diese Funktionen in die Gleichung (3.3.6) einsetzen, und wir finden, daß sie tatsächlich Lösungen dieser Gleichung sind. Wenn wir nämlich

$$\widehat{H}_{\text{elec}}^{(0)} = \widehat{h}(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1) + \widehat{h}(\mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2) \quad (3.3.8)$$

auf die Produktfunktion (3.3.7) wirken lassen, wirkt der Teiloperator  $\widehat{h}(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i)$  nur auf die Faktorfunktion, die von  $\mathbf{r}_i$  abhängt. Wir erhalten folglich

$$\begin{aligned} \widehat{H}_{\text{elec}}^{(0)}\psi_{e(jk)}^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= \widehat{H}_{\text{elec}}^{(0)}\{\chi_j(\mathbf{r}_1)\chi_k(\mathbf{r}_2)\} \\ &= \left[ \widehat{h}(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1) + \widehat{h}(\mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2) \right] \{\chi_j(\mathbf{r}_1)\chi_k(\mathbf{r}_2)\} \\ &= \chi_k(\mathbf{r}_2)\{\widehat{h}(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1)\chi_j(\mathbf{r}_1)\} + \chi_j(\mathbf{r}_1)\{\widehat{h}(\mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2)\chi_k(\mathbf{r}_2)\} \\ &= \chi_k(\mathbf{r}_2)\{\epsilon_j\chi_j(\mathbf{r}_1)\} + \chi_j(\mathbf{r}_1)\{\epsilon_k\chi_k(\mathbf{r}_2)\} \\ &= (\epsilon_j + \epsilon_k)\chi_j(\mathbf{r}_1)\chi_k(\mathbf{r}_2) \end{aligned} \quad (3.3.9)$$

indem wir die Gleichung (3.3.5) benutzt haben. Die Zwei-Elektronen-Funktion  $\psi_{e(jk)}^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  ist also eine Eigenfunktion des vereinfachten Hamiltonoperators  $\widehat{H}_{\text{elec}}^{(0)}$  mit dem Eigenwert  $\epsilon_j + \epsilon_k$ .

In analoger Weise kann man einfach nachvollziehen, daß für ein allgemeines  $n$ -Elektronensystem die Produktfunktion

$$\psi_{\text{product}}^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) = \chi_{j_1}(\mathbf{r}_1)\chi_{j_2}(\mathbf{r}_2)\chi_{j_3}(\mathbf{r}_3) \dots \chi_{j_n}(\mathbf{r}_n) = \prod_{i=1}^n \chi_{j_i}(\mathbf{r}_i) \quad (3.3.10)$$

in der das Elektron  $i$  im Orbital  $\chi_{j_i}(\mathbf{r}_i)$  “untergebracht” ist, die Gleichung

$$\widehat{H}_{\text{elec}}^{(0)}\psi_{\text{product}}^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) = \left( \sum_{i=1}^n \epsilon_i \right) \psi_{\text{product}}^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) \quad (3.3.11)$$

erfüllt. Diese Funktion ist also eine Eigenfunktion des vereinfachten Hamiltonoperators  $\widehat{H}_{\text{elec}}^{(0)}$  mit dem Eigenwert  $\sum_{i=1}^n \epsilon_i$ . Das heißt, im Modell unabhängiger Teilchen ist die Gesamtwellenfunktion ein Produkt der “besetzten” Molekülorbitale, und die Gesamtenergie ist die Summe der entsprechenden Orbitalenergien  $\epsilon_i$ .

### 3.4 Das Pauliprinzip

Im Abschnitt 3.3 haben wir als eine erste, grobe Näherung zur Lösung der elektronischen Schrödingergleichung die Coulombwechselwirkung zwischen den Elektronen vernachlässigt. Dadurch erhielten wir den vereinfachten Hamiltonoperator  $\widehat{H}_{\text{elec}}^{(0)}$  (Gleichung (3.3.4)). Wir haben dann gezeigt, daß wir formal Eigenfunktionen dieses Hamiltonoperators als Molekülorbitalprodukte  $\psi_{\text{product}}^{(0)}$  (Gleichung (3.3.10)) konstruieren können, wobei wir die Molekülorbitale  $\chi_j(\mathbf{r}_i)$  als Lösungen der Ein-Elektronen-Schrödingergleichung (3.3.5) eingeführt haben. Die Gleichung (3.3.5) beschreibt die Situation, bei welcher ein einziges Elektron sich im Coulombfeld der  $N$  festgehaltenen Kerne bewegt. In diesem Abschnitt werden wir die Eigenschaften der Produktfunktion  $\psi_{\text{product}}^{(0)}$  näher untersuchen. Wir werden dabei feststellen müssen, daß es selbst in der groben, durch die Gleichung (3.3.4) definierten Näherung (Vernachlässigung der Wechselwirkung zwischen den Elektronen) *nicht* möglich ist, die Produktfunktion  $\psi_{\text{product}}^{(0)}$  als angenäherte Wellenfunktion für ein  $n$ -Elektronensystem zu benutzen.

Wir betrachten wieder als Beispiel ein Zwei-Elektronen-System, für welches wir die Produktwellenfunktion (3.3.7)

$$\psi_{e(jk)}^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \chi_j(\mathbf{r}_1)\chi_k(\mathbf{r}_2). \quad (3.4.1)$$

konstruiert haben. Wir vergleichen jetzt zwei Punkte im Konfigurationsraum dieses Systems: Einen willkürlichen Punkt  $A$ , definiert durch die Koordinaten  $(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  und den Punkt  $B$ , in dem die beiden Elektronen relativ zum Punkt  $A$  vertauscht sind; Punkt  $B$  wird durch die Koordinaten  $(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)$  definiert. Wenn wir das differentielle Volumenelement im Konfigurationsraum als

$$dV = dx_1 dy_1 dz_1 dx_2 dy_2 dz_2 \quad (3.4.2)$$

definieren, ist die differentielle Wahrscheinlichkeit, daß das System mit der Wellenfunktion  $\psi_{e(jk)}^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  sich innerhalb dieses Volumenelementes beim Punkt  $A$  befindet, gegeben als

$$dP_A = |\psi_{e(jk)}^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)|^2 dV = |\chi_j(\mathbf{r}_1)|^2 |\chi_k(\mathbf{r}_2)|^2 dV, \quad (3.4.3)$$

und die differentielle Wahrscheinlichkeit, daß das System sich innerhalb des gleichen Volumenelementes beim Punkt  $B$  befindet, ist als

$$dP_B = |\psi_{e(jk)}^{(0)}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)|^2 dV = |\chi_j(\mathbf{r}_2)|^2 |\chi_k(\mathbf{r}_1)|^2 dV, \quad (3.4.4)$$

gegeben. Für Produktfunktionen mit  $\chi_j \neq \chi_k$  werden im allgemeinen die beiden differentiellen Wahrscheinlichkeiten  $dP_A$  und  $dP_B$  ungleich, das heißt

$$dP_A \neq dP_B. \quad (3.4.5)$$

*Dies ist aber vernunftwidrig!* Die beiden Punkte  $A$  und  $B$  unterscheiden sich nur dadurch, daß wir zwei identische, ununterscheidbare Elektronen vertauscht haben. Wenn wir uns vorstellen, daß wir die augenblickliche Konfiguration des Systems ermitteln könnten [indem wir zum Beispiel das Molekül photographieren könnten], wären wir nicht in der Lage, die beiden Konfigurationen  $A$  und  $B$  zu unterscheiden, weil die beiden Elektronen völlig identisch sind. Eine akzeptable Theorie kann deshalb nicht eine der beiden Konfigurationen bevorzugen. Sie muß die gleiche differentielle Wahrscheinlichkeit in den Punkten  $A$  und  $B$  liefern. Wir folgern, daß die Produktfunktion (3.4.1) keine korrekte Beschreibung des Zwei-Elektronen-Systems liefern kann.

Wir müssen fordern, daß eine Zwei-Elektronen-Wellenfunktion  $\psi_e(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  die gleiche Wahrscheinlichkeit in den Punkten  $A$  und  $B$  liefert, das heißt

$$|\psi_e(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)|^2 = |\psi_e(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)|^2 \quad (3.4.6)$$

oder

$$\psi_e(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) = e^{i\theta} \psi_e(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (3.4.7)$$

wobei  $\theta$  eine reelle Zahl ist, so daß  $|e^{i\theta}|^2 = 1$ . Ferner können wir die beiden Elektronen *zweimal* vertauschen und erhalten dann

$$\psi_e(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = e^{i\theta} \psi_e(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) = (e^{i\theta})^2 \psi_e(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (3.4.8)$$

so daß  $(e^{i\theta})^2 = 1$  und damit  $e^{i\theta} = \pm 1$  ist.

Für eine allgemeine  $n$ -Elektronenfunktion gilt analogerweise

$$\begin{aligned} \psi_e(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_n) &= e^{i\theta} \psi_e(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_n) \\ &= \pm \psi_e(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_n). \end{aligned} \quad (3.4.9)$$

Die Produktfunktion  $\psi_{\text{product}}^{(0)}$  (Gleichung (3.3.10)) erfüllt normalerweise nicht diese Bedingung.

Wir müssen hier feststellen, daß wir bei der Konstruktion der Produktfunktion  $\psi_{\text{product}}^{(0)}$  einen Fehler begangen haben. Der Fehler ist, daß wir nicht die *Symmetrie* des  $n$ -Elektronensystems berücksichtigt haben. Im  $n$ -Elektronensystem

können wir zwei Elektronen vertauschen, ohne die physikalische Situation scheinbar zu verändern. Man sagt, daß die Vertauschung zweier Elektronen eine *Symmetrieoperation* dieses Systems ist<sup>1</sup>. Die zentrale Aussage, die wir anhand von Symmetrieargumenten machen können, ist: Wenn zwei Konfigurationen eines Systems durch eine Symmetrieoperation verbunden sind, dann kann die Quantenmechanik nicht eine dieser Konfigurationen bevorzugen. Die beiden Konfigurationen müssen dieselbe Wahrscheinlichkeit haben.

Aus der Tatsache, daß die Vertauschung zweier Elektronen eine Symmetrieoperation eines  $n$ -Elektronensystems ist, konnten wir folgern, daß eine akzeptable  $n$ -Elektronen-Wellenfunktion die Gleichung (3.4.9) erfüllen muß. Die Symmetrieargumente allein erlauben jedoch nicht, den Wert der Konstante  $e^{i\theta}$  zu ermitteln. Es gibt aber ein Naturgesetz, das sogenannte *Pauliprinzip*, das uns den Wert dieser Konstante vorschreibt. Das Pauliprinzip unterscheidet zwei Typen von Teilchen:

1. *Fermionen* sind Teilchen mit halbzahliger Spinquantenzahl  $s = 1/2, 3/2, \dots$ . Beispiele für Fermionen sind Elektronen, Protonen und Neutronen.
2. *Bosonen* sind Teilchen mit ganzzahliger Spinquantenzahl  $s = 0, 1, 2, \dots$ . Beispiele für Bosonen sind Deuteronen und Photonen.

Eine Aussage des Pauliprinzips ist nun: Wenn ein System identische Fermionen enthält, dann muß bei der Vertauschung zweier identischen Fermionen die Wellenfunktion ihr Vorzeichen wechseln. Man sagt, daß Fermionen der *Fermi-Dirac Statistik* gehorchen. Da Elektronen den Spin  $s = 1/2$  haben und folglich Fermionen sind, bedeutet dies, daß die Konstante in den Gleichungen (3.4.7) und (3.4.9)

$$e^{i\theta} = e^{i\pi} = -1 \quad (3.4.10)$$

ist, und die allgemeine Gleichung (3.4.9) wird

$$\psi_e(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_n) = -\psi_e(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_n). \quad (3.4.11)$$

Man sagt, daß die Wellenfunktion bezüglich der Vertauschung zweier Elektronen *antisymmetrisch* ist.

---

<sup>1</sup>Die formale Definition einer Symmetrieoperation  $\hat{S}$  ist, daß sie mit dem Hamiltonoperator  $\hat{H}$  des betrachteten Systems kommutiert:  $[\hat{S}, \hat{H}] = 0$ . Symmetriebetrachtungen spielen in der Quantenmechanik eine wichtige Rolle; diese Themen werden im Buch "Molecular Symmetry and Spectroscopy" von P.R. Bunker [Academic Press, New York, 1979, ISBN 0-12-141350-0] behandelt.

Für Bosonen gilt nach dem Pauliprinzip, daß die Wellenfunktion bei Vertauschung von zwei identischen Bosonen unverändert bleibt, das heißt, die Wellenfunktion ist *symmetrisch*. Man sagt, daß Bosonen der *Bose-Einstein Statistik* gehorchen. Wir werden uns hier ausschließlich mit Elektronen beschäftigen und werden deshalb nicht näher auf die Verhältnisse der Bosonen eingehen.

Das Pauliprinzip stellt sicher, daß die elektronischen Wellenfunktionen bei der Vertauschung von Elektronen die korrekten Symmetrieeigenschaften haben. Wir müssen uns jetzt überlegen, wie wir, ausgehend von den Molekülorbitalen  $\chi_j(\mathbf{r}_i)$ ,  $n$ -Elektronen-Funktionen konstruieren können, die das Pauliprinzip erfüllen. Für zwei Elektronen wäre die einfachste akzeptable Funktion, die man sich vorstellen könnte, offensichtlich für  $\chi_j \neq \chi_k$

$$\psi_{\text{asymm}(jk)}^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \chi_j(\mathbf{r}_1)\chi_k(\mathbf{r}_2) - \chi_k(\mathbf{r}_1)\chi_j(\mathbf{r}_2) \}. \quad (3.4.12)$$

Wir erkennen diese Funktion als den Wert der *Determinante*

$$\psi_{\text{asymm}(jk)}^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \chi_j(\mathbf{r}_1) & \chi_k(\mathbf{r}_1) \\ \chi_j(\mathbf{r}_2) & \chi_k(\mathbf{r}_2) \end{vmatrix}. \quad (3.4.13)$$

Determinanten sind im Buch "Mathematik für Chemiker" von H.G. Zachmann [Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr., 1974] definiert. Wir werden diese Definition hier im wesentlichen wiederholen:

Einer quadratischen Matrix  $\mathbf{A}$  aus  $n$  Zeilen und  $n$  Spalten mit den Elementen  $a_{ik}$  kann man immer eine sogenannte Determinante  $n$ -ter Ordnung zuordnen. Man versteht darunter den mathematischen Ausdruck, der aus den Elementen der Matrix in folgender Weise gebildet wird: Man wählt zunächst aus jeder Zeile und aus jeder Spalte der Matrix jeweils genau ein Element, ordnet diese Elemente nach den Zeilen und bildet ihr Produkt:

$$a_{1j_1} a_{2j_2} \dots a_{nj_n}.$$

Die Größen  $j_1 j_2 \dots j_n$  sind die jeweiligen Spaltenindizes. Da aus jeder Spalte genau ein Element gewählt wurde, bilden die Spaltenindizes  $j_1 j_2 \dots j_n$  eine Permutation der Zahlen 1 bis  $n$ . Wenn es sich um eine gerade Permutation handelt (das heißt, wenn man eine gerade Anzahl von Vertauschungen von je zwei Elementen braucht, um diese Permutation aus den Zahlen 1, 2,  $\dots$ ,  $n$ , das heißt, aus der *Referenzpermutation*, herzustellen), so fügen wir dem Produkt das positive Vorzeichen bei. Bei einer ungeraden Permutation (das heißt, wenn man eine ungerade Anzahl von Vertauschungen

von je zwei Elementen braucht, um diese Permutation aus den Zahlen  $1, 2, \dots, n$  herzustellen) das negative Vorzeichen. Das kann man dadurch zum Ausdruck bringen, daß man vor das Produkt den Faktor  $(-1)^{t(j_1 j_2 \dots j_n)}$  setzt, wobei  $t(j_1 j_2 \dots j_n)$  die Zahl der Vertauschungen von je zwei Elementen angibt, die von der Zahlenfolge  $1, 2, \dots, n$  zur Folge  $j_1 j_2 \dots j_n$  führt. Eine Vertauschung von zwei Elementen wird auch eine *Transposition* genannt. Anschließend bilden wir die Summe über Produkte für alle  $n!$  Permutationen der Spaltenindizes, was wir durch ein Summenzeichen ohne Angabe der Grenzen angeben wollen

$$\sum (-1)^{t(j_1 j_2 \dots j_n)} a_{1j_1} a_{2j_2} \dots a_{nj_n}.$$

Die so erhaltene Summe stellt die gesuchte Determinante dar. Sie wird durch das Symbol  $|\mathbf{A}|$  oder auch durch das gesamte Koeffizientenschema, das zwischen zwei senkrechten Linien geschrieben wird, bezeichnet. Es gilt somit

$$|\mathbf{A}| = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \dots & a_{2n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & \dots & a_{nn} \end{vmatrix} = \sum (-1)^{t(j_1 j_2 \dots j_n)} a_{1j_1} a_{2j_2} \dots a_{nj_n}. \quad (3.4.14)$$

Zwei Eigenschaften der Determinanten sind hier besonders wichtig:

1. Vertauscht man zwei Zeilen (oder zwei Spalten) einer Determinante, so wechselt sie ihr Vorzeichen.
2. Eine Determinante mit zwei gleichen Zeilen (oder zwei gleichen Spalten) hat den Wert Null.

Die Gleichung (3.4.13) zeigt, wie man, ausgehend von den Molekülorbitalen  $\chi_j$ , für zwei Elektronen eine Wellenfunktion, die das Pauliprinzip erfüllt, als eine Determinante konstruieren kann. Wir können dieses Verfahren für  $n$  Elektronen verallgemeinern und erhalten dann die Funktion:

$$\psi_{\text{determinant}}^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{r}_1) & \chi_2(\mathbf{r}_1) & \dots & \chi_n(\mathbf{r}_1) \\ \chi_1(\mathbf{r}_2) & \chi_2(\mathbf{r}_2) & \dots & \chi_n(\mathbf{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \chi_1(\mathbf{r}_n) & \chi_2(\mathbf{r}_n) & \dots & \chi_n(\mathbf{r}_n) \end{vmatrix}. \quad (3.4.15)$$

Wenn wir in der Funktion  $\psi_{\text{determinant}}^{(0)}$  zwei Elektronen vertauschen, entspricht dies einer Vertauschung zweier Zeilen der Determinante, wodurch die Determinante ihr



Vorzeichen wechselt. Die Funktion  $\psi_{\text{determinant}}^{(0)}$  erfüllt folglich die Gleichung (3.4.11) und damit das Pauliprinzip.

Es lässt sich einfach zeigen, daß die Funktion  $\psi_{\text{determinant}}^{(0)}$  eine Eigenfunktion des vereinfachten Hamiltonoperators  $\widehat{H}_{\text{elec}}^{(0)}$

$$\widehat{H}_{\text{elec}}^{(0)} \psi_{\text{determinant}}^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) = \left( \sum_{i=1}^n \epsilon_i \right) \psi_{\text{determinant}}^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) \quad (3.4.16)$$

mit dem Eigenwert  $\sum_{i=1}^n \epsilon_i$  ist, genau wie die Produktfunktion  $\psi_{\text{product}}^{(0)}$  (Gleichung (3.3.10)-(3.3.11)). In der Determinante  $\psi_{\text{determinant}}^{(0)}$  haben wir folglich eine Funktion gefunden, die dieselben Eigenschaften als  $\psi_{\text{product}}^{(0)}$  hat, aber zusätzlich das Pauliprinzip erfüllt. Im Gegensatz zur Funktion  $\psi_{\text{product}}^{(0)}$  dürfen wir also  $\psi_{\text{determinant}}^{(0)}$  als eine grobe Näherung an die wirkliche  $n$ -Elektronen-Wellenfunktion benutzen.

### 3.5 Der Elektronenspin

Offensichtlich können wir bei der Aufstellung der Determinanten-Funktion (3.4.15) jede Orbitalfunktion  $\chi_j(\mathbf{r}_i)$  *nur einmal* verwenden. Würden wir  $\chi_j(\mathbf{r}_i)$  zweimal einsetzen, würde die Determinante zwei gleiche Spalten haben. Sie hätte dann den Wert Null und wäre als Wellenfunktion unbrauchbar. Wie wir die Theorie entwickelt haben, ist es nur möglich, ein einziges Elektron in jedem Orbital unterzubringen. Dies widerspricht aber der bekannten Regel, die zum Beispiel bei der Aufstellung des periodischen Systems der Elemente verwendet wird, daß nämlich ein Orbital durch zwei Elektronen “besetzt” werden kann. Um unsere Theorie mit dieser Regel in Übereinstimmung zu bringen, müssen wir die Effekte des *Elektronenspins* berücksichtigen.

Erfahrungsgemäß weiß man, daß jedes Elektron einen “inneren” Drehimpuls, den Spin, und ein zugehöriges magnetisches Moment hat. Man kann sich das Elektron als ein kleines, geladenes Bällchen vorstellen, das rotiert, wodurch der Drehimpuls und das magnetische Moment erzeugt werden. Es ist bekannt, daß ein gewöhnlicher, “räumlicher” Drehimpuls  $\widehat{\mathbf{J}}$  [erzeugt durch die räumliche Bewegung eines Teilchensystems] mit kartesischen Komponenten  $(\widehat{J}_X, \widehat{J}_Y, \widehat{J}_Z)$  quantenmechanisch durch Eigenfunktionen der Operatoren

$$\widehat{\mathbf{J}}^2 = \widehat{J}_X^2 + \widehat{J}_Y^2 + \widehat{J}_Z^2 \quad (3.5.1)$$

und  $\widehat{J}_Z$  beschrieben wird. Diese Eigenfunktionen können als  $|J, M_J\rangle$  geschrieben

werden, und sie erfüllen die Gleichungen (in atomaren Einheiten)

$$\hat{\mathbf{J}}^2|J, M_J\rangle = J(J+1)|J, M_J\rangle \quad (3.5.2)$$

und

$$\hat{J}_Z|J, M_J\rangle = M_J|J, M_J\rangle, \quad (3.5.3)$$

wobei die Quantenzahl  $J = 0, 1, 2, \dots$ , und  $M_J = -J, -J+1, \dots, J-1, J$ . Der Spin eines Elektrons erfüllt völlig analoge Gleichungen. Wir können den Spin des Elektrons  $i$  als einen Operatorvektor  $(\hat{s}_{X,i}, \hat{s}_{Y,i}, \hat{s}_{Z,i})$  einführen, dieser Vektor hat das Betragsquadrat

$$\hat{\mathbf{s}}_i^2 = \hat{s}_{X,i}^2 + \hat{s}_{Y,i}^2 + \hat{s}_{Z,i}^2. \quad (3.5.4)$$

In völliger Analogie mit dem "räumlichen" Drehimpuls hat der Elektronenspin Eigenfunktionen,  $|s_i, m_{s,i}\rangle$ , die die folgenden Gleichungen erfüllen:

$$\hat{s}_i^2|s_i, m_{s,i}\rangle = s_i(s_i+1)|s_i, m_{s,i}\rangle \quad (3.5.5)$$

und

$$\hat{s}_{Z,i}|s_i, m_{s,i}\rangle = m_{s,i}|s_i, m_{s,i}\rangle. \quad (3.5.6)$$

Für jedes Elektron hat  $s_i$  aber den festen Wert  $1/2$ . Die Quantenzahl  $m_{s,i}$  kann die Werte  $-s_i, -s_i+1, \dots, s_i$  annehmen, das heißt die beiden Werte  $-1/2$  und  $1/2$ . Für jedes Elektron existieren also zwei *Spinfunktionen*,  $|\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$  und  $|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle$ . Gewöhnlicherweise verwendet man die Namen

$$\alpha(\xi) = \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \quad (3.5.7)$$

und

$$\beta(\xi) = \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle. \quad (3.5.8)$$

In den Gleichungen (3.5.7) und (3.5.8) wird angedeutet, daß die Spinfunktionen  $\alpha$  und  $\beta$  von *Spinkoordinaten*  $\xi$  abhängig sind. Die genaue Natur dieser Spinkoordinaten ist uns nicht bekannt, aber wir bezeichnen sie hier symbolisch als  $\xi$ . Es wird angenommen, daß die Spinfunktionen  $\alpha$  und  $\beta$  normiert sind:

$$\int \alpha(\xi)^* \alpha(\xi) d\xi = 1 \quad (3.5.9)$$

und

$$\int \beta(\xi)^* \beta(\xi) d\xi = 1 \quad (3.5.10)$$

und daß sie orthogonal zueinander sind

$$\int \alpha(\xi)^* \beta(\xi) d\xi = \int \beta(\xi)^* \alpha(\xi) d\xi = 0. \quad (3.5.11)$$

Ferner erfüllen die Spinfunktionen  $\alpha$  und  $\beta$  offensichtlich die Eigenwertgleichungen (3.5.5) und (3.5.6)

$$\widehat{s}_i^2 \alpha(\xi_i) = s_i(s_i + 1)\alpha(\xi_i) = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{2} + 1 \right) \alpha(\xi_i) = \frac{3}{4} \alpha(\xi_i) \quad (3.5.12)$$

$$\widehat{s}_i^2 \beta(\xi_i) = s_i(s_i + 1)\beta(\xi_i) = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{2} + 1 \right) \beta(\xi_i) = \frac{3}{4} \beta(\xi_i), \quad (3.5.13)$$

$$\widehat{s}_{Z,i} \alpha(\xi_i) = \frac{1}{2} \alpha(\xi_i) \quad (3.5.14)$$

und

$$\widehat{s}_{Z,i} \beta(\xi_i) = -\frac{1}{2} \beta(\xi_i). \quad (3.5.15)$$

Die Erfahrung zeigt: Wenn wir eine Theorie der Elektronenbewegung eines Moleküls entwickeln wollen, deren Ergebnisse einigermaßen mit den beobachteten Daten übereinstimmt, müssen wir den Elektronenspin wie folgt berücksichtigen:

Wenn wir die Orbitalfunktionen  $\chi_j(\mathbf{r}_i)^2$  mit den Spinfunktionen  $\alpha(\xi_i)$  und  $\beta(\xi_i)$  kombinieren, erhalten wir dadurch die *Spinorbitale*

$$\psi_{j,\alpha}(\mathbf{r}_i, \xi_i) = \chi_j(\mathbf{r}_i) \alpha(\xi_i) \quad (3.5.16)$$

oder

$$\psi_{j,\beta}(\mathbf{r}_i, \xi_i) = \chi_j(\mathbf{r}_i) \beta(\xi_i). \quad (3.5.17)$$

Die Determinanten werden nun auf der Basis der Spinorbitale aufgestellt. Mit einer gegebenen Raumfunktion  $\chi_j(\mathbf{r}_i)$  können wir nun die zwei verschiedenen Spinorbitale (3.5.16) und (3.5.17) erhalten. Da sie verschieden sind, können sie gleichzeitig in der Determinante vorkommen, und wir können also eine Raumfunktion zweimal "verwenden", einmal mit  $\alpha$ -Spin und einmal mit  $\beta$ -Spin. Dies entspricht unserer Erwartung, daß wir jedes Orbital mit zwei Elektronen "besetzen" dürfen. Eine Determinante, die in dieser Weise aufgestellt ist, nennt man eine *Slater-Determinante*. In dem Falle, bei welchen die Anzahl der Elektronen  $n$  gerade ist,  $n = 2m$ , können wir die folgende Determinante erhalten:

$$\psi_{\text{determinant}}^{(0)}(\mathbf{r}_1, \xi_1, \mathbf{r}_2, \xi_2, \dots, \mathbf{r}_n, \xi_n)$$

---

<sup>2</sup>Diese Funktionen hängen nur von den *Raumkoordinaten*  $\mathbf{r}_i$  der Elektronen ab; wir werden sie deshalb im weiteren Text *Raumfunktionen* nennen. Andere übliche Bezeichnungen für diese Funktionen sind *Ortsfunktionen* oder *Bahnfunktionen*.

$$= \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{r}_1)\alpha(\xi_1) & \chi_1(\mathbf{r}_1)\beta(\xi_1) & \chi_2(\mathbf{r}_1)\alpha(\xi_1) & \dots & \chi_m(\mathbf{r}_1)\beta(\xi_1) \\ \chi_1(\mathbf{r}_2)\alpha(\xi_2) & \chi_1(\mathbf{r}_2)\beta(\xi_2) & \chi_2(\mathbf{r}_2)\alpha(\xi_2) & \dots & \chi_m(\mathbf{r}_2)\beta(\xi_2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \chi_1(\mathbf{r}_n)\alpha(\xi_n) & \chi_1(\mathbf{r}_n)\beta(\xi_n) & \chi_2(\mathbf{r}_n)\alpha(\xi_n) & \dots & \chi_m(\mathbf{r}_n)\beta(\xi_n) \end{vmatrix} \quad (3.5.18)$$

bei welcher alle Raumbfunktionen zweimal besetzt sind.

Im allgemeinen kann man erreichen, daß die Raumorbitale  $\chi_j(\mathbf{r}_i)$  orthogonal zueinander sind:

$$\int \chi_j(\mathbf{r}_1)^* \chi_k(\mathbf{r}_1) dx_1 dy_1 dz_1 = 0 \text{ wenn } j \neq k \quad (3.5.19)$$

und wir gehen davon aus, daß diese Funktionen normiert sind

$$\int \chi_j(\mathbf{r}_1)^* \chi_j(\mathbf{r}_1) dx_1 dy_1 dz_1 = 1. \quad (3.5.20)$$

Unter diesen Voraussetzungen wird die Slaterdeterminante (3.5.18) durch den Faktor  $\frac{1}{\sqrt{n!}}$  normiert.

Genau wie die Determinante (3.4.15) ist die Spinorbital-Determinante (3.5.18) eine Eigenfunktion des vereinfachten Hamiltonoperators  $\widehat{H}_{\text{elec}}^{(0)}$ . Für die besondere Determinante (3.5.18), bei welcher alle Raumbfunktionen zweimal verwendet wurden, ist der Eigenwert  $2 \sum_{j=1}^m \epsilon_j$ , weil jede Raumbfunktion  $\chi_j(\mathbf{r}_i)$  mit zwei Elektronen besetzt ist und deshalb mit  $2\epsilon_j$  zur Gesamtenergie beiträgt.

In diesem Kapitel haben wir gezeigt, wie auf der Basis von Ein-Elektronen-Funktionen (*Orbitalen*)  $\chi_j(\mathbf{r}_i)$   $n$ -Elektronen-Funktionen konstruiert werden können, die das Pauliprinzip erfüllen und den Elektronenspin berücksichtigen. Wir haben hier die Ein-Elektronen-Funktionen in einer sehr groben Näherung eingeführt, indem wir die Wechselwirkung zwischen den Elektronen völlig vernachlässigt haben. Im nächsten Kapitel werden wir sehen, wie wir in einer sogenannten Hartree-Fock-Berechnung die quantenmechanische Beschreibung des Moleküls verbessern können, indem wir neue Orbitale berechnen werden, die die Wechselwirkung zwischen den Elektronen in der bestmöglichen Weise beschreiben.

æ

# Kapitel 4

## Das Hartree-Fock-Verfahren I

### 4.1 Der LCAO-Ansatz

Im Kapitel 3 wurde erklärt, wie man, ausgehend von Spinorbitalen

$$\psi_{j,\alpha}(\mathbf{r}_i, \xi_i) = \chi_j(\mathbf{r}_i)\alpha(\xi_i) \quad (4.1.1)$$

und

$$\psi_{j,\beta}(\mathbf{r}_i, \xi_i) = \chi_j(\mathbf{r}_i)\beta(\xi_i) \quad (4.1.2)$$

(wobei  $\mathbf{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$  die Raumkoordinaten und  $\xi_i$  die Spinkoordinaten eines willkürlich gewählten Elektrons  $i$  sind) eine  $n$ -Elektronen-Wellenfunktion als eine Determinante aufstellen kann. Wir haben die Raumfunktionen  $\chi_j(\mathbf{r}_i)$  als Lösungen der Ein-Elektronen-Schrödingergleichung (3.3.5) eingeführt, das heißt, diese Funktionen beschreiben die Situation, bei welcher ein einziges Elektron sich im Coulombfeld der festgehaltenen Kerne bewegt. Im vorliegenden Abschnitt werden wir erörtern, wie wir die Funktionen  $\chi_j(\mathbf{r}_i)$  in einer besseren Näherung erhalten können.

Im Abschnitt 1.9 dieses Textes wurde diskutiert, wie man eine unbekannte Wellenfunktion  $\psi_m(q_1, q_2, \dots, q_n)$ , die als Lösung einer Schrödingergleichung gesucht wird,

$$\widehat{H}\psi_m(q_1, q_2, \dots, q_n) = E_m\psi_m(q_1, q_2, \dots, q_n), \quad (4.1.3)$$

als Linearkombination *bekannter Basisfunktionen*  $\phi_k^{(0)}$  schreiben kann (Gleichung

(1.9.3))

$$\psi_m(q_1, q_2, \dots, q_n) = \sum_k c_{km} \phi_k^{(0)}(q_1, q_2, \dots, q_n) \quad (4.1.4)$$

wobei die Summe im allgemeinen unendlich viele Summanden hat. In der Gleichung (1.9.15)

$$\psi_m(q_1, q_2, \dots, q_n) \approx \sum_{k=0}^N c_{km} \phi_k^{(0)}(q_1, q_2, \dots, q_n) \quad (4.1.5)$$

wurde angedeutet, daß man, um praktische Rechnungen durchführen zu können, die Funktion  $\psi_m(q_1, q_2, \dots, q_n)$  als eine Linearkombination einer endlichen Anzahl Basisfunktionen annähern muß. In dieser Näherung können die Energie  $E_m$  und die Entwicklungskoeffizienten  $c_{km}$  bestimmt werden.

Bei den Elektronenstrukturberechnungen von Atomen und Molekülen, die in dieser Vorlesungsreihe beschrieben werden, benutzen wir die Gleichung (4.1.5), um die Raumorbitale  $\chi_j(\mathbf{r}_i)$  als Linearkombinationen einer endlichen Anzahl  $N_{orb}$  bekannter Basisfunktionen  $\phi_\mu(\mathbf{r}_i)$  auszudrücken, das heißt

$$\chi_j(\mathbf{r}_i) = \sum_{\mu=1}^{N_{orb}} c_{\mu j} \phi_\mu(\mathbf{r}_i). \quad (4.1.6)$$

In der Gleichung (4.1.6) folgen wir einer in der Quantenchemie üblichen Konvention, wonach man lateinische Buchstaben als Indizes für Molekülorbitale und griechische Buchstaben als Indizes für Basisfunktionen verwendet.

Um den Ansatz in der Gleichung (4.1.6) machen zu können, müssen wir die Basisfunktionen  $\phi_\mu(\mathbf{r}_i)$  spezifizieren. In einfachen quantenchemischen Berechnungen hat man oft diese Funktionen als *Atomorbitale* gewählt, das heißt, als die Eigenfunktionen des Wasserstoffatoms. Auf jeden Kern des Moleküls wird dann ein Satz von Atomorbitalen *lokalisiert*, und der Gesamtsatz aller solchen Orbitale (für alle Kerne des Moleküls) wird als *Basissatz* verwendet. Das mit der Gleichung (4.1.6) verbundene Verfahren zur Berechnung von Molekülorbitalen wurde folglich *LCAO*-Theorie [**L**inear **C**ombinations of **A**tomic **O**rbitals] genannt. Man muß nicht notwendigerweise Atomorbitale als Basisfunktionen verwenden. Wir können jedes vollständige Funktionensystem als Basisfunktionen verwenden.

Normalerweise ist es zweckmäßig, die Basisfunktionen so zu wählen, daß jede Basisfunktion auf einem bestimmten Kern lokalisiert ist. Dadurch erreicht man, daß die Basisfunktionen für alle Kerngeometrien definiert sind. Man ordnet also jedem Kern einen Satz von Basisfunktionen zu, die nur von der Ladung des Kerns abhängig sind, und nimmt als den gesamten Basissatz die Gesamtheit der Basisfunktionen

Tabelle 4.1: Atomorbitale und Slaterorbitale

Ein-Elektronen-Atom	Slater-Orbitale
$\phi_{1s} = \sqrt{\frac{Z^3}{\pi}} \exp(-Zr)$	$\phi_{1s} = \sqrt{\frac{\zeta_1^3}{\pi}} \exp(-\zeta_1 r)$
$\phi_{2s} = \sqrt{\frac{Z^5}{32\pi}} \left(\frac{2}{Z} - r\right) \exp(-Zr/2)$	$\phi_{2s} = \sqrt{\frac{\zeta_2^5}{96\pi}} r \exp(-\zeta_2 r/2)$
$\phi_{2p_x} = \sqrt{\frac{Z^5}{32\pi}} x \exp(-Zr/2)$	$\phi_{2p_x} = \sqrt{\frac{\zeta_2^5}{32\pi}} x \exp(-\zeta_2 r/2)$

aller Kerne. Im allgemeinen werden in quantenchemischen Berechnungen nur zwei Typen solcher Kern-Basisfunktionen verwendet: *Slater-Typ Orbitale (STO's)* oder *Gauß-Typ Orbitale (GTO's)*.

In der Tabelle 4.1 werden die ersten drei STO's mit den ersten drei Atomorbitalen verglichen. Diese Atomorbitale sind die *exakten* Eigenfunktionen eines Systems, das sich aus einem Kern mit Ladung  $Z$  [*atomare Einheiten! In SI-Einheiten wäre die Ladung  $Ze$* ] und einem Elektron zusammensetzt. Für ein Atomorbital ist  $r$  der Abstand zwischen dem Kern und dem Elektron; für ein STO ist  $r$  der Abstand zwischen dem Elektron und dem Kern, auf welchen das STO lokalisiert ist. Analogerweise sind für die Orbitale  $(x, y, z)$  die kartesischen Koordinaten des Elektrons in einem Koordinatensystem maßgeblich, dessen Achsen mit den Achsen unseres  $XYZ$ -Systems (siehe Abschnitt 2.1) parallel sind, *dessen Ursprungspunkt aber in dem Kern liegt, auf welchen das Orbital lokalisiert ist*. Für die STO's in der Tabelle 4.1 sind die  $\zeta_i$  Konstanten, die die Größe des Orbitals definieren. Slater [*Phys. Rev.* **36**, 57 (1930)] gibt Standardwerte für diese Parameter an. Wenn wir die Atomorbitale und die STO's vergleichen, sehen wir, daß die beiden Orbitaltypen einander sehr ähnlich sind. STO's sind also im wesentlichen Atomorbitale. Wir erkennen auch die Bedeutung der Parameter  $\zeta_i$  der STO's. Sie treten anstatt der Kernladung  $Z$  für das Ein-Elektronen-Atom auf und definieren also die "Zentralladung", die das Elektron im STO beeinflußt. Ist ein STO auf einem Kern  $\alpha$  mit Ladung  $C_\alpha$  lokalisiert, gilt meistens für Elektronen in äusseren Orbitalen  $\zeta_i < C_\alpha$ , weil die Ladung des Kerns durch die Elektronen in den inneren Orbitalen teilweise abgeschirmt wird.

Wir werden in Kürze sehen, daß wir, um die elektronische Schrödingergleichung auf der Basis der Basisfunktionen  $\phi_\mu(\mathbf{r}_i)$  [die entweder STO's oder GTO's sind] lösen zu können, die folgenden Integrale berechnen müssen:

$$\begin{aligned} & \langle \phi_\lambda | \hat{h}(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i) | \phi_\mu \rangle \\ &= \int \phi_\lambda(\mathbf{r}_i)^* \left\{ -\frac{1}{2} \left[ \frac{\partial^2 \phi_\mu}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2 \phi_\mu}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2 \phi_\mu}{\partial z_i^2} \right] \right. \\ & \quad \left. - \sum_{\alpha=1}^N \frac{C_\alpha \phi_\mu(\mathbf{r}_i)}{\sqrt{(X_\alpha^{(0)} - x_i)^2 + (Y_\alpha^{(0)} - y_i)^2 + (Z_\alpha^{(0)} - z_i)^2}} \right\} dx_i dy_i dz_i \quad (4.1.7) \end{aligned}$$

und

$$\begin{aligned} & \langle \phi_\lambda \phi_\nu | \hat{g}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_{i'}) | \phi_\mu \phi_\sigma \rangle \\ &= \int \frac{\phi_\lambda(\mathbf{r}_i)^* \phi_\nu(\mathbf{r}_{i'})^* \phi_\mu(\mathbf{r}_i) \phi_\sigma(\mathbf{r}_{i'})}{\sqrt{(x_i - x_{i'})^2 + (y_i - y_{i'})^2 + (z_i - z_{i'})^2}} dx_i dy_i dz_i dx_{i'} dy_{i'} dz_{i'}, \quad (4.1.8) \end{aligned}$$

wobei die Operatoren  $\hat{h}(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i)$  und  $\hat{g}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_{i'})$  durch die Gleichungen (3.2.3) und (3.2.4) definiert sind. Es stellt sich nun heraus, daß es nicht möglich ist, für Slater-Typ Orbitale (oder für Atomorbitale) analytische Ausdrücke für diese Integrale herzuleiten. Um praktische Berechnungen mit Slater-Typ Orbitalen durchführen zu können, muß man die Integrale  $\langle \phi_\lambda | \hat{h}(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i) | \phi_\mu \rangle$  und  $\langle \phi_\lambda \phi_\nu | \hat{g}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_{i'}) | \phi_\mu \phi_\sigma \rangle$  *numerisch* berechnen, das heißt, man muß das Integral durch eine Summe mit sehr vielen Summanden annähern und diese Summe im Rechner bilden. Diese *numerische Integration* ist ein mühsamer Prozeß, der sehr viel Rechenzeit kostet. Aus diesem Grund werden Slater-Typ Orbitale in praktischen Berechnungen wenig verwendet, auch wenn sie von einem physikalischen Gesichtspunkt als Basisfunktionen sehr geeignet erscheinen, weil sie den jeweiligen Atomorbitalen so ähnlich sind.

Die am meisten verwendeten Basisfunktionen sind *Gauß-Typ Orbitale* (GTO's). Aus physikalischer Sicht sind sie als Basisfunktionen weniger geeignet als STO's, weil sie den Atomorbitalen weniger ähnlich sind, aber die GTO's haben den großen Vorteil, daß man mit GTO's als Basisfunktionen analytische Ausdrücke für die Integrale  $\langle \phi_\lambda | \hat{h}(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i) | \phi_\mu \rangle$  und  $\langle \phi_\lambda \phi_\nu | \hat{g}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_{i'}) | \phi_\mu \phi_\sigma \rangle$  herleiten kann. Diese Integrale können dann mit wenig Aufwand berechnet werden. Wir listen hier die ersten zehn GTO's auf:

$$\begin{aligned} g_s(\alpha, \mathbf{r}) &= \left( \frac{2\alpha}{\pi} \right)^{3/4} \exp(-\alpha r^2) \\ g_x(\alpha, \mathbf{r}) &= \left( \frac{128\alpha^5}{\pi^3} \right)^{1/4} x \exp(-\alpha r^2) \end{aligned}$$



$$\begin{aligned}
g_y(\alpha, \mathbf{r}) &= \left(\frac{128\alpha^5}{\pi^3}\right)^{1/4} y \exp(-\alpha r^2) \\
g_z(\alpha, \mathbf{r}) &= \left(\frac{128\alpha^5}{\pi^3}\right)^{1/4} z \exp(-\alpha r^2) \\
g_{xx}(\alpha, \mathbf{r}) &= \left(\frac{2048\alpha^7}{9\pi^3}\right)^{1/4} x^2 \exp(-\alpha r^2) \\
g_{yy}(\alpha, \mathbf{r}) &= \left(\frac{2048\alpha^7}{9\pi^3}\right)^{1/4} y^2 \exp(-\alpha r^2) \\
g_{zz}(\alpha, \mathbf{r}) &= \left(\frac{2048\alpha^7}{9\pi^3}\right)^{1/4} z^2 \exp(-\alpha r^2) \\
g_{xy}(\alpha, \mathbf{r}) &= \left(\frac{2048\alpha^7}{\pi^3}\right)^{1/4} xy \exp(-\alpha r^2) \\
g_{xz}(\alpha, \mathbf{r}) &= \left(\frac{2048\alpha^7}{\pi^3}\right)^{1/4} xz \exp(-\alpha r^2) \\
g_{yz}(\alpha, \mathbf{r}) &= \left(\frac{2048\alpha^7}{\pi^3}\right)^{1/4} yz \exp(-\alpha r^2). \tag{4.1.9}
\end{aligned}$$

Die Abbildung 4.1 zeigt einen Vergleich zwischen dem Slater-Typ Orbital  $\phi_{1s}$  [Tabelle 4.1, durchgezogene Kurve] mit  $\zeta_1 = 1.0$  und dem Gauß-Typ Orbital  $g_s(\alpha, \mathbf{r})$  mit  $\alpha = 0.7323$  [Gleichung (4.1.9), gestrichelte Kurve]. Ein wesentlicher Unterschied zwischen dem STO und dem GTO ist, daß das das GTO keine "Spitze" bei  $r = 0$  hat. Dies ist die Hauptursache dafür, daß sie als Näherungen der Atomorbitale weniger geeignet sind. Wir müssen folglich erwarten, daß wir in der Entwicklung (4.1.6) *mehr* Gaußorbitale brauchen, um ein Molekülorbital darzustellen, als wir mit Slater-Typ Orbitalen gebraucht hätten. Die Anzahl der Basisfunktionen,  $N_{orb}$ , muß also für Gaußorbitale größer gewählt werden, als es für Slaterorbitale nötig wäre. Dies führt in den *Hartree-Fock*-Berechnungen, die wir in diesem Kapitel diskutieren werden, scheinbar zu längeren Rechenzeiten. Diese längeren Rechenzeiten werden aber durch die Rechenzeit-Ersparnisse völlig aufgewogen, die man durch die analytische Berechnung der Integrale  $\langle \phi_\lambda | \hat{h}(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i) | \phi_\mu \rangle$  und  $\langle \phi_\lambda \phi_\nu | \hat{g}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_{i'}) | \phi_\mu \phi_\sigma \rangle$  erreichen kann, und Gaußorbitale sind folglich die bei quantenchemischen Berechnungen am häufigsten verwendeten Basisfunktionen.

Eine dritte Möglichkeit, die Basisfunktionen  $\phi_\mu(\mathbf{r}_i)$  zu definieren, sind die sogenannten "kontrahierten Gaußfunktionen", die als Linearkombinationen von Gauß-

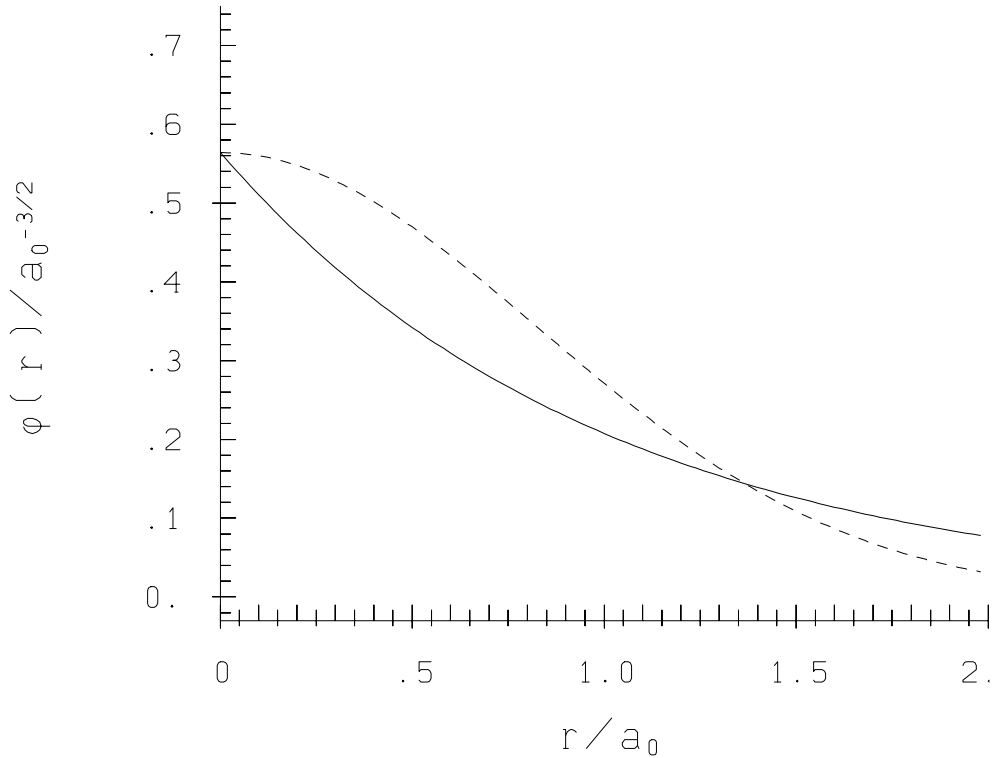


Abbildung 4.1: Das Slater-Typ Orbital  $\phi_{1s}$  (Tabelle 4.1, durchgezogene Kurve) mit  $\zeta_1 = 1.0$  und das Gauß-Typ Orbital  $g_s(\alpha, \mathbf{r})$  mit  $\alpha = 0.7323$  (Gleichung (4.1.9), gestrichelte Kurve). Die Werte für  $\zeta_1$  und  $\alpha$  sind so gewählt, daß die beiden Orbitale für  $r = 0$  denselben Wert haben.

Typ Orbitalen definiert werden:

$$\phi_\lambda = \sum_q d_{\lambda q} g_q. \quad (4.1.10)$$

Die Koeffizienten  $d_{\lambda q}$  werden in der Berechnung *nicht* variiert; sie werden während der gesamten Berechnung auf konstanten Werten festgehalten. Man kann zum Beispiel diese Koeffizienten so einrichten, daß die Funktion  $\phi_\lambda$  ein Slater-Typ Orbital möglichst gut annähert. Wie schon erwähnt, nennt man die Funktionen  $\phi_\lambda$  “kontrahierte Gaußfunktionen” [“contracted Gaussians”]; die Funktionen  $g_q$ , die durch die Gleichung (4.1.9) gegeben sind, werden dagegen “primitive Gaußfunktionen” [“primitive Gaussians”] genannt.

## 4.2 Hartree-Fock-Berechnungen

Wir sind jetzt in der Lage, unseren ersten ernstgemeinten Versuch zu unternehmen, die elektronische Schrödingergleichung (3.3.3)

$$\begin{aligned}
 & \widehat{H}_{\text{elec}}\psi_e(\mathbf{r}_1, \xi_1, \mathbf{r}_2, \xi_2, \dots, \mathbf{r}_n, \xi_n) \\
 &= \left[ \sum_{i=1}^n \widehat{h}(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i) + \sum_{i < i'} \widehat{g}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_{i'}) \right] \psi_e(\mathbf{r}_1, \xi_1, \mathbf{r}_2, \xi_2, \dots, \mathbf{r}_n, \xi_n) \\
 &= E_{\text{elec}}\psi_e(\mathbf{r}_1, \xi_1, \mathbf{r}_2, \xi_2, \dots, \mathbf{r}_n, \xi_n)
 \end{aligned} \tag{4.2.1}$$

näherungsweise zu lösen, um einen Wert für die kleinstmögliche Elektronenenergie, die Energie *des elektronischen Grundzustandes*, zu erhalten. Die in der Gleichung (4.2.1) enthaltenen Operatoren  $\widehat{h}(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i)$  und  $\widehat{g}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_{i'})$  sind in den Gleichungen (3.2.3) und (3.2.4) definiert.

Das Prinzip des sogenannten Hartree-Fock Lösungsverfahrens, das wir hier diskutieren werden, ist in der Abbildung 4.2 schematisch dargestellt:

Wir stellen uns die Gesamtmenge aller  $n$ -Elektronenfunktionen vor. Diese Menge, die in der Abbildung 4.2 durch das größte Rechteck dargestellt wird, enthält alle Funktionen  $\phi_e(\mathbf{r}_1, \xi_1, \mathbf{r}_2, \xi_2, \dots, \mathbf{r}_n, \xi_n)$ , die als Wellenfunktionen für das  $n$ -Elektronensystem in Frage kommen könnten. Insbesondere enthält diese Menge dann auch  $\psi_e(\mathbf{r}_1, \xi_1, \mathbf{r}_2, \xi_2, \dots, \mathbf{r}_n, \xi_n)$ , die exakte Lösung der Schrödingergleichung (4.2.1) für den elektronischen Grundzustand; diese Lösung ist in der Abbildung als einen Kreuz dargestellt. Die Menge enthält ferner eine Teilmenge, die sich aus allen  $n$ -Elektronen-Slaterdeterminanten [Gleichung (3.5.18)] zusammensetzt. Die Orbitale dieser Slaterdeterminanten sind willkürlich gewählt. Die exakte Lösung der Schrödingergleichung (4.2.1),  $\psi_e(\mathbf{r}_1, \xi_1, \mathbf{r}_2, \xi_2, \dots, \mathbf{r}_n, \xi_n)$ , ist keine Slaterdeterminante und ist deshalb nicht in der Teilmenge enthalten. Schließlich enthält die Gesamtmenge aller  $n$ -Elektronen-Slaterdeterminanten eine weitere Teilmenge, bestehend aus den  $n$ -Elektronen-Slaterdeterminanten, deren Orbitale normierte Raumfunktionen  $\chi_j(\mathbf{r}_i)$  enthalten, die sich als Linearkombinationen der gewählten Basisfunktionen  $\phi_\mu$  schreiben lassen:

$$\chi_j(\mathbf{r}_i) = \sum_{\mu=1}^{N_{\text{orb}}} c_{\mu j} \phi_\mu(\mathbf{r}_i). \tag{4.2.2}$$

Wir wählen am Anfang einen Satz von  $N_{\text{orb}}$  Basisfunktionen  $\phi_\mu$ , womit wir die Berechnung durchführen. Mit dem gegebenen Satz von Basisfunktionen  $\phi_\mu$  können wir, indem wir die Entwicklungskoeffizienten  $c_{\mu j}$  in der Gleichung (4.2.2) willkürlich

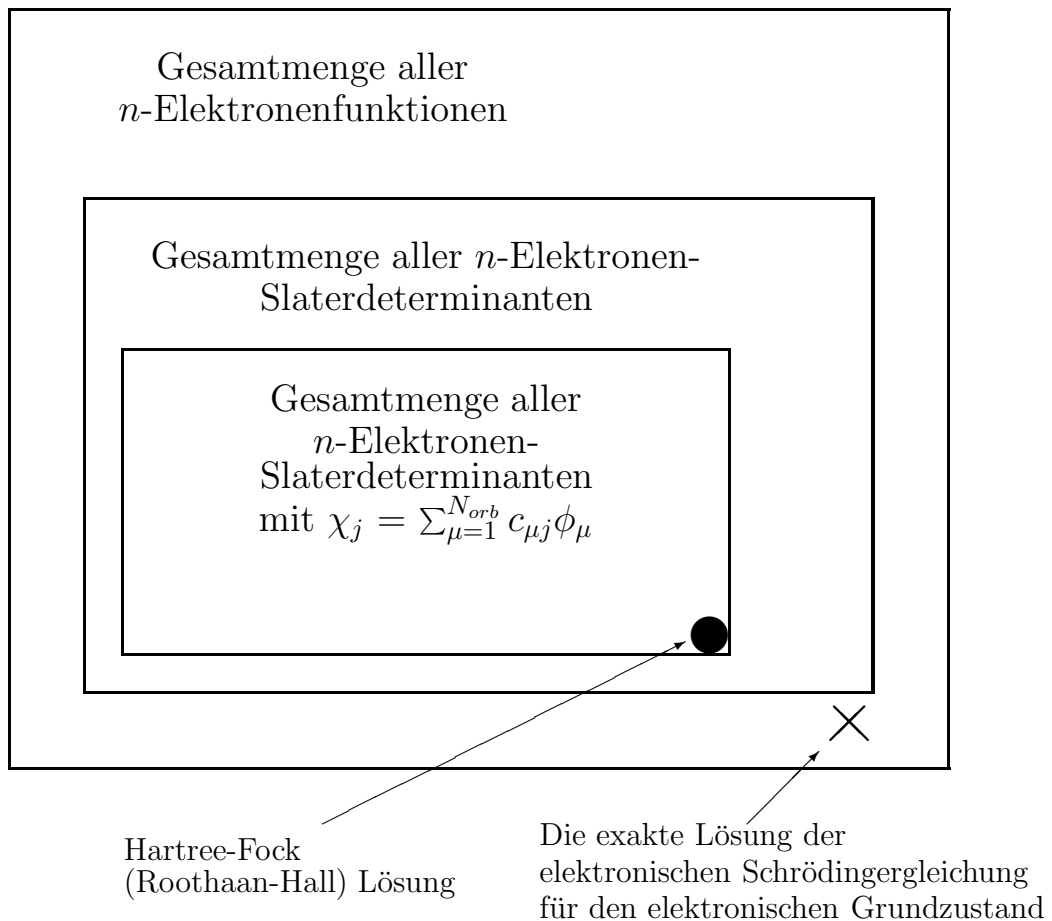


Abbildung 4.2: Das Prinzip einer Hartree-Fock (Roothaan-Hall) Berechnung.

wählen, einen bestimmten Satz von (unendlich vielen) Raumfunktionen  $\chi_j(\mathbf{r}_i)$  herstellen. Wenn wir diese Raumfunktionen mit Spinfunktionen  $\alpha(\xi_i)$  und  $\beta(\xi_i)$  multiplizieren, können wir mit den dadurch erhaltenen Spinorbitalen [Gleichung (4.1.1)-(4.1.2)] die Slaterdeterminanten in dem kleinsten Rechteck auf der Abbildung 4.2 aufstellen. Diese Menge enthält nicht alle denkbaren Slaterdeterminanten für  $n$  Elektronen, weil es Orbitale gibt, die nicht als eine Linearkombination der gewählten Basisfunktionen nach der Gleichung (4.2.2) geschrieben werden können. Sie ist folglich eine Teilmenge der Menge aller denkbaren  $n$ -Elektronen-Slaterdeterminanten.

Das Prinzip einer Hartree-Fock Berechnung (in der Formulierung von Roothaan und Hall) ist nun: Wir suchen in der kleinsten Menge in der Abbildung 4.2 [der Menge aller Slaterdeterminanten, deren Raumfunktionen durch die Gleichung (4.2.2) ausgedrückt werden können] die “beste” Slaterdeterminante aus. Dies ist die Slaterdeterminante in dieser Menge, die die größte Ähnlichkeit mit der exakten Lösung  $\psi_e(\mathbf{r}_1, \xi_1, \mathbf{r}_2, \xi_2, \dots, \mathbf{r}_n, \xi_n)$  für den elektronischen Grundzustand hat. Diese Slaterdeterminante ist in der Abbildung 4.2 als ein gefüllter Kreis symbolisiert; sie liegt in der Ecke des kleinsten Rechtecks, wo der Abstand zur exakten Lösung am kleinsten ist. In der Roothaan-Hall Theorie wird die Suche nach der “besten” Slaterdeterminante nur innerhalb der “Gesamtmenge aller  $n$ -Elektronen-Slaterdeterminanten mit  $\chi_j(\mathbf{r}_i) = \sum_{\mu=1}^{N_{orb}} c_{\mu j} \phi_{\mu}(\mathbf{r}_i)$ ” (Abb. 4.2) durchgeführt. Eine generelle Hartree-Fock Berechnung würde diese Determinante innerhalb der “Gesamtmenge aller  $n$ -Elektronen-Slaterdeterminanten” suchen.

Es ist jetzt natürlich klar, daß wir uns durch die “Gesamtmenge aller  $n$ -Elektronen-Slaterdeterminanten mit  $\chi_j(\mathbf{r}_i) = \sum_{\mu=1}^{N_{orb}} c_{\mu j} \phi_{\mu}(\mathbf{r}_i)$ ” “bewegen” können, wenn wir die Entwicklungskoeffizienten  $c_{\mu j}$  variieren. Die Frage aber ist nun, wie wir entscheiden können, wann wir die “bestmögliche” Roothaan-Hall Slaterdeterminante gefunden haben. Wir benutzen für diesen Zweck ein allgemeines Prinzip, das *Variationsprinzip*, das wir im nächsten Abschnitt kurz skizzieren möchten.

### 4.3 Das Variationsprinzip

Betrachten wir wieder eine allgemeine Schrödingergleichung

$$\widehat{H}\psi_m(q_1, q_2, \dots, q_n) = E_m\psi_m(q_1, q_2, \dots, q_n), \quad (4.3.1)$$

mit den normierten Lösungen  $\psi_m(q_1, q_2, \dots, q_n)$ ,  $m = 0, 1, 2, \dots, \infty$ . Nehmen wir aus pädagogischen Gründen an, daß das Energiespektrum des Hamiltonoperators  $\widehat{H}$  *diskret* (Abschnitt 1.4) ist<sup>1</sup>. Wir stellen uns auch vor, wir hätten die Eigenwerte nach ihrer Größe geordnet:  $E_0 < E_1 < E_2 < \dots$

Wir lassen nun  $\phi(q_1, q_2, \dots, q_n)$  eine willkürliche, normierte Wellenfunktion sein, die die Symmetriebedingungen des Systems (insbesondere das Pauliprinzip) erfüllt. Wie wir es schon in den Abschnitten 1.8 und 1.9 gesehen haben, bildet der

---

<sup>1</sup>Das Variationsprinzip gilt für jedes Schrödingerproblem, egal ob das Spektrum diskret oder kontinuierlich ist. Der Einfachheit halber beweisen wir aber nur das Variationsprinzip für diskrete Spektren.

Gesamtsatz aller Eigenfunktionen eines hermiteschen Operators ein *vollständiges Funktionensystem*. Dies bedeutet, daß wir die willkürliche Wellenfunktion  $\phi(q_1, q_2, \dots, q_n)$  als Linearkombination der Funktionen  $\psi_m(q_1, q_2, \dots, q_n)$  schreiben können

$$\phi(q_1, q_2, \dots, q_n) = \sum_{m=0}^{\infty} a_m \psi_m(q_1, q_2, \dots, q_n). \quad (4.3.2)$$

Wir berechnen jetzt den Erwartungswert (Abschnitt 1.4) des Hamiltonoperators  $\widehat{H}$  für die Wellenfunktion  $\phi(q_1, q_2, \dots, q_n)$ :

$$\begin{aligned} \langle \phi | \widehat{H} | \phi \rangle &= \left\langle \sum_{m=0}^{\infty} a_m \psi_m \left| \widehat{H} \right| \sum_{k=0}^{\infty} a_k \psi_k \right\rangle \\ &= \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{k=0}^{\infty} a_m^* a_k \langle \psi_m | \widehat{H} | \psi_k \rangle \\ &= \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{k=0}^{\infty} a_m^* a_k E_k \langle \psi_m | \psi_k \rangle. \end{aligned} \quad (4.3.3)$$

Dabei haben wir die Gleichung (4.3.1) benutzt. Wir haben vorausgesetzt, daß die Lösungen  $\psi_m$  normiert sind. Man kann ferner zeigen, daß verschiedene Eigenfunktionen eines hermiteschen Operators orthogonal zueinander sind (Abschnitt 1.2). Wir können diese Ergebnisse als

$$\langle \psi_m | \psi_k \rangle = \delta_{mk} \quad (4.3.4)$$

zusammenfassen, wobei das Kronecker-Symbol  $\delta_{mk}$  ist:

$$\delta_{mk} = \begin{cases} 1 & \text{für } m = k \\ 0 & \text{für } m \neq k. \end{cases} \quad (4.3.5)$$

Wir erhalten dann den Erwartungswert (4.3.3) als

$$\langle \phi | \widehat{H} | \phi \rangle = \sum_{m=0}^{\infty} |a_m|^2 E_m. \quad (4.3.6)$$

Dieser Ausdruck ist eine Linearkombination aller möglichen Eigenwerte  $E_m$  des Hamiltonoperators  $\widehat{H}$ , wobei jeder Eigenwert einen nicht-negativen Koeffizienten  $|a_m|^2 \geq 0$  hat. Daraus folgt, daß wir die Summe (4.3.6) mit einer Summe vergleichen können, bei welcher alle  $E_m$ -Werte durch den kleinsten Eigenwert,  $E_0$ , ersetzt sind. Dies ergibt die folgende Relation

$$\sum_{m=0}^{\infty} |a_m|^2 E_m \geq E_0 \sum_{m=0}^{\infty} |a_m|^2. \quad (4.3.7)$$

Da wir vorausgesetzt haben, daß die willkürliche Wellenfunktion  $\phi$  normiert sei, gilt

$$\langle \phi | \phi \rangle = 1. \quad (4.3.8)$$

Wir berechnen

$$\begin{aligned} \langle \phi | \phi \rangle &= \left\langle \sum_{m=0}^{\infty} a_m \psi_m \left| \sum_{k=0}^{\infty} a_k \psi_k \right. \right\rangle \\ &= \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{k=0}^{\infty} a_m^* a_k \langle \psi_m | \psi_k \rangle \\ &= \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{k=0}^{\infty} a_m^* a_k \delta_{mk} \\ &= \sum_{m=0}^{\infty} |a_m|^2. \end{aligned} \quad (4.3.9)$$

Die Gleichungen (4.3.8) und (4.3.9) ergeben also

$$\sum_{m=0}^{\infty} |a_m|^2 = 1 \quad (4.3.10)$$

und wir können dies in den Ausdruck (4.3.7) einsetzen und erhalten

$$\langle \phi | \widehat{H} | \phi \rangle = \sum_{m=0}^{\infty} |a_m|^2 E_m \geq E_0. \quad (4.3.11)$$

Damit nun der Spezialfall eintritt, bei welchem

$$\sum_{m=0}^{\infty} |a_m|^2 E_m = E_0 \quad (4.3.12)$$

müssen die Entwicklungskoeffizienten  $a_m$  durch

$$a_m = \begin{cases} 1 & \text{für } m = 0 \\ 0 & \text{für } m \neq 0 \end{cases} \quad (4.3.13)$$

gegeben sein. In diesem Falle ist

$$\phi = \psi_0 \quad (4.3.14)$$

oder

$$\widehat{H}\phi = E_0\phi, \quad (4.3.15)$$

so daß  $\phi$  die Eigenfunktion des Hamiltonoperators ist, die zur Energie  $E_0$  gehört.

Wir sehen also: Wenn wir eine willkürliche Wellenfunktion  $\phi$  nehmen und mit ihr den Erwartungswert des Hamiltonoperators  $\langle \phi | \widehat{H} | \phi \rangle$  berechnen, dann ist dieser Erwartungswert notwendigerweise größer als der kleinste Eigenwert des Hamiltonoperators,  $E_0$ .

Wir nennen dieses allgemeine Prinzip *das Variationsprinzip*. Der Erwartungswert  $E_0$  wird ferner nur erreicht für  $\phi = \psi_0$ , das heißt, wenn  $\phi$  gleich der Eigenfunktion des Hamiltonoperators ist, die zur kleinstmöglichen Energie  $E_0$  gehört. Für unser Schrödingerproblem, welches durch die Gleichung (4.2.1) gegeben ist, ist  $E_0$  die Energie des elektronischen Grundzustandes. Es ist jetzt klar, wie wir in der ‘‘Gesamtmenge aller  $n$ -Elektronen-Slaterdeterminanten mit  $\chi_j(\mathbf{r}_i) = \sum_{\mu=1}^{N_{orb}} c_{\mu j} \phi_{\mu}(\mathbf{r}_i)$ ’’ (Abb. 4.2) genau die Slaterdeterminante finden können, die der elektronischen Wellenfunktion des elektronischen Grundzustandes am ähnlichsten ist. Nach dem Variationsprinzip hat diese Slaterdeterminante den kleinstmöglichen Erwartungswert des Hamiltonoperators  $\widehat{H}_{elec}$ . Wir müssen folglich die ‘‘Gesamtmenge aller  $n$ -Elektronen-Slaterdeterminanten mit  $\chi_j(\mathbf{r}_i) = \sum_{\mu=1}^{N_{orb}} c_{\mu j} \phi_{\mu}(\mathbf{r}_i)$ ’’ (Abb. 4.2) durchsuchen und die Determinante mit dem kleinsten Erwartungswert des Hamiltonoperators  $\widehat{H}_{elec}$  ermitteln. Dies ist die Idee der Hartree-Fock (Roothaan-Hall) Berechnung, die wir später in diesem Kapitel vorstellen werden.

## 4.4 Der Erwartungswert $\langle \psi_{det} | \widehat{H}_{elec} | \psi_{det} \rangle$

Das Ziel der Hartree-Fock (Roothaan-Hall) Berechnung ist also, eine Slaterdeterminante zu ermitteln, die den Erwartungswert des elektronischen Hamiltonoperators minimiert. Um dies durchführen zu können, müssen wir zunächst einen allgemeinen Ausdruck für diesen Erwartungswert herleiten. Wenn

$$\begin{aligned} & \psi_{det}(\mathbf{r}_1, \xi_1, \mathbf{r}_2, \xi_2, \dots, \mathbf{r}_n, \xi_n) \\ &= \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{r}_1, \xi_1) & \psi_2(\mathbf{r}_1, \xi_1) & \psi_3(\mathbf{r}_1, \xi_1) & \dots & \psi_n(\mathbf{r}_1, \xi_1) \\ \psi_1(\mathbf{r}_2, \xi_2) & \psi_2(\mathbf{r}_2, \xi_2) & \psi_3(\mathbf{r}_2, \xi_2) & \dots & \psi_n(\mathbf{r}_2, \xi_2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \psi_1(\mathbf{r}_n, \xi_n) & \psi_2(\mathbf{r}_n, \xi_n) & \psi_3(\mathbf{r}_n, \xi_n) & \dots & \psi_n(\mathbf{r}_n, \xi_n) \end{vmatrix} \end{aligned} \quad (4.4.1)$$

eine allgemeine Slaterdeterminante ist, suchen wir den Erwartungswert  $\langle \psi_{det} | \widehat{H}_{elec} | \psi_{det} \rangle$ , wobei der elektronische Hamiltonoperator  $\widehat{H}_{elec}$  durch die Gleichung



(4.2.1) gegeben ist,

$$\widehat{H}_{\text{elec}} = \sum_{i=1}^n \widehat{h}(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i) + \sum_{i < i'} \widehat{g}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_{i'}). \quad (4.4.2)$$

Es ist klar, daß die Herleitung des Erwartungswertes  $\langle \psi_{\text{det}} | \widehat{H}_{\text{elec}} | \psi_{\text{det}} \rangle$  etwas mühsam ist, und wir werden sie hier nicht in allen Einzelheiten behandeln. Für  $n$  Elektronen enthält die Slaterdeterminante  $\psi_{\text{det}}$   $n!$  Summanden, und der Hamiltonoperator [Gleichung (4.4.2)] enthält  $\frac{1}{2}n(n+1)$  Summandoperatoren. Das "Produkt"  $\psi_{\text{det}}^* \widehat{H}_{\text{elec}} \psi_{\text{det}}$  enthält also dann  $\frac{1}{2}n(n+1)(n!)^2$  Glieder, die alle über die Raum- und Spinkoordinaten integriert werden müssen. Das ergibt 12 Glieder für zwei Elektronen, 216 Glieder für drei Elektronen und 5760 Glieder für vier Elektronen. Glücklicherweise haben Condon und Shortley [E.U. Condon und G.H. Shortley, *The Theory of Atomic Spectra*, Cambridge University Press, Cambridge, 1953] durch geschickte Buchhaltung der Glieder gezeigt, wie man in einer einfacheren Weise diesen Erwartungswert berechnen kann. Unter der Annahme, daß die in den Spinorbitalen  $\psi_j$  enthaltenen Raumfunktionen  $\chi_j$  [Gleichung (4.1.1)-(4.1.2)] normiert und orthogonal zueinander sind [Gleichung (3.5.19)-(3.5.20)], ist im  $n$ -Elektronen-Fall der allgemeine Ausdruck

$$\begin{aligned} & \langle \psi_{\text{det}} | \widehat{H}_{\text{elec}} | \psi_{\text{det}} \rangle \\ &= \sum_{j=1}^n \int \psi_j(\mathbf{r}_1, \xi_1)^* \widehat{h}(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1) \psi_j(\mathbf{r}_1, \xi_1) dV_1 d\xi_1 \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n \int \int \psi_j(\mathbf{r}_1, \xi_1)^* \psi_k(\mathbf{r}_2, \xi_2)^* \widehat{g}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \psi_j(\mathbf{r}_1, \xi_1) \psi_k(\mathbf{r}_2, \xi_2) dV_1 d\xi_1 dV_2 d\xi_2 \\ &- \frac{1}{2} \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n \int \int \psi_j(\mathbf{r}_1, \xi_1)^* \psi_k(\mathbf{r}_2, \xi_2)^* \widehat{g}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \psi_k(\mathbf{r}_1, \xi_1) \psi_j(\mathbf{r}_2, \xi_2) dV_1 d\xi_1 dV_2 d\xi_2 \\ &= \sum_{j=1}^n h_j^\circ + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n [J_{jk}^\circ - K_{jk}^\circ], \end{aligned} \quad (4.4.3)$$

wobei wir das *Einelektronintegral*  $h_j^\circ$  als

$$\begin{aligned} h_j^\circ &= \int \psi_j(\mathbf{r}_1, \xi_1)^* \widehat{h}(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1) \psi_j(\mathbf{r}_1, \xi_1) dV_1 d\xi_1 \\ &= \int \psi_j(\mathbf{r}_1, \xi_1)^* \left\{ -\frac{1}{2} \left[ \frac{\partial^2 \psi_j}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 \psi_j}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2 \psi_j}{\partial z_1^2} \right] \right. \\ &\quad \left. - \sum_{\alpha=1}^N \frac{C_\alpha \psi_j(\mathbf{r}_1, \xi_1)}{\sqrt{(X_\alpha^{(0)} - x_1)^2 + (Y_\alpha^{(0)} - y_1)^2 + (Z_\alpha^{(0)} - z_1)^2}} \right\} dV_1 d\xi_1 \end{aligned} \quad (4.4.4)$$

definieren. Das *Coulomb-Integral*  $J_{jk}^\circ$  ist durch

$$\begin{aligned} J_{jk}^\circ &= \int \int \psi_j(\mathbf{r}_1, \xi_1)^* \psi_k(\mathbf{r}_2, \xi_2)^* \hat{g}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \psi_j(\mathbf{r}_1, \xi_1) \psi_k(\mathbf{r}_2, \xi_2) dV_1 d\xi_1 dV_2 d\xi_2 \\ &= \int \int \frac{\psi_j(\mathbf{r}_1, \xi_1)^* \psi_k(\mathbf{r}_2, \xi_2)^* \psi_j(\mathbf{r}_1, \xi_1) \psi_k(\mathbf{r}_2, \xi_2)}{\sqrt{(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2}} dV_1 d\xi_1 dV_2 d\xi_2 \end{aligned} \quad (4.4.5)$$

gegeben, und das *Austauschintegral*  $K_{jk}^\circ$  ist definiert als

$$\begin{aligned} K_{jk}^\circ &= \int \int \psi_j(\mathbf{r}_1, \xi_1)^* \psi_k(\mathbf{r}_2, \xi_2)^* \hat{g}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \psi_k(\mathbf{r}_1, \xi_1) \psi_j(\mathbf{r}_2, \xi_2) dV_1 d\xi_1 dV_2 d\xi_2 \\ &= \int \int \frac{\psi_j(\mathbf{r}_1, \xi_1)^* \psi_k(\mathbf{r}_2, \xi_2)^* \psi_k(\mathbf{r}_1, \xi_1) \psi_j(\mathbf{r}_2, \xi_2)}{\sqrt{(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2}} dV_1 d\xi_1 dV_2 d\xi_2. \end{aligned} \quad (4.4.6)$$

In den Gleichungen (4.4.3)-(4.4.6) wird sowohl über die Raumkoordinaten  $\mathbf{r}_i$  als auch über die Spinkoordinaten  $\xi_i$  integriert; wir haben als Abkürzung für das räumliche Volumenelement

$$dV_i = dx_i dy_i dz_i \quad (4.4.7)$$

eingeführt. Man beachte, daß das Einelektronintegral, wie der Name sagt, nur eine Integration über die Koordinaten eines einzigen Elektrons [hier willkürlich als  $(\mathbf{r}_1, \xi_1)$  bezeichnet] enthält. Das Coulombintegral und das Austauschintegral involvieren die gleichzeitige Integration über die Koordinaten zweier Elektronen, weil die Funktion  $\hat{g}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  sich *nicht* als ein Produkt einer  $\mathbf{r}_1$ -abhängigen Funktion und einer  $\mathbf{r}_2$ -abhängigen Funktion aufspalten läßt. Diese beiden letzteren Integrale sind *Zweielektronenintegrale*.

Wir müssen jetzt in die Gleichung (4.4.3) einsetzen, daß die Spinorbitale  $\psi_j(\mathbf{r}_i, \xi_i)$  Produkte einer Raumfunktion  $\chi_j(\mathbf{r}_i)$  und einer Spinfunktion sind:

$$\psi_j(\mathbf{r}_i, \xi_i) = \chi_j(\mathbf{r}_i) \alpha(\xi_i) \quad (4.4.8)$$

oder

$$\psi_j(\mathbf{r}_i, \xi_i) = \chi_j(\mathbf{r}_i) \beta(\xi_i). \quad (4.4.9)$$

Um die Integration über die Spinkoordinaten ausführen zu können, können wir die Eigenschaft ausnutzen, daß die Operatoren  $\hat{h}(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i)$  und  $\hat{g}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  nicht von den Spinkoordinaten der Elektronen abhängen, Hierdurch werden wir Überlappungsintegrale zwischen den Spinfunktionen erhalten:

$$\int \alpha(\xi_1)^* \alpha(\xi_1) d\xi_1 = \int \beta(\xi_1)^* \beta(\xi_1) d\xi_1 = 1 \quad (4.4.10)$$

oder

$$\int \alpha(\xi_1)^* \beta(\xi_1) d\xi_1 = \int \beta(\xi_1)^* \alpha(\xi_1) d\xi_1 = 0, \quad (4.4.11)$$

wobei wir die Tatsache benutzt haben, daß die beiden Spinfunktionen  $\alpha$  und  $\beta$  normiert und orthogonal zueinander sind [Gleichung (3.5.9)-(3.5.11)].

Mittels der Gleichungen (4.4.8)-(4.4.11) können wir die Einelektronintegrale, die Coulomb-Integrale und die Austauschintegrale [und damit den Erwartungswert  $\langle \psi_{\text{det}} | \widehat{H}_{\text{elec}} | \psi_{\text{det}} \rangle$  der Gleichung (4.4.3)] auf eine Form bringen, bei welcher diese Integrale nur von den Raumfunktionen  $\chi_j(\mathbf{r})$  abhängen und nur Integrationen über die Raumkoordinaten  $\mathbf{r}_i$  vorkommen. Als letzten Schritt müssen wir nun in diese Integrale die Basisfunktionen  $\phi_\mu(\mathbf{r}_i)$  durch die Gleichung (4.1.6)

$$\chi_j(\mathbf{r}_i) = \sum_{\mu=1}^{N_{\text{orb}}} c_{\mu j} \phi_\mu(\mathbf{r}_i) \quad (4.4.12)$$

eingeführen. Um die Algebra übersichtlicher gestalten zu können, führen wir zwei “Abkürzungen” ein. Wir definieren das Matrixelement

$$\begin{aligned} H_{\mu\nu}^{\text{core}} &= \int \phi_\mu(\mathbf{r}_1)^* \widehat{h}(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1) \phi_\nu(\mathbf{r}_1) dV_1 \\ &= \int \phi_\mu(\mathbf{r}_1)^* \left\{ -\frac{1}{2} \left[ \frac{\partial^2 \phi_\nu}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 \phi_\nu}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2 \phi_\nu}{\partial z_1^2} \right] \right. \\ &\quad \left. - \sum_{\alpha=1}^N \frac{C_\alpha \phi_\nu(\mathbf{r}_1)}{\sqrt{(X_\alpha^{(0)} - x_1)^2 + (Y_\alpha^{(0)} - y_1)^2 + (Z_\alpha^{(0)} - z_1)^2}} \right\} dV_1 \end{aligned} \quad (4.4.13)$$

und das Zweielektronintegral

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \int \int \frac{\phi_\mu(\mathbf{r}_1)^* \phi_\lambda(\mathbf{r}_2)^* \phi_\nu(\mathbf{r}_1) \phi_\sigma(\mathbf{r}_2)}{\sqrt{(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2}} dV_1 dV_2. \quad (4.4.14)$$

Man beachte, daß die beiden Matrixelemente  $H_{\mu\nu}^{\text{core}}$  und  $(\mu\nu|\lambda\sigma)$  keine unbekanntenen Größen enthalten; sie hängen ausschließlich von den bekannten (von uns gewählten) Basisfunktionen  $\phi_\mu(\mathbf{r}_i)$  ab.

Wir sind jetzt im Prinzip in der Lage, einen allgemeinen Ausdruck für den Erwartungswert  $\langle \psi_{\text{det}} | \widehat{H}_{\text{elec}} | \psi_{\text{det}} \rangle$  der Gleichung (4.4.3) als Funktion der Entwicklungskoeffizienten  $c_{\mu j}$  herzuleiten. Wir werden aber hier nur diesen Erwartungswert für einen ganz bestimmten Fall in Einzelheiten betrachten, nämlich für den Fall “abgeschlossener Elektronen-Schalen” [“closed shells”]. Ein System mit abgeschlossenen

Schalen entspricht der in der Gleichung (3.5.18) gegebene Determinante

$$\begin{aligned} & \psi_{\text{det}}(\mathbf{r}_1, \xi_1, \mathbf{r}_2, \xi_2, \dots, \mathbf{r}_n, \xi_n) \\ &= \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{r}_1)\alpha(\xi_1) & \chi_1(\mathbf{r}_1)\beta(\xi_1) & \chi_2(\mathbf{r}_1)\alpha(\xi_1) & \dots & \chi_m(\mathbf{r}_1)\beta(\xi_1) \\ \chi_1(\mathbf{r}_2)\alpha(\xi_2) & \chi_1(\mathbf{r}_2)\beta(\xi_2) & \chi_2(\mathbf{r}_2)\alpha(\xi_2) & \dots & \chi_m(\mathbf{r}_2)\beta(\xi_2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \chi_1(\mathbf{r}_n)\alpha(\xi_n) & \chi_1(\mathbf{r}_n)\beta(\xi_n) & \chi_2(\mathbf{r}_n)\alpha(\xi_n) & \dots & \chi_m(\mathbf{r}_n)\beta(\xi_n) \end{vmatrix}. \end{aligned} \quad (4.4.15)$$

Sie gilt für ein System mit einer geraden Anzahl von Elektronen,  $n = 2m$ . Diese  $n$  Elektronen sind über  $n/2 = m$  Raumfunktionen verteilt, so daß jede Raumfunktion mit zwei Elektronen, eines mit  $\alpha$ -Spin und eines mit  $\beta$ -Spin, "besetzt" ist. In diesem Falle ist der Ausdruck für den Erwartungswert

$$\begin{aligned} & \langle \psi_{\text{det}} | \widehat{H}_{\text{elec}} | \psi_{\text{det}} \rangle \\ &= 2 \sum_{j=1}^m \sum_{\mu=1}^{N_{\text{orb}}} \sum_{\nu=1}^{N_{\text{orb}}} c_{\mu j}^* H_{\mu\nu}^{\text{core}} c_{\nu j} \\ &+ 2 \sum_{j=1}^m \sum_{k=1}^m \sum_{\mu=1}^{N_{\text{orb}}} \sum_{\nu=1}^{N_{\text{orb}}} \sum_{\sigma=1}^{N_{\text{orb}}} \sum_{\lambda=1}^{N_{\text{orb}}} c_{\mu j}^* c_{\lambda k}^* c_{\nu j} c_{\sigma k} \left\{ (\mu\nu | \lambda\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\sigma | \lambda\nu) \right\}. \end{aligned} \quad (4.4.16)$$

Durch Einführung der sogenannten *Dichtematrix*  $\mathbf{P}$ , die [im Falle abgeschlossener Schalen!] als

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_{j=1}^m c_{\mu j}^* c_{\nu j} \quad (4.4.17)$$

definiert ist, kann der Ausdruck (4.4.16) vereinfacht werden:

$$\begin{aligned} & \langle \psi_{\text{det}} | \widehat{H}_{\text{elec}} | \psi_{\text{det}} \rangle \\ &= \sum_{\mu=1}^{N_{\text{orb}}} \sum_{\nu=1}^{N_{\text{orb}}} P_{\mu\nu} \left( H_{\mu\nu}^{\text{core}} + \frac{1}{2} \sum_{\lambda=1}^{N_{\text{orb}}} \sum_{\sigma=1}^{N_{\text{orb}}} P_{\lambda\sigma} \left\{ (\mu\nu | \lambda\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\sigma | \lambda\nu) \right\} \right). \end{aligned} \quad (4.4.18)$$

Wir betonen, daß die Gleichungen (4.4.16)-(4.4.18) nur für den Fall abgeschlossener Elektronen-Schalen Gültigkeit besitzen. Wir werden im nächsten Abschnitt die Hartree-Fock Theorie für diesen Fall ausführlich behandeln und später in diesem Kapitel skizzieren, wie man die Theorie für den Fall nicht-abgeschlossener Schalen verallgemeinern kann. æ

## 4.5 Die Roothaan-Hallschen Gleichungen

Die Gleichungen (4.4.17) und (4.4.18) geben uns für den Fall abgeschlossener Schalen den Erwartungswert  $\langle \psi_{\text{det}} | \widehat{H}_{\text{elec}} | \psi_{\text{det}} \rangle$  als Funktion der Entwicklungskoeffizienten  $c_{\mu j}$ . Symbolisch können wir diesen Zusammenhang als

$$\langle \psi_{\text{det}} | \widehat{H}_{\text{elec}} | \psi_{\text{det}} \rangle = f(c_{11}, \dots, c_{\mu j}, \dots, c_{N_{\text{orb}}m}) \quad (4.5.1)$$

schreiben. Wir suchen nun den Satz der Entwicklungskoeffizienten  $(c_{11}, \dots, c_{\mu j}, \dots, c_{N_{\text{orb}}m})$ , der dem Erwartungswert seinen möglichst kleinen Wert gibt. Wir werden also das *Minimum* der Funktion  $f$  in der Gleichung (4.5.1) suchen. Bei diesem Minimum gilt, daß alle Ableitungen der Funktion nach den Entwicklungskoeffizienten  $c_{\mu j}$  verschwinden:

$$\frac{\partial f}{\partial c_{\mu j}} = \frac{\partial \langle \psi_{\text{det}} | \widehat{H}_{\text{elec}} | \psi_{\text{det}} \rangle}{\partial c_{\mu j}} = 0, \quad (4.5.2)$$

für  $j = 1, 2, \dots, m$  und  $\mu = 1, 2, \dots, N_{\text{orb}}$ . Wir suchen also einen Satz der Entwicklungskoeffizienten  $c_{\mu j}$ , die die Gleichung (4.5.2) erfüllt.

Das Problem ist nun aber, daß wir diese Entwicklungskoeffizienten nicht als unabhängige Koordinaten betrachten können. Wir haben nämlich als Ausgangspunkt für die Herleitung des Erwartungswertes  $\langle \psi_{\text{det}} | \widehat{H}_{\text{elec}} | \psi_{\text{det}} \rangle$  den Ausdruck von Condon und Shortley benutzt [Gleichung (4.4.3)]. Dieser Ausdruck gilt jedoch nur unter der Voraussetzung, daß die in den Spinorbitalen  $\psi_j$  enthaltenen Raumfunktionen  $\chi_j$  [Gleichung (4.1.1)-(4.1.2)] normiert und orthogonal zueinander sind [Gleichung (3.5.19)-(3.5.20)]. Wir können diese Bedingungen in einer Gleichung zusammenfassen:

$$\int \chi_j(\mathbf{r}_1)^* \chi_k(\mathbf{r}_1) dx_1 dy_1 dz_1 = \delta_{jk} \quad (4.5.3)$$

wobei  $\delta_{jk}$  das in der Gleichung (4.3.5) definierte Kronecker-Symbol ist. Wir berechnen jetzt

$$\begin{aligned} & \int \chi_j(\mathbf{r}_1)^* \chi_k(\mathbf{r}_1) dx_1 dy_1 dz_1 \\ &= \int \left\{ \sum_{\mu=1}^{N_{\text{orb}}} c_{\mu j} \phi_{\mu}(\mathbf{r}_i) \right\}^* \sum_{\nu=1}^{N_{\text{orb}}} c_{\nu k} \phi_{\nu}(\mathbf{r}_i) dx_1 dy_1 dz_1 \\ &= \sum_{\mu=1}^{N_{\text{orb}}} \sum_{\nu=1}^{N_{\text{orb}}} c_{\mu j}^* c_{\nu k} \int \phi_{\mu}(\mathbf{r}_i)^* \phi_{\nu}(\mathbf{r}_i) dx_1 dy_1 dz_1 \end{aligned} \quad (4.5.4)$$

Wenn wir das Element  $S_{\mu\nu}$  der Matrix  $\mathbf{S}$  [die  $N_{orb}$  Zeilen und  $N_{orb}$  Spalten hat] als das Überlappungsintegral

$$S_{\mu\nu} = \int \phi_{\mu}(\mathbf{r}_i)^* \phi_{\nu}(\mathbf{r}_i) dx_1 dy_1 dz_1 \quad (4.5.5)$$

definieren, erhalten wir aus den Gleichungen (4.5.3) und (4.5.4) die *Normierungsbedingungen*

$$\sum_{\mu=1}^{N_{orb}} \sum_{\nu=1}^{N_{orb}} c_{\mu j}^* S_{\mu\nu} c_{\nu k} = \delta_{jk} \quad (4.5.6)$$

Wir dürfen als Lösung der Gleichungen (4.5.2) nur einen Satz der Entwicklungskoeffizienten ( $c_{11}, \dots, c_{\mu j}, \dots, c_{N_{orb}m}$ ) akzeptieren, der die Gleichungen (4.5.6) erfüllt.

Das mathematische Problem, bei welchem man eine Funktion (in diesem Falle die Funktion  $\langle \psi_{\text{det}} | \widehat{H}_{\text{elec}} | \psi_{\text{det}} \rangle$ ) unter der Bedingung minimiert, daß die Variablen, von denen die Funktion abhängt (in diesem Falle die Entwicklungskoeffizienten  $c_{\mu j}$ ), einen Satz von zusätzlichen Gleichungen erfüllen müssen (in diesem Falle die Gleichungen (4.5.6) für  $j, k = 1, 2, \dots, m$ ), ist in der mathematischen Literatur ausgiebig behandelt worden. Normalerweise löst man das hier aufgestellte Problem durch Anwendung sogenannter *Lagrangescher Multiplikatoren*<sup>2</sup>. Wir werden hier nicht näher auf die Einzelheiten der Herleitung eingehen.

Es läßt sich zeigen, daß die Entwicklungskoeffizienten  $c_{\mu j}$ , die gleichzeitig die Bedingungen (4.5.2) und (4.5.6) erfüllen, die *Roothaan-Hallschen Gleichungen* erfüllen müssen:

$$\sum_{\nu=1}^{N_{orb}} (F_{\mu\nu} - \epsilon_j S_{\mu\nu}) c_{\nu j} = 0, \quad \mu = 1, 2, \dots, N_{orb}. \quad (4.5.7)$$

Hier ist  $\epsilon_j$  ein Lagrangescher Multiplikator, der im vorliegenden Fall als eine sogenannte *Ein-Elektronen-Energie* oder *Orbitalenergie* interpretiert werden kann, die zur Raumfunktion  $\chi_j(\mathbf{r}_i)$  gehört, und  $F_{\mu\nu}$  ist ein Element der *Fock'schen Matrix* [die  $N_{orb}$  Zeilen und  $N_{orb}$  Spalten besitzt]  $\mathbf{F}$ :

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{\text{core}} + \sum_{\lambda=1}^{N_{orb}} \sum_{\sigma=1}^{N_{orb}} P_{\lambda\sigma} \left\{ (\mu\nu | \lambda\sigma) - \frac{1}{2} (\mu\sigma | \lambda\nu) \right\}, \quad (4.5.8)$$

wobei das Matrixelement  $H_{\mu\nu}^{\text{core}}$  und das Zweielektronenintegral  $(\mu\nu | \lambda\sigma)$  in den Gleichungen (4.4.13) und (4.4.14) definiert wurden. Das Element der Dichtematrix  $P_{\lambda\sigma}$

---

<sup>2</sup>Diese Technik ist im Buch von Zachmann [H.G. Zachmann, *Mathematik für Chemiker*, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr., 1974] auf den Seiten 344-347 behandelt.

wurde in der Gleichung (4.4.17) eingeführt. Wir betonen nochmals, daß die Gleichungen (4.5.7) und (4.5.8) nur für den Fall abgeschlossener Elektronen-Schalen Gültigkeit haben.

Wir werden im Abschnitt 4.7 eine physikalische Interpretation der Roothaan-Hallschen Gleichungen geben; zunächst werden wir aber skizzieren, wie man sie praktisch löst.

## 4.6 Die Lösung der Roothaan-Hallschen Gleichungen

Wenn wir die Focksche Matrix  $\mathbf{F}$  [Gleichung (4.5.8)] und die Matrix der Überlappungsintegrale  $\mathbf{S}$  [Gleichung (4.5.5)] einführen, und zusätzlich einen Spaltenvektor  $\mathbf{c}_j$  [mit  $N_{orb}$  Zeilen] definieren, dessen Elemente als

$$(\mathbf{c}_j)_\mu = c_{\mu j} \quad (4.6.1)$$

gegeben sind, können wir die Roothaan-Hallschen Gleichungen (4.5.7) in Matrixform schreiben:

$$\{\mathbf{F} - \epsilon_j \mathbf{S}\} \mathbf{c}_j = 0 \quad (4.6.2)$$

Diese Gleichung ist formal mit der Gleichung (1.9.14) identisch, wenn wir die Identifikationen  $\mathbf{H} = \mathbf{F}$ ,  $E_m = \epsilon_j$ , und  $\mathbf{c}_m = \mathbf{c}_j$  machen. Die Roothaan-Hallschen Gleichungen stellen also formal das Eigenwertproblem der Fockschen Matrix dar. Die Energien  $\epsilon_j$  sind die Eigenwerte dieser Matrix und die Vektoren  $\mathbf{c}_j$  sind ihre Eigenvektoren. Es besteht aber ein wichtiger Unterschied zwischen der Eigenwertgleichung (1.9.14) und der Gleichung (4.6.2). In der Gleichung (1.9.14), die das Eigenwertproblem der Matrix  $\mathbf{H}$  darstellt, sind alle Elemente der Matrix  $\mathbf{H}$  von Anfang an bekannt. Sie sind in der Gleichung (1.9.10) gegeben und hängen nur [in der Notation des Abschnitts 1.9] von den bekannten Basisfunktionen  $\phi_n^{(0)}$  und dem bekannten Operator  $\widehat{H}$  ab. Dagegen sind die Elemente der Fockschen Matrix von den Elementen des Vektors  $\mathbf{c}_j$ , das heißt von den gesuchten Lösungen, abhängig [durch das Dichtematrixelement  $P_{\lambda\sigma}$ ]. Folglich ist die Focksche Matrix am Anfang der Berechnung unbekannt und wir können die Gleichung (4.6.2) nicht als ein gewöhnliches Eigenwertproblem lösen. Statt dessen verwenden wir eine iterative Prozedur:

Wir stellen uns vor, daß wir eine Kerngeometrie (durch den Vektor  $\mathbf{R}_n^{(0)}$ ) definiert haben, für die wir die Roothaan-Hallschen Gleichungen lösen wollen. Bevor

wir mit der Iteration anfangen, berechnen wir für diese Kerngeometrie die Integrale  $H_{\mu\nu}^{\text{core}}$  und  $(\mu\nu|\lambda\sigma)$  [Gleichung (4.4.13) und (4.4.14)]. Diese Integrale hängen nur von den gewählten Basisfunktionen  $\phi_\mu(\mathbf{r}_i)$ ,  $\mu = 1, 2, \dots, N_{orb}$  ab und ändern sich während der Iteration nicht. Sie können also ein für alle Mal berechnet und abgespeichert werden. Normalerweise reicht der Hauptspeicher des verwendeten Rechners nicht aus, um alle notwendigen Integrale  $H_{\mu\nu}^{\text{core}}$ ,  $S_{\mu\nu}$  und  $(\mu\nu|\lambda\sigma)$  gleichzeitig im Hauptspeicher zu halten. Diese Integrale müssen dann auf den Plattenspeicher des Rechners geschrieben werden, um in jeder Iteration wieder gelesen zu werden. Wie oben erwähnt, kann man, wenn man die Basisfunktionen als Gauß-Typ Orbitale gewählt hat, die Integrale mittels analytischer Ausdrücke schnell berechnen. Hat man dagegen Slater-Typ Orbitale gewählt, muß man die mühsamere numerische Integration benutzen.

Wir müssen jetzt Anfangswerte  $c_{\mu j}^{(0)}$  für die Entwicklungskoeffizienten  $c_{\mu j}$  ( $j = 1, 2, \dots, m$  und  $\mu = 1, 2, \dots, N_{orb}$ ) wählen. Eine praktische Möglichkeit ist, alle Anfangswerte auf Null zu setzen:

$$c_{\mu j}^{(0)} = 0, \quad j = 1, 2, \dots, m, \quad \mu = 1, 2, \dots, N_{orb}. \quad (4.6.3)$$

Oft ist es auch möglich, durch Erfahrung günstigere Anfangswerte zu wählen, die es ermöglichen, die Berechnung schneller durchzuführen. Mit den Anfangswerten wird eine erste Näherung der Dichtematrix berechnet [Gleichung (4.4.17)]

$$P_{\mu\nu}^{(0)} = 2 \sum_{j=1}^m c_{\mu j}^{(0)*} c_{\nu j}^{(0)}. \quad (4.6.4)$$

Die erste Näherung der Fockschen Matrix kann anschließend berechnet werden [Gleichung (4.5.8)]

$$F_{\mu\nu}^{(0)} = H_{\mu\nu}^{\text{core}} + \sum_{\lambda=1}^{N_{orb}} \sum_{\sigma=1}^{N_{orb}} P_{\lambda\sigma}^{(0)} \left\{ (\mu\nu|\lambda\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\sigma|\lambda\nu) \right\}. \quad (4.6.5)$$

Wir lösen dann die Roothaan-Hallschen Gleichungen (4.5.7) in der folgenden Form

$$\sum_{\nu=1}^{N_{orb}} \left( F_{\mu\nu}^{(0)} - \epsilon_j^{(1)} S_{\mu\nu} \right) c_{\nu j}^{(1)} = 0, \quad \mu = 1, 2, \dots, N_{orb}. \quad (4.6.6)$$

Diese Gleichungen stellen jetzt ein normales Eigenwertproblem dar, weil die Matrixelemente  $F_{\mu\nu}^{(0)}$  bekannt sind. Die Unbekannten  $\epsilon_j^{(1)}$  und  $c_{\nu j}^{(1)}$  können durch bekannte numerische Verfahren ermittelt werden.

Nun können wir offensichtlich die neuen Entwicklungskoeffizienten  $c_{\nu j}^{(1)}$  benutzen, um neue Dichtematrixelemente  $P_{\lambda\sigma}^{(1)}$  zu berechnen, womit wir wiederum



neue Elemente  $F_{\mu\nu}^{(1)}$  der Fockschon Matrix erhalten können und so weiter. Allgemein können wir sagen: Wenn wir nach  $\ell$  Iterationen eine Lösung  $c_{\mu j}^{(\ell)}$  ( $j = 1, 2, \dots, m$  und  $\mu = 1, 2, \dots, N_{orb}$ ) erhalten haben, durchlaufen wir mit dieser Lösung die Schritte:

$$P_{\mu\nu}^{(\ell)} = 2 \sum_{j=1}^m c_{\mu j}^{(\ell)*} c_{\nu j}^{(\ell)}, \quad (4.6.7)$$

$$F_{\mu\nu}^{(\ell)} = H_{\mu\nu}^{core} + \sum_{\lambda=1}^{N_{orb}} \sum_{\sigma=1}^{N_{orb}} P_{\lambda\sigma}^{(\ell)} \left\{ (\mu\nu|\lambda\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\sigma|\lambda\nu) \right\}, \quad (4.6.8)$$

und lösen dann das Eigenwertproblem

$$\sum_{\nu=1}^{N_{orb}} \left( F_{\mu\nu}^{(\ell)} - \epsilon_j^{(\ell+1)} S_{\mu\nu} \right) c_{\nu j}^{(\ell+1)} = 0, \quad \mu = 1, 2, \dots, N_{orb}. \quad (4.6.9)$$

Die Gleichungen (4.6.7)-(4.6.9) werden zyklisch durchlaufen, bis die Entwicklungskoeffizienten sich bei jedem weiteren Durchlauf nur geringfügig ändern. Man definiert gewöhnlicherweise einen Schwellwert  $\Delta$  und hält die Berechnung an, wenn der Absolutbetrag der Änderung in einer Iteration kleiner als  $\Delta$  ist:

$$|c_{\mu j}^{(\ell+1)} - c_{\mu j}^{(\ell)}| < \Delta, \quad j = 1, 2, \dots, m; \quad \mu = 1, 2, \dots, N_{orb}. \quad (4.6.10)$$

Das Prinzip der iterativen Lösung der Roothaan-Hallschen Gleichungen ist in der Abbildung 4.3 dargestellt.

Bei der Diagonalisierung der Fockschon Matrix [Gleichung (4.6.6)] erhalten wir  $N_{orb}$  Eigenwerte  $\epsilon_j$  und zugehörige Eigenvektoren  $\mathbf{c}_j$ . Wir brauchen aber  $m$  Raumfunktionen, um die Slaterdeterminante (4.4.15) aufstellen zu können. Wir müssen also mindestens  $m$  verschiedene Raumfunktionen erhalten, so daß wir  $N_{orb} \geq m$  wählen müssen. Die Wahl eines großen Basissatzes ( $N_{orb}$  groß) erlaubt eine flexiblere Darstellung der Raumfunktionen als Linearkombinationen der Basisfunktionen [Gleichung (4.2.2)], so daß die Lösung der Roothaan-Hallschen Gleichungen eine bessere Näherung für die elektronischen Energie liefert. Folglich wählt man normalerweise  $N_{orb} \gg m$ . Wir erhalten dann mehr Lösungen, als wir für die Aufstellung der Determinante (4.4.15) brauchen. In diesem Falle nennt man die ersten  $m$  Orbitale, die zu den  $m$  niedrigsten  $\epsilon_j$ -Werten gehören, *besetzte Orbitale*, und die "überschüssigen" Orbitale nennt man *virtuelle Orbitale*.

Die im letzten Durchlauf erhaltenen Entwicklungskoeffizienten,  $c_{\mu j} = c_{\mu j}^{(\ell+1)}$ , werden dann als die Lösungen der Roothaan-Hallschen Gleichungen aufgefaßt. Wir können auf der Basis dieser Entwicklungskoeffizienten die Elektronenenergie

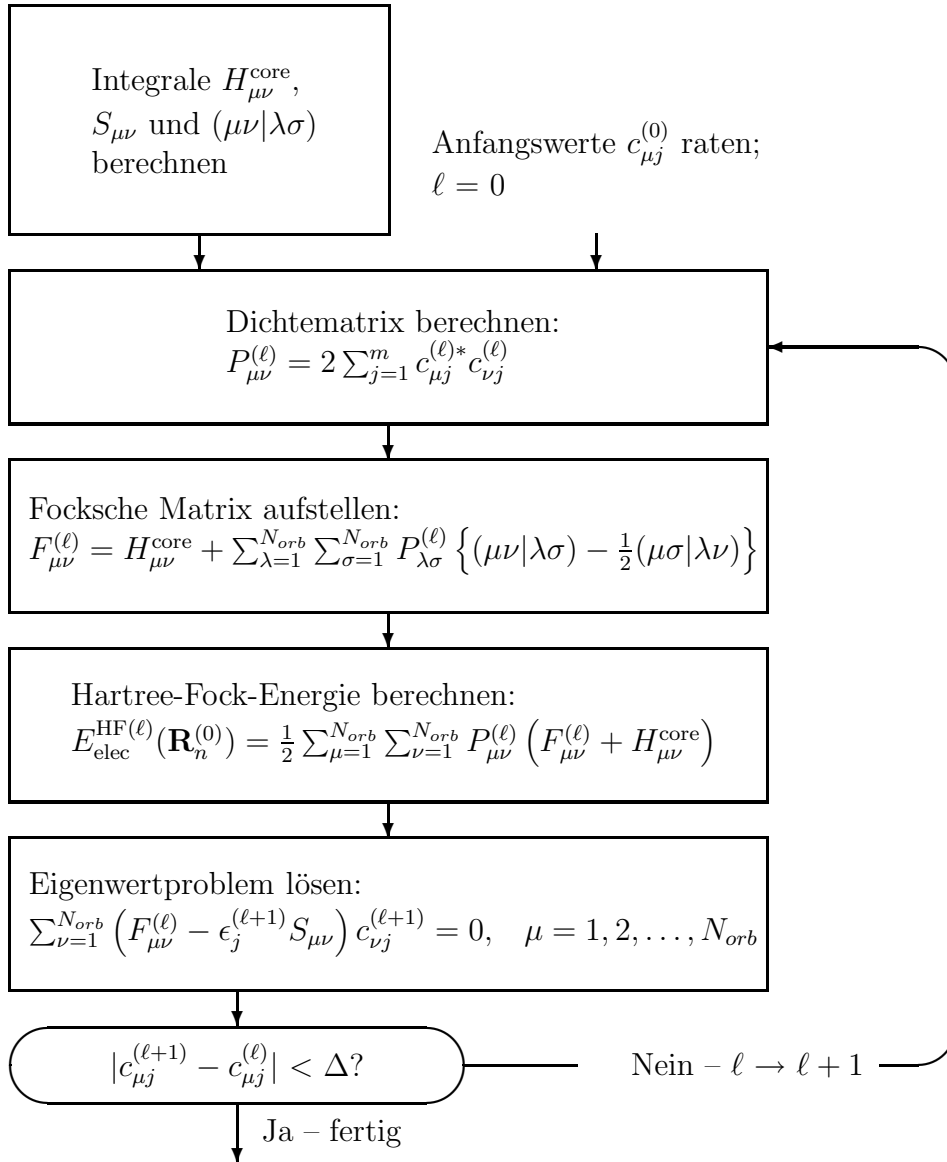


Abbildung 4.3: Die iterative Lösung der Roothaan-Hallschen Gleichungen.

$E_{\text{elec}}(\mathbf{R}_n^{(0)})$  [Gleichung (3.2.10)] berechnen. Sie ist in unserer Näherung als die *Hartree-Fock Energie*  $E_{\text{elec}}^{\text{HF}}(\mathbf{R}_n^{(0)}) = \langle \psi_{\text{det}} | \widehat{H}_{\text{elec}} | \psi_{\text{det}} \rangle$  durch die Gleichungen (4.4.16) und (4.4.18) gegeben. Die Größen  $P_{\mu\nu}$  und  $F_{\mu\nu}$  sind die in der letzten Iteration erhaltenen

Elemente der Dichtematrix und der Fockschen Matrix, und wir können sie direkt in die Gleichung (4.4.18) einsetzen:

$$\begin{aligned} E_{\text{elec}}^{\text{HF}}(\mathbf{R}_n^{(0)}) &= \langle \psi_{\text{det}} | \widehat{H}_{\text{elec}} | \psi_{\text{det}} \rangle \\ &= \sum_{\mu=1}^{N_{\text{orb}}} \sum_{\nu=1}^{N_{\text{orb}}} P_{\mu\nu} \left( H_{\mu\nu}^{\text{core}} + \frac{1}{2} \sum_{\lambda=1}^{N_{\text{orb}}} \sum_{\sigma=1}^{N_{\text{orb}}} P_{\lambda\sigma} \left\{ (\mu\nu | \lambda\sigma) - \frac{1}{2} (\mu\sigma | \lambda\nu) \right\} \right). \end{aligned} \quad (4.6.11)$$

Mit Hilfe der Definition der Fockschen Matrix (4.5.8) erhalten wir

$$F_{\mu\nu} - H_{\mu\nu}^{\text{core}} = \sum_{\lambda=1}^{N_{\text{orb}}} \sum_{\sigma=1}^{N_{\text{orb}}} P_{\lambda\sigma} \left\{ (\mu\nu | \lambda\sigma) - \frac{1}{2} (\mu\sigma | \lambda\nu) \right\}, \quad (4.6.12)$$

so daß wir die Gleichung (4.6.11) wie folgt ausdrücken können

$$E_{\text{elec}}^{\text{HF}}(\mathbf{R}_n^{(0)}) = \langle \psi_{\text{det}} | \widehat{H}_{\text{elec}} | \psi_{\text{det}} \rangle = \frac{1}{2} \sum_{\mu=1}^{N_{\text{orb}}} \sum_{\nu=1}^{N_{\text{orb}}} P_{\mu\nu} (F_{\mu\nu} + H_{\mu\nu}^{\text{core}}). \quad (4.6.13)$$

Einen alternativen Ausdruck für  $E_{\text{elec}}^{\text{HF}}(\mathbf{R}_n^{(0)})$  erhalten wir, wenn wir mittels der Definition der Fockschen Matrix das Matrixelement  $H_{\mu\nu}^{\text{core}}$  in der Gleichung (4.6.11) eliminieren:

$$\begin{aligned} E_{\text{elec}}^{\text{HF}}(\mathbf{R}_n^{(0)}) &= \langle \psi_{\text{det}} | \widehat{H}_{\text{elec}} | \psi_{\text{det}} \rangle \\ &= \sum_{\mu=1}^{N_{\text{orb}}} \sum_{\nu=1}^{N_{\text{orb}}} P_{\mu\nu} \left( F_{\mu\nu} - \frac{1}{2} \sum_{\lambda=1}^{N_{\text{orb}}} \sum_{\sigma=1}^{N_{\text{orb}}} P_{\lambda\sigma} \left\{ (\mu\nu | \lambda\sigma) - \frac{1}{2} (\mu\sigma | \lambda\nu) \right\} \right). \end{aligned} \quad (4.6.14)$$

Ausgehend von der Roothaan-Hallschen Gleichungen (4.5.7) und den Normierungsbedingungen (4.5.6) läßt sich zeigen, daß

$$\sum_{\mu=1}^{N_{\text{orb}}} \sum_{\nu=1}^{N_{\text{orb}}} P_{\mu\nu} F_{\mu\nu} = 2 \sum_{j=1}^m \epsilon_j \quad (4.6.15)$$

ist, wobei die Ein-Elektronen-Energien  $\epsilon_j$  die Eigenwerte der Fockschen Matrix sind [Gleichung (4.5.7)]. Wir erhalten damit aus der Gleichung (4.6.14):

$$\begin{aligned} E_{\text{elec}}^{\text{HF}}(\mathbf{R}_n^{(0)}) &= \langle \psi_{\text{det}} | \widehat{H}_{\text{elec}} | \psi_{\text{det}} \rangle \\ &= 2 \sum_{j=1}^m \epsilon_j - \frac{1}{2} \sum_{\mu=1}^{N_{\text{orb}}} \sum_{\nu=1}^{N_{\text{orb}}} P_{\mu\nu} \sum_{\lambda=1}^{N_{\text{orb}}} \sum_{\sigma=1}^{N_{\text{orb}}} P_{\lambda\sigma} \left\{ (\mu\nu | \lambda\sigma) - \frac{1}{2} (\mu\sigma | \lambda\nu) \right\}. \end{aligned} \quad (4.6.16)$$

Der erste Term im Ausdruck für  $E_{\text{elec}}^{\text{HF}}(\mathbf{R}_n^{(0)})$  ist eine einfache Summe der Orbitalenergien der besetzten Orbitale. Im Modell unabhängiger Teilchen (Abschnitt 3.3)

erhielten wir genau diese Summe als Ausdruck für die gesamte Elektronenenergie (Gleichung (3.3.11)). In der Hartee-Fock-Näherung enthält der Ausdruck für die Energie den zusätzlichen Term in der Gleichung (4.6.16) und ist damit keine einfache Summe der Orbitalenergien.

Zum Schluß müssen wir noch die Wechselwirkungsenergie der Kerne miteinander berücksichtigen. Nach den Gleichungen (4.6.13) und (3.2.10) ist in der Hartree-Fock (Roothaan-Hall) Näherung das Endergebnis für die Born-Oppenheimer Potentialfunktion gegeben als  $V_e(\mathbf{R}_n^{(0)})$  [Gleichung (2.4.7)]

$$\begin{aligned}
V_e^{\text{HF}}(\mathbf{R}_n^{(0)}) &= E_{\text{elec}}^{\text{HF}}(\mathbf{R}_n^{(0)}) \\
&+ \sum_{\alpha < \alpha'} \frac{C_\alpha C_{\alpha'}}{\sqrt{(X_\alpha^{(0)} - X_{\alpha'}^{(0)})^2 + (Y_\alpha^{(0)} - Y_{\alpha'}^{(0)})^2 + (Z_\alpha^{(0)} - Z_{\alpha'}^{(0)})^2}} \\
&= \frac{1}{2} \sum_{\mu=1}^{N_{\text{orb}}} \sum_{\nu=1}^{N_{\text{orb}}} P_{\mu\nu} (F_{\mu\nu} + H_{\mu\nu}^{\text{core}}) \\
&+ \sum_{\alpha < \alpha'} \frac{C_\alpha C_{\alpha'}}{\sqrt{(X_\alpha^{(0)} - X_{\alpha'}^{(0)})^2 + (Y_\alpha^{(0)} - Y_{\alpha'}^{(0)})^2 + (Z_\alpha^{(0)} - Z_{\alpha'}^{(0)})^2}}. \quad (4.6.17)
\end{aligned}$$

## 4.7 Die physikalische Interpretation der Roothaan-Hallschen Gleichungen

Im Abschnitt 3.3 diskutierten wir eine sehr grobe Näherung, bei welcher wir die Coulombwechselwirkung zwischen den Elektronen völlig vernachlässigten. Wir nahmen also den elektronischen Hamiltonoperator als [Gleichung (3.3.4)]

$$\widehat{H}_{\text{elec}}^{(0)} = \sum_{i=1}^n \widehat{h}(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i). \quad (4.7.1)$$

Wir sahen dann in den Abschnitten 3.3-3.5: Wenn wir die Ein-Elektronen-Schrödingergleichung (3.3.5)

$$\widehat{h}(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i) \chi_j^{(0)}(\mathbf{r}_i) = \epsilon_j^{(0)} \chi_j^{(0)}(\mathbf{r}_i) \quad (4.7.2)$$

lösen würden, könnten wir Eigenzustände des Hamiltonoperators  $\widehat{H}_{\text{elec}}^{(0)}$ , die das Pauliprinzip erfüllen, als Slaterdeterminanten  $\psi_{\text{determinant}}^{(0)}$  konstruieren [Gleichung

(3.5.18)]. Diese Slaterdeterminanten wären Eigenfunktionen des Hamiltonoperators  $\widehat{H}_{\text{elec}}^{(0)}$  mit Eigenwerten  $\sum_{i=1}^n \epsilon_j^{(0)}$  [Abschnitt 3.5]

$$\widehat{H}_{\text{elec}}^{(0)} \psi_{\text{determinant}}^{(0)} = \left( \sum_{j=1}^n \epsilon_j^{(0)} \right) \psi_{\text{determinant}}^{(0)}. \quad (4.7.3)$$

Wir stellen uns jetzt vor, daß wir die Eigenwertgleichung (4.7.2) durch Diagonalisierung in einer Basis von Funktionen  $\phi_{\mu}(\mathbf{r}_i)$  lösen. Wir gehen hier nach den im Abschnitt 1.9 gegebenen Richtlinien vor. Wir erkennen, daß die Matrixelemente des Operators  $\widehat{h}(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i)$  zwischen den Basisfunktionen  $\phi_{\mu}(\mathbf{r}_i)$  genau die Elemente  $H_{\mu\nu}^{\text{core}}$  [Gleichung (4.4.13)] sind. Die Eigenwertgleichung des Operators  $\widehat{h}(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i)$  im gewählten Basissatz ist dann [vergleiche mit der Gleichung (1.9.14)]

$$\sum_{\nu=1}^{N_{\text{orb}}} \left( H_{\mu\nu}^{\text{core}} - \epsilon_j^{(0)} S_{\mu\nu} \right) c_{\nu j} = 0, \quad \mu = 1, 2, \dots, N_{\text{orb}}. \quad (4.7.4)$$

Dieses Gleichungssystem ist ein Spezialfall der Roothaan-Hallschen Gleichungen, den wir erhalten würden, wenn wir in der Definition der Fock'schen Matrix [Gleichung (4.5.8)] die Näherung

$$F_{\mu\nu} \approx H_{\mu\nu}^{\text{core}} \quad (4.7.5)$$

oder

$$\sum_{\lambda=1}^{N_{\text{orb}}} \sum_{\sigma=1}^{N_{\text{orb}}} P_{\lambda\sigma} \left\{ (\mu\nu|\lambda\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\sigma|\lambda\nu) \right\} \approx 0 \quad (4.7.6)$$

machen würden. Wir erkennen also, daß der Beitrag  $H_{\mu\nu}^{\text{core}}$  zur Fock'schen Matrix die kinetische Energie des Elektrons und ihre Wechselwirkung mit den Kernen beschreibt. In der groben Näherung, bei welcher wir die Wechselwirkung zwischen den Elektronen vernachlässigen, werden die Roothaan-Hallschen Gleichungen identisch mit den Eigenwertgleichungen des Ein-Elektronen-Operators  $\widehat{h}(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i)$ . Wir erhalten aus diesen Gleichungen genau dieselbe theoretische Beschreibung des Problems, die wir schon in den Abschnitten 3.3-3.5 hergeleitet haben.

Der restliche Teil der Fock'schen Matrix,

$$F_{\mu\nu} - H_{\mu\nu}^{\text{core}} = \sum_{\lambda=1}^{N_{\text{orb}}} \sum_{\sigma=1}^{N_{\text{orb}}} P_{\lambda\sigma} \left\{ (\mu\nu|\lambda\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\sigma|\lambda\nu) \right\}, \quad (4.7.7)$$

beschreibt dann logischerweise die Wechselwirkung zwischen den Elektronen. Dieser Teil hat seinen Ursprung im Beitrag der Coulomb- und Austauschintegrale zum Erwartungswert  $\langle \psi_{\text{det}} | \widehat{H}_{\text{elec}} | \psi_{\text{det}} \rangle$  in der Gleichung (4.4.3)

$$\frac{1}{2} \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n \left[ J_{jk}^{\circ} - K_{jk}^{\circ} \right].$$

Wir können die Form dieses Energiebeitrages verstehen (oder zumindest plausibel machen) durch die folgende Argumentation:

Wenn sich das Elektron mit Index  $i = 1$  im normierten Spinorbital  $\psi_j(\mathbf{r}_1, \xi_1)$  befindet, ist die Wahrscheinlichkeitsdichteverteilung seiner Koordinaten  $\mathbf{r}_1$  durch das Betragsquadrat  $|\psi_j(\mathbf{r}_1, \xi_1)|^2 = \psi_j(\mathbf{r}_1, \xi_1)^* \psi_j(\mathbf{r}_1, \xi_1)$  gegeben. Man kann dies so interpretieren, daß das Elektron in dieser quantenmechanischen Beschreibung nicht mehr ein kompaktes Teilchen ist, das immer an einem bestimmten Ort lokalisiert ist, sondern eine ‐Elektronenwolke‐ mit der ‐Dichte‐  $|\psi_j(\mathbf{r}_1, \xi_1)|^2$  darstellt. Da das Elektron (in atomaren Einheiten) die Ladung  $-1$  hat, entspricht diese Elektronenwolke in dieser Interpretation einer Ladungsdichte von

$$\rho_j(\mathbf{r}_1, \xi_1) = -|\psi_j(\mathbf{r}_1, \xi_1)|^2. \quad (4.7.8)$$

Die differentielle Ladung  $dQ_1$ , die in einem Volumenelement des Konfigurationsraumes dieses Elektrons vorhanden ist, ist dann

$$dQ_1 = -|\psi_j(\mathbf{r}_1, \xi_1)|^2 dx_1 dy_1 dz_1 d\xi_1, \quad (4.7.9)$$

indem wir jetzt den Konfigurationsraum als den Raum von Raum- und Spinkoordinaten betrachten müssen. Betrachten wir jetzt ein zusätzliches Elektron mit Index  $i = 2$ , das sich im Spinorbital  $\psi_k(\mathbf{r}_2, \xi_2)$  befindet, dann verursacht dieses Elektron auch eine Ladungsdichte, und die differentielle Ladung  $dQ_2$ , die sich in einem Volumenelement des Konfigurationsraums des Elektrons 2 befindet, ist gegeben durch

$$dQ_2 = -|\psi_k(\mathbf{r}_2, \xi_2)|^2 dx_2 dy_2 dz_2 d\xi_2. \quad (4.7.10)$$

Die potentielle (Coulomb-) Energie, die durch die Wechselwirkung der beiden Volumenelemente  $dx_1 dy_1 dz_1 d\xi_1$  und  $dx_2 dy_2 dz_2 d\xi_2$  entsteht, ist folglich

$$dE_C = \frac{dQ_1 dQ_2}{\sqrt{(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2}}. \quad (4.7.11)$$

Wir erhalten die gesamte Coulombenergie, die durch die Wechselwirkung zwischen den beiden Elektronen entsteht, durch Integration über den gesamten Raum:

$$\begin{aligned} E_C &= \int \int \frac{dQ_1 dQ_2}{\sqrt{(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2}} \\ &= \int \int \frac{|\psi_j(\mathbf{r}_1, \xi_1)|^2 |\psi_k(\mathbf{r}_2, \xi_2)|^2}{\sqrt{(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2}} dx_1 dy_1 dz_1 d\xi_1 dx_2 dy_2 dz_2 d\xi_2 \\ &= \int \int \frac{\psi_j(\mathbf{r}_1, \xi_1)^* \psi_j(\mathbf{r}_1, \xi_1) \psi_k(\mathbf{r}_2, \xi_2)^* \psi_k(\mathbf{r}_2, \xi_2)}{\sqrt{(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2}} dx_1 dy_1 dz_1 d\xi_1 \\ &\times dx_2 dy_2 dz_2 d\xi_2. \end{aligned} \quad (4.7.12)$$

Wir erkennen das letzte Integral als dasjenige in der Gleichung (4.4.5) definierte Coulomb-Integral  $J_{jk}^\circ$ , das also offensichtlich die Wechselwirkungsenergie zwischen zwei ‘‘Elektronwolken’’  $|\psi_j(\mathbf{r}_1, \xi_1)|^2$  und  $|\psi_k(\mathbf{r}_2, \xi_2)|^2$  darstellt. In diesem einfachen Bild erhalten wir dann die gesamte Elektron-Elektron Wechselwirkungsenergie  $E_{ee}$  durch Summation über alle Elektronenpaare (oder alle Spinorbidalpaare):

$$\begin{aligned}
E_{ee} &= \sum_{j < k} \int \int \frac{\psi_j(\mathbf{r}_1, \xi_1)^* \psi_j(\mathbf{r}_1, \xi_1) \psi_k(\mathbf{r}_2, \xi_2)^* \psi_k(\mathbf{r}_2, \xi_2)}{\sqrt{(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2}} dx_1 dy_1 dz_1 d\xi_1 dx_2 dy_2 dz_2 d\xi_2 \\
&= \sum_{j < k} J_{jk}^\circ.
\end{aligned} \tag{4.7.13}$$

Eine kurze Überlegung wird zeigen, daß

$$\begin{aligned}
E_{ee} &= \sum_{j < k} J_{jk}^\circ \\
&= \frac{1}{2} \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n [J_{jk}^\circ - \delta_{jk} K_{jk}^\circ].
\end{aligned} \tag{4.7.14}$$

Wenn wir frei über  $j$  und  $k$  summieren, erhalten wir den Beitrag eines jeden Elektronenpaares zweimal (einmal als  $jk$  und einmal als  $kj$ ). Wir können dieses durch den Faktor  $\frac{1}{2}$  korrigieren. Zusätzlich erzeugen wir aber auch Glieder mit  $j = k$ . Diese werden durch das  $\delta_{jk}$ -abhängige Glied entfernt, unter Benutzung der Beziehung  $J_{jj}^\circ = K_{jj}^\circ$ ,

Wir vergleichen jetzt den Ausdruck (4.7.14) mit dem Beitrag der Coulomb- und Austauschintegrale zum Erwartungswert  $\langle \psi_{\text{det}} | \widehat{H}_{\text{elec}} | \psi_{\text{det}} \rangle$  in der Gleichung (4.4.3),

$$\frac{1}{2} \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n [J_{jk}^\circ - K_{jk}^\circ]. \tag{4.7.15}$$

Die beiden Ausdrücke sind nicht identisch, aber sie besitzen eine gewisse Ähnlichkeit. Das einfache ‘‘Elektronwolken’’-Bild, das wir in diesem Abschnitt unterbreitet haben, führt zu dem Energieausdruck (4.7.14) und erlaubt also nicht die Herleitung der genauen Form der Elektron-Elektron-Wechselwirkungsenergie (4.7.15). Der korrekte Ausdruck (4.7.15) ist unter anderem eine Konsequenz des Pauliprinzips, das in unserem einfachen Bild keinen Platz hat. Wir können aber durch die einfachen Überlegungen den Ursprung des korrekten Ausdrucks (4.7.15) erkennen: Er beschreibt im wesentlichen die Coulomb-Wechselwirkung zwischen Elektronenwolken. Der ‘‘zweite’’ Teil der Fockschen Matrix [Gleichung (4.4.7)]

$$\sum_{\lambda=1}^{N_{orb}} \sum_{\sigma=1}^{N_{orb}} P_{\lambda\sigma} \left\{ (\mu\nu | \lambda\sigma) - \frac{1}{2} (\mu\sigma | \lambda\nu) \right\}$$

beschreibt also für ein Elektron das *Coulombfeld* der anderen Elektronen, in dem sich dieses Elektron bewegt. Wenn wir während der iterativen Lösung der Roothaan-Hallschen Gleichungen die Fock'sche Matrix berechnen [Gleichung (4.6.8)] legen wir im Term (4.4.7) das Coulombfeld fest, das die Elektronen aufeinander ausüben. Bei der Lösung der Gleichungen (4.6.9) bekommen wir durch die neuen, berechneten Entwicklungskoeffizienten  $c_{\mu j}$  ein neues Elektron-Elektron-Coulombfeld. Dieses Feld unterscheidet sich vielleicht von dem ursprünglichen Feld, das wir in die Gleichung (4.6.8) eingegeben haben. Die Idee des iterativen Verfahrens ist nun, die Berechnung fortzusetzen, bis das Elektron-Elektron-Coulombfeld, das in die Gleichung (4.6.8) eingegeben wird, sich nur geringfügig vom Feld unterscheidet, das in der Gleichung (4.6.9) berechnet wird. Wenn man dieses Ziel erreicht hat, sagt man, daß das Feld *selbstkonsistent* ist. Aus diesem Grund nennt man Hartree-Fock-Berechnungen *SCF* auch (*selfconsistent field*) Berechnungen.

Mit Hilfe der Gleichung (4.7.13) können wir die Gleichung (4.7.14) wie folgt umformen:

$$E_{ee} = \sum_{j=1}^n \int \psi_j(\mathbf{r}_1, \xi_1)^* \psi_j(\mathbf{r}_1, \xi_1) V_{\text{Mittel}}^{(j)}(\mathbf{r}_1) dx_1 dy_1 dz_1 d\xi_1 \quad (4.7.16)$$

wobei

$$V_{\text{Mittel}}^{(j)}(\mathbf{r}_1) = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^n \{1 - \delta_{jk}\} \int \frac{\psi_k(\mathbf{r}_2, \xi_2)^* \psi_k(\mathbf{r}_2, \xi_2)}{\sqrt{(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2}} dx_2 dy_2 dz_2 d\xi_2 \quad (4.7.17)$$

ist. Diese Gleichungen beschreiben formal die Situation, bei welcher das Elektron im Orbital  $j$  sich im Potential  $V_{\text{Mittel}}^{(j)}(\mathbf{r}_1)$  bewegt, das die Wirkung der übrigen  $n - 1$  Elektronen repräsentiert. Man sagt, daß in der Hartree-Fock-Näherung jedes Elektron sich unter dem Einfluß des *mittleren Potentials* [oder des *effektiven Potentials*]  $V_{\text{Mittel}}^{(j)}(\mathbf{r}_1)$  der übrigen  $n - 1$  Elektronen bewegt.

## 4.8 RHF- und UHF-Berechnungen

In diesem Kapitel haben wir die Hartree-Fock Berechnung für den Fall abgeschlossener Elektronen-Schalen behandelt. Wir haben also ein Molekül betrachtet, das eine gerade Anzahl Elektronen,  $n = 2m$ , besitzt. Wir haben ferner die Slaterdeterminanten für ein solches Molekül in der Form (4.4.15)

$$\psi_{\text{det}}(\mathbf{r}_1, \xi_1, \mathbf{r}_2, \xi_2, \dots, \mathbf{r}_n, \xi_n)$$



$$= \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{r}_1)\alpha(\xi_1) & \chi_1(\mathbf{r}_1)\beta(\xi_1) & \chi_2(\mathbf{r}_1)\alpha(\xi_1) & \dots & \chi_m(\mathbf{r}_1)\beta(\xi_1) \\ \chi_1(\mathbf{r}_2)\alpha(\xi_2) & \chi_1(\mathbf{r}_2)\beta(\xi_2) & \chi_2(\mathbf{r}_2)\alpha(\xi_2) & \dots & \chi_m(\mathbf{r}_2)\beta(\xi_2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \chi_1(\mathbf{r}_n)\alpha(\xi_n) & \chi_1(\mathbf{r}_n)\beta(\xi_n) & \chi_2(\mathbf{r}_n)\alpha(\xi_n) & \dots & \chi_m(\mathbf{r}_n)\beta(\xi_n) \end{vmatrix} \quad (4.8.1)$$

angesetzt. Um diese Determinante zu konstruieren, brauchen wir nur  $m$  Raumfunktionen  $\chi_j(\mathbf{r}_i)$ , weil wir jede Raumfunktion zweimal besetzen können. Bevor wir überhaupt die Berechnung anfangen, haben wir beschlossen, daß in der gesuchten Lösung jede Raumfunktion zweimal verwendet werden soll. Diese besondere Struktur der Determinante (4.8.1) ist eine *Einschränkung*, die wir der Hartree-Fock Berechnung auferlegen. Die Berechnung für den Fall abgeschlossener Schalen, die wir in diesem Kapitel geschildert haben, ist deshalb ein Beispiel für eine sogenannte *eingeschränkte Hartree-Fock (Restricted Hartree-Fock, RHF)* Berechnung.

Wir können uns auch vorstellen, die Berechnung so durchzuführen, daß wir für  $n$  Elektronen  $n$  verschiedene Raumfunktionen bestimmen. Solche Berechnungen nennt man *uneingeschränkte Hartree-Fock (Unrestricted Hartree-Fock, UHF)* Berechnungen. In diesem Fall fordert man nicht mehr, daß die Elektronen in  $\alpha$ - $\beta$  Paaren mit gemeinsamen Raumfunktionen geordnet werden können. Bevor wir die UHF-Berechnung jedoch anfangen, müssen wir immer noch festlegen, wieviele Spinorbitale mit der Spinfunktion  $\alpha$  und wieviele Spinorbitale mit der Spinfunktion  $\beta$  die gesuchte Lösung enthalten soll. Wir nennen die Anzahl der  $\alpha$ -Spinorbitale  $n_\alpha$  und die Anzahl der  $\beta$ -Spinorbitale  $n_\beta$ . Die Gesamtzahl der Elektronen im System ist dann  $n_\alpha + n_\beta$ . In der UHF-Theorie definiert man zwei Sätze von Raumfunktionen mit zugehörigen Entwicklungskoeffizienten:

$$\chi_j^{(\alpha)}(\mathbf{r}_i) = \sum_{\mu=1}^{N_{orb}} c_{\mu j}^{(\alpha)} \phi_\mu(\mathbf{r}_i) \quad (4.8.2)$$

und

$$\chi_j^{(\beta)}(\mathbf{r}_i) = \sum_{\mu=1}^{N_{orb}} c_{\mu j}^{(\beta)} \phi_\mu(\mathbf{r}_i). \quad (4.8.3)$$

Man läßt nun die Entwicklungskoeffizienten  $c_{\mu j}^{(\alpha)}$  und  $c_{\mu j}^{(\beta)}$  unabhängig variieren und erhält dadurch die folgenden Roothaan-Hallschen Gleichungen

$$\begin{aligned} \sum_{\nu=1}^{N_{orb}} (F_{\mu\nu}^{(\alpha)} - \epsilon_j^{(\alpha)} S_{\mu\nu}) c_{\nu j}^{(\alpha)} &= 0, \\ \sum_{\nu=1}^{N_{orb}} (F_{\mu\nu}^{(\beta)} - \epsilon_j^{(\beta)} S_{\mu\nu}) c_{\nu j}^{(\beta)} &= 0, \quad \mu = 1, 2, \dots, N_{orb}. \end{aligned} \quad (4.8.4)$$

Die Definitionen der beiden Fock'schen Matrizen,  $\mathbf{F}^{(\alpha)}$  und  $\mathbf{F}^{(\beta)}$ , sind gegeben durch:

$$\begin{aligned} F_{\mu\nu}^{(\alpha)} &= H_{\mu\nu}^{\text{core}} + \sum_{\lambda=1}^{N_{\text{orb}}} \sum_{\sigma=1}^{N_{\text{orb}}} \left[ \left( P_{\lambda\sigma}^{(\alpha)} + P_{\lambda\sigma}^{(\beta)} \right) (\mu\nu|\lambda\sigma) - P_{\lambda\sigma}^{(\alpha)} (\mu\sigma|\lambda\nu) \right], \\ F_{\mu\nu}^{(\beta)} &= H_{\mu\nu}^{\text{core}} + \sum_{\lambda=1}^{N_{\text{orb}}} \sum_{\sigma=1}^{N_{\text{orb}}} \left[ \left( P_{\lambda\sigma}^{(\alpha)} + P_{\lambda\sigma}^{(\beta)} \right) (\mu\nu|\lambda\sigma) - P_{\lambda\sigma}^{(\beta)} (\mu\sigma|\lambda\nu) \right], \end{aligned} \quad (4.8.5)$$

und die beiden Dichtematrizen  $\mathbf{P}^{(\alpha)}$  und  $\mathbf{P}^{(\beta)}$  sind als

$$\begin{aligned} P_{\mu\nu}^{(\alpha)} &= \sum_{j=1}^{n_{\alpha}} c_{\mu j}^{(\alpha)*} c_{\nu j}^{(\alpha)} \\ P_{\mu\nu}^{(\beta)} &= \sum_{j=1}^{n_{\beta}} c_{\mu j}^{(\beta)*} c_{\nu j}^{(\beta)} \end{aligned} \quad (4.8.6)$$

definiert. Die Integrale  $S_{\mu\nu}$ ,  $H_{\mu\nu}^{\text{core}}$  und  $(\mu\nu|\lambda\sigma)$  haben in der UHF-Theorie genau dieselbe Definitionen wie in der oben geschilderten RHF-Theorie.

Man kann einsehen, daß im Falle abgeschlossener Elektronenschalen, wenn  $n_{\alpha} = n_{\beta} = m$  ist, die UHF-Theorie für  $\alpha$ -Spinorbitale und  $\beta$ -Spinorbitale dieselben Raumfunktionen liefern wird:

$$\chi_j^{(\alpha)}(\mathbf{r}_i) = \chi_j^{(\beta)}(\mathbf{r}_i), \quad j = 1, 2, \dots, m. \quad (4.8.7)$$

Für abgeschlossene Schalen erhalten wir also in der UHF-Theorie und in der RHF-Theorie dieselbe Hartree-Fock Lösung. Der Grund ist: Falls  $n_{\alpha} = n_{\beta}$ , besteht völlige Symmetrie zwischen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Spinorbitalen und folglich müssen die Spinorbitale sich in Paaren anordnen, jedes Paar mit einer gemeinsamen Raumfunktion. Für abgeschlossene Schalen gibt es folglich keinen Unterschied zwischen RHF- und UHF-Theorie.

Für nicht-abgeschlossene Schalen, wenn  $n_{\alpha} \neq n_{\beta}$  ist, haben wir eine Wahl: Für die Elektronenzahl  $n = 2m + 1$  können wir entweder eine RHF-Berechnung oder eine UHF-Berechnung durchführen. Bei der RHF-Berechnung fordern wir von Anfang an, daß die ersten  $2m$  Elektronen  $m$  Raumfunktionen paarweise "teilen", und daß das überschüssige Elektron eine eigene Raumfunktion  $\chi_{(m+1)}$  besetzt. Das überschüssige Elektron kann entweder  $\alpha$ -Spin oder  $\beta$ -Spin haben; man wählt normalerweise  $\alpha$ -Spin. In der RHF-Berechnung für nicht-abgeschlossene Schalen ermitteln wir  $m + 1$  Raumfunktionen, um  $2m+1$  Elektronen "unterzubringen". Diese Berechnung erfolgt im wesentlichen, wie wir es schon für abgeschlossene Schalen beschrieben haben; wir werden hier nicht näher auf die kleinen technischen Unterschiede eingehen. Bei der UHF-Berechnung dagegen ermitteln wir  $2m+1$  Raumfunktionen, um

$2m+1$  Elektronen unterzubringen. Für  $n_\alpha \neq n_\beta$  werden die UHF-Raumfunktionen *nicht* paarweise identisch, weil es keine Symmetrie zwischen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Spinorbitalen gibt [wir brauchen zum Beispiel nicht mehr dieselbe Anzahl  $\alpha$ - und  $\beta$ -Spinorbitale]. Offensichtlich haben wir in der UHF-Theorie mehr Freiheit bei der Gestaltung der Slaterdeterminante; wir haben mehr Entwicklungskoeffizienten  $c_{\nu j}^{(\alpha)}$  und  $c_{\nu j}^{(\beta)}$  bei der Minimierung des Erwartungswertes  $\langle \psi_{\text{det}} | \widehat{H}_{\text{elec}} | \psi_{\text{det}} \rangle$  zu variieren. Es ist folglich zu erwarten, daß wir in der UHF-Theorie eine Slaterdeterminante ermitteln können, deren Erwartungswert kleiner ist, als man in der RHF-Theorie erreichen kann. Wir erinnern uns, daß wir in der Hartree-Fock Theorie immer die Slaterdeterminante mit dem kleinstmöglichen Erwartungswert  $\langle \psi_{\text{det}} | \widehat{H}_{\text{elec}} | \psi_{\text{det}} \rangle$  suchen. Bei nicht-abgeschlossenen Schalen wird die UHF-Theorie, verglichen mit der RHF-Theorie, im allgemeinen den kleineren Erwartungswert liefern. Es scheint also, daß wir für nicht-abgeschlossene Schalen der UHF-Theorie den Vorzug geben sollen.

Es gibt aber einen Aspekt der Theorie, den wir noch nicht erörtert haben, und der bedeutet, daß es gelegentlich vorteilhaft sein kann, auch für nicht-abgeschlossene Schalen eine RHF-Berechnung durchzuführen. Im Abschnitt 3.5 haben wir den Spin eines Elektrons  $i$  als das Operatortripel  $(\widehat{s}_{X,i}, \widehat{s}_{Y,i}, \widehat{s}_{Z,i})$  eingeführt. Wir können nun den Gesamtspin der Elektronen als ein neues Operatortripel  $(\widehat{S}_X, \widehat{S}_Y, \widehat{S}_Z)$  definieren, wobei

$$\widehat{S}_A = \sum_{i=1}^n \widehat{s}_{A,i} \quad (4.8.8)$$

mit  $A = X, Y$  oder  $Z$ . Man kann allgemein zeigen, daß die exakte Lösung  $\psi_e$  der elektronischen Schrödingergleichung notwendigerweise (4.2.1) eine Eigenfunktion der beiden Operatoren

$$\widehat{\mathbf{S}}^2 = \widehat{S}_X^2 + \widehat{S}_Y^2 + \widehat{S}_Z^2 \quad (4.8.9)$$

und  $\widehat{S}_Z$  sein muß. Man kann der Lösung  $\psi_e$  eine Spinquantenzahl  $S$  zuordnen, und dann muß gelten

$$\widehat{\mathbf{S}}^2 \psi_e = S(S+1) \psi_e \quad (4.8.10)$$

und

$$\widehat{S}_Z \psi_e = M_S \psi_e \quad (4.8.11)$$

in Analogie mit den Gleichungen (3.5.5) und (3.5.6), die für ein einziges Elektron gelten. Die Quantenzahl  $S$  kann die Werte  $0, 1/2, 1, 3/2, 2, 5/2$  usw. annehmen, und für gegebene  $S$  kann die Quantenzahl  $M_S$  die  $2S+1$  Werte  $-S, -S+1, \dots, S$  haben. Man verwendet die *Multiplizität*  $2S+1$  [die mögliche Anzahl Elektronenspinzustände], um die Lösungen zu kennzeichnen: Für  $S=0$  und  $2S+1=1$  spricht man von einem *Singulettzustand*, für  $S=1/2$  und  $2S+1=2$  spricht man von einem *Dublettzustand*, für  $S=1$  und  $2S+1=3$  spricht man von einem *Tripletzustand* und so weiter.

Man kann zeigen, daß die Slaterdeterminanten  $\psi_{\text{det}}^{\text{RHF}}$ , die man aus der RHF-Theorie erhält, die Gleichungen (4.8.10) und (4.8.11) erfüllen werden:

$$\widehat{\mathbf{S}}^2 \psi_{\text{det}}^{\text{RHF}} = S(S+1) \psi_{\text{det}}^{\text{RHF}} \quad (4.8.12)$$

und

$$\widehat{S}_Z \psi_{\text{det}}^{\text{RHF}} = M_S \psi_{\text{det}}^{\text{RHF}}. \quad (4.8.13)$$

Die mit der UHF-Theorie berechneten Determinanten  $\psi_{\text{det}}^{\text{UHF}}$  werden, auch wenn sie eine bessere Näherung für die Elektronenenergie liefern, für nicht-abgeschlossene Schalen im allgemeinen *nicht* diese Gleichungen erfüllen. Wenn man für nicht-abgeschlossene Schalen nur an der möglichst besten Näherung der Energie interessiert ist und die zugehörige, angenäherte Wellenfunktion  $\psi_{\text{det}}$  nicht braucht, sollte man eine UHF-Berechnung durchführen. Wenn man aber die Wellenfunktion benötigt, zum Beispiel um elektronische Erwartungswerte des molekularen Dipolmomentoperators  $\mathbf{d}$ ,  $\langle \psi_{\text{det}} | \widehat{\mathbf{d}} | \psi_{\text{det}} \rangle$ , zu berechnen [solche Erwartungswerte werden dazu benutzt, Übergangswahrscheinlichkeiten eines Moleküls zu berechnen], ist es wünschenswert, daß die angenäherte Determinanten-Wellenfunktion  $\psi_{\text{det}}$  möglichst viele Eigenschaften mit der exakten Lösung gemeinsam hat. Man wird in diesem Falle normalerweise verlangen, daß die Determinante die Gleichungen (4.8.10) und (4.8.11) erfüllt, und um dies zu erreichen, muß man eine RHF-Berechnung durchführen, auch wenn die errechnete Elektronenenergie eine schlechtere Näherung der exakten Elektronenenergie darstellt.

Wir haben bis jetzt die wichtigsten Merkmale der Hartree-Fock Berechnung erörtert. Es sollte betont werden, daß die Hartree-Fock Berechnung keineswegs als eine Lösung des elektronischen Schrödingerproblems (4.2.1) angesehen werden kann. In der Hartree-Fock Theorie machen wir die ziemlich drastische Einschränkung, daß die elektronische Wellenfunktion als eine einzige Slaterdeterminante dargestellt werden soll, und dies wird im allgemeinen bedeuten, daß die Hartree-Fock Energie nur eine grobe Näherung der exakten Elektronenenergie darstellt. Die Bedeutung der Hartree-Fock Berechnung ist aber, daß sie als Anfangspunkt für genauere, sogenannte *CI-Berechnungen* (*configuration interaction, Konfigurationswechselwirkung*) dient. Bei diesen Berechnungen setzt man die Wellenfunktion als eine Linearkombination von Slaterdeterminanten an, die in einer Hartree-Fock Berechnung ermittelt worden sind. Wir werden später in diesem Buch die CI-Berechnung behandeln.

# Kapitel 5

## Das Hartree-Fock-Verfahren II

### 5.1 Ionisierungsenergien und Koopmans' Theorem

Im allgemeinen ist Vorsicht geboten, wenn man die Ergebnisse einer Hartree-Fock Berechnung direkt mit experimentellen Daten vergleichen will. Erstens werden in quantenchemischen Berechnungen Größen berechnet, die prinzipiell nicht meßbar sind [die Berechnungen werden unter der Annahme ausgeführt, daß die Kerne des Moleküls sich nicht bewegen], und zweitens ist, wie schon erwähnt, das Hartree-Fock Verfahren nur eine recht grobe Näherung an die Lösung der elektronischen Schrödingergleichung. Es gibt jedoch eine meßbare physikalische Größe, die man oft mittels der Hartree-Fock-Theorie mit gutem Erfolg abschätzen kann, nämlich die *Ionisierungsenergie*. Die Ionisierungsenergie  $E_I$  ist der Unterschied zwischen der Energie des ursprünglichen  $n$ -Elektronen-Systems und der Energie eines  $(n - 1)$ -Elektronen-Systems, bei welchem ein Elektron entfernt worden ist. In der Hartree-Fock-Näherung bezeichnen wir diese beiden Energien als  $E_{\text{elec}}^{\text{HF}}(n)$  und  $E_{\text{elec}}^{\text{HF}}(n - 1)$ , und wir berechnen die Ionisierungsenergie als die Differenz

$$E_I = E_{\text{elec}}^{\text{HF}}(n - 1) - E_{\text{elec}}^{\text{HF}}(n). \quad (5.1.1)$$

Im Prinzip müßte man, um  $E_I$  zu berechnen, die Roothaan-Hallschen Gleichungen zweimal lösen, einmal für das  $n$ -Elektronen-System und einmal für das  $(n - 1)$ -Elektronen-System, und dann die Differenz zwischen den beiden Gesamtenergien bilden. Statt dessen beschreiben wir die Ionisierung des  $n$ -Elektronen-Systems vereinfachend durch Entfernen eines Spinorbitals  $\psi_w$  aus der Slaterdeter-

minante für das  $n$ -Elektronen-System und nehmen an, daß sich dabei die übrigen Spinorbitale  $\psi_j$  ( $j \neq w$ ) nicht verändern, das heißt die Spinorbitale, die durch die ursprünglichen Roothaan-Hallschen Gleichungen für das  $n$ -Elektronen-System gegeben sind. Wiederholen wir zunächst den allgemeinen Ausdruck (4.4.3) der Gesamtenergie eines  $n$ -Elektronen-Systems in der Hartree-Fock-Näherung:

$$E_{\text{elec}}^{\text{HF}}(n) = \langle \psi_{\text{det}}(n) | \widehat{H}_{\text{elec}} | \psi_{\text{det}}(n) \rangle = \sum_{j=1}^n h_j^{\circ} + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n [J_{jk}^{\circ} - K_{jk}^{\circ}] \quad (5.1.2)$$

Dabei ist  $h_j^{\circ}$  ein Einelektronintegral [Gleichung (4.4.4)],  $J_{jk}^{\circ}$  ein Coulombintegral [Gleichung (4.4.5)], und  $K_{jk}^{\circ}$  ein Austauschintegral [Gleichung (4.4.6)]. In unserem einfachen Bild der Ionisierung können wir die Energie des ionisierten Moleküls durch dieselben Integrale ausdrücken, die wir schon in der Gleichung (5.1.2) benutzt haben, um die Energie des  $n$ -Elektronen-Systems auszudrücken. Da wir das Elektron im Spinorbital  $\psi_w$  entfernt haben, müssen wir nun aus der Gleichung (5.1.2) alle Summanden mit Index  $j = w$  oder  $k = w$  entfernen. Folglich erhalten wir

$$\begin{aligned} E_{\text{elec}}^{\text{HF}}(n-1) &= \langle \psi_{\text{det}}(n-1) | \widehat{H}_{\text{elec}} | \psi_{\text{det}}(n-1) \rangle \\ &= \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq w}}^n h_j^{\circ} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq w}}^n \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq w}}^n [J_{jk}^{\circ} - K_{jk}^{\circ}]. \end{aligned} \quad (5.1.3)$$

Wir ermitteln dann den Unterschied  $E_I$  [Gleichung (5.1.1)] als die Terme, die, relativ zur Gleichung (5.1.2), *nicht* in der Gleichung (5.1.3) vorhanden sind

$$\begin{aligned} E_I &= E_{\text{elec}}^{\text{HF}}(n-1) - E_{\text{elec}}^{\text{HF}}(n) = -h_w^{\circ} - \frac{1}{2} [J_{ww}^{\circ} - K_{ww}^{\circ}] \\ &\quad - \frac{1}{2} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq w}}^n [J_{jw}^{\circ} - K_{jw}^{\circ}] - \frac{1}{2} \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq w}}^n [J_{wk}^{\circ} - K_{wk}^{\circ}]. \end{aligned} \quad (5.1.4)$$

Da [siehe die Gleichungen (4.4.5) und (4.4.6)]  $J_{wk}^{\circ} = J_{kw}^{\circ}$ ,  $K_{wk}^{\circ} = K_{kw}^{\circ}$  und  $J_{ww}^{\circ} = K_{ww}^{\circ}$ , können wir die Gleichung (5.1.4) als

$$\begin{aligned} E_I &= E_{\text{elec}}^{\text{HF}}(n-1) - E_{\text{elec}}^{\text{HF}}(n) \\ &= -h_w^{\circ} - \sum_{j=1}^n [J_{jw}^{\circ} - K_{jw}^{\circ}] \end{aligned} \quad (5.1.5)$$

vereinfachen. Es lässt sich zeigen, daß die in den Roothaan-Hallschen Gleichungen (4.5.7) enthaltenen *Ein-Elektronen-Energien*  $\epsilon_j$  durch die folgende Gleichung gegeben sind:

$$\epsilon_j = h_j^{\circ} + \sum_{k=1}^n [J_{kj}^{\circ} - K_{kj}^{\circ}], \quad (5.1.6)$$

und wenn wir die Gleichungen (5.1.5) und (5.1.6) vergleichen, sehen wir:

$$E_I = -\epsilon_w. \quad (5.1.7)$$

Unter den oben genannten, vereinfachenden Annahmen ist also die Ionisierungsenergie beim Entfernen des Elektrons im Spinorbital  $w$  gleich der negativen Ein-Elektronen-Energie (Orbitalenergie) des entfernten Elektrons. Dieses Ergebnis ist als *Koopmans' Theorem* bekannt.

Wie schon erwähnt, müßten wir eigentlich, um das ionisierte Molekül innerhalb der Hartree-Fock-Theorie "korrekt" zu beschreiben, die Roothaan-Hallschen Gleichungen auch für das  $(n - 1)$ -Elektronen-System lösen und dann die Ionisierungsenergie als die Differenz zwischen der minimierten Hartree-Fock-Energie für das  $(n - 1)$ -Elektronen-System und der minimierten Hartree-Fock-Energie für das  $n$ -Elektronen-System berechnen. Die minimierte Hartree-Fock-Energie für das  $(n - 1)$ -Elektronen-System ist nach dem Variationsprinzip immer *kleiner* als die angenäherte Energie dieses Systems, die wir durch die Gleichung (5.1.3) erhalten. Folglich ist die Ionisierungsenergie, die wir bei der "korrekten" Hartree-Fock-Beschreibung der beiden Systeme erhalten würden, immer numerisch *kleiner* als die Orbitalenergie  $\epsilon_w$ , die wir aus Koopmans' Theorem erhalten. Wenn wir aber über die Hartree-Fock-Theorie hinausgehen und eine sogenannte Konfigurationswechselwirkungs-Berechnung (siehe Kapitel 8) für beide Systeme durchführen würden, würden beide Elektronenenergien (die Energie für das  $(n - 1)$ -Elektronen-System und die für das  $n$ -Elektronen-System) kleiner werden. Die Erfahrung lehrt, daß die Verminderung der Energie für das  $n$ -Elektronen-System am größten ist, so daß die Konfigurationswechselwirkung zu einem *größeren* Wert für die Ionisierungsenergie führt. Wenn wir mit einem durch Koopmans' Theorem gegebenen Wert der Ionisierungsenergie  $-\epsilon_w$  anfangen, können wir also zwei Verbesserungen der Theorie durchführen:

1. Wir können das  $(n - 1)$ -Elektronen-System "korrekt" innerhalb der Hartree-Fock-Theorie beschreiben. Dies führt zu einer Ionisierungsenergie  $E_I^{(1)}$ , die kleiner als  $-\epsilon_w$  ist [ $E_I^{(1)} < -\epsilon_w$ ].
2. Wir können für beide Systeme Konfigurationswechselwirkung einführen. Dies führt zu einer Ionisierungsenergie  $E_I^{(2)}$ , die größer als  $E_I^{(1)}$  ist [ $E_I^{(2)} > E_I^{(1)}$ ].

Die beiden möglichen Korrekturen weisen also entgegengesetzte Vorzeichen auf. Es passiert deshalb manchmal, daß man eine gute Übereinstimmung zwischen  $-\epsilon_w$  und der experimentell beobachteten Ionisationsenergie erhält.

Tabelle 5.1: Ionisierungsenergien kleiner Moleküle (in eV).

	$E_I^{(\text{HF})a}$	$E_I^{(\text{obs})b}$
NH <sub>3</sub>	11.4	10.2
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	11.0	11.4
H <sub>2</sub> O	13.5	12.6
CH <sub>4</sub>	14.8	12.6
H <sub>2</sub>	16.2	15.4
N <sub>2</sub>	16.9	15.6

<sup>a</sup>Die negative Orbitalenergie  $-\epsilon_w$  des höchsten besetzten Molekülorbitals, berechnet mit dem Programm MICROMOL Mark 4 auf einem COMPAQ Deskpro 386/25 personal computer. Die Kerngeometrie war die in der Hartree-Fock-Berechnung ermittelte Gleichgewichtsgeometrie.

<sup>b</sup>Experimentelle Ionisierungsenergien. Quelle: "Handbook of Chemistry and Physics", R.C. Weast, Editor, 53rd Edition, The Chemical Rubber Company, Cleveland, Ohio, 1972.

Die Tabelle 5.1 zeigt einen Vergleich zwischen den experimentellen Ionisierungsenergien und den negativen Orbitalenergien des jeweils höchsten besetzten Orbitals für einige kleine Moleküle. Die Orbitalenergien wurden durch Lösung der Roothaan-Hallschen Gleichungen ermittelt; diese Berechnungen wurden mit dem Programm MICROMOL Mark 4 (geschrieben von R.D. Amos, S.M. Colwell und L.A. Montero) auf einem COMPAQ Deskpro 386/25 personal computer durchgeführt. Der verwendete Basissatz (siehe Kapitel 8) war 4-31G\*. Man sieht, daß man mit dieser bescheidenen Berechnung eine Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment von etwa 10 % erreicht.



## 5.2 Permutations-Inversions-Symmetrie. Punktgruppen

Ein großer Themenkreis, den wir hier aus Platzgründen nur sehr oberflächlich behandeln können, ist die Anwendung molekularer Symmetrie zur Kennzeichnung molekularer Wellenfunktionen und zur Vereinfachung quantenchemischer Berechnungen. Diese Themen sind im Buch von P.R. Bunker, “Molecular Symmetry and Spectroscopy” [Academic Press, New York, 1979, ISBN 0-12-141350-0] ausführlich behandelt. Wir werden im restlichen Teil dieses Abschnitts dieses Buch als *PRB* bezeichnen.

Im Kapitel 3 haben wir schon das Pauliprinzip erörtert. Nach dem Pauliprinzip muß die Wellenfunktion eines physikalischen Systems, das identische Teilchen enthält, bei der Vertauschung dieser Teilchen bestimmte Bedingungen erfüllen:

1. Wenn die identischen Teilchen *Fermionen* (Teilchen mit halbzahliger Spinquantenzahl) sind, muß die Wellenfunktion bei der Vertauschung der Teilchen ihr Vorzeichen wechseln (antisymmetrische Wellenfunktion).
2. Wenn die identischen Teilchen *Bosonen* (Teilchen mit ganzzahliger Spinquantenzahl) sind, muß die Wellenfunktion bei der Vertauschung der Teilchen unverändert bleiben (symmetrische Wellenfunktion).

Da Elektronen Fermionen sind, konnten wir im Kapitel 3 aufgrund des Pauliprinzips festlegen, daß eine elektronische Wellenfunktion  $\psi_e$ , die eine Lösung der elektronischen Schrödingergleichung (3.3.3) ist, bei der Vertauschung zweier Elektronen notwendigerweise ihr Vorzeichen wechseln muß. Es ist klar, daß wir hinsichtlich der Vertauschung identischer Kerne analoge Bedingungen aufstellen können. Die Kerne sind entweder Fermionen oder Bosonen. Wenn wir zwei identische Fermion-Kerne vertauschen, muß die gesamte Kern-Elektron-Wellenfunktion ihr Vorzeichen wechseln; wenn wir zwei identische Boson-Kerne vertauschen, muß die gesamte Kern-Elektron-Wellenfunktion unverändert bleiben. Die gesamte Kern-Elektron-Wellenfunktion  $\psi_{ne}$  ist die Lösung der Kern-Elektron-Schrödingergleichung (2.4.2). In allgemeinen können wir diese Funktion als ein Produkt aus drei Faktoren schreiben:

$$\psi_{ne}(\mathbf{R}_n, \Xi_n, \mathbf{r}_e, \Xi_e) = \psi_n(\mathbf{R}_n) \psi_e(\mathbf{R}_n, \mathbf{r}_e, \Xi_e) \psi_{ns}(\Xi_n). \quad (5.2.1)$$

In dieser Gleichung ist die Funktion  $\psi_n(\mathbf{R}_n)$  die Lösung der Kern-Schrödingergleichung (2.4.10). Die Funktion  $\psi_e(\mathbf{R}_n, \mathbf{r}_e, \Xi_e)$  ist die Lösung der elektronischen

Schrödingergleichung (2.4.7). Für diese Funktion haben wir im Vergleich zum Abschnitt 2.4 die Notation geändert. Wir haben nämlich im Kapitel 3 eingesehen, daß die elektronische Wellenfunktion  $\psi_e$  notwendigerweise von den Spinkoordinaten der Elektronen  $\xi_i$  abhängen muß. Folglich haben wir hier diese Abhängigkeit explizit anzugeben und dabei  $\Xi_e$  als eine symbolische Notation für alle elektronischen Spinkoordinaten  $\xi_i$  eingeführt. Weiterhin haben wir eine Kern-Spinfunktion  $\psi_{ns}(\Xi_n)$  eingeführt; diese Funktion hängt von den Spinkoordinaten der Kerne (mit symbolischem Namen  $\Xi_n$ ) ab. Wir werden uns hier nicht näher mit dem Kernspin und mit dem Ursprung der Funktion  $\psi_{ns}(\Xi_n)$  beschäftigen. Die Kopplung zwischen den Spins der Kerne und den anderen magnetischen Momenten im Molekül (herrührend von den Elektronenspins und von der Bahnbewegung der Kerne und Elektronen) liefert im Prinzip einen Beitrag zur molekularen Gesamtenergie. Dieser Beitrag (*Hyperfeinstruktur*) ist aber im allgemeinen sehr klein und kann oft vernachlässigt werden. Um molekulare Übergangintensitäten zufriedenstellend beschreiben zu können, muß man jedoch berücksichtigen, daß die molekulare Gesamtwellenfunktion  $\psi_{ne}(\mathbf{R}_n, \Xi_n, \mathbf{r}_e, \Xi_e)$  von den Kernspinkoordinaten  $\Xi_n$  abhängt, und dies wird durch die Faktorfunktion  $\psi_{ns}(\Xi_n)$  beschrieben.

Die Gesamtwellenfunktion  $\psi_{ne}(\mathbf{R}_n, \Xi_n, \mathbf{r}_e, \Xi_e)$  des Moleküls ist also nach der Gleichung (5.2.1) ein Produkt aus drei Faktoren,  $\psi_n(\mathbf{R}_n)$ ,  $\psi_e(\mathbf{R}_n, \mathbf{r}_e, \Xi_e)$  und  $\psi_{ns}(\Xi_n)$ . Die Elektronenkoordinaten  $\mathbf{r}_e$  und  $\Xi_e$  kommen aber nur im Faktor  $\psi_e(\mathbf{R}_n, \mathbf{r}_e, \Xi_e)$  vor. Dies bedeutet, daß die Gesamtwellenfunktion  $\psi_{ne}(\mathbf{R}_n, \Xi_n, \mathbf{r}_e, \Xi_e)$  nur das Pauliprinzip für Elektronen erfüllen kann, wenn der Faktor  $\psi_e(\mathbf{R}_n, \mathbf{r}_e, \Xi_e)$  dieses Prinzip separat erfüllt. Die Vertauschung zweier Elektronen hat ja keinen Einfluß auf den Faktorfunktionen  $\psi_n(\mathbf{R}_n)$  und  $\psi_{ns}(\Xi_n)$ , weil diese Funktionen nicht von den Elektronenkoordinaten abhängen. Dieses Ergebnis entspricht den Bedingungen, die wir im Kapitel 3 für die elektronische Wellenfunktion  $\psi_e(\mathbf{R}_n, \mathbf{r}_e, \Xi_e)$  aufgestellt haben.

Für die Kerne ist die Situation komplizierter. In allen drei Faktorfunktionen  $\psi_n(\mathbf{R}_n)$ ,  $\psi_e(\mathbf{R}_n, \mathbf{r}_e, \Xi_e)$  und  $\psi_{ns}(\Xi_n)$  kommen Kernkoordinaten vor, und wir können nur verlangen, daß das Produkt dieser drei Faktoren das Pauliprinzip für die Kerne erfüllt. Es ist *nicht* notwendig, daß jede Faktorfunktion das Pauliprinzip separat erfüllt. Wenn das betrachtete Molekül also zum Beispiel zwei oder mehr Wasserstoffkerne [Protonen] enthält, muß die Gesamtwellenfunktion (5.2.1) bei der Vertauschung zweier Protonen ihr Vorzeichen wechseln, weil Protonen Fermionen sind. Dies kann erreicht werden, wenn eine der drei Faktorfunktionen [entweder  $\psi_n(\mathbf{R}_n)$ ,  $\psi_e(\mathbf{R}_n, \mathbf{r}_e, \Xi_e)$  oder  $\psi_{ns}(\Xi_n)$ ] ihr Vorzeichen wechselt, und die beiden anderen Funktionen unverändert bleiben, oder wenn alle drei Faktorfunktionen gleichzeitig ihre Vorzeichen wechseln. Wir können keine separaten Bedingungen für die einzelnen

Faktoren aufstellen.

Wir können jedoch durch *Symmetriebetrachtungen* in sehr verallgemeinerter Form Aussagen darüber machen, wie eine Vertauschung identischer Kerne sich auf die einzelnen Faktorfunktionen auswirkt. Die Grundlage für solche Aussagen ist die sogenannte *Permutations-Inversionssymmetrie*, die ausgiebig in *PRB* behandelt worden ist. Symmetriebetrachtungen erlauben es oft, die Struktur eines Molekülspektrums vorherzusagen, bevor man praktische Rechnungen für dieses Molekül durchgeführt hat. In der theoretischen Behandlung der Permutations-Inversionssymmetrie betrachtet man zwei Typen von Symmetrieoperationen:

1. *Permutationen identischer Kerne*, wobei zwei oder mehrere identische Kerne untereinander ausgetauscht werden.
2. *Die räumliche Inversion  $E^*$* , das heißt eine Spiegelung aller Teilchen [Kerne und Elektronen] bezüglich des Massenschwerpunktes der Kerne.

Die mathematische Methode, die man zur Beschreibung der Permutations-Inversionssymmetrie eines Moleküls benutzt, bezeichnet man allgemein als die *Gruppentheorie* [siehe F.C. Cotton, "Chemical Applications of Group Theory", Second Edition, Wiley-Interscience, New York, 1973, ISBN 0-471-17570-6, Kapitel 2,4 und 6. Wir werden im restlichen Teil dieses Abschnittes dieses Buch als *FCC* bezeichnen]. Für ein gegebenes Molekül kann man eine gruppentheoretische Analyse durchführen, die man wie folgt zusammenfassen kann:

- i. Die möglichen Permutationen identischer Kerne, die Inversionsoperation und die Operationen, die als Verknüpfungen einer möglichen Permutation mit der Inversion zustande kommen, werden in eine (*Symmetrie-*) *Gruppe* zusammengestellt. Gruppen sind mathematische Gebilde, die bestimmte *Gruppenaxiomen* erfüllen [siehe *FCC* Kapitel 2]. Die aufgestellte Gruppe nennt man die *CNPI-Gruppe* des Moleküls [Complete Nuclear Permutation Inversion Group, siehe *PRB* Kapitel 9]. Normalerweise benutzt man bei der Symmetrie-Analyse nicht die gesamte CNPI-Gruppe als Symmetriegruppe. Es ist oft ausreichend, eine Untergruppe der CNPI-Gruppe zu benutzen. Man nennt diese kleinere Gruppe die *molekulare Symmetriegruppe* [*MS-Gruppe*, siehe *PRB* Kapitel 9]. Es gibt aber auch Fälle, bei welchen die sinnvolle MS-Gruppe identisch mit der CNPI-Gruppe ist.
- ii. Hat man die MS-Gruppe aufgestellt, dann ermittelt man nach eindeutigen, mathematischen Gesetzen die sogenannten *irreduziblen Darstellungen* dieser

Gruppe [für die meisten Gruppen sind die irreduziblen Darstellungen schon bekannt und sind in Büchern wie *PRB* und *FCC* in den sogenannten *Charaktertafeln* tabellarisch zusammengestellt]. Eine irreduzible Darstellung kann als eine Vorschrift aufgefaßt werden, die besagt, wie eine Wellenfunktion (die zu dieser irreduziblen Darstellung gehört) bei der Durchführung der Operationen in der Symmetriegruppe *transformiert*. Die irreduzible Darstellung schreibt also vor, wie diese Wellenfunktion sich verändert, wenn man die Operationen in der Symmetriegruppe (Permutationen identischer Teilchen und/oder Inversion) ausführt. Eine gegebene Gruppe wird im allgemeinen eine kleine Anzahl irreduzibler Darstellungen aufweisen.

- iii. Die zentrale Aussage der Gruppentheorie ist nun, daß man *jeder Wellenfunktion* des gegebenen Moleküls, die wir hier antreffen [das heißt, den drei Faktorfunktionen  $\psi_n(\mathbf{R}_n)$ ,  $\psi_e(\mathbf{R}_n, \mathbf{r}_e, \Xi_e)$  und  $\psi_{ns}(\Xi_n)$  und zusätzlich jedem Spinorbital  $\psi_j(\mathbf{r}_i)$ , das in der Hartree-Fock Theorie zum Aufbau der Slaterdeterminanten dient], notwendigerweise eine irreduzible Darstellung zuordnen kann. Wenn wir untersuchen, wie sich die verschiedenen Wellenfunktionen des Moleküls bei der Durchführung der Symmetrieeoperationen verändern (das heißt, wie sie *transformieren*), gibt es für die Transformationseigenschaften jeder Wellenfunktion nur eine kleine, begrenzte Anzahl von Möglichkeiten. Diese Möglichkeiten entsprechen der irreduziblen Darstellungen der Symmetriegruppe. Wir können die irreduzible Darstellung, nach welcher eine Wellenfunktion transformiert, dazu benutzen, diese Wellenfunktion zu kennzeichnen. Die Gruppentheorie kann weiterhin benutzt werden, die quantenchemischen Berechnungen zu vereinfachen (so daß Rechenzeit gespart werden kann) <sup>1</sup>.

Wir haben hier versucht, den Inhalt der beiden Bücher *PRB* und *FCC* auf etwa zwei Seiten zu komprimieren. Das Ergebnis ist natürlich eine recht grobe Skizze der Gruppentheorie geworden. Wir werden die skizzierten Ideen für das Wassermolekül exemplarisch darstellen:

Das Wassermolekül,  $\text{H}_2\text{O}$ , besitzt zwei identische Wasserstoffkerne. Die einzige Permutation identischer Kerne, die für dieses Molekül möglich ist, ist also die Vertauschung dieser beiden Kerne. Wir numerieren die beiden Wasserstoffkerne als 1 und 2 (und den Sauerstoffkern als 3) und bezeichnen die Vertauschung von 1 und 2 als (12) [diese Operation wird als “eins-zwei” und *nie* als “zwölf” gelesen]. Als

---

<sup>1</sup>So lassen sich Matrixeigenwertprobleme durch Erzielung von Blockdiagonalität vereinfachen, und zwingend verschwindende Integrale können vor einer aufwendigen numerischen Berechnung als solche erkannt werden.

mögliche Symmetrieeoperationen gibt es ferner die Inversion  $E^*$ , wobei die zwei Wasserstoffkerne, der Sauerstoffkern und die zehn Elektronen im Massenschwerpunkt der Kerne gespiegelt werden, und die Operation  $(12)^*$  [“eins-zwei-stern”], wobei man erst  $E^*$  und dann  $(12)$  ausführt [oder erst  $(12)$  und dann  $E^*$  ausführt; die Reihenfolge spielt keine Rolle]. Schließlich muß die Symmetriegruppe aus formalen Gründen ein sogenanntes neutrales Element  $E$  enthalten. Dieses Element ist eine Symmetrieeoperation, die überhaupt nichts bewirkt. Wenn man also die Operation  $E$  ausführt, ist das System nach der Operation genau so, wie es vorher war.

Die vier Symmetrieeoperationen können jetzt als eine Gruppe aufgefaßt werden. Man nennt  $[PRB]$  im vorliegenden Fall diese Gruppe  $C_{2v}(M)$ :

$$C_{2v}(M) = \{E, (12), E^*, (12)^*\}. \quad (5.2.2)$$

Man kann jetzt zeigen, daß diese Gruppe vier irreduzible Darstellungen hat. Man nennt diese Darstellungen  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $B_1$  und  $B_2$ . Es stellt sich heraus, daß wir im vorliegenden Fall immer die Transformation einer Wellenfunktion  $\psi$  bei der Durchführung einer Gruppenoperation  $R$  [wobei  $R$  der Gruppe  $\{E, (12), E^*, (12)^*\}$  anhört] wie folgt beschreiben können

$$R\psi = \chi_\Gamma(R)\psi, \quad (5.2.3)$$

wobei der Faktor  $\chi_\Gamma(R)$  von der Symmetrieeoperation  $R$  und von der irreduziblen Darstellung  $\Gamma$  [ $\Gamma = A_1, A_2, B_1$  oder  $B_2$ ] abhängt. Die vier irreduziblen Darstellungen entsprechen den folgenden vier Möglichkeiten für die Transformationseigenschaften einer Wellenfunktion

$A_1$ : Die Funktion ist bei allen vier Operationen  $E, (12), E^*, (12)^*$  unverändert.

$A_2$ : Die Funktion ist bei der Operation  $E$  (offensichtlich) unverändert. Sie bleibt bei der Operation  $(12)$  unverändert aber wechselt bei der Operation  $E^*$  ihr Vorzeichen. Bei der Operation  $(12)^* = (12)E^*$  muß sie dann notwendigerweise ihr Vorzeichen wechseln.

$B_1$ : Die Funktion ist bei der Operation  $E$  unverändert. Sie wechselt bei der Operation  $(12)$  und bei der Operation  $E^*$  ihr Vorzeichen und muß dann bei der Operation  $(12)^* = (12)E^*$  notwendigerweise unverändert bleiben.

$B_2$ : Die Funktion ist bei der Operation  $E$  unverändert. Sie wechselt bei der Operation  $(12)$  ihr Vorzeichen aber bleibt bei der Operation  $E^*$  unverändert. Bei der Operation  $(12)^* = (12)E^*$  muß sie dann notwendigerweise ihr Vorzeichen wechseln.

Tabelle 5.2: Charaktertafel der molekularen Symmetriegruppe  $C_{2v}(M)$ .

	$E$	$(12)$	$E^*$	$(12)^*$
$A_1$	1	1	1	1
$A_2$	1	1	-1	-1
$B_1$	1	-1	-1	1
$B_2$	1	-1	1	-1

Durch diese Definitionen können wir feststellen, daß zum Beispiel:  $\chi_{A_1}(E) = \chi_{A_1}((12)) = \chi_{A_1}(E^*) = \chi_{A_1}((12)^*) = 1$  und  $\chi_{A_2}(E) = \chi_{A_2}((12)) = 1$  aber  $\chi_{A_2}(E^*) = \chi_{A_2}((12)^*) = -1$ . Die Grössen  $\chi_\Gamma(R)$  nennt man die *Charaktere* der irreduziblen Darstellungen. Sie werden für eine gegebene Gruppe in der *Charaktertafel* zusammengefaßt. Die Tabelle 5.2 stellt die Charaktertafel für die Gruppe  $C_{2v}(M)$  dar.

Es muß nun gelten, daß jede Wellenfunktion des Wassermoleküls, die wir hier antreffen, sich nach einer der irreduziblen Darstellungen  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $B_1$  oder  $B_2$  transformieren muß, so daß eine Wellenfunktion durch “ihre” irreduzible Darstellung “etikettiert” (“*labeled*”) werden kann.

Es ist in der Quantenchemie üblich, Molekülorbitale durch ihre irreduziblen Darstellungen in der MS-Gruppe zu kennzeichnen. Man ordnet die Molekülorbitale, die zu einer bestimmten irreduziblen Darstellung  $\Gamma$  gehören, nach steigender Orbitalenergie ( $\epsilon_j$ ), und nennt dann das Orbital mit dem niedrigsten  $\epsilon_j$ -Wert  $1\Gamma$ , das nächste Orbital nennt man  $2\Gamma$  und so weiter. *Jedoch schreibt man für Molekülorbitale gewöhnlicherweise die Bezeichnungen der irreduziblen Darstellungen mit Kleinbuchstaben!* Für das Wassermolekül bezeichnet man zum Beispiel die  $A_1$ -Orbitale als  $1a_1$ ,  $2a_1$ ,  $3a_1$  und so weiter und die  $B_1$ -Orbitale  $1b_1$ ,  $2b_1$ ,  $3b_1$  und so weiter. Das Wassermolekül besitzt 10 Elektronen, und es stellt sich heraus, daß die fünf Orbitale mit den niedrigsten Orbitalenergien, die als Lösungen der Roothaan-Hallschen Gleichungen ermittelt werden,  $1a_1$ ,  $2a_1$ ,  $3a_1$ ,  $1b_2$  und  $1b_1$  sind. Die drei Orbitale mit den niedrigsten Orbitalenergien haben also  $A_1$ -Symmetrie, das vierte Orbital hat  $B_2$ -Symmetrie und das fünfte Orbital hat  $B_1$ -Symmetrie. In der Hartree-Fock Beschreibung des elektronischen Grundzustands des Wassermoleküls wird jedes dieser

Orbitale von zwei Elektronen besetzt. Man schreibt dies im allgemeinen als

$$(1a_1)^2(2a_1)^2(3a_1)^2(1b_2)^2(1b_1)^2,$$

wobei die *Besetzungszahl* als ein hochgestellter Index geschrieben wird. Aus den Symmetrien der einzelnen Orbitale kann man schließen, daß die gesamte Slaterdeterminante, die in der Hartree-Fock Theorie die elektronische Wellenfunktion des Wassermoleküls [für den elektronischen Grundzustand] darstellt, sich bei keiner der Gruppenoperationen verändert. Jeder Summand der Determinante ist ein Produkt von 10 Orbitalfaktoren, einem Faktor für jedes Elektron, und bei jeder Gruppenoperation wird eine gerade Anzahl der Faktoren ihre Vorzeichen wechseln. Jeder Summand der Determinante bleibt also bei jeder Gruppenoperation unverändert und damit bleibt die Determinante auch unverändert. Die gesamte Determinante (für H<sub>2</sub>O) hat deshalb A<sub>1</sub>-Symmetrie. Im allgemeinen kann man auf der Basis der Symmetrien der einzelnen Orbitale die Symmetrie der Determinante bestimmen. Man bezeichnet die Symmetrie der Determinante mit dem Symbol der irreduziblen Darstellung, wie es in der Gruppentafel gegeben ist [mit Großbuchstaben geschrieben, siehe *PRB* für die Gruppentafel verschiedener Gruppen]. Für das Wassermolekül werden die Symmetrien von Slaterdeterminanten also als A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, B<sub>1</sub> oder B<sub>2</sub> angegeben.

Abschließend müssen wir erwähnen, daß es aus historischen Gründen eine alternative Formulierung der hier skizzierten Permutations-Inversions-Theorie gibt. Es handelt sich hier um die sogenannte *Punktgruppensymmetrie*, die bei *FCC* ausgiebig behandelt worden ist. Die theoretischen Hintergründe der Permutations-Inversions-Symmetrie und der Punktgruppensymmetrie sind identisch, aber in der Punktgruppensymmetrie gibt man eine andere Interpretation der Symmetrieoperationen. Zum Beispiel interpretiert man für das Wassermolekül die Operation (12) als eine Drehung C<sub>2</sub> um 180° um eine Achse, die den Bindungswinkel halbiert, *wenn das Wassermolekül in seiner Gleichgewichtskonfiguration ist!* Man interpretiert ferner die Operation E\* als eine Spiegelung σ an der Ebene, die durch die drei Kerne definiert wird, und die Operation (12)\* interpretiert man als eine Spiegelung σ' an einer Ebene, die senkrecht zur molekularen Ebene steht und die C<sub>2</sub>-Achse beinhaltet, *wenn das Wassermolekül in seiner Gleichgewichtskonfiguration ist!* Man nennt diese Gruppe von Drehungen und Spiegelungen die molekulare Punktgruppe, aber sie ist in Wirklichkeit nur die molekulare Symmetriegruppe "in Verkleidung". Die Symmetrieanalyse erfolgt also in der Punktgruppentheorie genau wie in der Theorie der Permutations-Inversions-Gruppen. Der genaue Zusammenhang zwischen Punktgruppen und molekulare Symmetriegruppen ist in *PRB* Kapitel 11 geschildert.

Für lineare Moleküle [eigentlich: für quantenchemische Berechnungen, bei

welchen die Kernkonfiguration linear ist] gelten besondere Verhältnisse. In diesen Fällen ist die molekulare Punktgruppe nicht nur eine verkleidete Version der molekulare Symmetriegruppe. Lineare Moleküle werden in *PRB* Kapitel 12 behandelt.

### 5.3 Populationsanalyse nach Mulliken

Die Verteilung der Elektronen im Molekül [das heißt die Verteilung der Elektronen relativ zum starren Gerüst der Kerne] ist das Thema der sogenannten Populationsanalyse [“population analysis”]. Die grundlegenden Ideen für die Berechnungen dieser Art stammen von Mulliken [R.S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, **23**, 1833, 1841, 2338, 2343 (1955)].

Als Ausgangspunkt für die Populationsanalyse dienen uns die Raumfunktionen  $\chi_j(\mathbf{r}_i)$ , die nach den Gleichungen (4.1.1), (4.1.2) und (4.4.1) in der Slaterdeterminante vorkommen. Diese Funktionen haben wir als Hartree-Fock-Lösung des elektronischen Schrödingerproblems ermittelt. Wenn die Raumfunktion  $\chi_j(\mathbf{r})$  mit einem Elektron “besetzt” ist, ist die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Koordinaten dieses Elektrons durch das Betragsquadrat  $|\chi_j(\mathbf{r})|^2$  gegeben. Das heißt, daß die differentielle Wahrscheinlichkeit  $dP$ , daß das Elektron sich in einem differentiellen Volumen  $dV = dxdydz$  beim Punkt  $\mathbf{r} = (x, y, z)$  befindet, gegeben ist durch

$$dP = |\chi_j(\mathbf{r})|^2 dV. \quad (5.3.1)$$

Wenn wir jetzt sämtliche Elektronen des Moleküls berücksichtigen, können wir eine *Elektronendichte* [oder *elektronische Wahrscheinlichkeitsverteilung*]  $\rho(\mathbf{r})$  durch Summation über alle besetzten Raumfunktionen definieren:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^{N_{occ}} n_j |\chi_j(\mathbf{r})|^2. \quad (5.3.2)$$

In der Gleichung (5.3.2) gehen wir davon aus, daß die Slaterdeterminante  $N_{occ}$  besetzte Raumfunktionen enthält, und daß die Raumfunktion  $\chi_j(\mathbf{r})$  mit  $n_j$  Elektronen besetzt ist [wobei  $n_j = 1$  oder  $n_j = 2$ ].

Da die Raumfunktionen  $\chi_j(\mathbf{r})$  normiert sind, das heißt

$$\int |\chi_j(\mathbf{r})|^2 dV = 1, \quad (5.3.3)$$



erhalten wir

$$\begin{aligned}\int \rho(\mathbf{r})dV &= \sum_{j=1}^{N_{occ}} n_j \int |\chi_j(\mathbf{r})|^2 dV \\ &= \sum_{j=1}^{N_{occ}} n_j = n,\end{aligned}\tag{5.3.4}$$

wobei  $n$  die Gesamtzahl der Elektronen ist. Folglich ist

$$dP_{\text{Total}} = \frac{1}{n}\rho(\mathbf{r})dV\tag{5.3.5}$$

die Gesamtwahrscheinlichkeit [unter Berücksichtigung aller Elektronen des Moleküls], daß man im Volumenelement  $dV = dx dy dz$  beim Punkt  $\mathbf{r} = (x, y, z)$  eines der  $n$  Elektronen des Moleküls findet.

In der Roothaan-Hall-Theorie setzen wir die Raumfunktionen  $\chi_j(\mathbf{r})$  als Linearkombinationen der Basisfunktionen  $\phi_\mu(\mathbf{r})$  an [Gleichung (4.2.2)]

$$\chi_j(\mathbf{r}) = \sum_{\mu=1}^{N_{orb}} c_{\mu j} \phi_\mu(\mathbf{r})\tag{5.3.6}$$

und können damit berechnen

$$\begin{aligned}|\chi_j(\mathbf{r})|^2 &= \left\{ \sum_{\mu=1}^{N_{orb}} c_{\mu j} \phi_\mu(\mathbf{r}) \right\}^* \left\{ \sum_{\nu=1}^{N_{orb}} c_{\nu j} \phi_\nu(\mathbf{r}) \right\} \\ &= \sum_{\mu=1}^{N_{orb}} \sum_{\nu=1}^{N_{orb}} c_{\mu j}^* c_{\nu j} \phi_\mu(\mathbf{r})^* \phi_\nu(\mathbf{r}).\end{aligned}\tag{5.3.7}$$

Wenn wir dieses Ergebnis in die Gleichung (5.3.2) einsetzen, erhalten wir den folgenden Ausdruck für  $\rho(\mathbf{r})$ :

$$\begin{aligned}\rho(\mathbf{r}) &= \sum_{j=1}^{N_{occ}} n_j \sum_{\mu=1}^{N_{orb}} \sum_{\nu=1}^{N_{orb}} c_{\mu j}^* c_{\nu j} \phi_\mu(\mathbf{r})^* \phi_\nu(\mathbf{r}) \\ &= \sum_{\mu=1}^{N_{orb}} \sum_{\nu=1}^{N_{orb}} \left\{ \sum_{j=1}^{N_{occ}} n_j c_{\mu j}^* c_{\nu j} \right\} \phi_\mu(\mathbf{r})^* \phi_\nu(\mathbf{r}).\end{aligned}\tag{5.3.8}$$

Im allgemeinen definieren wir ein Element der *Dichtematrix*  $\mathbf{P}$  als

$$P_{\mu\nu} = \sum_{j=1}^{N_{occ}} n_j c_{\mu j}^* c_{\nu j}.\tag{5.3.9}$$

Wir haben bereits in der Gleichung (4.4.17) die Dichtematrix für den Fall abgeschlossener Schalen definiert. Im Falle abgeschlossener Schalen ist  $N_{occ} = m$  und alle  $n_j = 2$ , und die beiden Gleichungen (4.4.17) und (5.3.9) werden identisch. Mit der Definition (5.3.9) können wir die Gleichung (5.3.8) wie folgt ausdrücken:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mu=1}^{N_{orb}} \sum_{\nu=1}^{N_{orb}} P_{\mu\nu} \phi_{\mu}(\mathbf{r})^* \phi_{\nu}(\mathbf{r}). \quad (5.3.10)$$

Die Dichtematrix hat deshalb ihren Namen bekommen, weil ihre Elemente die Elektronendichte  $\rho(\mathbf{r})$  bestimmen.

Wenn wir die Elektronendichte über das gesamte  $xyz$ -Volumen integrieren, erhalten wir

$$\int \rho(\mathbf{r}) dV = \sum_{\mu=1}^{N_{orb}} \sum_{\nu=1}^{N_{orb}} P_{\mu\nu} \int \phi_{\mu}(\mathbf{r})^* \phi_{\nu}(\mathbf{r}) dV = \sum_{\mu=1}^{N_{orb}} \sum_{\nu=1}^{N_{orb}} P_{\mu\nu} S_{\mu\nu} = n, \quad (5.3.11)$$

wobei wir die Gleichungen (4.5.5) und (5.3.4) benutzt haben. Der letzte Teil dieser Gleichung,

$$\sum_{\mu=1}^{N_{orb}} \sum_{\nu=1}^{N_{orb}} P_{\mu\nu} S_{\mu\nu} = n, \quad (5.3.12)$$

zeigt, daß wir die Gesamtzahl der Elektronen  $n$  als eine Summe von Beiträgen  $P_{\mu\nu} S_{\mu\nu}$  auffassen können. Wir nehmen an, daß die Basisfunktionen  $\phi_{\mu}(\mathbf{r})$  normiert sind, so daß  $S_{\mu\mu} = 1$  ist. Eine kurze Überlegung zeigt, daß wir in diesem Falle (weil  $S_{\mu\nu} = S_{\nu\mu}$  und  $P_{\mu\nu} = P_{\nu\mu}$  sind) die Gleichung (5.3.12) in der folgenden Form schreiben können

$$\sum_{\mu=1}^{N_{orb}} P_{\mu\mu} + \sum_{\mu=1}^{N_{orb}} \sum_{\nu=1}^{\mu-1} Q_{\mu\nu} = n, \quad (5.3.13)$$

wobei

$$Q_{\mu\nu} = 2P_{\mu\nu} S_{\mu\nu}, \quad \mu \neq \nu. \quad (5.3.14)$$

In der Gleichung (5.3.13) haben wir die  $n$  Elektronen des Moleküls in die folgenden Beiträge "aufgespalten":

1. Eine Summe über alle Basisfunktionen  $\sum_{\mu=1}^{N_{orb}} P_{\mu\mu}$ . Wir definieren deshalb die Größe  $P_{\mu\mu}$  als die *Nettopopulation* ("net population") der Basisfunktion  $\phi_{\mu}(\mathbf{r})$ . Die Größe  $P_{\mu\mu}$  gibt also den Anteil der  $n$  Elektronen an, der sich in der Basisfunktion  $\phi_{\mu}(\mathbf{r})$  "aufhält".

2. Eine Summe über Paare von Basisfunktionen,  $\sum_{\mu=1}^{N_{orb}} \sum_{\nu=1}^{\mu-1} Q_{\mu\nu}$ . Wir definieren die Größe  $Q_{\mu\nu}$  als die *Überlappungspopulation* (“*overlap population*”) des Basisfunktions-Paares  $\phi_{\mu}(\mathbf{r})$  und  $\phi_{\nu}(\mathbf{r})$ . Die Größe  $Q_{\mu\nu}$  gibt also den Anteil der  $n$  Elektronen an, der zwischen den Basisfunktionen  $\phi_{\mu}(\mathbf{r})$  und  $\phi_{\nu}(\mathbf{r})$  “geteilt” wird.

Man stellt sich also vor, daß der durch  $P_{\mu\mu}$  gegebene Anteil der  $n$  Elektronen der Basisfunktion  $\phi_{\mu}(\mathbf{r})$  allein gehört, während der durch  $Q_{\mu\nu}$  gegebene Anteil den Basisfunktionen  $\phi_{\mu}(\mathbf{r})$  und  $\phi_{\nu}(\mathbf{r})$  zur Hälfte gehört. Auf diese Weise kann man die Elektronenpopulation zwischen den Basisfunktionen und den Basisfunktions-Paaren aufteilen.

Es ist manchmal wünschenswert, eine Verteilung der Elektronen zu definieren, so daß keine Elektronen zwischen Basisfunktionen geteilt werden. Eine Möglichkeit, dies zu erreichen, ist die Überlappungspopulation  $Q_{\mu\nu}$  zur Hälfte zwischen den beiden Basisfunktionen  $\phi_{\mu}(\mathbf{r})$  und  $\phi_{\nu}(\mathbf{r})$  zu teilen. Man definiert in dieser Weise die *Bruttopopulation* (“*gross population*”) der Basisfunktion  $\phi_{\mu}(\mathbf{r})$  als

$$q_{\mu} = P_{\mu\mu} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\nu=1 \\ \nu \neq \mu}}^{N_{orb}} Q_{\mu\nu}. \quad (5.3.15)$$

Die Summe der Bruttopopulationen aller Basisfunktionen ist gleich der gesamten Elektronenzahl:

$$\sum_{\mu=1}^{N_{orb}} q_{\mu} = n. \quad (5.3.16)$$

Man kann die Bruttopopulationen dazu benutzen, eine *atomare Bruttopopulation* (“*gross atomic population*”)  $q_A$  zu definieren,

$$q_A = \sum_{\substack{\mu \\ \mu \text{ auf A}}} q_{\mu}, \quad (5.3.17)$$

wobei man über alle Basisfunktionen  $\phi_{\mu}(\mathbf{r})$  summiert, die auf dem Atom (Kern) A lokalisiert sind. Wenn alle Basisfunktionen auf einem Kern lokalisiert sind, muß die Summe der atomaren Bruttopopulationen gleich der Gesamtzahl der Elektronen sein. Für das Atom A (dessen Kern die Ladung  $C_A$  hat) kann man somit eine *atomare Gesamtladung* (“*total atomic charge*”) als  $C_A - q_A$  definieren.

Abschließend kann man eine *Gesamt-Überlappungspopulation* (“*total overlap population*”) zwischen den Atomen A und B definieren:

$$q_{AB} = \sum_{\substack{\mu \\ \mu \text{ auf A}}} \sum_{\substack{\nu \\ \nu \text{ auf B}}} Q_{\mu\nu}. \quad (5.3.18)$$

Hier wird über alle Basisfunktionen  $\phi_{\mu}(\mathbf{r})$  summiert, die auf dem Atom (Kern) A lokalisiert sind und über alle Basisfunktionen  $\phi_{\nu}(\mathbf{r})$ , die auf dem Atom (Kern) B lokalisiert sind. Die Gesamt-Überlappungspopulationen liefern quantitative Informationen über die Bindungen zwischen den Atomen. Wenn  $q_{AB}$  groß und positiv ist, ist die Elektronendichte im Bereich zwischen den beiden Kernen hoch und dies bedeutet normalerweise, daß eine starke Bindung vorliegt. Ist  $q_{AB}$  dagegen signifikant negativ, bedeutet dies eine niedrige Elektronendichte im Bereich zwischen den beiden Atomen und es gibt keine Bindung.

# Kapitel 6

## Konfigurationswechselwirkung

### 6.1 Unzulänglichkeiten der Hartree-Fock-Theorie

In den Kapiteln 4 und 5 haben wir die Hartree-Fock-Theorie erörtert. Wir haben aufgrund dieser Theorie die elektronische Wellenfunktion durch eine einzige Slaterdeterminante angenähert. Wie wir es schon im Kapitel 4 erwähnt haben, können wir die Hartree-Fock-Berechnung [die Lösung der Roothaan-Hallschen Gleichungen] nicht als eine wirkliche Lösung des elektronischen Schrödingerproblems [Gleichung (3.3.3)] bezeichnen. Wir wählen bei der Hartree-Fock-Berechnung einen Satz von  $N_{orb}$  Basisfunktionen  $\phi_\mu$  und konstruieren Raumfunktionen  $\chi_j(\mathbf{r}_i)$  als Linearkombinationen dieser Basisfunktionen,  $\chi_j(\mathbf{r}_i) = \sum_{\mu=1}^{N_{orb}} c_{\mu j} \phi_\mu(\mathbf{r}_i)$  (Kapitel 3). Wir ermitteln dann zwischen den Slaterdeterminanten, die wir auf der Basis dieser Raumfunktionen aufstellen können, die Determinante  $\psi_{det}$  mit dem kleinstmöglichen Erwartungswert  $\langle \psi_{det} | \widehat{H}_{elec} | \psi_{det} \rangle$  [wobei  $\widehat{H}_{elec}$  der elektronische Hamiltonoperator (Gleichung (3.2.9) ist)]. Aufgrund des Variationsprinzips (Kapitel 4) haben wir dann erreicht, daß die Determinante  $\psi_{det}$  die größtmögliche Ähnlichkeit mit der exakten Wellenfunktion  $\psi_e$  [Gleichung (3.3.3)] besitzt. Dieses Verfahren wurde in der Abbildung 4.2 schematisch dargestellt.

Vergrößern wir in der Hartree-Fock-Berechnung die Anzahl der verwendeten Basisfunktionen  $\phi_\mu$  [das heißt, wir wählen einen größeren Wert für  $N_{orb}$ ], dann werden wir im allgemeinen den Erwartungswert  $\langle \psi_{det} | \widehat{H}_{elec} | \psi_{det} \rangle$  vermindern können. Für  $N_{orb} \rightarrow \infty$  werden wir erreichen, daß die beiden Teilmengen in der Abbildung 4.2 gleich werden. Mit einem unendlich großen Basissatz kann nämlich je-

de denkbare Raumfunktion als eine Linearkombination  $\sum_{\mu=1}^{\infty} c_{\mu j} \phi_{\mu}$  dargestellt werden, und die “Gesamtmenge aller  $n$ -Elektronen-Slaterdeterminanten mit  $\chi_j(\mathbf{r}_i) = \sum_{\mu=1}^{N_{orb}} c_{\mu j} \phi_{\mu}$ ” wird in diesem Falle gleich der “Gesamtmenge aller  $n$ -Elektronen-Slaterdeterminanten”. Für  $N_{orb} \rightarrow \infty$  werden wir jedoch *nicht* erreichen, daß der Erwartungswert  $\langle \psi_{det} | \widehat{H}_{elec} | \psi_{det} \rangle$  und der Wert der exakten Elektronenenergie  $E_{elec}$  [Gleichung (3.3.3)] gleich werden. Der Grund dafür ist, daß die exakte Elektronenwellenfunktion  $\psi_e$  [aus Gründen, die wir im Kürze diskutieren werden] keine Slaterdeterminante sein kann. Wie schon erwähnt, müssen wir bei der Hartree-Fock-Berechnung selbst für  $N_{orb} \rightarrow \infty$  unsere Näherung für die elektronische Wellenfunktion innerhalb der “Gesamtmenge aller  $n$ -Elektronen-Slaterdeterminanten” [Abbildung 4.2] suchen, und wir können folglich nie die exakte Energie  $E_{elec}$  und die exakte Wellenfunktion  $\psi_e$  erreichen.

Die auffälligste formale Unzulänglichkeit der Slaterdeterminanten werden wir anhand eines Zwei-Elektronen-Systems diskutieren: Für zwei Elektronen hängt nämlich die exakte Wellenfunktion  $\psi_e$  von den Raumkoordinaten  $(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  und den Spinkoordinaten  $(\xi_1, \xi_2)$  der beiden Elektronen ab. Sie erfüllt ferner das Pauliprinzip (Kapitel 3):

$$\psi_e(\mathbf{r}_2, \xi_2, \mathbf{r}_1, \xi_1) = -\psi_e(\mathbf{r}_1, \xi_1, \mathbf{r}_2, \xi_2). \quad (6.1.1)$$

Wir können aber eine weitere Bedingung für diese Funktion aufstellen: Vernünftigerweise ist es für die beiden Elektronen unmöglich, sich gleichzeitig im selben Punkt im Raum aufzuhalten. Der Betrag der repulsiven Coulombkraft, die zwischen den beiden Elektronen wirkt, ist [in atomaren Einheiten] als  $1/r_{12}^2$  gegeben, wobei  $r_{12}$  der Abstand zwischen den Elektronen ist. Durch diese Kraft entsteht eine unendlich hohe, unüberwindbare Coulombbarriere zwischen den beiden Elektronen. Die Situation, in welcher die beiden Elektronen sich im selben differentiellen Volumen  $dV$  beim Punkt  $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2 = \mathbf{r}$  aufhalten, kommt folglich nicht vor und muß die Wahrscheinlichkeit Null haben. Dies bedeutet (Kapitel 1), daß das Betragsquadrat der Wellenfunktion für  $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2 = \mathbf{r}$  Null sein muß:

$$|\psi_e(\mathbf{r}, \xi_1, \mathbf{r}, \xi_2)|^2 = 0 \quad (6.1.2)$$

und damit

$$\psi_e(\mathbf{r}, \xi_1, \mathbf{r}, \xi_2) = 0 \quad (6.1.3)$$

sein muß, unabhängig von den Spinkoordinaten  $\xi_1$  und  $\xi_2$ .

Für ein allgemeines  $n$ -Elektronensystem wird die exakte elektronische Wellenfunktion  $\psi_e$  den Wert Null annehmen, wenn zwei der  $n$  Elektronen,  $i$  und  $j$ , die gleichen Raumkoordinaten haben, das heißt  $\mathbf{r}_i = \mathbf{r}_j = \mathbf{r}$ . Dieses Verhalten entspricht der Gleichung (6.1.3) für zwei Elektronen und ist eine Folge der Tatsache, daß die

Bewegung eines jeden Elektrons von der Bewegung der anderen  $n - 1$  Elektronen abhängt, da die Elektronen durch Coulombkräfte miteinander wechselwirken. Die Tatsache, daß die Elektronen miteinander wechselwirken und ihre Bewegungen gegenseitig beeinflussen, bezeichnet man als *Elektronenkorrelation*, und man sagt in diesem Zusammenhang, daß die Bewegungen der  $n$  Elektronen *korreliert* sind. Im vorliegenden Fall spricht man von *Coulombkorrelation*, weil die Elektronen durch Coulombkräfte wechselwirken.

Eine Slaterdeterminante wird nun nicht unter allen Umständen die Gleichung (6.1.3) erfüllen. Für zwei Elektronen betrachten wir erst eine Slaterdeterminante mit zwei Spinorbitalen, die beide die Spinfunktion  $\alpha(\xi)$  enthalten:

$$\begin{aligned} \psi_{\text{det},\alpha\alpha}(\mathbf{r}_1, \xi_1, \mathbf{r}_2, \xi_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{r}_1)\alpha(\xi_1) & \chi_2(\mathbf{r}_1)\alpha(\xi_1) \\ \chi_1(\mathbf{r}_2)\alpha(\xi_2) & \chi_2(\mathbf{r}_2)\alpha(\xi_2) \end{vmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \alpha(\xi_1)\alpha(\xi_2) \{ \chi_1(\mathbf{r}_1)\chi_2(\mathbf{r}_2) - \chi_1(\mathbf{r}_2)\chi_2(\mathbf{r}_1) \}. \end{aligned} \quad (6.1.4)$$

Diese Funktion hat tatsächlich den Wert Null für  $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2 = \mathbf{r}$  und sie erfüllt also die Gleichung (6.1.3). Für zwei Spinorbitale mit  $\beta$ -Spin hätten wir natürlich dasselbe Ergebnis erhalten. Das Problem entsteht aber, wenn wir zwei Spinorbitale mit verschiedenen Spins betrachten,

$$\begin{aligned} \psi_{\text{det},\alpha\beta}(\mathbf{r}_1, \xi_1, \mathbf{r}_2, \xi_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{r}_1)\alpha(\xi_1) & \chi_2(\mathbf{r}_1)\beta(\xi_1) \\ \chi_1(\mathbf{r}_2)\alpha(\xi_2) & \chi_2(\mathbf{r}_2)\beta(\xi_2) \end{vmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \chi_1(\mathbf{r}_1)\chi_2(\mathbf{r}_2)\alpha(\xi_1)\beta(\xi_2) - \chi_1(\mathbf{r}_2)\chi_2(\mathbf{r}_1)\alpha(\xi_2)\beta(\xi_1) \}. \end{aligned} \quad (6.1.5)$$

Wenn wir in Gleichung (6.1.5)  $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2 = \mathbf{r}$  setzen, nimmt die Determinante  $\psi_{\text{det},\alpha\beta}$  nicht im allgemeinen den Wert Null an. Diese Funktion erfüllt also nicht die Gleichung (6.1.3). Jedoch sehen wir, daß für  $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2 = \mathbf{r}$  und  $\xi_1 = \xi_2 = \xi$

$$\psi_{\text{det},\alpha\beta}(\mathbf{r}, \xi, \mathbf{r}, \xi) = 0 \quad (6.1.6)$$

ist.

Konstruieren wir für  $n$  Elektronen eine Slaterdeterminante  $\psi_{\text{det},n\times\alpha}$  mit  $n$  Spinorbitalen  $\chi_1(\mathbf{r}_i)\alpha(\xi_i)$ ,  $\chi_2(\mathbf{r}_i)\alpha(\xi_i)$ ,  $\chi_3(\mathbf{r}_i)\alpha(\xi_i)$ ,  $\dots$ ,  $\chi_n(\mathbf{r}_i)\alpha(\xi_i)$ , wobei die Raumfunktionen  $\chi_1(\mathbf{r}_i)$ ,  $\chi_2(\mathbf{r}_i)$ ,  $\chi_3(\mathbf{r}_i)$ ,  $\dots$ ,  $\chi_n(\mathbf{r}_i)$  alle verschieden sein müssen, damit die

Determinante brauchbar ist, können wir mit Hilfe der Definition einer Determinante (Abschnitt 3.4) einfach zeigen, daß

$$\begin{aligned} \psi_{\det, n \times \alpha}(\mathbf{r}_1, \xi_1, \mathbf{r}_2, \xi_2, \dots, \mathbf{r}_n, \xi_n) &= \alpha(\xi_1)\alpha(\xi_2)\alpha(\xi_3)\dots\alpha(\xi_n) \\ &\times \frac{1}{\sqrt{n!}} \times \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{r}_1) & \chi_2(\mathbf{r}_1) & \dots & \chi_n(\mathbf{r}_1) \\ \chi_1(\mathbf{r}_2) & \chi_2(\mathbf{r}_2) & \dots & \chi_n(\mathbf{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \chi_1(\mathbf{r}_n) & \chi_2(\mathbf{r}_n) & \dots & \chi_n(\mathbf{r}_n) \end{vmatrix} \end{aligned} \quad (6.1.7)$$

ist. Das heißt, das Produkt der Spinfunktionen  $\alpha(\xi_1)\alpha(\xi_2)\alpha(\xi_3)\dots\alpha(\xi_n)$  ist ein gemeinsamer Faktor aller Summanden der Determinante, und die Produkte der Raumfunktionen können als die in der Gleichung (3.4.15) gegebene Determinante zusammengestellt werden. Es folgt aus den Ausführungen im Abschnitt 3.4, daß die Funktion  $\psi_{\det, n \times \alpha}$  die Gleichung (6.1.3) erfüllt. Dasselbe gilt natürlich für eine Determinante, deren Spinorbitale ausschließlich  $\beta$ -Spinfunktionen enthalten. Man sagt, daß Elektronen mit demselben Spin die korrekte Coulombkorrelation aufweisen. Enthält eine für  $n$  Elektronen konstruierte Slaterdeterminante  $\psi_{\det}$  jedoch sowohl Spinorbitale mit der Spinfunktion  $\alpha$  als auch Spinorbitale mit der Spinfunktion  $\beta$ , wird sie normalerweise *nicht* den Wert Null für  $\mathbf{r}_i = \mathbf{r}_j = \mathbf{r}$  annehmen, das heißt, wenn die beiden Elektronen  $i$  und  $j$  sich im selben Punkt im Raum befinden sollen. Die Slaterdeterminante  $\psi_{\det}$  liefert also keine korrekte Beschreibung der Elektronenkorrelation. Wir können aber zeigen, daß die Determinante  $\psi_{\det}$  und damit die Hartree-Fock-Theorie, eine gewisse, aber unvollständige Beschreibung der Elektronenkorrelation enthält. Weil die Slaterdeterminante jedoch das Pauliprinzip erfüllt (Abschnitt 3.4), wechselt sie ihr Vorzeichen, wenn man die Raum- *und* Spinkoordinaten zweier Elektronen  $i$  und  $j$  vertauscht:

$$\begin{aligned} \psi_{\det}(\mathbf{r}_1, \xi_1, \mathbf{r}_2, \xi_2, \dots, \mathbf{r}_j, \xi_j, \dots, \mathbf{r}_i, \xi_i, \dots, \mathbf{r}_n, \xi_n) \\ = -\psi_{\det}(\mathbf{r}_1, \xi_1, \mathbf{r}_2, \xi_2, \dots, \mathbf{r}_i, \xi_i, \dots, \mathbf{r}_j, \xi_j, \dots, \mathbf{r}_n, \xi_n). \end{aligned} \quad (6.1.8)$$

In dem Falle, wenn  $\mathbf{r}_i = \mathbf{r}_j = \mathbf{r}$  und  $\xi_i = \xi_j = \xi$  gilt, ergibt die Gleichung (6.1.8)

$$\begin{aligned} \psi_{\det}(\mathbf{r}_1, \xi_1, \mathbf{r}_2, \xi_2, \dots, \mathbf{r}, \xi, \dots, \mathbf{r}, \xi, \dots, \mathbf{r}_n, \xi_n) \\ = -\psi_{\det}(\mathbf{r}_1, \xi_1, \mathbf{r}_2, \xi_2, \dots, \mathbf{r}, \xi, \dots, \mathbf{r}, \xi, \dots, \mathbf{r}_n, \xi_n) \end{aligned} \quad (6.1.9)$$

und damit

$$\psi_{\det}(\mathbf{r}_1, \xi_1, \mathbf{r}_2, \xi_2, \dots, \mathbf{r}, \xi, \dots, \mathbf{r}, \xi, \dots, \mathbf{r}_n, \xi_n) = 0. \quad (6.1.10)$$

Die Hartree-Fock-Theorie liefert also durch die Slaterdeterminante die Wahrscheinlichkeit Null für die Situation, bei welcher zwei Elektronen dieselben Raumkoordinaten [ $\mathbf{r}_i = \mathbf{r}_j$ ] *und* dieselben Spinkoordinaten [ $\xi_i = \xi_j$ ] haben. Diese inkorrekte



Elektronenkorrelation nennt man *Fermi-Korrelation*. Die Fermi-Korrelation kommt nur bei Slaterdeterminanten vor, deren Spinorbitale nicht alle dieselbe Spinfunktion enthalten. Man sagt, daß Elektronen verschiedenen Spins Fermi-korreliert seien. Da die Slaterdeterminante  $\psi_{\text{det}}$  nur die unvollständige Fermi-Korrelation [und nicht die korrekte Coulomb-Korrelation] enthält, können wir folgern, daß die exakte Lösung der elektronischen Schrödingergleichung im Allgemeinform keine Slaterdeterminante sein kann. Folglich ist es, wie schon oben erwähnt, *a priori* unmöglich, die exakte Lösung durch eine Hartree-Fock-Berechnung zu ermitteln.

Wenn wir  $E_{\text{elec}}$  als die exakte aber unbekannte Elektronenenergie ansehen und die durch eine Hartree-Fock-Näherung für  $E_{\text{elec}}$  erhaltene Energie als  $E(\text{Hartree-Fock})$  bezeichnen, dann kann man formal die *Korrelationsenergie*  $E(\text{Korrelation})$  als eine Differenz definieren:

$$E(\text{Korrelation}) = E_{\text{elec}} - E(\text{Hartree-Fock}). \quad (6.1.11)$$

Aufgrund des Variationsprinzips (Kapitel 4) wissen wir jedoch, daß  $E(\text{Hartree-Fock}) > E_{\text{elec}}$  ist, so daß die folgende Ungleichung gilt

$$E(\text{Korrelation}) < 0. \quad (6.1.12)$$

Weil es unmöglich ist, die exakte Lösung des elektronischen Schrödingerproblems durch eine Hartree-Fock-Berechnung zu ermitteln, können wir nicht erreichen, daß  $E(\text{Korrelation}) = 0$  ist. Dies wäre selbstverständlich ohne Bedeutung, wenn wir erreichen könnten, daß  $E(\text{Korrelation})$  vernachlässigbar klein wäre. Wir könnten dann die Hartree-Fock-Energie  $E(\text{Hartree-Fock})$  als Näherung für  $E_{\text{elec}}$  benutzen, ohne uns darum zu kümmern, daß die Slaterdeterminanten der Hartree-Fock-Theorie die Elektronenkorrelation nicht korrekt beschreiben. Man hat aber feststellen müssen, daß die Ergebnisse von Hartree-Fock-Berechnungen [zum Beispiel die berechnete Gleichgewichtsgeometrie eines Moleküls oder die berechnete Variation der Born-Oppenheimer Potentialfunktion  $V_e(\mathbf{R}_n)$  (Kapitel 2) in der Nähe der Gleichgewichtskonfiguration] oft deutlich von den Ergebnissen abweichen, die man durch Analyse experimenteller (spektroskopischer) Daten ermitteln konnte. Es ist auch wohlbekannt, daß Hartree-Fock-Berechnungen normalerweise unrealistisch kleine Werte für molekulare *Dissoziationsenergien* [das heißt die Energie, die man einem Molekül zuführen muß, um eine Bindung zu brechen] liefern. Aufgrund dessen ist Vorsicht geboten, wenn man die Hartree-Fock-Theorie für die Untersuchung von Reaktionsmechanismen verwenden will. Man muß nämlich dann Übergangsstrukturen berechnen, bei welchen Bindungen normalerweise völlig oder teilweise gebrochen werden. Weil die Hartree-Fock-Theorie aber ungenaue Werte für die Dissoziationsenergien liefert, werden die Energien für solche Übergangsstrukturen meistens auch ungenau sein. Schließlich gibt es auch Fälle, bei welchen die Ergebnisse von Hartree-Fock-Berechnungen *qualitativ* inkorrekt sind. Zum Beispiel kann das Verhalten bei

der Dissoziation falsch vorhergesagt werden: Die Hartree-Fock-Theorie besagt, daß ein Molekül in zwei Ionen dissoziiert, obwohl man experimentell feststellen kann, daß die Dissoziationsprodukte zwei neutrale Moleküle sind. Es kann auch passieren, daß man experimentell feststellen kann, daß der elektronische Grundzustand eines Moleküls eine bestimmte *Symmetrie* hat<sup>1</sup>, während die Hartree-Fock-Theorie eine andere Symmetrie für diesen Zustand vorhersagt.

Als Schlußfolgerung dieses Abschnittes kann zusammenfassend festgestellt werden, daß das Hartree-Fock-Verfahren als Methode zur Lösung der elektronischen Schrödingergleichung nicht völlig zufriedenstellend ist. Um die oben geschilderten qualitativen Abweichungen zwischen Theorie und Experiment zu beseitigen, und um die quantitative Übereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten Daten zu verbessern, ist es notwendig, die theoretische Behandlung des elektronischen Schrödingerproblems weiter zu entwickeln. Die wesentliche Einschränkung, die wir durch die Hartree-Fock-Theorie eingeführt haben, ist die Bedingung, daß wir die Wellenfunktion des elektronischen Grundzustands als eine einzige Slaterdeterminante darstellen wollen. Diese Einschränkung ist im wesentlichen verantwortlich für die Unzulänglichkeiten der Hartree-Fock-Theorie. Es ist folglich klar, daß wir, um eine verbesserte Theorie zu entwickeln, einen weniger restriktiven Ansatz für die elektronische Wellenfunktion finden müssen. Wir werden im folgenden Abschnitt sehen, wie wir elektronische Wellenfunktionen als Linearkombinationen von Slaterdeterminanten konstruieren können. Die damit verbundene *Konfigurationswechselwirkungs-Berechnung* (*configuration interaction, CI*) wird es uns erlauben, theoretische Wellenfunktionen darzustellen, die, in der Sprache der Abbildung 4.2, ausserhalb der "Gesamtmenge aller  $n$ -Elektronen-Slaterdeterminanten" liegen. Mit dieser Technik können wir eine bessere Näherung für die elektronische Wellenfunktion erhalten und einen genaueren Wert für die elektronische Energie ermitteln.

## 6.2 Substituierte Determinanten

Um eine Konfigurationswechselwirkungs-Berechnung [von jetzt ab: *CI-Berechnung*] durchführen zu können, müssen wir zunächst eine Hartree-Fock-Berechnung ausführen. Wie wir in Kürze sehen werden, liefert die Hartree-Fock-Berechnung sozusagen die "Bausteine" für die CI-Berechnung. Eine CI-Berechnung kann folglich nicht allein stattfinden, ihr muß eine Hartree-Fock-Berechnung [oder *SCF-Berechnung*, siehe Ab-

---

<sup>1</sup>Das heißt, die elektronische Wellenfunktion des elektronische Grundzustands gehört zu einer bestimmten irreduziblen Darstellung der Symmetriegruppe des Moleküls, siehe Abschnitt 5.2.

schnitt 4.7] vorausgehen. Man spricht deshalb auch von einer *SCF-CI-Berechnung*.

Bei der Hartree-Fock-Berechnung lösen wir die Roothaan-Hallschen Gleichungen (4.5.7), und wie wir es schon im Abschnitt 4.6 erwähnt haben, erhalten wir bei einer RHF-Berechnung [Abschnitt 4.8] als Lösungen  $N_{orb}$  Orbitale, wobei  $N_{orb}$  die Anzahl der Basisfunktionen im gewählten Basissatz ist<sup>2</sup>. Der Einfachheit halber nehmen wir nun an, daß wir eine RHF-Berechnung durchgeführt haben und  $N_{orb}$  Raumfunktionen  $\chi_j$  ermittelt haben. Wie wir auch schon im Abschnitt 4.6 erörtert haben, brauchen wir nur  $m$  Raumfunktionen [die  $m$  besetzten Raumfunktionen mit den kleinsten Orbitalenergien  $\epsilon_j$ ], um die optimale Slaterdeterminante für den elektronischen Grundzustand zu konstruieren<sup>3</sup>.  $N_{orb}$  ist normalerweise so gewählt, daß  $N_{orb} \gg m$  ist. Wir haben also  $N_{orb} - m$  "überschüssige" Raumfunktionen, die sogenannten "virtuellen" Raumfunktionen [Abschnitt 4.6]. Jede virtuelle Raumfunktion kann mit der Spinfunktion  $\alpha(\xi_i)$  oder mit der Spinfunktion  $\beta(\xi_i)$  kombiniert werden [Gleichung (3.5.16)-(3.5.17)] und wir erhalten damit  $2[N_{orb} - m]$  virtuelle Spinorbitale.

Wir werden im folgenden die optimale Slaterdeterminante für den elektronischen Grundzustand als  $\Psi_0^{(HF)}$  bezeichnen, wobei

$$\begin{aligned} & \Psi_0^{(HF)}(\mathbf{r}_1, \xi_1, \mathbf{r}_2, \xi_2, \dots, \mathbf{r}_n, \xi_n) \\ &= \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{r}_1, \xi_1) & \psi_2(\mathbf{r}_1, \xi_1) & \dots & \psi_j(\mathbf{r}_1, \xi_1) & \dots & \psi_n(\mathbf{r}_1, \xi_1) \\ \psi_1(\mathbf{r}_2, \xi_2) & \psi_2(\mathbf{r}_2, \xi_2) & \dots & \psi_j(\mathbf{r}_2, \xi_2) & \dots & \psi_n(\mathbf{r}_2, \xi_2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \psi_1(\mathbf{r}_n, \xi_n) & \psi_2(\mathbf{r}_n, \xi_n) & \dots & \psi_j(\mathbf{r}_n, \xi_n) & \dots & \psi_n(\mathbf{r}_n, \xi_n) \end{vmatrix}. \end{aligned} \quad (6.2.1)$$

Die Spinorbitale dieser Determinante,  $\psi_k(\mathbf{r}_i, \xi_i)$  sind Produkte einer Raumfunktion  $\chi_k(\mathbf{r}_i)$  und einer Spinfunktion [entweder  $\alpha(\xi_i)$  oder  $\beta(\xi_i)$ ]. Da die Determinante  $\Psi_0^{(HF)}$  dem elektronischen Grundzustand beschreibt, enthält sie genau die  $n$  besetzten Spinorbitale, die wir mittels der  $m$  besetzten Raumfunktionen konstruiert haben. Wir werden hier die Bezeichnungen  $\psi_j(\mathbf{r}_i, \xi_i)$ ,  $\psi_k(\mathbf{r}_i, \xi_i)$ , ... für besetzte Spinorbitale und  $\psi_a(\mathbf{r}_i, \xi_i)$ ,  $\psi_b(\mathbf{r}_i, \xi_i)$ , ... für virtuelle Spinorbitale benutzen.

Mit den virtuellen Spinorbitalen können wir nun sogenannte substituierte Determinanten bilden. Die Idee ist, daß wir in der Determinante (6.2.1) ein oder

<sup>2</sup>Bei einer UHF-Berechnung [Abschnitt 4.8] erhalten wir  $2N_{orb}$  Raumfunktionen als Lösungen,  $N_{orb}$   $\chi_j^{(\alpha)}$ -Funktionen und  $N_{orb}$   $\chi_j^{(\beta)}$ -Funktionen.

<sup>3</sup>Für den Fall abgeschlossener Schalen (Kapitel 4), wobei die Elektronenzahl  $n$  gerade ist, wäre  $m = n/2$ .

mehrere besetzte Spinorbitale  $\psi_j(\mathbf{r}_i, \xi_i)$ ,  $\psi_k(\mathbf{r}_i, \xi_i)$ , ... durch virtuelle Spinorbitale  $\psi_a(\mathbf{r}_i, \xi_i)$ ,  $\psi_b(\mathbf{r}_i, \xi_i)$ , ... ersetzen. Die einfachste substituierte Determinante ist die *einzelsubstituierte Determinante*  $\Psi_j^a$ , bei welcher das besetzte Spinorbital  $\psi_j(\mathbf{r}_i, \xi_i)$  durch das virtuelle Spinorbital  $\psi_a(\mathbf{r}_i, \xi_i)$  ersetzt worden ist:

$$\begin{aligned} & \Psi_j^a(\mathbf{r}_1, \xi_1, \mathbf{r}_2, \xi_2, \dots, \mathbf{r}_n, \xi_n) \\ &= \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{r}_1, \xi_1) & \psi_2(\mathbf{r}_1, \xi_1) & \dots & \psi_a(\mathbf{r}_1, \xi_1) & \dots & \psi_n(\mathbf{r}_1, \xi_1) \\ \psi_1(\mathbf{r}_2, \xi_2) & \psi_2(\mathbf{r}_2, \xi_2) & \dots & \psi_a(\mathbf{r}_2, \xi_2) & \dots & \psi_n(\mathbf{r}_2, \xi_2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \psi_1(\mathbf{r}_n, \xi_n) & \psi_2(\mathbf{r}_n, \xi_n) & \dots & \psi_a(\mathbf{r}_n, \xi_n) & \dots & \psi_n(\mathbf{r}_n, \xi_n) \end{vmatrix}. \end{aligned} \quad (6.2.2)$$

Im allgemeinen bezeichnen wir eine substituierte Determinante, bei welcher die besetzten Spinorbitale  $\psi_j(\mathbf{r}_i, \xi_i)$ ,  $\psi_k(\mathbf{r}_i, \xi_i)$ ,  $\psi_\ell(\mathbf{r}_i, \xi_i)$ , ... durch die virtuellen Spinorbitale  $\psi_a(\mathbf{r}_i, \xi_i)$ ,  $\psi_b(\mathbf{r}_i, \xi_i)$ ,  $\psi_c(\mathbf{r}_i, \xi_i)$ , ... ersetzt sind, als  $\Psi_{jkl\dots}^{abc\dots}$ . Man spricht hier von *zweifach substituierten Determinanten*  $\Psi_{jk}^{ab}$ , *dreifach substituierten Determinanten*  $\Psi_{jkl}^{abc}$  und so weiter. Wenn wir die vorgenommenen Substitutionen nicht einzeln aufzuführen haben, werden wir von jetzt ab die allgemeine Bezeichnung  $\Psi_s^{(\text{HF})}$ ,  $s > 0$ , für eine substituierte Determinante verwenden. Eine willkürliche Slaterdeterminante ist durch die  $n$  Spinorbitale charakterisiert, die bei ihrer Aufstellung verwendet wurden. Man bezeichnet oft eine solche Liste von  $n$  Spinorbitalen [und die Determinante, die sie definieren] als eine *Konfiguration*.

### 6.3 Konfigurationswechselwirkung

Die fundamentale Idee der CI-Berechnung ist, die elektronische Wellenfunktion als eine Linearkombination von substituierten Determinanten anzusetzen. Wir sind hier hauptsächlich an der elektronischen Wellenfunktion des elektronischen Grundzustandes interessiert und wir schreiben in der CI-Näherung diese Wellenfunktion als

$$\Psi_0^{(\text{CI})} = a_{00} \Psi_0^{(\text{HF})} + \sum_{s>0} a_{s0} \Psi_s^{(\text{HF})}. \quad (6.3.1)$$

Die Determinanten  $\Psi_0^{(\text{HF})}$  und  $\Psi_s^{(\text{HF})}$ ,  $s = 1, 2, 3, \dots$ , sind von der Hartree-Fock-Berechnung her bekannt. Wir wünschen nun, die Koeffizienten  $a_{s0}$ ,  $s = 0, 1, 2, \dots$  so zu bestimmen, daß die Funktion  $\Psi_0^{(\text{CI})}$  die elektronische Schrödingergleichung [siehe die Gleichung (3.3.3)]

$$\widehat{H}_{\text{elec}} \Psi_0^{(\text{CI})} = E_{\text{elec}}^{(\text{CI})} \Psi_0^{(\text{CI})} \quad (6.3.2)$$

möglichst gut erfüllt. Es ist klar, daß die CI-Wellenfunktion  $\Psi_0^{(CI)}$  das Pauliprinzip erfüllen muß, weil jede Slaterdeterminante  $\Psi_s^{(HF)}$ ,  $s = 0, 1, 2, 3, \dots$ , und damit jeder Summand in der Gleichung (6.3.1) dieses Prinzip erfüllt. Die maximale Anzahl der Summanden in der Linearkombination (6.3.1) ist durch die Anzahl der substituierten Determinanten gegeben, die wir mit den in der Hartree-Fock-Berechnung ermittelten Raumfunktionen aufstellen konnten. Wenn die Hartree-Fock-Berechnung als Ergebnis  $N_{orb}$  Raumfunktionen  $\chi_j$  liefert, können wir mit diesen Funktionen  $2N_{orb}$  Spinorbitale konstruieren [weil wir jede Raumfunktion mit der Spinfunktion  $\alpha(\xi_i)$  oder mit der Spinfunktion  $\beta(\xi_i)$  kombinieren können]. Wir brauchen  $n$  Spinorbitale, um eine Slaterdeterminante aufzustellen, und wir haben  $(2N_{orb})!/ [n!(2N_{orb} - n)!]$  Möglichkeiten, aus den  $2N_{orb}$  Spinorbitalen  $n$  Spinorbitale herauszugreifen. Wir haben also insgesamt  $(2N_{orb})!/ [n!(2N_{orb} - n)!]$  Slaterdeterminanten zur Verfügung. Diese Zahl entspricht der maximalen Summandenzahl in der Gleichung (6.3.1). Bei numerischen Berechnungen ist es wegen Begrenzungen des verwendeten Rechners normalerweise nicht praktikabel, alle  $(2N_{orb})!/ [n!(2N_{orb} - n)!]$  Slaterdeterminanten zu berücksichtigen. Wir müssen eine weitere Näherung einführen, indem wir Determinanten vernachlässigen. Wir werden später in diesem Kapitel Strategien diskutieren, wonach wir die Determinanten auswählen können, die wir in der Gleichung (6.3.1) verwenden wollen.

Wir können die im Abschnitt 1.9 hergeleiteten Ergebnisse benutzen. In jenem Abschnitt verwendeten wir als Ansatz für die Eigenfunktionen  $\psi_m$  [mit Eigenwerten  $E_m$ ] einer allgemeinen Schrödingergleichung [Gleichung (1.9.1)] Linearkombinationen bekannter Basisfunktionen  $\phi_k^{(0)}$  [Gleichung (1.9.3)]. Diese Linearkombinationen haben im Prinzip unendlich viele Summanden, aber um praktische Rechnungen durchführen zu können, mußten wir sie durch Linearkombinationen *mit endlich vielen Summanden* [Gleichung (1.9.15)] annähern. Bei der hier geschilderten CI-Berechnung machen wir einen Ansatz [Gleichung (6.3.1)] für die elektronische CI-Wellenfunktion  $\Psi_0^{(CI)}$ , der genau der Gleichung (1.9.15) entspricht. Die gesuchte Eigenfunktion  $\Psi_0^{(CI)}$  [die die Rolle der Funktion  $\psi_m$  des Abschnittes 1.9 spielt] wird nämlich in der Gleichung (6.3.1) als Linearkombination der *Basisfunktionen*  $\Psi_0^{(HF)}$  und  $\Psi_s^{(HF)}$ ,  $s = 1, 2, 3, \dots$ , angesetzt. Die Determinanten  $\Psi_0^{(HF)}$  und  $\Psi_s^{(HF)}$ ,  $s = 1, 2, 3, \dots$ , spielen also hier die Rollen der Basisfunktionen  $\phi_k^{(0)}$  des Abschnittes 1.9. Ferner ist wie schon erwähnt, die maximale Summandenzahl in der Gleichung (6.3.1) als  $(2N_{orb})!/ [n!(2N_{orb} - n)!]$  gegeben. Die Linearkombination der Gleichung (6.3.1) hat deshalb endlich viele Summanden und entspricht genau der Gleichung (1.9.15).

Die Überlegungen des vorhergehenden Absatzes zeigen, daß wir durch das

im Abschnitt 1.9 geschilderte Verfahren die CI-Wellenfunktion  $\Psi_0^{(\text{CI})}$  und den zugehörigen Eigenwert  $E_{\text{elec}}^{(\text{CI})}$  ermitteln können. Das im Abschnitt 1.9 geschilderte Verfahren kann wie folgt zusammengefaßt werden: Wir definieren nach der Gleichung (1.9.7) eine Matrix  $\mathbf{H}$  mit Elementen:

$$\begin{aligned} H_{ss'} &= \langle \Psi_s^{(\text{HF})} | \widehat{H}_{\text{elec}} | \Psi_{s'}^{(\text{HF})} \rangle \\ &= \int \int \dots \int \Psi_s^{(\text{HF})*} \widehat{H}_{\text{elec}} \Psi_{s'}^{(\text{HF})} dV_1 d\xi_1 dV_2 d\xi_2 \dots dV_n d\xi_n, \end{aligned} \quad (6.3.3)$$

wobei  $s = 0, 1, 2, \dots, s' = 0, 1, 2, \dots$ , und

$$dV_i = dx_i dy_i dz_i \quad (6.3.4)$$

ist. Die *Dimension* [das heißt die Anzahl der Zeilen oder Spalten] der Matrix  $\mathbf{H}$  ist gleich der Summandenzahl der Gleichung (6.3.1). Wir bezeichnen diese Dimension als  $N_{\text{Config}}$ . Die maximale Anzahl von Slaterdeterminanten, die uns zur Verfügung stehen, ist als  $(2N_{\text{orb}})!/[n!(2N_{\text{orb}} - n)!]$  gegeben, und folglich gilt

$$N_{\text{Config}} \leq \frac{(2N_{\text{orb}})!}{n!(2N_{\text{orb}} - n)!}. \quad (6.3.5)$$

Ferner definieren wir nach der Gleichung (1.9.11) eine Matrix  $\mathbf{S}$  mit den Elementen:

$$\begin{aligned} S_{ss'} &= \langle \Psi_s^{(\text{HF})} | \Psi_{s'}^{(\text{HF})} \rangle \\ &= \int \int \dots \int \Psi_s^{(\text{HF})*} \Psi_{s'}^{(\text{HF})} dV_1 d\xi_1 dV_2 d\xi_2 \dots dV_n d\xi_n. \end{aligned} \quad (6.3.6)$$

Weil wir beim Aufbau der Slaterdeterminanten normierte, gegenseitig orthogonale Raumfunktionen verwendet haben [siehe Gleichung (4.5.3)], kann man zeigen, daß die Determinanten  $\Psi_s^{(\text{HF})}$ ,  $s = 0, 1, 2, \dots$  auch normiert und gegenseitig orthogonal sind:

$$S_{ss'} = \langle \Psi_s^{(\text{HF})} | \Psi_{s'}^{(\text{HF})} \rangle = \delta_{ss'}, \quad (6.3.7)$$

wobei  $\delta_{ss'}$  das in der Gleichung (4.3.5) definierte Kronecker-Symbol ist.

Nach Abschnitt 1.9 können wir nun die Koeffizienten  $a_{st}$  [wobei  $t = 0$  für den elektronischen Grundzustand] zu einem Spaltenvektor  $\mathbf{a}_t$  mit Elementen

$$(\mathbf{a}_t)_s = a_{st} \quad (6.3.8)$$

zusammenfassen. Die Vektoren  $\mathbf{a}_t$  und die zugehörigen Eigenwerte  $E_{\text{elec},t}^{(\text{CI})}$  sind die Lösungen der Eigenwertgleichung (1.9.14). Diese Gleichung hat im vorliegenden Fall die Form

$$[\mathbf{H} - E_{\text{elec},t}^{(\text{CI})} \mathbf{E}] \mathbf{a}_t = 0. \quad (6.3.9)$$

Aufgrund der Gleichung (6.3.7) wird die Matrix  $\mathbf{S}$  durch die *Einheitsmatrix*  $\mathbf{E}$  ersetzt:

$$E_{ss'} = S_{ss'} = \delta_{ss'} = \begin{cases} 1 & \text{für } s = s' \\ 0 & \text{für } s \neq s'. \end{cases} \quad (6.3.10)$$

Im allgemeinen hat die Gleichung (6.3.9) viele Lösungen ( $E_{\text{elec},t}^{(\text{CI})}, \mathbf{a}_t$ ). Wir nummerieren diese Lösungen mit dem Index  $t$ . Für  $t = 0$  erhalten wir den kleinsten Eigenwert  $E_{\text{elec},0}^{(\text{CI})} = E_{\text{elec}}^{(\text{CI})}$ , der in der CI-Näherung die elektronische Energie des elektronischen Grundzustandes darstellt.

Im (hypothetischen) Fall, wenn alle nicht-diagonalen Matrixelemente der Matrix  $\mathbf{H}$  gleich Null wären, das heißt

$$H_{ss'} = 0 \quad \text{für } s \neq s', \quad (6.3.11)$$

wären die Eigenwerte dieser Matrix gleich ihren Diagonalelementen. Zum Beispiel wäre dann die Energie des elektronischen Grundzustandes in der CI-Näherung,  $E_{\text{elec}}^{(\text{CI})}$ , gleich dem Matrixelement  $H_{00} = \langle \Psi_0^{(\text{HF})} | \widehat{H}_{\text{elec}} | \Psi_0^{(\text{HF})} \rangle$ , das heißt, gleich der Hartree-Fock-Energie für den elektronischen Grundzustand. Nun sind in Wirklichkeit nicht alle nicht-diagonalen Matrixelemente  $\langle \Psi_s^{(\text{HF})} | \widehat{H}_{\text{elec}} | \Psi_{s'}^{(\text{HF})} \rangle$ ,  $s \neq s'$ , gleich Null, und folglich werden die CI-Energien  $E_{\text{elec},t}^{(\text{CI})}$  von den Diagonalelementen  $H_{ss}$  der Matrix  $\mathbf{H}$  abweichen. Wenn bei zwei verschiedenen Determinanten  $\Psi_s^{(\text{HF})}$  und  $\Psi_{s'}^{(\text{HF})}$  das Matrixelement durch

$$\langle \Psi_s^{(\text{HF})} | \widehat{H}_{\text{elec}} | \Psi_{s'}^{(\text{HF})} \rangle \neq 0 \quad (6.3.12)$$

gegeben ist, sagt man, daß die beiden Determinanten *wechselwirken*. Wir haben schon erwähnt, daß man auch den Term *Konfiguration* für eine Slaterdeterminante benutzt. Die Tatsache, daß die Matrix  $\mathbf{H}$  von Null verschiedene, nicht-diagonale Elemente besitzt, kann man also dadurch ausdrücken, daß ihre Konfigurationen wechselwirken. Hierdurch ist die Bezeichnung *Konfigurationswechselwirkung* für das hier skizzierte Verfahren entstanden. æ

## 6.4 Die Berechnung des Matrixelementes $\langle \Psi_s^{(\text{HF})} | \widehat{H}_{\text{elec}} | \Psi_{s'}^{(\text{HF})} \rangle$ . Brillouin's Theorem.

Wir werden jetzt skizzieren, wie man praktisch die bei der CI-Berechnung benötigten Matrixelemente

$$H_{ss'} = \langle \Psi_s^{(\text{HF})} | \widehat{H}_{\text{elec}} | \Psi_{s'}^{(\text{HF})} \rangle \quad (6.4.1)$$

ermitteln kann. Diese Berechnung verläuft in Analogie zu der im Abschnitt 4.4 beschriebenen Herleitung des Erwartungswertes  $\langle \psi_{\text{det}} | \widehat{H}_{\text{elec}} | \psi_{\text{det}} \rangle$ . Zunächst ist es notwendig, die Determinanten  $\Psi_s^{(\text{HF})}$  und  $\Psi_{s'}^{(\text{HF})}$  und den Operator  $\widehat{H}_{\text{elec}}$  in ihre 'Bausteine' zu zerlegen, so daß man das Matrixelement  $\langle \Psi_s^{(\text{HF})} | \widehat{H}_{\text{elec}} | \Psi_{s'}^{(\text{HF})} \rangle$  in Abhängigkeit von den in den Determinanten enthaltenen Spinorbitalen  $\psi_j(\mathbf{r}_i)$  und den Operatoren  $\widehat{h}(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i)$  und  $\widehat{g}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_{i'})$  ausdrücken kann. Der nach diesem Schritt erhaltene Ausdruck für  $\langle \Psi_s^{(\text{HF})} | \widehat{H}_{\text{elec}} | \Psi_{s'}^{(\text{HF})} \rangle$  entspricht der Gleichung (4.4.3) für  $\langle \psi_{\text{det}} | \widehat{H}_{\text{elec}} | \psi_{\text{det}} \rangle$ . Das Buch von Condon und Shortley [E.U. Condon und G.H. Shortley, *The Theory of Atomic Spectra*, Cambridge University Press, Cambridge, 1953] enthält alle für die Durchführung dieses Schrittes notwendigen Formeln.

Der zweite Schritt besteht darin, die Spinorbitale als Produkte einer Raumfunktion und einer Spinfunktion auszudrücken:

$$\psi_j(\mathbf{r}_i, \xi_i) = \chi_j(\mathbf{r}_i) \alpha(\xi_i) \quad (6.4.2)$$

oder

$$\psi_j(\mathbf{r}_i, \xi_i) = \chi_j(\mathbf{r}_i) \beta(\xi_i). \quad (6.4.3)$$

Wie wir es schon im Abschnitt 4.4 erwähnt haben, hängen die Operatoren  $\widehat{h}(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i)$  und  $\widehat{g}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  nicht von den Spinkoordinaten der Elektronen  $\xi_i$  ab, und wir können diese Tatsache ausnutzen, um die Integration über die Spinkoordinaten explizit auszuführen. Bei dieser Integration benutzen wir die Überlappungsintegrale zwischen den Spinfunktionen [Gleichung (3.5.9)-(3.5.11)]

$$\int \alpha(\xi_1)^* \alpha(\xi_1) d\xi_1 = \int \beta(\xi_1)^* \beta(\xi_1) d\xi_1 = 1 \quad (6.4.4)$$

oder

$$\int \alpha(\xi_1)^* \beta(\xi_1) d\xi_1 = \int \beta(\xi_1)^* \alpha(\xi_1) d\xi_1 = 0. \quad (6.4.5)$$

Wir können durch die Integration über die Spinkoordinaten  $\xi_i$  die Funktionen  $\alpha(\xi_i)$  und  $\beta(\xi_i)$  völlig aus den Gleichungen eliminieren [dies ist auch notwendig, da wir ja die explizite Form dieser Funktionen nicht kennen (Kapitel 3)].

Als dritten Schritt der Berechnung ersetzen wir die Raumfunktionen  $\chi_j(\mathbf{r}_i)$  durch Linearkombinationen der Basisfunktionen  $\phi_\mu(\mathbf{r}_i)$ :

$$\chi_j(\mathbf{r}_i) = \sum_{\mu=1}^{N_{\text{orb}}} c_{\mu j} \phi_\mu(\mathbf{r}_i). \quad (6.4.6)$$

Hierbei sind die Entwicklungskoeffizienten  $c_{\mu j}$  aus der Hartree-Fock-Berechnung bekannt. Nach diesem letzten Schritt erhalten wir die Matrixelemente



$\langle \Psi_s^{(\text{HF})} | \widehat{H}_{\text{elec}} | \Psi_{s'}^{(\text{HF})} \rangle$  in Abhängigkeit von den schon bei der Hartree-Fock-Berechnung ermittelten Integralen [Gleichung (4.4.13)-(4.4.14)]:

$$\begin{aligned} H_{\mu\nu}^{\text{core}} &= \int \phi_\mu(\mathbf{r}_1)^* \widehat{h}(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1) \phi_\nu(\mathbf{r}_1) dV_1 \\ &= \int \phi_\mu(\mathbf{r}_1)^* \left\{ -\frac{1}{2} \left[ \frac{\partial^2 \phi_\nu}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 \phi_\nu}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2 \phi_\nu}{\partial z_1^2} \right] \right. \\ &\quad \left. - \sum_{\alpha=1}^N \frac{C_\alpha \phi_\nu(\mathbf{r}_1)}{\sqrt{(X_\alpha^{(0)} - x_1)^2 + (Y_\alpha^{(0)} - y_1)^2 + (Z_\alpha^{(0)} - z_1)^2}} \right\} dV_1 \end{aligned} \quad (6.4.7)$$

und

$$(\mu\nu | \lambda\sigma) = \int \int \frac{\phi_\mu(\mathbf{r}_1)^* \phi_\lambda(\mathbf{r}_2)^* \phi_\nu(\mathbf{r}_1) \phi_\sigma(\mathbf{r}_2)}{\sqrt{(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2}} dV_1 dV_2. \quad (6.4.8)$$

Der letzte Schritt der Berechnung, die Einführung der Gleichung (6.4.6), nennt man eine *Integraltransformation*.

Wir werden das Matrixelement  $\langle \Psi_s^{(\text{HF})} | \widehat{H}_{\text{elec}} | \Psi_{s'}^{(\text{HF})} \rangle$  in einem bestimmten Fall näher untersuchen, wenn nämlich die Determinante  $\Psi_{s'}^{(\text{HF})}$  auch die Hartree-Fock-Determinante für den elektronischen Grundzustand ist [Gleichung (6.2.1)]

$$\Psi_{s'}^{(\text{HF})} = \Psi_0^{(\text{HF})} \quad (6.4.9)$$

und  $\Psi_s^{(\text{HF})}$  eine einzelsubstituierte Determinante darstellt [Gleichung (6.2.2)]

$$\Psi_s^{(\text{HF})} = \Psi_j^a. \quad (6.4.10)$$

Nach Condon und Shortley gilt

$$\begin{aligned} &\langle \Psi_j^a | \widehat{H}_{\text{elec}} | \Psi_0^{(\text{HF})} \rangle \\ &= \int \psi_a(\mathbf{r}_1, \xi_1)^* \widehat{h}(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1) \psi_j(\mathbf{r}_1, \xi_1) dV_1 d\xi_1 \\ &+ \sum_{k=1}^n \int \int \psi_a(\mathbf{r}_1, \xi_1)^* \psi_k(\mathbf{r}_2, \xi_2)^* \widehat{g}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \psi_j(\mathbf{r}_1, \xi_1) \psi_k(\mathbf{r}_2, \xi_2) dV_1 d\xi_1 dV_2 d\xi_2 \\ &- \sum_{k=1}^n \int \int \psi_a(\mathbf{r}_1, \xi_1)^* \psi_k(\mathbf{r}_2, \xi_2)^* \widehat{g}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \psi_k(\mathbf{r}_1, \xi_1) \\ &\times \psi_j(\mathbf{r}_2, \xi_2) dV_1 d\xi_1 dV_2 d\xi_2. \end{aligned} \quad (6.4.11)$$

Wenn wir nun die Gleichungen (6.4.2), (6.4.3) und (6.4.6) in diesen Ausdruck einsetzen, erhalten wir für den Fall abgeschlossener Schalen [vergl. Gleichung (4.4.16)]

$$\langle \Psi_j^a | \widehat{H}_{\text{elec}} | \Psi_0^{(\text{HF})} \rangle$$

$$\begin{aligned}
&= \sum_{\mu=1}^{N_{orb}} \sum_{\nu=1}^{N_{orb}} c_{\mu a}^* H_{\mu\nu}^{core} c_{\nu j} \\
&+ 2 \sum_{k=1}^m \sum_{\mu=1}^{N_{orb}} \sum_{\nu=1}^{N_{orb}} \sum_{\sigma=1}^{N_{orb}} \sum_{\lambda=1}^{N_{orb}} c_{\mu a}^* c_{\lambda k}^* c_{\nu j} c_{\sigma k} \left\{ (\mu\nu|\lambda\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\sigma|\lambda\nu) \right\} \\
&= \sum_{\mu=1}^{N_{orb}} c_{\mu a}^* \sum_{\nu=1}^{N_{orb}} \left[ H_{\mu\nu}^{core} + \sum_{\sigma=1}^{N_{orb}} \sum_{\lambda=1}^{N_{orb}} P_{\lambda\sigma} \left\{ (\mu\nu|\lambda\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\sigma|\lambda\nu) \right\} \right] c_{\nu j} \\
&= \sum_{\mu=1}^{N_{orb}} c_{\mu a}^* \sum_{\nu=1}^{N_{orb}} F_{\mu\nu} c_{\nu j}. \tag{6.4.12}
\end{aligned}$$

Bei der Manipulation dieser Gleichung haben wir die Definition des Dichtematrixelementes  $P_{\mu\nu}$  [Gleichung (4.4.17)] für abgeschlossene Schalen benutzt und wir haben den Ausdruck in eckigen Klammern in der vierten Zeile dieser Gleichung als das Element  $F_{\mu\nu}$  der Fock'schen Matrix [Gleichung (4.5.8)] wiedererkannt. Aufgrund der Roothaan-Hallschen Gleichungen (4.5.7) erhalten wir

$$\sum_{\nu=1}^{N_{orb}} F_{\mu\nu} c_{\nu j} = \sum_{\nu=1}^{N_{orb}} \epsilon_j S_{\mu\nu} c_{\nu j}. \tag{6.4.13}$$

Wir setzen dieses Ergebnis in die Gleichung (4.6.13) ein und erhalten

$$\langle \Psi_j^a | \widehat{H}_{elec} | \Psi_0^{(HF)} \rangle = \epsilon_j \sum_{\mu=1}^{N_{orb}} \sum_{\nu=1}^{N_{orb}} c_{\mu a}^* S_{\mu\nu} c_{\nu j}. \tag{6.4.14}$$

Wir verwenden jetzt die Normierungs- und Orthogonalitätsbedingung (4.5.6) für die beiden Raumfunktionen  $\chi_a$  und  $\chi_j$ :

$$\sum_{\mu=1}^{N_{orb}} \sum_{\nu=1}^{N_{orb}} c_{\mu a}^* S_{\mu\nu} c_{\nu j} = \delta_{aj} \tag{6.4.15}$$

und erhalten damit aus Gleichung (6.4.14)

$$\langle \Psi_j^a | \widehat{H}_{elec} | \Psi_0^{(HF)} \rangle = \epsilon_j \delta_{aj}. \tag{6.4.16}$$

Da  $\psi_j$  ein besetztes Spinorbital und  $\psi_a$  ein virtuelles Spinorbital ist, muß notwendigerweise  $a \neq j$  sein. Dann ist das Kronecker-Symbol  $\delta_{aj} = 0$  und wir erhalten das Endergebnis

$$\langle \Psi_j^a | \widehat{H}_{elec} | \Psi_0^{(HF)} \rangle = 0. \tag{6.4.17}$$

Wir haben also gezeigt, daß das Matrixelement  $\langle \Psi_j^a | \widehat{H}_{elec} | \Psi_0^{(HF)} \rangle$  zwischen der Slaterdeterminante des elektronischen Grundzustandes  $\Psi_0^{(HF)}$  [ermittelt durch eine Hartree-Fock-Berechnung] und einer willkürlichen einzelsubstituierten Slaterdeterminante  $\Psi_j^a$  gleich Null ist. Dieses Ergebnis ist als Brillouin's Theorem bekannt.

Wenn wir die Matrix  $\mathbf{H}$  aufstellen, werden wir infolge des Brillouin-Theorems den Wert Null für alle Matrixelemente  $\langle \Psi_j^a | \widehat{H}_{\text{elec}} | \Psi_0^{(\text{HF})} \rangle$  erhalten. Ferner gilt, daß wenn zwei Determinanten  $\Psi_s^{(\text{HF})}$  und  $\Psi_{s'}^{(\text{HF})}$  sich durch mehr als zwei Spinorbitale unterscheiden, das Matrixelement  $\langle \Psi_s^{(\text{HF})} | \widehat{H}_{\text{elec}} | \Psi_{s'}^{(\text{HF})} \rangle$  zwischen ihnen Null werden muß. Dies folgt aus der Tatsache, daß der Operator  $\widehat{H}_{\text{elec}}$  nur Einelektronoperatoren  $\widehat{h}(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i)$  und Zweielektronoperatoren  $\widehat{g}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_{i'})$  enthält. Zwei  $n$ -Elektronen-Determinanten  $\Psi_s^{(\text{HF})}$  und  $\Psi_{s'}^{(\text{HF})}$ , die  $n$  verschiedene Spinorbitale enthalten, müssen also mindestens  $n - 2$  dieser Spinorbitale gemeinsam haben, damit das Matrixelement  $\langle \Psi_s^{(\text{HF})} | \widehat{H}_{\text{elec}} | \Psi_{s'}^{(\text{HF})} \rangle$  nicht Null wird.

		Einzel-Substitutionen	Zweifach-Substitutionen	Dreifache und hoehere Substitutionen
Einzel-Substitutionen	H <sub>00</sub>	0	H <sub>0s</sub>	0
Zweifach-Substitutionen	0			
Dreifache und hoehere Substitutionen	H <sub>0s</sub>			
	0			

Abbildung 6.1: Die Form der Hamiltonmatrix  $\mathbf{H}$  bei einer vollständigen CI-Berechnung.

Eine CI-Berechnung, bei welcher man alle substituierten Determinanten berücksichtigt, die man aufgrund der in der Hartree-Fock-Berechnung ermittelten Raumfunktionen aufstellen kann, nennt man eine *vollständige CI-Berechnung* (“full CI”). Wie oben erwähnt, ist die Anzahl dieser Determinanten

$$N_{\text{Config}} = (2N_{\text{orb}})!/[n!(2N_{\text{orb}} - n)!].$$

Die vollständige CI-Berechnung ist selten praktikabel. Normalerweise ist  $N_{\text{Config}}$  so groß, daß man nicht mit dem vorhandenen Rechner die entsprechende Matrix diagonalisieren kann. Vollständige CI-Berechnungen können nur für Moleküle mit sehr wenig Elektronen [ $n$  klein] durchgeführt werden. Es ist jedoch illustrativ, die allgemeine Struktur der Hamiltonmatrix  $\mathbf{H}$  bei einer vollständigen CI-Berechnung näher zu betrachten. Die Abbildung 6.1 zeigt diese Matrix in schematisierter Form. Wir ordnen die Zeilen und Spalten der Matrix so, daß das Matrixelement

$$H_{00} = \langle \Psi_0^{(\text{HF})} | \widehat{H}_{\text{elec}} | \Psi_0^{(\text{HF})} \rangle, \quad (6.4.18)$$

das dem elektronischen Grundzustand entspricht, in der oberen linken Ecke steht. Danach folgen die einzelsubstituierten Determinanten, die zweifach substituierten Determinanten, die dreifach substituierten Determinanten, und so weiter. Wie schon erwähnt [Abschnitt 6.3] ist das Matrixelement  $H_{00}$  gleich der Hartree-Fock-Energie für den elektronischen Grundzustand. Nun wissen wir, daß bestimmte Elemente in der ersten Zeile [ $H_{0s}$ ] und in der ersten Spalte [ $H_{s0}$ ] der Matrix  $\mathbf{H}$  gleich Null sind. Wenn  $\Psi_s^{(\text{HF})}$  eine einzelsubstituierte Determinante ist, verschwinden nach Brillouin’s Theorem die Matrixelemente  $H_{s0} = H_{0s}^* = \langle \Psi_s^{(\text{HF})} | \widehat{H}_{\text{elec}} | \Psi_0^{(\text{HF})} \rangle$ <sup>4</sup>. Wie oben erwähnt, verschwinden die Matrixelemente  $H_{s0} = H_{0s}^*$  auch, wenn die Determinante  $\Psi_s^{(\text{HF})}$  drei oder mehr Substitutionen enthält. Dies folgt aus der Tatsache, daß der Operator  $\widehat{H}_{\text{elec}}$  nur Einelektronoperatoren  $\widehat{h}(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i)$  und Zweielektronoperatoren  $\widehat{g}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_{i'})$  enthält.

## 6.5 Die begrenzte CI-Berechnung

Wir haben schon erwähnt, daß es in der Praxis kaum möglich ist, eine vollständige CI-Berechnung durchzuführen. Wir müssen also nach vernünftigen Strategien suchen, damit wir die Zahl der Slaterdeterminanten begrenzen können, die wir in der CI-Berechnung berücksichtigen. Im allgemeinen nennt man CI-Berechnungen, bei welchen man die Summandenzahl in der Gleichung (6.3.1) künstlich begrenzt haben, *begrenzte CI-Berechnungen* (*limited CI*).

<sup>4</sup>Es läßt sich zeigen, daß  $H_{ss'} = H_{s's}^*$  ist. Dies ist eine Folge der Tatsache, daß der Operator  $\widehat{H}_{\text{elec}}$  hermitesch [Kapitel 1] ist.

Die Idee liegt nahe, die Entwicklung der Gleichung (6.3.1) nach einer bestimmten *Substitutionszahl* abzubrechen. Das heißt, man berücksichtigt Determinanten mit 0, 1, 2, ...,  $\ell$  Substitutionen, aber vernachlässigt Determinanten mit  $\ell + 1$  oder mehr Substitutionen. Im einfachsten und trivialen Fall vernachlässigen wir *alle* substituierten Determinanten (entsprechend  $\ell = 0$ ). In diesem Falle ist für den elektronischen Grundzustand

$$\Psi_0^{(\text{CI})} = \Psi_0^{(\text{HF})}, \quad (6.5.1)$$

das heißt, die CI-Lösung wird gleich die Hartree-Fock Lösung, und wir haben also durch die CI-Berechnung keine Verbesserung des Ergebnisses erreicht. Für  $\ell = 1$  berücksichtigen wir ausschließlich einzelsubstituierte Determinanten (“*Singles*”) in der Gleichung (6.3.1). Man spricht in diesem Falle von einer *CIS-Berechnung* (*Configuration Interaction, Singles*), und wir können in diesem Falle die Gleichung (6.3.1) wie folgt schreiben

$$\Psi_0^{(\text{CIS})} = a_{00}\Psi_0^{(\text{HF})} + \sum_j^{\text{occ}} \sum_a^{\text{virt}} a_j^a \Psi_j^a, \quad (6.5.2)$$

wobei die erste Summe über besetzte (*occupied*) und die zweite Summe über virtuelle Orbitale läuft. In einer CIS-Berechnung müßte man die Matrix diagonalisieren, die man erhält, wenn man in der Abbildung 6.1 nur das Matrixelement  $H_{00}$  und die Einzelsubstitutionen berücksichtigt. Nach Brillouin’s Theorem wechselwirkt die Basisfunktion  $\Psi_0^{(\text{HF})}$ , die dem elektronischen Grundzustand entspricht, nicht mit den einzelsubstituierten Determinanten  $\Psi_j^a$  [das heißt, daß die entsprechenden Matrixelemente  $\langle \Psi_0^{(\text{HF})} | \widehat{H}_{\text{elec}} | \Psi_j^a \rangle$  alle Null sind]. Man kann einfach zeigen, daß für diese Matrix der kleinste Eigenwert [das heißt, die CIS-Energie des elektronischen Grundzustandes] gleich  $H_{00}$  ist, und für den zugehörigen Eigenvektor wird [in der Notation der Gleichung (6.5.2)]  $a_{00} = 1$  und alle  $a_j^a = 0$ . Folglich wird für den elektronischen Grundzustand die CIS-Wellenfunktion  $\Psi_0^{(\text{CIS})}$  gleich die Hartree-Fock-Wellenfunktion,

$$\Psi_0^{(\text{CIS})} = \Psi_0^{(\text{HF})}, \quad (6.5.3)$$

und die zugehörige CIS-Energie wird gleich der Hartree-Fock-Energie (siehe Abschnitt 6.4)  $H_{00}$ . Die CIS-Berechnung führt also zu denselben Ergebnisse wie die “reine” Hartree-Fock-Berechnung, und man erreicht durch die CIS-Berechnung keine Verbesserung der Hartree-Fock-Resultate.

Die einfachste Möglichkeit, die Ergebnisse der Hartree-Fock-Berechnung zu verbessern, ist die *CID-Berechnung* (*Configuration Interaction, Doubles*), bei welcher man zusammen mit der Determinante  $\Psi_0^{(\text{HF})}$  die zweifach substituierten Determi-

nanten  $\Psi_{jk}^{ab}$  berücksichtigt. In diesem Falle kann man die CI-Wellenfunktion als

$$\Psi_0^{(\text{CID})} = a_{00}\Psi_0^{(\text{HF})} + \sum_{\substack{j < k \\ \text{occ}}} \sum_{\substack{a < b \\ \text{virt}}} a_{jk}^{ab} \Psi_{jk}^{ab} \quad (6.5.4)$$

ausdrücken, wobei wir jetzt über besetzte Orbitalpaare  $jk$  und virtuelle Orbitalpaare  $ab$  summieren. Das CID-Verfahren ist eine in der Quantenchemie häufig verwendete Methode.

Man kann die CID-Ergebnisse etwas verbessern, indem man zusammen mit der Determinante  $\Psi_0^{(\text{HF})}$  sowohl zweifach substituierte Determinanten als auch die einzelsubstituierten Determinanten berücksichtigt. Man nennt das entsprechende Verfahren die *CISD-Berechnung (Configuration Interaction, Singles and Doubles)*. Zwar wechselwirken die einzelsubstituierten Determinanten nicht direkt mit der Determinante  $\Psi_0^{(\text{HF})}$ , so daß die CIS-Berechnung sinnlos war, aber die einzelsubstituierten Determinanten wechselwirken mit den zweifachsubstituierten Determinanten, die wiederum mit der Determinante  $\Psi_0^{(\text{HF})}$  wechselwirken. Es entsteht also eine Art "Kettenreaktion": Die einzelsubstituierten Determinanten beeinflussen die zweifachsubstituierten Determinanten, und die zweifachsubstituierten Determinanten beeinflussen den elektronischen Grundzustand, dargestellt durch die Determinante  $\Psi_0^{(\text{HF})}$ . In der CISD-Berechnung kann man die CI-Wellenfunktion für den elektronischen Grundzustand wie folgt schreiben:

$$\Psi_0^{(\text{CISD})} = a_{00}\Psi_0^{(\text{HF})} + \sum_{\substack{j \\ \text{occ}}} \sum_{\substack{a \\ \text{virt}}} a_j^a \Psi_j^a + \sum_{\substack{j < k \\ \text{occ}}} \sum_{\substack{a < b \\ \text{virt}}} a_{jk}^{ab} \Psi_{jk}^{ab}. \quad (6.5.5)$$

Bei der Diagonalisierung der Matrix  $\mathbf{H}$ , die der Gleichung (6.5.5) entspricht, bestimmt man den optimalen Satz von Entwicklungskoeffizienten  $a_{00}$ ,  $a_j^a$ ,  $a_{jk}^{ab}$ , um die bestmögliche Näherung für die elektronische Energie zu erreichen. Wenn man zuerst eine Hartree-Fock-Berechnung durchführt, dann eine CID-Berechnung, und am Ende eine CISD-Berechnung, wird die in der CISD-Berechnung erreichte Verbesserung der Energie des elektronischen Grundzustandes (gegenüber der CID-Berechnung) normalerweise viel geringer sein als die in der CID-Berechnung erreichte Verbesserung dieser Energie (gegenüber der Hartree-Fock-Berechnung). Weil die einzelsubstituierten Determinanten nämlich nur indirekt mit der Determinante  $\Psi_0^{(\text{HF})}$  des elektronischen Grundzustandes wechselwirken [durch die zweifachsubstituierten Determinanten], hat die Berücksichtigung dieser Determinanten bei der CISD-Berechnung einen sehr viel kleineren Einfluß auf die Energie des elektronischen Grundzustandes. Die Berücksichtigung der zweifachsubstituierten Determinanten [in der CID-Berechnung], die ja direkt mit  $\Psi_0^{(\text{HF})}$  wechselwirken, liefert einen größeren Beitrag zur elektronischen Energie des Grundzustandes.

Im Prinzip wird sich die CI-Energie des elektronischen Grundzustandes verändern, wenn man zusammen mit den einzelsubstituierten und zweifachsubstituierten Determinanten auch dreifachsubstituierte Determinanten, vierfachsubstituierte Determinanten und so weiter berücksichtigt. Diese Determinanten wechselwirken indirekt mit der Determinante des elektronischen Grundzustandes,  $\Psi_0^{(\text{HF})}$ , durch die zweifachsubstituierten Determinanten, genau wie es für die einzelsubstituierten Determinanten der Fall ist. Der Einfluß dieser hochangeregten Substitutionen auf den elektronischen Grundzustand ist aber im allgemeinen klein, und praktische CI-Berechnungen werden deshalb meistens als CID- oder CISD-Berechnungen ausgeführt.

Oft ist es auch nicht praktikabel, *alle* zweifachsubstituierten oder einzelsubstituierten Determinanten in einer CID- oder CISD-Berechnung zu berücksichtigen. Man sucht dann Strategien, um die Anzahl der Determinanten weiter zu begrenzen. Eine oft verwendete Methode ist die sogenannte *Fenster-Technik*. Die Abbildung 6.2 illustriert diese Technik für ein Molekül mit abgeschlossenen Elektronen-Schalen. In der Abbildung 6.2 symbolisieren die waagerechten Striche Spinorbitale und die senkrechten Pfeile Elektronen; ein Spinorbital mit zwei Elektronen ist *besetzt*, ein Spinorbital ohne Elektronen ist *virtuell*. Die Idee ist nun, daß man nur Substitutionen für die Spinorbitale und Elektronen ausführt, die innerhalb des Fensters liegen. Die Abbildung 6.2 A zeigt ein allgemeines Fenster.

In der Abbildung 6.2 B zeigen wir das sogenannte “minimale Fenster” für den Fall abgeschlossener Schalen. Dieses Fenster enthält das *höchste besetzte Molekülorbital* (*highest occupied molecular orbital, HOMO*) und das *niedrigste unbesetzte Molekülorbital* (*lowest unoccupied molecular orbital, LUMO*). Wir können innerhalb des minimalen Fensters 6 Determinanten bilden. Wenn  $\chi_j$  die Raumfunktion des HOMO-Orbitals ist und  $\chi_a$  die des LUMO-Orbitals, können wir diese 6 Determinanten symbolisch aufschreiben. Die erste Determinante entspricht dem elektronischen Grundzustand und ist die Hartree-Fock Determinante:

$$\Psi_0^{(\text{HF})} = |\dots \chi_j \alpha \chi_j \beta|. \quad (6.5.6)$$

Wir charakterisieren jede Determinante durch die Liste ihrer Spinorbitale, wobei die Punkte ... in der Gleichung (6.5.6) die besetzten Orbitale symbolisieren, die ausserhalb des Fensters liegen. Es gibt vier einzelsubstituierte Determinanten, die als

$$\begin{aligned} \psi_2^{(\text{HF})} &= |\dots \chi_j \alpha \chi_a \alpha|, \\ \psi_3^{(\text{HF})} &= |\dots \chi_j \alpha \chi_a \beta|, \\ \psi_4^{(\text{HF})} &= |\dots \chi_j \beta \chi_a \alpha|, \end{aligned}$$

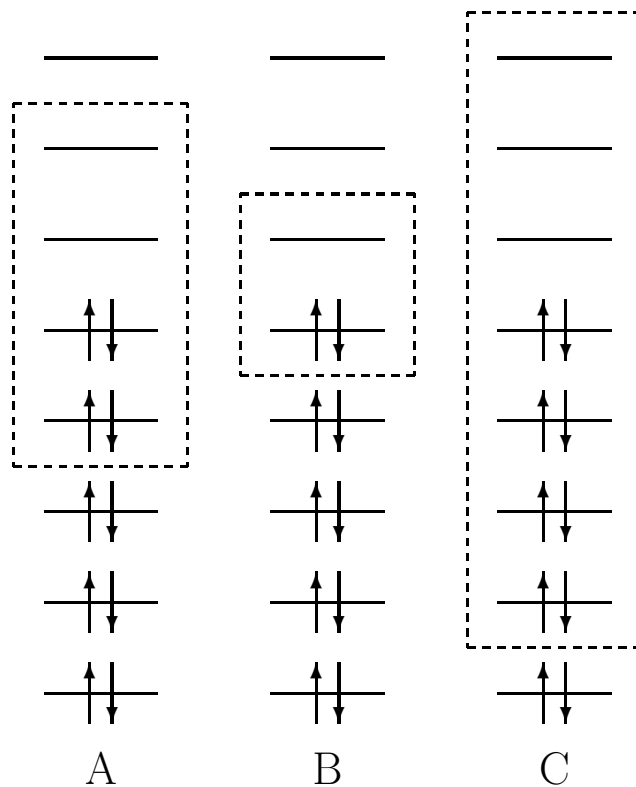


Abbildung 6.2: Die *Fenster-Technik* für die Auswahl substituierter Determinanten bei einer begrenzten CI-Berechnung (für den Fall abgeschlossener Schalen). A. Ein allgemeines Fenster. B. Das minimale Fenster, bei welchem nur Substitutionen zwischen dem höchsten besetzten Orbital (HOMO) und dem niedrigsten unbesetzten Orbital (LUMO). C. Ein Fenster, das die Substitution der Elektronen in den niedrigsten Orbitalen (*“inner shell orbitals”*) verbietet. Die *frozen-core* Näherung.

$$\psi_5^{(\text{HF})} = |\dots \chi_j \beta \chi_a \beta|, \quad (6.5.7)$$

gegeben sind, und eine zweifach substituierte Determinante

$$\psi_6^{(\text{HF})} = |\dots \chi_a \alpha \chi_a \beta|. \quad (6.5.8)$$

Im Abschnitt 4.8 erwähnten wir, daß die exakten Lösungen  $\psi_e$  der elektroni-



schen Schrödingergleichung Eigenfunktionen der elektronischen Spinoperatoren sind (Gleichung (4.8.10)-(4.8.11)):

$$\widehat{\mathbf{S}}^2\psi_e = S(S+1)\psi_e \quad (6.5.9)$$

und

$$\widehat{S}_Z\psi_e = M_S\psi_e. \quad (6.5.10)$$

Wir erwähnten auch im Abschnitt 4.8, daß die in einer RHF-Berechnung ermittelte Hartree-Fock-Determinante  $\Psi_0^{(\text{HF})}$ <sup>5</sup> die Gleichungen (6.5.9)-(6.5.10) erfüllt. Im vorliegenden Fall kann man zeigen,

$$\widehat{\mathbf{S}}^2\Psi_0^{(\text{HF})} = 0(0+1)\Psi_0^{(\text{HF})} \quad (6.5.11)$$

und

$$\widehat{S}_Z\Psi_0^{(\text{HF})} = 0\Psi_0^{(\text{HF})}. \quad (6.5.12)$$

Die substituierten Determinanten in den Gleichungen (6.5.7) und (6.5.8) erfüllen nicht notwendigerweise die Gleichungen (6.5.9) und (6.5.10). Wir können aber einfach auf der Basis dieser Determinanten Funktionen konstruieren, die diese Gleichungen erfüllen. Wenn wir als  $\Psi_j^{(S,M_S)}$  eine Funktion bezeichnen, für welche

$$\widehat{\mathbf{S}}^2\Psi_j^{(S,M_S)} = S(S+1)\Psi_j^{(S,M_S)} \quad (6.5.13)$$

ist und

$$\widehat{S}_Z\Psi_j^{(S,M_S)} = M_S\Psi_j^{(S,M_S)}, \quad (6.5.14)$$

wobei  $j$  ein Laufindex ist, können wir sechs Funktionen, die die Gleichungen (6.5.9) und (6.5.10) erfüllen, konstruieren:

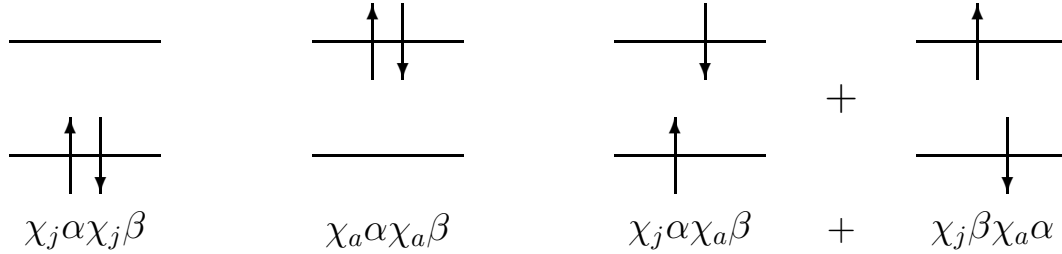
$$\begin{aligned} \Psi_1^{(0,0)} &= \Psi_0^{(\text{HF})}, \\ \Psi_2^{(0,0)} &= |\dots\chi_a\alpha\chi_a\beta|, \\ \Psi_3^{(0,0)} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{|\dots\chi_j\alpha\chi_a\beta| + |\dots\chi_j\beta\chi_a\alpha|\}, \\ \Psi_4^{(1,-1)} &= |\dots\chi_j\beta\chi_a\beta|, \\ \Psi_5^{(1,0)} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{|\dots\chi_j\alpha\chi_a\beta| - |\dots\chi_j\beta\chi_a\alpha|\}, \\ \Psi_6^{(1,1)} &= |\dots\chi_j\alpha\chi_a\alpha|. \end{aligned} \quad (6.5.15)$$

Wir nennen Funktionen mit  $S = 0$  *Singulettfunktionen* und Funktionen mit  $S = 1$  *Triplettfunktionen*, siehe Abschnitt 4.8. Die erhaltenen Funktionen  $\Psi_j^{(S,M_S)}$  sind schematisch in der Abbildung 6.3 dargestellt.

---

<sup>5</sup>Wir betrachten hier den Fall abgeschlossener Schalen und gehen folglich davon aus, daß unsere Orbitale durch eine RHF-Berechnung ermittelt worden sind.

## Singulettfunktionen



## Tripletfunktionen

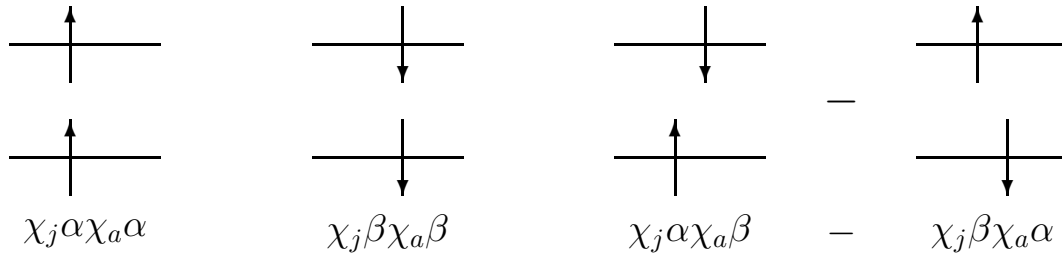


Abbildung 6.3: Basisfunktionen für die CI-Berechnung in der Näherung des minimalen Fensters.

Im Prinzip sollten wir bei der CI-Berechnung in der Näherung des “minimalen Fensters” die Hamiltonmatrix  $\mathbf{H}$  auf der Basis der sechs Determinanten  $\Psi_0^{(\text{HF})}$ ,  $\psi_2^{(\text{HF})}$ ,  $\psi_3^{(\text{HF})}$ ,  $\psi_4^{(\text{HF})}$ ,  $\psi_5^{(\text{HF})}$  und  $\psi_6^{(\text{HF})}$  aufstellen. Es ist aber günstig, statt dessen die neuen Funktionen  $\Psi_j^{(S, M_S)}$ ,  $j = 1, 2, \dots, 6$ , als Basisfunktionen zu benutzen, um eine alternative Matrix mit denselben Eigenwerten,  $\mathbf{H}'$ , aufzustellen. Man kann nämlich zeigen, daß ein Matrixelement  $H'_{j'j} = \langle \Psi_{j'}^{(S', M'_S)} | \widehat{H}_{\text{elec}} | \Psi_j^{(S, M_S)} \rangle$  nur ungleich Null ist, wenn  $S' = S$  und  $M'_S = M_S$  sind. Folglich erhält die Matrix  $\mathbf{H}'$  die folgende einfache Form:

$$\mathbf{H}' = \begin{pmatrix} H'_{11} & H'_{12} & H'_{13} & 0 & 0 & 0 \\ H'_{12}^* & H'_{22} & H'_{23} & 0 & 0 & 0 \\ H'_{13}^* & H'_{23}^* & H'_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & H'_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & H'_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & H'_{66} \end{pmatrix} \quad (6.5.16)$$

Man kann unmittelbar zeigen, daß die diagonalen Matrixelemente  $H'_{44}$ ,  $H'_{55}$  und  $H'_{66}$  Eigenwerte dieser Matrix sind (und daß die *Triplettfunktionen*  $\Psi_4^{(1,-1)}$ ,  $\Psi_5^{(1,0)}$  und  $\Psi_6^{(1,1)}$  Eigenfunktionen sind). Die *Singulettfunktionen*, die Eigenfunktionen sind, müssen durch Diagonalisierung der oberen linken  $3 \times 3$  Ecke der Matrix  $\mathbf{H}'$  ermittelt werden. Durch die Diagonalisierung dieser  $3 \times 3$  Matrix berechnet man den Wert der Energie des elektronischen Grundzustandes in dieser Näherung. Man spricht deshalb von  $3 \times 3$  Konfigurationswechselwirkung [*three-by-three configuration interaction*]. Selbstverständlich ist die Näherung des minimalen Fensters sehr grob. Weil sie aber sehr einfach ist, hat sie Anwendung gefunden, um eine erste grobe Einschätzung der Korrelationsenergie zu erhalten. Deshalb haben wir sie hier erörtert.

Eine Wahl des Fensters, die für praktische Berechnungen sehr wichtig ist, ist die sogenannte “frozen-core”-Näherung (Abb. 6.2 C). Meistens ergibt die Hartree-Fock-Berechnung besetzte Molekülorbitale, die man in zwei Gruppen einteilen kann: Erstens gibt es “innere Orbitale” oder “Kernorbitale” [*core Orbitals*] mit niedrigen Orbitalenergien  $\epsilon_j$ . Die Elektronen in diesen Orbitalen sind auf ein Atom lokalisiert und nehmen nicht an den Bindungen im Molekül teil. Die “äußeren Orbitale” dagegen haben höhere Orbitalenergien. Die Elektronen in diesen Orbitalen können sich zwischen mehreren Atomen bewegen, sie nehmen also an den chemischen Bindungen im Molekül teil. Es hat sich herausgestellt, daß man bei der CI-Berechnung eine gute Näherung erhält, wenn alle Determinanten vernachlässigt werden, bei welchen Kernorbitale substituiert sind. Das Fenster enthält also nicht die niedrigsten besetzten Orbitale (Abb. 6.2 C). Da Kernorbitale also nicht substituiert werden, sagt man, daß der Kern (core) “eingefroren” ist und spricht deshalb von der “frozen-core” Näherung.

Im allgemeinen verläuft eine quantenchemische Berechnung in folgenden Schritten ab: 1. eine Hartree-Fock-Berechnung, bei welcher die Spinorbitale ermittelt werden, mit denen man die Hartree-Fock-Determinante und die substituierten Determinanten aufstellen kann. 2. eine CI-Berechnung, bei welcher man die in der Hartree-Fock-Berechnung ermittelten Determinanten als Basissatz für die Aufstellung der Matrix  $\mathbf{H}$  verwendet. Diese Matrix kann dann diagonalisiert werden.

In dieser zweistufigen Berechnung ist die Hartree-Fock-Berechnung viel “billiger” [in CPU-Zeit] als die CI-Berechnung. Die CPU-Zeit der Hartree-Fock-Berechnung ist nur ein Bruchteil der gesamten CPU-Zeit, die drastisch anwächst, wenn man  $N_{\text{Config}}$  [die Anzahl der Determinanten, die man in der CI-Berechnung berücksichtigt] erhöht. Man hat sich deshalb überlegt, wie man durch semi-empirische oder empirische Korrekturen zur CI-Energie eine “billige” Verbesserung der Ergebnisse erreichen kann. Langhoff und Davidson [S.R. Langhoff und E.R. Davidson, *Int. J.*

*Quantum Chem.* **8**, 61 (1974)] haben eine solche empirische Korrektur vorgeschlagen, die in vielen Fällen mit ziemlichem Erfolg verwendet werden konnte, und die wir deshalb hier erwähnen. Um diese Korrektur benutzen zu können, geht man wie folgt vor:

1. Man führt eine Hartree-Fock-Berechnung durch und erhält für den elektronischen Grundzustand die Hartree-Fock-Energie  $E_0^{\text{HF}}$ .
2. Mit den bei der Hartree-Fock-Berechnung erhaltenen Orbitalen führt man eine CISD-Berechnung durch [normalerweise in der "frozen-core"-Näherung]. Für den elektronischen Grundzustand erhält man also die Energie  $E_0^{(\text{CISD})}$ .
3. Man definiert

$$\Delta E_{\text{CISD}} = E_0^{(\text{CISD})} - E_0^{\text{HF}} \quad (6.5.17)$$

und die Korrekturenergie

$$\Delta E_{\text{Correction}} = (1 - a_{00}^2) \Delta E_{\text{CISD}}, \quad (6.5.18)$$

wobei  $a_{00}$  der in der Gleichung (6.5.5) gegebene Koeffizient der Determinante  $\Psi_0^{(\text{HF})}$  [die dem elektronischen Grundzustand entspricht] ist, die man in der CISD-Näherung für die elektronische Wellenfunktion erhalten hat. Zum Schluss berechnet man eine korrigierte Energie des elektronischen Grundzustandes,

$$E_0^{(\text{CISDQ})} = E_0^{(\text{CISD})} + \Delta E_{\text{Correction}}. \quad (6.5.19)$$

Man bezeichnet normalerweise die korrigierte Energie als  $E_0^{(\text{CISDQ})}$ , weil die Korrekturenergie  $\Delta E_{\text{Correction}}$  zum Teil den Effekt *vierfacher Substitutionen* (*Quadruple substitutions*) beschreibt.

## 6.6 Warum liefert die SCF-CI-Berechnung nicht die exakte Elektronenenergie?

Mit dem Abschnitt 6.5 haben wir die Beschreibung der grundlegenden Ideen der Quantenchemie abgeschlossen. Der prinzipielle Aufbau einer quantenchemischen Berechnung kann wie folgt zusammengefaßt werden:

1. Eine Hartree-Fock-Berechnung, bei welcher wir die elektronischen Wellenfunktionen als einzelne Slaterdeterminanten annähern. Die Hartree-Fock-Berechnung liefert als Ergebnis die optimale Slaterdeterminante für den elektronischen Grundzustand, aber auch, sozusagen als Nebenprodukt, die substituierten Determinanten, die wir mittels der virtuellen Orbitale aufstellen können.
2. Eine CI-Berechnung, bei welcher wir die optimale Slaterdeterminante für den elektronischen Grundzustand zusammen mit den substituierten Determinanten als Basisfunktionen verwenden, um den elektronischen Hamiltonoperator  $\widehat{H}_{\text{elec}}$  zu diagonalisieren.

Wenn man die Ergebnisse einer quantenchemischen Berechnung benutzt, um meßbare physikalische Größen (hauptsächlich Rotations-Vibrations-Energien) durch Lösung des “Kernproblems” Gleichung (2.4.10) zu berechnen, wird man feststellen müssen, daß die berechneten, observierbaren Größen nicht völlig mit experimentell ermittelten Werten derselben Größen übereinstimmen. Man kann meistens auch feststellen, daß die fehlende Übereinstimmung zum größten Teil auf Unzulänglichkeiten in der quantenchemischen Berechnung [und nicht auf die darauffolgende Lösung des Kernproblems] zurückzuführen sind. Man kann jetzt fragen: Welche Näherungen haben wir bei den quantenchemischen Berechnungen gemacht, die die fehlende Übereinstimmung mit experimentellen Daten verursachen?

Mittels eines bei Quantenchemikern beliebten Diagrammes (Abbildung 6.4) können wir diese Näherungen illustrieren. In diesem Diagramm stellen wir uns vor, daß wir in der oberen linken Ecke anfangen. Wir führen zuerst die Hartree-Fock-Berechnung (HF-Berechnung) durch. Wir können die Qualität dieser Berechnung dadurch beeinflussen, daß wir die Größe des Basissatzes [das heißt im wesentlichen die Anzahl  $N_{orb}$  der Basisfunktionen  $\phi_\mu$ ] variieren. Wenn wir mehr Basisfunktionen verwenden [das heißt, wenn wir  $N_{orb}$  vergrößern], erhalten wir durch die optimale Hartree-Fock-Determinante eine bessere Näherung für die Wellenfunktion des elektronischen Grundzustandes. Dieser Prozeß, bei welchem wir  $N_{orb}$  vergrößern, ist in der Abb. 6.4 dadurch dargestellt, daß wir dem senkrechten Pfeil nach unten folgen. Bei  $N_{orb} \rightarrow \infty$  erreichen wir die linke untere Ecke des Diagrammes. Wie schon am Anfang dieses Kapitels erwähnt, finden wir in der linken unteren Ecke aber *nicht* die exakte Lösung des elektronischen Schrödingerproblems. Für  $N_{orb} \rightarrow \infty$ , das heißt, für einen unendlich großen Satz von Basisfunktionen  $\phi_\mu$ , erreichen wir, daß die beiden Teilmengen in der Abbildung 4.2 gleich werden. Mit einem unendlich großen Basissatz kann nämlich jede denkbare Raumfunktion als eine Linearkombination  $\sum_{\mu=1}^{\infty} c_{\mu j} \phi_\mu$  dargestellt werden. In diesem Falle wird die “Gesamtmenge aller  $n$ -Elektronen-Slaterdeterminanten mit  $\chi_j(\mathbf{r}_i) = \sum_{\mu=1}^{N_{orb}} c_{\mu j} \phi_\mu$ ” gleich der “Gesamt-

	Hartree-Fock	Verbesserung der CI-Berechnung →	Vollst. CI
Verbesserung des HF-Basissatzes ↓			
Unendlich grosser Basissatz	Hartree-Fock Grenze		Die exakte Lösung

Abbildung 6.4: Eine schematische Darstellung der theoretischen Modelle der Quantenchemie. Die Verbesserung des Hartree-Fock-Basissatzes  $[\phi_\mu]$  ist senkrecht dargestellt; die Verbesserung der CI-Berechnung durch Berücksichtigung von mehr substituierten Determinanten ist waagrecht dargestellt.

menge aller  $n$ -Elektronen-Slaterdeterminanten". Bei der Hartree-Fock-Berechnung für  $N_{orb} \rightarrow \infty$  würden wir *zwischen allen denkbaren Slaterdeterminanten die* optimale Slaterdeterminante für den elektronischen Grundzustand erhalten. Wir haben aber hierdurch nicht die exakte Lösung des elektronischen Schrödingerproblems erhalten, weil wir auch für  $N_{orb} \rightarrow \infty$  fordern, daß die elektronische Wellenfunktion durch eine Slaterdeterminante angenähert werden kann. Man beschreibt diese Si-

tuation, bei welcher wir in der Hartree-Fock-Berechnung einen unendlich großen Basissatz verwenden, als die *Hartree-Fock-Grenze* (*Englisch: Hartree-Fock Limit*). Die Hartree-Fock-Berechnung liefert in dieser hypothetischen Grenze die genauesten Ergebnisse, die eine Hartree-Fock-Berechnung überhaupt liefern kann.

Die weitere Art von Verbesserung, die wir in die quantenchemischen Berechnung einführen können, ist die Berücksichtigung möglichst vieler substituierte Determinanten bei der CI-Berechnung. Wenn  $N_{\text{Config}}$  die Anzahl der berücksichtigten Determinanten ist, können wir  $N_{\text{Config}}$  vergrößern, bis wir alle in der Hartree-Fock-Berechnung ermittelten Determinanten berücksichtigt haben. Wir haben in diesem Falle die vollständige CI-Berechnung erreicht. Der Prozeß, durch welchen wir  $N_{\text{Config}}$  weiter vergrößern, ist in der Abb. 6.4 dadurch dargestellt, daß wir den waagerechten Pfeil nach rechts folgen. Die vollständige CI-Berechnung [für einen gegebenen Hartree-Fock Basissatz, das heißt einen gegebenen  $N_{\text{orb}}$ ] wird dann am rechten Rand des Diagrammes erreicht. Wir sehen nun, daß die exakte Lösung des elektronischen Schrödingerproblems sich in der unteren rechten Ecke des Diagrammes befindet. Um diese Ecke zu erreichen, müssten wir nicht nur bei der Hartree-Fock-Berechnung einen unendlich großen Basissatz benutzen [damit wir die untere linke Ecke des Diagrammes erreichen], sondern auch die Berechnungen mit unendlich vielen, substituierten Determinanten, die wir für  $N_{\text{orb}} \rightarrow \infty$  erhalten, durchführen [damit wir, ausgehend von der linken unteren Ecke, die rechte untere Ecke erreichen].

Selbstverständlich ist es in der Praxis unmöglich, eine Hartree-Fock-Berechnung mit unendlich vielen Basisfunktionen durchzuführen. Es ist auch unmöglich, eine CI-Berechnung mit unendlich vielen substituierten Determinanten durchzuführen. In Wirklichkeit wird man also nie die untere rechte Ecke des Diagrammes erreichen. Dies erklärt, warum quantenchemische Berechnungen nicht “unendlich” genau sind. Man muß sich aber auch darüber im klaren sein, daß auch für den Fall, wenn man die untere rechte Ecke in Abb. 6.4 erreichen *könnte*, die Berechnung observierbarer Größen immer noch von der Genauigkeit der Born-Oppenheimer Näherung abhängig wäre. Das heißt, selbst wenn die Born-Oppenheimer Potentialfunktion “unendlich” genau wäre, könnten wir wegen der Born-Oppenheimer Näherung nicht die observierbaren Größen “unendlich” genau berechnen.

# Kapitel 7

## Møller-Plesset Störungsrechnung

### 7.1 Rayleigh-Schrödinger Störungsrechnung

Im Abschnitt 1.9 konnten wir zeigen, wie man durch Matrixdiagonalisierung die Eigenwerte  $E_m$  und Eigenfunktionen  $\psi_m$  eines Hamiltonoperators  $\widehat{H}$  ermitteln kann und damit die Schrödingergleichung

$$\widehat{H}\psi_m(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n) = E_m\psi_m(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n) \quad (7.1.1)$$

lösen kann. Wir führten in jenem Abschnitt einen vereinfachten Hamiltonoperator  $\widehat{H}_0$  ein, dessen Schrödingerproblem wir lösen konnten,

$$\widehat{H}_0\phi_k^{(0)}(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n) = E_k^{(0)}\phi_k^{(0)}(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n), \quad (7.1.2)$$

so daß die Eigenwerte  $E_k^{(0)}$  und Eigenfunktionen  $\phi_k^{(0)}$  nun bekannt sind. Wir benutzen weiterhin die Tatsache, daß die Gesamtheit aller Eigenfunktionen  $\phi_k^{(0)}$  ein vollständiges Funktionensystem bildet [Abschnitt 1.8], um eine Eigenfunktion  $\psi_m$  des Hamiltonoperators  $\widehat{H}$  als Linearkombination der bekannten *Basisfunktionen*  $\phi_k^{(0)}$  zu schreiben:

$$\psi_m(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n) = \sum_k c_{km}\phi_k^{(0)}(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n). \quad (7.1.3)$$

Es konnte ferner gezeigt werden, daß die Eigenwerte  $E_m$  und die Entwicklungskoeffizienten  $c_{km}$  als Lösung des Eigenwertproblems einer Matrix [Gleichung (1.9.14)] ermittelt werden können. Dieses Eigenwertproblem kann numerisch gelöst werden,



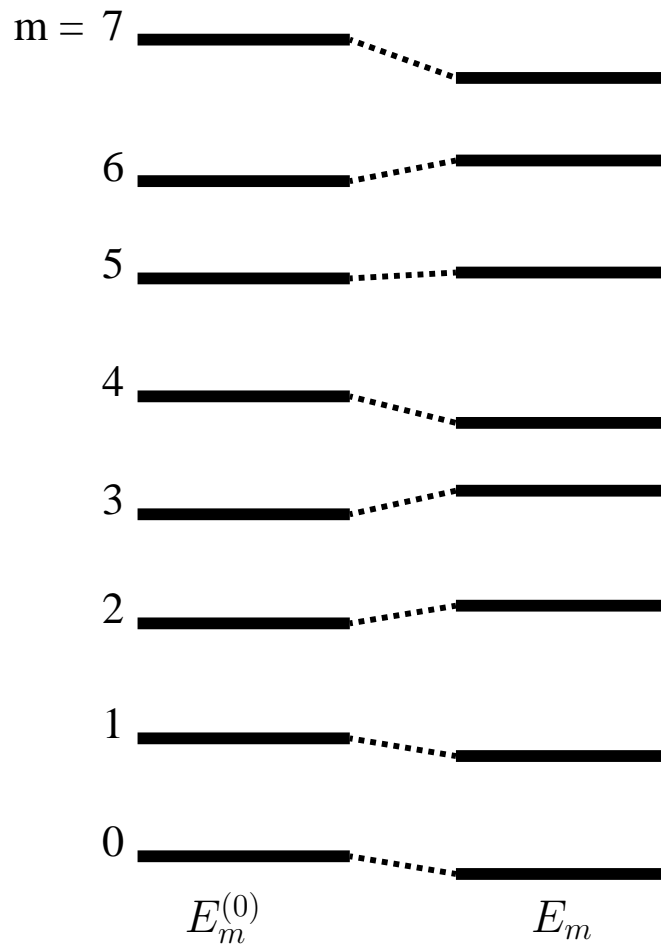


Abbildung 7.1: Die Eigenwerte  $E_m^{(0)}$  des Hamiltonoperators  $\widehat{H}_0$  und die Eigenwerte  $E_m$  des Hamiltonoperators  $\widehat{H}$ . Die Energieabstände  $|E_m - E_m^{(0)}|$  sind klein im Vergleich zu den Abständen  $|E_{m+1}^{(0)} - E_m^{(0)}|$  zwischen den “ungestörten” Energien [In der Abbildung sind die Energieabstände  $|E_m - E_m^{(0)}|$  übertrieben dargestellt].

wenn wir die Funktion  $\psi_m$  durch eine Linearkombination mit endlich vielen Summanden annähern [Gleichung (1.9.15)]

$$\psi_m(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n) \approx \sum_{k=0}^N c_{km} \phi_k^{(0)}(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n). \quad (7.1.4)$$

In diesem Abschnitt beschäftigen wir uns im Grunde genommen mit derselben Problemstellung wie im Abschnitt 1.9, aber wir betrachten hier die besondere

Situation, bei welcher die beiden Operatoren  $\widehat{H}$  und  $\widehat{H}_0$  fast dieselben Eigenwerte haben. Für jeden Eigenwert des Operators  $\widehat{H}_0$ ,  $E_m^{(0)}$ , gibt es also einen Eigenwert des Operators  $\widehat{H}$ ,  $E_m$ , so daß

$$E_m \approx E_m^{(0)}. \quad (7.1.5)$$

Wir illustrieren dieses Verhalten [in etwas übertriebener Weise] in der Abbildung 7.1. Das Energiespektrum  $E_m$  des Operators  $\widehat{H}$  unterscheidet sich also wenig vom Energiespektrum  $E_m^{(0)}$  des Operators  $\widehat{H}_0$ , und man sagt, daß der Operator

$$\widehat{V} = \widehat{H} - \widehat{H}_0, \quad (7.1.6)$$

eine *Störung* des Operators  $\widehat{H}_0$  ist. Damit meint man, daß man den Operator  $\widehat{V}$  als klein gegenüber dem Operator  $\widehat{H}_0$  ansehen kann. Wir werden später im Detail klären, was es genau bedeutet, wenn ein Operator “klein” gegenüber einem anderen Operator ist. Das besondere Verfahren zur angenäherten Lösung der Schrödinger-Gleichung (7.1.1), das man verwenden kann, wenn die beiden Operatoren  $\widehat{H}$  und  $\widehat{H}_0$  wenig voneinander abweichen, nennt man *Störungstheorie* (*perturbation theory*). Wir werden hier kurz die Störungstheorie beschreiben.

Der mathematische Ausgangspunkt für die Herleitung der Störungstheorie ist die Taylorsche Reihe, die wir für eine Funktion  $f(x)$ , die von einer einzigen Variablen  $x$  abhängt, als

$$\begin{aligned} f(x_0 + \lambda) &= f(x_0) + f^{(1)}(x_0)\lambda + \frac{1}{2}f^{(2)}(x_0)\lambda^2 + \dots + \frac{1}{n!}f^{(n)}(x_0)\lambda^n + \dots \\ &= a_0 + a_1\lambda + a_2\lambda^2 + \dots + a_n\lambda^n + \dots, \end{aligned} \quad (7.1.7)$$

schreiben können, wobei  $f^{(n)}$  die  $n$ -te Ableitung der Funktion  $f$  nach der Variablen  $x$  und  $a_n = \frac{1}{n!}f^{(n)}(x_0)$  ist. Kennt man die Funktionswerte  $f(x_0)$ ,  $f^{(1)}(x_0)$ ,  $f^{(2)}(x_0)$ ,  $\dots$ ,  $f^{(\ell)}(x_0)$ , dann kann man die Funktionswerte  $f(x_0 + \lambda)$  mittels der Taylorschen Reihe berechnen. Die Funktionswerte können nur für die Grenze  $\ell \rightarrow \infty$  exakt berechnet werden. In der Praxis jedoch können wir nur einen endlichen Wert für  $\ell$  verwenden und erhalten dadurch angenäherte Funktionswerte. Wenn  $\lambda$  klein ist, ist der Unterschied

$$\begin{aligned} f(x_0 + \lambda) - f(x_0) &= \Delta f = f^{(1)}(x_0)\lambda + \frac{1}{2}f^{(2)}(x_0)\lambda^2 + \dots + \frac{1}{n!}f^{(n)}(x_0)\lambda^n + \dots \\ &= a_1\lambda + a_2\lambda^2 + \dots + a_n\lambda^n + \dots, \end{aligned} \quad (7.1.8)$$

eine kleine *Korrektur* zum Funktionswert  $f(x_0)$ .

Wir betrachten nun das allgemeine Problem, bei welchem wir die Eigenwerte  $E_m^{(0)}$  des Operators  $\widehat{H}_0$  kennen, aber die Eigenwerte  $E_m$  des Operators  $\widehat{H}$  berechnen

möchten. Wenn die Gleichung (7.1.5) erfüllt ist, können wir formal den Unterschied  $\Delta E_m = E_m - E_m^{(0)}$  als eine kleine Korrektur zur Energie  $E_m^{(0)}$  betrachten, genau wie man in der Gleichung (7.1.8) den Unterschied  $\Delta f$  als eine kleine Korrektur des Funktionswertes  $f(x_0)$  betrachten kann. Das Ziel der Störungsrechnung ist es, durch eine geschickte Anwendung der Taylorsche Reihe die Korrektur  $\Delta E_m$  in derselben Weise zu berechnen, wie man in der Gleichung (7.1.8) die Korrektur  $\Delta f$  berechnet.

Man kann jetzt fragen, wie man überhaupt im vorliegenden Fall die Taylorsche Reihe ins Spiel bringen kann. Man benötigt dazu einen besonderen Trick. Dieser Trick besteht in der Einführung eines sogenannten *Störungsparameters*  $\lambda$ , wobei  $0 \leq \lambda \leq 1^1$ , und eines neuen Hamiltonoperators

$$\widehat{\mathcal{H}}(\lambda) = \widehat{H}_0 + \lambda \widehat{V}. \quad (7.1.9)$$

Offensichtlich ist  $\widehat{\mathcal{H}}(\lambda = 0) = \widehat{H}_0$  und  $\widehat{\mathcal{H}}(\lambda = 1) = \widehat{H}$ . Wir möchten jetzt das allgemeine Eigenwertproblem des Hamiltonoperators  $\widehat{\mathcal{H}}(\lambda)$  lösen:

$$\begin{aligned} \widehat{\mathcal{H}}(\lambda)\psi_m^{(\lambda)}(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n) \\ = E_m(\lambda)\psi_m^{(\lambda)}(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n), \end{aligned} \quad (7.1.10)$$

wobei wir explizit angeben, daß die Eigenwerte und Eigenfunktionen dieses Operators von  $\lambda$  abhängen. Da die Eigenfunktionen des Hamiltonoperators  $\widehat{H}_0$ ,  $\phi_k^{(0)}$ , ein vollständiges Funktionensystem bilden, können wir ohne Einschränkung die Eigenfunktion  $\psi_m^{(\lambda)}$  als eine Linearkombination dieser Funktionen schreiben:

$$\begin{aligned} \psi_m^{(\lambda)}(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n) \\ = \sum_k c_{km}(\lambda)\phi_k^{(0)}(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n). \end{aligned} \quad (7.1.11)$$

Wir haben nun  $\lambda$ -abhängige Eigenwerte  $E_m(\lambda)$  des Hamiltonoperators  $\widehat{\mathcal{H}}(\lambda)$  eingeführt. Dabei haben wir die Eigenfunktionen  $\psi_m^{(\lambda)}$  dieses Operators durch  $\lambda$ -abhängige Entwicklungskoeffizienten  $c_{km}(\lambda)$  ausgedrückt. Der Trick der *Rayleigh-Schrödinger'schen Störungsrechnung*, ist nun, diese Funktionen als Taylorsche Reihen in  $\lambda$  auszudrücken:

$$E_m(\lambda) = E_m^{(0)} + E_m^{(1)}\lambda + E_m^{(2)}\lambda^2 + E_m^{(3)}\lambda^3 + \dots \quad (7.1.12)$$

und

$$c_{km}(\lambda) = c_{km}^{(0)} + c_{km}^{(1)}\lambda + c_{km}^{(2)}\lambda^2 + c_{km}^{(3)}\lambda^3 + \dots \quad (7.1.13)$$

---

<sup>1</sup>Der Störungsparameter hat keine physikalische Bedeutung. Wir brauchen ihn nur, um formal die Energiekorrektur  $\Delta E_m$  als eine Taylorsche Reihe in  $\lambda$  schreiben zu können.

Für  $\lambda = 0$  ist  $\widehat{\mathcal{H}}(\lambda = 0) = \widehat{H}_0$ , und wir erhalten, wie erwartet, aus der Gleichung (7.1.12)

$$E_m(\lambda = 0) = E_m^{(0)}. \quad (7.1.14)$$

Ferner erhalten wir aus der Gleichung (7.1.13)

$$c_{km}(\lambda = 0) = c_{km}^{(0)}. \quad (7.1.15)$$

Wir wissen aber, daß die Eigenfunktionen des Hamiltonoperators  $\widehat{\mathcal{H}}(\lambda = 0)$  mit den Eigenfunktionen des Hamiltonoperators  $\widehat{H}_0$  identisch sind, das heißt

$$\psi_m^{(\lambda=0)} = \phi_m^{(0)}, \quad (7.1.16)$$

und mit Hilfe dieser Gleichung und der Gleichung (7.1.11) ergibt sich

$$c_{km}^{(0)} = \delta_{km}, \quad (7.1.17)$$

wobei  $\delta_{km}$  das Kronecker-Symbol [Gleichung (4.3.5)] ist.

Das Ziel der Störungsrechnung ist nun die Berechnung der Näherungswerte für die Eigenwerte und Eigenfunktionen des Operators  $\widehat{H} = \widehat{\mathcal{H}}(\lambda = 1)$ . Wenn man die Entwicklungskoeffizienten  $E_m^{(i)}$  und  $c_{km}^{(i)}$ ,  $i = 0, 1, 2, \dots, \ell$  kennen würde, könnte man diese angenäherten Werte berechnen, indem man in den Gleichungen (7.1.12) und (7.1.13)  $\lambda = 1$  setzen würde [und die Summationen beim Term  $E_m^{(\ell)}\lambda^\ell$  beziehungsweise  $c_{km}^{(\ell)}\lambda^\ell$  abbrechen würde]. Es stellt sich jedoch heraus, daß man anhand der Schrödingergleichung (7.1.10) tatsächlich die Entwicklungskoeffizienten  $E_m^{(i)}$  und  $c_{km}^{(i)}$ ,  $i = 0, 1, 2, \dots, \ell$ , für einen willkürlichen  $\ell$ -Wert berechnen kann. Wir werden hier skizzieren, wie man diese Berechnung durchführt.

Als ersten Schritt setzen wir die Gleichung (7.1.11) in die Gleichung (7.1.10) ein:

$$\begin{aligned} & \sum_k c_{km}(\lambda) \left\{ \widehat{H}_0 + \lambda \widehat{V} \right\} \phi_k^{(0)}(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n) \\ &= \sum_k c_{km}(\lambda) E_m(\lambda) \phi_k^{(0)}(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n), \end{aligned} \quad (7.1.18)$$

wobei wir die Gleichung (7.1.9) benutzt haben. Benutzen wir die Beziehung  $\widehat{H}_0 \phi_k^{(0)} = E_k^{(0)} \phi_k^{(0)}$  [Gleichung (7.1.2)], können wir die Gleichung (7.1.18) in die folgende Form überführen:

$$\begin{aligned} & \sum_k c_{km}(\lambda) \left\{ E_k^{(0)} + \lambda \widehat{V} \right\} \phi_k^{(0)}(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n) \\ &= \sum_k c_{km}(\lambda) E_m(\lambda) \phi_k^{(0)}(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n). \end{aligned} \quad (7.1.19)$$

Wir folgen nun dem im Abschnitt 1.9 beschriebenen Verfahren, indem wir zunächst mit der konjugiert komplexen Basisfunktion  $\phi_n^{(0)*}$  beide Seiten dieser Gleichung multiplizieren und dann über den gesamten Konfigurationsraum integrieren:

$$\begin{aligned} & \sum_k c_{km}(\lambda) \left\{ E_k^{(0)} \int \phi_n^{(0)*} \phi_k^{(0)} dV + \lambda \int \phi_n^{(0)*} \widehat{V} \phi_k^{(0)} dV \right\} \\ &= \sum_k c_{km}(\lambda) E_m(\lambda) \int \phi_n^{(0)*} \phi_k^{(0)} dV. \end{aligned} \quad (7.1.20)$$

Wir definieren

$$\langle \phi_n^{(0)} | \widehat{V} | \phi_k^{(0)} \rangle = \int \phi_n^{(0)*} \widehat{V} \phi_k^{(0)} dV. \quad (7.1.21)$$

Ferner nehmen wir an, daß die Funktionen  $\phi_k^{(0)}$  normiert sind, und, da sie gleichzeitig die Eigenfunktionen des hermiteschen Operators  $\widehat{H}_0$  sind, kann man beweisen, daß sie orthogonal zueinander sein müssen.<sup>2</sup> Wir können dies wie folgt zusammenfassen:

$$\int \phi_n^{(0)*} \phi_k^{(0)} dV = \delta_{nk}, \quad (7.1.22)$$

wobei das Kronecker-Symbol durch die Gleichung (4.3.5) definiert ist. Wenn wir die Gleichungen (7.1.21) und (7.1.22) in die Gleichung (7.1.20) einsetzen, erhalten wir

$$c_{nm}(\lambda) \{ E_m(\lambda) - E_n^{(0)} \} = \lambda \sum_k \langle \phi_n^{(0)} | \widehat{V} | \phi_k^{(0)} \rangle c_{km}(\lambda). \quad (7.1.23)$$

In den formalen Rechnungen, die wir hier durchgeführt haben, beabsichtigten wir das Eigenwertproblem (7.1.10) für einen willkürlichen Wert von  $\lambda$  [ $0 \leq \lambda \leq 1$ ] zu lösen. Wir erhielten also die Eigenwerte  $E_m(\lambda)$  und die Entwicklungskoeffizienten  $c_{km}(\lambda)$  als Funktionen von  $\lambda$ . Wenn man diese Reihenentwicklungen in die Gleichung (7.1.23) einsetzt, kann man die Koeffizienten  $E_m^{(\ell)}$  und  $c_{km}^{(\ell)}$ ,  $\ell = 0, 1, 2, \dots$ , bestimmen. Zum Beispiel erhält man, wenn man die Reihenentwicklung bei  $\lambda^4$  abbricht, die Gleichung (7.1.23) in folgender Form

$$\begin{aligned} & [c_{nm}^{(0)} (E_m^{(0)} - E_n^{(0)})] \\ &+ \lambda [c_{nm}^{(0)} E_m^{(1)} + c_{nm}^{(1)} (E_m^{(0)} - E_n^{(0)})] \\ &+ \lambda^2 [c_{nm}^{(0)} E_m^{(2)} + c_{nm}^{(1)} E_m^{(1)} + c_{nm}^{(2)} (E_m^{(0)} - E_n^{(0)})] \\ &+ \lambda^3 [c_{nm}^{(0)} E_m^{(3)} + c_{nm}^{(1)} E_m^{(2)} + c_{nm}^{(2)} E_m^{(1)} + c_{nm}^{(3)} (E_m^{(0)} - E_n^{(0)})] \end{aligned}$$

---

<sup>2</sup>Wir haben diese Tatsache nicht im Abschnitt 1.9 [Gleichung (1.9.14)] eingeführt, weil wir die Ähnlichkeit zwischen der Gleichung (1.9.14) und den Roothaan-Hallschen Gleichungen (4.6.2) unterstreichen wollten.

$$\begin{aligned}
& + \lambda^4 \left[ c_{nm}^{(0)} E_m^{(4)} + c_{nm}^{(1)} E_m^{(3)} + c_{nm}^{(2)} E_m^{(2)} + c_{nm}^{(3)} E_m^{(1)} + c_{nm}^{(4)} (E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) \right] \\
& = \lambda \sum_k \langle \phi_n^{(0)} | \widehat{V} | \phi_k^{(0)} \rangle c_{km}^{(0)} + \lambda^2 \sum_k \langle \phi_n^{(0)} | \widehat{V} | \phi_k^{(0)} \rangle c_{km}^{(1)} \\
& + \lambda^3 \sum_k \langle \phi_n^{(0)} | \widehat{V} | \phi_k^{(0)} \rangle c_{km}^{(2)} + \lambda^4 \sum_k \langle \phi_n^{(0)} | \widehat{V} | \phi_k^{(0)} \rangle c_{km}^{(3)}. \tag{7.1.24}
\end{aligned}$$

Der Trick ist nun, daß man die Koeffizienten von  $\lambda^i$  auf beiden Seiten dieser Gleichung für  $i = 0, 1, 2, \dots$  vergleicht.

Für  $\lambda^0$  erhält man

$$c_{nm}^{(0)} (E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) = 0. \tag{7.1.25}$$

Wir sehen, daß die durch die Gleichung (7.1.17) gegebenen Werte für  $c_{km}^{(0)}$  die obige Gleichung erfüllen.

Für  $\ell > 0$  erhält man für die Koeffizienten von  $\lambda^\ell$

$$\sum_{j=0}^{\ell-1} c_{nm}^{(j)} E_m^{(\ell-j)} + c_{nm}^{(\ell)} (E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) = \sum_k \langle \phi_n^{(0)} | \widehat{V} | \phi_k^{(0)} \rangle c_{km}^{(\ell-1)} \tag{7.1.26}$$

indem wir auf der linken Seite der Gleichung (7.1.26) den Koeffizienten von  $\lambda^\ell$  auf der linken Seite der Gleichung (7.1.24) aufschreiben. Auf der rechten Seite der Gleichung (7.1.26) finden wir den Koeffizienten von  $\lambda^\ell$ , der auf der rechten Seite der Gleichung (7.1.24) zu finden ist. Die Gleichungen (7.1.26) für  $\lambda = 0, 1, 2, \dots$  können systematisch gelöst werden und wir werden diesen Lösungsweg skizzieren.

Für  $\ell = 1$  wird die Gleichung (7.1.26)

$$c_{nm}^{(0)} E_m^{(1)} + c_{nm}^{(1)} (E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) = \sum_k \langle \phi_n^{(0)} | \widehat{V} | \phi_k^{(0)} \rangle c_{km}^{(0)}. \tag{7.1.27}$$

Wir betrachten zunächst diese Gleichung für  $n = m$  und erhalten in diesem speziellen Falle mit Hilfe der Gleichung (7.1.17)

$$E_m^{(1)} = \langle \phi_m^{(0)} | \widehat{V} | \phi_m^{(0)} \rangle. \tag{7.1.28}$$

Für  $m \neq n$  können wir die Gleichung (7.1.27) wie folgt umformen

$$c_{nm}^{(1)} = \frac{\langle \phi_n^{(0)} | \widehat{V} | \phi_m^{(0)} \rangle}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}}. \tag{7.1.29}$$

Der Koeffizient  $c_{mm}^{(1)}$  kann nicht ermittelt werden. Man kann ihn willkürlich wählen. Im allgemeinen wählt man  $c_{mm}^{(1)} = 0$ .

Diesen Prozeß kann man im Prinzip für jede höhere  $\lambda$ -Potenz fortsetzen. Man wird einsehen, daß die Koeffizienten  $c_{mm}^{(\ell)}$ ,  $\ell = 1, 2, 3, \dots$ , durch die allgemeinen Gleichungen (7.1.26) nicht ermittelt werden können. Folglich sind diese Koeffizienten willkürlich wählbar. Man setzt  $c_{mm}^{(\ell)} = 0$ . Mit dieser Wahl kann man für  $n = m$  die allgemeinen Gleichungen (7.1.26) wie folgt umschreiben

$$c_{mm}^{(0)} E_m^{(\ell)} = \sum_k \langle \phi_n^{(0)} | \widehat{V} | \phi_k^{(0)} \rangle c_{km}^{(\ell-1)} \quad (7.1.30)$$

oder mit der Gleichung (7.1.17) ergibt sich

$$E_m^{(\ell)} = \sum_k \langle \phi_n^{(0)} | \widehat{V} | \phi_k^{(0)} \rangle c_{km}^{(\ell-1)}. \quad (7.1.31)$$

Für  $m \neq n$  liefert die Gleichung (7.1.27) die Werte für  $c_{nm}^{(\ell)}$ :

$$c_{nm}^{(\ell)} = \frac{1}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}} \left\{ \sum_k \langle \phi_n^{(0)} | \widehat{V} | \phi_k^{(0)} \rangle c_{km}^{(\ell-1)} - \sum_{j=0}^{\ell-1} c_{nm}^{(j)} E_m^{(\ell-j)} \right\}. \quad (7.1.32)$$

In den Gleichungen (7.1.31) und (7.1.32) sind die Grössen  $E_k^{(0)}$  und  $\langle \phi_n^{(0)} | \widehat{V} | \phi_k^{(0)} \rangle$  [wobei  $n$  und  $k$  willkürlich sind] von Anfang an bekannt. Wir sehen nun ein, daß wenn wir [Gleichung (7.1.29)] die Koeffizienten  $c_{nm}^{(1)}$  ermittelt haben, wir durch die Gleichung (7.1.31) die Koeffizienten  $E_m^{(2)}$  berechnen können. Ferner wird eine Untersuchung der Indizes auf der rechten Seite der Gleichung (7.1.32) zeigen, daß wir jetzt alle notwendigen Informationen gesammelt haben, um die Koeffizienten  $c_{nm}^{(2)}$  zu berechnen. Allgemein können wir sagen, daß wenn wir für einen willkürlichen  $\ell$ -Wert alle Koeffizienten  $E_m^{(\ell')}$  und  $c_{nm}^{(\ell')}$ ,  $\ell' = 0, 1, 2, \dots, \ell$ , kennen, wir die notwendigen Informationen haben, um die Koeffizienten  $E_m^{(\ell+1)}$  und  $c_{nm}^{(\ell+1)}$  zu berechnen. Wenn wir also  $E_m^{(1)}$  und  $c_{nm}^{(1)}$  mit Hilfe der Gleichungen (7.1.28) und (7.1.29) ermittelt haben, können wir auch die Koeffizienten  $E_m^{(2)}$  und  $c_{nm}^{(2)}$  berechnen. Ferner können wir die Koeffizienten  $E_m^{(3)}$  und  $c_{nm}^{(3)}$  sowie die Koeffizienten  $E_m^{(4)}$  und  $c_{nm}^{(4)}$  berechnen. Und so weiter. Wir sagen, daß wir die Gleichungen (7.1.31) und (7.1.32) *rekursiv* lösen.

Es gibt zwei Möglichkeiten, das rekursive Verfahren durchzuführen. Man kann einmal die Berechnung numerisch durchführen und die *numerischen Werte* für  $E_m^{(\ell)}$  und  $c_{nm}^{(\ell)}$  im Rechner abspeichern. Die andere Möglichkeit besteht darin, die Gleichungen (7.1.31) und (7.1.32) algebraisch zu behandeln und analytische Ausdrücke für die Koeffizienten  $E_m^{(\ell)}$  und  $c_{nm}^{(\ell)}$  als Funktionen der Grössen  $E_k^{(0)}$  und  $\langle \phi_n^{(0)} | \widehat{V} | \phi_k^{(0)} \rangle$  abzuleiten. Diese algebraische Methode wird allerdings schnell sehr mühsam und kann nur für kleine  $\ell$ -Werte durchgeführt werden. So sind die Korrektorkoeffizienten zweiter Ordnung  $E_m^{(2)}$  und  $c_{nm}^{(2)}$  gegeben durch:

$$E_m^{(2)} = \sum_{k \neq m} \frac{\langle \phi_m^{(0)} | \widehat{V} | \phi_k^{(0)} \rangle \langle \phi_k^{(0)} | \widehat{V} | \phi_m^{(0)} \rangle}{E_m^{(0)} - E_k^{(0)}}, \quad (7.1.33)$$

und (für  $n \neq m$ )

$$c_{nm}^{(2)} = \sum_{k \neq m} \frac{\left\{ \langle \phi_n^{(0)} | \widehat{V} | \phi_k^{(0)} \rangle - \delta_{kn} \langle \phi_m^{(0)} | \widehat{V} | \phi_m^{(0)} \rangle \right\} \langle \phi_k^{(0)} | \widehat{V} | \phi_m^{(0)} \rangle}{(E_m^{(0)} - E_k^{(0)}) (E_m^{(0)} - E_n^{(0)})}. \quad (7.1.34)$$

Der Koeffizient  $c_{mm}^{(2)} = 0$ . Ferner ist die Energiekorrektur dritter Ordnung  $E_m^{(3)}$  gegeben durch den Ausdruck

$$E_m^{(3)} = \sum_{n \neq m} \sum_{k \neq m} \langle \phi_m^{(0)} | \widehat{V} | \phi_n^{(0)} \rangle \times \frac{\left\{ \langle \phi_n^{(0)} | \widehat{V} | \phi_k^{(0)} \rangle - \delta_{kn} \langle \phi_m^{(0)} | \widehat{V} | \phi_m^{(0)} \rangle \right\} \langle \phi_k^{(0)} | \widehat{V} | \phi_m^{(0)} \rangle}{(E_m^{(0)} - E_k^{(0)}) (E_m^{(0)} - E_n^{(0)})}. \quad (7.1.35)$$

Wenn wir jetzt rekursiv die Koeffizienten  $E_m^{(\ell')}$  und  $c_{nm}^{(\ell')}$  zu einer gegebenen Ordnung  $\ell'$ , das heißt für  $\ell' = 0, 1, 2, \dots, \ell$ , berechnet haben, erhalten wir die angenäherten Lösungen der Schrödingergleichung (7.1.1), wenn wir in den Gleichungen (7.1.12) und (7.1.13)  $\lambda = 1$  setzen. Für  $\lambda = 1$  ist ja  $\widehat{\mathcal{H}}(\lambda = 1) = \widehat{H}$ , und das Schrödingerproblem (7.1.10) des Hamiltonoperators  $\widehat{\mathcal{H}}(\lambda)$ , das wir durch die Störungsrechnung formal gelöst haben, wird dann mit dem Schrödingerproblem (7.1.1) des Hamiltonoperators  $\widehat{H}$ , das wir eigentlich lösen möchten, identisch. Als angenäherte Lösungen der Schrödingergleichung (7.1.1) betrachten wir also die Energien [Gleichung (7.1.12) für  $\lambda = 1$ ]

$$E_m^{\ell. \text{ Ordnung}} = E_m^{(0)} + E_m^{(1)} + E_m^{(2)} + E_m^{(3)} + \dots + E_m^{(\ell)} \quad (7.1.36)$$

und die zugehörigen Entwicklungskoeffizienten [Gleichung (7.1.13) für  $\lambda = 1$ ]

$$c_{km}^{\ell. \text{ Ordnung}} = c_{km}^{(0)} + c_{km}^{(1)} + c_{km}^{(2)} + c_{km}^{(3)} + \dots + c_{km}^{(\ell)}. \quad (7.1.37)$$

Damit können wir die angenäherten Wellenfunktionen wie folgt berechnen [Gleichung (7.1.3)]:

$$\begin{aligned} \psi_m^{\ell. \text{ Ordnung}}(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n) \\ = \sum_k c_{km}^{\ell. \text{ Ordnung}} \phi_k^{(0)}(q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_{n-1}, q_n). \end{aligned} \quad (7.1.38)$$

Zum Schluß sollten wir diskutieren, unter welchen Umständen wir die Störungsrechnung anwenden können. Wenn wir die Korrekturen  $E_m^{(\ell)}$  und  $c_{nm}^{(\ell)}$  für  $\ell \rightarrow \infty$  berechnen würden, würden die angenäherten Lösungen  $E_m^{\infty. \text{ Ordnung}}$  und  $c_{km}^{\infty. \text{ Ordnung}}$



identisch mit den exakten Lösungen sein. Es wäre aber kaum sinnvoll, die exakten Lösungen in dieser Weise zu ermitteln. Wenn wir eine Störungsrechnung zu sehr hoher Ordnung durchführen würden, würde dies dieselbe Arbeit erfordern, als wenn die Matrixdarstellung des Hamiltonoperators direkt diagonalisiert würde, wie es in Abschnitt 1.9 beschrieben wurde. Damit eine Störungsrechnung sinnvoll ist, müssen wir fordern, daß Ergebnisse niedriger Ordnung, zum Beispiel  $E_m^{4. \text{ Ordnung}}$  und  $c_{km}^{4. \text{ Ordnung}}$ , eine akzeptable Näherung der exakten Lösungen liefern. Damit dies der Fall ist, müssen die Koeffizienten  $E_m^{(\ell)}$  und  $c_{nm}^{(\ell)}$ ,  $\ell > 0$ , *kleine Korrekturen* der Koeffizienten  $E_m^{(0)}$  und  $c_{nm}^{(0)}$  sein. Insbesondere muß gelten, daß

$$|E_m^{(1)}| \ll |E_m^{(0)}| \quad (7.1.39)$$

und

$$|c_{nm}^{(1)}| \ll |c_{mm}^{(0)}| = 1. \quad (7.1.40)$$

Die Gleichungen (7.1.28) und (7.1.29) zeigen, daß diese Bedingungen erfüllt sein werden, wenn ( $m \neq n$ )

$$|\langle \phi_n^{(0)} | \hat{V} | \phi_m^{(0)} \rangle| \ll |E_m^{(0)} - E_n^{(0)}|. \quad (7.1.41)$$

Um Störungstheorie anwenden zu können, müssen wir also fordern, daß die nicht-diagonalen Elemente des Operators  $\hat{V}$  sehr viel kleiner sind als die Energieabstände zwischen den Energien nullter Ordnung. Man kann zeigen: Wenn diese Bedingung erfüllt ist, die Korrekturkoeffizienten  $E_m^{(\ell)}$  und  $c_{nm}^{(\ell)}$  schnell kleiner werden, wenn  $\ell$  wächst. Man sagt, daß die Reihenentwicklungen (7.1.12) und (7.1.13) schnell *konvergieren*. Die Gleichung (7.1.41) ist also die allgemeine Bedingung für die Anwendung von Störungstheorie.

Wir haben hier die Störungstheorie für den Fall beschrieben, bei welchem der “ungestörte” Zustand  $\phi_m^{(0)}$  *nicht entartet* ist. Das heißt, daß es für den Eigenwert  $E_m^{(0)}$  nur *eine* Eigenfunktion  $\phi_m^{(0)}$  gibt, die eine Lösung der Schrödingergleichung (7.1.2) ist. Im Falle, wenn es mehrere Wellenfunktionen  $\phi_{m,k}^{(0)}$ ,  $k = 1, 2, \dots, k_{\max}$  gibt, die zum selben Eigenwert  $E_m^{(0)}$  gehören, spricht man von einem  $k_{\max}$ -*fach entartetem* Zustand. Im diesem Falle muß die Störungstheorie modifiziert werden, aber wir werden hier nicht näher darauf eingehen.

## 7.2 Møller-Plesset Störungsrechnung

Die von C. Møller und M.S. Plesset [*Phys. Rev.* **46**, 618 (1934)] eingeführte Störungsrechnung verwendet die Rayleigh-Schrödinger Störungstheorie [Abschnitt 7.1] zur

Lösung des elektronischen Eigenwertproblems [Gleichung (3.2.11)]

$$\widehat{H}_{\text{elec}}\psi_e = E_{\text{elec}}\psi_e. \quad (7.2.1)$$

Wir werden jetzt beschreiben, wie man den Operator nullter Ordnung  $\widehat{H}_0$  [Gleichung (7.1.2)] ermitteln kann. Wenn wir die Definitionen der Matrixelemente  $H_{\mu\nu}^{\text{core}}$  [Gleichung (4.4.13)] und  $(\mu\nu|\lambda\sigma)$  [Gleichung (4.4.14)] in die Definition der Fock'schen Matrix  $\mathbf{F}$  [Gleichung (4.5.8)] einsetzen, erhalten wir (*für den Fall abgeschlossener Schalen!*) den folgenden Ausdruck für die Elemente dieser Matrix,

$$\begin{aligned} F_{\mu\nu} = & \int \phi_\mu(\mathbf{r}_1)^* \left\{ -\frac{1}{2} \left[ \frac{\partial^2 \phi_\nu}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 \phi_\nu}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2 \phi_\nu}{\partial z_1^2} \right] \right. \\ & - \left. \sum_{\alpha=1}^N \frac{C_\alpha \phi_\nu(\mathbf{r}_1)}{\sqrt{(X_\alpha^{(0)} - x_1)^2 + (Y_\alpha^{(0)} - y_1)^2 + (Z_\alpha^{(0)} - z_1)^2}} \right\} dV_1 \\ & + \sum_{\lambda=1}^{N_{orb}} \sum_{\sigma=1}^{N_{orb}} P_{\lambda\sigma} \left\{ \int \int \frac{\phi_\mu(\mathbf{r}_1)^* \phi_\lambda(\mathbf{r}_2)^* \phi_\nu(\mathbf{r}_1) \phi_\sigma(\mathbf{r}_2)}{\sqrt{(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2}} dV_1 dV_2 \right. \\ & \left. - \frac{1}{2} \int \int \frac{\phi_\mu(\mathbf{r}_1)^* \phi_\lambda(\mathbf{r}_2)^* \phi_\sigma(\mathbf{r}_1) \phi_\nu(\mathbf{r}_2)}{\sqrt{(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2}} dV_1 dV_2 \right\}. \quad (7.2.2) \end{aligned}$$

Es ist nun erforderlich, den sogenannten *Fock-Operator*  $\widehat{\mathcal{F}}(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i)$  durch die folgenden Gleichung zu definieren:

$$F_{\mu\nu} = \langle \phi_\mu | \widehat{\mathcal{F}}(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i) | \phi_\nu \rangle = \int \phi_\mu(\mathbf{r}_1)^* \widehat{\mathcal{F}}(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i) \phi_\nu(\mathbf{r}_1) dV_1. \quad (7.2.3)$$

Der Fock-Operator  $\widehat{\mathcal{F}}(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i)$  ist also so definiert, daß die Fock'sche Matrix  $\mathbf{F}$  seine Matrixdarstellung im Basissatz  $\phi_\mu$ ,  $\mu = 1, 2, 3, \dots, N_{orb}$  ist. Wenn wir die Gleichungen (7.2.1) und (7.2.3) vergleichen, sehen wir, daß wir  $\widehat{\mathcal{F}}(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i)$  als eine Summe dreier Operatoren schreiben können:

$$\widehat{\mathcal{F}}(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i) = \widehat{h}(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i) + \widehat{J}(\mathbf{r}_i) - \frac{1}{2} \widehat{K}(\mathbf{r}_i), \quad (7.2.4)$$

wobei der Operator  $\widehat{h}(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i)$  in der Gleichung (3.2.3) definiert ist:

$$\begin{aligned} & \left\{ \widehat{h}(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i) \phi_\nu \right\}(\mathbf{r}_i) \\ & = \left\{ -\frac{1}{2} \left[ \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right] \right. \\ & \left. - \sum_{\alpha=1}^N \frac{C_\alpha}{\sqrt{(X_\alpha^{(0)} - x_i)^2 + (Y_\alpha^{(0)} - y_i)^2 + (Z_\alpha^{(0)} - z_i)^2}} \right\} \phi_\nu(\mathbf{r}_i), \quad (7.2.5) \end{aligned}$$

und die beiden Operatoren  $\widehat{J}(\mathbf{r}_i)$  und  $\widehat{K}(\mathbf{r}_i)$  wie folgt definiert sind:

$$\begin{aligned} \{\widehat{J}(\mathbf{r}_i)\phi_\nu\}(\mathbf{r}_i) &= \left\{ \sum_{\lambda=1}^{N_{orb}} \sum_{\sigma=1}^{N_{orb}} P_{\lambda\sigma} \right. \\ &\times \left. \int \frac{\phi_\lambda(\mathbf{r}_2)^* \phi_\sigma(\mathbf{r}_2)}{\sqrt{(x_i - x_2)^2 + (y_i - y_2)^2 + (z_i - z_2)^2}} dV_2 \right\} \phi_\nu(\mathbf{r}_i) \end{aligned} \quad (7.2.6)$$

und

$$\begin{aligned} \{\widehat{K}(\mathbf{r}_i)\phi_\nu\}(\mathbf{r}_i) &= \left\{ \sum_{\lambda=1}^{N_{orb}} \sum_{\sigma=1}^{N_{orb}} P_{\lambda\sigma} \phi_\sigma(\mathbf{r}_i) \right. \\ &\times \left. \int \frac{\phi_\lambda(\mathbf{r}_2)^* \phi_\nu(\mathbf{r}_2)}{\sqrt{(x_i - x_2)^2 + (y_i - y_2)^2 + (z_i - z_2)^2}} dV_2 \right\}. \end{aligned} \quad (7.2.7)$$

Der Operator  $\widehat{K}(\mathbf{r}_i)$  ist etwas sonderbar; er integriert über die ‘‘Eingabefunktion’’ [ $\phi_\nu$  in der Gleichung (7.2.7)] und dann wird das Integral mit einer anderen Funktion [ $\phi_\sigma$  in der Gleichung (7.2.7)] multipliziert. Trotzdem ist dieser Operator sowohl hermitesch als auch linear, und damit ist er als quantenmechanischer Operator brauchbar.

Wählen wir jetzt den ‘‘störungsfreien’’ Operator  $\widehat{H}_0$  als

$$\widehat{H}_0 = \sum_{i=1}^n \widehat{\mathcal{F}}(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i), \quad (7.2.8)$$

dann können wir zeigen, daß die durch Lösung der Roothaan-Hallschen Gleichungen erhaltenen Slaterdeterminanten Eigenfunktionen dieses Operators sind. Wir betrachten nun eine Slaterdeterminante

$$\begin{aligned} &\Psi_s^{(HF)}(\mathbf{r}_1, \xi_1, \mathbf{r}_2, \xi_2, \dots, \mathbf{r}_n, \xi_n) \\ &= \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_{s_1}(\mathbf{r}_1, \xi_1) & \psi_{s_2}(\mathbf{r}_1, \xi_1) & \psi_{s_3}(\mathbf{r}_1, \xi_1) & \dots & \psi_{s_n}(\mathbf{r}_1, \xi_1) \\ \psi_{s_1}(\mathbf{r}_2, \xi_2) & \psi_{s_2}(\mathbf{r}_2, \xi_2) & \psi_{s_3}(\mathbf{r}_2, \xi_2) & \dots & \psi_{s_n}(\mathbf{r}_2, \xi_2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \psi_{s_1}(\mathbf{r}_n, \xi_n) & \psi_{s_2}(\mathbf{r}_n, \xi_n) & \psi_{s_3}(\mathbf{r}_n, \xi_n) & \dots & \psi_{s_n}(\mathbf{r}_n, \xi_n) \end{vmatrix}, \end{aligned} \quad (7.2.9)$$

deren Spinorbitale  $\psi_{s_j}(\mathbf{r}_i, \xi_i)$  Produkte einer Raumfunktion  $\chi_{s_j}(\mathbf{r}_i)$  und einer Spinfunktion [entweder  $\alpha(\xi_i)$  oder  $\beta(\xi_i)$ ] sind. Wir haben die Raumfunktionen  $\chi_{s_j}(\mathbf{r}_i)$  und die zugehörigen Orbitalenergien  $\epsilon_{s_j}$  durch eine Hartree-Fock Berechnung [das heißt durch die im Kapitel 4 beschriebene Lösung der Roothaan-Hallschen Gleichungen] erhalten. Jedes Spinorbital  $\psi_{s_j}(\mathbf{r}_i, \xi_i)$  kann entweder besetzt sein, oder es

tritt als virtuelles Orbital auf. Die Determinante  $\Psi_s^{(\text{HF})}$  braucht also nicht notwendigerweise dem elektronischen Grundzustand zu entsprechen. Sie kann auch eine *substituierte Determinante* (Abschnitt 6.2) sein. Wir kennzeichnen die Determinante  $\Psi_s^{(\text{HF})}$  mit dem Index  $s$ . Für  $s = 0$  ist die Determinante  $\Psi_0^{(\text{HF})}$ , die Hartree-Fock Determinante für den elektronischen Grundzustand [das heißt, für  $s = 0$  sind alle Orbitale  $\psi_{0_1}(\mathbf{r}_i, \xi_i), \dots, \psi_{0_n}(\mathbf{r}_i, \xi_i)$  besetzt]. Jeder weitere  $s$ -Wert,  $s = 1, 2, 3 \dots$  entspricht einer substituierten Determinante  $\Psi_s^{(\text{HF})}$  (Kapitel 6) mit den Spinorbitalen  $\psi_{s_1}(\mathbf{r}_i, \xi_i), \dots, \psi_{s_n}(\mathbf{r}_i, \xi_i)$ , wobei mindestens eines der Spinorbitale  $\psi_{s_j}(\mathbf{r}_i, \xi_i)$  virtuell sein muß, damit  $\Psi_s^{(\text{HF})}$  eine substituierte Determinante sein kann.

Wenn wir im Ausdruck für den Fock-Operator  $\hat{\mathcal{F}}(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i)$  [Gleichung (7.2.5)-(7.2.7)] die Dichtematrixelemente  $P_{\mu\nu}$  verwenden, die wir durch Lösung der Roothaan-Hallschen Gleichungen erhalten haben, kann man zeigen, daß die folgende Beziehung gilt:

$$\hat{H}_0 \Psi_s^{(\text{HF})} = \sum_{i=1}^n \hat{\mathcal{F}}(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i) \Psi_s^{(\text{HF})} = \left( \sum_{j=1}^n \epsilon_{s_j} \right) \Psi_s^{(\text{HF})}. \quad (7.2.10)$$

Die Gleichung (7.2.10) besagt: Wenn wir die Roothaan-Hallschen Gleichungen lösen und mit den erhaltenen Spinorbitalen die Slaterdeterminanten  $\Psi_s^{(\text{HF})}$  konstruieren, dann sind diese Slaterdeterminanten Eigenfunktionen des Operators  $\hat{H}_0 = \sum_{i=1}^n \hat{\mathcal{F}}(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i)$ . Wir haben also in  $\hat{H}_0 = \sum_{i=1}^n \hat{\mathcal{F}}(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i)$  einen vereinfachten Hamiltonoperator gefunden, dessen Schrödingerproblem wir lösen können. Dies ist die erste Voraussetzung [siehe Gleichung (7.1.2)] für die Anwendung der im Abschnitt 7.1 beschriebenen Rayleigh-Schrödinger Störungstheorie. Wir können im vorliegenden Fall die Größen in der Gleichung (7.1.2) wie folgt interpretieren:

$$\hat{H}_0 = \sum_{i=1}^n \hat{\mathcal{F}}(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i), \quad (7.2.11)$$

$$\phi_s^{(0)} = \Psi_s^{(\text{HF})}, \quad (7.2.12)$$

und

$$E_s^{(0)} = \sum_{j=1}^n \epsilon_{s_j}. \quad (7.2.13)$$

Die Gleichungen (7.2.1) und (7.2.11) definieren den Störoperator  $\hat{V}$  als

$$\begin{aligned} \hat{V} &= \hat{H}_{\text{elec}} - \sum_{i=1}^n \hat{\mathcal{F}}(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i) \\ &= \sum_{i < i'} g(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_{i'}) - \sum_{i=1}^n \left\{ \hat{J}(\mathbf{r}_i) - \frac{1}{2} \hat{K}(\mathbf{r}_i) \right\} \end{aligned}$$

$$= \sum_{i=1}^n \left\{ \sum_{i'=i+1}^n g(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_{i'}) - \hat{J}(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \hat{K}(\mathbf{r}_i) \right\}, \quad (7.2.14)$$

wobei wir die Gleichung (4.4.2) für  $\widehat{H}_{\text{elec}}$  und die Gleichung (7.2.4) für  $\widehat{\mathcal{F}}(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i)$  benutzt haben. Der Teil des Hamiltonoperators  $\widehat{H}_{\text{elec}}$ , der die kinetische Energie der Elektronen und ihre Wechselwirkung mit den Kernen beschreibt, ist in der Summe über die Ein-Elektronen-Operatoren  $\sum_{i=1}^n \widehat{h}(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i)$  [siehe Gleichung (4.4.2)] enthalten. Dieser Teil des Hamiltonoperators ist im "störungsfreien" Operator  $\widehat{H}_0 = \sum_{i=1}^n \widehat{\mathcal{F}}(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i)$  voll enthalten und kommt im Störoperator  $\widehat{V}$  nicht vor. Weil wir in der Hartree-Fock Theorie die elektronische Wellenfunktion als eine Slaterdeterminante angesetzt haben, wird die Wechselwirkung zwischen den Elektronen in dieser Theorie aber nicht vollständig beschrieben. Der Störoperator  $\widehat{V}$  wird folglich durch den Unterschied zwischen dem "korrekten" Elektronen-Wechselwirkungsoperator  $\sum_{i<i'} g(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_{i'})$  [Gleichung (3.2.4)] und dem unvollständigen Teil davon, der in der Hartree-Fock Theorie berücksichtigt wird, beschrieben. Dieser letztere Teil ist durch den Operator  $\sum_{i=1}^n \left\{ \hat{J}(\mathbf{r}_i) - \frac{1}{2} \hat{K}(\mathbf{r}_i) \right\}$  gegeben.

Wir erhalten nun die Ergebnisse der Møller-Plesset Störungstheorie, wenn wir die in den Gleichungen (7.2.11)-(7.2.14) gegebenen Größen in die Gleichungen des Abschnitts 7.1 einsetzen. Wir sind hier in erster Reihe an den Korrekturen zur Energie und Wellenfunktion des elektronischen Grundzustandes interessiert.

Für den elektronischen Grundzustand ist die Energie nullter Ordnung,

$$E_0^{(0)} = \sum_j^{\text{occ}} \epsilon_{0j}, \quad (7.2.15)$$

gegeben, wobei die Summe über alle *besetzten* (*occupied*) Orbitale läuft. Nach der Gleichung (7.1.28) ist die Energiekorrektur erster Ordnung

$$E_0^{(1)} = \langle \Psi_0^{(\text{HF})} | \widehat{V} | \Psi_0^{(\text{HF})} \rangle. \quad (7.2.16)$$

Wenn wir die Tatsache benutzen, daß die Energie nullter Ordnung einen Eigenwert des Operators  $\widehat{H}_0$  [mit Eigenfunktion  $\Psi_0^{(\text{HF})}$ ] darstellt, dann läßt sich die folgende Gleichung ableiten

$$\begin{aligned} E_0^{(0)} &= \sum_j^{\text{occ}} \epsilon_{0j} \\ &= \langle \Psi_0^{(\text{HF})} | \widehat{H}_0 | \Psi_0^{(\text{HF})} \rangle \\ &= \langle \Psi_0^{(\text{HF})} | \sum_{i=1}^n \widehat{\mathcal{F}}(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i) | \Psi_0^{(\text{HF})} \rangle. \end{aligned} \quad (7.2.17)$$

Die Energie erster Ordnung können wir wie folgt schreiben [Gleichung (7.1.36)]:

$$\begin{aligned}
E_0^{1. \text{ Ordnung}} &= E_0^{(0)} + E_0^{(1)} \\
&= \sum_j^{\text{occ}} \epsilon_{0j} + \langle \Psi_0^{(\text{HF})} | \widehat{V} | \Psi_0^{(\text{HF})} \rangle \\
&= \langle \Psi_0^{(\text{HF})} | \widehat{H}_0 | \Psi_0^{(\text{HF})} \rangle + \langle \Psi_0^{(\text{HF})} | \widehat{V} | \Psi_0^{(\text{HF})} \rangle \\
&= \langle \Psi_0^{(\text{HF})} | \sum_{i=1}^n \widehat{\mathcal{F}}(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i) | \Psi_0^{(\text{HF})} \rangle + \langle \Psi_0^{(\text{HF})} | \widehat{H}_{\text{elec}} - \sum_{i=1}^n \widehat{\mathcal{F}}(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i) | \Psi_0^{(\text{HF})} \rangle \\
&= \langle \Psi_0^{(\text{HF})} | \widehat{H}_{\text{elec}} | \Psi_0^{(\text{HF})} \rangle, \tag{7.2.18}
\end{aligned}$$

wobei wir die Gleichung (7.2.14) benutzt haben. Die Gleichung (7.2.18) zeigt, daß die Møller-Plesset Energie erster Ordnung für den elektronischen Grundzustand,  $E_0^{1. \text{ Ordnung}}$ , genau den Erwartungswert  $\langle \Psi_0^{(\text{HF})} | \widehat{H}_{\text{elec}} | \Psi_0^{(\text{HF})} \rangle$  des elektronischen Hamiltonoperators  $\widehat{H}_{\text{elec}}$  darstellt. Dabei wird dieser Erwartungswert mit der in der Hartree-Fock (Roothaan-Hall) Berechnung optimierten Slaterdeterminante für den elektronischen Grundzustand  $\Psi_0^{(\text{HF})}$  berechnet. Dieser Erwartungswert ist aber nach der Gleichung (4.6.11) genau die Hartree-Fock Energie  $E_{\text{elec}}^{\text{HF}}$ . Es gilt also

$$E_0^{1. \text{ Ordnung}} = E_{\text{elec}}^{\text{HF}}. \tag{7.2.19}$$

Nach den Gleichungen (7.1.29) und (7.1.38) findet man für den elektronischen Grundzustand die Wellenfunktion erster Ordnung als

$$\Psi_0^{1. \text{ Ordnung}} = \Psi_0^{(\text{HF})} + \sum_{s \neq 0} \frac{\langle \Psi_s^{(\text{HF})} | \widehat{V} | \Psi_0^{(\text{HF})} \rangle}{E_0^{(0)} - E_s^{(0)}} \Psi_s^{(\text{HF})}, \tag{7.2.20}$$

wobei das Matrixelement durch den Ausdruck

$$\langle \Psi_s^{(\text{HF})} | \widehat{V} | \Psi_0^{(\text{HF})} \rangle = \int \dots \int \Psi_s^{(\text{HF})} \widehat{V} \Psi_0^{(\text{HF})} dV_1 d\xi_1 dV_2 d\xi_2 \dots dV_n d\xi_n \tag{7.2.21}$$

gegeben ist. Wir haben im Abschnitt 6.4 die Berechnung solcher Matrixelemente diskutiert. Ferner läßt sich zeigen, daß das Matrixelement  $\langle \Psi_s^{(\text{HF})} | \widehat{V} | \Psi_0^{(\text{HF})} \rangle$  nur ungleich Null sein kann, wenn  $\Psi_s^{(\text{HF})}$  eine zweifach substituierte Determinante ist<sup>3</sup>. Wenn  $\Psi_s^{(\text{HF})}$  der zweifachen Substitution  $jm \rightarrow ab$  entspricht, gilt

$$\langle \Psi_s^{(\text{HF})} | \widehat{V} | \Psi_0^{(\text{HF})} \rangle = (jm | ab), \tag{7.2.22}$$

---

<sup>3</sup>Weil eine entsprechende Bedingung für das Matrixelement  $\langle \Psi_s^{(\text{HF})} | \widehat{H}_{\text{elec}} | \Psi_0^{(\text{HF})} \rangle$  gilt [Kapitel 6].

wobei

$$(jm|ab) = \int \int \frac{\psi_j(\mathbf{r}_1)^* \psi_m(\mathbf{r}_2)^* [\psi_a(\mathbf{r}_1) \psi_b(\mathbf{r}_2) - \psi_b(\mathbf{r}_1) \psi_a(\mathbf{r}_2)]}{\sqrt{(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2}} \\ \times dx_1 dy_1 dz_1 d\xi_1 dx_2 dy_2 dz_2 d\xi_2. \quad (7.2.23)$$

ist. In diesem Falle sieht man ferner aus der Gleichung (7.2.13), daß der Energieunterschied  $E_0^{(0)} - E_s^{(0)}$  als

$$E_0^{(0)} - E_s^{(0)} = \epsilon_j + \epsilon_m - \epsilon_a - \epsilon_b \quad (7.2.24)$$

gegeben ist. Man erhält folglich aus der Gleichung (7.1.33) den Ausdruck für die Energiekorrektur zweiter Ordnung zur Grundzustandsenergie:

$$E_0^{(2)} = \sum_{\substack{j < m \\ \text{occ}}} \sum_{\substack{a < b \\ \text{virt}}} \frac{|(jm|ab)|^2}{\epsilon_j + \epsilon_m - \epsilon_a - \epsilon_b}, \quad (7.2.25)$$

wobei die erste Summation über besetzte Orbitale und die zweite Summation über virtuelle Orbitale läuft. Die Gleichung (7.2.25) ist wahrscheinlich der einfachste angenäherte Ausdruck für die Korrelationsenergie (Kapitel 6).

Wenn man die Energie des elektronischen Grundzustands durch die Møller-Plesset Energie zweiter Ordnung,

$$E_0^{\text{2. Ordnung}} = E_0^{(0)} + E_0^{(1)} + E_0^{(2)} \\ = E_{\text{elec}}^{\text{HF}} + E_0^{(2)} \quad (7.2.26)$$

annähert, sagt man, daß man eine *MP2-Berechnung* (Møller-Plesset 2. Ordnung) ausgeführt hat. Genauso kann man eine *MP3-Berechnung* ausführen; die Energiekorrektur dritter Ordnung zur Grundzustandsenergie ist durch die Gleichung (7.1.35) gegeben:

$$E_0^{(3)} = \sum_{s' \neq 0} \sum_{s \neq 0} \langle \Psi_0^{(\text{HF})} | \hat{V} | \Psi_{s'}^{(\text{HF})} \rangle \\ \times \frac{\{ \langle \Psi_{s'}^{(\text{HF})} | \hat{V} | \Psi_s^{(\text{HF})} \rangle - \delta_{ss'} \langle \Psi_0^{(\text{HF})} | \hat{V} | \Psi_0^{(\text{HF})} \rangle \} \langle \Psi_s^{(\text{HF})} | \hat{V} | \Psi_0^{(\text{HF})} \rangle}{(E_0^{(0)} - E_s^{(0)}) (E_0^{(0)} - E_{s'}^{(0)})}. \quad (7.2.27)$$

In der Gleichung (7.2.27) wird wieder über zweifache Substitutionen  $s'$  und  $s$  summiert, damit die beiden Matrixelemente  $\langle \Psi_0^{(\text{HF})} | \hat{V} | \Psi_{s'}^{(\text{HF})} \rangle$  und  $\langle \Psi_s^{(\text{HF})} | \hat{V} | \Psi_0^{(\text{HF})} \rangle$  ungleich Null sein können. Das Matrixelement  $\langle \Psi_{s'}^{(\text{HF})} | \hat{V} | \Psi_s^{(\text{HF})} \rangle$  verbindet dann zwei

zweifach substituierte Determinanten. Die Berechnung dieser letzteren Matrixelemente ist mit einem ziemlichen Aufwand verbunden und MP3-Berechnungen erfordern folglich deutlich mehr Rechenzeit als MP2-Berechnungen.

Die höchste Ordnung, bei welcher man normalerweise Møller-Plesset Berechnungen durchführt, ist 4. Man spricht in diesem Falle von einer MP4-Berechnung. Es stellt sich heraus, daß man für eine MP4-Berechnung Matrixelemente braucht, die einzelsubstituierte, zweifachsubstituierte, dreifachsubstituierte und vierfachsubstituierte Determinanten involvieren. Dies bedeutet offensichtlich, daß der Rechenaufwand gegenüber einer MP3-Berechnung deutlich ansteigt. Die größten Schwierigkeiten sind hier mit der Berechnung der Matrixelemente verbunden, die dreifachsubstituierte Determinanten involvieren. Man macht deshalb manchmal MP4-Berechnungen, bei welchen man nur einzel-, zweifach- und vierfachsubstituierte Determinanten berücksichtigt. Man nennt solche Berechnungen MP4SDQ (Møller-Plesset 4th-order Singles Doubles Quadruples). Man nennt manchmal die hier beschriebene Møller-Plesset Störungsrechnung *Many Body Perturbation Theory*, abgekürzt *MBPT*. Zum Beispiel ist eine *MBPT2*-Berechnung mit einer *MP2*-Berechnung identisch.





# Kapitel 8

## Basissätze

### 8.1 Die Wahl eines Basissatzes

Nachdem der Leser die Kapitel 4, 6 und 7 durchgearbeitet hat, bezweifelt er sicher nicht, daß *Akronyme* [das heißt, aus den Anfangsbuchstaben mehrerer Wörter gebildete Abkürzungen] in der Quantenchemie sehr beliebt sind. Wir beschrieben im Kapitel 4, wie man eine *HF*- oder *SCF*-Berechnung [oder genau genommen eine *RHF*- oder *UHF*-Berechnung] mit einem *LCAO*-Basissatz durchführt. Im Kapitel 6 haben wir *CID*-, *CISD*- und *CISDQ*-Berechnungen angetroffen, und im Kapitel 7 sind wir *MP2*-, *MP3*-, *MP4*- und *MP4SDQ*-Berechnungen begegnet. Die hier genannten Akronyme haben alle eine gemeinsame Basis, nämlich die, daß sie *quantenmechanisch-numerischen Verfahren* zur Lösung der elektronischen Schrödingergleichung definieren. Um eine Berechnung genau beschreiben zu können, reicht es nicht aus, nur das Verfahren anzugeben, das wir zur angenäherten Lösung der Schrödingergleichung benutzt haben, wir müssen auch die Basissätze angeben. Bei der Hartree-Fock-Berechnung setzen wir die Raumfunktionen  $\chi_j(\mathbf{r}_i)$  [Abschnitt 3.5] als Linearkombinationen einer endlichen Anzahl gewählter Basisfunktionen  $\phi_\mu(\mathbf{r}_i)$  an [Gleichung (4.1.6)]:

$$\chi_j(\mathbf{r}_i) = \sum_{\mu=1}^{N_{orb}} c_{\mu j} \phi_\mu(\mathbf{r}_i). \quad (8.1.1)$$

Um nun die durchgeführten Rechnungen vollständig definieren zu können, müssen wir zusätzlich noch die  $N_{orb}$  *Basisfunktionen*  $\phi_\mu(\mathbf{r}_i)$  spezifizieren, die wir in der Berechnung verwendet haben. Um solche Basissätze zu definieren, haben die Quanten-

Chemiker auch Akronyme und Abkürzungen eingeführt, die wir in diesem Kapitel besprechen werden.

Wir folgen in unserer Diskussion hauptsächlich dem Kapitel 4 des Buches “Ab Initio Molecular Orbital Theory” von W.J. Hehre, L. Radom, P. v.R. Schleyer und J.A. Pople [John Wiley & Sons, New York, 1986 (ISBN 0-471-81241-2)]. Folglich werden wir hier in erster Linie die von diesen Autoren und ihren Mitarbeitern aufgestellten Basissätze erwähnen. Die allgemeinen Ideen, die wir in diesem Kapitel beschreiben werden, finden aber für jeden Basissatz Anwendung<sup>1</sup>.

Die Konstruktion eines guten Basissatzes für eine Hartree-Fock-Berechnung ist zum größten Teil eine Erfahrungssache. Die Basissätze, die wir in diesem Kapitel vorstellen werden, sind folglich nicht durch rigorose, quantenmechanische Schlußfolgerungen hergeleitet worden. Sie sind vielmehr ausgewählt worden, weil sie sich *in tatsächlichen Berechnungen* als besonders effizient erwiesen haben. Im Abschnitt 4.1 haben wir schon erörtert, daß es vom physikalischen Gesichtspunkt her wünschenswert wäre, Atomorbitale oder Slater-Typ-Orbitale als Basisfunktionen zu verwenden. Trotzdem finden diese Funktionen in praktischen Berechnungen kaum Anwendung. Der Grund ist [Abschnitt 4.1], daß man mit diesen Basisfunktionen die Integrale  $H_{\mu\nu}^{\text{core}}$  und  $(\mu\nu|\lambda\sigma)$  [Gleichung (4.4.13)-(4.4.14)] durch mühsame, numerische Integration berechnen muß. Statt dessen verwendet man in praktischen Berechnungen Gauß-Typ-Orbitale. Im Gegensatz zu den Atomorbitalen treten Gauß-Typ-Orbitale bei der quantenmechanischen Beschreibung von Ein-Elektronen-Atomen nicht auf, und folglich kann man aus physikalischer Sicht ihre Verwendung als Basisfunktionen kaum begründen. Die Gauß-Typ-Orbitale haben aber die *numerisch* wünschenswerte Eigenschaft, daß man mit ihnen die Integrale  $H_{\mu\nu}^{\text{core}}$  und  $(\mu\nu|\lambda\sigma)$  in relativ einfacher Weise als analytische Ausdrücke berechnen kann. Die Wahl der Basisfunktionen wird also aufgrund *numerischer* Kriterien [und *nicht* aufgrund physikalischer Kriterien] getroffen.

Um einen Basissatz für eine Hartree-Fock-Berechnung aufstellen zu können, braucht man offensichtlich praktische Erfahrungen mit dieser Art von Berechnungen. Es ist kaum möglich, diese Erfahrungen durch das Studium von Büchern zu erwerben. Folglich hat dieses Kapitel nicht als Ziel, den Lesern die Konstruktion von Basissätzen beizubringen. Es sollte vielmehr mit einem kurzgefaßtem “Kochbuch” verglichen werden, das “Rezepte” (das heißt, Basissätze) enthält.

---

<sup>1</sup>Alternative Basissätze, die jedoch analog zu den hier erwähnten Basissätzen aufgebaut sind, sind in den Veröffentlichungen (a) T.H. Dunning und P.J. Hay, *in: Modern Theoretical Chemistry*, H.F. Schaefer III, Ed., Plenum Press, New York, 1977, und (b) *Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations*, S. Huzinaga, Ed., Elsevier, Amsterdam, 1984, zu finden.

Im allgemeinen können wir mit einem größeren Basissatz [das heißt, mit großem  $N_{orb}$ ] die Raumfunktionen  $\chi_j(\mathbf{r}_i)$  [Gleichung (8.1.1)] flexibler darstellen. Folglich können wir durch Vergrößerung des Basissatzes den Erwartungswert

$$\langle \psi_{\text{det}} | \widehat{H}_{\text{elec}} | \psi_{\text{det}} \rangle$$

[Kapitel 4] vermindern, so daß er eine bessere Näherung für die exakte elektronische Energie darstellt. Deshalb ist normalerweise ein großer Basissatz besser als ein kleiner Basissatz. Der Rechenaufwand einer Hartree-Fock-Berechnung ist aber  $N_{orb}^4$  proportional, so daß man bei der Wahl des Basissatzes einen Kompromiß zwischen Genauigkeit und Rechenaufwand erreichen muß.

## 8.2 Allgemeine Form der Basisfunktionen

Wir haben schon im Abschnitt 4.1 die vier möglichen Typen von Basisfunktionen erörtert:

1. *Atomorbitale*, das heißt, die Eigenfunktionen eines Ein-Elektronen-Atoms.
2. *Slater-Typ-Orbitale*, das heißt, die in der Tabelle 4.1 aufgeführten Orbitale, die den Atomorbitalen sehr ähnlich sind.
3. *Gauß-Typ-Orbitale*, das heißt, die in der Gleichung (4.1.9) gegebenen Orbitale, die es erlauben, die Integrale  $H_{\mu\nu}^{\text{core}}$  und  $(\mu\nu|\lambda\sigma)$  [Gleichung (4.4.13)-(4.4.14)] als analytische Ausdrücke zu berechnen.
4. *Kontrahierte Gaußfunktionen* (“*contracted Gaussians*”), das heißt, die in der Gleichung (4.1.10) gegebenen Funktionen, die als Linearkombinationen von Gauß-Typ-Orbitalen erhalten werden:

$$\phi_{\mu}(\mathbf{r}_i) = \sum_t d_{\mu t} g_t(\alpha_t, \mathbf{r}_i). \quad (8.2.1)$$

In praktischen Rechnungen werden fast ausschließlich Basisfunktionen der Typ 4, das heißt kontrahierte Gaußfunktionen, gewählt. Wir werden deshalb hier hauptsächlich diese Basisfunktionen diskutieren.

Die sogenannten *primitiven* Gaußfunktionen  $g_t(\alpha_t, \mathbf{r}_i)$ , die als Ausgangsfunktionen für die kontrahierten Gaußfunktionen in der Gleichung (8.2.1) dienen,

haben die folgende allgemeine Form: Entweder ist  $t = s$ , und

$$g_s(\alpha, \mathbf{r}_i) = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{3/4} \exp(-\alpha r^2) \quad (8.2.2)$$

oder

$$t = \underbrace{x \dots x}_{n_x \text{ Faktoren}} \underbrace{y \dots y}_{n_y \text{ Faktoren}} \underbrace{z \dots z}_{n_z \text{ Faktoren}}$$

dann ist die Funktion  $g_{x\dots y\dots z\dots}(\alpha, \mathbf{r}_i)$  als

$$g_{x\dots y\dots z\dots}(\alpha, \mathbf{r}_i) = N_{x\dots y\dots z\dots} x^{n_x} y^{n_y} z^{n_z} \exp(-\alpha r^2) \quad (8.2.3)$$

gegeben, wobei  $N_{x\dots y\dots z\dots}$  ein Normierungsfaktor ist. Wenn der Kern, auf welchen die Basisfunktion  $g_t(\alpha, \mathbf{r}_i)$  lokalisiert ist, die kartesischen Koordinaten  $(X, Y, Z)$  hat, gilt  $(x, y, z) = (x_i - X, y_i - Y, z_i - Z)$ . Ferner ist  $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$ . Offensichtlich wird jede primitive Gaußfunktion durch das Symbol  $t$  und durch den Wert des *Exponenten*  $\alpha$  definiert. Durch den Radialfaktor  $\exp(-\alpha r^2)$  der primitiven Gaußfunktion bestimmt  $\alpha$ , wie schnell die Amplitude der Funktion mit dem Abstand vom Kern abnimmt. Primitive Gaußfunktionen mit großen  $\alpha$ -Werten haben nur eine signifikante Amplitude in der unmittelbaren Nähe des Kern, auf welchen sie lokalisiert sind, während primitive Gaußfunktionen mit kleinen  $\alpha$ -Werten *diffus* sind, sie haben also eine signifikante Amplitude in einem grösseren Volumen.

Eine *kontrahierte* Gaußfunktion, die wir als Basisfunktion benutzen werden, können wir allgemein als

$$\phi_\mu(\mathbf{r}_i) = \sum_{k=1}^{K_\mu} d_{\mu k} g_{t_k}(\alpha_{\mu k}, \mathbf{r}_i) \quad (8.2.4)$$

schreiben. Um eine solche Funktion eindeutig zu definieren, benötigen wir zunächst den Zahlenwert  $K_\mu$ . Diese Zahl gibt an, wieviele Summanden in der Linearkombination vorhanden sind. Ferner benötigen wir für jede primitive Gaußfunktion die drei Parameter

$$(t_{\mu k}, d_{\mu k}, \alpha_{\mu k}), \quad k = 1, 2, \dots, K_\mu.$$

Für jede primitive Gaußfunktion  $g_{t_k}(\alpha_{\mu k}, \mathbf{r}_i)$  müssen wir zuerst durch den Index  $t_{\mu k}$  festlegen, welche primitive Gaußfunktion wir benutzen wollen [in der Praxis sind oft für einen gegebenen  $\mu$ -Wert alle Indizes  $t_{\mu k}$  gleich; das heißt, die kontrahierte Gaußfunktion  $\phi_\mu(\mathbf{r}_i)$  ist eine Linearkombination von beispielsweise lauter  $g_s$ -Funktionen, lauter  $g_x$ -Funktionen und so weiter]. Ferner müssen wir für jede primitive Gaußfunktion ihren Koeffizienten in der Linearkombination,  $d_{\mu k}$  und ihren Exponenten  $\alpha_{\mu k}$  angeben. Wir benötigen folglich, um eine einzige Basisfunktion zu definieren, eine Liste von  $K_\mu$   $t_{\mu k}$ -Werten,  $K_\mu$   $d_{\mu k}$ -Werten und  $K_\mu$   $\alpha_{\mu k}$ -Werten.

## 8.3 Der minimale Basissatz

Bei den einfachsten Hartree-Fock-Berechnungen verwendet man für jedes Atom genau so viele Basisfunktionen [die auf diesem Atom *lokalisiert* sind (Abschnitt 4.1)], daß

1. die Elektronen des Atoms in diesen Ein-Elektronen-Funktionen “untergebracht” werden können, und
2. der Basissatz sich aus vollständigen Sätzen von  $s$ -,  $p$ -,  $d$ -,  $f$ - ... Funktionen zusammensetzt<sup>2</sup>.

Die in dieser Weise konstruierten Basisfunktionen formen einen sog. *minimalen Basissatz*. Die einzelnen Basisfunktionen sind kontrahierte Gaußfunktionen [Gleichung (8.2.4)]. Wir werden im nächsten Abschnitt beschreiben, wie wir sie im Detail definieren.

In einem minimalen Basissatz für ein Molekül brauchen wir für jedes H-Atom und jedes He-Atom eine  $1s$ -Funktion. Für die Atome Li und Be brauchen wir eine  $1s$ -Funktion und eine  $2s$ -Funktion. Für die Atome B, C, N, O, F und Ne brauchen wir eine  $1s$ -Funktion, eine  $2s$ -Funktion und *drei*  $2p$ -Funktionen [damit der Basissatz nur vollständige Sätze von  $s$ -,  $p$ -,  $d$ - ... Funktionen enthält]. Auf diese Weise kann man den Aufbau des minimalen Basissatzes für die ersten 54 Elemente des periodischen Systems der Elemente fortsetzen:

- Für Na und Mg verwendet man eine  $1s$ -Funktion, eine  $2s$ -Funktion, drei  $2p$ -Funktionen und eine  $3s$ -Funktion.
- Für Al, Si, P, S, Cl und Ar verwendet man eine  $1s$ -Funktion, eine  $2s$ -Funktion, drei  $2p$ -Funktionen, eine  $3s$ -Funktion und drei  $3p$ -Funktionen.
- Für K und Ca verwendet man eine  $1s$ -Funktion, eine  $2s$ -Funktion, drei  $2p$ -Funktionen, eine  $3s$ -Funktion, drei  $3p$ -Funktionen, und eine  $4s$ -Funktion.
- Für Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu und Zn verwendet man eine  $1s$ -Funktion, eine  $2s$ -Funktion, drei  $2p$ -Funktionen, eine  $3s$ -Funktion, drei  $3p$ -Funktionen, eine  $4s$ -Funktion und fünf  $3d$ -Funktionen.

---

<sup>2</sup>Wir werden hier die Basisfunktionen mit den gewöhnlichen atomaren Quantenzahlen  $n\ell$  [ $n = 1, 2, \dots, \ell = 0(s), 1(p), 2(d), \dots, n - 1$ ] kennzeichnen.

- Für Ga, Ge, As, Se, Br und Kr verwendet man eine  $1s$ -Funktion, eine  $2s$ -Funktion, drei  $2p$ -Funktionen, eine  $3s$ -Funktion, drei  $3p$ -Funktionen, eine  $4s$ -Funktion, fünf  $3d$ -Funktionen und drei  $4p$ -Funktionen.
- Für Rb und Sr verwendet man eine  $1s$ -Funktion, eine  $2s$ -Funktion, drei  $2p$ -Funktionen, eine  $3s$ -Funktion, drei  $3p$ -Funktionen, eine  $4s$ -Funktion, fünf  $3d$ -Funktionen, drei  $4p$ -Funktionen und eine  $5s$ -Funktion.
- Für Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag und Cd verwendet man eine  $1s$ -Funktion, eine  $2s$ -Funktion, drei  $2p$ -Funktionen, eine  $3s$ -Funktion, drei  $3p$ -Funktionen, eine  $4s$ -Funktion, fünf  $3d$ -Funktionen, drei  $4p$ -Funktionen, eine  $5s$ -Funktion und fünf  $4d$ -Funktionen.
- Für In, Sn, Sb, Te und Xe verwendet man eine  $1s$ -Funktion, eine  $2s$ -Funktion, drei  $2p$ -Funktionen, eine  $3s$ -Funktion, drei  $3p$ -Funktionen, eine  $4s$ -Funktion, fünf  $3d$ -Funktionen, drei  $4p$ -Funktionen, eine  $5s$ -Funktion, fünf  $4d$ -Funktionen und drei  $5p$ -Funktionen.

Die Erfahrung, die man durch praktische Berechnungen gewonnen hat, zeigt aber, daß man eine deutliche Verbesserung der Ergebnisse erreichen kann, wenn man zusätzlich zu den oben gelisteten Basisfunktionen die folgenden Basisfunktionen berücksichtigt:

- Für Li und Be: drei  $2p$ -Funktionen.
- Für Na und Mg: drei  $3p$ -Funktionen.
- Für K und Ca: drei  $4p$ -Funktionen.
- Für Rb und Sr: drei  $5p$ -Funktionen.
- Für Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu und Zn: drei  $4p$ -Funktionen.
- Für Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd und In: drei  $5p$ -Funktionen.

Für die ersten 54 Elemente des periodischen Systems der Elemente erhält man also die folgenden minimalen Basissätze:

H, He                       $1s$

Li – Ne	1s, 2s, 2p
Na – Ar	1s, 2s, 2p, 3s, 3p
K – Ca	1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 4p
Sc – Kr	1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d, 4s, 4p
Rb – Sr	1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d, 4s, 4p, 5s, 5p
Y – Xe	1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d, 4s, 4p, 4d, 5s, 5p

Die Anzahl der Basisfunktionen pro Atom wird folglich

H, He	1
Li – Ne	5
Na – Ar	9
K – Ca	13
Sc – Kr	18
Rb – Sr	22
Y – Xe	27

### 8.3.1 Der STO-KG Minimale Basissatz: Der STO-3G Basissatz

Das am häufigsten verwendete minimale System von Basisfunktion ist der sogenannte STO-KG Basissatz<sup>3</sup>. Die entsprechenden Basisfunktionen  $\phi_{nl}(\zeta = 1, \mathbf{r}_i)$  erhält man, indem man Slater-Typ-Orbitale [Abschnitt 4.1, Tabelle 4.1] annäherungsweise als Linearkombinationen von Gauß-Typ-Orbitalen ausdrückt:

$$\phi_{nl}(\zeta = 1, \mathbf{r}_i) = \sum_{k=1}^K d_{nl,k} g_l(\alpha_{nk}, \mathbf{r}_i). \quad (8.3.1)$$

---

<sup>3</sup>1. W. J. Hehre, R.F. Stewart und J.A. Pople, *J. Chem. Phys.* **51**, 2657 (1969). 2. W. J. Hehre, R. Ditchfield, R.F. Stewart und J.A. Pople, *J. Chem. Phys.* **52**, 2769 (1970). 3. W.J. Pietro, B.A. Levi, W. J. Hehre und R.F. Stewart, *Inorg. Chem.* **19**, 2225 (1980). 4. W.J. Pietro, R.F. Hout, Jr., E.S. Blurock, W. J. Hehre, D.J. DeFrees und R.F. Stewart, *Inorg. Chem.* **20**, 3650 (1981). 5. W.J. Pietro und W. J. Hehre, *J. Comput. Chem.* **4**, 241 (1983).



Wir haben hier  $g_\ell(\alpha_{nk}, \mathbf{r}_i)$  als eine symbolische Notation für die in den Gleichungen (8.2.2) und (8.2.3) gegebenen primitiven Gauß-Typ-Orbitale eingeführt. Für  $\ell = 0$  erhalten wir das Gauß-Typ-Orbital  $g_s$  und für alle anderen Fälle kann man zeigen, daß man einem Gauß-Typ-Orbital eine  $\ell$ -Quantenzahl als  $\ell = n_x + n_y + n_z$  zuordnen kann, wobei  $n_x$ ,  $n_y$  und  $n_z$  durch die Gleichung (8.2.3) definiert sind. Die Koeffizienten  $d_{n\ell,k}$  und die Exponenten  $\alpha_{nk}$  in der Gleichung (8.3.1) werden durch eine Anpassung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ermittelt. Bei dieser Anpassung minimiert man das Integral

$$\epsilon_{n\ell} = \int \left[ \phi_{n\ell}^{\text{Slater}}(\zeta = 1, \mathbf{r}_i) - \sum_{k=1}^K d_{n\ell,k} g_\ell(\alpha_{nk}, \mathbf{r}_i) \right]^2 dx_i dy_i dz_i, \quad (8.3.2)$$

wobei  $\phi_{n\ell}^{\text{Slater}}(\zeta = 1, \mathbf{r}_i)$  die exakten Slater-Typ-Orbitale sind [siehe Tabelle 4.1]. Diese Minimierung wird für alle Entwicklungen mit der gleichen Quantenzahl  $n$  gleichzeitig ausgeführt. Zum Beispiel erhält man die 3s-, 3p- und 3d-Funktionen durch Minimierung der Integralsumme

$$\begin{aligned} \epsilon_{3s} + \epsilon_{3p} + \epsilon_{3d} = & \int \left[ \phi_{3s}^{\text{Slater}}(\zeta = 1, \mathbf{r}_i) - \sum_{k=1}^K d_{3s,k} g_s(\alpha_{3k}, \mathbf{r}_i) \right]^2 dx_i dy_i dz_i \\ & + \int \left[ \phi_{3p}^{\text{Slater}}(\zeta = 1, \mathbf{r}_i) - \sum_{k=1}^K d_{3p,k} g_p(\alpha_{3k}, \mathbf{r}_i) \right]^2 dx_i dy_i dz_i \\ & + \int \left[ \phi_{3d}^{\text{Slater}}(\zeta = 1, \mathbf{r}_i) - \sum_{k=1}^K d_{3d,k} g_d(\alpha_{3k}, \mathbf{r}_i) \right]^2 dx_i dy_i dz_i. \end{aligned} \quad (8.3.3)$$

Die ermittelten Werte für  $d_{n\ell,k}$  und  $\alpha_{n\ell,k}$  [für  $K$  zwischen 2 und 6] sind in der Literatur [siehe Fußnote 3] gegeben.

Im STO-KG-Basissatz werden zum Beispiel die Funktionen  $\phi_{ns}$  als Linearkombinationen von nur Gauß-Typ-Orbitalen  $g_s$  [mit verschiedenen  $\alpha$ -Werten] ausgedrückt, das gleiche gilt für die Funktionen  $\phi_{np_x}$ , die als Linearkombinationen von lauter Gauß-Typ-Orbitalen  $g_x$  ausgedrückt werden und so weiter. Man verwendet in der Reihenentwicklung (8.3.1) für eine gegebene  $\phi_{n\ell}$ -Funktionen immer nur die einfachsten Gauß-Typ-Orbitale, die dieselben Symmetrieeigenschaften wie  $\phi_{n\ell}$  haben. Man kann zeigen, daß diese Wahl der Reihenentwicklungen die Berechnungen der Integrale  $H_{\mu\nu}^{\text{core}}$  und  $(\mu\nu|\lambda\sigma)$  [Gleichung (4.4.13)-(4.4.14)] erleichtert.

Ferner bemerken wir, daß wir für die  $\phi_{n\ell}$ -Funktionen mit dem gleichen  $n$ -Wert, aber verschiedenen  $\ell$ -Werten, dieselben Werte für die Exponenten  $\alpha_{nk}$  verwenden. So haben für die ersten 54 Elemente [H – Xe] des periodischen System der Elemente die folgenden Funktionsgruppen gemeinsame  $\alpha_{nk}$ -Werte:

- $\phi_{2s}$  und  $\phi_{2p}$  für Li – Xe.
- $\phi_{3s}$  und  $\phi_{3p}$  für Na – Xe.
- $\phi_{3s}$ ,  $\phi_{3p}$  und  $\phi_{3d}$  für K, Ca, Ga – Kr, Rb, Sr, In – Xe [für Sc – Zn haben die  $3d$ -Funktionen separat ermittelten  $\alpha$ -Werte].
- $\phi_{4s}$  und  $\phi_{4p}$  für K – Xe.
- $\phi_{4s}$ ,  $\phi_{4p}$  und  $\phi_{4d}$  für Rb, Sr und In – Xe [für Y – Cd haben die  $4d$ -Funktionen separat ermittelten  $\alpha$ -Werte].
- $\phi_{5s}$  und  $\phi_{5p}$  für Rb – Xe.

Die hier beschriebenen Einschränkungen bei der Aufstellung der Reihenentwicklungen in der Gleichung (8.3.1) [die Tatsachen, daß man nur die einfachst möglichen Gauß-Typ-Orbitale für die Reihenentwicklungen verwendet, und daß man für verschiedene  $\phi_{nl}$ -Funktionen dieselben  $\alpha$ -Werte verwendet] verringern selbstverständlich die Flexibilität des Basissatzes. Sie erleichtern jedoch die Berechnung der in der Hartree-Fock-Theorie benötigten Integrale  $H_{\mu\nu}^{\text{core}}$  und  $(\mu\nu|\lambda\sigma)$  und sind deshalb eingeführt worden.

Die Berechnung der Parameter  $d_{nl,k}$  und der Exponenten  $\alpha_{nk}$  erfolgt durch eine Anpassung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate [Gleichung (8.3.1)] und ist nur für Slater-Typ-Orbitale  $\phi_{nl}^{\text{Slater}}(\zeta = 1, \mathbf{r}_i)$  mit  $\zeta = 1$  durchgeführt worden. Man kann jedoch einfach zeigen, daß man auf der Basis dieser Funktionen Slater-Typ-Orbitale mit willkürlichen  $\zeta$ -Werten als

$$\phi_{nl}(\zeta, \mathbf{r}) = \zeta^{3/2} \phi_{nl}(\zeta = 1, \zeta \mathbf{r}) \quad (8.3.4)$$

erzeugen kann. Optimale  $\zeta$ -Werte für die ersten 54 Elemente des periodischen Systems der Elemente können in der Literatur gefunden werden<sup>4</sup>. Diese  $\zeta$ -Werte sind im allgemeinen durch UHF-Berechnungen [Kapitel 5] ermittelt worden, die entweder für das freie Atom oder für ein gewähltes Molekül durchgeführt worden sind. Man bestimmt die optimalen  $\zeta$ -Werte so, daß man mit dem STO-KG Basissatz und diesen  $\zeta$ -Werten die kleinstmögliche UHF-Energie [vgl. das Variationsprinzip (Abschnitt 4.3)] erhält.

---

<sup>4</sup>Siehe Fußnote 3 und 1. E. Clementi und D.L. Raimondi, *J. Chem. Phys.* **38**, 2636 (1963); 2. E. Clementi, D.L. Raimondi und W.P. Reinhardt, *J. Chem. Phys.* **47**, 1300 (1967); 3. E. Clementi und C. Roetti, *Atomic and Nuclear Data Tables* **14** (1974).

Man hat für viele Moleküle die Abhängigkeit der mit dem STO-KG Basissatz berechneten Hartree-Fock-Energien von der Zahl  $K$  untersucht. Im allgemeinen findet man, daß die *absoluten Hartree-Fock-Energien*  $E^{(\text{HF})}$  sehr stark von  $K$  abhängen. Energiedifferenzen [zum Beispiel Dissoziationsenergien], Gleichgewichtsgeometrien, Populationsverteilungen und so weiter sind jedoch viel weniger  $K$ -abhängig. In der Praxis konnte man feststellen, daß der STO-4G Basissatz meistens zu keiner deutlichen Verbesserung gegenüber dem STO-3G Basissatz führt. Folglich ist die STO-3G Basis der am meisten verwendete minimale Basissatz.

## 8.4 Double-Zeta Basissätze, Split-Valence Basissätze

Wir haben in diesem Buch mehrmals die Tatsache erörtert, daß wir im allgemeinen *viele* Basisfunktionen  $\phi_\mu$  [Gleichung (8.1.1)] brauchen, um bei der Hartree-Fock-Berechnung eine flexible Darstellung der Raumfunktionen  $\chi_j$  zu erreichen. Nur mit einer solchen flexiblen Darstellung der Raumfunktionen können wir an die *Hartree-Fock-Grenze* [Abschnitt 6.6] nahe herankommen. Wir erwähnten schon im Abschnitt 6.2: Wenn wir  $m$  besetzte Raumfunktionen benötigen, um die optimale Slaterdeterminante für den elektronischen Grundzustand zu konstruieren, müssen wir, um gute Ergebnisse zu erhalten, die Anzahl der verwendeten Basisfunktionen so wählen, daß  $N_{orb} \gg m$  ist. Offensichtlich ist diese Bedingung für den minimalen Basissatz nicht erfüllt. Wollen wir zum Beispiel eine RHF-Berechnung [Abschnitt 4.8] für das Molekül  $\text{F}_2$  mit minimalem Basissatz ausführen, dann wird der minimale Basissatz 10 Basisfunktionen enthalten [5 Basisfunktionen pro F-Atom, siehe Abschnitt 8.3]. Die RHF-Berechnung liefert damit 10 Raumfunktionen [ $N_{orb} = 10$ ]. Wir brauchen aber  $m = 9$  Raumfunktionen, um bei einer RHF-Berechnung die 18 Elektronen des Moleküls  $\text{F}_2$  unterzubringen. Wenn wir Moleküle betrachten, die sich aus Elementen auf der linken Seite des periodischen Systems zusammensetzen, werden die Verhältnisse wenig besser [für  $\text{N}_2$  hätten wir zum Beispiel auch  $N_{orb} = 10$  aber  $m = 7$ ]. In keinem Fall ist für den minimalen Basissatz  $N_{orb} \gg m$ . Es ist also wünschenswert, den minimalen Basissatz durch zusätzliche Funktionen zu erweitern. Wir werden in den folgenden Abschnitten eine Anzahl von möglichen Erweiterungen beschreiben.

Bei der Aufstellung des minimalen Basissatzes für die ersten 54 Elemente des periodischen Systems der Elemente verwendeten wir ausschließlich  $s$ -,  $p$ - und  $d$ -Funktionen. Dies bedeutet, daß die *primitiven Gauß-Typ-Orbitale*, die wir für die Konstruktion der kontrahierten Gaußfunktionen verwendet haben [Gleichung

(8.2.1)], nach der Gleichung (8.2.3) die allgemeine Form  $N_{x\dots y\dots z\dots} x^{n_x} y^{n_y} z^{n_z} \exp[-\alpha(x^2 + y^2 + z^2)]$  haben, wobei  $\ell = n_x + n_y + n_z \leq 2$  ist. Man kann sich jetzt zwei, prinzipiell verschiedene Erweiterungen des minimalen Basissatzes vorstellen:

- a. Für ein gegebenes Atom weisen die Basisfunktionen des minimalen Basissatzes einen Wert von  $\ell$  im Bereich von  $\ell = 0(s), 1(p), \dots, \ell_{\max}$  auf. So ist für H und He  $\ell_{\max} = 0$ , für Li – Ca  $\ell_{\max} = 1$  und für Sc – Xe  $\ell_{\max} = 2$ . Wir können nun den minimalen Basissatz für dieses Atom durch zusätzliche Basisfunktionen mit  $\ell \leq \ell_{\max}$  erweitern, oder
- b. wir können den minimalen Basissatz durch zusätzliche Basisfunktionen mit  $\ell > \ell_{\max}$  erweitern.

Diese Aufteilung mag etwas künstlich erscheinen. Sie begründet sich aber darin, daß es für größere  $\ell$ -Werte numerisch zunehmend aufwendiger wird, die für die Hartree-Fock-Berechnung notwendigen Integrale  $H_{\mu\nu}^{\text{core}}$  und  $(\mu\nu|\sigma\lambda)$  zu ermitteln. Man wird deshalb typischerweise zuerst versuchen, den Basissatz durch Funktionen mit  $\ell \leq \ell_{\max}$  zu erweitern. Wenn dies nicht die erwünschte Verbesserung bringen sollte, wird man sozusagen als letzten Ausweg die Erweiterung durch Funktionen  $\ell > \ell_{\max}$  durchführen.

Wir werden zuerst Erweiterungen durch Funktionen mit  $\ell \leq \ell_{\max}$  erörtern. Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, die Erweiterung so durchzuführen, daß man jede Basisfunktion des minimalen Basissatzes [oder jede Basisfunktion in einer Teilmenge dieses Basissatzes, siehe unten] durch zwei neue Funktionen ersetzt. Das heißt, daß man anstatt einer Basisfunktion  $\phi_{n\ell}$  zwei Funktionen,  $\phi'_{n\ell}$  und  $\phi''_{n\ell}$ , verwendet. Die zwei Funktionen sind durch *verschiedene* Parameter  $(d'_{n\ell,k}, \alpha'_{nk})$ ,  $k = 1, 2, \dots, K'_{n\ell}$  und  $(d''_{n\ell,k}, \alpha''_{nk})$ ,  $k = 1, 2, \dots, K''_{n\ell}$  [siehe Gleichung (8.3.1)] charakterisiert. Die Parameterwerte werden im allgemeinen so bestimmt, daß der aufgestellte Basissatz mit diesen Parameterwerten das Energieergebnis einer bestimmten Hartree-Fock-Berechnung minimiert. Diese Berechnung wird entweder für das freie Atom oder für ein ausgewähltes Molekül, in dem das entsprechende Atom enthalten ist, durchgeführt.

Ersetzt man jede einzelne Basisfunktion in einem minimalen Basissatz durch zwei neue Basisfunktionen, spricht man von einer *Double-Zeta* Basis. Normalerweise “verdoppelt” man jedoch nicht jede Basisfunktion des minimalen Basissatzes. Oft teilt man die Basisfunktionen des minimalen Basissatzes in sogenannten *inneren*

Orbitalen (“inner-shell orbitals”) und Valenzorbitalen (“valence orbitals”) auf. Nur die Valenzorbitale werden dann durch zwei neue Funktionen ersetzt. Man spricht in diesem Falle von einem *Split-Valence* [oder *Split-Valence-Shell*] Basissatz. Die Valenzorbitale erzeugen die Molekülorbitale, die die Bindungen des Moleküls darstellen, während die Elektronen in den inneren Orbitalen an ein Atom lokalisiert sind und nicht an den Bindungen teilnehmen. Für die ersten 36 Elemente des periodischen Systems der Elemente ist die Aufteilung in innere Orbitale und Valenzorbitale (und damit den *Split-Valence* Basissatz) wie folgt gegeben:

H, He	$1s', 1s''$
Li – Ne	$1s,$ $2s', 2p'$ $2s'', 2p''$
Na – Ar	$1s,$ $2s, 2p$ $3s', 3p'$ $3s'', 3p''$
K, Ca	$1s,$ $2s, 2p$ $3s, 3p$ $4s', 4p'$ $4s'', 4p''$
Ga – Kr	$1s,$ $2s, 2p$ $3s, 3p, 3d$ $4s', 4p'$ $4s'', 4p''$
Sc – Zn	$1s,$ $2s, 2p$ $3s, 3p, 3d', 3d''$ $4s', 4p'$ $4s'', 4p''$

Die “verdoppelten” Valenzorbitale sind hier als  $n\ell'$  und  $n\ell''$  bezeichnet.

Die beiden Funktionen  $\phi'_{n\ell}$  und  $\phi''_{n\ell}$  eines *Split-Valence* Basissatzes unterscheiden sich im wesentlichen durch ihre Exponentenwerte  $\alpha_{nk}$  [Gleichung (8.3.1)].

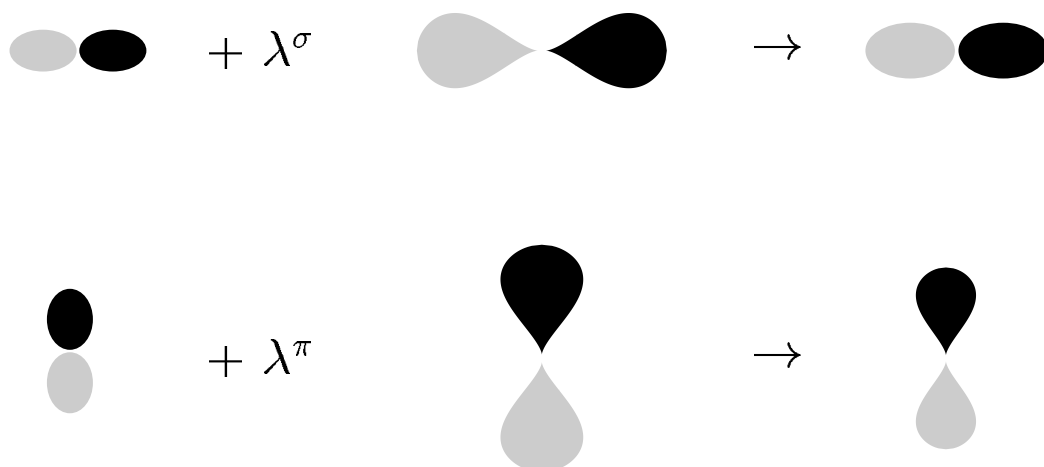


Abbildung 8.1: Die Mischung einer “engen”  $p$ -Typ-Funktion und einer diffusen  $p$ -Typ-Funktion in einem *Split-Valence* Basissatz entlang einer Bindung (oben) und senkrecht zu einer Bindung (unten).

Die eine Funktion [normalerweise gewählt als  $\phi''_{n\ell}$ ] ist deutlich diffuser als die andere Funktion. So ist im Normalfall  $\alpha'_{nk}$  etwa eine Größenordnung größer als  $\alpha''_{nk}$ . Die zusätzliche Flexibilität des Basissatzes, die man bei einem *Split-Valence* Basissatz gegenüber einem minimalen Basissatz erhält, begründet sich zum großen Teil darin, daß der *Split-Valence* Basissatz die *Anisotropie* der Elektronenwolke um ein Atom herum besser beschreibt. Dieser Effekt wird in der Abbildung 8.1 angedeutet. Die Abbildung zeigt symbolisch die bei einer Hartree-Fock-Berechnung entstehende Mischung zwischen einer “engen”  $p$ -Typ-Basisfunktion und einer diffusen  $p$ -Typ-Basisfunktion. Wenn die beiden Funktionen entlang einer Bindung liegen (in die  $\sigma$ -Richtung) wird in der resultierende Raumfunktion die Elektronenwolke normalerweise entlang dieser Richtung “eng”. Diese Raumfunktion enthält also einen relativ großen Beitrag von der “engen”  $p$ -Typ-Basisfunktion und einen relativ geringen Beitrag von der diffusen  $p$ -Typ-Funktion. Senkrecht zur Bindung (in die  $\pi$ -Richtung) sind die Verhältnisse genau umgekehrt. Hier ist die Elektronenwolke diffus und die resultierende Raumfunktion enthält einen großen Beitrag von der diffusen  $p$ -Typ-Basisfunktion und einen kleineren Beitrag von der “engen”  $p$ -Typ-Funktion. Da beim minimalen Basissatz die Valenzorbitale nur *einen* Satz von Funktionen mit einem bestimmten  $\ell$ -Wert, zum Beispiel  $p$ -Funktionen, enthalten, kann die hier angedeutete Mischung von “engen” und diffusen Funktionen nicht stattfinden. Der minimale Basissatz liefert deshalb eine recht schlechte Beschreibung von Molekülen, bei welchen die Elektronenwolken um die Atome herum sehr anisotrop sind [z.B. Acetylen]. Dagegen ist die Beschreibung von Molekülen mit eher isotropen Elektronenwolken

[z.B. Methan] deutlich besser.

### 8.4.1 Split-Valence Basissätze: 6-21G und 3-21G

Die beiden Basissätze 6-21G und 3-21G<sup>5</sup> sind Beispiele für *Split-Valence* Basissätze. Der Basissatz 6-21G ist für die Elemente H – Ar definiert; der Basissatz 3-21G für die Elemente H – Xe. In diesen beiden Basissätzen werden die inneren Orbitale als Linearkombinationen von  $K$  primitiven Gaußfunktionen geschrieben:

$$\phi_{nl}(\mathbf{r}) = \sum_{k=1}^K d_{nl,k} g_{\ell}(\alpha_{nk}, \mathbf{r}). \quad (8.4.1)$$

Die “verdoppelten” Valenzorbitale werden als Linearkombinationen von  $K'$  beziehungsweise  $K''$  primitiven Gauß-Typ-Orbitalen geschrieben:

$$\phi'_{nl}(\mathbf{r}) = \sum_{k=1}^{K'} d'_{nl,k} g_{\ell}(\alpha'_{nk}, \mathbf{r}), \quad (8.4.2)$$

und

$$\phi''_{nl}(\mathbf{r}) = \sum_{k=1}^{K''} d''_{nl,k} g_{\ell}(\alpha''_{nk}, \mathbf{r}). \quad (8.4.3)$$

Für den Basissatz 6-21G ist  $K = 6$ ,  $K' = 2$  und  $K'' = 1$ , während für den Basissatz 3-21G  $K = 3$ ,  $K' = 2$  und  $K'' = 1$ . Die Schreibweise ist also einfach  $K$ - $K'$  $K''$ G. Die Werte der Parameter  $d$  und  $\alpha$  für den 6-21G Basissatz können durch UHF-Berechnungen ermittelt werden<sup>6</sup>. Im allgemeinen werden die Parameterwerte so bestimmt, daß der 6-21G Basissatz die UHF-Grundzustandsenergie des freien Atoms minimiert.

Wenn man für eine gegebene Kerngeometrie die elektronische Energie berechnet, hängt der Rechenaufwand in erster Linie davon ab, wieviele Basisfunktionen  $\phi_{nl}$ ,  $\phi'_{nl}$  und  $\phi''_{nl}$  man bei der Berechnung verwendet. Das heißt, der Rechenaufwand hängt in erster Reihe von  $N_{orb}$  ab. Es ist in diesem Zusammenhang unwichtig, wieviele primitive Gauß-Typ-Funktionen man benutzt hat, um die Funktionen  $\phi_{nl}$ ,  $\phi'_{nl}$  und  $\phi''_{nl}$  zu konstruieren. Wenn man aber nicht nur die elektronische

---

<sup>5</sup>1. J.S. Binkley, J.A. Pople and W.J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 939 (1980); 2. M.S. Gordon, J.S. Binkley, J.A. Pople, W.J. Pietro and W.J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 2797 (1982).

<sup>6</sup>Siehe Fußnote 5 und F.B. van Duijneveldt, *Gaussian Basis Sets for the Atoms H-Ne for Use in Molecular Calculations*, IBM Publication RJ 945 (# 16437).

Energie, sondern auch die ersten und zweiten Ableitungen dieser Energie nach den Kernkoordinaten berechnen möchte, verwendet man Algorithmen, bei welchen die Rechenzeit stark von der Anzahl *primitiver* Gauß-Typ-Orbitale [das heißt hier  $K$ ,  $K'$  und  $K''$ ] abhängt. Man mußte feststellen, daß der Basissatz 6-21G für diese Art von Berechnungen recht ineffizient ist. Deshalb hat man für diesen Zweck einen besser geeigneten Basissatz, 3-21G benutzt. Dieser Basissatz ist mit Ausgangspunkt im Basissatz 6-21G definiert. *Die beiden Basissätze 3-21G und 6-21G haben gemeinsame Valenzorbitale.* Bei dem Basissatz 3-21G sind nur die Parameter der inneren Orbitale optimiert worden; die Parameter für die Valenzorbitale dagegen sind die Werte des Basissatzes 6-21G. Die Einzelheiten sind in der Literatur gegeben, die in der Fußnote 5 zitiert ist.

Andere, allgemein verwendete *Split-Valence* Basissätze sind 4-31G und 6-31G. Der Basissatz 4-31G<sup>7</sup> ist für H – Ne und für P, S und Cl definiert. Der Basissatz 6-31G<sup>8</sup> sind für die Elemente H – Ar definiert.

## 8.5 Polarisationsbasissätze

In den Basissätzen, die wir bisher betrachtet haben [minimale Basissätze, *Double-Zeta* Basissätze oder *Split-Valence* Basissätze] ist jede Basisfunktion auf einem Atom innerhalb des Moleküls lokalisiert. Die Basisfunktionen  $\phi_{\mu}^{(A)}$ , die auf einem bestimmtes Atom A lokalisiert sind, stellen Elektronendichten  $|\phi_{\mu}^{(A)}|^2$  dar. Sie bleiben unverändert, wenn man eine *Inversion* [oder Spiegelung] in dem Punkt durchführt, in dem sich der Kern A befindet. Wir müssen also erwarten, daß wir mit den bisher behandelten Basissätzen nur mit Schwierigkeiten Moleküle beschreiben können, bei welchen die Elektronenladung in einer ungleichmässigen Weise von den Kernpositionen verschoben ist [das heißt hauptsächlich stark polare Moleküle].

Will man solche Moleküle besser beschreiben, dann könnte man Basisfunktionen benutzen, die nicht auf einem Atom lokalisiert sind, sondern entlang der Bindungen liegen. Um die entsprechenden Basissätze konstruieren zu können, müßten wir jedoch wissen, *bevor wir die Rechnungen ausführen können*, welche Atome des

---

<sup>7</sup>1. R. Ditchfield, W.J. Hehre und J.A. Pople, *J. Chem. Phys.* **54**, 724 (1971); 2. W.J. Hehre und J.A. Pople, *J. Chem. Phys.* **56**, 4233 (1972); 3. J.D. Dill und J.A. Pople, *J. Chem. Phys.* **62**, 2921 (1975); 4. W.J. Hehre und W.A. Lathan, *J. Chem. Phys.* **56**, 5255 (1972).

<sup>8</sup>1. W.J. Hehre, R. Ditchfield und J.A. Pople, *J. Chem. Phys.* **56**, 2257 (1972); 2. J.S. Binkley und J.A. Pople, *J. Chem. Phys.* **66**, 879 (1977); 3. M.M. Francl, W.J. Pietro, W.J. Hehre, J.S. Binkley, M.S. Gordon, D.J. DeFrees und J.A. Pople, *J. Chem. Phys.* **77**, 3654 (1982).



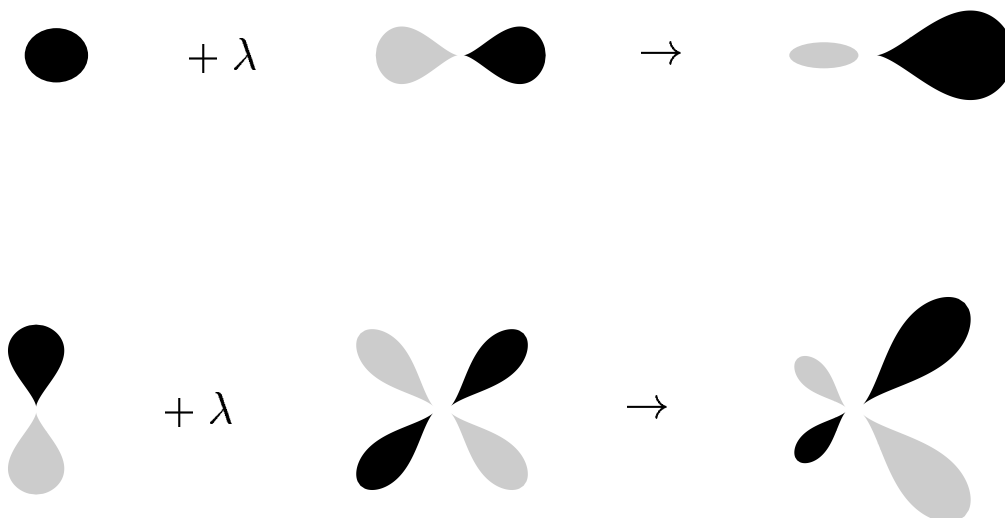


Abbildung 8.2: Die Mischung einer kugelsymmetrischen  $s$ -Funktion und einer  $p$ -Funktion (oben) und die Mischung einer  $p$ -Funktion und einer  $d$ -Funktion (unten).

Moleküls durch chemische Bindungen verbunden sind. Eine solche “Voreingenommenheit” in die Berechnungen einzubauen, ist nicht wünschenswert. Man könnte selbstverständlich dieses Problem umgehen, indem man “Bindungs-Basisfunktionen” zwischen *allen* Atompaaren einführen würde. Dies würde aber einen solchen Rechenaufwand bedeuten, daß quantenchemische Rechnungen für grössere Moleküle kaum möglich wären.

Wir haben schon im Abschnitt 8.4 die Möglichkeit erörtert, den Basissatz durch Funktionen  $\phi_{nl}$  mit  $\ell > \ell_{\max}$  zu erweitern, wobei  $\ell_{\max}$  der größte  $\ell$ -Wert ist, der im minimalen Basissatz vorkommt. Die zusätzlichen Funktionen sind zwar alle auf Atomen lokalisiert, trotzdem stellt es sich heraus, daß diese Erweiterung genau die erwünschte Verbesserung der Beschreibung der stark polaren Moleküle ermöglicht. Der Grund dafür ist, daß die Mischung zwischen Basisfunktionen mit verschiedenen  $\ell$ -Werten die notwendige Verschiebung der Ladung weg von den Kernpositionen verursacht. Dieser Effekt ist in der Abbildung 8.2 dargestellt. Zum Beispiel führt die Mischung einer kugelsymmetrischen  $s$ -Funktion und einer  $p$ -Funktion zu einer Ladungsverschiebung entlang der Symmetrieachse der  $p$ -Funktion. Eine kompliziertere Ladungsverschiebung resultiert von der Mischung einer  $p$ -Funktion und einer  $d$ -Funktion. In derselben Weise kann man durch die Verwendung von  $f$ -Basisfunktionen Ladungsverschiebungen in  $d$ -Valenzorbitalen bewirken.

Enthält ein Basissatz Basisfunktionen  $\phi_{n\ell}$  mit einem  $\ell$ -Wert größer als dem maximalen  $\ell$ -Wert für den minimalen Basissatz des entsprechenden Atoms<sup>9</sup>, dann spricht man von einem *Polarisations-Basissatz*. Polarisationsbasissätze können Situationen beschreiben, bei welchen die Elektronenladung von den Kernpositionen stark verschoben ist, das heißt, Situationen mit *Ladungspolarisation*.

Die einfachsten Polarisationsbasissätze sind 6-31G\* und 6-31G\*\*. Der Basissatz 6-31G\* ist für die Atome Li bis Ar definiert<sup>10</sup> und unterscheidet sich vom Basissatz 6-31G dadurch, daß man zusätzlich zu den Basisfunktionen dieses letzteren Basissatzes noch sechs primitive Gauß-Typ-Orbitale vom Typ *d* [nämlich  $g_{xx}$ ,  $g_{yy}$ ,  $g_{zz}$ ,  $g_{xy}$ ,  $g_{xz}$  und  $g_{yz}$ , siehe Gleichung (4.1.9)] hinzunimmt. Der Basissatz 6-31G\*\* ist für die Atome H – Ar definiert<sup>10</sup> und ist für Li – Ar identisch mit 6-31G\*. Für H und He verwendet man im 6-31G\*\*-Basissatz zusätzlich zu den Funktionen  $\phi'_{1s}$  und  $\phi''_{1s}$  des Basissatzes 6.31G noch drei primitive Gauß-Typ-Orbitale vom Typ *p* [nämlich  $g_x$ ,  $g_y$  und  $g_z$ , siehe Gleichung (4.1.9)].  $\alpha$ -Werte für die zusätzlichen *d*- und *p*-Funktionen sind in der Literatur gegeben [siehe Fußnote 10].

Für kleinere Moleküle, die sich aus den Anfangselementen des periodischen Systems der Elemente zusammensetzen [so daß diese Moleküle relativ wenig Elektronen haben] hat man größere, flexiblere Basissätze definiert. Diese kann man weder als *Double-Zeta* noch als *Split-Valence* bezeichnen. Als Beispiel nennen wir hier den Basissatz 6-311G\*\*<sup>11</sup>. Dieser Basissatz ist für die Atome H – Ne definiert und setzt sich für die “schweren” Atome Li – Ne aus den folgenden Funktionen zusammen:

$$\phi_{1s}(\mathbf{r}) = \sum_{k=1}^6 d_{1s,k} g_s(\alpha_{1k}, \mathbf{r}), \quad (8.5.1)$$

$$\phi'_{2\ell}(\mathbf{r}) = \sum_{k=1}^3 d'_{2\ell,k} g_\ell(\alpha'_{2k}, \mathbf{r}), \quad (8.5.2)$$

$$\phi''_{2\ell}(\mathbf{r}) = g_\ell(\alpha''_{21}, \mathbf{r}), \quad (8.5.3)$$

$$\phi'''_{2\ell}(\mathbf{r}) = g_\ell(\alpha'''_{21}, \mathbf{r}), \quad (8.5.4)$$

wobei in den Gleichungen (8.5.2)-(8.5.4)  $\ell = 0(s)$  oder  $\ell = 1(p)$  ist. Ferner enthält der 6-311G\*\* Basissatz die drei primitiven *d*-Typ-Funktionen  $g_{xy}$ ,  $g_{xz}$  und  $g_{yz}$  [Gleichung

<sup>9</sup>Das heißt, das Atom, auf welches die Basisfunktion lokalisiert ist.

<sup>10</sup>1. P.C. Hariharan und J.C. Pople, *Chem. Phys. Lett.* **66**, 217 (1972); 2. M.M. Francl, W.J. Pietro, W.J. Hehre, J.S. Binkley, M.S. Gordon, D.J. DeFrees und J.A. Pople, *J. Chem. Phys.* **77**, 3654 (1982).

<sup>11</sup>R. Krishnan, J.S. Binkley, R. Seeger und J.R. Pople, *J. Chem. Phys.* **72**, 650 (1980).

(4.1.9)] und die zwei Linearkombinationen

$$g_{3zz-rr} = \frac{1}{2} (2g_{zz} - g_{xx} - g_{yy}) \quad (8.5.5)$$

und

$$g_{xx-yy} = \left(\frac{3}{4}\right)^{1/2} (g_{xx} - g_{yy}). \quad (8.5.6)$$

Für H und He verwendet man die Basisfunktionen

$$\phi'_{1s}(\mathbf{r}) = \sum_{k=1}^3 d'_{1s,k} g_{\ell}(\alpha'_{1k}, \mathbf{r}), \quad (8.5.7)$$

$$\phi''_{1s}(\mathbf{r}) = g_s(\alpha''_{11}, \mathbf{r}), \quad (8.5.8)$$

$$\phi'''_{1s}(\mathbf{r}) = g_s(\alpha'''_{11}, \mathbf{r}) \quad (8.5.9)$$

zusammen mit den drei primitiven Gauß-Typ-Funktionen  $g_x$ ,  $g_y$  und  $g_z$  [Gleichung (4.1.9)]. Eine Besonderheit beim Basissatz 6-311G\*\* ist, daß die Parameterwerte ( $d$  und  $\alpha$ ) der kontrahierten Funktionen durch Minimierung der *MP2-Energie*<sup>12</sup> [Kapitel 7] des freien Atoms ermittelt worden sind. Dies macht den Basissatz 6-311G\*\* besonders geeignet für Hartree-Fock-Berechnungen, denen eine CI-Berechnung folgen soll.

## 8.6 Andere Basissätze

Wir werden zum Schluß einige weitere Basissätze erwähnen:

Die Erfahrung lehrt, daß die bisher erwähnten kleineren Basissätze eine ziemlich schlechte Beschreibung der sogenannten *hypervalenten Moleküle* liefern. Bei hypervalenten Molekülen enthalten die Valenzorbitale eines Atoms mehr als 8 Elektronen; Beispiele sind  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ ,  $\text{PF}_5$  und  $\text{ClF}_3$ . Der einzige, bisher erwähnte Basissatz, der eine zufriedenstellende Beschreibung dieser Moleküle liefert, ist der Basissatz 6-31G\*. Dieser Basissatz enthält aber so viele Funktionen, daß er für größere Moleküle kaum verwendbar ist. Um die Beschreibung der größeren hypervalenten Moleküle zu verbessern, hat man deshalb den Basissatz 3-21G<sup>(\*)</sup> entwickelt<sup>13</sup>. Dieser

<sup>12</sup>und nicht, wie gewöhnlich, durch Minimierung der UHF-Energie.

<sup>13</sup>W.J. Pietro, M.M. Francl, W.J. Hehre, D.J. DeFrees, J.A. Pople und J.S. Binkley, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 5039 (1982).

Basissatz wird nur für die Atome Na – Ar verwendet. Man erhält ihn für diese Atome dadurch, daß man den 3-21G Basissatz durch weitere sechs *d*-Typ Funktionen  $g_{xx}$ ,  $g_{yy}$ ,  $g_{zz}$ ,  $g_{xy}$ ,  $g_{xz}$  und  $g_{yz}$  [Gleichung (4.1.9)] ergänzt.

Wenn ein Molekül [zum Beispiel ein Anion] ein schwach gebundenes Elektron besitzt, dann hat dieses Elektron im allgemeinen eine signifikante Aufenthaltswahrscheinlichkeit auch bei relativ großen Entfernungen von den Kernpositionen. Die elektronische Wellenfunktion muß also auch in diesem Bereich eine nicht-vernachlässigbare Amplitude haben. Bei den Basissätzen, die wir bisher diskutiert haben, haben alle Basisfunktionen ihre größte Amplitude in der unmittelbaren Nähe der Kernpositionen, und diese Basissätze sind deshalb nicht imstande, ein Molekül mit einem schwach gebundenen Elektron zufriedenstellend zu beschreiben. Für solche Moleküle hat man deshalb neue Basissätze aufgestellt, indem man bereits definierte Basissätze durch sogenannte *diffuse Funktionen* ergänzt hat. Eine diffuse Funktion ist ein Gauß-Typ-Orbital mit einem extrem kleinen  $\alpha$ -Wert [siehe Gleichung (4.1.9)]. Im allgemeinen haben in einem *Split-Valence* Basissatz die inneren Orbitale  $\alpha$ -Werte im Bereich 100-1000, und die Valenzorbitale haben  $\alpha$ -Werte im Bereich 10-100 für  $\phi'_{nl}$  und im Bereich 1-10 für  $\phi''_{nl}$ . Die diffusen Funktionen dagegen haben  $\alpha$ -Werte im Bereich 0.01-0.1. Die am meisten verwendeten Basissätze mit diffusen Funktionen sind 3-21+G und 6-31+G\* für die Elemente H – Ne und 3-21+G, 3-21+G<sup>(\*)</sup> und 6-31+G\* für die Elemente Na – Ar<sup>14</sup>. Ausgehend von den Basissätzen 3-21G, 3-21G<sup>(\*)</sup> und 6-31G\* hat man die neuen Basissätze 3-21+G, 3-21+G<sup>(\*)</sup> und 6-31+G\* durch Hinzufügung von vier diffusen Gauss-Typ-Orbitale  $g_s$ ,  $g_x$ ,  $g_y$  und  $g_z$  [Gleichung (4.1.9)] entwickelt.

## 8.7 Terminologie

Wir haben jetzt den notwendigen Wortschatz, um quantenchemische Berechnungen im Detail beschreiben zu können. Für die vollständige Definition einer Berechnung brauchen wir:

1. Die verwendete Hartree-Fock-Berechnung muß definiert werden, das heißt
  - 1a. die Hartree-Fock Methode (RHF oder UHF) und

---

<sup>14</sup>1. T. Clark, J. Chandrasekhar, G.W. Spitznagel und P. v.R. Schleyer, *J. Comput. Chem.* **4**, 294 (1983); 2. M.J. Frisch, J.A. Pople und J.S. Binkley, *J. Chem. Phys.* **80**, 3265 (1984); 3. S. Latájka and S. Scheiner, *Chem. Phys. Lett.* **105**, 435 (1984).

- 1b. den Basissatz.
2. Wenn eine CI-Berechnung anschließend durchgeführt wurde, müssen wir dies auch spezifizieren, zum Beispiel als CID, CISD, MP2, MP3 etc.
3. Wenn wir eine einzige Berechnung der elektronischen Energie durchgeführt haben, müssen wir anschließend die festgehaltene Kerngeometrie spezifizieren.

Für quantenchemische Berechnungen hat sich also eine bestimmte Terminologie entwickelt, die wir durch die folgenden Beispiele zusammenfassen wollen.

1. Eine einfache Hartree-Fock-Berechnung könnte beispielsweise RHF/6-31G\* heißen. Hier ist also eine RHF-Berechnung mittels des Basissatzes 6-31G\* durchgeführt worden. Eine entsprechende UHF-Berechnung würde man als UHF/6-31G\* beschreiben.
2. Wenn man eine Konfigurationswechselwirkungsberechnung durchgeführt hat, entweder durch Matrixdiagonalisierung (CI) oder als Møller-Plesset Störungsrechnung, verwendet man Bezeichnungen wie zum Beispiel CISD/6-31G\*. Hier ist also eine CISD-Berechnung durchgeführt worden, *wobei die Hartree-Fock-Berechnung, die die Spinorbitale für die CISD-Berechnung lieferte, mittels des Basissatzes 6-31G\* eingebracht wurde*. Wenn man angeben will, ob diese Hartree-Fock-Berechnung eine RHF-Berechnung oder eine UHF-Berechnung war, kann man die Buchstaben R oder U hinzufügen: UCISD/6-31G\* oder RCISD/6-31G\*. In derselben Weise beschreibt man eine Møller-Plesset Störungsrechnung: MP2/6-31G\*, UMP2/6-31G\* oder RMP2/6-31G\*. Wird die Hartree-Fock-Methode (RHF oder UHF) nicht angegeben, wird normalerweise davon ausgegangen, daß man für ein System mit abgeschlossenen Schalen eine RHF-Berechnung und für ein System mit nicht-abgeschlossenen Schalen eine UHF-Berechnung durchgeführt hat.
3. Schließlich möchte man manchmal direkt angeben, bei welcher Kerngeometrie man die Berechnung ausgeführt hat. Es gibt für diesen Zweck auch eine besondere Terminologie: Bei der Berechnung RHF/6-31G\*//RHF/STO-3G ist zum Beispiel eine RHF-Berechnung mittels des Basissatzes 6-31G\* durchgeführt worden. Dabei war die Kerngeometrie gleich der Gleichgewichtsgeometrie, die man mit der RHF-Methode und dem Basissatz STO-3G ermittelt. Man kann auch als Geometrie "Expt." verwenden, das heißt zum Beispiel RHF/6-31G\*//Expt. Hier ist die RHF-Berechnung bei der experimentellen Gleichgewichtsgeometrie durchgeführt worden. Eine letzte Möglichkeit für eine

Geometrieangabe ist die Abkürzung “Std.”, die eine *Standardgeometrie*<sup>15</sup> angibt. Die Parameter einer Standardgeometrie sind im allgemeinen Mittelwerte der strukturellen Parameter einer großen Gruppe von ähnlichen Molekülen.

## 8.8 Abschließende Bemerkungen

In diesem Buch wurde versucht, eine kurze Einführung in die fundamentalen Ideen der Quantenchemie zu geben. Die Darstellung, die hier gegeben werden konnte, ist natürlich keineswegs erschöpfend. Es existiert heute eine Vielfalt hochentwickelter Verfahren zur Lösung der elektronischen Schrödingergleichung, die wir in einem Semester nicht alle behandeln können. Es ist aber, soviel dieser Verfasser weiß, ohne Einschränkung wahr, daß *alle* diese Methoden den hier geschilderten, grundlegenden Prinzipien folgen. Bei jeder quantenchemischen Berechnung werden am Anfang Spinorbitale in einer Hartree-Fock-Berechnung ermittelt. Diese Spinorbitale werden zur Konstruktion von substituierten Slaterdeterminanten benutzt, und schließlich wird eine *korrelierte Wellenfunktion* als Linearkombination dieser Slaterdeterminanten bestimmt. Die Unterschiede zwischen den verschiedenen Verfahren sind größtenteils technischer Art. Folglich könnte man also hoffen, daß die Darstellung, die wir hier geben konnten, es dem Leser tatsächlich ermöglichen sollte, quantenchemische Literatur zu verstehen und vielleicht sogar quantenchemische Berechnungen mit existierenden Programmen auszuführen.

---

<sup>15</sup>J.A. Pople und M. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 4253 (1967).



# Index



# Index

- abgeschlossene Elektronen-Schalen, 67
- Akronym, 146
- Anisotropie der Elektronenwolke, 158
- antibindendes Orbital, 39
- antisymmetrische Wellenfunktion, 46
- atomare Bruttobpopulation, 99
- atomare Einheiten, 27
- atomare Gesamtladung, 99
- Atomorbitale, 38, 54
- Austauschintegral, 66
  
- Bahnfunktionen, 51
- Basisfunktion, 16
- Basissatz 3-21G<sup>(\*)</sup>, 163
- Basissatz 3-21+G, 164
- Basissatz 3-21G, 159
- Basissatz 4-31G, 160
- Basissatz 6-21G, 159
- Basissatz 6-31+G<sup>\*</sup>, 164
- Basissatz 6-311G<sup>\*\*</sup>, 162
- Basissatz 6-31G, 160
- Basissatz 6-31G<sup>\*</sup>, 162
- Basissatz 6-31G<sup>\*\*</sup>, 162
- begrenzte CI-Berechnung, 116
- besetzte Orbitale, 73
- Besetzungszahl, 95
- bindendes Orbital, 39
- Bohr, 28
- Born-Oppenheimer Näherung, 25
- Borsche Radius  $a_0$ , 28
- Bose-Einstein Statistik, 47
- Boson, 46
- Brillouin's Theorem, 114
  
- Bruttobpopulation, 99
- Bunker, P.R., 89
  
- cgs-Einheiten, 23
- Charakter, 94
- Charaktertafel, 92, 94
- CI, 106
- CI-Berechnung, 84
- CID-Berechnung, 117
- CIS-Berechnung, 117
- CISD-Berechnung, 118
- CISDQ-Berechnung, 124
- CNPI-Gruppe, 91
- Condon, E.U., 65
- configuration interaction, 84, 106
- Cotton, F.C., 91
- Coulomb-Integral, 66
- Coulombenergie, 22
- Coulombkorrelation, 103
  
- Davidson, E.R., 123
- Davidson-Korrektur, 124
- Determinante, 47
- Determinante, Definition, 47
- Diagonalisierung, 17
- Dichtematrix, 68, 97
- Differentialoperator, 4
- diffuse Funktionen, 149
- Dimension einer Matrix, 17
- diskretes Spektrum, 5
- Dissoziationsenergie, 34, 105
- Double-Zeta Basis, 156
- dreifach substituierte Determinante, 108

Dublettzustand, 83  
 effektives Potential, 80  
 Eigenfunktion, 5  
 Eigenwert, 5  
 Eigenwertgleichung, 5  
 Eigenwertproblem, 17  
 Ein-Elektronen-Energie, 70, 86  
 Einelektronintegral, 65  
 eingeschränkte Hartree-Fock-Berechnung, 81  
 Einheitsmatrix, 111  
 einzelsubstituierte Determinante, 108  
 Elektronendichte, 96  
 Elektronenkoordinaten  $\mathbf{r}_e$ , 19  
 Elektronenkorrelation, 103  
 Elektronenspin, 49  
 elektronische Schrödingergleichung, 26  
 entarteter Zustand, 137  
 Erwartungswert, 6  
 Exponent, 149  
  
 Fenster-Technik, 119  
 Fermi-Dirac Statistik, 46  
 Fermi-Korrelation, 105  
 Fermion, 46  
 Fock-Operator, 138  
 Focksche Matrix, 70  
 Franklin, 23  
 frozen-core-Näherung, 123  
 full CI, 116  
 Funktion, 4  
 Funktionensystem, vollständiges, 13  
  
 Gauß-Typ-Orbitale, 55  
 Gesamt-Überlappungspopulation, 100  
 Gleichgewichtsenergie, 34  
 gross atomic population, 99  
 gross population, 99  
 Gruppe  $C_{2v}(M)$ , 94  
 Gruppenaxiomen, 91  
  
 Gruppentheorie, 91  
 GTO, 55  
  
 Hall, G.G., 61  
 Hamiltonfunktion, 11  
 Hamiltonoperator, 9  
 harmonischer Oszillator, 12  
 hartree, 28  
 Hartree-Fock limit, 127  
 Hartree-Fock-Berechnungen, 57  
 Hartree-Fock-Energie, 74  
 Hartree-Fock-Grenze, 127  
 Hartree-Fock-Theorie, 39  
 hermitescher Operator, 6  
 HOMO, 119  
 Hyperfeinstruktur, 90  
 hypervalente Moleküle, 163  
  
 Imaginärteil, 2  
 Impulsoperator, 4  
 innere Orbitale, 157  
 Integraltransformation, 113  
 Inversion  $E^*$ , 91  
 Ionisierungsenergie, 85  
 irreduzible Darstellung, 91  
  
 kartesische Koordinaten, 1  
 Kernkoordinaten  $\mathbf{R}_n$ , 19  
 klassischer Impuls, 9  
 Kommutator, 8  
 komplexe Funktion, 2  
 komplexe Zahlen, 2  
 Konfiguration, 108  
 Konfigurationsraum, 1  
 Konfigurationswechselwirkung, 84, 106  
 konjugiert komplexe Zahl, 2  
 kontinuierliches Spektrum, 5  
 kontrahierte Gaußfunktionen, 57  
 Koopmans' Theorem, 87  
 Koordinaten, 1  
 Korrelationsenergie, 105

Kronecker-Symbol, 62  
 Ladungspolarisation, 162  
 Lagrangescher Multiplikatoren, 70  
 Langhoff, S.R., 123  
 LCAO-Theorie, 54  
 limited CI, 116  
 linearer Operator, 7  
 lokalisierte Atomorbitale, 54  
 LUMO, 119  
  
 Many Body Perturbation Theory, 144  
 Matrixdarstellung, 16  
 Matrixelement, 5  
 MBPT, 144  
 MBPT2-Berechnung, 144  
 minimaler Basissatz, 150  
 mittleres Potential, 80  
 Modell unabhängiger Teilchen, 42  
 Molekülorbitale, 38  
 molekulare Symmetriegruppe, 91  
 MP2-Berechnung, 143  
 MP3-Berechnung, 143  
 MP4-Berechnung, 144  
 MP4SDQ-Berechnung, 144  
 MS-Gruppe, 91  
 Mulliken, R.S., 96  
 Multiplikationsoperator, 4  
 Multiplizität, 83  
 Møller, C., 137  
 Møller-Plesset Störungsrechnung, 137  
  
*n*-Elektronenfunktionen, 39  
 net population, 98  
 Nettopopulation, 98  
 neutrales Element *E*, 93  
 nicht-entarteter Zustand, 137  
 normierte Wellenfunktion, 3  
 Normierungsbedingungen, 70  
 numerische Integration, 56  
  
 Operator, 4  
  
 Operator, hermitesch, 6  
 Orbitale, 42  
 Orbitalenergie, 70  
 orthogonale Wellenfunktionen, 3  
 Orthogonalität, 3  
 Ortsfunktionen, 51  
 overlap population, 99  
  
 parametrische Abhängigkeit, 33  
 Pauliprinzip, 46  
 Permutation identischer Kerne, 91  
 Permutations-Inversionssymmetrie, 91  
 Plesset, M.S., 137  
 Polarisations-Basissatz, 162  
 Populationsanalyse, 96  
 Positionsoperator, 4  
 Punktgruppensymmetrie, 95  
  
 quasi-stationärer Elektronenzustand, 27  
  
 raumfestes Koordinatensystem, 19  
 Raumfunktionen, 51  
 Raumkoordinaten, 51  
 Rayleigh-Schrödinger'sche Störungsrechnung, 131  
 Realteil, 2  
 Referenzpermutation, 47  
 Restricted Hartree-Fock, 81  
 RHF, 81  
 Roothaan, C.C.J., 61  
 Roothaan-Hallsche Gleichungen, 70  
  
 Säkulargleichung, 17  
 SCF-Berechnungen, 80  
 SCF-CI-Berechnung, 107  
 selfconsistent field, 80  
 Shortley, G.H., 65  
 SI-Einheiten, 22  
 Singulettfunktionen, 121  
 Singulettzustand, 83  
 Skalarprodukt, 3

Slater, J.C., 55  
 Slater-Determinante, 51  
 Slater-Typ-Orbitale, 55  
 Spektrum der Eigenwerte, 5  
 Spinfunktionen, 50  
 Spinkoordinaten, 50  
 Spinorbitale, 51  
 Split-Valence Basissatz, 157  
 Störung, 130  
 Störungsparameter, 131  
 Störungstheorie, 130  
 Standardgeometrie, 166  
 stationärer Zustand, 15  
 STO, 55  
 STO-3G Basissatz, 155  
 STO-4G Basissatz, 155  
 STO-KG Basissatz, 152  
 substituierte Determinante, 107  
 Substitutionszahl, 117  
 Symmetriebetrachtungen, 91  
 Symmetriegruppe, 91  
 Symmetrioperation, 46  
 symmetrische Wellenfunktion, 47  
  
 Taylorsche Reihe, 130  
 three-by-three CI, 123  
 total atomic charge, 99  
 total overlap population, 100  
 Transposition, 48  
 Triplettfunktionen, 121  
 Triplettzustand, 83  
  
 Überlappungsintegral, 3  
 Überlappungspopulation, 99  
 UHF, 81  
 uneingeschränkte Hartree-Fock, 81  
 Unrestricted Hartree-Fock, 81  
 Ununterscheidbarkeit der Elektronen,  
     42  
  
 Valenzorbitale, 157  
  
 Variationsprinzip, 61, 64  
 virtuelle Orbitale, 73  
 vollständige CI-Berechnung, 116  
 vollständiges Funktionensystem, 13  
 Volumenelement, 1  
  
 Wellenfunktion, 2  
 Wellengleichung, 13  
  
 Zweielektronintegral, 66  
 zweifach substituierte Determinante, 108