

Kapitel 8

Moleküle, Bindungen und Mehrteilchensysteme

8.1 Das Helium-Atom

Wir werden in diesem Kapitel einige Vielteilchen-Systeme nun genauer betrachten und fangen mit dem Helium-Atom an.

Vielteilchenproblem sind nicht exakt lösbar

Wir können schon erwarten, daß das Helium-Atom als Dreikörper-System wohl nicht exakt lösbar sein wird, denn auch das klassische N -Körper Problem ist $\forall N > 2$ nicht exakt lösbar.

In diesem Kapitel wird es daher darum gehen einen ersten Einblick in die Welt der Vielteilchenphysik zu gewinnen, ein zentrales Gebiet der modernen Festkörperphysik.

Hamiltonian

Gegeben sei ein Kern mit Kernladungszahl $Z = 2$ und zwei Elektronen an den Orten \vec{r}_1 und \vec{r}_2 . Der Hamiltonian lautet

$$H = \frac{\vec{p}_1^2}{2m} + \frac{\vec{p}_2^2}{2m} - \frac{Ze^2}{|\vec{r}_1|} - \frac{Ze^2}{|\vec{r}_2|} + \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}, \quad (8.1)$$

wir vernachlässigen also, soweit es den Hamiltonian angeht, alle Spin-Effekte.

Symmetrien

Zunächst einige Betrachtungen zu grundlegenden Symmetrien.

- Werden \vec{r}_1 und \vec{r}_2 der gleichen Drehung unterworfen, so ändert sich H nicht (Isotropie).
- Da Elektronen Fermionen sind, muß die zwei-Teilchen-Wellenfunktion antisymmetrisch gegen Vertauschung der beiden Teilchen sein.

In diesen Betrachtungen haben wir bisher den Spin vernachlässigt. Er muß sich in der Wellenfunktion niederschlagen und macht sie zum *Spinor*. Damit trägt auch der Spin zu den Symmetrie-Eigenschaften eines Zustandes bei,

$$P_{12}\Psi(\vec{r}_1, s_1, \vec{r}_2, s_2) = -\Psi(\vec{r}_2, s_2, \vec{r}_1, s_1),$$

wobei P_{12} der Permutationsoperator ist.

8.1.1 Grundzustand

Variationsverfahren

Um Näherungen für die Energieniveaus des He-Atoms zu erhalten, benutzen wir das *Ritzsche Variationsverfahren*. Allgemein gilt

$$E_0 \leq \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}, \quad (8.2)$$

für jede beliebige Wellenfunktion $|\psi\rangle$, da nur der Grundzustand per Definition die Grundzustandsenergie E_0 erreichen kann.

- Obere Schranken

Das Ritz-Verfahren liefert per Definition obere Schranken für die Grundzustandsenergie. Wenn man $|\psi\rangle$ gut wählt, so dass

$$\langle \psi | H | \psi \rangle - E_0$$

klein ist, kann man erwarten ein geeignetes physikalisches Bild des Grundzustandes gefunden zu haben.

- Unkontrollierte Näherung

Das Problem bei Variationsverfahren ist allerdings, dass die Grundzustandsenergie E_0 nicht bekannt ist und es i.A. schwierig ist gute untere Schranken abzuschätzen. Man nennt daher Variationsverfahren auch *unkontrollierte Näherungen*.

Variationsverfahren spielen eine zentrale Rolle in der Vielteilchenphysik, da sie einen expliziten Vorschlag für die Vielteilchen-Wellenfunktion machen und wichtige physikalische Effekte wurden zuerst durch variationelle Ansätze verstanden. Beispiele:

- Supraleitung

Die BCS-Theorie der Supraleitung von Bardeen, Cooper und Schrieffer bildet auch heute noch die Grundlage für unser Verständnis der Supraleitung.

- Fraktioneller Quanten-Hall-Effekt

Dieses spektakuläre Phänomen wurde zuerst durch die berühmte Laughlin-Wellenfunktion beschrieben.

Wahl der variationellen Wellenfunktion - Störungsansatz

Um eine geeignete variationelle Wellenfunktion $|\psi\rangle$ für das Helium-Atom zu gewinnen gehen wir von dem Störungsansatz

$$H = H_0 + H', \quad H' = \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$$

aus. Der Störterm im Hamiltonian ist dabei die Coulomb-Wechselwirkung der beiden Elektronen. Als Näherung $|\psi\rangle$ für den Grundzustand des He-Atoms werden wir den normierte Grundzustand des ungestörten Hamiltonians, also ohne die Coulomb-Wechselwirkung, betrachten.

Eigenfunktionen des Wasserstoffatoms

Bekanntlich gilt für das Wasserstoff

$$\left(\frac{\vec{p}^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r}\right) Y_{lm}(\vartheta, \phi) R_{nl}(r) = \epsilon_n Y_{lm}(\vartheta, \phi) R_{nl}(r),$$

mit

$$\epsilon_n(Z) = -\frac{1}{2}mc^2 \left(\frac{Z\alpha}{n}\right)^2, \quad \alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \approx \frac{1}{137}.$$

Dabei kann man die Hauptquantenzahl n als $n = n_r + l + 1$ schreiben, mit der Knotenzahl n_r des Radialteils der Wellenfunktion. Für die Hauptquantenzahl n , den Drehimpuls l und Magnet-Quantenzahl m gilt

$$n = 1, 2, \dots, \quad l = 0, \dots, (n-1), \quad m = -l, (-l+1), \dots, l.$$

Man definiert mit

$$\phi_{nlm} \equiv Y_{lm} R_{nl}, \quad a_0 = \frac{\hbar}{mc\alpha}$$

die Gesamtwellenfunktion ϕ_{nlm} und den Bohrschen Radius a_0 , und man erhält

$$R_{10}(r) = 2 \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-Zr/a_0} \quad (8.3)$$

$$R_{20}(r) = 2 \left(\frac{Z}{2a_0}\right)^{3/2} \left(1 - \frac{Zr}{2a_0}\right) e^{-Zr/2a_0} \quad (8.4)$$

$$R_{21}(r) = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{2a_0}\right)^{1/2} \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/2a_0} \quad (8.5)$$

für die ersten Radialteile, welche alle über eine radiale Länge von a_0/Z exponentiell abfallen.

Zwei-Teilchen Wellenfunktion

Sei nun H_0 der Hamiltonian (8.1) ohne Coulomb-Wechselwirkung. Dann gilt

$$H_0 \left[\phi_{n_1 l_1 m_1}(\vec{r}_1) \phi_{n_2 l_2 m_2}(\vec{r}_2) \right] = (\epsilon_{n_1} + \epsilon_{n_2}) \phi_{n_1 l_1 m_1}(\vec{r}_1) \phi_{n_2 l_2 m_2}(\vec{r}_2), \quad (8.6)$$

weil die Teile von H_0 , die sich auf verschiedene Hilbert-Räume beziehen, entkoppeln.

Fermionische Wellenfunktion

Jetzt betrachten wir

$$H = H_0 + \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}, \quad \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \phi_{n_1 l_1 m_1}(\vec{r}_1) \phi_{n_2 l_2 m_2}(\vec{r}_2)$$

und wählen für die räumlichen Anteil der zwei-Elektronen Wellenfunktion $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ (ohne Spin-Komponente) die Quantenzahlen

$$\begin{aligned} n_1 &= n_2 = 1 \\ l_1 &= l_2 = 0, \\ m_1 &= m_2 = 0, \end{aligned}$$

also die niedrigsten möglichen Zustände für die jeweiligen Ein-Teilchenzustände. Da Elektronen Fermionen sind, muß auch noch auf die *Antisymmetrie* der gesamten Wellenfunktion geachtet werden. Diese Eigenschaft stecken wir zunächst in den Spin, indem wir einen Singulett-Spinzustand für die beiden Elektronen wählen. Der vollständige Ansatz lautet also¹

$$\Psi(\vec{r}_1, s_1, \vec{r}_2, s_2) = \phi_{100}(\vec{r}_1) \phi_{100}(\vec{r}_2) |0, 0\rangle, \quad |0, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle \right]. \quad (8.7)$$

Wir beachten, dass der Singulett Zustand normiert ist,

$$\langle 0, 0 | 0, 0 \rangle = \frac{1}{2} \left[\langle \uparrow\downarrow | \uparrow\downarrow \rangle + \langle \downarrow\uparrow | \downarrow\uparrow \rangle \right] = 1,$$

und somit gilt auch $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$. In (8.7) haben wir eine gemischte Darstellung verwendet, da der Spin-Anteil viel bequemer in Dirac-Darstellung manipuliert werden kann.

Variationelle Energie

Offensichtlich wird dann (8.2) zu

$$E_0 \leq 2\varepsilon_1(Z=2) + \underbrace{\left(\iint |\phi_{100}(\vec{r}_1)|^2 \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} |\phi_{100}(\vec{r}_2)|^2 d^3r_1 d^3r_2 \right)}_{\equiv I} \underbrace{\langle 0, 0 | 0, 0 \rangle}_{=1}. \quad (8.8)$$

Der Zusatzterm I entspricht genau der elektrostatischen Energie zweier Ladungsverteilungen $|\phi_{100}|^2$. Da ϕ_{100} bekannt ist, ist I berechenbar. Mit einer Rydberg-Energie $\varepsilon_0(Z=1) = -13.6\text{eV}$ lautet das Ergebnis im Vergleich mit dem Experiment folgendermaßen:

Theorie:	$E_0 \leq$	-74.8eV
Experiment:	$E_0 =$	-78.8eV
$8 \times \text{Rydberg:}$	$2\varepsilon_1(Z=2) =$	-108.8eV

Diskussion:

- Hatree-Näherung
Näherungen, wie (8.8), welche nur die klassische Coulomb-Abstoßung der Elektronen berücksichtigen nennt man *Hatree-Näherungen*.
- Klassisches Dreikörperproblem
Zwei Planeten mit Massen m_1 und m_2 kreisen um einen Stern mit Masse m_S . Von den gravitationellen Energien $\sim m_i m_S$ (Stern-Planet, $i = 1, 2$) und $\sim m_1 m_2$ (Planet-Planet) kann letztere i.A. vernachlässigt werden, da meistens $m_i \ll m_S$.
- Quantenmechanisches Dreikörperproblem
Ganz anders im Fall von Atomen, da hier die Kernladung $Z|e|$ und die Ladung der Elektronen e von der gleichen Größenordnung sind.

¹Im allgemeinen Fall, in dem die beiden Elektronen nicht das gleiche Niveau besetzen, kann die Symmetrie-Eigenschaft auch durch die Wellenfunktion generiert werden unter Verwendung von Triplett-Spinzuständen. Dies wird im nächsten Abschnitt behandelt.

Wir werden nun die Hartree-Näherung (8.8) verbessern und in einem ersten Schritt I explizit berechnen.

Hartree-Term: Kugelkoordinaten

Die Berechnung des Hartree-Terms I erfolgt am besten in Kugelkoordinaten:

$$\int d^3r_1 \int d^3r_2 \rightarrow \int_0^\infty r_1^2 dr_1 \int_0^\infty r_2^2 dr_2 \int d\Omega_1 \int d\Omega_2$$

Die Symmetrie des Integranden kann zur Vereinfachung der Integration ausgenutzt werden:

$$\int_0^\infty \int_0^\infty dr_1 dr_2 = 2 \int_0^\infty dr_1 \int_0^{r_1} dr_2$$

Damit wird

$$I = 2 \int_0^\infty dr_1 r_1^2 \int_0^{r_1} dr_2 r_2^2 \int d\Omega_1 \int d\Omega_2 |\phi_{100}(\vec{r}_1)|^2 \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} |\phi_{100}(\vec{r}_2)|^2. \quad (8.9)$$

Für die Integration der Winkelanteile betrachte man

$$\int d\Omega = \int_0^\pi \sin\vartheta d\vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi$$

und die folgende Entwicklung nach Kugelfunktionen, die noch aus der Elektrodynamik bekannt ist,

$$\frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{1}{2l+1} \frac{(r_2)^l}{(r_1)^{l+1}} Y_{lm}^*(\vartheta_1, \varphi_1) Y_{lm}(\vartheta_2, \varphi_2) \quad (8.10)$$

und für $r_2 < r_1$ gültig ist.

Hartree-Term: Berechnung

Da die Kugelfunktionen jeweils proportional zu

$$\propto e^{\pm im\varphi}$$

sind, liefert die φ -Integration in (8.9) nur Beiträge für Summenglieder mit $m = 0$. Um einzusehen, daß auch nur Beiträge mit $l = 0$ überleben, schreibt man in den Integranden eine geschickte Eins,

$$1 = \sqrt{4\pi} Y_{00}, \quad \int_0^\pi \sin\vartheta d\vartheta Y_{l0}(\vartheta, \varphi) = 4\pi \int_0^\pi \sin\vartheta d\vartheta Y_{00} Y_{l0} \sim \delta_{l,0},$$

denn Y_{00} ist ja eine Konstante und die Kugelfunktionen zu verschiedenen l orthogonal. Damit erhalten wir für den Hartree-Term

$$I = 2 \frac{(4\pi)^2 4\pi e^2}{(\sqrt{4\pi})^6} \int_0^\infty r_1^2 \int_0^{r_1} r_2^2 \frac{16}{r_1} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^6 e^{-2Zr_2/a_0} e^{-2Zr_1/a_0} dr_1 dr_2,$$

und mit Hilfe der Substitutionen

$$r_2 = \frac{a_0}{2Z} \tilde{r}_2 \quad \text{und} \quad r_1 = \frac{a_0}{2Z} \tilde{r}_1$$

gewinnt man

$$I = 32e^2 \left(\frac{Z}{a_0}\right)^6 \left(\frac{a_0}{2Z}\right)^5 \int_0^\infty \tilde{r}_1 \int_0^{\tilde{r}_1} \tilde{r}_2^2 e^{-\tilde{r}_2} e^{-\tilde{r}_1} d\tilde{r}_1 d\tilde{r}_2,$$

also

$$I = \frac{5Z}{8a_0} e^2 \quad (8.11)$$

für die Hartree-Energie I , und somit die Abschätzung

$$E_0 \leq -\frac{mc^2\alpha^2}{2} \cdot 2Z^2 + \frac{5Z}{8a_0} e^2 = -\frac{1}{2}mc^2\alpha^2 \left(2Z^2 - \frac{5}{4}Z\right). \quad (8.12)$$

für die Grundzustandsenergie E_0 .

- Aus der Diskrepanz zwischen experimentellem und theoretischem Wert wird klar, daß im Ansatz offenbar die Coulomb-Energie überschätzt wurde, denn I ist positiv, siehe (8.11).
- Die Coulomb-Abstoßung zwischen den Elektronen verringert sich, wenn diese teilweise auf höhere Bahnen springen, welche dann auch einen grösseren mittleren Abstand vom Kern haben.

Man kann die Wellenfunktion (8.7) systematisch verbessern, indem man nach der Zweiteilchenbasis der Wasserstoff-Wellenfunktionen entwickelt, wie man es in der Quantenchemie macht. Hier lassen wir uns von der physikalischen Überlegungen leiten.

Abschirmung

Nach dem Satz von Gauss wird das elektrische Feld ausserhalb einer Kugel durch die Gesamtladung innerhalb dieser Kugel generiert. Die Bahnen der Elektronen sind quantenmechanisch verschmiert und damit ist die effektive Gesamtladung im Abstand r vom Kern reduziert. Man sagt die Kernladung wird von den Elektronen *abgeschirmt*, so dass die Elektronen eine geringere, *effektive Kernladung* Z^* ,

$$Z^* < Z = 2.$$

spühren. Als Konsequenz werden sich die Elektronen im Mittel vom Kern entfernen und damit wird sich auch die Coulomb-Abstoßung zwischen ihnen verringern.

Variationell verbesserter Grundzustand

Um die Abschirmung mathematisch zu fassen, wird zum Hamiltonian eine taktische Null addiert, so daß er wieder in zwei Teile zerfällt, von denen einer nur die effektive Kernladung enthält und der andere als Störung aufgefaßt wird,

$$H = H_0(Z^*) + H'(Z^*), \quad H'(Z^*) = H'(\Delta Z) + H',$$

mit

$$H = \underbrace{\frac{\vec{p}_1^2}{2m} + \frac{\vec{p}_2^2}{2m} - \frac{Z^*e^2}{|\vec{r}_1|} - \frac{Z^*e^2}{|\vec{r}_2|}}_{H_0(Z^*)} \underbrace{- \frac{(Z-Z^*)e^2}{|\vec{r}_1|} - \frac{(Z-Z^*)e^2}{|\vec{r}_2|}}_{H(\Delta Z)} + \underbrace{\frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}}_{H'} \quad (8.13)$$

Wir verwenden weiter die Wellenfunktion (8.7) als Ansatz für die Grundzustands-Wellenfunktion, jedoch mit dem Variationsparameter Z^* , also

$$\phi_{100}(\vec{r}, Z^*) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z^*}{a_0} \right)^{3/2} e^{-Z^* r/a_0},$$

wir bezeichnen diese Wellenfunktion mit $|\phi_{Z^*}\rangle$.

Virialsatz

Um den Erwartungswert der Energie zu berechnen verwenden wir den Virialsatz, welcher sowohl klassisch wie quantenmechanisch gültig ist. Bezeichnen wir mit $\langle T \rangle$ und $\langle V \rangle$ die Erwartungswerte der kinetischen wie der potentiellen Energie so gilt allgemein und für das Wasserstoffatom

$$\langle T \rangle = \frac{-k}{2} \langle V \rangle, \quad V \sim \frac{1}{r^k} \quad \langle T \rangle = -\varepsilon_1, \quad \langle V \rangle = 2\varepsilon_1, \quad (8.14)$$

wobei wir für die letzte Gleichung $k = 1$ verwendet haben.

Variationelle Energie

Unter Verwendung der Abschätzung (8.12) finden wir für den Erwartungswert von (8.13)

$$\langle \phi_{Z^*} | H | \phi_{Z^*} \rangle = -\frac{1}{2} mc^2 \alpha^2 \left(2(Z^*)^2 - \frac{5}{4} Z^* \right) + \langle \phi_{Z^*} | H(\Delta Z) | \phi_{Z^*} \rangle.$$

Der letzte Term entspricht genau $(Z - Z^*)/Z^*$ der potentiellen Energie von zwei Z^* -Wasserstoffatomen also mit Hilfe des Virialsatzes $2(2\varepsilon_1(Z^*)) (Z - Z^*)/Z^*$,

$$4 \frac{Z - Z^*}{Z^*} \varepsilon_1(Z^*) = -4 \frac{Z - Z^*}{Z^*} \frac{mc^2 \alpha^2}{2} (Z^*)^2 = -2 mc^2 \alpha^2 (Z^* Z - (Z^*)^2).$$

Insgesamt erhalten wir damit die Abschätzung

$$\begin{aligned} E_0 &\leq -mc^2 \alpha^2 \left((Z^*)^2 - \frac{5}{8} Z^* + 2Z^* Z - 2(Z^*)^2 \right) \\ &= -mc^2 \alpha^2 \left(-(Z^*)^2 + 2Z^* Z - \frac{5}{8} Z^* \right). \end{aligned}$$

Wir suchen das Z^* welches diese Funktion minimiert, also

$$\frac{\partial}{\partial Z^*} \left[-mc^2 \alpha^2 \left(-(Z^*)^2 + 2Z^* Z - \frac{5}{8} Z^* \right) \right] = 0,$$

$$Z^* = Z - \frac{5}{16}.$$

Mit diesem Z^* gilt dann für E_0 :

Theorie mit $Z^* = 2$ fest:	$E_0 \leq$	-74.8 eV
Theorie mit Z^* optimiert:	$E_0 \leq$	-77.4 eV
Experiment:	$E_0 =$	-78.8 eV
$8 \times \text{Rydberg}$:		-108.8 eV

Das ist schon wesentlich besser als der alte Wert mit $Z^* = Z = 2$ der überschätzten Coulomb-Energie. Bessere Variationsansätze sind möglich, der analytische Aufwand wird jedoch schnell enorm hoch.

8.1.2 Angeregte Zustände

Wir betrachten die ersten angeregten Zustände des He-Atoms in Störungstheorie, unter vernachlässigung der Spin-Bahn-Kopplung.

Die niedrigsten angeregten Zustände lassen sich offensichtlich durch Wellenfunktionen

$$\phi_{100} \phi_{2lm}, \quad l \in \{0, 1\}, \quad m \in \{-1, 0, 1\},$$

beschreiben, welche natürlich noch anti-symmetrisiert werden müssen. Die Aufgabe besteht nun darin, H im Unterraum der Wellenfunktionen mit diesen Quantenzahlen zu diagonalisieren.

Antisymmetrische Basisfunktionen

Beachten wir nun auch noch den Spinanteil so finden wir die folgenden vier antisymmetrischen Wellenfunktionen:

$$\psi^S(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\phi_{100}(\vec{r}_1) \phi_{2lm}(\vec{r}_2) + \phi_{100}(\vec{r}_2) \phi_{2lm}(\vec{r}_1) \right] |0, 0\rangle \quad (8.15)$$

$$\psi_1^T(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\phi_{100}(\vec{r}_1) \phi_{2lm}(\vec{r}_2) - \phi_{100}(\vec{r}_2) \phi_{2lm}(\vec{r}_1) \right] |1, -1\rangle \quad (8.16)$$

$$\psi_2^T(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\phi_{100}(\vec{r}_1) \phi_{2lm}(\vec{r}_2) - \phi_{100}(\vec{r}_2) \phi_{2lm}(\vec{r}_1) \right] |1, 0\rangle \quad (8.17)$$

$$\psi_3^T(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\phi_{100}(\vec{r}_1) \phi_{2lm}(\vec{r}_2) - \phi_{100}(\vec{r}_2) \phi_{2lm}(\vec{r}_1) \right] |1, 1\rangle \quad (8.18)$$

Die erste enthält ein Spin-Singulett

$$|0, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle \right],$$

die restlichen jeweils einen Spin-Triplett

$$|1, -1\rangle = |\downarrow\downarrow\rangle, \quad |1, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle \right], \quad |1, 1\rangle = |\uparrow\uparrow\rangle.$$

Alle obrigen Zustände sind Eigenzustände des Permutationsoperators P_{12} mit Eigenwert -1 , also antisymmetrisch.

Entartete Störungsrechnung

Nun kann man aber noch l und m variieren und hat dabei wieder vier Möglichkeiten. Die Gesamtzahl der zu betrachtenden Zustände ist also $4 \times 4 = 16$. Dabei gilt:

$$\left. \begin{array}{l} l = 0 : 1 \text{ Singulett und } 3 \text{ Triplets} \\ l = 1 : 3 \text{ Singulets } (m \in \{-1, 0, 1\}) \text{ und } 3 \cdot 3 \text{ Triplets} \end{array} \right\} 16 \text{ Zustände } |\psi_i\rangle, i = 1 \dots 16.$$

Das Ganze zieht also im Prinzip eine Störungsrechnung mit 16-facher Entartung nach sich. Die Situation wird aber durch einige Überlegungen entschärft:

- Die Zustände sind bereits paarweise orthogonal und normiert.

- Die Matrixdarstellung der Störung,

$$\left(\frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right)_{ij} = \langle \psi_i | \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} | \psi_j \rangle = \langle \psi_i | \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} | \psi_i \rangle \cdot \delta_{ij}$$

ist diagonal. Das sieht man so ein:

- Singulett und Triplett sind orthogonal und der Störterm enthält keine Spin-Operatoren.
- Wegen der Invarianz des Hamiltonian unter Raumdrehungen kommutiert der Störterm mit den Operatoren des gesamten Drehimpulses L^2 und seiner z -Komponente L_z . Gleichzeitig sind die Zustände (8.15) bis (8.18) Eigenzustände zu diesen Operatoren. Das bedeutet, daß die Störung diagonal bezüglich l und m sein muß.

Dadurch kann man also schreiben

$$\langle \psi_i | H | \psi_j \rangle = (\varepsilon_1(Z=2) + \varepsilon_2(Z=2)) \delta_{ij} + V_i \delta_{ij}.$$

Wir werden nun im Folgenden die physikalische Bedeutung der Energiekorrektur V_i diskutieren.

Darstellung der Energiekorrekturen

Die Energiekorrekturen V_i erhält man dann in Abhängigkeit von l und m und der Symmetrie des Spinanteils (S bzw T) durch

$$V_i = \Delta E_{lm}^{S/T} = \frac{e^2}{2} \iint \left[\phi_{100}(\vec{r}_1) \phi_{2lm}(\vec{r}_2) \pm \phi_{100}(\vec{r}_2) \phi_{2lm}(\vec{r}_1) \right]^* \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \quad (8.19)$$

$$\times \left[\phi_{100}(\vec{r}_1) \phi_{2lm}(\vec{r}_2) \pm \phi_{100}(\vec{r}_2) \phi_{2lm}(\vec{r}_1) \right] d^3 r_1 d^3 r_2. \quad (8.20)$$

Die Berechnung dieses Integrals ergibt gleiche Werte für alle m , die Entartung bezüglich m bleibt also bestehen.

Die Unabhängigkeit von $\Delta E_{lm}^{S/T}$ von m ist eine Konsequenz der Rotationsinvarianz von des Coulombpotentials, $1/|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$. Durch eine geeignete Rotation kann man dann immer erreichen das $m = 0$ ist, was wir im Folgendem voraussetzen.

Direkter- und Austauschterm

Wir schreiben die Energiekorrektur nun folgendermassen

$$\Delta E_l^{S/T} = \overbrace{e^2 \iint |\phi_{100}(\vec{r}_1)|^2 \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} |\phi_{2l0}(\vec{r}_2)|^2 d^3 r_1 d^3 r_2}^{K_{2l}} \quad (8.21)$$

$$\pm \underbrace{e^2 \iint \phi_{100}^*(\vec{r}_1) \phi_{2l0}^*(\vec{r}_2) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \phi_{100}(\vec{r}_2) \phi_{2l0}(\vec{r}_1) d^3 r_1 d^3 r_2}_{J_{2l}}. \quad (8.22)$$

Durch diese Aufspaltung wird klar, daß die Energiekorrektur in zwei Terme zerfällt, von denen der erste eine anschauliche und klassisch erklärable Bedeutung hat, der zweite jedoch rein quantenmechanischen Ursprunges ist:

- K_{2l} beschreibt die erwartete *Coulomb-Wechselwirkung* der beiden Elektronen. Dieser Term wird oft auch *direkter Term* genannt.
- J_{2l} ist klassisch nicht erklärbar. Es ist der sogenannte *Austauschterm*.

Der direkte Term wird auch Hartree-Term genannt, der Austauschterm *Fock-Term*, und alles zusammen die *Hartree-Fock Näherung*.

Singulett-Triplett Aufspaltung

Für den ersten angeregten Zustand lassen sich also die Energieniveaus des Helium so darstellen:

$$\begin{aligned} \text{Singulett: } E_l^S &= \epsilon_1 + \epsilon_2 + K_{2l} + J_{2l} \\ \text{Triplett: } E_l^T &= \epsilon_1 + \epsilon_2 + K_{2l} - J_{2l} \end{aligned}$$

Das Singulett ist für $l = 0$ nicht und für $l = 1$ dreifach, das Triplett für $l = 0$ dreifach und für $l = 1$ neunfach entartet.

Pauli-Prinzip und Magnetismus

Auch wenn der Hamiltonoperator keine Spinvariablen enthält können die Energieniveaus sehrwohl vom Spinzustand abhängen, da die Gesamtwellenfunktion nach dem Pauli-Prinzip antisymmetrisch sein muss.

Aus historischen Gründen nennt man die Singulett-Zustände auch *Parahelium* und die Triplett-Zustände *Orthohelium*.

Pauli-Prinzip und Hund'sche Regel

Die explizite Berechnung von J_{2l} liefert einen positiven Wert.

Das bedeutet, daß von den beiden angeregten Zuständen Orthohelium als Triplett der energetisch günstigere Zustand ist. Man kann sich das so plausibel machen: Beim Orthohelium ist die Spinwellenfunktion symmetrisch und konsequenterweise die Ortswellenfunktion antisymmetrisch, was wegen

$$\psi^T \rightarrow 0 \quad \text{für} \quad \vec{r}_1 \rightarrow \vec{r}_2$$

zur Folge hat, daß die beiden Elektronen selten nahe beieinander zu finden sind. Das bedeutet, daß die Coulomb-Abstoßung $\sim 1/|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$ im Mittel geringer ist als beim Singulett-Zustand, dem Parahelium, und somit der Eigenwert niedriger liegt.

- Die Elektronen meiden sich räumlich im Triplett aufgrund des Pauli-Prinzips.
- Die Energieabsenkung des Triplets relativ zum Singulett ist eine Verallgemeinerung der *Hund'schen Regel* auf angeregte Zustände.

Term Schemata

Um die verschiedenen Energieniveaus eindeutig zu kennzeichnen, verwendet man folgende Nomenklatur. Für jeweils ein Elektron wird die Hauptquantenzahl, dann die Drehimpuls-Quantenzahl in Spektralnotation

	s	p	d	f
1	0	1	2	3

und links darüber der Gesamtspin des Atoms durch seinen Entartungsgrad $(2S+1)$ angeschrieben:

$$n^{2S+1}l$$

Demzufolge bezeichnet

$$\begin{aligned} \text{Grundzustand} & : 1^1s 1^1s = (1^1s)^2 \\ \text{Parahelium (Singulett)} & : 1^1s 2^1s \\ \text{Orthohelium (Triplet)} & : 1^3s 2^3p \\ & : 1^3s 2^3s \end{aligned}$$

Effektiver Spin-Hamiltonian

Die Austauschenergie ist von der gleichen Größenordnung wie der Coulomb-Energie, was klassisch nicht erklärbar ist. Da der Spin am Ende völlig aus der Rechnung verschwindet, könnte man sagen, daß die Wechselwirkung der Spins indirekt durch die Coulomb-Energie "vermittelt" wird. Der *effektive Hamiltonian*, der aus den Zuständen (8.15) bis (8.16) die korrigierten Eigenwerte gewinnt, lautet

$$H = H_0 + K_{nl} - \frac{1}{2} (1 + \vec{\sigma}_1 \cdot \vec{\sigma}_2) J_{nl}, \quad (8.23)$$

wobei H_0 der ungestörte Hamiltonian ist. Ausdruck (8.23) gilt auch für höher angeregte Zustände (mit $l > 2$). Daß sich die richtigen Eigenwerte ergeben, erkennt man durch

$$\frac{1}{2} \vec{\sigma}_1 \cdot \vec{\sigma}_2 = \frac{2}{\hbar^2} \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 = \frac{1}{\hbar^2} \left[(\vec{S}_1 + \vec{S}_2)^2 - S_1^2 - S_2^2 \right]$$

und Anwendung dieses Operators auf die Singulett- und Triplet-Spinzustände. Man erhält

$$\frac{1}{2} \vec{\sigma}_1 \cdot \vec{\sigma}_2 \begin{cases} |0,0\rangle & = \left(0(0+1) - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) \right) |0,0\rangle = -\frac{3}{2} |0,0\rangle \quad \text{für } S = 0 \\ |1,*\rangle & = \left(1(1+1) - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) \right) |1,*\rangle = \frac{1}{2} |1,*\rangle \quad \text{für } S = 1 \end{cases}$$

Für mehr als zwei wechselwirkende Spins lautet der spinabhängige Term der Austauschkorrektur allgemein

$$H_{sp} \propto -J \sum_{i,j} \vec{\sigma}_i \cdot \vec{\sigma}_j = -4 \frac{J}{\hbar^2} \sum_{i,j} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j,$$

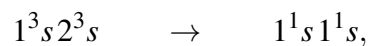
den man den *Heisenberg-Hamiltonian* nennt.

Autoionisation

Es stellt sich die Frage, weshalb in den Betrachtungen zum angeregten Zustand immer eines der Elektronen im Grundzustand belassen wurde. Berechnet man die Energiewerte für ein Atom mit beiden Elektronen in angeregten Zuständen, so ergibt sich eine Energie, die bereits im Kontinuum liegt — so ein Atom kann also nicht existieren, es wird vorher ionisiert. Dieses Verhalten bezeichnet man als *Autoionisation*.

Übergangswahrscheinlichkeiten

Weiterhin kann man fragen, wie es mit den Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen verschiedenen Niveaus bei einem elektrischen Dipolübergang (Absorption/Emission eines Photons) steht. Betrachtet man z.B. den Übergang



so ist dieser wegen der Orthogonalität von Triplett- und Singulett-Spinzuständen verboten, denn der Dipol-Operator enthält keine Spinanteile. Die Lebensdauer des angeregten Triplett-Zustandes ist also sehr groß. Anwendung findet dies im He-Ne-Laser.

Termschema – Bezeichnung der Energieniveaus grösserer Atome

Die Energielevels, die sich für das *gesamte* Atom ergeben, bezeichnet man ähnlich wie die Zustände der einzelnen Elektronen:

$$2S+1 L_J$$

Dabei stellt S den Gesamtspin, L den Gesamt-Bahndrehimpuls in Spektralnotation und J den Gesamt-Drehimpuls dar. Der Grundzustand des He ist also 1S_0 .

Es sei darauf hingewiesen, daß wir in unseren Betrachtungen zum Helium die Spin-Bahn-Kopplung vernachlässigt haben, welche proportional zur Kernladungszahl Z ist und damit erst für schwerere Atome wichtig wird. Man kann die Spin-Bahn-Kopplung $\lambda \vec{L} \cdot \vec{S}$ für das Helium-Atom daher in Störungstheorie für Ortho- und Parahelium getrennt behandeln. Diese Vorgehensweise nennt man "*Russel-Saunders-Kopplung*".

8.2 Das Wasserstoffmolekül-Ion H_2^+

Das ionisierte H_2^+ ist das einfachste Beispiel für eine chemische Bindung.

Hamiltonian

Ein einzelnes Elektron bewegt sich im elektrostatischen Potential zweier Protonen.

Der Hamiltonian lautet

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2m} - \underbrace{\frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}_a|} - \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}_b|}}_{e^- \leftrightarrow \text{Kerne}} + \underbrace{\frac{e^2}{|\vec{r}_a - \vec{r}_b|}}_{\text{Kern} \leftrightarrow \text{Kern}} + \overbrace{\frac{\vec{p}_A^2}{2M} + \frac{\vec{p}_B^2}{2M}}^{\text{vernachlässigt}} \quad (8.24)$$

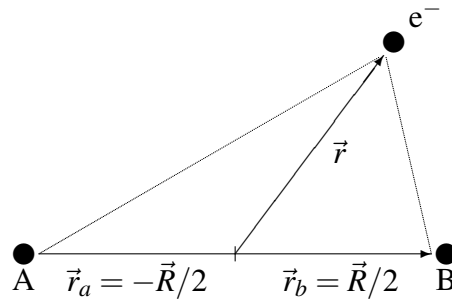


Abbildung 8.1: Das Wasserstoffmolekül-Ion: Ein Elektron bewegt sich im Potential zweier Kerne mit Abstand R .

Wir vernachlässigen die kinetische Energie der beiden Kerne. Die Berechtigung hierfür wird sich später im Rahmen der Born-Oppenheimer-Entwicklung ergeben.

Die Vorgehensweise bei der Berechnung der Grundzustands-Energie ist die folgende: Zunächst wird mittels Störungsrechnung die Energie zu festem R ermittelt und dann dieser Wert minimiert, R ist also ein Variationsparameter.

Linear Combination of Atomic Orbitals (LCAO)

Um einen Ansatz für die Wellenfunktion zu bekommen, stellt man sich vor, daß das Elektron mit gleichen Wahrscheinlichkeiten die Kerne A und B “besucht”:

$$\psi_{\pm}(\vec{r}, \vec{R}) = N_{\pm} \left[\psi_A(\vec{r}) \pm \psi_B(\vec{r}) \right] \quad (8.25)$$

Dabei sind ψ_A und ψ_B *atomare Wellenfunktionen* des H-Atoms, für den Grundzustand also

$$\psi_A(\vec{r}) = \phi_{100}(|\vec{r} - \vec{r}_a|), \quad \psi_B(\vec{r}) = \phi_{100}(|\vec{r} - \vec{r}_b|),$$

und N_{\pm} ist ein Normierungsfaktor. Die ψ_{\pm} nennt man auch *Molecular Orbitals* (MO). Sie sind Linearkombinationen aus *Atomic Orbitals* (AO). Die ganze Methode heißt demzufolge “LCAO”: Linear Combination of Atomic Orbitals.

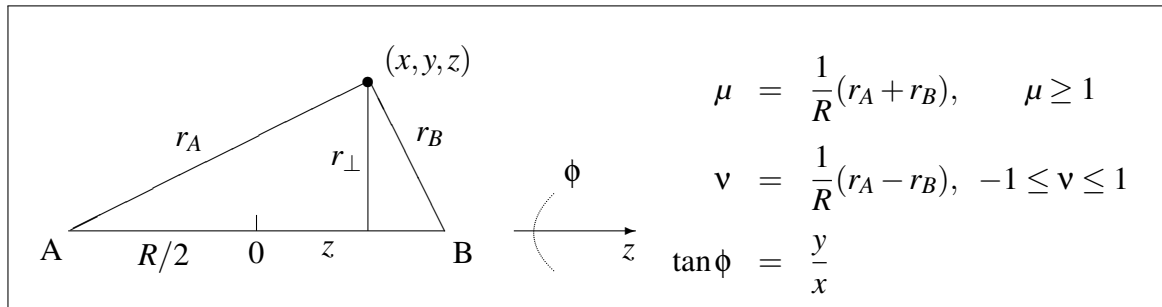
Inversionssymmetrie

Dieser Ansatz ist wegen der Symmetrie des gesamten Problems (zwei identische Kerne) offensichtlich gerechtfertigt. Die Wahl des Vorzeichens in der Klammer bestimmt das Verhalten von ψ_{\pm} bei Vertauschung von A und B. ψ_+ ist gerade, ψ_- ungerade, unter einer Punktspiegelung $\vec{r} \leftrightarrow -\vec{r}$ am Ursprung erreicht (Inversionssymmetrie). Der Hamiltonoperator ist inversionssymmetrisch, denn es gilt

$$\frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}_a|} + \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}_b|} = \frac{e^2}{|\vec{r} + \vec{R}/2|} + \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{R}/2|}.$$

Da $\langle \vec{r} | \psi_{\pm} \rangle = \psi_{\pm}(\vec{r}, \vec{R})$ Eigenfunktionen des Inversionsoperators zu verschiedenen Eigenwerten ± 1 sind gilt $\langle \psi_+ | \psi_- \rangle = 0$.

Normierung

Abbildung 8.2: Elliptische Koordinaten μ , ν und ϕ .

Die Normierung N_{\pm} von (8.25) ergibt sich aus

$$\frac{1}{N_{\pm}^2} = \langle \Psi_A \pm \Psi_B | \Psi_A \pm \Psi_B \rangle = 1 + 1 \pm 2 \underbrace{\langle \Psi_A | \Psi_B \rangle}_{=: S}$$

also

$$N_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2 \pm 2S}}, \quad (8.26)$$

wobei das Skalarprodukt $S = \langle \Psi_A | \Psi_B \rangle$ die *Überlappung* der beiden atomaren Wellenfunktionen misst.

Berechnung des Skalarprodukts

Für den niedrigsten Zustand lauten die beiden atomaren Orbitale

$$\begin{aligned} \Psi_A(\vec{r}) &= \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-|\vec{r} + \vec{R}/2|/a_0} \\ \Psi_B(\vec{r}) &= \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-|\vec{r} - \vec{R}/2|/a_0}, \end{aligned}$$

d.h. man hat um beide Kernen die $n = 1$ Wasserstoff-Wellenfunktionen. Das in (8.26) definierte Skalarprodukt $S = \langle \Psi_A | \Psi_B \rangle$ läßt sich dann mittels elliptischer Koordinaten zu

$$S = S(R) = \frac{1}{\pi a_0^3} \int d^3r e^{-r_A/a_0} e^{-r_B/a_0} = \left(1 + \frac{R}{a_0} + \frac{R^2}{3a_0^2}\right) e^{-R/a_0} \quad (8.27)$$

berechnen.

Matrix-Elemente

Nun ist $\langle \Psi_{\pm} | H | \Psi_{\pm} \rangle$ eine Funktion von R , deren Minimum (falls eines existiert) zu finden ist. Es gilt

$$\langle \Psi_{\pm} | H | \Psi_{\pm} \rangle = E_{\pm} = \frac{1}{1 \pm S} \left(H_{AA} \pm H_{AB} \right) + \frac{e^2}{R},$$

wobei der letztere Term die Coulomb-Abstoßung der beiden Kerne ist. Für das diagonale Matrixelement H_{AA} des Hamilton-Operators finden wir

$$H_{AA} = \int \Psi_A^*(\vec{r}) \left(\frac{\vec{p}^2}{2m} - \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}_a|} - \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}_b|} \right) \Psi_A(\vec{r}) d^3r = \epsilon_1 - e^2 \int |\Psi_A(\vec{r})|^2 \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}_b|} d^3r,$$

und, mit Hilfe elliptischer Koordinaten,

$$H_{AA} = \epsilon_1 - e^2 \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R} \left(1 + \frac{R}{a_0} \right) e^{-2R/a_0} \right). \quad (8.28)$$

Für das nicht-diagonale Matrixelement H_{AB} erhalten wir

$$\begin{aligned} H_{AB} &= \int \Psi_A^*(\vec{r}) \left(\frac{\vec{p}^2}{2m} - \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}_a|} - \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}_b|} \right) \Psi_B(\vec{r}) d^3r \\ &= \epsilon_1 S - e^2 \int \Psi_A^*(\vec{r}) \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}_b|} \Psi_B(\vec{r}) d^3r \end{aligned}$$

und

$$H_{AB} = \epsilon_1 S - \frac{e^2}{a_0} \left(1 + \frac{R}{a_0} \right) e^{-R/a_0}. \quad (8.29)$$

Es ist $H_{AA} = H_{BB}$ und $H_{AB} = H_{BA}$.

Grundzustands-Energie

Mit dem re-normierten Kern-Kern Abstand

$$\rho \equiv \frac{R}{a_0}$$

erhält man für die Grundzustands-Energie in Abhängigkeit von ρ :

$$E_{\pm}(\rho) = \frac{e^2}{2a_0} \left[\frac{2}{\rho} \mp \frac{2e^{-\rho}(1+\rho) \pm \frac{2}{\rho}(1-e^{-2\rho}(1+\rho))}{1 \pm e^{-\rho}(1+\rho+\rho^2/3)} \right]. \quad (8.30)$$

Im Gleichgewicht wird ρ durch das energetische Minimum von $E_{\pm}(\rho)$ bestimmt.

Kovalente Bindung

In Abbildung 8.3 sind $E_+(\rho)$ und $E_-(\rho)$ in Abhängigkeit von ρ dargestellt. Man sieht, daß nur E_+ ein Minimum besitzt, und zwar bei ca. $\frac{5}{2}a_0 \approx 1.3 \text{ \AA}$. Es existiert also ein gebundener Zustand $|\psi_+\rangle$ und ein nicht bindender Zustand $|\psi_-\rangle$. Es haben sich die Bezeichnungen

$|\psi_+\rangle$: “Bonding”-Zustand

$|\psi_-\rangle$: “Antibonding”-Zustand

eingebürgert. Im Bonding-Zustand ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für das Elektron in der Mitte zwischen den Kernen groß, im Antibonding-Zustand verschwindet sie. Das “+”-Elektron schafft es also, die anziehende Wechselwirkung zu den Protonen so zu nutzen, daß ein stabiles Gebilde entsteht. Dies wird in der Chemie als *kovalente Bindung* bezeichnet.

Die gemachten Näherungen (LACO) ist also in der Lage, die Existenz einer chemischen Bindung vorauszusagen. Eine genauere Analyse zeigt, daß das Minimum von E_+ im Wahrheit noch ausgeprägter ist, die Bindungsenergie also in der Realität grösser ist.

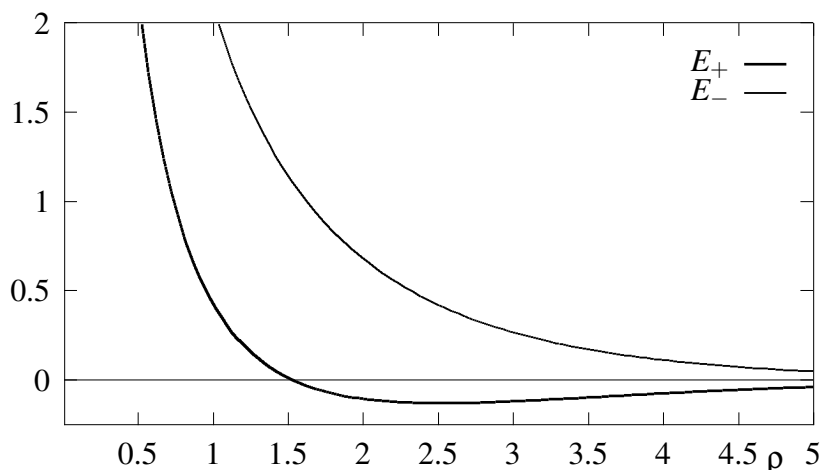


Abbildung 8.3: *Energielevels der Bonding- und Antibonding-Zustände von H_2^+ in Abhängigkeit vom Kernabstand, Energieachse in willkürlichen Einheiten.*

8.2.1 Born-Oppenheimer-Näherung

Wir haben in Gleichung (8.24) für den Hamiltonoperator des einfach ionisierten Wasserstoffmoleküls die kinetische Energie der Kerne vernachlässigt. Diese Näherung bezeichnet man als ‘Born–Oppenheimer–Näherung’. Wir überlegen uns nun anhand eines Plausibilitätsarguments, dass diese Näherung gerechtfertigt ist.

Schwingungsmoden

Wir betrachten eine Schwingung des H_2^+ Moleküls, d.h. der Abstand der beiden Kerne ändert sich periodisch mit der Frequenz ω . Damit hat das Molekül eine gegenüber dem Grundzustand erhöhte Energie ΔE_{vib} , mit

$$\Delta E_{\text{vib}} \approx \frac{1}{2} M \omega^2 (\Delta x)^2.$$

Wir wollen nun ΔE_{vib} abschätzen. Dazu überlegen wir uns, dass das Elektron ja an die beiden Kerne gebunden ist. Ausserdem wissen wir aus der QM-I, dass auch ein Elektron in einem Topfpotential gebundene Niveaus hat, und zwar von der Grössenordnung

$$E_{\text{Topf}} = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} (1 + 2n), \quad k_n = \frac{2\pi}{a} \left(\frac{1}{2} + n \right), \quad n = 0, 1, \dots$$

wobei a die Ausdehnung des Topfes ist. Nun ist das Elektron ja viel leichter und damit auch viel schneller als die Kerne. Wenn die Kerne ihren Abstand um Δx ändern, dann ändert sich E_{Topf} im Betrag um

$$|\Delta E_{\text{Topf}}| = \frac{\hbar^2 \pi^2}{ma^3} \Delta a, \quad \Delta a \approx \Delta x.$$

Beachten wir nun, dass ΔE_{Topf} die rücktreibende Kraft für die Molekülschwingung darstellt,

$$\Delta E_{\text{vib}} \approx |\Delta E_{\text{Topf}}|, \quad \frac{1}{2} M \omega^2 (\Delta x)^2 \approx \frac{\hbar^2 \pi^2}{ma^3} \Delta x,$$

so folgt

$$\omega \approx \left(\frac{m}{M}\right)^{1/2} \frac{2\pi\hbar}{m\sqrt{a^3\Delta x}} = \left(\frac{m}{M}\right)^{1/2} \frac{4}{\pi\hbar} \frac{\pi^2\hbar^2}{2m\sqrt{a^3\Delta x}} \sim \left(\frac{m}{M}\right)^{1/2} \frac{E_{\text{Topf}}}{\hbar}, \quad (8.31)$$

wenn man $\pi \approx 4$ setzt and beachtet, dass die Auslenkungen Δx von Molekülschwingungen quantenmechanisch in die Größenordnung des Abstandes a sind. Damit sind die typischen Vibrationsenergien E_{vib}

$$\Delta E_{\text{vib}} = \hbar\omega \approx \underbrace{\left(\frac{m}{M}\right)^{1/2}}_{\ll 1} \frac{E_{\text{Topf}}}{\hbar} \quad \text{also} \quad \Delta E_{\text{vib}} \ll \Delta E_{el}$$

wesentlich kleiner als die typischen elektronischen Übergangsenergien $\Delta E_{el} \sim E_{\text{Topf}}$ des Moleküls, welches die Aussage der Born-Oppenheimer-Näherung darstellt.

Aufgrund der Anregung von Vibrationszuständen kommt es also zu Zusatztermen, die jedoch um den Faktor $\sqrt{m/M}$ kleiner sind als typische elektronische Übergänge und deswegen nur zu einer *Verbreiterung* der Spektrallinien, nicht jedoch zu einer Veränderung des Spektrums im Ganzen führen — das Termschema bleibt gleich.

Molekülrotation

Die obrigen Überlegungen betraf Molekülschwingungen, also die Änderungen der Energieniveaus bei Veränderungen des Abstandes beider Kerne voneinander. Wie sieht es nun mit den Niveaus aus, die durch *Molekülrotation* entstehen?

Die Rotationsenergien sind durch die Bewegung der Kerne umeinander bestimmt, also durch

$$E_{rot} = \frac{\vec{p}^2}{2M} \approx \frac{|\vec{x} \times \vec{p}|^2}{2Ma^2} \approx \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2Ma^2} = \frac{m}{M} \frac{\hbar^2}{2ma^2} l(l+1) \approx \frac{m}{M} E_{\text{Topf}},$$

wobei $l = 0, 1, \dots$ der Drehimpuls der Kerne für die relative Rotation zueinander ist.

Auch die durch die Rotationszustände hervorgerufene Energieverschiebung ist also viel kleiner als typische elektronische Übergänge ΔE_{el} . Man kann schreiben:

$$\begin{aligned} \Delta E_{el} &: \Delta E_{\text{vib}} : \Delta E_{rot} \\ &= 1 : \sqrt{\frac{m}{M}} : \frac{m}{M} \end{aligned}$$

8.3 Das Wasserstoffmolekül H₂

Beim H₂ Molekül handelt es sich, im Gegensatz H₂⁺, um ein echtes Vielteilchenproblem, genau gesagt einem 2-Teilchenproblem. Der Hamiltonian lautet

$$H = \frac{\vec{p}_1^2 + \vec{p}_2^2}{2m} - e^2 \left(\frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_a|} + \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_b|} + \frac{1}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_a|} + \frac{1}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_b|} - \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} - \frac{1}{R} \right) \quad (8.32)$$

in der Born-Oppenheimer-Näherung.

Ansatz für den Grundzustand

Als Ansatz für die Grundzustands-Wellenfunktion könnte man beispielsweise eine zweifache Auffüllung des für das H_2^+ -Ion berechneten (8.25) LCAO-Zustandes $|\psi_+\rangle$ verwenden, zunächst verbunden mit einem Spin-Singulett. Die Wellenfunktion lautet dann

$$\psi(\vec{r}_1, s_1, \vec{r}_2, s_2) \propto \psi_+(\vec{r}_1)\psi_+(\vec{r}_2)|0, 0\rangle.$$

Das Singulett ist wegen der zu fordernden Antisymmetrie notwendig. Aus der Definition von $|\psi_+\rangle$ als symmetrische Linearkombination von $|\psi_A\rangle$ und $|\psi_B\rangle$ ergibt sich dann für den symmetrischen Ortsanteil

$$\psi_+(\vec{r}_1)\psi_+(\vec{r}_2) \propto \underbrace{\psi_A(\vec{r}_1)\psi_A(\vec{r}_2)}_I + \underbrace{\psi_B(\vec{r}_1)\psi_B(\vec{r}_2)}_II + \underbrace{\psi_A(\vec{r}_1)\psi_B(\vec{r}_2)}_III + \underbrace{\psi_B(\vec{r}_1)\psi_A(\vec{r}_2)}_IV.$$

Hierzu sind zwei Bemerkungen zu machen:

- R groß - ionische Beiträge
Die Beiträge I und II beschreiben offenbar Zustände, in denen beide Elektronen um das gleiche Proton lokalisiert sind, man nennt sie *ionische Beiträge*. Für große R ist das sehr unwahrscheinlich, weil energetisch ungünstig.
- R klein, effektives Helium Atom
Für kleine R hingegen sollten die Elektronen einen effektiven Helium-Kern "sehen", und die Wellenfunktionen sollten mit e^{-Zr/a_0} abfallen ($Z = 2$). Die Wellenfunktionen ψ_A und ψ_B sind jedoch aus Wasserstoff-Eigenfunktionen, d. h. für $Z = 1$, konstruiert.

Die erste dieser Unstimmigkeiten liesse sich mit dem verallgemeinerten Ansatz

$$\begin{aligned} \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &\propto a \left(\psi_A(\vec{r}_1)\psi_A(\vec{r}_2) + \psi_B(\vec{r}_1)\psi_B(\vec{r}_2) \right) \\ &+ b \left(\psi_A(\vec{r}_1)\psi_B(\vec{r}_2) + \psi_B(\vec{r}_1)\psi_A(\vec{r}_2) \right), \end{aligned} \quad (8.33)$$

beheben, welcher die Symmetrieeigenschaften von $\psi_+(\vec{r}_1)\psi_+(\vec{r}_2)$ nicht beeinflusst. Im Ansatz von Heitler und London wird der Einfachheit halber der Gewichtsparameter a in (8.33) zu Null gesetzt.

Die Heitler-London-Methode

Diese Methode wird auch als *Valence-Bond-Ansatz* bezeichnet. Hier vernachlässigt man die ionischen Beiträge in der Gesamt-Wellenfunktion und arbeitet mit folgenden Ansätzen für Singulett- und Triplet-Zustand:

$$\psi^S(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2(1+S^2)}} \left(\psi_A(\vec{r}_1)\psi_B(\vec{r}_2) + \psi_A(\vec{r}_2)\psi_B(\vec{r}_1) \right) |0, 0\rangle \quad (8.34)$$

$$\psi^T(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2(1-S^2)}} \left(\psi_A(\vec{r}_1)\psi_B(\vec{r}_2) - \psi_A(\vec{r}_2)\psi_B(\vec{r}_1) \right) |1, *\rangle \quad (8.35)$$

wobei $S = \langle \psi_A | \psi_B \rangle$ in die Normierung von $|\psi_A\rangle \pm |\psi_B\rangle$ eingeht, siehe (8.26). In dieser Näherung ergibt sich für das Energieniveau des Grundzustandes dann

$$\begin{aligned} E_{S/T} = \langle \psi^{S/T} | H | \psi^{S/T} \rangle &= \frac{1}{2(1 \pm S^2)} \left[(\langle AB | H | AB \rangle + \langle BA | H | BA \rangle) \right. \\ &\quad \left. \pm (\langle AB | H | BA \rangle + \langle BA | H | AB \rangle) \right] \\ &= \frac{1}{1 \pm S^2} (\langle AB | H | AB \rangle \pm \langle AB | H | BA \rangle) . \end{aligned}$$

Dabei bedeuten

$$\begin{aligned} \langle AB | H | AB \rangle &= \iint \psi_A(\vec{r}_1)^* \psi_B(\vec{r}_2)^* H \psi_A(\vec{r}_1) \psi_B(\vec{r}_2) d^3 r_1 d^3 r_2 \\ \langle AB | H | BA \rangle &= \iint \psi_A(\vec{r}_1)^* \psi_B(\vec{r}_2)^* H \psi_B(\vec{r}_1) \psi_A(\vec{r}_2) d^3 r_1 d^3 r_2 . \end{aligned}$$

Die Rechnung ergibt

$$\langle AB | H | AB \rangle = 2\varepsilon_1 + \frac{e^2}{R} + V_c(R) ,$$

mit

$$V_c(R) = \iint |\psi_A(\vec{r}_1)|^2 |\psi_B(\vec{r}_2)|^2 \underbrace{\left(-\frac{e^2}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_a|} - \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_b|} + \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right)}_{\equiv V} d^3 r_1 d^3 r_2$$

und

$$\langle AB | H | BA \rangle = S^2 \left(2\varepsilon_1 + \frac{e^2}{R} \right) + V_{ex}(R) ,$$

mit

$$V_{ex}(R) = \iint \psi_A(\vec{r}_1)^* \psi_B(\vec{r}_2)^* V \psi_B(\vec{r}_1) \psi_A(\vec{r}_2) d^3 r_1 d^3 r_2 .$$

Man sieht, daß $\langle AB | H | AB \rangle = \langle BA | H | BA \rangle$ und $\langle AB | H | BA \rangle = \langle BA | H | AB \rangle$.

Grundzustand des H₂ Moleküls in Heitler-London Näherung

Man nennt analog zum Helium V_{ex} den *Austauschterm*. Wie man zeigen kann gilt stets

$$\begin{aligned} V_{ex} + S^2 \frac{e^2}{R} &\leq 0 \\ V_c + \frac{e^2}{R} &\geq 0 . \end{aligned}$$

Die Energie $E^{S/T}$ ist jetzt also als Funktion von R bekannt:

$$E^{S/T} = \left[\langle AB | H | AB \rangle \pm \langle BA | H | AB \rangle \right] \frac{1}{1 \pm S^2} = \quad (8.36)$$

$$= 2\varepsilon_1 + \frac{e^2}{R} + \left(V_c(R) \pm V_{ex}(R) \right) \frac{1}{1 \pm S^2} \quad (8.37)$$

Ein Minimum ergibt sich lediglich für den Singulett-Zustand, nur dieser ist also bindend ($R = 1.5 \text{ \AA}$, $E^S = -30 \text{ eV}$). Es gilt

$$\lim_{R \rightarrow \infty} E^{S/T} = -2E_{\text{Ryd}} = -27.2 \text{ eV},$$

wie zu erwarten war.

Der Grundzustand des H_2 ist also ein Para-Zustand, so wie beim Helium. Die antiparallele Einstellung der Spins im Bonding-Zustand ist typisch für alle Moleküle.

8.4 Allgemeines zur chemischen Bindung

Additionsregel für Bindungsenergien

In diesem Abschnitt wollen wir die chemische Bindung in komplizierteren Molekülen näher untersuchen. Der experimentelle Befund ist, daß in einem großen Molekül mit vielen Bindungen die Bindungsenergien annähernd *additiv* sind, d. h. die gesamte Bindungsenergie für das Molekül (die Energie, die notwendig ist, um es in seine Einzelatome zu zerlegen) ist die Summe aus den Energien der einzelnen Bindungsenergien.

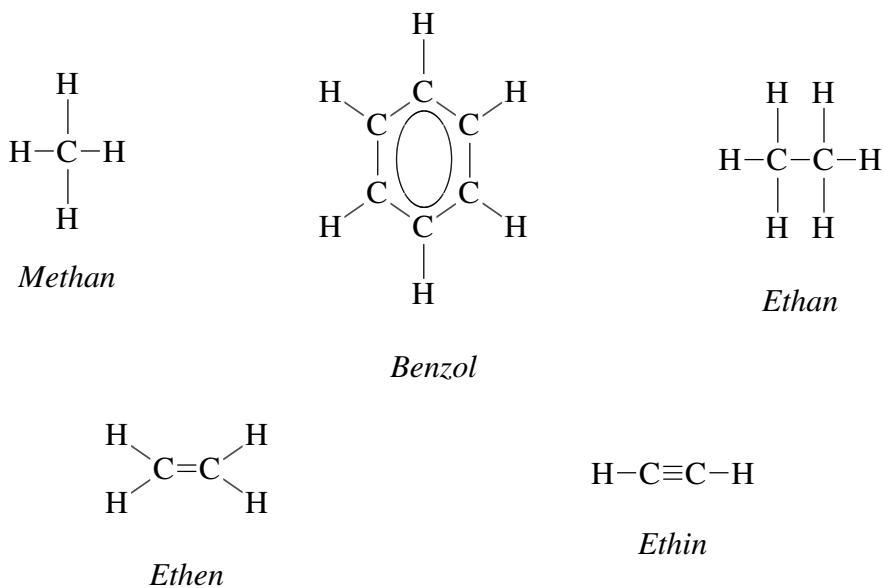


Abbildung 8.4: Verschiedene organische Moleküle

Die Bindungsenergie einer einfachen H-C-Bindung ist z. B. ca. 4 eV. Damit hat das Methan (siehe Abb. 8.4) eine Bindungsenergie von ungefähr 16 eV. Eine C-C-Bindung hat etwa 3.35 eV, also hat das Ethan ca. $[(6 \cdot 4) + 3.35] = 27.35 \text{ eV}$. Die bei dieser Annahme gemachten Fehler bewegen sich im %-Bereich.

Bindung und Promotionsenergie

Oft ist es für ein Atom günstiger, in einen energetisch höheren Zustand zu springen, um eine Bindung einzugehen. Diese Energie heißt *Promotionsenergie* (siehe auch Abschnitt 8.4.3).

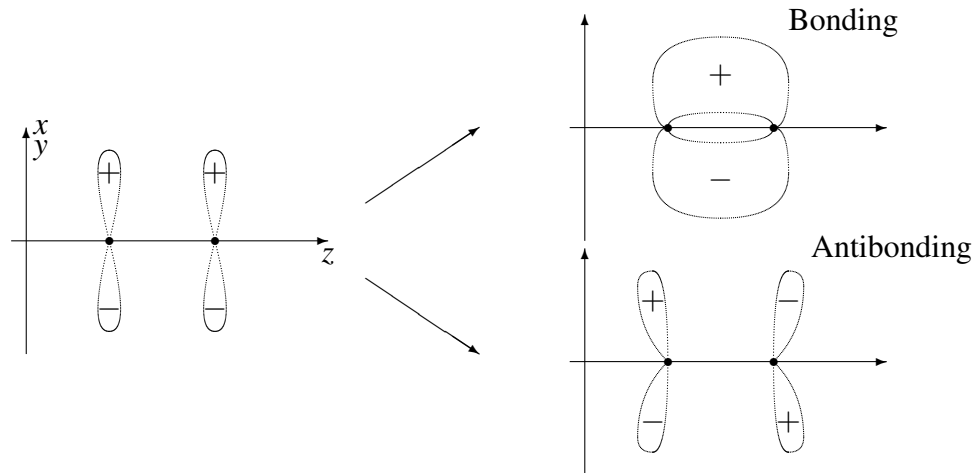
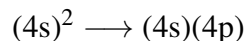


Abbildung 8.5: Kombination von p_x - bzw. p_y -Orbitalen zu bindenden und antibindenden MOs ($2p_x\pi_u$) und ($2p_x\pi_g^*$) durch $|x/y\rangle_1 \pm |x/y\rangle_2$. Beachte, dass $|x/y\rangle_1 + |x/y\rangle_2$ ungerade bezüglich der Punktspiegelung am Mittelpunkt zwischen den beiden Atomen ist.

Beispielsweise findet beim Ca ($Z = 20$) folgender Übergang statt:



Damit steht das (4p)-Orbital für eine gerichtete Bindung zu Verfügung, welche effektiver sein kann, also eine grössere Bindungsenergie haben kann. Wären beide Elektronen im 4s-Zustand, so müßte bei einer Bindung eines in den ungünstigen Antibonding- Zustand gehen. Die Aufwendung der Promotionsenergie ist dann die bessere Alternative.

8.4.1 LCAO und Nomenklatur

Bei der LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals) betrachte man geeignete gerade und ungerade Überlagerungen der jeweiligen atomaren Wellenfunktionen für die Einteilchen-Zustände, siehe Gl. (8.25). Hier betrachten wir systematisch die Symmetrie-Eigenschaften dieser Überlagerungen. Für Atome mit mehreren chemischen Bindungen müßten dann noch in einen zweiten Schritt die ionischen Beiträge, analog zur zweifach-Bindung des H_2 -Moleküls (siehe Abschnitt 8.3), reduziert werden. Dieses vernachlässigen wir jedoch im folgenden, da wir uns mit nur mit geometrischen Aspekten der chemischen Bindungen beschäftigen werden und die Ionisierungsenergien auf diese keine Auswirkungen haben.

p-Zustände

Die Winkel-Anteile der drei möglichen p-Zustände lauten in Ortsdarstellung

$$\begin{aligned}
 |z\rangle &= Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{z}{r} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \vartheta \\
 |y\rangle &= -\frac{1}{i\sqrt{2}} (Y_{11} + Y_{1-1}) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \vartheta \sin \phi \\
 |x\rangle &= -\frac{1}{\sqrt{2}} (Y_{11} - Y_{1-1}) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \vartheta \cos \phi .
 \end{aligned} \tag{8.38}$$

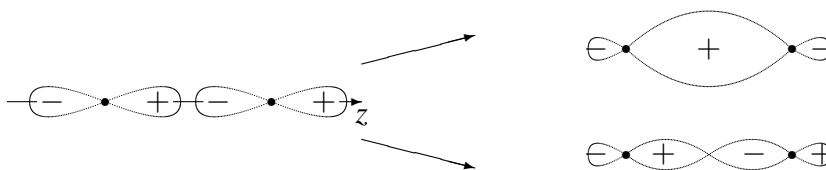


Abbildung 8.6: Kombination von p_z -Orbitalen zu MOs ($2p_z\sigma_u^*$) und ($2p_z\sigma_g$) durch $|z\rangle_1 \pm |z\rangle_2$. Beachte, dass $|z\rangle_1 + |z\rangle_2$ ungerade bezüglich der Inversion ist.

Sie stellen ‘‘Hanteln’’ dar, die entlang der kartesischen Achsen orientiert sind. Die vermeintliche Unsymmetrie (der Ausdruck für das z -Orbital ist einfacher als der für die beiden anderen) rührt von der Verwendung von Kugelkoordinaten her — man muß sich eine Achse herausuchen, von der aus ϑ gemessen wird. Die Funktionen sind aufgrund der Symmetrie des Hamiltonian für Wasserstoff durch Rotationen paarweise ineinander überführbar.

Paarung von atomaren Orbitalen

Paart man jeweils gleichartige Zustände, z. B. durch $|z\rangle_1 \pm |z\rangle_2$, so kann man insgesamt sechs MOs (Molekülorbitale) erzeugen, von denen drei bindend und drei antibindend sind (Abb. 8.5 und 8.6). In diesen sechs MOs können dann maximal zwölf Elektronen unterkommen, wobei einige eventuell antibindende Zustände einnehmen müssen (siehe später beim Beispiel O_2). Stets gilt dabei, daß bindende MOs zu einem Spin-Singulett und antibindende zu einem Spin-Triplett gehören. Die Bindungsenergie ist bei der Kombination von z -Orbitalen größer als in den anderen Situationen, anders gesagt, die Bindung ist stärker. Das rührt vom größeren Überlapp der beteiligten Orbitale her.

Nomenklatur für MOs

Die verwendete Nomenklatur gründet sich darauf, daß die MOs Eigenfunktionen zu L_z sind. Dabei gehören die Kombinationen aus x - und y -Orbitalen zu $|m| = 1$ und die z -MOs zu $m = 0$, siehe (8.38). Man schreibt dann

	$ m $	Bindung
s	0	σ
p	1	π
d	2	δ

Ein zusätzlicher Index beschreibt das Verhalten der Molekül-Wellenfunktion bei Punktspiegelung am Ursprung (hier dem Mittelpunkt zwischen den beiden Kernen):

g für gerade, u für ungerade.

Schließlich bezeichnet ein ‘‘*’’ die Eigenschaft ‘‘antibindend’’. Außerdem schreibt man vor das Symbol für die Bindung noch das Niveau der beteiligten Elektronen. Das gibt für die bisher betrachteten MOs die in Tabelle 8.1 aufgeführten Bezeichnungen.

8.4.2 Bindungstypen

Wir betrachten nun beispielhaft die elektronischen Konfigurationen einiger anderer zweiatomiger Moleküle der zweiten Periode. Man spricht von einer n -fach-Bindung, wenn n die Gesamtzahl der bindenden minus die Zahl der antibindenden besetzten Orbitale ist.

$ z\rangle_1 + z\rangle_2$	$(2p_z\sigma_u^*)$
$ z\rangle_1 - z\rangle_2$	$(2p_z\sigma_g)$
$ x\rangle_1 + x\rangle_2$	$(2p_x\pi_u)$
$ x\rangle_1 - x\rangle_2$	$(2p_x\pi_g^*)$

Tabelle 8.1: *Bezeichnungen für verschiedene MOs, die aus p-Orbitalen der L-Schale gebildet werden. u/g steht fuer ungerade und gerade. Vergleiche die Abbildungen 8.5 und 8.6.*

Li₂ Einfachbindung

Die Konfiguration ist in jedem Atom $(1s)^2(2s)$. Die beiden $(2s)$ -Orbitale bilden analog zum H₂ eine kovalente Bindung, und die Gesamt-Konfiguration ist $(2s\sigma_g)^2$. Im LCAO-Ansatz schreibt man für die Wellenfunktion

$$\underbrace{\frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_{200}(\vec{r}_1 - \vec{r}_a) + \phi_{200}(\vec{r}_1 - \vec{r}_b)]}_{\text{erstes Elektron}} \underbrace{\frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_{200}(\vec{r}_2 - \vec{r}_a) + \phi_{200}(\vec{r}_2 - \vec{r}_b)]}_{\text{zweites Elektron}} .$$

Da die Bindung durch ein einziges bindendes MO vermittelt wird, nennt man sie *Einfachbindung*.

Be₂ Nichtbindend

Das Beryllium-Atom hat die Konfiguration $(1s)^2(2s)^2$. Ein Beryllium-Molekül gibt es nicht, da die vier zur Verfügung stehenden $(2s)$ -Elektronen jeweils paarweise in bindende und antibindende σ -Orbitale eingefüllt werden müßten. Dadurch bleibt aber kein bindendes Orbital übrig, und diese "Nullfachbindung" gibt es nicht.

C₂ Doppelbindung

Pro Atom: $(1s)^2(2s)^2(2p)^2$. Die $(2s)$ -Elektronen tragen (siehe Beryllium) nicht zur Bindung bei und die Konfiguration des Moleküls ist

$$(2p_y\pi_u)^2 (2p_x\pi_u)^2 \quad \text{(Doppelbindung)} .$$

Da es zwei bindende MOs gibt, handelt es sich um eine *Doppelbindung*.

Bei den Atomen von Bor, Kohlenstoff und Stickstoff haben $2s$ - und $2p$ -Niveaus einen recht geringen Abstand. Die s -Orbitale wechselwirken daher etwas mit den p -Orbitalen, was zur Folge hat, daß zuerst die π -MOs mit Elektronen aufgefüllt werden, weil sie nun energetisch günstiger liegen. Bei Sauerstoff ist das Verhalten wieder umgekehrt.

O₂ Paramagnetisch

Pro Atom: $(1s)^2(2s)^2(2p)^4$. Hier ist die Besetzungsreihenfolge der MOs wieder "normal", d. h. die σ -MOs werden zuerst besetzt. Bindung:

$$(2p_z\sigma_g)^2 (2p_x\pi_u)^2 (2p_y\pi_u)^2 (2p_x\pi_g^*) (2p_y\pi_g^*)$$

Das ist ein interessanter Fall. Da es insgesamt acht Elektronen unterzubringen gilt, befinden sich zwei davon in einem antibonding-Zustand. Die Bindung zwischen den Atomen ist eine *Doppelbindung*, denn es gibt drei bindende und ein antibindendes Orbital.

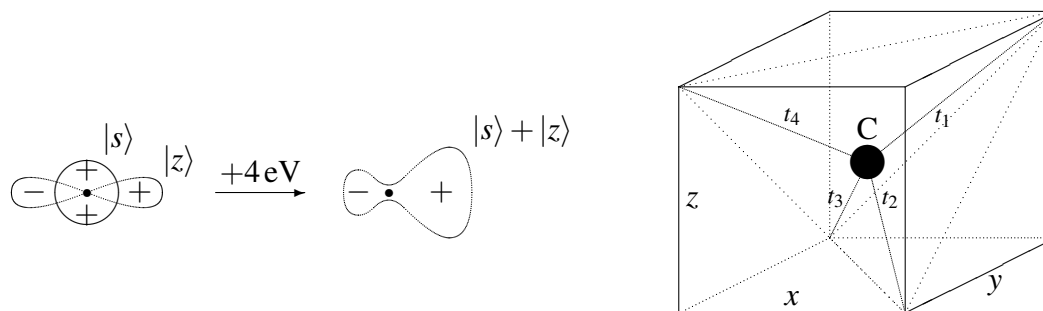


Abbildung 8.7: Entstehung gerichteter Valenzen. Links ein einfaches Beispiel, rechts die Tetraederstruktur des hybridisierten Kohlenstoffs.

Die beiden antibindenden Elektronen sind in einen Spin-Triplett, wie wir gleich näher erläutern werden. Damit hat das Sauerstoffmolekül ein magnetisches Moment und ist paramagnetisch.

Magnetisches Moment des O₂ Moleküls

Bezeichnen wir symbolisch mit $x_{1,2}$ und $y_{1,2}$ die Koordinaten der beiden nicht-bindenden Elektronen, dann stehen diesen die folgenden MO ($2p_x\pi_g^*$) und ($2p_y\pi_g^*$) als symmetrische und als antisymmetrische 2-Elektron-Wellenfunktionen

$$\left(|x_1\rangle_1 - |x_1\rangle_2\right)\left(|y_2\rangle_1 - |y_2\rangle_2\right) \pm \left(|x_2\rangle_1 - |x_2\rangle_2\right)\left(|y_1\rangle_1 - |y_1\rangle_2\right)$$

zur Verfügung. Die symmetrische Kombination ist ein Spin-Singulett, die antisymmetrische ein Triplett. Die Verallgemeinerung der Hund'schen Regel von Atomen auf Moleküle ergibt, dass das Triplett die niedrigere Energie hat. Im Triplett-Zustand vermeiden die beiden Elektronen sich im Raum und die Coulombabstossung wird minimiert.

Die parallele Ausrichtung der Spins zeichnet verantwortlich für den *Paramagnetismus* des Sauerstoffs, den man auch ein *Diradikal* nennt.

Reihenfolge beim Auffüllen der MO

Die Reihenfolge der Auffüllung von Bindungsorbitalen ist also

$$(2p_z\sigma_g) \quad [(2p_x\pi_u)(2p_y\pi_u)] \quad [(2p_x\pi_g^*)(2p_y\pi_g^*)] \quad (p_z\sigma_u^*),$$

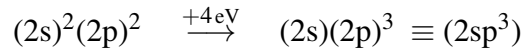
außer bei Kohlenstoff, Stickstoff und Bor, wo die bindenden π -Orbitale vor den σ -Orbitalen besetzt werden. Wie sieht es nun mit den Bindungsstrukturen bei komplizierteren Molekülen wie in Abb. 8.4 aus?

8.4.3 Hybridisierung

Für den Kohlenstoff ist es in Bindungen oft günstiger, in einen angeregten Zustand überzugehen, um eine hochsymmetrische Valenzstruktur zu erreichen. Mathematisch kombiniert man die 2s-Wellenfunktion mit den drei 2p-Orbitalen und erhält sogenannte *gerichtete Valenzen* (siehe Abb. 8.7 links). Dieser Prozeß wird als *Hybridisierung* bezeichnet.

Hybridisierung beim Kohlenstoff

Beim Kohlenstoff muß für die Bildung der Hybridorbitale eine Energie von zirka 4 eV aufgewendet werden:



Die Valenzstruktur des C-Atoms wird also unter Aufbringung einer kleinen Energie für die Bindung "präpariert". Das lohnt sich, wenn auf diese Weise die Niveaus der bindenden molekularen Orbitale genügend abgesenkt werden können.

Hybridorbitale des Kohlenstoffs

Der Kohlenstoff hat in der äußeren Schale vier Elektronen. Man bastelt jetzt aus den Orbitalen $|s\rangle$, $|x\rangle$, $|y\rangle$ und $|z\rangle$ vier *gerichtete AOs*, die in die Ecken eines Tetraeders zeigen. So wird eine hochsymmetrische Struktur erreicht (siehe Abb. 8.7 rechts):

$$\begin{aligned} |t_1\rangle &= \frac{1}{2} \begin{bmatrix} |s\rangle + |x\rangle + |y\rangle + |z\rangle \\ |s\rangle + |x\rangle - |y\rangle - |z\rangle \\ |s\rangle - |x\rangle + |y\rangle - |z\rangle \\ |s\rangle - |x\rangle - |y\rangle + |z\rangle \end{bmatrix} \\ |t_2\rangle &= \frac{1}{2} \begin{bmatrix} |s\rangle + |x\rangle - |y\rangle - |z\rangle \\ |s\rangle + |x\rangle - |y\rangle - |z\rangle \\ |s\rangle - |x\rangle + |y\rangle - |z\rangle \\ |s\rangle - |x\rangle - |y\rangle + |z\rangle \end{bmatrix} \\ |t_3\rangle &= \frac{1}{2} \begin{bmatrix} |s\rangle + |x\rangle - |y\rangle - |z\rangle \\ |s\rangle + |x\rangle - |y\rangle - |z\rangle \\ |s\rangle - |x\rangle + |y\rangle - |z\rangle \\ |s\rangle - |x\rangle - |y\rangle + |z\rangle \end{bmatrix} \\ |t_4\rangle &= \frac{1}{2} \begin{bmatrix} |s\rangle + |x\rangle - |y\rangle - |z\rangle \\ |s\rangle + |x\rangle - |y\rangle - |z\rangle \\ |s\rangle - |x\rangle + |y\rangle - |z\rangle \\ |s\rangle - |x\rangle - |y\rangle + |z\rangle \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (8.39)$$

Dabei handelt es sich um eine orthogonale Transformation, die vier Hybridorbitale sind paarweise orthogonal. Z.B.

$$\langle t_1 | t_3 \rangle = \frac{1}{4} [1 - 1 + 1 - 1] = 0.$$

Chemische Bindungen mit Hybridorbitalen

Um nun im Falle des Methans CH_4 die chemische Bindung zum Wasserstoff zu beschreiben, muß man aus den gerichteten Valenzen $|t_i\rangle_C$ zusammen mit den Wasserstoff-AOs $|s\rangle_H$ Bindungszustände $|\alpha_i\rangle$ bauen:

$$|\alpha_i\rangle = \lambda |s\rangle_H + |t_i\rangle_C, \quad i = 1, \dots, 4 \quad (8.40)$$

Legt man den Ursprung in das zentrale C-Atom, so heißt das

$$\langle \vec{r} | \alpha_i \rangle = \alpha_i(\vec{r}) = t_i(\vec{r}) + \lambda \phi_{100}(\vec{r} - \vec{e}_i d),$$

wobei bedeuten:

d : Abstand eines H-Atoms vom C-Kern

\vec{e}_i : Richtungsvektor zum H-Atom Nummer i

λ : Durch Variationsrechnung und Minimierung der Energie bestimmt man die Parameter. Falls $\lambda < 1$, so bedeutet das eine "Verschiebung" der Ladungswolken (d. h. der Orte hoher Aufenthaltswahrscheinlichkeit) zum Kohlenstoff hin. Der Parameter quantifiziert also den *ionischen Charakter* der Bindung. In der Praxis ergibt sich für die meisten organischen Moleküle $\lambda \approx 1$.

kovalente Bindung	$\lambda \approx 1$	Elektronen gleichverteilt
ionische Bindung	$\lambda \ll 1$	Elektronen beim C-Atom
	$\lambda \gg 1$	Elektronen beim H-Atom

In der Tat beträgt beim Methan CH_4 der *Bindungswinkel* ϑ zwischen H-C-H, $\vartheta = 109^\circ 28'$, was genau der geometrischen Voraussage für den Tetraeder mit $\sin(\vartheta/2) = \sqrt{2/3}$ entspricht.

Hybridorbitale in zweiter Quantisierung

Da es sich bei den Darstellungen (8.39) und (8.40) um orthogonale Transformationen handelt ergeben sich analoge Darstellungen für die entsprechenden Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren, also

$$c_{t_i\sigma}^\dagger |0\rangle = |t_i\rangle |\sigma\rangle, \quad c_{\alpha_i\sigma}^\dagger |0\rangle = |\alpha_i\rangle |\sigma\rangle, \quad i = 1, 2, 3, 4,$$

wobei wir den Spinfreiheitsgrad $\sigma = \uparrow, \downarrow$ explizit mitgenommen haben. Der Grundzustand des Methans ist demnach in LACO Näherung

$$\prod_{i=1}^4 c_{\alpha_i\uparrow}^\dagger c_{\alpha_i\downarrow}^\dagger |0\rangle.$$

Die vier Bindungsorbitale sind jeweils doppelt besetzt.

8.4.4 Modifizierte Tetraederstrukturen und Hybridorbitale

Das Methan CH_4 ist ein einfaches Molekül mit hoher Symmetrie, weil alle gerichteten Valenzen durch die gleichen Atome besetzt sind. Wenn unterschiedliche Bindungspartner beteiligt sind, wird die Sache komplizierter. Dies soll an einigen Beispielen exemplarisch erläutert werden.

H_2O Wassermolekül

Der Sauerstoff hat zwei Elektronen mehr in der äußeren Schale als Kohlenstoff. Zwei der Hybridorbitale können also je doppelt besetzt und die beiden anderen zur Bindung an die H-Atome verwendet werden, also z.B.

$$\prod_{\sigma=\uparrow,\downarrow} c_{\alpha_1\sigma}^\dagger c_{\alpha_2\sigma}^\dagger c_{t_3\sigma}^\dagger c_{t_4\sigma}^\dagger |0\rangle.$$

Damit sind alle acht Valenzelektronen untergebracht. Der Bindungswinkel beträgt $\vartheta \approx 105^\circ$, ist also etwas kleiner als beim Tetraeder. Dies rührt aus dem Einfluß der beiden voll besetzten t_i -Orbitale ohne Bindungspartner her.

Wasserstoffbrückenbindungen

Der Parameter λ ist in der H-O-Bindung signifikant kleiner als 1, was zu einer *Polarisierung* der Bindungen führt, die Elektronen sind mit deutlich höherer Wahrscheinlichkeit beim Sauerstoff.

Dieses ist die physikalische Grundlage zur Ausbildung von *Wasserstoff-Brückenbindungen* und der Grund, warum Wasser bei Raumtemperatur flüssig ist. Ein positiv polarisiertes

H-Atom des einen Moleküls und ein freies Orbital des anderen gehen eine schwache Bindung ein (Bindungsenergie $\approx 0.2\text{eV}$). Auch die hohe Dielektrizitätskonstante von Wasser ist auf die Dipol-Eigenschaft der Moleküle zurückzuführen.

NH₃ Ammoniak

Stickstoff hat ein Elektron weniger als Sauerstoff, man setzt also je zwei Elektronen in die Orbitale

$$\begin{array}{l} |s\rangle_H + |t_1\rangle \\ |s\rangle_H + |t_2\rangle \\ |s\rangle_H + |t_3\rangle \\ |t_4\rangle \text{ \textit{quadr}} \end{array} \quad (\text{lone pair})$$

und ist wieder alle acht Elektronen los. Beim Ammoniak existieren zwei entartete Zustände, die sich darin unterscheiden, wo das freie Elektronenpaar ("lone pair") liegt, über oder unter der durch die H-Atome gegebenen Ebene. Für den eigentlichen Gesamtzustand sind beide symmetrisch zu überlagern.

C₂H₆ Ethan

Beim Ethan werden die Bindungen zu den H-Atomen durch

$$\begin{array}{l} |s\rangle_H + |t_1\rangle \\ |s\rangle_H + |t_2\rangle \\ |s\rangle_H + |t_3\rangle \end{array}$$

beschrieben. Die Bindung zwischen den C ist ein MO aus den $|t_4\rangle$ -AOs der beiden C-Atome: $(t_4\sigma_u)^2$. Es herrscht also eine *große Elektronendichte* zwischen den C-Atomen.

C₂H₄ Ethen

Beim Ethen sind wegen der ebenen Molekülstruktur die sp^3 -Hybridorbitale nicht mehr brauchbar. Man konstruiert sich neue, orthonormale AOs durch

$$\begin{aligned} |E_1\rangle &= \sqrt{\frac{1}{3}}|s\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}}|z\rangle \\ |E_2\rangle &= \sqrt{\frac{1}{3}}|s\rangle - \sqrt{\frac{1}{6}}|z\rangle + \sqrt{\frac{1}{2}}|x\rangle \\ |E_3\rangle &= \sqrt{\frac{1}{3}}|s\rangle - \sqrt{\frac{1}{6}}|z\rangle - \sqrt{\frac{1}{2}}|x\rangle. \end{aligned}$$

Es handelt sich hier um drei "Keulen", die in einer Ebene liegen und Winkel von 120° einschließen (Abb. 8.8 links). Man nennt diese Orbitale auch sp^2 -Hybridorbitale.

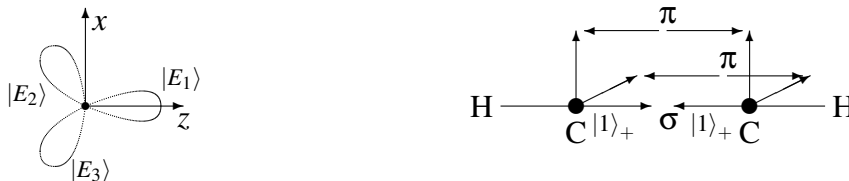


Abbildung 8.8: Links: Bildung von ebenen Hybridorbitalen, rechts Bindungsverhältnisse beim Ethen.

Das p_y -Orbital des Atoms steht weiterhin unverändert zur Verfügung, in Abb. 8.8 muß man sich dessen beide Keulen noch senkrecht über bzw. unter der Zeichenebene liegend denken.

Im Ethenmolekül betehen dann die C-H-Bindungen aus $|E_{2/3}\rangle + |s\rangle_H$ und die Doppelbindung aus je einmal

$$\begin{aligned} |E_1\rangle_1 + |E_1\rangle_2 & \quad (\sigma\text{-Bindung}) \text{ und} \\ |y\rangle_1 + |y\rangle_2 & \quad (\pi\text{-Bindung}) . \end{aligned}$$

Hier spricht man deswegen auch von einer $\sigma\pi$ -Bindung.

C₂H₂ Ethin

Beim Ethin sind wieder andere AOs zu kombinieren. Sei

$$|1\rangle_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[|s\rangle \pm |z\rangle \right] .$$

Man kombiniert also das s-Orbital nur noch mit einem p-Orbital zu einem sp-Hybridorbital. Die beiden übrigen p-Orbitale stehen für π -Bindungen zur Verfügung, während die $|1\rangle_+$ eine σ -Bindung zwischen den C-Atomen vermitteln, siehe Abb. 8.8 rechts. Man spricht bei dieser Dreifachbindung deswegen auch von einer $\sigma\pi\pi$ -Bindung. Die Bindung an die H-Atome geschieht mittels der Orbitale

$$|1\rangle_- + |s\rangle_H .$$

C₆H₆ Benzol

Beim Benzol möchte man in einem ersten Ansatz zunächst den Ring mit je drei σ - und drei $\sigma\pi$ -Bindungen aufbauen. Die chemische Struktur in Abb. 8.4 läßt jedoch schon vermuten, daß es sich in der Realität anders verhält. In der Tat mißt man *gleiche Abstände* zwischen allen benachbarten C-Atomen im Ring, wogegen eine σ -Bindung 1.54 Å und eine $\sigma\pi$ -Bindung 1.34 Å in Anspruch nimmt. Den Ausweg stellt eine Delokalisierung der π -Bindungen über den gesamten Ring dar, welche wir weiter unten näher Besprechen werden.

Resonierende Valenzustände im Benzol

Wir bezeichnen mit $|y\rangle_i = c_{y_i}^\dagger |0\rangle$ das π -Orbital (y -Richtung), welches senkrecht auf den Benzolring steht und mit $i = 1, \dots, 6$ das entsprechenden Kohlenstoffatom.

Vollständig delokalisierte π -MO sind durch die Fourier-transformierten Orbitale

$$|\phi\rangle_k = \frac{1}{\sqrt{6}} \sum_{n=1}^6 e^{2\pi i n k / 6} |y\rangle_n \quad \text{mit} \quad k \in \{0 \dots 5\} , \quad (8.41)$$

gegeben. Kein C-Atom wird mehr bevorzugt und es herrscht wegen

$$e^{2\pi i (n+6)k/6} = e^{2\pi i n k / 6} e^{2\pi i k} = e^{2\pi i n k / 6} \quad (\text{periodische Randbedingungen})$$

eine sechszählige Rotationssymmetrie. Diesen Ansatz nenne man RVB, ‘resonating valence bond’, er spielt auch in der Theorie organischer Materialien sowie für die Hochtemperatursupraleiter eine zentrale Rolle.

Um die Energie-Eigenwerte von (8.41) zu berechnen, macht man sich die Symmetrie des Moleküls zunutze und führt weitere Näherungen ein. In einfachster Näherung betrachten wir nur die kinetische Energie

$$\begin{aligned} H_{Benzol} &= -t \sum_{i=1}^6 \left(|y_i\rangle \langle y_{i+1}| + |y_{i+1}\rangle \langle y_i| \right) \\ &= -t \sum_{i=1}^6 \left(c_{y_i}^\dagger c_{y_{i+1}} + c_{y_{i+1}}^\dagger c_{y_i} \right) = \sum_k E_k c_k^\dagger c_k, \end{aligned}$$

welche durch die Überlapp-Matrixelement $\langle y_i | y_{i+1} \rangle = -t$ der atomaren Orbitale gegeben ist. Nach einer Fouriertransformation erhält man die Eigenwerte

$$E_k = -2t \cos(2\pi k/6), \quad k = -2, -1, 0, 1, 2, 3$$

für die Energie. Im Grundzustand sind die Eigenzustände $k = -1, 0, 1$ jeweils doppelt besetzt (sechs π -Elektronen).

Hauptprinzipien der chemischen Bindung

Abschließend formulieren wir noch die beiden Hauptprinzipien der chemischen Bindung.

- Die Bindung garantiert den maximalen Überlapp der beteiligten Atom-Orbitale.
- Durch Hybridisierung, d. h. Neukonstruktion der AOs unter Erzeugung gerichteter Valenzen, wird oft ein günstigerer Bindungszustand erreicht, obwohl zum Aufbau der Hybridorbitale zunächst Energie aufgewendet werden muß.

8.5 Hartree-Fock-Verfahren

In diesem Abschnitt soll eine Möglichkeit zur Behandlung von Mehrteilchensystemen dargestellt werden. Wir betrachten ein System von N ununterscheidbaren Fermionen, die über permutationssymmetrische Potentiale $V_{ij} = V_{ji}$ wechselwirken. Der Hamiltonian lautet

$$H = \sum_{i=1}^N H_i^0 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N V_{ij}, \quad (8.42)$$

wobei beispielsweise bei einem Mehrelektronen-Atom

$$H_i^0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V(\vec{r}_i), \quad V(\vec{r}_i) = -\frac{Ze^2}{r_i} \quad \text{und} \quad V_{ij} = \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

gelten könnte. Der erste Term im Hamiltonian beschreibt also die Physik der *einzelnen Teilchen*, der zweite die Wechselwirkung zwischen ihnen. Wir vernachlässigen abgesehen vom Pauli-Prinzip jegliche Spin-Wechselwirkungen.

Slater Determinante und Variationsansatz

Zu lösen ist die Schrödinger-Gleichung $H\psi = E\psi$. Im Hinblick auf die Vorgehensweise beim

Heliumatom wird man einen *Variationsansatz* für die Wellenfunktion versuchen, indem man Produktzustände wählt, etwa so:

$$\Psi(\vec{r}_1, s_1, \dots, \vec{r}_N, s_N) \sim \prod_i \phi_i(\vec{r}_i, s_i) \quad (8.43)$$

Die ϕ_i könnten beispielsweise atomare Wellenfunktionen sein. Allerdings sollte, da man es mit Fermionen zu tun hat, der Ansatz schon *antisymmetrisch* sein. Den Fall eines Systems aus N ununterscheidbaren Fermionen haben wir bereits in Abschnitt 6.1.1 behandelt. Wir kombinieren also die ϕ_i zu einer Slater-Determinante:

$$\Psi(1 \dots N) := \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_1(2) & \dots & \phi_1(N) \\ \phi_2(1) & \phi_2(2) & \dots & \phi_2(N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_N(1) & \phi_N(2) & \dots & \phi_N(N) \end{vmatrix} \quad (8.44)$$

Das Argument in Klammern bezeichnet jeweils ein Paar aus einer Orts- und einer Spinkoordinate, wie in den Faktoren von (8.43). Die einzelnen ϕ_i bilden ein VONS und der Produktzustand ist normiert.

Zweite Quantisierung

Die Behandlung von Vielteilchen-Problem geschieht vorteilhafter in zweiter Quantisierung, da dann die Wellenfunktionen automatisch antisymmetrisiert sind.

Wir bezeichnen mit

$$c_{\mathbf{r},\sigma}^\dagger, \quad c_{\mathbf{r},\sigma}^\dagger |0\rangle = |\mathbf{r}, \sigma\rangle, \quad \langle \mathbf{r}, \sigma | = \langle 0 | c_{\mathbf{r},\sigma}$$

den Erzeugungs/Vernichtungs-Operator für ein Elektron mit Spin $\sigma = \uparrow, \downarrow$ am Orte \mathbf{r} . Analog gilt für die (noch zu bestimmenden) Einteilchen-Orbitale:

$$\phi_\alpha^\dagger, \quad \phi_\alpha^\dagger |0\rangle = |\alpha\rangle, \quad \phi_\alpha(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r}, \sigma | \alpha \rangle,$$

wobei $\alpha = 1 \dots N$ die Spin-Quantenzahl mit enthält.

Slater Determinante in zweiter Quantisierung

Damit wird $|\Psi\rangle$ zu

$$|\Psi\rangle = \prod_{\alpha=1}^N \phi_\alpha^\dagger |0\rangle. \quad (8.45)$$

Man vergleiche mit (8.44) und bemerke, wie wieviel einfacherer sich die Wellenfunktion in zweiter Quantisierung schreiben lässt. Jede Wellenfunktion welche als Funktion der fermionischen Erzeugungsoperatoren $c_{\vec{r},\sigma}^\dagger$ oder der ϕ_α^\dagger geschrieben wird ist automatisch antisymmetrische.

Hamiltonian in zweiter Quantisierung

Wir benötigen ferner die Darstellung des allgemeinen Hamiltonians (8.42) in zweiter Quantisierung:

$$H = \sum_{\mathbf{r},\sigma} c_{\mathbf{r},\sigma}^\dagger H_{\mathbf{r}}^0 c_{\mathbf{r},\sigma} + \sum_{\mathbf{r},\mathbf{r}',\sigma,\sigma'} c_{\mathbf{r},\sigma}^\dagger c_{\mathbf{r},\sigma} V_{\mathbf{r},\mathbf{r}'} c_{\mathbf{r}',\sigma'}^\dagger c_{\mathbf{r}',\sigma'}, \quad (8.46)$$

mit den Matrixelementen

$$H_{\mathbf{r}}^0 = \langle \mathbf{r}, \sigma | H^0 | \mathbf{r}, \sigma \rangle, \quad V_{\mathbf{r}, \mathbf{r}'} = \langle \mathbf{r}, \sigma, \mathbf{r}' \sigma | V | \mathbf{r}, \sigma, \mathbf{r}' \sigma \rangle.$$

Man bemerke, dass der Hamiltonian in Ortsraum diagonal ist.

Variationsverfahren (Ritz-Verfahren)

Wir wenden nun wieder die bekannte Variationsmethode an. Der Erwartungswert

$$E = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}$$

soll minimal werden. Um den Energie-Erwartungswert zu berechnen, transformieren wir den Hamilton-Operator auf die ϕ_α . Wir setzen

$$|\mathbf{r}\rangle = \sum_{\alpha} |\alpha\rangle \langle \alpha | \mathbf{r} \rangle, \quad c_{\mathbf{r}}^{\dagger} = \sum_{\alpha} \phi_{\alpha}^*(\mathbf{r}) \phi_{\alpha}^{\dagger} \quad (8.47)$$

in (8.46) ein und erhalten wegen des Produkt-Ansatzes (8.45)

$$H^0 = \sum_{\alpha, \beta} \phi_{\alpha}^{\dagger} H_{\alpha, \beta}^0 \phi_{\beta}, \quad V = \sum_{\alpha, \beta, \alpha', \beta'} \phi_{\alpha}^{\dagger} \phi_{\beta}^{\dagger} V_{\alpha, \beta; \beta', \alpha'} \phi_{\beta'} \phi_{\alpha'}, \quad (8.48)$$

mit

$$H_{\alpha, \beta}^0 = \sum_{\mathbf{r}} \phi_{\alpha}^*(\mathbf{r}) H^0(\mathbf{r}) \phi_{\beta}(\mathbf{r}), \quad V_{\alpha, \beta; \beta', \alpha'} = \sum_{\mathbf{r}, \mathbf{r}'} \phi_{\alpha}^*(\mathbf{r}) \phi_{\beta}^*(\mathbf{r}') V_{\mathbf{r}, \mathbf{r}'} \phi_{\beta'}(\mathbf{r}') \phi_{\alpha'}(\mathbf{r}).$$

Wir wenden uns nun wieder dem Erwartungswerten zu. Wegen des Produktansatzes (8.45) gilt für $\langle \Psi | H^0 | \Psi \rangle$ das $\alpha = \beta$ und für $\langle \Psi | V | \Psi \rangle$ entweder $\alpha = \alpha'$ und $\beta = \beta'$ (Hartree-Term) oder $\alpha = \beta'$ und $\beta = \alpha'$ (Fock- oder Austausch-Term):

$$\langle \Psi | H | \Psi \rangle = \sum_{\alpha=1}^N H_{\alpha, \alpha}^0 + \sum_{\alpha, \beta=1}^N \left(V_{\alpha, \beta; \beta, \alpha} - V_{\alpha, \beta; \alpha, \beta} \right),$$

was man auch als

$$\langle \Psi | H | \Psi \rangle = \sum_{\alpha=1}^N \langle \phi_{\alpha} | H^0 | \phi_{\alpha} \rangle + \sum_{\substack{\alpha, \beta \\ \alpha \neq \beta}}^N \left(\langle \phi_{\alpha} \phi_{\beta} | V | \phi_{\alpha} \phi_{\beta} \rangle - \langle \phi_{\alpha} \phi_{\beta} | V | \phi_{\beta} \phi_{\alpha} \rangle \right)$$

schreiben kann.

Optimale Einteilchenwellenfunktionen

Das war aber bisher nur die halbe Miete. Es bleibt durch Variationsrechnung noch die Gesamtenergie E zu minimieren, also die optimalen Einteilchenwellenfunktionen $\phi_{\alpha}(\vec{r})$.

Wir wollen also E nach den Einzel-Wellenfunktionen variieren und stationär machen, und zwar unter den *Nebenbedingungen*

$$\langle \phi_{\alpha} | \phi_{\alpha} \rangle = 1, \quad \forall \alpha,$$

welche die Normierung sicherstellt. Die Bestimmungsgleichung lautet dann

$$\delta E[\{\phi_\alpha\}, \{\varepsilon_\alpha\}] = \delta \left\{ E - \sum_\alpha \varepsilon_\alpha \left(\int |\phi_\alpha(\vec{r})|^2 d^3r - 1 \right) \right\} = 0, \quad (8.49)$$

wobei die ε_i die *Lagrange-Multiplikatoren* sind. Variation von (8.49) nach diesen ε führt wie gewohnt wieder auf die Nebenbedingungen.

Funktionalableitung

Um die Variation in (8.49) nach den ϕ_α auszuführen, muß man eine *Funktionalableitung* bilden. Wir variieren statt nach ϕ_α nach ϕ_α^* , da die ϕ_α^* in allen auftretenden Integralen einfach als Faktoren im Integranden stehen (ohne lästige Laplace-Operatoren oder ähnliches), außerdem bekommt man so sofort eine Gleichung für die ϕ_α . Dann kann man so tun, als sei die Funktionalableitung eine “ganz normale” Ableitung und ersetzt in allen Integranden die ϕ_α^* durch $\delta\phi_\alpha^*$. Beispielsweise ist

$$\delta \int |\phi_\alpha(\vec{r})|^2 d^3r = \int \phi_\alpha(\vec{r}) \delta\phi_\alpha^*(\vec{r}) d^3r + \int \delta\phi_\alpha(\vec{r}) \phi_\alpha^*(\vec{r}) d^3r$$

Die resultierende Gleichung muß für alle $\delta\phi_\alpha^*(\vec{r})$ und $\delta\phi_\alpha(\vec{r})$ gelten, also fallen alle Integrationen über \mathbf{r}' unter den Tisch. Gleichung (8.49) wird dann zu

$$H^0\phi_\alpha(\mathbf{r}) + \sum_\beta \int d^3r' \phi_\beta^*(\mathbf{r}') V_{\mathbf{r},\mathbf{r}'} \left(\phi_\alpha(\mathbf{r})\phi_\beta(\mathbf{r}') - \phi_\alpha(\mathbf{r}')\phi_\beta(\mathbf{r}) \right) = \varepsilon_\alpha \phi_\alpha(\mathbf{r}). \quad (8.50)$$

Wir sehen, dass die Lagrange-Multiplikatoren ε_α die Bedeutung von Einteilchenenergien haben.

Integro-Differentialgleichungen

Die Gleichungen (8.50) heißen *Hartree-Fock-Gleichungen*. Das Problem mit ihnen ist, daß die ϕ_i , die bestimmt werden sollen, nicht allein auf einer Seite stehen, sondern auch noch unter den Coulomb- und Austauschintegralen. Es handelt sich also um *Integro-Differentialgleichungen*. Sie können unter Zugrundelegung eines sinnvollen Ansatzes für die ϕ_α iterativ numerisch gelöst werden.

In größter Näherung nimmt man die Coulomb- und Austauschwechselwirkung nicht mit, sondern füllt atomare Niveaus gemäß $H^0\phi_\alpha = \varepsilon_\alpha\phi_\alpha$ auf. Läßt man nur die Austauschterme weg, so gelangt man zu den *Hartree-Gleichungen*.

Vielteilchentheorie und Emergenz

Beim Ansatz (8.45) handelt es sich um eine Produktwellenfunktion. Mit Hilfe der Hartree-Fock-Gleichung (8.50) findet man dann die optimalen $\phi_\alpha(\vec{r})$, also den optimalen Produktsatz. Die exakte Lösung ist jedoch eine Überlagerung von Slaterdeterminanten.

Wie man Verfahren entwickelt welche über die Hartree-Fock Näherung hinausgehen ist u.a. Gegenstand der Vielteilchentheorie, welche in der Frankfurter Festkörperphysik eine zentrale Rolle spielt.

Eine der wichtigen Motivation das Wechselspiel vieler Elektronen zu verstehen besteht im Auftreten kollektiver Effekte, auch 'Emergenz' genannt. Phasenübergänge kommen durch die Wechselwirkung der elementaren konstituierenden Teilchen zustanden und können qualitative neue Eigenschaften bergen. Ein einzelnes Elektron ist nicht supraleitend, auch nicht ein klein wenig. Doch viele Elektronen zusammen können eine supraleitende Phase bilden - das Ganze ist mehr als die Summe der Teile.

Kollektive Quantenzustände der Materie

Die Suche nach neuen kollektive Quantenzustände der Materie ist von zentralem Interesse in der Physik, sowohl in der Theorie wie im Experiment, und hat zu einer langen Serie von Nobelpreisen geführt. Wir diskutieren nun stichpunktartig einige der wichtigsten kollektiven Quantenphasen.

- Supraleitung

Die supraleitenden Phase wird durch die berühmte BCS-Wellenfunktion (Bardeen, Cooper & Schrieffer, Nobelpreis 1972)

$$|\Psi_{BCS}\rangle = \prod_{\vec{k}} (u_{\vec{k}} + v_{\vec{k}} \underbrace{c_{\vec{k},\uparrow}^\dagger c_{-\vec{k},\downarrow}^\dagger}_{\text{Elektronenpaar}}) |0\rangle$$

beschrieben, wobei die $u_{\vec{k}}, v_{\vec{k}}$ geeignete Variationsparameter sind und die $c_{\vec{k},\sigma}^\dagger$ fermionische Erzeugungsoperatoren für Elektronen mit Impuls $\hbar\vec{k}$. Elektronen paaren sich zu einem Singulett mit Gesamtimpuls null. Die $U(1)$ Eichinvarianz ist gebrochen, d.h. die relative Phase ist fest, die Teilchenzahl fluktuiert.

- Bose-Einstein Kondensat

Sie kommt bei ^4He und bei ultrakalten Atomen vor. Die Bosonen $b_{\vec{k}}^\dagger$ sind mehrheitlich im gleichen Zustand mit verschwindendem Impuls,

$$|\Psi_{BEC}\rangle = \frac{1}{N!} (b_0^\dagger)^N |0\rangle.$$

Die Materie befindet sich in einem kohärenten Zustand, ähnlich wie der Supraleiter, und kann mit sich selber interferieren, wie z.B. kohärentes Licht (Laser). Supraflüssiges ^4He ist gegenüber mechanischen Kräften widerstandslos.

- Fraktioneller Quanten-Hall-Effekt

Vielleicht einer der spektakulärsten kollektiven Zustände, von denen welche man bisher kennt, überhaupt. Er tritt auf wenn ein zweidimensionales Elektronengas (machbar mit Halbleitertechnologie) in ein starkes Magnetfeld gebracht wird. Er wird in erster Quantisierung durch die Laughlin (Nobelpreis 1998) Wellenfunktion

$$\Psi_{1/m}(z_1, \dots, z_N) = \prod_{i < j} (z_i - z_j)^m \exp\left(-\sum_i |z_i|^2 / (4l^2)\right), \quad m = 2n + 1, \quad n \in \mathbb{N}$$

beschrieben. Dabei sind $z = x + iy$ die komplexen Koordinaten von $\vec{r} = (x, y)$. Die Parameter l (magnetische Länge) und m hängen von der Stärke des magnetischen Feldes ab.

Fraktionelle Statistik

Am berühmtesten ist der Zustand mit $m = 3$. In diesem haben die Anregungen die Ladung $e/3$, und dieses obwohl die konstituierenden Teilchen, die Elektronen die Elementarladung e haben! Allgemein definiert man mit fraktioneller Statistik die Phase

$$e^{i\varphi}$$

φ wenn man zwei Teilchen vertauscht. Für Bosonen gilt $\varphi = 0$, für Fermionen $\varphi = \pi$. Beim fraktionellen Hall-Effekt mit $m = 3$ haben die Anregungen die Statistik $1/3$, d.h. die Phase ist $\varphi = \pi/3$, und dies obwohl die die konstituierenden Teilchen, die Elektronen, normale Fermionen sind! Dieses ist ein spektakuläres Beispiel für ein emergentes Phänomen, wie sie nur in Vielteilchensystemen und im thermodynamischen Limes auftreten können.

Literaturverzeichnis

- [1] L. I. Schiff. *Quantum Mechanics*. McGraw-Hill, N. Y. . . , dritte edition, 1968.
- [2] J. J. Sakurai. *Advanced Quantum Mechanics*. Addison-Wesley, Reading, Mass., 1973.
- [3] G. Baym. *Lectures on Quantum Mechanics*. Benjamin/Cummings, London, 1978.
- [4] W. Greiner. *Theoretische Physik. Band 4A: Quantentheorie, spezielle Kapitel*. Harri Deutsch, Frankfurt a. M., vierte edition, 1993.
- [5] J. D. Bjorken and S. D. Drell. *Relativistische Quantenmechanik*. BI-Hochschultaschenbücher, Mannheim, 1966.
- [6] J. F. Cornwell. *Group Theory in Physics. Volume One*. Academic Press, London, 1984.
- [7] J. F. Cornwell. *Group Theory in Physics. Volume Two*. Academic Press, London, 1984.
- [8] F. Schwabl. *Quantenmechanik*. Springer, Berlin. . . , dritte edition, 1992.
- [9] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloë. *Quantum Mechanics. Volume Two*. John Wiley & Sons, N. Y. . . , 1977.
- [10] R. F. Streater and A. S. Wightman. *PCT, Spin and Statistics, and all that*. Benjamin/Cummings, Reading, Mass., 1964.
- [11] A. Hollemann and E. Wiberg. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. de Gruyter, Berlin, 91.–100. edition, 1985.
- [12] H. Haken and H. Wolf. *Molekülphysik und Quantenchemie*. Springer, Berlin. . . , zweite edition, 1994.
- [13] H. A. Bethe and R. Jackiw. *Intermediate Quantum Mechanics*. W. A. Benjamin, Reading, Mass., 1968.
- [14] F. Mandl and G. Shaw. *Quantum Field Theory*. John Wiley & Sons, Chichester. . . , durchgesehene edition, 1993.
- [15] H. Ruder and M. Ruder. *Die Spezielle Relativitätstheorie*. Vieweg, Braunschweig, 1993.
- [16] R. Loudon. *The Quantum Theory of Light*. Clarendon Press, Oxford, zweite edition, 1983.