

Elektronenstrukturrechnungen an Molekülen

Seminar zur Theorie der Atome, Kerne und kondensierten Materie WS 13/14

Frank Lengers

Westfälische Wilhelms-Universität Münster

Fachbereich Physik

20. Januar 2014

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
2	Die Born-Oppenheimer Näherung	3
2.1	Born-Oppenheimer-Ansatz	4
2.2	Interpretation der Born-Oppenheimer-Näherung	5
2.3	Das Hartreeprodukt	5
3	Die LCAO-Näherung	6
3.1	Linearkombination von Atomorbitalen	6
3.2	Das Diwasserstoff-Ion	7
3.2.1	Die Energiewerte	8
3.2.2	Die Elektronenkonfiguration	8
3.2.3	Das MO-Diagramm	9
3.3	Das Heliummolekül	9
3.4	Nomenklatur der Molekülorbitale	10
3.5	Stickstoff- und Sauerstoffmolekül	10
4	Die Hartree-Fock-Methode	11
4.1	Die Slater-Determinante	11
4.2	Elektron-Elektron-Wechselwirkung	12
4.3	Die Hartree-Fock-Näherung	12
4.4	Der Algorithmus	14
5	Zusammenfassung	14

1 Einleitung

Die Beschreibung des Wasserstoffatoms auf Basis der Quantenmechanik hat die atomaren Eigenschaften fundamental erklärt und unser Bild von Atomen von Grund auf verändert. Die Grundlage war dabei die Schrödingergleichung, die schon für das Wasserstoffatom nicht allzu leicht zu lösen ist. Tatsächlich erkennt man schnell, dass das Wasserstoffatom das einzige Atom ist, für das die Schrödingergleichung analytisch lösbar ist, da es sich bei allen anderen Atomen nicht mehr um Zwei-Körper-Probleme handelt. So ist auch klar, dass es für kompliziertere Moleküle, die für Reaktionen der Materie ausschlaggebend sind, auch keine analytisch exakte Lösung geben wird. Daher wird sich dieser Beitrag im Rahmen des Seminars zur Theorie der Atome, Kerne und kondensierten Materie damit beschäftigen, erste Näherungsverfahren für die Molekülberechnungen zu liefern.

2 Die Born-Oppenheimer Näherung

Da unser Ziel die Beschreibung von Molekülen ist, wählen wir folgendes System:

Wir betrachten ein System von N Kernen an den Positionen \vec{R}_I und n Elektronen an den Positionen \vec{r}_i . Um die Gesamtwellenfunktion des Systems kompakter zu beschreiben, führen wir N - und n -dimensionale Vektoren für die Gesamtkonfigurationen der Kerne und Elektronen ein mit $\vec{R} := (\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots)$ und $\vec{r} := (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots)$. Betrachten wir nun die zeitabhängige Schrödingergleichung

$$i\hbar \frac{\partial \Phi(\vec{R}, \vec{r})}{\partial t} = \hat{H} \Phi(\vec{R}, \vec{r}) \quad (1)$$

Der Hamiltonoperator \hat{H} unseres Gesamtsystems hat dabei folgende Gestalt.

$$\hat{H} = \hat{T}_n(\vec{R}) + \hat{T}_e(\vec{r}) + \hat{V}_{nn}(\vec{R}) + \hat{V}_{ee}(\vec{r}) + \hat{V}_{en}(\vec{R}, \vec{r}) \quad (2)$$

Dabei beschreibt \hat{T}_n die kinetische Energie der Kerne durch

$$\hat{T}_n(\vec{R}) = - \sum_{I=1}^N \frac{1}{2M_I} \Delta_I, \quad (3)$$

wobei Δ_I den Laplace-Operator bezüglich der Koordinaten des I -ten Kernes und M_I die Kernmasse beschreiben. \hat{T}_e beschreibt analog die kinetische Energie der Elektronen.

$$\hat{T}_e(\vec{r}) = - \sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \Delta_i. \quad (4)$$

Die Terme der potentiellen Energie beschreiben die Coulomb-Wechselwirkung der Teilchen. \hat{V}_{nn} ist die Abstoßung unter den Kernen, \hat{V}_{ee} die Abstoßung unter den Elektronen und \hat{V}_{ne} ist die anziehende Wechselwirkung zwischen Kernen und Elektronen. Sie haben folgende Gestalt:

$$\hat{V}_{nn} = \sum_{I=1}^N \sum_{J>I}^N \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (5)$$

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (6)$$

$$\hat{V}_{ne} = - \sum_{I=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_I}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|}. \quad (7)$$

Zu erwähnen ist, dass der oben beschriebene Hamilton-Operator in atomaren Einheiten angegeben ist. Das bedeutet, dass - zur vereinfachten Schreibweise - alle auftretenden Konstanten $\frac{\hbar^2}{m_e}$ und $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}$ auf 1 gesetzt wurden.

Zu beachten ist, dass in unserem Hamilton-Operator weder der Spin noch relativistische Effekte berücksichtigt sind. Effekte wie Spin-Bahn-Kopplung werden also durch die hier besprochenen Methoden sicherlich nicht erklärt.

Weiterhin ist zu erkennen, dass der oben genannte Hamilton-Operator nicht explizit zeitabhängig ist. Daher können wir von der zeitabhängigen zur zeitunabhängigen Schrödingergleichung übergehen, sodass wir uns im Folgenden mit der Lösung von

$$\hat{H}\Phi(\vec{R}, \vec{r}) = E^{tot}\Phi(\vec{R}, \vec{r}) \quad (8)$$

beschäftigen werden.

2.1 Born-Oppenheimer-Ansatz

Zur Lösung dieser Gleichung dient nun der Born-Oppenheimer-Ansatz, der eine Separation von Kern- und Elektron-Wellenfunktion vorsieht:

$$\text{Ansatz : } \Phi(\vec{R}, \vec{r}) = \Psi(\vec{R}, \vec{r})\chi(\vec{R}) \quad (9)$$

mit der Kernwellenfunktion $\chi(\vec{R})$ und der Elektronwellenfunktion $\Psi(\vec{R}, \vec{r})$. Es mag nun auffallend sein, dass Ψ noch immer von \vec{R} abhängt, aber wir werden später sehen, dass die Kernpositionen innerhalb der Born-Oppenheimer-Näherung nur als Parameter und nicht als Variablen auftauchen. Setzen wir nun den Separationsansatz in die Schrödingergleichung ein, so erhalten wir

$$[\hat{T}_n(\vec{R}) + \hat{H}_e]\Psi(\vec{R}, \vec{r})\chi(\vec{R}) = E^{tot}\Psi(\vec{R}, \vec{r})\chi(\vec{R}) \quad (10)$$

$$\hat{T}_n(\Psi(\vec{R}, \vec{r})\chi(\vec{R})) + \hat{H}_e(\Psi(\vec{R}, \vec{r})\chi(\vec{R})) = E^{tot}\Psi(\vec{R}, \vec{r})\chi(\vec{R}). \quad (11)$$

Dabei wurde der Hamiltonoperator aus Gl.(2) in zwei Teile aufgeteilt, in den kinetischen Anteil der Kerne und einen Elektron-Hamiltonoperator \hat{H}_e für feste Kerne. Betrachten wir nun zunächst den rechten Term auf der linken Seite der Schrödingergleichung:

$$\hat{H}_e(\Psi(\vec{R}, \vec{r})\chi(\vec{R})) = \chi(\vec{R})\hat{H}_e\Psi(\vec{R}, \vec{r}),$$

das bedeutet, dass \hat{H}_e keinen Einfluss auf die Kern-Wellenfunktion hat, da \hat{H}_e ja gerade der Anteil der Elektronen ist. Betrachten wir als nächstes den zweiten Teil.

$$\hat{T}_n(\Psi(\vec{R}, \vec{r})\chi(\vec{R})).$$

Dieser Teil enthält im Wesentlichen Ausdrücke wie

$$\nabla^2_I\Psi\chi = \chi(\nabla^2_I\Psi) + 2(\nabla_I\chi)(\nabla_I\Psi) + \Psi(\nabla^2_I\chi)$$

Die Born-Oppenheimer-Näherung besteht nun darin, dass alle Terme, die $\nabla_I\Psi$ enthalten, vernachlässigt werden. Das bedeutet, dass die Änderung der Elektronwellenfunktion bezüglich der Kernkoordinaten vernachlässigt wird. Dies lässt sich hauptsächlich dadurch begründen, dass die Kerne wesentlich massereicher sind als die Elektronen und sich daher wesentlich langsamer bewegen. Das führt dazu, dass die Relativbewegung der Elektronen zu den Kernen nahezu unverändert bleibt. Für die Elektronen sind die Kerne quasi fix, was dazu führt, dass \vec{R} — wie vorhin erwähnt

— nur noch ein Parameter der Elektronwellenfunktion ist. Damit reduziert sich auch der zweite Term zu einem Ausdruck $\Psi \hat{T}_n \chi$. Das führt zur vereinfachten Gleichung

$$\begin{aligned} \Psi(\vec{R}, \vec{r}) \hat{T}_n \chi(\vec{R}) + \chi(\vec{R}) \hat{H}_e \Psi(\vec{R}, \vec{r}) &= E^{tot} \Psi(\vec{R}, \vec{r}) \chi(\vec{R}) \\ \Leftrightarrow \frac{\hat{T}_n \chi(\vec{R})}{\chi(\vec{R})} + \frac{\hat{H}_e \Psi(\vec{R}, \vec{r})}{\Psi(\vec{R}, \vec{r})} &= E^{tot} \\ \Leftrightarrow \frac{\hat{H}_e \Psi(\vec{R}, \vec{r})}{\Psi(\vec{R}, \vec{r})} &= E^{tot} - \frac{\hat{T}_n \chi(\vec{R})}{\chi(\vec{R})} \end{aligned} \quad (12)$$

Betrachtet man nun Gl.(12), so erkennt man, dass die rechte Seite einzig von \vec{R} abhängt, weshalb dies auch für die linke Seite gelten soll. Die Konstante bezeichnen wir mit $E(\vec{R})$:

$$\begin{aligned} \frac{\hat{H}_e \Psi(\vec{R}, \vec{r})}{\Psi(\vec{R}, \vec{r})} &= E(\vec{R}) \\ \Rightarrow \hat{H}_e \Psi(\vec{R}, \vec{r}) &= E(\vec{R}) \Psi(\vec{R}, \vec{r}) \end{aligned} \quad (13)$$

Nun können wir sehen, dass sich die linke Seite von Gl.(12) umformen lässt zu Gl.(13), welche eine Schrödingergleichung für das Elektronensystem mit dem Hamiltonoperator \hat{H}_e für feste Kerne beschreibt. Betrachtet man analog die rechte Seite von Gl.(12), so erhält man

$$[\hat{T}_n(\vec{R}) + E(\vec{R})] \chi(\vec{R}) = E^{tot} \chi(\vec{R}). \quad (14)$$

2.2 Interpretation der Born-Oppenheimer-Näherung

Nach Vernachlässigung der Änderung der Elektronwellenfunktion bezüglich der Kernkoordinaten ließ sich das Problem der Schrödingergleichung für die Gesamtwellenfunktion in zwei separate Probleme aufteilen. So erhält man in Gl.(13) die Schrödingergleichung für das Elektronensystem, welche die Energie in Abhängigkeit der Kernabstände \vec{R} liefert. Diese Energie $E(\vec{R})$ nimmt dann in Gl.(14) für die Kernwellenfunktion die Rolle eines Potentials ein. Diese Gleichungen lassen sich also so interpretieren, dass die Elektronbewegung für feste Kerne eine Potentialfläche liefert, auf der dann die Kernbewegung verläuft. Damit liefert Gl.(13) das Potential, in dem sich die Kerne bewegen. Daher ist im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung zunächst das Elektronenproblem zu lösen. Deshalb soll es in dieser Ausarbeitung allein um die Elektronenstrukturrechnungen der Moleküle gehen, wir werden also im Folgenden versuchen Gl.(13) zu lösen.

2.3 Das Hartreeprodukt

Als ersten Ansatz zur Lösung des Elektronenproblems, macht man folgende Annahme. Der Hamiltonoperator \hat{H} (der Index bei \hat{H}_e wird im Folgenden weggelassen) sei einzig aus Hamiltonoperatoren einzelner Elektronen zusammengesetzt:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^n \hat{h}_i$$

Dabei habe jeder Operator \hat{h}_i die Gestalt $\hat{h}_i = \hat{t}_i + \hat{v}_i + v$, wobei \hat{t}_i die kinetische Energie des Elektrons ist, \hat{v}_i das Potential des Elektrons im Feld aller Kerne und v eine Konstante, die z.B. ein gemittelt Potential des i -ten Elektrons im Feld aller anderen Elektronen beinhalten kann. Wichtig ist hier, dass keine explizite Wechselwirkung zwischen den Elektronen vorliegt, sodass der Hamiltonoperator vollständig separiert. Nehmen wir nun an, dass zu jedem Ein-Elektron-Hamiltonoperator \hat{h}_i die Lösung $\phi_i(\vec{r})\sigma(i)$ bekannt ist. Dabei enthält $\sigma(i)$ die Spin-Information. Zur Vereinfachung fassen wir Orts- und Spin-Information zusammen durch

$$\phi_i(\mathbf{x}_i) := \phi_i(\vec{r}_i)\sigma(i). \quad (15)$$

Seien die ϕ_i also nun bekannt, so setzt sich die Gesamtwellenfunktion durch ein einfaches Produkt der ϕ_i zusammen, da der Hamiltonoperator vollständig in die \hat{h}_i separiert:

$$\Psi^{HP}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots) = \phi_1(\mathbf{x}_1) \cdot \phi_2(\mathbf{x}_2) \cdot \dots \quad (16)$$

Dabei nennen wir Ψ^{HP} das **Hartree-Produkt**. Damit haben wir das Problem darauf reduziert, dass die Ein-Elektron-Wellenfunktionen ϕ_i gefunden werden müssen. Eine relativ einfache Methode wird im Folgenden Kapitel betrachtet.

3 Die LCAO-Näherung

Eine gebräuchliche Methode, die Ein-Elektron-Wellenfunktionen anzunähern, ist die Methode der **Linear Combination of Atomic Orbitals** (LCAO), bei der die ϕ_i durch eine Linearkombination von Atomorbitalen angenähert werden. Im Allgemeinen können diese atomaren Orbitale jede Gestalt haben. Aber hier soll eine andere, dem Wortsinn her intuitivere Näherung gemacht werden, indem die aus der Atomphysik bekannten Orbitale benutzt werden.

3.1 Linearkombination von Atomorbitalen

Seien nun χ_μ die Orbitale der s-,p-,d-,...Orbitale aus der Atomphysik, so stellen wir die gesuchten Wellenfunktionen dar als

$$\phi_i = \sum_{\mu} c_{\mu} \chi_{\mu} \quad (17)$$

Die Bestimmung der Koeffizienten geschieht nun durch Minimierung der Energie im Zustand ϕ_i nach Ritz-Rayleigh¹. Dazu betrachten wir also

$$\epsilon_i \leq \frac{\langle \phi_i | \hat{h}_i | \phi_i \rangle}{\langle \phi_i | \phi_i \rangle} = \frac{\sum_{\mu, \nu} c_{\mu}^* c_{\nu} \langle \chi_{\mu} | \hat{h}_i | \chi_{\nu} \rangle}{\sum_{\mu, \nu} c_{\mu}^* c_{\nu} \langle \chi_{\mu} | \chi_{\nu} \rangle}$$

Dabei ist ϵ_i der Eigenwert zum Hamiltonoperator \hat{h}_i . Nach Umbenennung mit $H_{\mu\nu} := \langle \chi_{\mu} | \hat{h}_i | \chi_{\nu} \rangle$ und $S_{\mu\nu} := \langle \chi_{\mu} | \chi_{\nu} \rangle$ erhalten wir den Ausdruck

$$\frac{\sum_{\mu, \nu} c_{\mu}^* c_{\nu} H_{\mu\nu}}{\sum_{\mu, \nu} c_{\mu}^* c_{\nu} S_{\mu\nu}}.$$

¹[3], Seite 235

Dieser Ausdruck ist nun zu minimieren, weswegen jede Ableitung $\frac{\partial \epsilon_i}{\partial c_k} \forall k$ durchgeführt wird und gleich 0 gesetzt wird. Für ein spezielles k liefert das nach Quotientenregel

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial c_k} \epsilon_i &= \frac{[\sum_{\mu} c_{\mu}^* H_{\mu k} + \sum_{\nu} c_{\nu} H_{k\nu}] \cdot \sum_{\mu,\nu} c_{\mu}^* c_{\nu} S_{\mu\nu} - [\sum_{\mu} c_{\mu}^* S_{\mu k} + \sum_{\nu} c_{\nu} S_{k\nu}] \cdot \sum_{\mu,\nu} c_{\mu}^* c_{\nu} H_{\mu\nu}}{(\sum_{\mu,\nu} c_{\mu}^* c_{\nu} S_{\mu\nu})^2} \\ &= \frac{\sum_{\mu} c_{\mu}^* H_{\mu k} + \sum_{\nu} c_{\nu} H_{k\nu}}{\sum_{\mu,\nu} c_{\mu}^* c_{\nu} S_{\mu\nu}} - \epsilon_i \frac{\sum_{\mu} c_{\mu}^* S_{\mu k} + \sum_{\nu} c_{\nu} S_{k\nu}}{\sum_{\mu,\nu} c_{\mu}^* c_{\nu} S_{\mu\nu}} \stackrel{!}{=} 0 \\ &\Leftrightarrow \sum_{\mu} c_{\mu}^* (H_{\mu k} - \epsilon_i S_{\mu k}) + \sum_{\nu} c_{\nu} (H_{k\nu} - \epsilon_i S_{k\nu}) = 0 \end{aligned} \quad (18)$$

In Gl.(18) ist zu sehen, dass der linke Ausdruck das komplex konjugierte des rechten ist, weswegen beide gleichermaßen verschwinden müssen. Damit erhalten wir für jedes k die sogenannten **Säkulargleichungen**

$$\sum_{\mu} c_{\mu}^* (H_{\mu k} - \epsilon_i S_{\mu k}) = 0 \quad (19)$$

Man erhält also ein lineares Gleichungssystem, das zu lösen ist. Damit nicht-triviale Lösungen existieren, muss die Determinante der betrachteten Matrix verschwinden. Bezeichnet man mit $\mathbf{H}_{\mu\nu}$ die Matrix der Elemente $H_{\mu\nu}$ und analog $\mathbf{S}_{\mu\nu}$, so lässt sich die **Säkular determinante** formulieren:

$$\det(\mathbf{H}_{\mu\nu} - \epsilon \mathbf{S}_{\mu\nu}) = 0 \quad (20)$$

Damit lassen sich nach Auswertung der Elemente $H_{\mu\nu}$ und $S_{\mu\nu}$ mit Hilfe der Säkular determinante die Energien und mit den Säkulargleichungen die Koeffizienten bestimmen. Dies soll nun an einem einfachen Beispiel gezeigt werden.

3.2 Das Diwasserstoff-Ion

In der Molekülphysik nimmt das Diwasserstoff-Ion die Rolle des Wasserstoffatoms in der Atomphysik ein, da dieses Molekül das einzige ist, das innerhalb der Born-Oppenheimer-Näherung analytisch gelöst werden kann. Die Schwierigkeit innerhalb der LCAO-Näherung liegt natürlich in der Wahl der Basis. Je größer die Basis, desto genauer kann der Zustand approximiert werden, desto größer wird aber auch der Rechenaufwand. So wählt man standardmäßig als Basis die atomaren Orbitale des neutralen Moleküls im Grundzustand. In unserem Falle wären das also für H_2^+ die zwei identischen $1s$ -Niveaus des Wasserstoffs. Damit ist unser Ansatz

$$\phi_1 = c_1 \chi_1 + c_2 \chi_2$$

Betrachten wir nun die Matrizen $\mathbf{H}_{\mu\nu}$ und $\mathbf{S}_{\mu\nu}$, so sind diese symmetrisch, da unsere Basis aus zwei $1s$ -Niveaus besteht:

$$\mathbf{H}_{\mu\nu} = \begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} \\ H_{12} & H_{11} \end{pmatrix} \quad \mathbf{S}_{\mu\nu} = \begin{pmatrix} 1 & S \\ S & 1 \end{pmatrix},$$

mit $H_{11} = \langle \chi_1 | \hat{h} | \chi_1 \rangle = H_{22}$, $H_{12} = \langle \chi_1 | \hat{h} | \chi_2 \rangle = H_{21}$, $S := \langle \chi_1 | \chi_2 \rangle$ und $\langle \chi_1 | \chi_1 \rangle = \langle \chi_2 | \chi_2 \rangle = 1$.

3.2.1 Die Energiewerte

Dies wird nun in die Säkular determinante eingesetzt, sodass wir als Bestimmungsgleichung der Energie ϵ folgendes erhalten:

$$\det \begin{pmatrix} H_{11} - \epsilon & H_{12} - \epsilon S \\ H_{12} - \epsilon S & H_{11} - \epsilon \end{pmatrix} = 0$$

$$\Rightarrow \epsilon_{\pm} = \frac{H_{11} \pm H_{12}}{1 \pm S}$$

Dies sind nun die möglichen Energien, die unser System annehmen kann. Das Überlappungsintegral S und die Integrale H_{12} und H_{11} können in Abhängigkeit des Kernabstandes ausgewertet werden, sodass sich die Energieverläufe in Abb.1 ergeben.

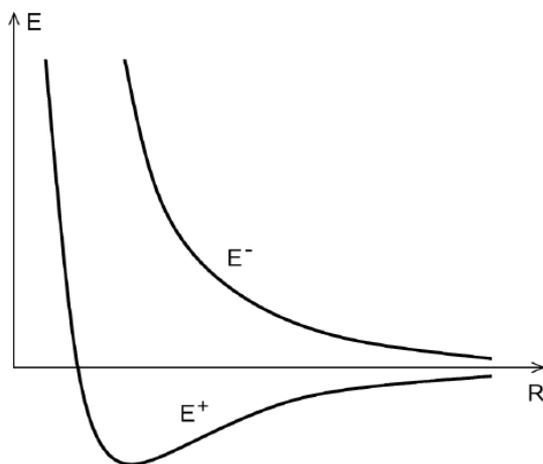


Abbildung 1: Zustandsenergien im Diwasserstoff[1]

Es ist zu sehen, dass der zu ϵ_+ gehörige Zustand (ϕ_+) ein Minimum aufweist, weswegen er als stabil bzw. als **bindend** bezeichnet wird. Der zu ϵ_- gehörige Zustand ϕ_- hingegen weist kein Minimum auf, weswegen das Molekül mit dieser Energie dissoziieren würde. Daher nennt man diesen Zustand **antibindend**. Berechnet man den analytischen Wert der Grundzustandsenergie im Minimum von ϵ_+ , so erhält man $\epsilon = 0,27hcR_H$, experimentell findet man aber $\epsilon = 0,33hcR_H^2$. Dabei ist h das Plancksche Wirkungsquantum, c die Lichtgeschwindigkeit und R_H die Rydberg-Konstante. Hier ist schon zu erkennen, dass die quantitativen Aussagen dieser Theorie schon beim einfachsten Beispiel merklich vom experimentellen Resultat abweichen. Wir werden allerdings sehen, dass diese Theorie eine gute Übersicht über die qualitative Elektronenstruktur gibt.

3.2.2 Die Elektronenkonfiguration

Dazu betrachten wir nun Gl.(19) für unser betrachtetes Beispiel. Setzt man die erhaltenen Energien ϵ_{\pm} in Gl.(19) ein, so erhalten wir die Koeffizienten c_1, c_2 :

$$c_1 = \pm c_2 \tag{21}$$

Dies führt nun dazu, dass wir die Zustände $\phi_+ = c_1(\chi_1 + \chi_2)$ und $\phi_- = c_1(\chi_1 - \chi_2)$ graphisch in Abb.2 darstellen können.

Dabei bezeichnen A und B die Positionen der Atomkerne. Es ist zu erkennen, dass in der bindenden Konfiguration auch überall zwischen den Kernpositionen eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit vorliegt, in der antibindenden Konfiguration liegt allerdings eine Knotenebene vor, was den antibindenden Charakter nochmal verdeutlicht.

²[2], S.259

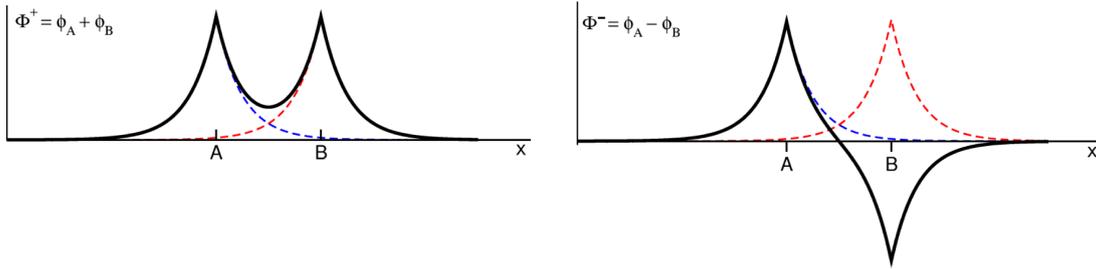


Abbildung 2: Bindender und antibindender Zustand innerhalb der LCAO-Näherung [1]

3.2.3 Das MO-Diagramm

Um nun die gesamten Ergebnisse der Untersuchung zu visualisieren zeichnet man das sogenannte **Molekülorbital-Diagramm**, in dem die Energien qualitativ eingezeichnet sind und die Elektronenbesetzung aufgeführt ist. Das MO-Diagramm für das Diwasserstoff-Ion ist in Abb.3 abgebildet.

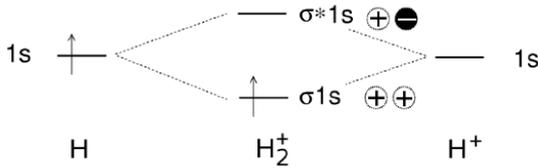


Abbildung 3: MO-Diagramm von H_2^+ [1]

Dabei sind links und rechts die Energieniveaus und Elektronenbesetzungen der zur Bindung beitragenden Atome eingezeichnet. In der Zwischenebene sind dann die zu den Ausgangsniveaus qualitativ gelegenen Energieniveaus des Moleküls eingezeichnet. Es ist zu erkennen, dass die Molekülenergie des bindenden Zustands niedriger, also günstiger, ist als die Energien des Ausgangszustands. Die Besetzung der Molekülorbitale erfolgt dann analog zur Atomphysik nach den Hund'schen Regeln.

3.3 Das Heliummolekül

Wir können nun die Ergebnisse aus dem vorigen Teil nutzen, um Aussagen über das Heliummolekül zu treffen. Die Rechnungen innerhalb der LCAO-Näherung für das Heliummolekül laufen völlig analog ab, da im Grundzustand auch nur $1s$ -Orbitale besetzt sind. So kann das MO-Diagramm aus Abb.3 einfach so erweitert werden, dass die vier zur Verfügung stehenden Elektronen auf die Orbitale aufgeteilt werden. Da nach den Hund'schen Regeln in jedem Orbital zwei Elektronen (Spin Up und Spin Down) vorliegen können, sind beide Molekülorbitale besetzt wie in Abb.4 zu sehen ist.

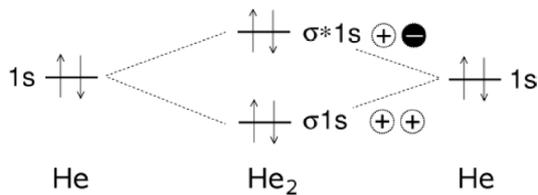


Abbildung 4: MO-Diagramm des He_2 [1]

Damit sind bindender und antibindender Zustand völlig besetzt. Wir führen nun die **Bindungsordnung** b ein, um Aussagen über die Bindungsstärke des Moleküls zu treffen.

$$b = \frac{n - n^*}{2}, \quad (22)$$

wobei n die Anzahl der besetzten bindenden und n^* die Anzahl der besetzten antibindenden Orbitale bezeichnet. Da bei He_2 diese Anzahlen gleich sind, resultiert daraus eine Bindungsordnung von 0, das Molekül ist also nicht gebunden. Dies ist

genau das, was in der Natur vorgefunden wird, da Helium ein Edelgas ist, das nicht ohne Energiezufuhr eine Bindung eingeht.

3.4 Nomenklatur der Molekülorbitale

In Abb.3 wurden die Molekülorbitale als sogenannte σ -Orbitale gekennzeichnet. Dabei ist ein σ -Orbital ein bindendes und ein σ^* -Orbital ein antibindendes. Die Nomenklatur ist ein Resultat aus der LCAO-Näherung, da nur solche Überlagerung zweier Orbitale einen Beitrag liefern, die dieselbe Symmetrie bezüglich der Molekülachse aufweisen. Für eine rechnerische Begründung dieses Resultats sei auf [2] verwiesen. Überlagerungen von zur Molekülachse rotationsymmetrischen Orbitalen (wie das $1s$ -Orbital) werden als σ -Orbital bezeichnet. Eine Illustration ist in Abb.5a) gezeigt. Zur Molekülachse nicht rotationsymmetrische Orbitale werden als π -Orbitale bezeichnet. Diese liegen z.B. in der $2p$ -Schale vor, in der drei energetisch äquivalente Zustände in den drei Koordinatenrichtungen vorliegen, wovon nur eine zu einer σ -Bindung beitragen kann. π -Bindungen sind in Abb.5b) illustriert.

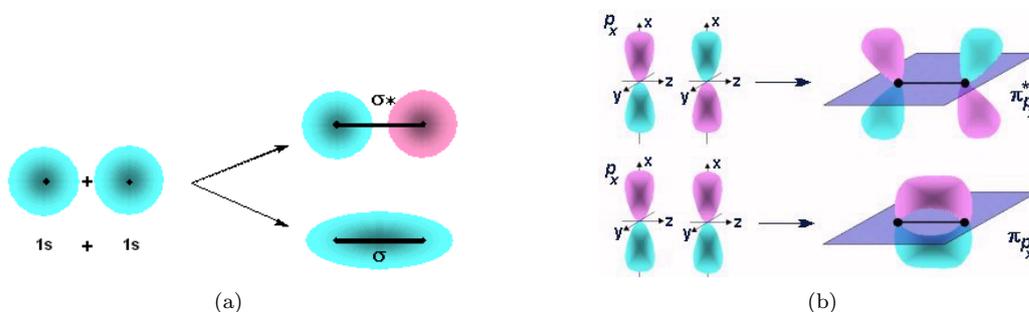


Abbildung 5: σ - und π -Orbitale ⁴

3.5 Stickstoff- und Sauerstoffmolekül

Zum Abschluss der LCAO-Methode wollen wir uns nun noch die MO-Diagramme etwas komplexerer Molekül ansehen. Dazu sind in Abb.6 die MO-Diagramme von N_2 und O_2 dargestellt. Hier treten zum ersten mal π -Orbitale auf, da in Stickstoff und Sauerstoff auch die $2p$ -Orbitale besetzt sind. Die Überlagerungen durch die $2s$ -Orbitale sind natürlich völlig analog zu denen der $1s$ -Orbitale. Im $2p$ -Orbital gibt es - wie oben erwähnt - ein Orbital, das rotationsymmetrisch zur Molekülachse ist, weswegen eine σ - und 2 π -Bindungen entstehen. Nicht offensichtlich ist die relative Lage der Energien der $\sigma 2p$ - und $\pi 2p$ -Orbitale zueinander. Ob nun die $\pi 2p$ - oder die $\sigma 2p$ -Orbitale energetisch niedriger liegen, muss durch exakte Berechnungen der jeweiligen Säkular determinanten geschehen. Für die entsprechenden Berechnungen sei wieder auf [2] verwiesen, wo detaillierte Ausführungen zum Thema der LCAO zu finden sind.

Nun wollen wir aber Eigenschaften der Moleküle aus den MO-Diagrammen ableiten und betrachten wieder die vorher eingeführte Bindungsordnung b . So lässt sich aus Abb.6 sofort die Bindungsordnung berechnen:

$$b(O_2) = 2 \quad \langle O=O \rangle \quad b(N_2) = 3 \quad |N \equiv N|$$

⁴http://groups.uni-paderborn.de/cc/lehrveranstaltungen/_aac/vorles/skript/kap_4/kap4.1/lcao_hom.html

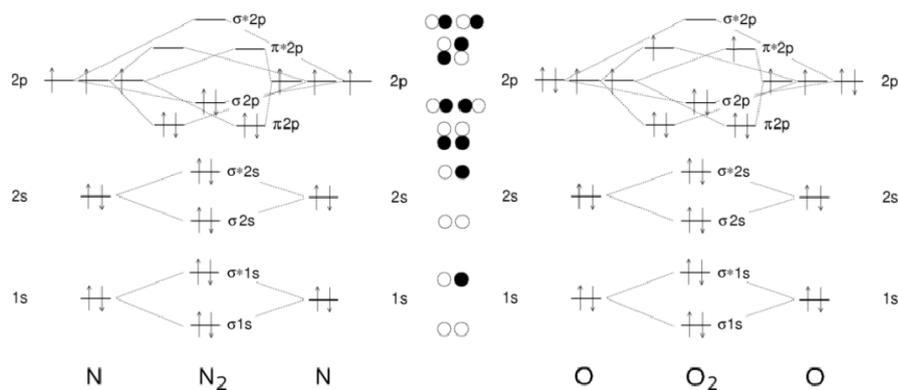


Abbildung 6: MO-Diagramme vom Stickstoff- und Sauerstoffmolekül [1]

Rechts neben den Bindungsordnungen sind die Lewis-Formeln der Moleküle gezeichnet, um zu zeigen, dass die hier eingeführte Bindungsordnung mit der Bindungsordnung durch die Lewis-Schreibweise identisch ist. Es lassen sich aber weitere Eigenschaften ableiten. So ist beim Stickstoff zu sehen, dass die Elektronenspins kein resultierendes magnetisches Moment beitragen, da jedes Orbital vollbesetzt ist. Im Sauerstoff hingegen sind die beiden antibindenden π^*2p -Orbitale nur einfach besetzt, weswegen ein endliches magnetisches Moment auftritt, das auf ein Magnetfeld reagiert. Dies beschreibt genau den paramagnetischen Charakter von gasförmigem Sauerstoff, welcher bei Stickstoff nicht zu finden ist.

4 Die Hartree-Fock-Methode

Das vorige Kapitel gab durch die LCAO-Näherung ein Näherungsverfahren der Molekülorbitale, welches aber schon für das einfachste Molekül keine exakten Ergebnisse lieferte. Im Folgenden soll eine weitere, bessere Methode zur quantitativen Berechnung der Elektronenstruktur eingeführt werden. Wir überlegen zunächst, welche Annahmen der LCAO-Näherung zu fehlerhaften Ergebnissen geführt haben.

4.1 Die Slater-Determinante

Wenn wir uns an Kapitel 2.3 erinnern, so hatten wir als Ausgangspunkt für die Gesamtwellenfunktion das Hartreeprodukt $\Psi^{HP} = \phi_1(\mathbf{x}_1) \cdot \phi_2(\mathbf{x}_2) \cdot \dots$ gewählt. Betrachten wir nun exemplarisch ein Zweielektronensystem mit $\Psi_{12}^{HP} = \phi_1(\mathbf{x}_1) \cdot \phi_2(\mathbf{x}_2)$. Nun muss nach dem Pauli-Prinzip die Gesamtwellenfunktion für Elektronen total antisymmetrisch sein. Betrachtet man nun aber das Verhalten von Ψ_{12}^{HP} unter Vertauschung der Teilchen, so ergibt sich

$$\Psi_{21}^{HP} = \phi_1(\mathbf{x}_2)\phi_2(\mathbf{x}_1) \neq -\Psi_{12}^{HP}. \quad (23)$$

Damit ist die Wellenfunktion nicht total antisymmetrisch und erfüllt damit nicht das Pauli-Prinzip. Innerhalb der LCAO-Näherung in Kapitel 3 mussten wir im MO-Diagramm auch die Spin-Information nachträglich berücksichtigen, indem wir die Orbitale nach den Hund'schen Regeln aufgefüllt haben. Zur besseren Beschreibung des Elektronensystems suchen wir also nun eine

Wellenfunktion, die in jedem Fall total antisymmetrisch ist. Für das Zweielektronensystem erfüllt das folgende Linearkombination:

$$\begin{aligned}\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1(\mathbf{x}_1)\phi_2(\mathbf{x}_2) - \phi_1(\mathbf{x}_2)\phi_2(\mathbf{x}_1)) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \det \begin{pmatrix} \phi_1(\mathbf{x}_1) & \phi_1(\mathbf{x}_2) \\ \phi_2(\mathbf{x}_1) & \phi_2(\mathbf{x}_2) \end{pmatrix}\end{aligned}$$

Dieser Ausdruck wird **Slaterdeterminante** genannt und impliziert die Antisymmetrisierung. Diese Determinante lässt sich auf ein System von n Elektronen ausweiten durch die allgemeine Slaterdeterminante Ψ^{SD} .

$$\Psi^{SD} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \det \begin{pmatrix} \phi_1(\mathbf{x}_1) & \phi_1(\mathbf{x}_2) & \dots & \phi_1(\mathbf{x}_n) \\ \phi_2(\mathbf{x}_1) & \phi_2(\mathbf{x}_2) & \dots & \phi_2(\mathbf{x}_n) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_n(\mathbf{x}_1) & \phi_n(\mathbf{x}_2) & \dots & \phi_n(\mathbf{x}_n) \end{pmatrix} \quad (24)$$

Es bleibt nun zu zeigen, dass die Slaterdeterminante in jedem Fall das Pauli-Prinzip erfüllt. Betrachten wir Teilchenvertauschung, so entspricht das genau einer Spaltenvertauschung in Gl.(24). Nun ist aus der linearen Algebra bekannt, dass die Determinante bei Spalten- oder Zeilenvertauschung gerade das Vorzeichen wechselt, damit ist die SD antisymmetrisch unter Teilchenvertauschung. Tritt der Fall auf, dass zwei Elektronen im selben Zustand sind mit $\phi_l = \phi_k$ für ein l und k , so sind zwei Zeilen identisch, die Zeilenvektoren also nicht linear unabhängig. In diesem Fall verschwindet die Determinante und die Wellenfunktion liefert mit $\Psi^{SD} = 0$ ein unphysikalisches Ergebnis. Insgesamt erfüllt also die Slaterdeterminante das Pauli-Prinzip und das Problem der Antisymmetrisierung der Wellenfunktion ist behoben.

4.2 Elektron-Elektron-Wechselwirkung

Ein weiteres Problem war die Vernachlässigung der Elektron-Elektron-Wechselwirkung im Elektron-Hamiltonoperator, was uns erst den Produktansatz als Hartreeprodukt möglich machte. Nun erweitern wir den Hamiltonoperator auf

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^n \hat{h}(i) + \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}}, \quad (25)$$

wobei r_{ij} der Abstand der Elektronen i und j ist. Das Ziel ist nun im Folgenden, den Grundzustand zu diesem Hamiltonoperator zu finden. Das entspricht der Minimierung des Erwartungswertes des Hamiltonoperators

$$E_0 = \min_{\langle \Psi | \Psi \rangle = 1} \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle.$$

4.3 Die Hartree-Fock-Näherung

Die Hartree-Fock-Näherung besteht nun darin, dass davon ausgegangen wird, dass die Gesamtwellenfunktion eine Slaterdeterminante sein muss, da diese die Antisymmetrisierung impliziert. Außerdem sollen die ϕ_i , aus denen die Slaterdeterminante gebildet wird, orthonormal mit $\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij}$ sein. Insgesamt besteht die Hartree-Fock-Näherung darin, dass der Ausdruck

$$E_0 = \min_{\Psi^{SD}} \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \quad (26)$$

mit der Methode der Lagrange-Operatoren für die Nebenbedingung $\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij}$ und Variationsrechnung für $\phi_i \rightarrow \phi_i + \delta\phi_i$ minimiert wird. Da die Rechnung relativ komplex ist und rein mathematische Konzepte benutzt, sei für eine relativ kompakte Ausführung auf [3] und für eine sehr ausführliche Ausführung auf [4] verwiesen. Wir wollen uns hier damit begnügen, das Ergebnis dieser Minimierung des Erwartungswertes zu betrachten. Als Ergebnis erhalten wir Eigenwertgleichungen für die Ein-Elektron-Wellenfunktionen ϕ_i , die die **Hartree-Fock-Gleichungen** darstellen:

$$\hat{F}\phi_i = \epsilon_i\phi_i. \quad (27)$$

Damit haben wir die Eigenwertgleichung für die komplette Slater-Determinante auf Eigenwertgleichungen der einzelnen Elektronwellenfunktionen zurückgeführt. Das Problem steckt hier allerdings in dem **Fock-Operator** \hat{F} , denn dieser hat folgende Gestalt.

$$\hat{F} = \hat{h}_i + (\hat{C}_i - \hat{A}_i), \quad (28)$$

wobei \hat{h}_i der bekannte Ein-Elektron-Hamiltonoperator ist, aber \hat{C}_i und \hat{A}_i die Coulomb- und Austausch-Operatoren sind. Diese sind im Folgenden durch ihre Wirkung auf die Wellenfunktion ϕ_i definiert.

$$\hat{C}_i\phi_i = \sum_{j \neq i} \left[\int d^3r_j |\phi_j(\vec{r}_j)|^2 \frac{1}{r_{ij}} \right] \phi_i(\vec{r}_i) \quad (29)$$

$$\hat{A}_i\phi_i = \sum_{j \neq i} \left[\int d^3r_j \phi_j^*(\vec{r})_j \phi_i(\vec{r}_j) \frac{1}{r_{ij}} \right] \phi_j(\vec{r}_i) \delta_{m_{s_i} m_{s_j}}. \quad (30)$$

Bei Betrachtung von \hat{C}_i ist zu erkennen, dass dies nichts anderes ist als ein gemittelttes Coulombpotential. Das Integral beschreibt ein elektrostatisches Potential, das über die Ladungsdichte $|\phi_j(\vec{r}_j)|^2$ integriert wird. Diese Potentiale werden über alle Elektronen $j \neq i$ summiert, sodass der Coulomb-Operator das Coulomb-Potential aller anderen Elektronen beschreibt, in dem sich das Elektron i bewegt.

Der Austausch-Operator hat kein klassisches Analogon und ist ein rein mathematisches Resultat aus der Antisymmetrisierung der Wellenfunktion. Setzt man nämlich bei der Minimierung in Gl.(26) keine Slater-Determinante, sondern ein einfaches Hartree-Produkt voraus, so liefert das analoge Eigenwertgleichungen, davon abgesehen dass der Austausch-Operator fehlt. Im Austausch-Operator bezeichnen m_{s_i} und m_{s_j} die Spin-Quantenzahlen der Elektronen, sodass der Beitrag nur bei gleicher Ausrichtung der Spins Beiträge liefert.

Das Problem dieser Methode ist bei Betrachtung der Coulomb- und Austausch-Operatoren sofort ersichtlich, da diese für die Eigenwertgleichungen der Elektronorbitale ϕ_i berechnet werden müssen, wofür aber schon alle Elektron-Orbitale bekannt sein müssen. Um dieses Problem zu lösen, benutzt man eine zur LCAO-Näherung analoge Methode. Man entwickelt die Ein-Elektron-Wellenfunktionen ϕ_i nach einer bekannten Basis $\{\xi_k\}$.

$$\phi_i = \sum_k c_{ik} \xi_k \quad (31)$$

Da diese Koeffizienten c_{ik} nun auch nicht exakt bestimmt werden können, wird zunächst ein Ansatz der $c_{ik} \forall k$ gemacht. Mit diesem Ansatz werden dann die Integrale gelöst und der Fock-Operator \hat{F} bestimmt. Dann haben wir einen definierten Operator \hat{F} , dessen Eigenwertproblem numerisch gelöst werden kann, aus dem dann neue Koeffizienten \tilde{c}_{ik} bestimmt werden können. Stimmen diese nicht mit den Ausgangskoeffizienten überein, so wird dieselbe Prozedur mit den neuen Koeffizienten

durchlaufen. Dies geschieht solange, bis sich die Koeffizienten nicht ändern, da dann schon der Ansatz selbst eine Lösung des Eigenwertproblems war und damit die gesuchte Lösung ist. Daher spricht man von einer **Self-Consistent-Field-Methode**, weil man nichts anderes tut als seinen Ansatz zu verbessern, bis der Ansatz selbst das Ergebnis ist.

4.4 Der Algorithmus

Dieses Verfahren ist natürlich keines, das für komplizierte Moleküle einfach per Hand durchgeführt werden kann. Aber wir haben ein iteratives Verfahren gefunden, welches als Algorithmus implementiert werden kann. Der Algorithmus hat also folgende Gestalt.

1. Wähle einen Basissatz $\{\xi_k\}$ und wähle Testkoeffizienten c_{ik}
2. Berechne \hat{C}_i, \hat{A}_i und damit den Fockoperator
3. Berechne damit die Energien ϵ_i und die neuen Koeffizienten \tilde{c}_{ik}
4. Vergleiche die Testkoeffizienten c_{ik} mit den neuen Koeffizienten \tilde{c}_{ik}
5. Stimmen die neuen mit den alten Koeffizienten im Rahmen der Maschinengenauigkeit überein?
6. Ist die Konvergenz nicht erreicht, wiederhole ab Schritt 2

5 Zusammenfassung

Insgesamt haben wir also durch die Born-Oppenheimer-Näherung in Kapitel 2 gerechtfertigt, das Elektronen-Problem losgelöst vom Kern-Problem zu betrachten, um dann die Kern-Bewegung auf der Potentialfläche der Elektronen zu bestimmen. In Kapitel 3 haben wir dann eine erste Näherung durch das Hartree-Produkt und die Säkulargleichungen kennengelernt, welche zwar keine guten quantitativen Ergebnisse liefern, aber durch die Einführung des MO-Diagramms eine schnelle qualitative Übersicht erlaubt. In Kapitel 4 haben wir dann durch Beachtung der Antisymmetrisierung und Elektron-Elektron-Wechselwirkung die Hartree-Fock-Gleichungen betrachtet, die durch einen Ansatz der Ein-Elektron-Wellenfunktionen als Linearkombination einer bestimmten Basis iterativ gelöst werden können. Nun kann man sich vorstellen, dass der Dreh- und Angelpunkt dieses Hartree-Fock-Verfahrens die gewählte Basis ist, da von ihr abhängt wie leicht die Integrale für die zu bestimmenden Operatoren berechnet werden können. Außerdem ist natürlich eine vollständige Basis wünschenswert, was aber aufgrund der endlichen Rechenkapazität nicht möglich ist. Daher muss ein Mittelweg zwischen Genauigkeit der Approximation und Rechenaufwand gefunden werden. Hier können noch sehr viele Überlegungen angestellt werden, wie sie z.B. in [4] zu finden sind.

Literatur

- [1] N. L. Doltsinis. Vorlesung *Structure of Matter*, King's College London, 2011.
- [2] P. Atkins, R. Friedman. *Molecular Quantumdynamics*, Oxford University Press, 4. Auflage, 2005.
- [3] G. Münster. *Quantentheorie*, de Gruyter, 2. Auflage, 2010.
- [4] A. Szabo, N. S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry, Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Dover Publications, 1. Auflage, 1996.