

# ANGEWANDTE CHEMIE

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT »DIE CHEMIE«

HERAUSGEgeben von der GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

78. JAHRGANG

NR. 17 · SEITE 789–832

7. SEPTEMBER 1966

## Methoden und Erkenntnisse der Quantenchemie Teil I (Physikalisch-mathematische Grundlagen)

von DR. W. KUTZELNIGG

LEHRSTUHL FÜR THEORETISCHE CHEMIE, UNIVERSITÄT GÖTTINGEN

Nach einer Einführung in die Grundbegriffe der Quantenmechanik wird gezeigt, wie sich ein chemisches Problem in der Sprache der theoretischen Physik formulieren läßt. Die dabei auftretenden Gleichungen lassen sich im allgemeinen nicht geschlossen lösen. Man kennt aber für bestimmte Fragestellungen näherungsweise numerische Lösungsmethoden, die mit vertretbarem Aufwand genügend genaue Lösungen ermöglichen. Die wichtigsten unter diesen werden vorgestellt – und soweit möglich – physikalisch anschaulich interpretiert. Besondere Berücksichtigung finden die modernen quantenchemischen Methoden und die Voraussetzungen, auf denen sie beruhen, gleichwie die Grenzen ihrer Anwendbarkeit. Eine ausführliche Diskussion der Theorie der chemischen Bindung ist einem folgenden zweiten Teil vorbehalten.

### 1.1. Einleitung

Ein wesentlicher Grund für die Schwierigkeiten, die bei theoretischen Überlegungen in der Chemie und bei der Interpretation quantenchemischer Rechnungen immer wieder auftreten, ist, daß der Chemiker oft nicht weiß, was bestimmte aus der Quantentheorie stammende Begriffe wirklich bedeuten, wieweit man mit ihnen qualitativ operieren darf und unter welchen Voraussetzungen sie mit aus der chemischen Erfahrung gewonnenen Größen und Vorstellungen identifiziert werden können.

Dieser Bericht soll in seinem ersten Teil die Grundlagen der quantenchemischen Methodik vorstellen, wobei die Anwendung auf konkrete Fragen noch zurückgestellt wird.

Die Quantenchemie setzt uns grundsätzlich in die Lage, Bindungsenergien, Dissoziationsenergien, Ionisationspotentiale, Elektronenaffinitäten, Frequenzen und Intensitäten spektraler Übergänge, Elektronendichten, Spindichten, Dipolmomente, Polarisierbarkeiten, Gleichgewichtsabstände, Kraftkonstanten, Behinderungspotentiale für innere Rotationen, Basizitätskonstanten und andere statische Eigenschaften von Molekülen, Ionen und Atomen ohne Zuhilfenahme empirischer Daten zu berechnen.

Außer den statischen Eigenschaften einzelner Moleküle lassen sich auch die zwischenmolekularen Kräfte er-

fassen und Antworten auf Fragen geben, die mit chemischen Reaktionen zusammenhängen. Der erforderliche Aufwand ist nicht für alle Eigenschaften gleich. Zur Berechnung der Dichteverteilung der Elektronen sind z. B. Näherungen durchaus ausreichend, die im Hinblick auf die Berechnung von Elektronenspektren ganz unzulässig sind. Ähnlich lassen sich Bindungsabstände auf wenige Prozent genau berechnen mit Ansätzen, die zu Fehlern von mehr als 100 % in den Bindungsenergien führen. Erwartungswerte bestimmter Operatoren erfordern andererseits viel genauere Wellenfunktionen als zur Berechnung von Gesamtenergien nötig sind. Welche Vereinfachungen man einführen darf – und damit oft die Frage, ob man den Rechenaufwand auf ein vertretbares Maß reduzieren kann – hängt also ganz wesentlich vom Problem ab.

Im Prinzip sollte es möglich sein, die Eigenschaften irgendeiner beliebigen, bekannten oder unbekannten, beständigen oder unbeständigen Verbindung zu berechnen oder das Ergebnis irgendeines – durchführbaren oder nicht durchführbaren – chemischen Experiments theoretisch vorherzusagen. Daß die numerische Quantenchemie sich heute noch vielfach mit vergleichsweise bescheidenen Problemen befäßt, liegt an der extremen Kompliziertheit der zugrundeliegenden physikalischen Gleichungen. Immerhin kennt man manche molekulare Gebilde, so etwa  $H_3$  oder  $H_2^+$ , heute bereits theoretisch besser als experimentell. Beispielsweise ist auch der

beste Wert für die Elektronenaffinität des H-Atoms der aus theoretischen Berechnungen<sup>[1]</sup>. Die Existenz des stabilen Kations des Cycloheptatriens und des stabilen Anions des Cyclopentadiens folgte aus der Theorie<sup>[2]</sup> und wurde später experimentell bestätigt.

Es gibt viele weitere Beispiele für theoretische Voraussagen, die später vom Experiment bestätigt wurden. Auf manchen Arbeitsgebieten, z.B. dem der UV-Spektroskopie, der Kern- und Elektronenresonanzspektroskopie, der Untersuchung der Metallkomplexe von Aromaten erwies sich die Zusammenarbeit von Theorie und Experiment als besonders erfolgreich. Und in den kommenden Jahrzehnten wird eine solche Zusammenarbeit sicher eine wesentlich größere Rolle spielen.

Zu den Methoden, deren sich die theoretische Chemie bedient, gehört nicht nur die Quantentheorie, sondern auch die statistische Mechanik, die den Zusammenhang zwischen den Vorgängen in molekularen Dimensionen und den Eigenschaften der makroskopischen Materie herstellt. Manche Fragen der theoretischen Chemie greifen auch in den Bereich der theoretischen Festkörperphysik über. Wir beschränken uns hier aber auf die Quantenchemie im engeren Sinne, d.h. auf eine Theorie der Moleküle und ihrer Wechselwirkungen. Dabei sollen – soweit das in diesem elementaren Rahmen möglich ist – besonders Probleme und Ergebnisse Beachtung finden, die Gegenstand gegenwärtiger Forschung sind und noch nicht Eingang in die Lehrbuchliteratur gefunden haben.

Selbstverständlich beschränkt sich die Quantenchemie nicht darauf, überaus komplizierte Rechnungen unter Einsatz elektronischer Maschinen an Problemen um ihrer selbst willen durchzuführen. Hauptaufgabe der Quantenchemie ist, Ordnung und Systematik in das reichhaltige Erfahrungsmaterial der Chemie und der physikalischen Chemie zu bringen und diese von möglichst allgemeinen Prinzipien aus zu verstehen. Dieser Gesichtspunkt wird vor allem in Teil II zur Geltung kommen.

## 1.2. Das der quantentheoretischen Chemie zugrundeliegende physikalische Problem

Ein chemisch interessierendes System kann ein Atom, ein Ion, ein Molekül, ein Komplex, oder ein ganzer Kristall sein, es kann aus mehreren – gleichen oder verschiedenen – Atomen, Molekülen, etc. bestehen, die sich in stationärer Wechselwirkung befinden, die sich relativ zueinander bewegen, oder die in einer chemischen Reaktion begriffen sind. Physikalisch gesehen handelt es sich bei jedem dieser Systeme um eine Anzahl von Atomkernen und Elektronen, die mit elektrostatischen Kräften (Coulomb-Kräften) aufeinander wirken und deren Bewegung nach den Gesetzen der Quantenmechanik beschrieben wird.

Wäre die klassische Mechanik in atomaren Bereichen gültig, so hätte man die Bewegungsgleichungen für ein solches System aufzustellen und zu lösen, wobei

[1] C. L. Pekeris, Physic. Rev. 112, 1649 (1958).

[2] E. Hückel, Z. Physik 70, 204 (1931).

zum Festlegen der Lösungen gewisse Anfangsbedingungen bekannt sein müssen<sup>[3]</sup>. Die Lösungen der Bewegungsgleichungen würden uns dann die Orte und Impulse der einzelnen Teilchen (Kerne, Elektronen) als Funktion der Zeit angeben, d.h. die sogenannten Bahnkurven. Bei abgeschlossenen Systemen würden gewisse physikalische Größen, etwa Energie, Impuls, Drehimpuls, zeitlich unverändert sein, sogenannte Konstanten der Bewegung.

Während in den Gleichungen der klassischen Mechanik die physikalisch messbaren Größen, die Observablen, wie Ort, Impuls, Energie, etc., unmittelbar verknüpft sind, treten in den Gleichungen der Quantenmechanik nicht die Observablen selbst auf, sondern diesen zugeordnete Operatoren. Einer Lösung der Bewegungsgleichungen entspricht quantenmechanisch ein Zustand des Systems, der durch eine Wellenfunktion  $\psi$  beschrieben wird, die eine Funktion der Koordinaten sämtlicher Teilchen ist (also für ein System von  $n$  Teilchen von  $3n$  Ortskoordinaten – sowie von  $n$  Spinkoordinaten, die aber in diesem Zusammenhang noch weggelassen werden können). Das Quadrat der Wellenfunktion (oder wenn  $\psi$  komplex ist, das Produkt von  $\psi$  mit der konjugiert komplexen Funktion  $\psi^*$ ) ist als Wahrscheinlichkeitsdichte aufzufassen, gleichzeitig das erste Elektron an der Stelle  $x_1, y_1, z_1$ , das zweite an der Stelle  $x_2, y_2, z_2$  usw. zu finden. Da die Gesamtwahrscheinlichkeit gleich 1 sein soll, sei  $\psi$  auf 1 normiert, d.h. es gelte

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2 \dots) \psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2 \dots) dx_1 dy_1 dz_1 dx_2 dy_2 dz_2 \dots = 1, \quad (1)$$

oder einfacher geschrieben:

$$\int \psi^*(1, 2, \dots, n) \psi(1, 2, \dots, n) d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_n \equiv \int \psi^* \psi d\tau = 1 \quad (2)$$

wobei „ $\tau$ “ die Koordinaten des ersten Teilchens bezeichnet und

$$d\tau_1 = dx_1 dy_1 dz_1$$

das Volumenelement des ersten Teilchens usw., und die Integration über den gesamten Raum für jedes Teilchen auszuführen ist. (Es ist ein  $3n$ -faches Integral, aber man schreibt im allgemeinen nur ein Integralzeichen).

Der zweite wichtige Begriff der Quantenmechanik neben der Wellenfunktion ist der des Operators. Ein Operator hat explizite Bedeutung nur im Zusammenhang mit einer Wellenfunktion, wenn er links von dieser steht. Er ist dann eine Vorschrift, die auf die Wellenfunktion anzuwenden ist, oder anders gesagt, er gibt an, daß mit der Wellenfunktion eine gewisse mathematische Operation durchzuführen ist. Die beiden wichtigsten Typen

[3] Eine Diskussion der klassischen Mechanik als Grundlage der Quantenmechanik findet sich z.B. in dem verständlich geschriebenen Buch von L. Pauling u. E. B. Wilson: Introduction to Quantum Mechanics, with Applications to Chemistry. McGraw Hill, New York 1935; jetzt als Paperback erhältlich. Zur Einführung in die Quantenmechanik für Chemiker gut geeignet ist auch M. W. Hanna: Quantum Mechanics in Chemistry. Benjamin, New York 1965.

von Operatoren sind multiplikative Operatoren und Differentialoperatoren<sup>[4]</sup>.

Jeder Observablen ist, wie schon gesagt, ein Operator zugeordnet. Der Operator einer beliebigen Ortskoordinate, z.B.  $x_1$ , den wir symbolisch  $x_1$  schreiben, ist ein multiplikativer Operator, er bedeutet einfach: „ $\psi$  ist mit der Koordinate  $x_1$  zu multiplizieren“, d.h.

$$x_1 \psi = x_1 \cdot \psi \quad (3)$$

Der Operator  $p_{x_1}$  der  $x$ -Komponente des Impulses des ersten Elektrons ist hingegen ein Differentialoperator, der die Vorschrift symbolisiert, „ $\psi$  ist zunächst nach  $x_1$  zu differenzieren und dann mit der Konstanten  $\hbar/i$  zu multiplizieren“ (dabei ist  $\hbar \equiv h/2\pi$  das Wirkungsquantum und  $i = \sqrt{-1}$ ), d.h.

$$p_{x_1} \psi = \frac{\hbar}{i} \frac{d\psi}{dx_1} \text{ oder symbolisch } p_{x_1} = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx_1} \quad (4)$$

Ersetzt man in den Gleichungen der klassischen Physik Ortskoordinaten und die zugehörigen Impulse durch Operatoren, so erhält man die entsprechenden Gleichungen der Quantentheorie. So wie in der klassischen Physik die kinetische Energie  $T_i$  eines Teilchens gleich dem Quadrat des Impulses, geteilt durch die doppelte Masse, ist, gilt das auch in der Quantenmechanik.

Der Operator der gesamten kinetischen Energie ist damit

$$\begin{aligned} T = \sum_i T_i &= \sum_{i=1}^n \frac{p_{x_i} p_{x_i} + p_{y_i} p_{y_i} + p_{z_i} p_{z_i}}{2m_i} \\ &= -\hbar^2 \sum_{i=1}^n \frac{1}{2m_i} \left[ \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right], \end{aligned} \quad (5)$$

also ein Differentialoperator. Die potentielle Energie ist eine Funktion der Ortskoordinaten und ein multiplikativer Operator, wie die Ortskoordinaten selbst.

$$\mathbf{V} = \frac{1}{2} \sum_{ij=1}^n \frac{Z_i Z_j e^2}{r_{ij}} \quad (6)$$

Gleichung (6) ist der bekannte Ausdruck für die Coulomb-Energie eines Systems von Punktladungen. Der Strich am Summenzeichen bedeutet, daß das Glied für  $i = j$  auszulassen ist.  $Z_i$  ist die Ladung des  $i$ -ten Teilchens, einschließlich Vorzeichen, in Einheiten der Elektronenladung, und  $r_{ij}$  ist der Abstand des  $i$ -ten vom  $j$ -ten Teilchen.

$$r_{ij} = \sqrt{(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2} \quad (7)$$

Der Operator der Gesamtenergie, d.h. der Summe von kinetischer und potentieller Energie, wird als Hamilton-Operator  $\mathbf{H}$  bezeichnet

$$\mathbf{H} = \mathbf{T} + \mathbf{V} \quad (8)$$

[4] Daneben spielen Integraloperatoren eine gewisse Rolle. Das „effektive Potential“ der Hartree-Fock'schen Theorie (siehe Abschn. 1.6) ist z.B. ein Integraloperator. Ein solcher ist durch einen Integralkern  $A(x, x')$  definiert:  $A \varphi(x) = \int A(x, x') \varphi(x') dx'$ .

Der Zusammenhang zwischen den abstrakten Operatoren und den Observablen, denen sie zugeordnet sind, wird durch den Begriff des Erwartungswertes<sup>[5]</sup> hergestellt. Der Erwartungswert  $\langle A \rangle$  des Operators  $A$  für ein System in einem Zustand, der durch die Wellenfunktion  $\psi$  beschrieben wird, ist der Wert, den man bei einer Messung der Größe  $A$  im Mittel findet. Es sind für den Erwartungswert verschiedene Schreibweisen (9) im Gebrauch:

$$\bar{A} \equiv \langle A \rangle \equiv (\psi, A\psi) \equiv \langle \psi | A | \psi \rangle = \int \psi^* A \psi d\tau \quad (9)$$

Sie bedeuten alle dasselbe, nämlich, daß  $A$  auf  $\psi$  anzuwenden, das Ergebnis mit  $\psi^*$  zu multiplizieren und über den ganzen Raum sämtlicher Teilchen zu integrieren ist. Kennt man z.B. die Wellenfunktion eines Systems in einem bestimmten Zustand und interessiert man sich für das Dipolmoment  $M$  des Systems in diesem Zustand, so braucht man nur mit dem Operator  $\hat{M}$  des Dipolmoments

$$\hat{M} = e \sum_{i=1}^n Z_i r_i$$

den Erwartungswert  $\langle \hat{M} \rangle = (\psi, \hat{M}\psi)$  zu bilden<sup>[6]</sup> ( $e$  = Elementarladung).

Für die  $x$ -,  $y$ - und  $z$ -Komponente von  $M$  gilt:

$$\langle M_x \rangle = e \sum_{i=1}^n Z_i \int \psi^* x_i \psi d\tau \text{ etc.}$$

Die Bedeutung der erwähnten Begriffe sei in einem Schema nochmals zusammenge stellt:

	durch Gleichungen verknüpft	meßbar	Zusammenhang
klassisch	Observable, z.B. $A$	Observable, z.B. $A$	identisch
quantentheoretisch	Operatoren, z.B. $A$	Erwartungswerte, z.B. $\langle A \rangle$	über die Wellenfunktion

Die Eigenschaften eines Zustandes kennt man offenbar dann, wenn man seine Wellenfunktion kennt. Diese ist zu berechnen als Lösung der Schrödinger-Gleichung, und zwar der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung (10) für „stationäre“ Probleme und der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung (11) für wesentlich zeitabhängige Probleme. Ein stationärer Zustand ist dadurch gekennzeichnet, daß alle Erwartungswerte

[5] Außer dem Erwartungswert selbst ist noch dessen mittlere Schwankung definiert, als  $\langle \Delta A \rangle^2 \equiv \int |A - \langle A \rangle|^2 d\tau = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2$ . Für Operatoren, die Konstanten der Bewegung entsprechen, ist diese Schwankung gleich null, der Erwartungswert also scharf. In der Quantenmechanik ist eine physikalische Größe  $\Omega$  dann eine Konstante der Bewegung, wenn der ihr zugeordnete Operator  $\hat{\Omega}$  mit dem Hamiltonoperator „vertauschbar“ ist, d.h. wenn gilt:  $H\hat{\Omega} = \hat{\Omega}H$  oder  $H(\hat{\Omega}\psi) = \hat{\Omega}(H\psi)$  für jedes beliebige  $\psi$ . Operatoren sind im allgemeinen nicht vertauschbar, so ist  $\mathbf{x} \cdot \mathbf{p}_x \neq \mathbf{p}_x \cdot \mathbf{x}$ . Bei Atomen ist insbesondere der Gesamtdrehimpuls, sowie eine Komponente des Drehimpulses eine Konstante der Bewegung.

[6] Ein  $r_i$  symbolisiert einen Vektor, d.h. es steht für die drei Koordinaten  $(x_i, y_i, z_i)$ . Entsprechend ist auch  $\hat{M}$  sowie dessen Erwartungswert  $\langle \hat{M} \rangle$  ein Vektor.

von Operatoren, die die Zeit nicht explizit enthalten, zeitlich konstant sind.

$$H\psi = E\psi \quad (10)$$

$$H\psi = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial t} \quad (11)$$

Gleichung (10) ist nichts anderes als die quantenmechanische Formulierung der Aussage, daß für ein abgeschlossenes System (ohne Wechselwirkung mit der Umgebung) die Gesamtenergie  $H$  eine Konstante  $E$  ist. Während klassisch die Konstante  $E$  beliebige Werte annehmen kann, zeigt sich, daß Gl. (10) im allgemeinen nur für bestimmte Werte von  $E$  eine Lösung  $\psi$  hat, die sich im Sinn von Gl. (1) normieren läßt. Man nennt die zulässigen Werte von  $E_i$  die Eigenwerte der Gleichung (oder auch die des Hamilton-Operators  $H$ ) und die zugehörigen Funktionen  $\psi_i$ , die Eigenfunktionen.

Daß ein System in einem stationären Zustand nur bestimmte (diskrete) Energiewerte einnehmen kann, ist für die Chemie eine wichtige Tatsache. Dabei gilt immer, daß der niedrigste negative Energie-Eigenwert endlich ist. Man bezeichnet den dazugehörigen Zustand des Systems als Grundzustand, die übrigen diskreten Energieniveaus heißen angeregte Zustände. An diese schließt sich in der Regel ein Kontinuum an, dem kontinuierlich verteilte statt diskrete Eigenwerte entsprechen, und die zu einem ionisierten oder dissozierten Zustand des Systems gehören. Der Nullpunkt der Energie entspricht dem Zustand, in dem sämtliche Kerne und Elektronen paarweise unendlich weit voneinander entfernt sind. Die Gesamtenergie eines Atoms oder Moleküls im Grundzustand ist deshalb dem Betrage nach die Summe sämtlicher Ionisationsenergien des Systems, das sind bei schweren Atomen oder größeren Molekülen viele tausend Elektronenvolt. Verglichen damit sind Bindungsenergien in der Größenordnung von einigen Elektronenvolt, oder weniger. Dies gibt einen Hinweis darauf, wie extrem genau quantenchemische Rechnungen sein müssen, um chemisch interessante Größen richtig wiederzugeben<sup>[7]</sup>.

Bei Kenntnis der Energieeigenwerte eines Systems kennt man auch die Frequenzen  $\nu_{ij}$  der spektralen Übergänge gemäß der Bohrschen Frequenzbeziehung:

$$\hbar\nu_{ij} = E_i - E_j. \quad (12)$$

Die Intensität des Übergangs wird wesentlich durch das Übergangsmoment  $M_{ij} = (\psi_i, \hat{M}\psi_j) = \int \psi_i^* \hat{M} \psi_j \, d\tau$  bestimmt, wobei  $\hat{M}$  der oben definierte Operator des Dipolmoments ist und  $\psi_i$  und  $\psi_j$  die Wellenfunktion der beiden Zustände, zwischen denen der Übergang stattfindet. Verschwindet  $M_{ij}$ , so ist der Übergang „ver-

[7] Berechnet man die Bindungsenergie eines großen Moleküls, indem man dessen Gesamtenergie berechnet und davon die Gesamtenergien der getrennten Atome abzieht – und so muß man tatsächlich meist vorgehen – so hat man ein Problem zu lösen, das nach C. A. Coulson (Rev. mod. Physics 32, 170 (1960)) der Aufgabe gleichkommt, das Gewicht des Kapitäns zu bestimmen, indem man einmal das Schiff mit und einmal ohne Kapitän wähgt. Auswege aus dieser Situation werden in Teil II diskutiert.

boten“. Gewisse  $M_{ij}$  verschwinden aus Symmetriegründen. Hierauf beruhen die Auswahlregeln.  $M_{ij}$  ist ein Vektor, oft ist nur eine Komponente von  $M_{ij}$ , z.B.  $(M_x)_{ij}$ , von Null verschieden. Dann ist der Übergang in  $x$ -Richtung polarisiert.

### 1.3. Das Variationsprinzip und die Störungstheorie

Es ist in der Regel sehr einfach, die Schrödinger-Gleichung für ein bestimmtes Problem zu formulieren. Eine geschlossene Lösung läßt sich indessen nur für das Wasserstoffatom und einige andere Einelektronenprobleme angeben. Bei allen praktischen Problemen der Quantenchemie ist man deshalb auf numerische (und damit notwendigerweise genäherte) Lösungsmethoden angewiesen. Unter diesen sind bei weitem diejenigen am wichtigsten, die auf dem Variationsprinzip beruhen.

Gegeben sei der Hamiltonoperator  $H$  eines stationären Problems und eine willkürliche Funktion  $\psi_\tau$  sämtlicher Koordinaten des Problems – die auf eins normiert ist – so läßt sich allgemein zeigen<sup>[8]</sup>, daß gilt

$$\langle H \rangle_\tau = (\psi_\tau, H \psi_\tau) \geq E_o, \quad (13)$$

d.h. der mit  $\psi_\tau$  berechnete Energie-Erwartungswert ist größer als der Energiewert  $E_o$  des Grundzustandes des Systems oder gleich diesem. Außerdem gilt, daß die Differenz  $|\langle H \rangle_\tau - E_o|$  ein Maß<sup>[9]</sup> für die Güte der Näherung ist, die  $\psi_\tau$  für die (im allgemeinen unbekannte) Eigenfunktion  $\psi_o$  des Grundzustandes darstellt. In der Regel kann man sagen, daß eine Näherungsfunktion  $\psi$  umso besser ist, je näher die mit ihr berechnete Energie  $\langle H \rangle_\tau$  an der wahren Energie  $E_o$  liegt, oder, wegen Gl. (13), je tiefer  $\langle H \rangle_\tau$  liegt. Im Rahmen des Variationsprinzips kann man sich der wahren Energie

[8] Man kann dies folgendermaßen einsehen: Die Eigenfunktionen  $\psi_i$  (mit den Eigenwerten  $E_i$ ) des Operators  $H$  bilden – wie das für hermitische Operatoren allgemein gilt – einen vollständigen Satz, in dem Sinn, daß sich jedes beliebige  $\varphi_\tau$  als Linearkombination der  $\psi_i$  schreiben läßt:  $\varphi_\tau = \sum_i c_i^\tau \psi_i$ . Bildet man jetzt den

Erwartungswert  $\langle H \rangle_\tau$  und berücksichtigt man, daß die  $\psi_i$  Eigenfunktionen sind, d.h. daß gilt  $H\psi_i = E_i \psi_i$  und außerdem daß die  $\psi_i$  orthogonal sind, so erhält man nach Einsetzen und einiger Umformung

$$\langle H \rangle_\tau = \sum_{ij} c_i^\tau * c_j^\tau (\psi_i, H \psi_i)$$

$$= \sum_i |c_i^\tau|^2 E_i = E_o + \sum_i |c_i^\tau|^2 (E_i - E_o)$$

Die rechte Summe ist aber größer oder gleich Null, da  $E_i \geq E_o$ , wenn  $E_o$  der niedrigste Eigenwert ist. (Wegen der Normierung von  $\varphi_\tau$  und  $\psi_i$  ist  $\sum_i |c_i^\tau|^2 = 1$ .)

[9] Der Zusammenhang zwischen der Abweichung der berechneten Energie ( $\psi, H\psi$ ) von der wahren Energie  $E_o$  und der Güte der Näherungslösung  $\psi$  wird durch die Eckartsche Ungleichung (C. Eckart, Physic. Rev. 36, 878 (1930), note added in proof) hergestellt:

$$\int |\psi - \psi_o|^2 d\tau \leq \frac{(\psi, H\psi) - E_o}{E_1 - E_o},$$

wobei  $E_1$  die Energie des ersten angeregten Zustands ist.

nur „von oben“ nähern [10]. Somit hat man einen unmittelbaren Anhalt für die Güte einer Lösung.

Bei der Anwendung des Variationsprinzips geht man so vor, daß man die Variationsfunktion  $\psi_\tau$  so formuliert, daß sie einige zunächst unbestimmte Parameter, sogenannte Variationsparameter  $\lambda_i$  [11], enthält. Der Erwartungswert  $\langle \mathbf{H} \rangle_\tau$  ist dann eine Funktion dieser Parameter. Man sucht nun durch Differenzieren von  $\langle \mathbf{H} \rangle_\tau$  nach den  $\lambda_i$  das Minimum von  $\langle \mathbf{H} \rangle_\tau$  als Funktion der  $\lambda_i$  und erhält so die (im Sinne des Variationsprinzips) „beste“ Funktion vom gewählten Typ, in der die  $\lambda_i$  dann feste Werte haben. Wenn die Funktion genügend flexibel ist, kann man so beliebig nahe [12] an den wahren Eigenwert  $E_o$  und die wahre Eigenfunktion  $\psi_o$  kommen.

Die wichtigste Variante des Variationsverfahrens ist das Ritzsche Verfahren. Man geht von einem gegebenen Satz von Funktionen  $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n$  der Koordinaten des Problems aus und stellt die Variationsfunktion  $\psi_\tau$  als Linearkombination der  $\varphi_i$  dar:

$$\psi_\tau = c_1 \varphi_1 + c_2 \varphi_2 + \dots + c_n \varphi_n. \quad (14)$$

Die Koeffizienten  $c_j$  sind jetzt unsere Variationsparameter, nach denen wir den Erwartungswert  $\langle \mathbf{H} \rangle$  differenzieren, um dessen Minimum zu erhalten. Führt man diese Differentiation explizit durch, so erhält man ein System linearer Gleichungen zur Bestimmung der „besten“  $c_j$ :

$$\sum_j [H_{ij} - WS_{ij}] c_j = 0 \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (15)$$

Hierbei sind die  $H_{ij}$  sogenannte Matrixelemente [13] des Hamilton-Operators in der gewählten Basis

[10] Grundsätzlich sind auch Methoden möglich, mit deren Hilfe man einen Eigenwert von unten approximiert, so daß man ihn gewissermaßen einkreisen kann und nicht auf den Vergleich mit dem Experiment angewiesen ist. – Die unteren Schranken nach G. Temple (Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A 119, 276 (1928)) und D. H. Weinstein (Proc. nat. Acad. Sci. USA 20, 529 (1934)) sind für praktische Zwecke zu weit von den wahren Eigenwerten entfernt. Bedeutende Fortschritte wurden aber in den letzten Jahren erzielt, vor allem durch die Arbeiten von N. Bazley und D. W. Fox (J. Math. Physics 4, 1147 (1963); Rev. mod. Physics 35, 712 (1963)). – Es sei erwähnt, daß auch Variationsverfahren vorgeschlagen wurden, die besonders gute Näherungen für andere Erwartungswerte als die Energie ergeben (z.B. H. Preuß, Z. Naturforsch. 13a, 439 (1958); 16a, 598 (1961); L. M. Delves, Nuclear Physics 41, 497 (1963); 45, 2 (1963)). In diesen Zusammenhang gehört auch die „doppelte Störungstheorie“ [17].

[11] Die Variationsparameter, denen rein theoretisch aus dem Variationsprinzip explizite Werte zugewiesen werden, dürfen nicht mit den „semiempirischen“ Parametern verwechselt werden, denen durch Vergleich irgendwelcher Resultate mit empirischen Größen gewisse Werte gegeben werden.

[12] „Beliebig nahe“ ist in dem Sinn zu verstehen, daß das Integral  $\int |\psi - \psi_o|^2 d\tau$  beliebig klein wird; Konvergenz im quadratischen Mittel.

[13] Unter Matrixelementen eines beliebigen Operators versteht man allgemein Integrale der Form (16), wenn man  $\mathbf{H}$  durch irgendeinen Operator ersetzt. Ein Überlappungsintegral kann als das Matrixelement des Einheitsoperators (der die Funktion, auf die er wirkt, unverändert läßt) angesehen werden. Diagonale-Matrixelemente, bei denen die Funktion rechts und links vom Operator die gleiche ist, können natürlich als Erwartungswerte, gebildet mit dieser Funktion, aufgefaßt werden. Die Klammerbeschreibung ist übersichtlicher als die Integralschreibweise: Man beachte, daß bei der ersten Schreibweise das Zeichen „\*“ für konjugiert-komplex nicht geschrieben wird.

( $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n$ ) und die  $S_{ij}$  die sogenannten Überlappungsintegrale.

$$H_{ij} = (\varphi_i, \mathbf{H} \varphi_j) = \int \varphi_i^* \mathbf{H} \varphi_j d\tau \quad (16)$$

$$S_{ij} = (\varphi_i, \varphi_j) = \int \varphi_i^* \varphi_j d\tau$$

Es ist vorteilhaft, mit einer sogenannten orthogonalen Basis zu arbeiten, die dadurch gekennzeichnet ist, daß die Überlappungsintegrale zwischen verschiedenen Funktionen verschwinden, d.h.  $S_{ij} = 0$  für  $i \neq j$ . Sind die  $\varphi_i$  zusätzlich normiert, d.h. gilt  $S_{ii} = 1$ , so spricht man von einer orthonormierten Basis. Für eine solche vereinfacht sich das Gleichungssystem (15) zu:

$$\sum_j H_{ij} c_j = W c_i. \quad (17)$$

Derartige Gleichungssysteme treten auch bei anderen physikalischen Problemen auf und werden als Säkulargleichungen bezeichnet. Gl. (17) hat nur dann nicht-triviale Lösungen [14], wenn

$$|H_{ij} - W \delta_{ij}| = 0 \quad (18)$$

Die Absolutstriche bedeuten hier, daß die Determinante [15] der Matrix zu nehmen ist, deren Elemente  $H_{ij} - W \delta_{ij}$  sind. ( $\delta_{ij}$  ist gleich 1 zu setzen, wenn  $i = j$ , und gleich 0, wenn  $i \neq j$ ). Diese Determinante nennt man auch Säkulardeterminante. Sie verschwindet nur für bestimmte Werte von  $W$ , die man als die Eigenwerte der Matrix ( $H_{ij}$ ) bezeichnet. Multipliziert man nämlich Gl. (18) aus [15], so erhält man ein Polynom  $n$ -ten Grades in  $W$ , das im allgemeinen  $n$  Nullstellen hat, die genau die  $n$  Eigenwerte sind. Da  $\mathbf{H}$  wie die meisten uns interessierenden Operatoren hermitisch ist, d.h. da gilt  $H_{ij} = H_{ji}^*$ , sind alle Eigenwerte reell; es können aber einige der  $W_i$  zusammenfallen; man sagt dann, der entsprechende Eigenwert ist entartet. Der niedrigste Eigenwert  $W_o$  stellt eine Näherung für den niedrigsten Eigenwert  $E_o$  der zugehörigen Schrödinger-Gleichung dar; entsprechend sind die weiteren Eigenwerte  $W_i$  der Matrix Näherungen für die weiteren Eigenwerte  $E_i$  der Schrödinger-Gleichung, und zwar ist jeder Matrix-

[14] Setzt man alle  $c_i = 0$ , so ist das offenbar eine Lösung des Gleichungssystems, die aber keinen physikalischen Sinn hat; man nennt diese eine triviale Lösung.

[15] Unter einer (quadratischen) Matrix  $\mathfrak{A}$  der Dimension  $n$  versteht man einfach ein quadratisches Schema von  $n^2$  Zahlen  $A_{ik}$ , die in  $n$  Zeilen und  $n$  Spalten angeordnet sind, z.B. für  $n = 2$ :  $\mathfrak{A} = \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} \\ A_{21} & A_{22} \end{pmatrix}$ . Jeder Matrix ist eine Determinante  $|\mathfrak{A}| = \det(\mathfrak{A})$  zugeordnet, die eine einzige Zahl, ein einziger algebraischer Ausdruck ist und sich aus den Elementen der Matrix in folgender Weise berechnet:

$$|\mathfrak{A}| = \sum_P \varepsilon_P A_{1i_1} A_{2i_2} \dots A_{ni_n}$$

wobei  $i_1, i_2, \dots, i_n$  eine beliebige Permutation der Zahlen  $1, 2, \dots, n$  bedeutet, die Summe über sämtliche möglichen Permutationen geht, und  $\varepsilon_P$  die sogenannte Parität der Permutation ist, d.h.  $\varepsilon_P = +1$ , wenn man  $i_1, i_2, \dots, i_n$  durch eine gerade Zahl von Paarwechseln aus  $1, 2, \dots, n$  erhalten kann,  $\varepsilon_P = -1$ , wenn eine ungerade Zahl nötig ist.

$$\text{Beispiele: } n = 2; \mathfrak{A} = \begin{vmatrix} A_{11} & A_{12} \\ A_{21} & A_{22} \end{vmatrix} = A_{11} A_{22} - A_{12} A_{21}$$

$$n = 3; \mathfrak{A} = \begin{vmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{13} \\ A_{21} & A_{22} & A_{23} \\ A_{31} & A_{32} & A_{33} \end{vmatrix} = A_{11} A_{22} A_{33} + A_{12} A_{23} A_{31} + A_{13} A_{21} A_{32} - A_{11} A_{23} A_{32} - A_{12} A_{21} A_{33} - A_{13} A_{22} A_{31}$$

Eigenwert  $W_i$  größer oder gleich der wahren Energie  $E_i$  des entsprechenden Zustandes.

Mit Hilfe des Ritzschen Verfahrens hat man also das Eigenwertproblem einer Differentialgleichung – eine sehr schwierige Aufgabe – auf ein Matrix-Eigenwertproblem zurückgeführt, das mit Hilfe der üblichen Rechenmaschinen routinemäßig zu bewältigen ist. Die meisten quantenchemischen Probleme lassen sich in der Sprache des Matrizenkalküls formulieren<sup>[16]</sup>. Schwieriger als die Lösung des Systems (17) oder (15) ist die Berechnung der Matrixelemente  $H_{ik}$  (siehe Abschn. 1.6). Die mit dem Ritzschen Verfahren erhaltenen Lösungen sind den wahren Lösungen der Schrödinger-Gleichung umso näher, je größer man die Basis wählt: Es gibt sogenannte vollständige Funktionensätze. Jede beliebige Wellenfunktion eines Problems mit der gleichen Teilchenzahl läßt sich dann streng<sup>[17]</sup> als Linearkombination der Funktionen dieses Satzes darstellen. Führt man das Ritzsche Verfahren mit einer immer größeren Zahl von Funktionen dieses Satzes durch, so konvergiert die gefundene Lösung gegen die wahre Lösung. Für praktische Zwecke ist die Konvergenz oft so gut (man denke an die Analogie zu konvergierenden Potenzreihen, wo es oft genügt, nur die ersten Glieder zu berücksichtigen!), daß eine verhältnismäßig kleine Basis schon zu genügend genauen Lösungen führt.

Neben dem Variationsverfahren spielt die Störungsrechnung<sup>[18]</sup> eine wichtige Rolle. Bei dieser geht man davon aus, daß der Hamiltonoperator des Problems sich aufspalten läßt in einen Operator  $H^{(0)}$ , dessen Eigenfunktionen  $\varphi_i$  und Eigenwerte  $\varepsilon_i$  man kennt, und einen Störoperator  $H'$ , der klein gegen  $H^{(0)}$  sein soll.

$$H = H^{(0)} + H' \quad H \psi_i = E_i \psi_i \quad (19)$$

$$H^{(0)} \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i$$

Es gibt im wesentlichen zwei Typen der Störungsrechnung: diejenige von *Rayleigh* und *Schrödinger* und diejenige von *Brillouin* und *Wigner*; wir beschränken uns auf die erstere. Eigenfunktion  $\varphi_o$  und Eigenwert  $E_o$  (wir denken an den Grundzustand, der zusätzlich nicht entartet sein soll<sup>[19]</sup>, d.h. sowohl zu  $\varepsilon_o$  soll nur ein  $\varphi_o$  und zu  $E_o$  nur ein  $\varphi_o$  existieren) des gestörten Problems werden dann ausgedrückt durch diejenigen des ungestörten Problems plus einer Störung, die nach Potenzen des Störoperators entwickelt wird. Ist  $H'$  sehr klein,

[16] Die Matrizenrechnung ist das wichtigste mathematische Hilfsmittel des theoretischen Chemikers. Zur Einführung geeignet ist z. B. [21], Anhang V. Ferner die Kapitel über Matrizen in *H. Margenau u. G. M. Murphy: The Mathematics of Physics and Chemistry*. Van Nostrand, Princeton 1943, oder in *E. Wigner: Gruppentheorie*. Vieweg, Braunschweig 1931. Wesentlich ausführlicher sind u.a. *R. Zurnühl: Matrizen*. Springer, Berlin 1958, und *G. G. Hall: Matrices and Tensors*. Pergamon, London 1963.

[17] In dem Sinne, daß die mittlere quadratische Abweichung verschwindet. (Vgl. [12]).

[18] Eine ausgezeichnete Zusammenfassung über den heutigen Stand der Störungstheorie in der Quantenchemie gaben *J. Hirschfelder, W. Byers-Brown u. S. Epstein* in *Adv. Quantum Chem. I*, 256 (1965).

[19] Der Formalismus ist für entartete Zustände etwas komplizierter. Hier muß man zunächst die der Störung angepaßte Funktion 0. Ordnung finden, die eine Linearkombination der Eigenfunktionen ist, die zum gleichen Eigenwert  $E_o$  gehören.

so genügt es, sich auf die erste und eventuell die zweite Ordnung der Störungsentwicklung zu beschränken, d.h. auf Terme, die linear, bzw. quadratisch in  $H'$  sind. Die Störung 1. Ordnung der Energie ergibt sich zu

$$\Delta E^{(1)} = (\varphi_o, H' \varphi_o);$$

$$E^{(1)} = \varepsilon_o + \Delta E^{(1)} = (\varphi_o, H^{(0)} \varphi_o) + (\varphi_o, H' \varphi_o) \quad (20)$$

$$= (\varphi_o, H \varphi_o) \geq E$$

$E^{(1)}$  bedeutet die ungestörte Energie plus die der Störung 1. Ordnung. Es ist wichtig, daß man, um die Energie bis zur 1. Ordnung zu berechnen, nur die ungestörte Funktion  $\varphi_o$  zu kennen braucht. Zur Berechnung von  $E^{(1)}$  ist nur ein Integral zu bilden, keine Gleichung zu lösen. Wie man aus Gl. (20) sieht, gehorcht  $E^{(1)}$ , da es ein Erwartungswert des Operators  $H$  ist, dem Variationsprinzip, stellt also eine obere Schranke für die Energie dar. Dies gilt nicht mehr für  $E^{(2)}$ , die Energie bis zur 2. Ordnung, die auch unterhalb der wahren Energie liegen kann. Der Abstand von  $E^{(2)}$  zur wahren Energie  $E$  ist deshalb kein Maß für die Güte der Lösung. Die Störung 1. Ordnung  $\Delta \psi^{(1)}$  der Wellenfunktion entwickelt man im allgemeinen als Linearkombination nach den Eigenfunktionen des ungestörten Problems. Diese bilden einen vollständigen Satz nur dann, wenn man auch die sogenannten Kontinuumsfunktionen mitberücksichtigt. Man erhält für  $\psi^{(1)}$  und  $E^{(2)}$  folgende Ausdrücke:

$$\varphi_o^{(1)} = \varphi_o + \Delta \psi^{(1)} = \varphi_o + \sum_{i>0} c_i \varphi_i \quad (21)$$

$$c_i = \frac{(\varphi_o, H' \varphi_i)}{\varepsilon_o - \varepsilon_i} \quad E^{(2)} = E^{(1)} + \sum_{i>0} \frac{(\varphi_o, H' \varphi_i)(\varphi_i, H' \varphi_o)}{\varepsilon_o - \varepsilon_i}$$

Die Summen mit unendlicher Gliederzahl sind überaus lästig, vor allem da sie noch Kontinuumsanteile enthalten. Man versucht deshalb – oft mit Erfolg – mit Ausdrücken zu arbeiten, die Gl. (21) äquivalent, aber leichter auszuwerten sind<sup>[18]</sup>.

Die Störung 2. Ordnung ist vor allem in den Fällen interessant, wo diejenige 1. Ordnung verschwindet.

Ein einfaches Beispiel ist z.B. der Stark-Effekt für den Grundzustand des H-Atoms, in dem der Störoperator einfach die potentielle Energie des Elektrons im angelegten äußeren Feld ist.  $(\varphi_o, H' \varphi_o) = \Delta E^{(1)}$  verschwindet hier, und man muß  $\Delta E^{(2)}$  ausrechnen um zu sehen, in welcher Weise sich näherungsweise das Energieniveau im Feld verschiebt. Auch die Wechselwirkung zweier neutraler Atome in großem Abstand ist in erster störungstheoretischer Ordnung gleich Null, und erst in zweiter Ordnung erfäßt man die Londonische (oder van-der-Waals-)Anziehung. Höhere Ordnungen der Störungsentwicklung als die 2. Ordnung benutzt man selten. Die Störungsentwicklung beruht auf der Voraussetzung, daß eine Entwicklung nach Potenzen des Störoperators konvergiert. Das ist nicht immer gewährleistet<sup>[20]</sup>. Ferner kann als Faustregel gelten, daß die Störungsrechnung immer dann versagt, wenn die Differenz  $E - \varepsilon$  von der gleichen Größenordnung ist, wie der Abstand von  $E_o$  zum ersten angeregten Zustand  $E_1$ .

Schließlich sei erwähnt, daß man bei zeitabhängigen Problemen ein stationäres System als ungestörtes Problem und die Zeitabhängigkeit als Störung auffassen kann. Diese führt zur „zeitabhängigen“ Störungsrechnung, die z.B. für die Theorie der Lichtabsorption und -emission wichtig ist.

[20] Die Frage der Konvergenz der Störungsentwicklung wurde insbesondere von *F. Rellich* (Math. Ann. 113, 600, 677 (1936); 117, 356 (1940)) und von *T. Kato* (J. Fac. Sci., Imp. Univ. Tokyo, Sect. I, 6, 145 (1951), Progr. theoret. Physics (Kyoto) 5, 95 (1950)) untersucht.

## 1.4. Energie-(oder Potential-)Hyperflächen

In der Schrödinger-Gleichung (10) mit dem Hamilton-Operator  $\mathbf{H}$ , gegeben durch Gl. (8), (5) und (6), werden Elektronen und Kerne völlig gleich behandelt. Nun ist aber ein Proton etwa 1800mal so schwer wie ein Elektron, und die anderen Kerne sind noch wesentlich schwerer. Idealisieren wir die Kerne als unendlich schwer, so bewegen sich nur die Elektronen, und in der Schrödinger-Gleichung sind nur die Koordinaten der Elektronen als variabel anzusehen. (In Wirklichkeit sind die Kerne nicht unendlich schwer und bewegen sich deshalb, aber langsam genug, um sie für eine Zeit, die lang für die Bewegung der Elektronen ist, als ruhend ansehen zu können.)

Diese Überlegungen rechtfertigen anschaulich die sogenannte adiabatische oder Born-Oppenheimer-Näherung<sup>[21]</sup>, nach der man die Wellenfunktion  $\psi$  eines Systems als Produkt einer Funktion  $R$  der Kerne allein und einer Funktion  $\Phi$  der Elektronen allein (die allerdings noch von der Anordnung der Kerne abhängt) ansetzt. Sucht man jetzt unter den Wellenfunktionen, die die Form eines solchen Produktes  $\psi = R\Phi$  haben, nach der besten im Sinne des Variationsprinzips, so erhält man eine Schrödinger-Gleichung  $\mathbf{H}_{\text{el}}\Phi = E_{\text{el}}\Phi$  für die elektronische Wellenfunktion  $\Phi$ , und eine zweite  $\mathbf{H}_K R = E_K R$  für die Bewegung der Kerne, wobei die Hamilton-Operatoren  $\mathbf{H}_{\text{el}}$  und  $\mathbf{H}_K$  genähert durch Gl. (22) und Gl. (23) gegeben sind.

$$\mathbf{H}_{\text{el}} = \sum_i \mathbf{T}_i + e^2 \sum_i \sum_I \frac{Z_I}{r_{iI}} + e^2 \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} + e^2 \sum_{I < J} \frac{Z_I Z_J}{r_{IJ}} \quad (22)$$

$\mathbf{H}_{\text{el}}$  ist der Operator der (kinetischen plus potentiellen) Energie der Elektronen im Feld der ruhend gedachten Kerne.

Die Summierung über  $i, j$  geht dabei über die Elektronen,  $I, J$  über die Kerne.  $\mathbf{T}_i$  ist der Operator der kinetischen Energie des  $i$ -ten Elektrons. Die zweite Summe repräsentiert die potentielle Energie der Elektronen im Feld der Kerne, der dritte Term bedeutet die gegenseitige Abstoßung der Elektronen und der letzte Term der Abstoßung der Kerne ist für ruhende Kerne eine Konstante. Man hat nun die Schrödinger-Gleichung mit diesem Hamilton-Operator (22) zu lösen und erhält dann eine elektronische Eigenfunktion  $\Phi$  und eine Energie  $E_{\text{el}}$ , die beide von der Anordnung der Kerne abhängen.

Löst man die Gleichung für alle möglichen Anordnungen der Kerne, so erhält man schließlich  $E_{\text{el}}$  als Funktion der Kernanordnung. Die Kernanordnung wird im allgemeinen durch  $3N - 6$  innere Koordinaten<sup>[22]</sup> charakterisiert, wenn  $N$  die Zahl der Kerne ist. Die Auf-

[21] M. Born u. R. Oppenheimer, Ann. Physik 84, 457 (1927).

[22] Die potentielle Energie ist invariant gegenüber einer Drehung sowie einer Translation des Moleküls, d.h. sie hängt von den drei Koordinaten, die der Translation und den drei (oder zwei) Koordinaten, die der Rotation entsprechen, nicht ab. — Eine ausführliche Behandlung der inneren Koordinaten, sowie der Quantentheorie der Molekülschwingungen findet sich z.B. in E. B. Wilson, J. C. Decius u. P. C. Cross: Molecular Vibrations. McGraw Hill, New York 1955.

tragung der Elektronen-Energie  $E_{\text{el}}$  als Funktion der inneren Koordinaten führt zu einer Energie-Hyperfläche<sup>[23]</sup>. Bei zweiatomigen Molekülen ist die einzige innere Koordinate der Abstand  $r$  zwischen den Atomen, und die Energie-Hyperfläche kann als Kurve  $E_{\text{el}}(r)$  in einer zweidimensionalen Ebene dargestellt werden (Abb. 1). Die Energie-Hyperfläche spielt im Rahmen

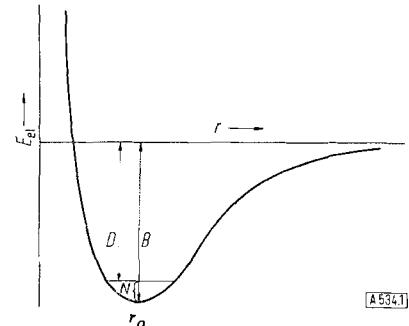


Abb. 1. Potentialenergiekurve eines 2-atomigen Moleküls.

$r$ : Abstand der Atome	$D$ : Dissociationsenergie
$r_0$ : Gleichgewichtsabstand	$N$ : Energie der Nullpunktsschwingung
$B$ : Bindungsenergie	

der Born-Oppenheimer-Näherung die Rolle der potentiellen Energie für die Bewegung der Kerne, man nennt sie deshalb oft Potential-Hyperfläche. Der Hamilton-Operator für die Bewegung der Kerne ist nämlich

$$\mathbf{H} = \sum_I \mathbf{T}_I + E_{\text{el}}(1, 2, \dots, I, \dots) \quad (23)$$

Die potentielle Energie für die Bewegung der Kerne in einem zweiatomigen Molekül ist durch die Potentialkurve der Abb. 1 dargestellt. Für eine Bewegung mit kleiner Gesamtenergie ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Kernabstandes am größten in der Nähe der Potentialmulde. Für solche Bewegungen kann man das Potential als harmonisch ansehen, d.h. durch eine quadratische Parabel approximieren:

$$E_{\text{el}}(r) = a(r - r_0)^2 + \dots \quad (24)$$

$$a = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 E_{\text{el}}}{\partial r^2} \right)_{r=r_0}$$

Man kann hieraus die Normalschwingungsfrequenz berechnen. Die Schrödinger-Gleichung des harmonischen Oszillators lässt sich streng lösen<sup>[23]</sup>. Berücksichtigt man auch höhere Glieder in der Entwicklung (24), so geben diese Aufschluß über die Anharmonizität des Kraftfeldes zwischen den Kernen.

Kennen wir die Potential-Hyperfläche für ein Molekül, so verfügen wir damit über sehr wichtige Informationen. Hat die Potential-Hyperfläche (oder die Potentialkurve) ein Minimum (mindestens von der Tiefe der Nullpunktsschwingung) für endlichen Abstand aller Kerne voneinander, so ist das Molekül physikalisch stabil. Ist die Potentialmulde tief genug (größer als  $kT$ ), kann man das

[23] Eine Funktion von  $M$  Koordinaten läßt sich als  $M$ -dimensionales Gebilde in einem  $(M+1)$ -dimensionalen Raum auffassen. So etwas nennt man eine Hyperfläche. Eine Hyperfläche in einem zweidimensionalen Raum ist eine Kurve, in einem dreidimensionalen Raum eine Fläche. — Eine ausführliche und leicht verständliche Behandlung der Potentialhyperflächen findet sich bei H. Preuß, Quantentheoretische Chemie I. Bibliographisches Institut, Mannheim 1964.

Molekül auch als chemisch stabil bezeichnen<sup>[24]</sup>. Existieren mehrere Minima, so gibt es mehrere stabile Anordnungen (etwa tautomere Formen). Ist  $E_{el}$  von einer Koordinate, die die Rotation um eine Bindung bedeutet, unabhängig, so liegt freie Rotation vor, etc. Die Lage des Minimums gibt die Gleichgewichtsanordnung, d.h. die Gleichgewichtsabstände und die Gleichgewichtswinkel. Die Krümmung im Potentialminimum ist ein Maß für die Kraftkonstanten. Der Abstand des Potentialminimums von der Energie, die unendlichem Abstand der Atome voneinander entspricht, ist gleich der Bindungsenergie (die sich von der experimentellen Dissoziationsenergie um den Betrag der Nullpunktsenergie der Molekülschwingungen unterscheidet).

Potential-Hyperflächen sind auch für (elektronisch) angeregte Zustände definiert. Das Molekül  $He_2$  weist kein Minimum in der Potentialkurve für den Grundzustand auf (wenn man von der schwachen van der Waals-Anziehung absieht), dagegen im ersten angeregten Zustand. Potentialflächen zu verschiedenen Zuständen können sich überschneiden (nämlich dann, wenn sie zu verschiedenen Symmetrierassen oder verschiedener Multiplizität gehören), so daß dann für verschiedene Anordnungen der Kerne der elektronische Grundzustand zu verschiedenen Hyperflächen gehört. Zur Berechnung der Erwartungswerte von Operatoren genügen die Hyperflächen natürlich nicht, sondern man braucht die Wellenfunktion. Man darf nicht vergessen, daß eine Potential-Hyperfläche nur dann streng definiert ist, wenn die Born-Oppenheimer-Näherung zulässig ist. In gewissen (seltenen) Fällen kann es falsch sein, diesen Begriff überhaupt zu benutzen.

Potential-Hyperflächen erlauben auch eine Diskussion chemischer Reaktionen. Wir fassen dazu die Bausteine der an der Reaktion beteiligten Atome und Moleküle zu einem Supermolekül zusammen und bestimmen dessen Potential-Hyperfläche als Funktion der Anordnung sämtlicher Teilchen. Für die Reaktion  $A + B = C + D$  muß die Potential-Hyperfläche zumindest zwei Minima haben, von denen das eine den isolierten (d.h. weit entfernten) Molekülen A und B, das andere C und D entspricht. Dazwischen liegen i.a. Potentialberge, eventuell Maxima, Sattelpunkte oder andere Minima.

Man müßte jetzt für die Bewegung der Kerne in diesem Gebirge die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung lösen. Da man dazu im allgemeinen nicht in der Lage ist, nimmt man oft Zuflucht zu einer „halbklassischen“ Theorie<sup>[25]</sup>, bei der die Potentialhyperfläche zwar quantenmechanisch zu berechnen ist, die Bewegung der Kerne dagegen nach den Gesetzen der klassischen Mechanik. Offenbar ist die klassische Näherung für die Bewegung der Kerne keine sehr grobe Näherung, obwohl man dabei Effekte wie die Nullpunktschwingungen und den Tunnel-Effekt<sup>[26]</sup>, der aber vermutlich nur in speziellen Fällen von Bedeutung ist, vernachlässigt.

[24] Die Stabilität ist hier in Bezug auf eine Dissoziation oder eine innere Umlagerung zu verstehen. Darüber, ob die Verbindung stabil in dem Sinne ist, daß man sie „in eine Flasche füllen“ und – an der Luft oder im Vakuum, bei Zimmertemperatur oder gekühlt – aufbewahren kann, ist damit noch nichts gesagt. Dazu müßte man noch alle möglichen Folgereaktionen des Moleküls mit seinesgleichen oder mir Fremdmolekülen an Hand der Potential-Hyperflächen von Supermolekülen diskutieren und sowohl kinetische als thermodynamische Überlegungen anstellen.

[25] Siehe z.B. H. Eyring, J. chem. Physics 3, 107 (1935).

[26] Der Tunnel-Effekt (Durchdringung einer Potentialschwelle, die höher ist als die kinetische Energie des Teilchens), scheint eine nicht zu vernachlässigende Bedeutung zu haben bei der Be-

Ob eine chemische Reaktion zustandekommt, hängt in dieser Näherung wesentlich von den Anfangsbedingungen, d.h. von der relativen Lage der Moleküle A und B zu einem gegebenen Zeitpunkt und vor allem von ihrer kinetischen Energie, insbesondere Translations- und Schwingungsenergie und deren Verteilung auf die Schwingungsfreiheitsgrade ab.

Zur Beschreibung einer chemischen Reaktion ist es offenbar nötig, die Bewegung des Supermoleküls für verschiedene Anfangsbedingungen zu berechnen und die Statistik der Anfangsbedingungen zu berücksichtigen.

Bedenklicher als die klassische Behandlung der Kernbewegung ist die adiabatische Näherung, die, anschaulich gesprochen, auf dem Postulat beruht, daß sich die Kerne während der Reaktion auf einer (adiabatischen) Potentialhyperfläche bewegen, die zum gleichen Elektronenzustand gehört. Dieses Postulat ist wahrscheinlich nicht erfüllt, wenn Potential-Hyperflächen sich überschneiden oder einander nahe kommen. Besser, wenn auch schwieriger, ist es zweifellos, chemische Reaktionen nicht-adiabatisch zu behandeln. Erste Ansätze dazu, die von der quantenmechanischen Streutheorie ausgehen, sind immerhin vorhanden, haben aber wohl noch keine praktische Bedeutung.

Da schon die Berechnung der Potential-Hyperfläche eines Supermoleküls sehr aufwendig ist, beschränkt man sich oft darauf, nur einzelne Punkte dieser Potential-Hyperfläche zu berechnen, von denen je einer Ausgangs- und Endprodukt der Reaktion und ein weiterer einem „aktivierten Komplex“ entspricht, über den man sich gewisse Modellvorstellungen macht, der aber oft keine physikalische Realität besitzt.

In der Quantentheorie der chemischen Reaktionen sind noch sehr viele Fragen offen<sup>[27]</sup>.

Für viele Fragestellungen ist es nicht nötig, die Hyperfläche zu kennen, sondern man kann die experimentell bekannte Gleichgewichtsgeometrie bei den Rechnungen eingeben, wenn man sich für die Eigenschaften des Moleküls in dieser Anordnung interessiert. Mit dem Problem, Elektronenzustände von Molekülen bei fester Anordnung der Kerne zu berechnen, befassen sich derzeit die meisten quantenchemischen Arbeiten.

## 1.5. Behandlung eines separierbaren Mehrteilchenproblems

Beschränken wir uns jetzt auf die Aufgabe, die elektronische Schrödinger-Gleichung für eine feste Anordnung der Kerne zu lösen!

Die Zahl der Elektronen und damit der in der Wellenfunktion auftretenden Koordinaten ist im allgemeinen

wegung eines Protons in einem Potential mit zwei Minima, wie es etwa in Wasserstoffbrückenbindungen vorliegt. Ein letztes Wort ist hier offenbar noch nicht gesprochen. Vgl. z.B. H. Zimmerman, Angew. Chem. 76, 1 (1964); P. O. Löwdin, Rev. mod. Physics 35, 724 (1963). – Etwas besser als die rein klassische Behandlung der Kernbewegung ist die sogenannte Phasenintegral- oder WKB-(Wentzel, Kramers, Briouin)-Methode (siehe Lehrbücher der Quantenmechanik), die sich von der Quantentheorie her rechtfertigen läßt und mit deren Hilfe man z.B. den Tunnel-Effekt erfassen kann.

[27] Eine leicht verständliche, aber in mancher Hinsicht veraltete Einführung in die Theorie der chemischen Reaktionen gibt H. Eyring: Modern Chemical Kinetics, Reinhold, New York 1963. – Der gegenwärtige Stand der (weitgehend klassisch-mechanischen) Theorie der unimolekularen Zerfallsreaktionen wurde von N. B. Slater beschrieben: Theory of Unimolecular Reactions. Cornell University Press, Ithaka-New York 1959. – Als Beispiel für eine quantentheoretische Arbeit zur theoretischen Reaktionskinetik sei erwähnt: L. Hofacker, Z. Naturforsch. 18a, 607 (1963). – Im Gegensatz zur grundsätzlichen Theorie der chemischen Reaktionen waren die semiempirischen Theorien der Reaktivität organischer Moleküle recht erfolgreich; siehe z.B. M. J. S. Dewar, Adv. chem. Physics 7, 65 (1965).

so groß, daß man – zusätzlich zur Born-Oppenheimer-schen Näherung – weitere Vereinfachungen einführen muß, um den rechnerischen Aufwand in einem vertretbaren Maß zu halten.

Sehen wir uns den elektronischen Hamilton-Operator in Gl. (22) näher an, so finden wir, daß er aus folgenden Termen besteht:

1. (viertes Glied in Gl. (22)) einem konstanten, d.h. von den Koordinaten der Elektronen unabhängigen Term der Abstoßung der Kerne, wir kürzen ihn als  $V_K$  ab.
2. (erstes und zweites Glied in Gl. (22)) einer Summe von Termen, die jeweils nur von den Koordinaten eines Elektrons abhängen, wobei jeder dieser Terme aus der kinetischen Energie  $T_i$  und der potentiellen Energie des  $i$ -ten Elektrons im Feld sämtlicher Kerne  $e \sum_I \frac{Z_I}{r_{iI}}$  besteht. Wir fassen beide zu  $\mathbf{h}(i)$  zusammen.

$$\mathbf{h}_i = \mathbf{T}_i + e \sum_I Z_I r_{iI}$$

3. (drittes Glied in Gl. (22)) Ausdrücken der Form  $\frac{e^2}{r_{ij}}$ , die jeweils von den Koordinaten zweier Elektronen abhängen, und die wir mit  $\mathbf{g}(i, j)$  bezeichnen.

$$\mathbf{g}(i, j) = e^2 / r_{ij}$$

Mit diesen Abkürzungen schreibt sich der elektronische Hamilton-Operator:

$$\mathbf{H}(1, 2, \dots, n) = V_K + \sum_{i=1}^n \mathbf{h}(i) + \sum_{i < j=1}^n \mathbf{g}(i, j) \quad (25)$$

Würde der Term der Elektronenabstoßung fehlen, (letzter Term in Gl. (25)), so wäre die Schrödinger-Gleichung separierbar, d.h. die  $n$ -Elektronen- $\psi$ -Funktion ließe sich als Produkt von Funktionen schreiben, die jeweils nur von den Koordinaten eines Elektrons abhängen:

$$\psi(1, 2, \dots, n) = \varphi_1(1) \varphi_2(2) \dots \varphi_n(n) \quad (26)$$

Die Einelektronenfunktionen  $\varphi_i(i)$  wären dann als Lösungen der Einteilchen-Schrödinger-Gleichung

$$\mathbf{h}(i) \varphi_i(i) = \varepsilon_i \varphi_i(i) \quad (27)$$

zu bestimmen, was eine einfache numerische Aufgabe ist. Die Gesamtenergie ergibt sich in diesem Fall zu

$$E = V_K + \sum_{i=1}^n \varepsilon_i. \quad \text{Man überzeugt sich davon durch Einsetzen von Gl. (26) und (27) in Gl. (25) ohne den letzten Term.}$$

Es ist an dieser Stelle nachzutragen, daß eine zulässige  $\psi$ -Funktion nicht allein Lösung der Schrödinger-Gleichung sein und die Randbedingungen erfüllen muß (Verschwinden im Unendlichen und Normierbarkeit), sondern außerdem antisymmetrisch<sup>[28]</sup> in bezug auf

[28] Eine Funktion heißt antisymmetrisch, wenn man beim Vertauschen der Koordination zweier Teilchen die gleiche Funktion erhält, nur mit  $-1$  multipliziert.

die Vertauschung der Koordinaten (einschließlich Spin-Koordinaten) sämtlicher Teilchen sein muß. (Das ist die strenge Formulierung des Pauli-Prinzips.)

Im Falle eines (separierbaren) Zweielektronenproblems darf die Wellenfunktion also nicht die Form  $\psi(1, 2) = \varphi_1(1)\varphi_2(2)$  haben, sondern muß lauten

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_1(1)\varphi_2(2) - \varphi_2(1)\varphi_1(2)] = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_1(2) \\ \varphi_2(1) & \varphi_2(2) \end{vmatrix}. \quad (28)$$

Dabei ist vorausgesetzt, daß  $\varphi_1$  und  $\varphi_2$  orthogonal zueinander (das ist gewährleistet, wenn beide verschiedene Lösungen der gleichen Differentialgleichung (27) sind) und normiert sind;  $\frac{1}{\sqrt{2}}$  ist dann der Normierungsfaktor, um auch  $\psi$  auf 1 zu normieren.

Wie man an diesem Beispiel sieht, läßt sich eine antisymmetrische  $\psi$ -Funktion für einen separierbaren Hamilton-Operator besonders bequem als Determinante<sup>[15]</sup>, als sogenannte Slater-Determinante, formulieren. Eine antisymmetrische, normierte, separierbare  $n$ -Elektronenfunktion läßt sich schreiben als:

$$\psi(1, 2, \dots, n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) \varphi_2(1) \dots \varphi_n(1) \\ \varphi_1(2) \varphi_2(2) \dots \varphi_n(2) \\ \vdots \\ \varphi_1(n) \varphi_2(n) \dots \varphi_n(n) \end{vmatrix} \quad (29)$$

Die Determinante kann man sich nach dem Entwicklungssatz für Determinanten<sup>[15]</sup> ausmultipliziert denken und erhält dann eine Summe von  $n!$  Produktfunktionen. Eine unmittelbare Konsequenz des Antisymmetrieprinzips ist, daß zwei Einelektronenfunktionen in der Slater-Determinante nicht gleich sein dürfen, denn eine Determinante mit zwei gleichen Spalten verschwindet. Für separierbare Probleme läßt sich das Pauli-Prinzip deshalb einfach als Ausschließungsprinzip formulieren: Jede Einelektronenfunktion darf höchstens von einem Elektron besetzt werden.

Bedenken wir, daß es nur zwei Einteilchen-Spinfunktionen gibt, die man als  $\alpha$  und  $\beta$  bezeichnet, und daß jede Einteilchenfunktion als Produkt einer reinen Ortsfunktion, einem sogenannten Orbital und einer Spinfunktion, geschrieben werden kann (ein solches Produkt nennt man auch Spin-Orbital), so folgt jetzt, daß jedes Orbital maximal doppelt besetzt sein kann. Für ein separierbares Problem erhalten wir offenbar das Minimum der Energie, d.h. den Grundzustand, wenn die Orbitale mit der niedrigsten Einelektronen-Energie  $\varepsilon$  gemäß Gl. (27) paarweise besetzt sind (und bei ungeräder Elektronenzahl das letzte Orbital einfach).

Bei den meisten Problemen der Quantenchemie wirkt sich der Spin nur indirekt auf dem Umweg über das Antisymmetrieprinzip aus, da der Hamilton-Operator im allgemeinen (d.h. wenn man Spin-Bahn-Wechselwirkung, etc., vernachlässigt) die Spinkoordinaten nicht enthält. Es hat deshalb nicht an Versuchen gefehlt, den Spin so weit wie möglich aus der Quantenchemie zu eliminieren und seiner Rolle in Zusammenhang mit dem Antisymmetrieprinzip in anderer Weise Rechnung zu tragen. Das ist zu begrüßen, weil der Spin eine sehr unanschauliche Größe ist. Die bisherigen Ansätze zu einer „spinfreien“ Quantenmechanik<sup>[29]</sup> sind aber leider durchaus

[29] F. A. Matsen, Adv. Quantum Chem. I, 60 (1965).

nicht einfacher als die herkömmliche Formulierung. Andererseits ist es aber möglich, sich des Spins in eleganter Weise immer dann zu entledigen, wenn er keine direkte Rolle spielt, indem man sich des Formalismus der reduzierten Dichtematrizen<sup>[30]</sup> bedient. Diese Dichtematrizen spielen auch sonst in der heutigen Quantenchemie eine wichtige Rolle. Auf sie genauer einzugehen würde aber den Rahmen dieses Berichtes sprengen.

Es ist wichtig, daß sich allgemein für Ein- und Zweielektronen-Systeme, nicht aber für Mehrelektronen-Systeme, die Wellenfunktion als Produkt einer Orts- und einer Spinfunktion schreiben läßt. Im Zweielektronen-Fall gibt es drei symmetrische Spinfunktionen

$$\begin{aligned} {}^t\Theta_1(1,2) &\equiv \alpha(1)\alpha(2) \\ {}^t\Theta_{-1}(1,2) &\equiv \beta(1)\beta(2) \\ {}^t\Theta_0(1,2) &\equiv \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2) \} \end{aligned}$$

und eine antisymmetrische Spinfunktion

$${}^s\Theta(1,2) \equiv \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1) \}$$

Die zugehörigen Ortsfunktionen müssen antisymmetrisch (dreifach spinentartet, Triplet-Zustand) bzw. symmetrisch (Singlett-Zustand) sein. Bei spinfreien Zweielektronenproblemen kann man die Spinfunktionen bei vielen Überlegungen weglassen, wenn man die Ortsfunktionen entweder symmetrisch (für das Singlett) oder antisymmetrisch (für das Triplet) wählt.

## 1.6. Das Modell der unabhängigen Teilchen

Die Schrödinger-Gleichung für ein Mehrelektronenproblem ist nicht separierbar, da der Hamilton-Operator die Elektronenwechselwirkung  $\sum_{i < j} g(i,j)$  enthält.

Man kann den (separierbaren) Hamilton-Operator ohne Elektronenwechselwirkung als „ungestörten“ Hamilton-Operator  $H_0$  und die Elektronenwechselwirkung als Störung  $H'$  auffassen und dann den Formalismus der Störungstheorie anwenden<sup>[31]</sup>. Dieses Verfahren erwies sich bei Atomen als sehr erfolgreich, weil man hier das ungestörte Problem geschlossen lösen kann. Die Lösung des ungestörten Systems ist eine Slater-Determinante, bestehend aus „wasserstoffähnlichen“ Funktionen. Für Moleküle ist eine derartige störungstheoretische Behandlung offenbar weniger geeignet.

Das bekannteste und wichtigste Modell zur näherungsweisen Behandlung von Mehrelektronensystemen ist das Modell der unabhängigen Teilchen (Independent Particle Model, IPM<sup>[32]</sup>); fast alle quantitativen und qualitativen chemischen Anwendungen beruhen auf ihm.

Man nimmt im Sinne dieses Modells an, daß die genäherte Wellenfunktion als eine einzelne Slater-Determinante geschrieben werden kann. Eine strenge Lösung kann sie nur sein, wenn die Elektronenwechselwirkung verschwindet; aber man kann auch bei deren Vorhandensein nach der bestmöglichen Wellenfunktion in

[30] Es sei hier auf den klassischen Übersichtsartikel von R. McWeeny in Rev. mod. Physics 32, 335 (1960) hingewiesen.

[31] Das Verfahren geht auf Hylleraas (Z. Physik 65, 209 (1930)) zurück. Eine moderne Übersicht findet man z.B. bei D. Layzer et al., Ann. Physics 29, 101 (1964).

[32] Ausführlich wird das Modell der unabhängigen Teilchen diskutiert von W. Kutzelnigg u. V. H. Smith (Preprint 130 und 138, Quantum Chemistry Group, Uppsala 1964).

der Form einer einzelnen Slater-Determinante fragen. Es gibt verschiedene Kriterien dafür, die beste IPM-Funktion zu definieren. Wir wollen uns hier darauf beschränken, sie als die beste Funktion im Sinne des Variationsprinzips zu wählen, d.h. diejenige von allen Funktionen der Form (29), die den Energieerwartungswert minimiert. Die Bedingung für dieses Energieminimum führt zu einem System von Einelektronengleichungen, denen die besten Orbitale genügen.

$$h_{\text{eff}} \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (30)$$

$h_{\text{eff}}$  bezeichnet man als den effektiven Einelektronenoperator und das Gleichungssystem als die (unbeschränkten) Hartree-Fock-Gleichungen.  $h_{\text{eff}}$  besteht aus dem echten Einelektronenoperator  $h(i)$  und einem effektiven Potential  $J(i)$ , das anschaulich interpretiert werden kann als das Potential des mittleren Feldes, das die übrigen Elektronen am Ort des  $i$ -ten Elektrons erzeugen<sup>[33]</sup>. Das effektive Potential  $J(i)$ , und damit  $h_{\text{eff}}(i)$ , hängt also von der Verteilung der Elektronen ab, d.h. um es zu konstruieren, sollte man die Lösungen  $\psi_i$  bereits kennen.

Praktisch geht man nun so vor, daß man eine bestimmte Elektronenverteilung annimmt, daraus den Hartree-Fock-Operator  $h_{\text{eff}}$  konstruiert, durch Lösen von Gl. (30) neue  $\varphi_i$  erhält und mit diesen ein neues effektives Potential berechnet, usw., solange bis das Feld selbstkonsistent ist, was im allgemeinen nach wenigen Iterationen der Fall ist. Man spricht deshalb auch vom Verfahren des selbstkonsistenten Feldes (Self-Consistent Field, SCF).

Zur Lösung der effektiven Einelektronengleichung, d.h. zur Berechnung der Hartree-Fock-Orbitale oder SCF-Orbitale, bedient man sich heute meist des Ritzschen Verfahrens, d.h. man stellt die SCF-Orbitale als Linearkombinationen eines gegebenen Satzes von Einelektronenfunktionen dar. Bei Atomen kann man als Basis sogenannte Slater-Funktionen wählen, von der Form

$$\psi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi) = N r^{n-1} e^{-\eta r} Y_l^m(\vartheta, \varphi). \quad (31)$$

Dabei ist  $N$  ein Normierungsfaktor,  $\eta$  ein variabler Parameter,  $n$ ,  $l$  und  $m$  sind in Grenzen frei wählbare ganze Zahlen und  $Y_l^m$  normierte Kugelflächenfunktionen<sup>[34]</sup>.

[33]  $h_{\text{eff}}$  enthält zusätzlich den sogenannten Austauschoperator, der anschaulich schwer zu interpretieren ist und der dafür sorgt, daß Elektronen mit gleichem Spin einander nicht zu nahe kommen. Über die Hartree-Focksche Methode gibt es einige gute Übersichtsartikel, z.B. D. R. Hartree: Calculation of Atomic Structures. J. Wiley, New York 1957; R. K. Nesbet, Rev. mod. Physics 33, 28 (1961); C. C. J. Roothaan, Rev. mod. Physics 23, 69 (1951); 32, 179 (1960).

[34] Wenn das effektive Feld ein Zentraffeld ist, d.h. wenn das Potential nur vom Abstand vom Kern abhängt, kann ein Atomorbital als ein Produkt einer Funktion  $R(r)$  und einer Kugelflächenfunktion  $Y_l^m$  geschrieben werden, die nur von den sphärischen Polarkoordinaten  $\vartheta$  und  $\varphi$  abhängt, geographischer Breite und Länge auf der Erdkugel vergleichbar. Die möglichen Kugelflächenfunktionen werden durch zwei ganzzahlige Indices  $l$  und  $m$  gezählt, wobei  $|m| < l$ . Die einfachste Kugelfunktion  $Y_0^0$  ist eine Konstante, d.h. sie hängt weder von  $\vartheta$  noch von  $\varphi$  ab. Zu  $l=1$  gehören die Funktionen  $Y_1^0 \sim \cos \vartheta$ ;  $Y_1^- \sim \sin \vartheta e^{-i\varphi}$ ;  $Y_1^+ \sim \sin \vartheta e^{i\varphi}$ , etc. Bezuglich Einzelheiten siehe z.B. L. Pauling u. E. B. Wilson [3], zum Symmetrieverhalten der Orbitale allgemein [32].

Die zur Berechnung der Matrixelemente erforderlichen Integrale lassen sich mit dieser Basis geschlossen auswerten, außerdem konvergiert eine Entwicklung von Atom-Orbitalen nach Slater-Funktionen sehr gut, so daß wir heute über sehr genaue analytische SCF-Orbitale der Atome verfügen. Für viele Zwecke reicht es, jedes Atom-Orbital durch eine einzige Slater-Funktion zu approximieren. Wie *Slater* bereits 1930 zeigte, lassen sich die optimalen Werte von  $\eta$  und  $n$  näherungsweise nach sehr einfachen Regeln, den Slatterschen Regeln<sup>[35]</sup>, angeben. So lauten die genäherten Atom-Orbitale des C-Atoms nach den Slatterschen Regeln

$$\begin{aligned} 1s &: \psi_{100} = N e^{-5.7r} \\ 2s &: \psi_{200} = N' r e^{-1.625r} \\ 2p\sigma &: \psi_{210} = N'' r e^{-1.625r} \cos\theta = N'' z e^{-1.625r} \\ 2p\pi &: \psi_{211} = N''' r e^{-1.625r} \sin\theta e^{i\varphi} = N''' (x + iy) e^{-1.625r} \\ 2p\bar{\pi} &: \psi_{21\bar{1}} = N''' r e^{-1.625r} \sin\theta e^{-i\varphi} = N''' (x - iy) e^{-1.625r}. \end{aligned}$$

Statt  $2p\pi$  und  $2p\bar{\pi}$  kann man auch die beiden reellen Funktionen

$$2px = N'' x e^{-1.625r} = \frac{1}{\sqrt{2}} (2p\pi + 2p\bar{\pi})$$

und

$$2py = N'' y e^{-1.625r} = \frac{-i}{\sqrt{2}} (2p\pi - 2p\bar{\pi})$$

verwenden.

Die Slater-Funktionen haben eine gewisse Ähnlichkeit zu den Eigenfunktionen der wasserstoffähnlichen Ionen, mit dem wesentlichen Unterschied, daß die effektive Kernladung für verschiedene Atomorbitale verschieden ist. (Bei den wasserstoffähnlichen Funktionen gilt  $\eta = Z/n$ , wobei  $Z$  die Kernladung und  $n$  die Hauptquantenzahl ist.) Der Einfluß der anderen Elektronen wird in dieser Näherung durch eine teilweise Abschirmung der Kernladung berücksichtigt. – Man muß zwischen den Slater-Funktionen im Sinne der Slatterschen Regeln, wo man jedes Atom-Orbital durch eine Funktion des Typs (31) annähernt, und der Verwendung von Slater-Funktionen als Basis für eine Berechnung nach dem Ritzschen Verfahren unterscheiden. In der zweiten Bedeutung ist oft die Abkürzung STO (Slater Type Orbitals) üblich. Für ein einzelnes Elektron im Feld einer Punktladung kann man die möglichen Orbitale durch drei Quantenzahlen,  $n$ ,  $l$ ,  $m$ , charakterisieren, die man als Haupt-, Neben- und magnetische Quantenzahl bezeichnet – wobei die Energie nur von der Hauptquantenzahl  $n$  abhängt. Allgemein gilt  $l < n$ ;  $|m| \leq l$ ; Orbitale mit  $l = 0, 1, 2, 3$  etc., bezeichnet man als s, p, d, f, etc.-Orbitale. Für ein Elektron in einem Zentralfeld, das aber nicht mehr gleich dem Feld einer Punktladung ist, sind  $n$ ,  $l$  und  $m$  immer noch sogenannte gute Quantenzahlen, die Energie hängt aber außer von  $n$  noch von  $l$  ab. Dieser Fall ist in guter Näherung bei den meisten Atomen verwirklicht.

[35] C. Zener, Physic. Rev. 36, 51 (1930); J. C. Slater, ibid. 36, 57 (1930). – Die neuerdings von E. Clementi (J. chem. Physics 38, 2686 (1963); 40, 1944 (1964)) nach dem Variationsprinzip berechneten besten Orbitale dieser einfachen Form unterscheiden sich nicht wesentlich von den nach den Slatterschen Regeln zu bestimmenden.

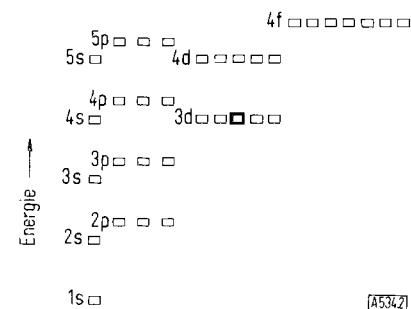


Abb. 2. Energien der möglichen Orbitale in einem Atom. In jedes Kästchen passen maximal zwei Elektronen.

Abbildung 2 zeigt schematisch die Reihenfolge der Orbitalenergien. Der Aufbau des periodischen Systems der Elemente kommt jetzt dadurch zustande, daß die Elektronen die jeweils energetisch niedrigsten Plätze einnehmen. Man erkennt leicht, daß zunächst die K-Schale ( $n = 1$ ) und dann die L-Schale ( $n = 2$ ) besetzt wird, wobei in der letztgenannten zuerst die zwei s-Elektronen ( $l = 0$ ) und dann die sechs p-Elektronen ( $l = 1$ ) an der Reihe sind. Das niedrigste 3d-Niveau liegt beim K-Atom etwas höher als 4s, weshalb die 3d-Unterschale erst später (von Sc bis Zn) aufgefüllt wird. Auch das Auftreten der Seltenen Erden kann man sich nach dem Aufbauprinzip im Rahmen des Modells der unabhängigen Teilchen klarmachen. – Zum Verständnis besonderer Feinheiten im Aufbau des Periodensystems und der Spektraltermen der Atome muß man aber über dieses einfache Schema hinausgehen. Die Gesamtenergie ist auch im Rahmen des IPM nicht einfach gleich der Summe der Orbitalenergien.

Das Zustandekommen der UV-Spektren kann man sich im Rahmen des IPM so vorstellen, daß ein Elektron aus dem (im Grundzustand) höchsten besetzten Orbital in das niedrigste unbesetzte Orbital (oder eines der niedrigsten) angehoben wird, siehe Abb. 3.

Viel schwieriger ist die Lösung der Hartree-Fock-Gleichungen von Molekülen, d.h. die Berechnung der besten Molekül-Orbitale (MOs)<sup>[36]</sup>. In der Genauigkeit

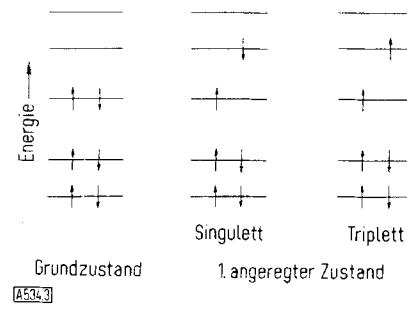


Abb. 3. Schematische Darstellung eines Elektronenübergangs im Ein-Elektronenschema. Um zu verstehen, daß Singulett und Tripletts verschiedene Energien haben, muß man die Elektronenwechselwirkung berücksichtigen.

[36] Die Methode der Molekülorbitale (in der älteren deutschen Literatur „Methode der Molekülzustände“) ist die wichtigste Näherungsmethode der Valenztheorie. Sie wurde von F. Hund (Z. Physik 40, 741 (1927); 51, 759 (1928); 52, 601 (1928); 73, 1, 565 (1932)) und R. S. Mulliken begründet (Physic. Rev. 32, 186 (1928); 41, 49 (1932)). Siehe dazu auch F. Bloch, Z. Physik 52, 555 (1928); G. Herzberg, Z. Physik 57, 601 (1929); J. Lennard-Jones, Trans. Faraday Soc. 25, 668 (1929); E. Hückel, Z. Physik 70, 204 (1931); 72, 310 (1931); 76, 628 (1932); 83, 632 (1933).

keit mit atomaren Rechnungen wetteifern können nur diejenigen am H<sub>2</sub>-Molekül [37]. An vielen zweiatomigen und anderen kleineren Molekülen kam man jedoch in den letzten Jahren den Lösungen der Hartree-Fock-Gleichungen schon sehr nahe. Gerade deshalb wird man sich heute der Grenzen des Modells der unabhängigen Teilchen (siehe Kap. 1.7) deutlich bewußt.

Für manche Fragestellungen kann es als ausreichend gelten, jedes Molekül-Orbital als Linearkombination je eines Atom-Orbitals (oder stattdessen einer einfachen Slater-Funktion) der beteiligten Atome anzunähern, wobei die Entwicklungskoeffizienten  $c_i$  gemäß Gl. (14) im Sinne des Variationsprinzips optimal zu bestimmen sind. Man spricht dann von der LCAO-Näherung (Linear Combination of Atomic Orbitals). Bessere Molekül-Orbitale kann man im Prinzip erhalten, wenn man mehrere Slater-Funktionen pro beteiligtem Atom nimmt. Da diese Slater-Funktionen für verschiedene Zentren definiert sind, treten Mehrzentrenintegrale auf, die nur mit sehr großem Aufwand zu berechnen sind – so daß eine erweiterte LCAO-Näherung (außer für zweiatomige Moleküle) bisher wenig aussichtsreich erschien. Ja selbst gewöhnliche MO-LCAO-Rechnungen scheiterten lange am Problem der Berechnung der Matrixelemente [38]. Die MO-LCAO-SCF-Methode für Moleküle wird auch als Roothaan-SCF [39] bezeichnet – im Gegensatz zu der viel benutzten Pople-SCF-Methode [40], die noch zusätzliche Näherungen und semiempirische Korrekturen aufweist.

Heute ist die Tendenz deutlich, als Alternative zur erweiterten LCAO-Näherung, bei der die Basis aus Slater-Funktionen um verschiedene Zentren besteht, mit solchen Basisfunktionen zu arbeiten, die zwar eine weniger gute Konvergenz gewährleisten, mit denen sich aber alle auftretenden Integrale geschlossen auswerten lassen. Dazu gehören einmal die Einzentren-Entwicklungen, bei denen man die Molekül-Orbitale nach Slater-Funktionen entwickelt, die alle für das gleiche Zentrum, etwa den Schwerpunkt des Moleküls, definiert sind. Dieses Verfahren ist gut geeignet für Moleküle wie CH<sub>4</sub>. Daneben erfreuen sich seit einigen Jahren

[37] C. A. Coulson, Proc. Cambridge philos. Soc. 34, 204 (1938); G. Berthier u. M. Mayot, J. Chim. Phys. 1959, 504; E. R. Davidson, J. chem. Physics 37, 1918 (1962).

[38] Nur für die Einzentrenintegrale und für gewisse Zweizentrenintegrale lassen sich bei Verwendung von Slater-Funktionen als Basis geschlossene mathematische Ausdrücke angeben. Zur Berechnung der anderen Integrale sind komplizierte Hilfsfunktionen erforderlich, die z.B. durch unendliche Potenzreihen definiert sind. Bis Ende der fünfziger Jahre galt das Problem der Berechnung dieser Integrale als das entscheidende Hemmnis für die Weiterentwicklung der Quantenchemie. Zwischen 1955 und 1960 wurden mehrere Integraltafeln publiziert, aus denen man die gewünschten Integrale mit einiger Mühe interpolieren konnte. Es erwies sich inzwischen aber als wesentlich vorteilhafter, die erforderlichen Integrale nicht aus Tabellen zu entnehmen, sondern sie im Rahmen einer elektronischen Rechnung mithilfe von Unterprogrammen jeweils zu berechnen. Einige Forschergruppen verfügen über ausgezeichnete Integralprogramme, nur sind sie der Allgemeinheit i.a. nicht zugänglich, so daß die gleiche Arbeit immer wieder neu und unabhängig geleistet werden muß. Die Situation wird sich vermutlich in einigen Jahren bessern. Es gibt z.B. seit drei Jahren einen quantenmechanischen Programmaustausch (QCPE) (Indiana University, Bloomington, Ind., USA).

[39] C. C. J. Roothaan, Rev. mod. Physics 23, 69 (1951); G. G. Hall, Proc. Roy. Soc. (London) 205, 541 (1951).

[40] J. A. Pople, Trans. Faraday Soc. 49, 1375 (1953); R. Pariser u. R. G. Parr, J. chem. Physics 21, 466, 767 (1953).

die Gauß-Funktionen [41] großer Beliebtheit. Wird eine Gauß-Funktion  $\varphi_i$  für ein Zentrum  $r_i = (x_i, y_i, z_i)$  definiert, und stelle  $r = (x, y, z)$  die Koordinaten des Aufpunkts dar, so ist die Gauß-Funktion – es handelt sich hierbei um eine „reine“ Gauß-Funktion – gegeben durch

$$\varphi_i(r) = N e^{-\alpha |r - r_i|^2}; \quad |r - r_i|^2 = (x - x_i)^2 + (y - y_i)^2 + (z - z_i)^2. \quad (32)$$

$\alpha$  ist ein variabler Parameter. Die Zentren der Gauß-Funktionen können beliebig gewählt werden und müssen nicht notwendigerweise mit den Orten der Kerne zusammenfallen. Eine p-Funktion läßt sich sehr grob durch zwei solche Gauß-Funktionen darstellen, die hantelartig um den zugehörigen Kern angeordnet sind. Man kann auch Gauß-Funktionen verwenden, die noch mit Potenzen von  $|r - r_i|$  und Kugelfunktionen multipliziert sind (analog Gl. (31)). Eine ausschließliche Verwendung reiner Gauß-Funktionen hat aber offenbar rechnerische Vorteile [42].

## 1.7. Die Elektronenkorrelation

Das Modell der unabhängigen Teilchen ist sehr anschaulich, denn die Zahl der Elektronen ist gleich der Zahl der Orbitale (AOs bei Atomen, MOs bei Molekülen), so daß man so tun kann, als befände sich je ein Elektron in einem Orbital. Rechnungen im Rahmen dieses Modells sind meist nicht allzu schwierig.

Die Lösungen der SCF-Gleichungen sind nur in Bezug auf gewisse Fragestellungen als gut anzusehen, in Bezug auf andere sind sie unbrauchbar. Die Elektronendichte  $\rho$  als Funktion des Ortes, definiert durch

$$\rho(1) = n \int \psi^*(1, 2, \dots, n) \psi(1, 2, \dots, n) d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_n \quad (33)$$

ergibt sich in der Regel befriedigend genau. Ähnlich gut ergeben sich oft die Erwartungswerte von Einelektronenoperatoren, d.h. Operatoren der Form  $A(1, 2, \dots, n)$

[41] Die Literatur der letzten Jahre über die Verwendung von Gauß-Funktionen ist überaus umfangreich. Die Gauß-Funktionen schneiden deshalb im Vergleich zu den Slater-Funktionen nicht schlecht ab, weil man zwar drei- bis viermal mehr Basisfunktionen braucht, d.h. 3<sup>4</sup> bis 4<sup>4</sup> mal mehr Zweielektronenintegrale berechnen muß, man diese Integrale aber etwa 100-mal schneller berechnet, so daß der Rechenaufwand ungefähr gleich ist. Der Programmieraufwand ist dagegen bei Gauß-Funktionen unverhältnismäßig geringer. Inzwischen ist ein allgemeines SCF-Programm für Moleküle unter Verwendung von Gauß-Funktionen unter dem Namen Polyatom beim QCPE (siehe [38]) jedem zugänglich. Es gibt allerdings offenbar der Allgemeinheit noch nicht zugängliche wesentlich (wahrscheinlich um einen Faktor 10) schnellere Programme. Mit Gauß-Funktionen nähert man die wahre Wellenfunktion notwendigerweise schlecht an in Kernnähe und in großen Abständen, recht gut dagegen in mittleren Abständen. Diese Unzulänglichkeit wirkt sich vielfach aber nicht aus. – Es scheint, daß die rationelle Programmierung mit Slater-Funktionen inzwischen große Fortschritte gemacht hat, so daß die Slater-Funktionen den Vorsprung der Gauß-Funktionen vielleicht bald wieder einholen. Siehe insbesondere F. E. Harris u. H. H. Michels, J. chem. Physics (1966), im Druck. – Es sei erwähnt, daß noch andere Funktionensätze für spezielle atomare Probleme verwendet werden, z.B. Laguerre-Funktionen und für zweiatomige Moleküle Zweizentren-Funktionen, die in elliptischen Koordinaten definiert sind.

[42] H. Preuss, Z. Naturforsch. IIa, 823 (1956).

$= a(1) + a(2) + \dots + a(n)$ . Der Fehler der Gesamtenergie liegt bei atomaren SCF-Rechnungen bei etwa 1% (bei Molekülen ist er meist etwas größer), was befriedigend wäre, wenn diese Gesamtenergie der Endzweck der Rechnung wäre.

In Wirklichkeit interessieren aber Energiedifferenzen (z.B. Bindungsenergien oder Energien spektraler Übergänge), die klein gegen die Gesamtenergien sind. Es ist üblich, diejenigen Effekte, die man vernachlässigt, wenn man das Modell der unabhängigen Teilchen in der Form der Hartree-Fock'schen Näherung anwendet, als die Elektronenkorrelation<sup>[43]</sup> zu bezeichnen. Insbesondere heißt die Differenz zwischen Hartree-Fock-Energie und wahrer (nicht-relativistischer) Energie die Korrelationsenergie. Wäre die Korrelationsenergie für verschiedene angeregte Zustände des gleichen Atoms (oder Moleküls) etwa gleich groß, so würde sie sich bei der Differenzbildung wegheben und man brauchte sie zur Berechnung der Spektren nicht zu beachten. Genau das ist aber nicht der Fall! Ebenso ändert sich beim Übergang von getrennten Atomen zum Molekül die Korrelationsenergie ganz beträchtlich, und diese Änderung ist von der gleichen Größenordnung wie die Änderung der SCF-Energie. Bei der Berechnung von Bindungsenergien und spektroskopischen Übergängen ist es nicht zulässig, die Elektronenkorrelation zu vernachlässigen.

Das wichtigste Verfahren, die Elektronenkorrelation wenigstens teilweise zu berücksichtigen, besteht in der Methode der Konfigurationswechselwirkung (Configurational Interaction, CI). Dieser Begriff stammt ursprünglich aus der Atomspektroskopie und bezog sich auf Fälle, in denen das Modell der unabhängigen Teilchen schon in erster Näherung versagte. Wir verstehen heute unter CI, daß wir mit einem Ansatz für die Wellenfunktion arbeiten, der eine Summe<sup>[44]</sup> von Slater-Determinanten ist (statt einer einzigen Slater-Determinante beim SCF-Verfahren), wobei die Koeffizienten der einzelnen Determinanten nach dem Variationsprinzip optimal zu bestimmen sind. Ist  $\varphi_i$  ein vollständiger Satz von Einelektronenfunktionen, so sind sämtliche möglichen Slater-Determinanten, die aus  $n$  solchen  $\varphi_i$  gebildet werden können, ein vollständiger Satz von  $n$ -Elektronenfunktionen. D.h. nehmen wir eine genügend große Basis von Einelektronenfunktionen, etwa  $m$  solche Funktionen, so können wir die wahre Wellenfunktion im Prinzip beliebig<sup>[12]</sup> genau durch einen CI-Ansatz darstellen. Eine Schwierigkeit dabei ist, daß das Verfahren im allgemeinen nicht sehr gut konvergiert und daß mit steigender Elektronenzahl  $n$  die Zahl der erforderlichen Konfigurationen mit  $(^m)_n$  wächst, so daß man rasch auf so hohe Dimensionen der Säkulargleichung (15) stößt, daß auch die besten Rechenmaschinen sie nicht bewältigen können.

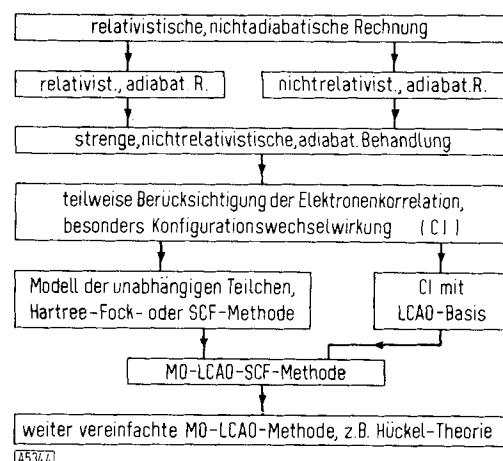
[43] Eine gute Übersicht über das Korrelationsproblem gibt P. O. Löwdin: The Correlation Problem in Many-Electron Quantum Mechanics. *Adv. chem. Physics* 2, 207 (1959); siehe ferner: *Physic. Rev.* 97, 1474 (1955).

[44] In einigen Fällen verwendet man aus Symmetriegründen statt einer einzelnen Slater-Determinante eine Summe von solchen, wobei die Koeffizienten allerdings von vornherein fest bestimmt sind. Es ist nicht üblich, in einem solchen Fall von Konfigurationswechselwirkung zu sprechen.

Man kann beim CI-Verfahren von einem beliebigen Satz von Einelektronen-Funktionen ausgehen, meist führt man jedoch zuerst eine SCF-Rechnung durch und wählt als Basis die SCF-Orbitale plus weitere Funktionen. Die CI-Wellenfunktion besteht dann aus der SCF-Slater-Determinante plus weiteren Slater-Determinanten. Bei den meisten CI-Rechnungen werden nur wenige solche Determinanten hinzugefügt, die man aufgrund heuristischer Erwägungen auszusuchen pflegt, da eine systematische CI-Rechnung zu viel Aufwand bedeutet. Was gemeinhin als „vollständige CI-Rechnung“ bezeichnet wird, ist ein Euphemismus, denn es bedeutet, daß man eine LCAO-Basis wählt, beim Benzol z.B. bestehend aus den 6  $p_z$ -Orbitalen der beteiligten Atome, und – bei Vernachlässigung aller  $\sigma$ -Elektronen – die aus diesen 6 Atom-Orbitalen, d.h. 12 Spinorbitalen zu bildenden Determinanten konstruiert und die gesuchte Wellenfunktion als eine Linearkombination von ihnen approximiert. Vielfach führt man (zur Berechnung von Spektren) CI-Rechnungen mit der SCF-Slater-Determinante plus „einfach angeregte Konfiguration“ durch, d.h. Determinanten, in denen ein Spin-Orbital der SCF-Determinante durch ein anderes (sog. virtuelles) ersetzt wird. Damit erhält man i.a. bessere Näherungen für die angeregten Zustände (als mit dem IPM), erfaßt aber durchaus nicht die Korrelation des Grundzustandes.

Es gibt Verfahren, die der Elektronenkorrelation erfolgreicher Rechnung tragen als die Methode der Konfigurationswechselwirkung, aber sie sind in der Regel nur in speziellen Fällen anwendbar, wie z.B. der Hylleraassche Ansatz<sup>[45]</sup> für das He-Atom, der auf Zweielektronen-Systeme beschränkt ist. Einige neuere Ansätze gestatten, die Elektronenkorrelation zu erfassen, ohne zu schwerfällig zu werden, z.B. die Methode der verallgemeinerten Produktfunktionen<sup>[30]</sup>, der Cluster-Entwicklungen<sup>[46]</sup>, der direkten Berechnung „natürlicher“ Orbitale<sup>[47]</sup>, etc.

Die Zusammenstellung in Abb. 4 gibt nochmals die wesentlichen Typen quantenmechanischer Methoden, wo-



[45] E. A. Hylleraas, *Z. Physik* 48, 469 (1928); 54, 347 (1929); T. Kinoshita, *Phys. Rev.* 105, 1490 (1957); C. L. Pekeris, *ibid.* 112, 1649 (1958).

[46] L. Szasz, *Z. Naturforsch.* 15a, 909 (1960); *Physic. Rev.* 132, 936 (1963); O. Sinanoglu, *Adv. chem. Physics* 6, 315 (1964).

[47] W. Kutzelnigg, *J. chem. Physics* 40, 3640 (1964); D. D. Ebbing u. R. C. Henderson, *J. chem. Physics* 42, 2232 (1965).

bei von Zeile zu Zeile eine weitere Näherung eingeführt wird. Die in den ersten drei Zeilen genannten Methoden sind bisher nur bei Ein- und Zweielektronen-Systemen mit Erfolg angewendet worden. Eine „nichtadiabatische Rechnung“ des H<sub>2</sub>-Moleküls (mit relativistischen Korrekturen) wurde erst 1963 durchgeführt [48].

## 1.8. Schluß

Bei quantenmechanischen Rechnungen werden in der Regel zwei Voraussetzungen stillschweigend getroffen. Die eine besteht in der Vernachlässigung aller relativistischer Effekte, die zweite im Setzen der Born-Oppenheimer-Näherung. Für die meisten Anwendungen sind beide Näherungen unbedenklich. In den letzten Jahren beanspruchen aber gerade Fälle, für die wenigstens eine der beiden Näherungen nicht zulässig ist, besonderes Interesse. Kern- und Elektronenspinresonanz-Spektren sind eigentlich nur im Rahmen einer relativistischen Theorie zu verstehen. Andererseits spielen heute in der Theorie der Elektronenspektren von Molekülen die „vibronischen Wechselwirkungen“, d.h. die Wechselwirkung zwischen Schwingungs- und Elektronenzuständen eine große Rolle, ferner die Symmetrierniedrigung von Molekülen in entartetem Grundzustand (Jahn-Teller-Theorem) [49], Erscheinungen, zu deren Deutung man über die Born-Oppenheimer-Näherung hinausgehen muß.

Nicht unbedenklich sind auch Näherungen, die etwa durch die Stichworte „Modell der unabhängigen Teilchen“ oder „SCF-Rechnung“ und „LCAO-Näherung“ gekennzeichnet sind. Die Elektronenkorrelation, die man bei Anwendung der SCF-Methode vernachlässigt, spielt in vielen Fällen nicht nur quantitativ, sondern auch qualitativ eine Rolle. Das H<sup>-</sup>-Ion hat z.B. im Rahmen der SCF-Näherung eine höhere Energie (-0,485 at. E) [50] als ein H-Atom und ein weit entferntes Elektron (-0,500 at. E); es sollte also nicht stabil sein. Eine genauere Rechnung gibt aber für das H<sup>-</sup> die Energie (-0,528 at. E) in Übereinstimmung mit der Erfahrung, daß das H-Atom elektronenaffin ist.

[48] W. Kolos u. L. Wolniewicz, Rev. mod. Physics 35, 473 (1963); J. chem. Physics 41, 3674 (1964).

[49] H. A. Jahn u. E. Teller, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A 161, 220 (1937); 164, 117 (1938).

[50] Eine atomare Energiedifferenz (at. E.) ist definiert als die doppelte Ionisierungsenergie des H-Atoms, das entspricht 27,2 eV oder 628 kcal/mol. Als atomare Einheiten für Masse, elektrische Ladung und Länge verwendet man die Elektronenmasse, die Elektronenladung und den Bohrschen Radius des Wasserstoffatoms im Grundzustand (entsprechend 0,529 Å). In diesen Einheiten haben  $\hbar$ ,  $e$  und  $m$  den Zahlenwert 1, und die quantenmechanischen Gleichungen erhalten eine besonders einfache Form. Deshalb werden quantenmechanische Rechnungen fast ausschließlich in atomaren Einheiten durchgeführt.

Je größer ein Molekül ist, umso weitgehendere Näherungen sind notwendig, wenn man überhaupt in endlicher Zeit eine Lösung bekommen will. Da aber auch bei kleinen Molekülen die erzielbare Genauigkeit bisher selten befriedigt, wären Rechnungen an großen Molekülen völlig wertlos, wenn man nicht die Fehler der Näherungen durch semiempirische Korrekturen wettzumachen suchte und die verwendeten Methoden nicht mehr eigentlich als quantenmechanische Näherungsverfahren, sondern als Interpolationsmethoden auffaßte.

In diesem Teil I sehen wir die Methodik der Quantenchemie ganz von der mathematisch-physikalischen Seite. Es muß im folgenden unternommen werden, die Beziehung zwischen den rein quantentheoretischen Begriffen herzustellen zu solchen Begriffen, die man aus der Erfahrung kennt, wie Wertigkeit, Valenzwinkel, Bindungslänge, Elektronegativität, induktiver Effekt, etc. Nach der „rechnerischen“ Quantenchemie wird damit die „interpretierende Quantenchemie“ zu Worte kommen. Es wird sich zeigen, daß beide ohne einander nicht auskommen.

Ein wichtiges Hilfsmittel der Quantenchemie mußte in diesem Bericht übergegangen werden, nämlich die Berücksichtigung der Teilchensymmetrie, die mit Hilfe der Gruppentheorie [51] möglich ist. Der große Wert der Gruppentheorie besteht darin, daß sie Aussagen über die Lösung der Schrödinger-Gleichungen erlaubt, ohne daß man diese dazu berechnen muß. Besonders in der Anfangszeit der Quantentheorie, als numerische Rechnungen eine viel schwierigere Aufgabe darstellten als heute, spielten gruppentheoretische Überlegungen eine kaum hoch genug zu wertende Rolle, etwa bei der Deutung der Atomspektren. Die Ligandenfeldtheorie der Metallkomplexe ist weitgehend angewandte Gruppentheorie.

Der Bereich der quantenchemischen Forschung reicht sehr weit. Er geht von der formalen Theorie der Lösungen der Schrödinger-Gleichung und anderen abstrakten mathematischen Disziplinen bis zur Theorie der magnetischen Eigenschaften der Materie, der intermolekularen Wechselwirkungen und der chemischen Reaktivität, von strengen ab-initio-Rechnungen an Atomen und kleinen Molekülen bis zur semiempirischen Theorie biologisch interessanter Makromoleküle.

Eingegangen am 12. August 1965, ergänzt am 28. Juni 1966  
[A 534]

[51] Es besteht ein sehr großes Angebot an Lehrbüchern der Gruppentheorie. Für Chemiker besonders geeignet sind u.a. R. McWeeny: Symmetry. Pergamon, London 1963; F. A. Cotton: Chemical Applications of Group Theory. Wiley, New York 1963; V. Heine: Group Theory in Quantum Mechanics. Pergamon, London 1960.