

## Separation der zeitabhängigen Schrödingergleichung:

Die zeitabhängige Schrödingergleichung für ein Teilchen der Masse  $m$  in einer Raumdimension  $x$  lautet:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi(x, t) + V(x) \Psi(x, t) =: \hat{H} \Psi(x, t) \quad (1)$$

Wenn das Potential  $V$  unabhängig von der Zeit ist, kann man den üblichen multiplikativen Separationsansatz für partielle Differentialgleichungen durchführen:

$$\Psi(x, t) = f(t) \psi(x) \quad (2)$$

Einsetzen in Gl. 1 und Division durch  $f(t)\psi(x)$  liefert:

$$i\hbar \frac{1}{f(t)} \frac{df(t)}{dt} = \frac{1}{\psi(x)} \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right) \psi(x) \quad (3)$$

Damit sind die Variablen  $x$  und  $t$  separiert. Gl. 3 ist für beliebige  $x$  und  $t$  nur erfüllbar, wenn beide ihrer Seiten gleich einer Konstanten sind; diese Konstante heiße  $E$ . Daher gilt für die linke Seite von Gl. 3:

$$i\hbar \frac{df(t)}{dt} = E f(t) \quad (4)$$

Das ist eine lineare Differentialgleichung 1. Ordnung mit konstanten Koeffizienten, die zudem ihrerseits separierbar ist:

$$\frac{df(t)}{f(t)} = -\frac{iE}{\hbar} dt \quad (5)$$

Integration liefert:

$$\ln f(t) = -\frac{iEt}{\hbar} + C \quad (6)$$

und Exponentiation ergibt schließlich:

$$f(t) = A e^{-iEt/\hbar} \quad (7)$$

Der konstante Vorfaktor  $A$  kann in  $\psi(x)$  absorbiert werden.

Setzt man die rechte Seite von Gl. 3 gleich der Konstanten  $E$ , ergibt sich direkt die zeitunabhängige Schrödingergleichung:

$$\hat{H} \psi(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) + V(x) \psi(x) = E \psi(x) \quad (8)$$

Dadurch erweist sich die Konstante  $E$  als Eigenwert der Eigenfunktion  $\psi(x)$  des Hamiltonoperators  $\hat{H}$ . Daß  $E$  mit der (Gesamt-)Energie des Systems gleichzusetzen ist, ergibt sich aus dem klassisch-mechanischen Konzept der Hamiltonfunktion und aus dem Postulat der Quantenmechanik, das den Observablen Ort und Impuls die entsprechenden linearen hermiteschen Operatoren zuordnet.

## Born-Oppenheimer-Separation und -Näherung

Der molekulare Hamiltonoperator hat die Form:

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{H}_{el} \quad (9)$$

Dabei ist

$$\hat{T}_N = - \sum_K \frac{\hbar^2}{2M_K} \nabla_K^2 \quad (10)$$

der Operator der kinetischen Energie der Kerne; die Summe läuft über alle Kerne  $K$  (zur Vereinfachung nehmen wir hier an, daß es nur einen einzigen Kern gibt<sup>1</sup>, und können dann auf das Summenzeichen und den Index  $K$  verzichten. Stattdessen schreiben wir den Nabla-Operator als  $\nabla_N$  um anzudeuten, daß er nur auf die Kernkoordinaten wirkt). Der elektronische Hamiltonoperator  $\hat{H}_{el}$  beschreibt die Bewegung der Elektronen bei festen Kernlagen und enthält verschiedene Terme (kinetische Energie der Elektronen, Elektronenabstoßung, Kern-Elektron-Anziehung sowie Kern-Kern-Abstoßung), deren genaue Form hier ohne Belang ist. Stattdessen nehmen wir an, daß das elektronische Problem für jeden interessierenden Wert der Kernkoordinaten  $\mathbf{R}$  bereits gelöst ist<sup>2</sup>:

$$\hat{H}_{el} \psi^{(n)}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_n(\mathbf{R}) \psi^{(n)}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (11)$$

Die elektronischen Eigenfunktionen  $\psi$  sind dabei natürlich Funktionen der Elektronenkoordinaten  $\mathbf{r} = (x, y, z)$ ; aufgrund der Vorgabe eines festen aber beliebigen Werts  $\mathbf{R} = (X, Y, Z)$  der Kernkoordinaten in  $\hat{H}_{el}$  sind aber alle Größen in Gl. 11 auch Funktionen von  $\mathbf{R}$  (was für  $\hat{H}_{el}$  selbst nicht explizit notiert wird, da es ohnehin klar ist). Dies ist eine typische *adiabatische* Separationsannahme, die auch bei anderen Gelegenheiten gemacht wird (vgl. Schinkes Buch: *adiabatische und diabatische Separationen in der Dynamik!*). Beachte, daß damit die eigentliche Separation in gewissem Sinne bereits durchgeführt ist, da man stillschweigend annimmt, daß die Lösung der rein elektronischen Gleichung Gl. 11 bei festgehaltenen Kernen überhaupt sinnvoll und machbar ist. Alles Folgende sind in diesem Sinne nur die Konsequenzen davon. Offenbar ist dieser Separationsansatz dann sinnvoll, wenn die Elektronen sich viel schneller bewegen als die Kerne, sodaß aus der Sicht der Elektronen die Kerne quasi-statisch sind.

Da  $\hat{H}_{el}$  ein hermitescher Operator ist, stellen die elektronischen Wellenfunktionen  $\psi^{(n)}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  einen vollständigen, orthogonalen Funktionensatz dar. Jede molekulare Wellenfunktion  $\Psi^{(k)}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  läßt sich daher in der Basis dieser Funktionen entwickeln:

$$\Psi^{(k)}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_{n=1}^{\infty} \psi^{(n)}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \chi^{(n,k)}(\mathbf{R}) \quad (12)$$

(Im Prinzip könnte man die Wellenfunktion auch in einem von  $\mathbf{R}$  unabhängigen Basissatz  $\psi^{(n)}(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0)$  entwickeln. Dies hat jedoch zwei gravierende Nachteile: Zum einen ist  $\hat{H}_{el}$  dann nur an der Stelle  $\mathbf{R} = \mathbf{R}_0$  diagonal, zum anderen sind an Stellen  $\mathbf{R} \neq \mathbf{R}_0$  unter Umständen sehr viele Entwicklungsterme nötig.)

<sup>1</sup>Dies erscheint aus der Sicht der Quantendynamik der Kerne merkwürdig, da dort i.A. nur Relativbewegungen verschiedener Kerne interessieren, ist aber nicht falsch und ändert vor allem nichts am Prinzip der folgenden Herleitung.

<sup>2</sup>Der Index  $n$  numeriert die verschiedenen Eigenwerte und -funktionen von  $\hat{H}_{el}$ .

Einsetzen dieses Ansatzes Gl.12 in die molekulare Schrödingergleichung

$$\hat{H}\Psi^{(k)} = \mathcal{E}_k\Psi^{(k)} \quad (13)$$

liefert (aus Gründen der Übersichtlichkeit wird die Koordinatenabhängigkeit von  $\psi^{(n)}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  und  $\chi^{(n,k)}(\mathbf{R})$  im Folgenden nicht explizit mit notiert):

$$\sum_n (\hat{T}_N + \hat{H}_{el})\psi^{(n)}\chi^{(n,k)} = \mathcal{E}_k \sum_n \psi^{(n)}\chi^{(n,k)} \quad (14)$$

$$\sum_n (\hat{T}_N\psi^{(n)}\chi^{(n,k)} + \chi^{(n,k)}\hat{H}_{el}\psi^{(n)}) = \mathcal{E}_k \sum_n \psi^{(n)}\chi^{(n,k)} \quad (15)$$

$$\sum_n (\hat{T}_N\psi^{(n)}\chi^{(n,k)} + \chi^{(n,k)}E_n\psi^{(n)}) = \mathcal{E}_k \sum_n \psi^{(n)}\chi^{(n,k)} \quad (16)$$

wobei zunächst berücksichtigt wurde, daß der elektronische Hamiltonoperator  $\hat{H}_{el}$  nicht auf die Kernwellenfunktion  $\chi(\mathbf{R})$  wirkt, und danach Gl. 11 verwendet wurde.

Multiplikation von Gl. 16 von links mit  $\psi^{(m)*}$ , Integration über die Elektronenkoordinaten  $\mathbf{r}$  und Berücksichtigung der Orthonormalität der elektronischen Funktionen  $\psi^{(n)}$

$$\langle \psi^{(m)} | \psi^{(n)} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^{(m)*}\psi^{(n)} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N = \delta_{nm} \quad (17)$$

liefert:

$$\sum_n \left( \langle \psi^{(m)} | \hat{T}_N | \psi^{(n)} \rangle \chi^{(n,k)} + E_n \chi^{(n,k)} \delta_{nm} \right) = \mathcal{E}_k \sum_n \chi^{(n,k)} \delta_{nm} \quad (18)$$

$$\sum_n \langle \psi^{(m)} | \hat{T}_N | \psi^{(n)} \rangle \chi^{(n,k)} + E_m \chi^{(m,k)} = \mathcal{E}_k \chi^{(m,k)} \quad (19)$$

Unter Berücksichtigung der allgemeinen Beziehung

$$\nabla^2 fg = f\nabla^2 g + 2\nabla f \cdot \nabla g + g\nabla^2 f \quad (20)$$

die sich für zwei Funktionen  $f$  und  $g$  direkt aus den Definitionen des Nabla-Operators  $\nabla$  und des Laplace-Operators  $\Delta = \nabla^2$  unter Verwendung der Produktregel ergibt, folgt für den ersten Term von Gl. 19:

$$\sum_n \langle \psi^{(m)} | \hat{T}_N | \psi^{(n)} \rangle \chi^{(n,k)} \quad (21)$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2M} \sum_n \left( \underbrace{\langle \psi^{(m)} | \psi^{(n)} \rangle}_{\delta_{nm}} \nabla_N^2 + 2\langle \psi^{(m)} | \nabla_N | \psi^{(n)} \rangle \cdot \nabla_N + \langle \psi^{(m)} | \nabla_N^2 | \psi^{(n)} \rangle \right) \chi^{(n,k)} \quad (22)$$

$$= \hat{T}_N \chi^{(m,k)} + \sum_n (2\hat{T}'_{mn} + \hat{T}''_{mn}) \chi^{(n,k)}$$

wobei die *nicht-adiabatischen Kopplungen* gegeben sind durch:

$$\hat{T}'_{mn}(\mathbf{R}) = -\frac{\hbar^2}{2M} \langle \Psi_{el}^{(m)} | \nabla_N | \Psi_{el}^{(n)} \rangle \cdot \nabla_N \quad (23)$$

$$\hat{T}''_{mn}(\mathbf{R}) = -\frac{\hbar^2}{2M} \langle \Psi_{el}^{(m)} | \nabla_N^2 | \Psi_{el}^{(n)} \rangle \quad (24)$$

Damit wird aus Gl. 19 schließlich:

$$[\hat{T}_N + E_m(\mathbf{R})]\chi^{(m,k)}(\mathbf{R}) + \sum_n [2\hat{T}'_{mn}(\mathbf{R}) + \hat{T}''_{mn}(\mathbf{R})]\chi^{(n,k)}(\mathbf{R}) = \mathcal{E}_k \chi^{(m,k)}(\mathbf{R}) \quad (25)$$

Dies ist ein System von  $n = 1, 2, \dots, \infty$  gekoppelten Schrödingergleichungen für die Kernwellenfunktionen  $\chi^{(n,k)}$ . Die Eigenenergien  $E_m$  des elektronischen Problems Gl. 11, die ja Funktionen der Kernkoordinaten  $\mathbf{R}$  sind, übernehmen hier in Gl. 25 die Rolle des Potentials.

Mithin ist es durch diese *Born-Oppenheimer-Separation* gelungen, die Gesamt-Schrödingergleichung Gl. 13 für das molekulare Problem, in der Elektronen- und Kernkoordinaten gemeinsam vorkommen, in ein rein elektronisches Problem Gl. 11, in dem die Kernkoordinaten nur noch *parametrisch* auftauchen, und ein reines Kernproblem Gl. 25, in dem die Elektronenkoordinaten nicht explizit auftauchen (über sie wird in den Termen der Gln. 23,24 integriert), zu zerlegen. Trotz dieser formalen Separation stellt dies noch keine Näherung da; Gln. 11 und 25 sind formal äquivalent zu Gl. 13. Dennoch stellt diese Separation in der Praxis eine konzeptuelle und rechentechnische Vereinfachung dar.

In der Quantenchemie im engeren Sinne wird das elektronische Problem Gl. 11 gelöst und das Gleichungssystem Gl. 25 für die Kerndynamik ignoriert. In gewissem Maße erlaubt bereits die quasi-statische Betrachtung der *Potentialhyperflächen*  $E_m(\mathbf{R})$ , die sich aus der Lösung von Gl. 11 ergeben, Deduktionen über die zu erwartende Kerndynamik. Eine tatsächliche theoretische Behandlung chemischer Reaktionen ist jedoch nur möglich, wenn auch das Gleichungssystem Gl. 25 von  $n_{max}$  gekoppelten Gleichungen gelöst wird. Das wird in der modernen theoretischen Reaktionsdynamik auch tatsächlich gemacht; natürlich ist dies nur für finite Werte von  $n_{max}$  möglich, was eine Näherung darstellt (die aber noch nicht die eigentliche Born-Oppenheimer-Näherung ist). Tatsächlich rechtfertigen sich die ad-hoc erscheinende Aufstellung der elektronischen Gleichung Gl. 11 und die sich daraus ergebende adiabatische Separation a posteriori dann, wenn in guter Näherung nur sehr wenige Werte von  $n$  nötig sind, also bei Kernbewegungen nur wenige elektronische Zustände signifikant miteinander koppeln. Anderenfalls ist offensichtlich die Annahme, daß die Elektronen quasi-instantan allen Kernbewegungen folgen können, nicht gerechtfertigt. (Weitere technische Vereinfachungen wie die Transformation zu einer *diabatischen* Darstellung, bei der die Kopplungen nicht in der kinetischen, sondern in der potentiellen Energie auftreten, werden in der Vorlesung TC-II angesprochen).

Zur weiteren Vereinfachung kann man jedoch auch das Gleichungssystem Gl. 25 näherungsweise völlig entkoppeln. In dieser *Born-Oppenheimer-Näherung* werden die nicht-adiabatischen Kopplungselemente  $\hat{T}'_{mn}$  (Gl. 23) und  $\hat{T}''_{mn}$  (Gl. 24) gegenüber dem Term  $\hat{T}_N$  vernachlässigt, und man erhält die Schrödingergleichung für die Kernbewegung in jeweils einem isolierten elektronischen Zustand  $m$ :

$$[\hat{T}_N + E_m(\mathbf{R})]\chi^{(m,k)}(\mathbf{R}) = \mathcal{E}_k \chi^{(m,k)}(\mathbf{R}) \quad (26)$$

Mehrere unabhängige Gleichungen sind natürlich einfacher zu lösen und zu verstehen als ein Satz gekoppelter Gleichungen; außerdem spart man sich so die explizite Berechnung der Kopplungselemente an allen Kernkonfigurationen  $\mathbf{R}$ . (In der sogenannten *adiabatische Näherung* behält man wenigstens noch die Diagonalelemente  $\hat{T}''_{mm}$  bei ( $\hat{T}'_{mm} = 0$  gilt ohnehin), aber diese sind typischerweise um einen Faktor, der in etwa dem Verhältnis zwischen Elektronen- und Kernmassen entspricht, kleiner als der eigentliche Potentialterm  $E_m(\mathbf{R})$  und zudem nur schwach veränderliche Funktionen der Kernkoordinaten.)

In manchen Lehrbüchern wird die Vernachlässigung dieser Terme damit begründet, daß sie umgekehrt proportional zur Kernmasse  $M$  sind, und daß Kernmassen wesentlich größer sind als die Elektronenmasse. Dies ist jedoch offensichtlich unzureichend, da der Term  $\hat{T}_N$  nicht etwa umgekehrt proportional zur Elektronenmasse ist, sondern ebenfalls umgekehrt proportional zur Kernmasse. Eine einfache Abschätzung aller drei Terme  $\hat{T}_N$ ,  $\hat{T}'_{mn}$  und  $\hat{T}''_{mn}$  zeigt, daß das Verhältnis des zweiten zum ersten bzw. des dritten zum ersten maximal etwa 0.2 bzw. 0.04 betragen sollte<sup>3</sup>. Am einfachsten ist jedoch die Begründung, daß der zweite und dritte Term im Gegensatz zum ersten die erste bzw. zweite Ableitung der elektronischen Wellenfunktionen nach den Kernkoordinaten enthält. Damit ist die Näherung gut, solange sich die elektronischen Wellenfunktionen nur wenig mit den Kernkoordinaten ändern. Dies ist in vielen Situationen gut erfüllt, vor allem für elektronische Grundzustände in der Nähe der Gleichgewichtsgeometrie, in einigen anderen jedoch nur schlecht oder überhaupt nicht, z.B. in der Nähe von Übergangszuständen oder bei dicht benachbarten oder gar sich (tatsächlich oder „vermieden“) kreuzenden elektronischen Zuständen (siehe Übungen: Zwei-Zustands-Problem!).

---

<sup>3</sup>I. N. Levine: „Quantum Chemistry“, Allyn and Bacon, Boston, 3. Auflage 1983, S.317. Interessanterweise fehlt diese Diskussion in der 4. Auflage.

## Unabhängigkeit und Korrelation in einer Slaterdeterminante

Eine aus der Sicht der Antisymmetrieforderung akzeptable Wellenfunktion für ein System aus zwei Elektronen ist folgende Slaterdeterminante:

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{x}_1) & \chi_2(\mathbf{x}_1) \\ \chi_1(\mathbf{x}_2) & \chi_2(\mathbf{x}_2) \end{vmatrix} = |\chi_1(\mathbf{x}_1)\chi_2(\mathbf{x}_2)\rangle = |\chi_1\chi_2\rangle \quad (27)$$

**Fall 1:** Die beiden Elektronen haben entgegengesetzten Spin und besetzen verschiedene Ortsorbitale:

$$\chi_1(\mathbf{x}_1) = \psi_1(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_1) \quad (28)$$

$$\chi_2(\mathbf{x}_2) = \psi_2(\mathbf{r}_2)\beta(\omega_2) \quad (29)$$

Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß sich Elektron 1 im Koordinatenbereich  $d\mathbf{x}_1$  und Elektron 2 im Koordinatenbereich  $d\mathbf{x}_2$  aufhält, ergibt sich aus dem Erwartungswert (Absolutquadrat) der Gesamtwellenfunktion, also unter Auswertung der Determinante:

$$|\Psi|^2 d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 = \frac{1}{2} |\psi_1(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_1)\psi_2(\mathbf{r}_2)\beta(\omega_2) - \psi_1(\mathbf{r}_2)\alpha(\omega_2)\psi_2(\mathbf{r}_1)\beta(\omega_1)|^2 d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \quad (30)$$

Integration dieses Ausdrucks über die beiden Spinkoordinaten liefert unter Beachtung der üblichen Orthonormalität der Spinfunktionen:

$$P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = \left( \iint |\Psi|^2 d\omega_1 d\omega_2 \right) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = \quad (31)$$

$$= \frac{1}{2} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \iint (\psi_1(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_1)\psi_2(\mathbf{r}_2)\beta(\omega_2) - \psi_1(\mathbf{r}_2)\alpha(\omega_2)\psi_2(\mathbf{r}_1)\beta(\omega_1))^* (\psi_1(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_1)\psi_2(\mathbf{r}_2)\beta(\omega_2) - \psi_1(\mathbf{r}_2)\alpha(\omega_2)\psi_2(\mathbf{r}_1)\beta(\omega_1)) d\omega_1 d\omega_2 \quad (32)$$

$$= \frac{1}{2} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \{ |\psi_1(\mathbf{r}_1)|^2 |\psi_2(\mathbf{r}_2)|^2 \langle \alpha\beta | \alpha\beta \rangle - \psi_1^*(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_1)\psi_2^*(\mathbf{r}_2)\psi_1(\mathbf{r}_2) \langle \alpha\beta | \beta\alpha \rangle - \psi_2^*(\mathbf{r}_1)\psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_1^*(\mathbf{r}_2)\psi_2(\mathbf{r}_2) \langle \beta\alpha | \alpha\beta \rangle + |\psi_2(\mathbf{r}_1)|^2 |\psi_1(\mathbf{r}_2)|^2 \langle \beta\alpha | \beta\alpha \rangle \} \quad (33)$$

$$= \frac{1}{2} \{ |\psi_1(\mathbf{r}_1)|^2 |\psi_2(\mathbf{r}_2)|^2 + |\psi_2(\mathbf{r}_1)|^2 |\psi_1(\mathbf{r}_2)|^2 \} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (35)$$

Dies ist die übliche (spinunabhängige) Wahrscheinlichkeit dafür, Elektron 1 im Volumenelement  $d\mathbf{r}_1$  um  $\mathbf{r}_1$  und gleichzeitig Elektron 2 im Volumenelement  $d\mathbf{r}_2$  um  $\mathbf{r}_2$  zu finden. Im ersten Summanden befindet sich Elektron 1 im Ortsorbital  $\psi_1$  und Elektron 2 im Ortsorbital  $\psi_2$ , im zweiten Summanden ist es umgekehrt. Die Gesamtwahrscheinlichkeit ist offenbar der Mittelwert aus diesen beiden Termen, was der Ununterscheidbarkeit der Elektronen korrekt Rechnung trägt. Beide Terme sind jedoch einfache Produkte aus den jeweiligen Einzelwahrscheinlichkeiten, ganz genauso wie im einfachen (nicht antisymmetrisierten) Hartree-Produkt. Dies ist im Spezialfall  $\psi_1 = \psi_2$  besonders offensichtlich:

$$P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = |\psi_1(\mathbf{r}_1)|^2 |\psi_1(\mathbf{r}_2)|^2 \quad (36)$$

Ganz allgemein gibt es in einer  $N$ -Elektronen-Wellenfunktion der Form einer einzigen Slaterdeterminante *keine* Korrelation zwischen Elektronen mit entgegengesetztem Spin. Insbesondere ist  $P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \neq 0$ ; die Wahrscheinlichkeit dafür, zwei Elektronen mit entgegengesetztem Spin am selben Punkt im Raum zu finden, ist also nicht Null, es gibt kein Coulomb-Loch. Dies kann unter Einfluß des  $N$ -Teilchen-Hamiltonoperators nicht mehr richtig sein, da er den  $1/r_{12}$ -Operator enthält, der für Coulomb-Abstoßung

zwischen den negativ geladenen Elektronen führt. Allein deshalb kann eine  $N$ -Elektronen-Wellenfunktion in Form einer einzigen Slaterdeterminante bei Auftreten entgegengesetzter Spins niemals eine exakte Lösung einer  $N$ -Elektronen-Schrödinger-gleichung sein (unglücklicherweise gibt es in der Praxis fast immer entgegengesetzte Spins, durch Spinpaarung in den energetisch tiefsten Ortsorbitalen).

**Fall 2:** Die beiden Elektronen haben parallelen Spin und besetzen verschiedene Ortsorbitale, zum Beispiel:

$$\chi_1(\mathbf{x}_1) = \psi_1(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_1) \quad (37)$$

$$\chi_2(\mathbf{x}_2) = \psi_2(\mathbf{r}_2)\alpha(\omega_2) \quad (38)$$

Nach zu oben völlig analogem Vorgehen erhalten wir jetzt jedoch:

$$P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{2} \{ |\psi_1(\mathbf{r}_1)|^2 |\psi_2(\mathbf{r}_2)|^2 + |\psi_2(\mathbf{r}_1)|^2 |\psi_1(\mathbf{r}_2)|^2 - \psi_1^*(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_1)\psi_2^*(\mathbf{r}_2)\psi_1(\mathbf{r}_2) - \psi_2^*(\mathbf{r}_1)\psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_1^*(\mathbf{r}_2)\psi_2(\mathbf{r}_2) \} \quad (39)$$

Hier ist die Gesamtwahrscheinlichkeit kein Produkt der Einzelwahrscheinlichkeiten mehr (weder in einfachem Sinne noch als Mittelwert zweier Terme aufgrund der Antisymmetrie), sondern die gemischten Terme, die oben aufgrund der Orthogonalität der Spinfunktionen  $\alpha$  und  $\beta$  wegfielen, bleiben hier erhalten, da für alle hier auftretenden Spinintegrale gilt:  $\langle \alpha\alpha | \alpha\alpha \rangle = 1$ .

Ganz allgemein gibt es in einer  $N$ -Elektronen-Wellenfunktion der Form einer einzigen Slaterdeterminante (*Fermi*-)Korrelation zwischen Elektronen mit parallelem Spin. In Gl. 39 wird  $P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1) = 0$ , aufgrund der Minuszeichen in dieser Gleichung, die letztlich aus der Determinantenform der Wellenfunktion und damit aus der Antisymmetrisierung herrühren. Die Wahrscheinlichkeit dafür, zwei Elektronen mit parallelem Spin am selben Punkt im Raum zu finden, ist also Null; um jedes Elektron gibt es ein *Fermi-Loch*, Elektronen mit parallelem Spin gehen sich also aus dem Weg, allein aufgrund der Antisymmetrisierung in der Konstruktion der Wellenfunktion (ohne jeglichen Einfluß der Coulomb-Abstoßung der negativen Ladungen).

Beachte, daß wir weder  $\psi_1 = \psi_2$  noch  $\psi_1 \neq \psi_2$  (noch  $\langle \psi_1 | \psi_2 \rangle = 0$  oder  $= 1$ ) verwendet haben; daher ist dieser Befund unabhängig von den beteiligten Ortsfunktionen. In einer solchen  $N$ -Elektronen-Wellenfunktion gehen sich Elektronen mit parallelem Spin also immer aus dem Weg, sowohl „innerhalb eines Ortsorbitals als auch außerhalb“ (Vorsicht: saloppe Sprechweise, im Widerspruch zur Ununterscheidbarkeit der Elektronen!).

## Notationsfallen bei Coulomb- und Austauschintegralen

Die verschiedenen Notationskonventionen („physikalisch“ und „chemisch“) können gerade bei Coulomb- und Austauschintegralen zur Verwirrung führen:

Unproblematisch ist natürlich diese triviale Identität:

$$J_{ii} = K_{ii} \quad (40)$$

die sich direkt aus den Definitionen ergibt. Einigermaßen unverfänglich sind auch noch folgende Identitäten:

$$J_{ij}^* = J_{ij} \quad , \quad J_{ji} = J_{ij} \quad (41)$$

$$K_{ij}^* = K_{ij} \quad , \quad K_{ji} = K_{ij} \quad (42)$$

Diese ergeben sich völlig zwanglos aus der voll ausgeschriebenen Notation durch Berücksichtigung der beliebigen Kommutativität unter dem Integral (der  $1/r_{12}$ -Operator ist ein rein multiplikativer Faktor) bzw. durch Vertauschung der Integrations-Dummy-Indices (= Vertauschung der Teilchenlabels 1 und 2). Diese Beziehungen gelten natürlich gleichermaßen für komplexe und reelle Orts- und Spinorbitale.

Extrem verwirrend sind jedoch folgende Identitäten für Austauschintegrale, die nur für die in der Quantenchemie im engeren Sinne üblichen reellen Orbitale gelten:

$$K_{ij} := (ij|ji) = (ij|ij) \neq \langle ij|ij \rangle = J_{ij} \quad (43)$$

$$K_{ij} := (ij|ji) = (ji|ji) \neq \langle ji|ji \rangle = \langle ij|ij \rangle = J_{ij} \quad (44)$$

$$K_{ij} := \langle ij|ji \rangle = \langle ii|jj \rangle \neq (ii|jj) = J_{ij} \quad (45)$$

$$K_{ij} := \langle ij|ji \rangle = \langle jj|ii \rangle \neq (jj|ii) = (ii|jj) = J_{ij} \quad (46)$$

Mit anderen Worten: Ein Austauschintegral  $K$  in der einen Notation kann aussehen wie ein Coulombintegral  $J$  in der anderen Notation, und umgekehrt – dummerweise muß das aber nicht der Fall sein:

$$K_{ij} = (ij|ji) = \langle ij|ji \rangle \quad (47)$$

Beachte: Auch mit reellen Orbitalen werden Coulomb- und Austauschintegrale niemals gleich: In einem Coulombintegral hat immer das eine Orbital die Koordinaten von Elektron 1 und das andere Orbital die Koordinaten von Elektron 2; in Chemiker-Notation müssen also immer die beiden Indices im „bra“ gleich sein (und zwangsläufig dann auch im „ket“), in Physiker-Notation müssen die jeweils ersten Indices im „bra“ und „ket“ gleich sein (und dann sind zwangsläufig auch die zweiten Indices gleich). Umgekehrt kommen in einem Austauschintegral immer beide Orbitale mit beiden Elektronenkoordinaten vor; in Chemiker-Notation müssen also immer die beiden Indices im „bra“ unterschiedlich sein (und zwangsläufig dann auch im „ket“), in Physiker-Notation müssen die jeweils ersten Indices im „bra“ und „ket“ unterschiedlich sein (und dann sind zwangsläufig auch die zweiten Indices unterschiedlich).



## Wann und warum treten Austauschintegrale auf?

Als Beispiel bilden wir die Energien der in einem der vorigen Beispiele auftretenden Slaterdeterminanten für zwei Elektronen:

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = |\chi_1(\mathbf{x}_1)\chi_2(\mathbf{x}_2)\rangle \quad (48)$$

mit zwei verschiedenen Spin-Konfigurationen:

$$\text{Fall 1: } \begin{cases} \chi_1(\mathbf{x}_1) = \psi_1(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_1) =: \psi_1(\mathbf{r}_1) \\ \chi_2(\mathbf{x}_2) = \psi_2(\mathbf{r}_2)\beta(\omega_2) =: \bar{\psi}_2(\mathbf{r}_2) \end{cases} \quad (49)$$

$$\text{Fall 2: } \begin{cases} \chi_1(\mathbf{x}_1) = \psi_1(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_1) =: \psi_1(\mathbf{r}_1) \\ \chi_2(\mathbf{x}_2) = \psi_2(\mathbf{r}_2)\alpha(\omega_2) =: \psi_2(\mathbf{r}_2) \end{cases} \quad (50)$$

Mit der üblichen Gleichung

$$E = \langle K | \hat{H}_{el} | K \rangle = \sum_m^N [m|h|m] + \sum_m^N \sum_{n>m}^N \{ [mm|nn] - [mn|nm] \} \quad (51)$$

für die Energie einer Slaterdeterminante in Spinorbitalen (also *vor* Spinintegration) erhalten wir im **Fall 1**:

$$E_1 = [\psi_1|h|\psi_1] + [\bar{\psi}_2|h|\bar{\psi}_2] + [\psi_1\psi_1|\bar{\psi}_2\bar{\psi}_2] - [\psi_1\bar{\psi}_2|\bar{\psi}_2\psi_1] \quad (52)$$

Mit Faktorisierung der Integrale in Orts- und Spinkoordinaten und den üblichen Resultaten formaler Spinintegration für zwei Elektronen (Vorsicht: hier Physiker-Notation!)

$$\langle \alpha(1)\beta(2) | \alpha(1)\beta(2) \rangle = 1 \quad , \quad \langle \alpha(1)\beta(2) | \beta(1)\alpha(2) \rangle = 0 \quad (53)$$

wird daraus

$$E_1 = (1|h|1) + (2|h|2) + (11|22) - 0 \quad (54)$$

$$= h_{11} + h_{22} + J_{12} \quad (55)$$

Wie im obigen Beispiel anhand der Wahrscheinlichkeiten schon diagnostiziert, gibt es hier keine (Fermi-)Korrelation zwischen Elektronen mit entgegengesetztem Spin; die Slaterdeterminante verhält sich also in dieser Hinsicht nicht anders als das einfache Hartree-Produkt. Daher tritt im Energieausdruck neben den Eielektronenintegralen auch nur ein Coulombintegral als Vertreter der klassischen Coulomb-Wechselwirkung zwischen verschmierten Ladungswolken auf.

Anders im **Fall 2**: Hier liefert die Verwendung des Energieausdrucks das Resultat

$$E_2 = [\psi_1|h|\psi_1] + [\psi_2|h|\psi_2] + [\psi_1\psi_1|\psi_2\psi_2] - [\psi_1\psi_2|\psi_2\psi_1] \quad (56)$$

Bei Spinintegration sind hier alle Spinintegrale trivial Eins, und wir erhalten:

$$E_2 = (1|h|1) + (2|h|2) + (11|22) - (12|21) \quad (57)$$

$$= h_{11} + h_{22} + J_{12} - K_{12} \quad (58)$$

Hier gibt es Fermi-Korrelation zwischen den beiden Elektronen mit parallelem Spin, und es tritt zusätzlich zum obigen Resultat ein Austauschintegral auf. Sein Auftreten ist also Ausdruck eben dieser Fermi-Korrelation zwischen parallelen Spins, die ihrerseits aus der Kombination von Antisymmetrisierung und lediglich zwei Spinfunktionen herrührt. Das Austauschintegral  $K_{12}$  ist positiv, daher ist  $E_2 < E_1$ ; Fall 2 ist also energetisch günstiger als Fall 1, was man intuitiv als Abschirmung der Coulomb-Abstoßung zwischen den Elektronen durch die Austausch-, „wechselwirkung“ verstehen kann.

## Herleitung der Hartree-Fock-Gleichungen

Im *closed-shell-restricted*-Fall ist die Energie einer Slaterdeterminante gegeben durch:

$$E_0 = 2 \sum_m^{N/2} (m|h|m) + \sum_m^{N/2} \sum_n^{N/2} \{2(mm|nn) - (mn|nm)\} \quad (59)$$

Wir wollen diesen Ausdruck durch Variation der Orbitale  $\psi_m$  minimieren. Dabei wollen wir allerdings die Nebenbedingung berücksichtigen, daß die Orbitale orthonormal bleiben sollen:

$$\langle m|n \rangle = \delta_{mn} \quad (60)$$

Dies ergibt schlicht einfachere Ausdrücke. Außerdem ist eine weitere Energieminimierung durch das Aufgeben dieser Bedingung im *closed-shell*-Fall ohnehin nicht möglich, da dort die „Fermi-WW“ in der Slaterdeterminante die Nicht-Orthogonalitäten beseitigt.

Im Sinne einer Lagrange-Minimierung mit Nebenbedingungen minimieren wir daher das Funktional:

$$\mathcal{L}[\{\psi_m\}] = E_0[\{\psi_m\}] - 2 \sum_{m=1}^{N/2} \sum_{n=1}^{N/2} \epsilon_{mn} (\langle m|n \rangle - \delta_{mn}) \quad (61)$$

(Der Faktor 2 vor der Doppelsumme ist ein Trick, um weiter unten eine 2 ohne Notationsänderung herauskürzen zu können.) Dabei muß die Matrix  $\epsilon$  der Lagrange-Multiplikatoren hermitesch sein:

$$\epsilon_{nm} = \epsilon_{mn}^* \quad (62)$$

wie sich leicht zeigen läßt: Da  $\mathcal{L}$ ,  $E_0$  und  $\delta_{mn}$  reell sind und per Definition  $\langle m|n \rangle = \langle n|m \rangle^*$  gilt (d.h.: ohne  $m > n$  in der Doppelsumme sind die Nebenbedingungen nicht alle unabhängig voneinander), lautet das konjugiert Komplexe von Gl. 61:

$$\mathcal{L} = E_0 - 2 \sum_m \sum_n \epsilon_{mn}^* (\langle n|m \rangle - \delta_{mn}) \quad (63)$$

Die rechte Seite dieser Gleichung muß daher mit der rechten Seite von Gl. 61 selbst identisch sein. Vertauschen wir zusätzlich noch die Namen der Summationsindices in einer der Doppelsummen, erhalten wir für jeden Summationsterm:

$$\epsilon_{mn} (\langle m|n \rangle - \delta_{mn}) = \epsilon_{nm}^* (\langle n|m \rangle - \delta_{mn}) \quad (64)$$

woraus sich direkt die Behauptung Gl. 62 ergibt.

Wir wollen nun die Orbitale funktionsmäßig variieren, wir machen also die Ersetzung

$$\psi_m \rightarrow \psi_m + \delta\psi_m \quad (65)$$

Für beliebige Wellenfunktionen  $\Psi$  und Hamiltonoperatoren  $\hat{H}$  gilt:

$$E(\Psi + \delta\Psi) = \langle \Psi + \delta\Psi | H | \Psi + \delta\Psi \rangle \quad (66)$$

$$= E(\Psi) + \{ \langle \delta\Psi | H | \Psi \rangle + \langle \Psi | H | \delta\Psi \rangle \} + \dots \quad (67)$$

$$= E(\Psi) + \delta E + \dots \quad (68)$$

und wir sind bei einem Extremum der Energie, wenn die erste Variation der Energie verschwindet:

$$\delta E = 0 \quad (69)$$

(Dies reicht eigentlich nicht zur Ermittlung eines Minimums, aber in der Praxis erreicht man mit Hartree-Fock typischerweise keine Maxima.)

Daher setzen wir hier die erste Variation von  $\mathcal{L}$  gleich Null. Unter Berücksichtigung diverser technischer Feinheiten wie dieser:

$$\delta(\delta_{mn}) = 0 \quad (70)$$

$$\langle \psi_m | h | \delta \psi_m \rangle = \langle \delta \psi_m | h | \psi_m \rangle^* \quad (71)$$

$$(\psi_m \delta \psi_m | \psi_n \psi_n) = (\delta \psi_m \psi_m | \psi_n \psi_n)^* \quad (72)$$

$$\sum_{mn} (\psi_m \psi_m | \delta \psi_n \psi_n) = \sum_{mn} (\psi_n \psi_n | \delta \psi_m \psi_m) \quad (73)$$

$$= \sum_{mn} (\delta \psi_m \psi_m | \psi_n \psi_n) \quad (74)$$

erhalten wir dafür:

$$\begin{aligned} \delta \mathcal{L} = & 2 \sum_m \langle \delta \psi_m | h | \psi_m \rangle + 2 \sum_{mn} \{2(\delta \psi_m \psi_m | \psi_n \psi_n) - (\delta \psi_m \psi_n | \psi_n \psi_m)\} \\ & - 2 \sum_{mn} \epsilon_{mn} \langle \delta \psi_m | \psi_n \rangle + c.c. = 0 \end{aligned} \quad (75)$$

Da die Variationen  $\delta \psi_m$  für verschiedene  $m$  unabhängig sind, muß jeder Term in der Summe über  $m$  für sich verschwinden. In ähnlicher Weise sind die Variationen im eigentlichen Ausdruck und die im konjugiert komplexen „unabhängig“ (Real- und Imaginärteil einer komplexen Zahl sind unabhängige Größen, aber die Darstellung als komplexe Zahl und die dazu konjugiert komplexe Zahl ist zur Darstellung in Real- und Imaginärteil äquivalent und entspricht ebenfalls zwei „Freiheitsgraden“) und müssen einzeln verschwinden. Mit etwas Umordnung erhalten wir somit:

$$\langle \delta \psi_m | h | \psi_m \rangle + \sum_n \{2(\delta \psi_m \psi_m | \psi_n \psi_n) - (\delta \psi_m \psi_n | \psi_n \psi_m)\} = \sum_n \epsilon_{mn} \langle \delta \psi_m | \psi_n \rangle \quad (76)$$

Mit der üblichen Definition des closed-shell-Fock-Operators

$$\hat{f}(1) = \hat{h}(1) + \sum_n \{2\hat{j}_n(1) - \hat{k}_n(1)\} \quad (77)$$

können wir dies verkürzt schreiben als:

$$\langle \delta \psi_m | f | \psi_m \rangle = \sum_n \epsilon_{mn} \langle \delta \psi_m | \psi_n \rangle \quad (78)$$

$$= \langle \delta \psi_m | \sum_n \epsilon_{mn} | \psi_n \rangle \quad (79)$$

Da dies für beliebige Variationen  $\langle \delta \psi_m |$  gelten muß, muß diese Gleichung für die „kets“ alleine gelten, und wir erhalten:

$$\hat{f} | \psi_m \rangle = \sum_n \epsilon_{mn} | \psi_n \rangle \quad (80)$$

Dies sind bereits „fast“ die Hartree-Fock-Gleichungen; diese Variante in Gl. 80 wird oft als nicht-kanonische HF-Gleichungen bezeichnet. Multiplikation dieser Gleichung von links mit  $\langle \psi_n |$  liefert

$$\epsilon_{mn} = \langle \psi_n | \hat{f} | \psi_m \rangle \quad (81)$$

wodurch sich die Matrix  $\epsilon$  als Fock-Matrix in der Basis der Orbitale  $\psi_m$  erweist. Da nach Gl. 62 die Matrix  $\epsilon$  der Lagrange-Multiplikatoren hermitesch ist, muß es eine unitäre Transformationsmatrix  $U$  geben, die die Matrix  $\epsilon$  durch Transformation der Basisfunktionen  $\psi_m$  diagonalisiert. Durch eine solche Transformation wird  $\psi_m$  in eine Linearkombination aller Funktionen  $\psi_n$  überführt. Die Gesamtwellenfunktion des  $N$ -Elektronensystems ist jedoch eine (Slater-)Determinante dieser Orbitale und als solche invariant gegenüber solchen Transformationen (siehe Mathematik für Chemiker). Mithin ist die Gesamtenergie  $E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle$  auch invariant gegenüber solchen Transformationen. Es muß also einen Satz von transformierten Orbitalen geben, in denen die Matrix  $\epsilon$  diagonal ist. In diesem Orbitalsatz erhalten die HF-Gleichungen ihre „kanonische“ Form:

$$\hat{f}|\psi_m\rangle = \epsilon_m|\psi_m\rangle \quad (82)$$

Beachte, daß diese unitäre Transformationsmatrix  $U$  hier (scheinbar) eine reine Formalität ist: In der Praxis lösen wir natürlich direkt die kanonischen HF-Gleichungen. Wegen der Invarianz von  $\Psi$  und  $E$  gegenüber unitären Transformationen können wir jedoch *nach* der Ermittlung der kanonischen Orbitale, die i.A. delokalisierten Charakter haben, diese nach Gutdünken unitär transformieren und z.B. einen äquivalenten Satz von Orbitalen erzeugen, der eher der chemischen Vorstellung von lokalisierten Bindungen und „Elektronenpaaren“ entspricht.

## Herleitung des Hellmann-Feynman-Theorems

Ein zeitunabhängiger Hamiltonoperator  $\hat{H}$  hänge unter anderem von einem Parameter  $\lambda$  ab. Die Wellenfunktion  $\Psi$  sei eine exakte Eigenfunktion von  $\hat{H}$ :

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (83)$$

Außerdem sei  $\Psi$  normiert:

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = 1 \quad (84)$$

Die Ableitung der Energie  $E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$  nach  $\lambda$  ist dann:

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda} = \frac{\partial}{\partial \lambda} \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \quad (85)$$

Da  $\hat{H}$  von  $\lambda$  abhängt, wird im allgemeinen  $\Psi$  ebenfalls von  $\lambda$  abhängen. Als Hilfsmittel wäre eigentlich noch zu beweisen, daß man die Ableitung des Ausdrucks  $\hat{H}\Psi$  wie bei einem normalen Produkt zweier Funktionen bilden kann (zumindest bei Matrix-Vektor-Darstellung in irgendeiner Basis ist das jedoch (fast) sofort klar):

$$\frac{\partial}{\partial \lambda} (\hat{H}\Psi) = \left( \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} \right) \Psi + \hat{H} \left( \frac{\partial \Psi}{\partial \lambda} \right) \quad (86)$$

Damit ergibt sich für  $\partial E / \partial \lambda$ :

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda} = \left\langle \frac{\partial \Psi}{\partial \lambda} \middle| \hat{H} \right| \Psi \rangle + \left\langle \Psi \middle| \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} \right| \Psi \rangle + \left\langle \Psi \middle| \hat{H} \right| \frac{\partial \Psi}{\partial \lambda} \rangle \quad (87)$$

Nutzen wir jetzt Gl. 83 und die Hermitizität von  $\hat{H}$  aus

$$\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \Rightarrow \langle \Psi | \hat{H}^\dagger = \langle \Psi | E^* \Rightarrow \langle \Psi | \hat{H} = \langle \Psi | E \quad (88)$$

erhalten wir:

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda} = \left\langle \Psi \middle| \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} \right| \Psi \rangle + \left( \left\langle \frac{\partial \Psi}{\partial \lambda} \middle| \hat{H} \right| \Psi \rangle + \left\langle \Psi \middle| \hat{H} \right| \frac{\partial \Psi}{\partial \lambda} \rangle \right) \quad (89)$$

$$= \left\langle \Psi \middle| \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} \right| \Psi \rangle + E \left( \left\langle \frac{\partial \Psi}{\partial \lambda} \middle| \Psi \right\rangle + \left\langle \Psi \middle| \frac{\partial \Psi}{\partial \lambda} \right\rangle \right) \quad (90)$$

Ableitung der Normierungsbedingung Gl. 84 nach  $\lambda$  liefert jedoch:

$$\frac{\partial}{\partial \lambda} \langle \Psi | \Psi \rangle = \left\langle \frac{\partial \Psi}{\partial \lambda} \middle| \Psi \right\rangle + \left\langle \Psi \middle| \frac{\partial \Psi}{\partial \lambda} \right\rangle = 0 \quad (91)$$

Damit erhalten wir schließlich das Endresultat

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda} = \left\langle \Psi \middle| \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} \right| \Psi \rangle, \quad (92)$$

das besagt, daß wir bei der Ableitung der Energie nach einem Parameter  $\lambda$  lediglich die Ableitung des Hamiltonoperators nach  $\lambda$  berücksichtigen müssen, nicht jedoch die Ableitung der Wellenfunktion – vorausgesetzt, daß die Wellenfunktion eine exakte Eigenfunktion ist. Dieses Theorem wird Hellmann und Feynman zugeschrieben. Spätere Autoren konnten zeigen, daß das Theorem nicht nur für die exakte Wellenfunktion, sondern auch für vollständig variationsmäßig optimierte HF- und MCSCF-Wellenfunktionen gilt.

## Fehlerverhalten der Hellmann-Feynman-Kräfte

Nehmen wir an, die fehlerbehaftete Wellenfunktion sei  $|\tilde{\Psi}\rangle$ , und der Fehler werde beschrieben durch das  $\epsilon$ -fache des Vektors  $|X\rangle$ , der natürlich auf der exakten Wellenfunktion  $|\Psi\rangle$  senkrecht stehen muß:

$$|\tilde{\Psi}\rangle = |\Psi\rangle + \epsilon|X\rangle \quad , \quad \langle X|\Psi\rangle = 0 \quad (93)$$

Dann ist die Ableitung der fehlerbehafteten Energie  $\tilde{E}$  nach dem vollständigen Ausdruck gegeben durch:

$$\frac{\partial \tilde{E}}{\partial \lambda} = \frac{\partial}{\partial \lambda} \left( \langle \Psi + \epsilon X | \hat{H} | \Psi + \epsilon X \rangle \right) \quad (94)$$

$$= \frac{\partial}{\partial \lambda} \left( \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle + \epsilon \langle X | \hat{H} | \Psi \rangle + \epsilon \langle \Psi | \hat{H} | X \rangle + \epsilon^2 \langle X | \hat{H} | X \rangle \right) \quad (95)$$

Unter Ausnutzung von  $\hat{H}\Psi = E\Psi$ , der Hermitizität von  $\hat{H}$ , des Hellmann-Feynman-Theorems für  $\Psi$  sowie der Bedingung  $\langle X|\Psi\rangle = 0$  reduziert sich dies auf:

$$\frac{\partial \tilde{E}}{\partial \lambda} = \left\langle \Psi \left| \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} \right| \Psi \right\rangle + \frac{\partial}{\partial \lambda} \epsilon^2 \langle X | \hat{H} | X \rangle \quad (96)$$

$$= \frac{\partial E}{\partial \lambda} + \epsilon^2 \left( 2 \operatorname{Re} \left\langle \frac{\partial X}{\partial \lambda} \left| \hat{H} \right| X \right\rangle + \left\langle X \left| \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} \right| X \right\rangle \right) \quad (97)$$

Der Fehler gegenüber der exakten Ableitung ist also von der Ordnung  $\epsilon^2$  (unter der plausiblen Annahme, daß der Fehler  $\partial X/\partial \lambda$  von gleicher Ordnung ist wie  $X$  selbst). Setzen wir dagegen unsere fehlerbehaftete Wellenfunktion  $\tilde{\Psi}$  in den Hellmann-Feynman-Ausdruck ein, erhalten wir:

$$\frac{\partial \tilde{E}}{\partial \lambda} = \left\langle \Psi \left| \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} \right| \Psi \right\rangle + \epsilon \left( \left\langle \Psi \left| \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} \right| X \right\rangle + \left\langle X \left| \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} \right| \Psi \right\rangle \right) + \mathcal{O}(\epsilon^2) \quad (98)$$

Hier verschwindet der Term in runden Klammern nicht, da im allgemeinen  $\Psi$  keine Eigenfunktion von  $\partial \hat{H}/\partial \lambda$  ist; daher ist der Fehler von der Ordnung  $\epsilon$ . In typischen Rechnungen in der Praxis kann sich das so stark auswirken, daß Hellmann-Feynman-Kräfte im Vergleich zu den nach Gl. 87 berechneten sogar das falsche Vorzeichen haben oder daß aus ihnen ein nicht-verschwindender linearer Gesamtimpuls oder ein nicht-verschwindender Gesamtdrehimpuls auf die Kerne resultiert (zum Beispiel sind bei einem heteronuklearen zweiatomigen Molekül AB die auf A wirkenden Hellmann-Feynman-Kräfte nicht notwendigerweise gleich und entgegengesetzt zu den auf B wirkenden).

## Konjugierte Richtungen in der Geometrieoptimierung

Approximiere Energie-Funktion durch eine Taylorreihe bis zur 2. Ordnung:

$$E(\mathbf{x}) = E(\mathbf{x}_0) + \mathbf{g} \cdot \mathbf{s} + \frac{1}{2} \mathbf{s} \cdot \mathbf{H} \mathbf{s} \quad (99)$$

mit dem Gradienten  $\mathbf{g}$ , der Hesseschen Matrix  $\mathbf{H}$  und der Schrittweite  $\mathbf{s} = \mathbf{x} - \mathbf{x}_0$ .

Der Gradient von  $E$  in der Näherung von Gl. 99 ist:

$$\nabla E = \mathbf{H} \mathbf{s} + \mathbf{g} \quad (100)$$

Die Änderung dieses Gradienten bei Bewegung in einer Richtung ist daher:

$$\delta(\nabla E) = \mathbf{H} \delta(\mathbf{s}) \quad (101)$$

Wenn wir im Verlauf einer iterativen Geometrieoptimierung also zunächst in der Richtung  $\mathbf{s}_i$  einen line-search durchgeführt und somit ein Minimum in dieser Richtung in dieser Richtung gefunden haben (Gradientenkomponente in dieser Richtung ist Null), möchten wir beim nächsten Schritt in die Richtung  $\mathbf{s}_j$  diesen Erfolg beibehalten. Das geht nur dann, wenn die Änderung des Gradienten, die wir durch die Bewegung in die neue Richtung  $\mathbf{s}_j$  erzeugen, auf der vorigen Richtung  $\mathbf{s}_i$  senkrecht steht:

$$\mathbf{s}_i \cdot \delta(\nabla E)_j = 0 \quad (102)$$

Mit Gl. 101 wird daraus:

$$\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{H} \mathbf{s}_j = 0 \quad (103)$$

Vektoren, die die Bedingung von Gl. 103 erfüllen, heißen zueinander *konjugiert*.

## Normalkoordinatenanalyse

In einer hinreichend kleinen Umgebung des Punktes  $\mathbf{x}$  kann die potentielle Energie  $V$  in eine Taylorreihe entwickelt werden:

$$V(\mathbf{x}) = V(\mathbf{x}_0) + \left(\frac{dV}{d\mathbf{x}}\right)^\dagger (\mathbf{x} - \mathbf{x}_0) + \frac{1}{2}(\mathbf{x} - \mathbf{x}_0)^\dagger \left(\frac{d^2V}{d\mathbf{x}^2}\right) (\mathbf{x} - \mathbf{x}_0) + \dots \quad (104)$$

Ohne Beschränkung der Allgemeinheit kann  $V(\mathbf{x}_0)$  immer Null gewählt werden. Wenn  $\mathbf{x}_0$  ein stationärer Punkt ist, entfällt der Term 1. Ordnung. Dort gilt dann näherungsweise(!):

$$V(\Delta\mathbf{x}) = \frac{1}{2}\Delta\mathbf{x}^\dagger \mathbf{F}\Delta\mathbf{x} \quad (105)$$

Dabei ist  $\mathbf{F}$  identisch zu der oben mit  $\mathbf{H}$  bezeichneten Hesseschen Matrix der zweiten Ableitungen der potentiellen Energie nach den kartesischen Koordinaten der einzelnen Atome. In diesen Koordinaten lautet die Schrödingergleichung für das Molekül aus  $N$  Atomen:

$$\left\{ -\sum_{i=1}^{3N} \frac{1}{2M_i} \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{1}{2}\Delta\mathbf{x}^\dagger \mathbf{F}\Delta\mathbf{x} \right\} \Psi = E\Psi \quad (106)$$

Aus formalen Gründen transformiert man nun auf (verallgemeinerte) massengewichtete Auslenkungskoordinaten:

$$y_i = \sqrt{M_i} \Delta x_i \quad , \quad \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} = \frac{1}{M_i} \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} \quad (107)$$

was man mit Hilfe der Matrizen  $\mathbf{G}$  oder  $\mathbf{M}$  ausdrücken kann:

$$\mathbf{F}\mathbf{G} = \tilde{\mathbf{F}} = (\mathbf{M}^{-1/2})^\dagger \mathbf{F}\mathbf{M}^{-1/2} \quad (108)$$

Offensichtlich ist  $G_{ij} = 1/\sqrt{M_i M_j}$ . Damit wird aus Gl. 106:

$$\left\{ -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{1}{2}\mathbf{y}^\dagger \tilde{\mathbf{F}}\mathbf{y} \right\} \Psi = E\Psi \quad (109)$$

$$\left\{ -\frac{1}{2}\dot{\mathbf{y}}^\dagger \dot{\mathbf{y}} + \frac{1}{2}\mathbf{y}^\dagger \tilde{\mathbf{F}}\mathbf{y} \right\} \Psi = E\Psi \quad (110)$$

Da der Operator der potentiellen Energie hermitesch ist, kann man eine unitäre Transformation  $\mathbf{U}$  angeben, die ihn zur Diagonalmatrix  $\mathbf{f}$  diagonalisiert:

$$\mathbf{U}\tilde{\mathbf{F}}\mathbf{U}^\dagger = \mathbf{f} \quad (111)$$

Diese Transformation überführt die Koordinaten  $\mathbf{y}$  in die Normalkoordinaten  $\mathbf{q}$ :

$$\mathbf{y} = \mathbf{U}^\dagger \mathbf{q} \quad , \quad \mathbf{y}^\dagger = \mathbf{q}^\dagger \mathbf{U} \quad , \quad \mathbf{q} = \mathbf{U}\mathbf{y} \quad (112)$$

Damit wird der Term der potentiellen Energie in Gl. 110 diagonal:

$$\frac{1}{2}\mathbf{y}^\dagger \tilde{\mathbf{F}}\mathbf{y} = \frac{1}{2}\mathbf{q}^\dagger \mathbf{U}\tilde{\mathbf{F}}\mathbf{U}^\dagger \mathbf{q} = \frac{1}{2}\mathbf{q}^\dagger \mathbf{f}\mathbf{q} \quad (113)$$

Der Term der kinetischen Energie bleibt diagonal:

$$-\frac{1}{2}\dot{\mathbf{y}}^\dagger \dot{\mathbf{y}} = -\frac{1}{2}\dot{\mathbf{q}}^\dagger \mathbf{U}\mathbf{U}^\dagger \dot{\mathbf{q}} = -\frac{1}{2}\dot{\mathbf{q}}^\dagger \dot{\mathbf{q}} \quad (114)$$



Mithin wird aus Gl. 110:

$$\left\{ -\frac{1}{2}\dot{\mathbf{q}}^\dagger \dot{\mathbf{q}} + \frac{1}{2}\mathbf{q}^\dagger \mathbf{f}\mathbf{q} \right\} \Psi = E\Psi \quad (115)$$

$$\sum_{i=1}^{3N} \left\{ -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial q_i^2} + \frac{1}{2} f_i q_i^2 \right\} \Psi = E\Psi \quad (116)$$

$$\sum_{i=1}^{3N} \hat{h}(i) \Psi = E\Psi \quad (117)$$

Der Gesamt-Hamiltonoperator des Systems ist also eine Summe aus 1-„Teilchen“-Operatoren  $\hat{h}(i)$ . Deshalb muß die Gesamtwellenfunktion  $\Psi$  ein Produkt aus 1-„Teilchen“-Funktionen  $\psi$  sein:

$$\Psi(q_1, q_2, \dots, q_{3N}) = \psi_1(q_1)\psi_2(q_2) \cdots \psi_{3N}(q_{3N}) \quad (118)$$

Dieses nicht-antisymmetrisierte Hartree-Produkt ist hier eine akzeptable Wellenfunktion, da es sich bei den „Teilchen“ um „Schwingungs-Teilchen“ (*Phononen*) handelt, die keine Fermionen, sondern Bosonen sind.

Jeder der 1-Phononen-Operatoren  $\hat{h}(i)$  hat die Form eines harmonischen Oszillators (was angesichts der quadratischen Approximation Gl. 105 wenig verwundert). Aus den Eigenwerten  $f_i$  kann man die Schwingungsfrequenzen dieser harmonischen Oszillatoren gewinnen:

$$\nu_i = \frac{1}{2\pi} \sqrt{f_i} \quad (119)$$

## Intermediäre Normierung in der Störungstheorie

Wir zerlegen den Gesamt-Hamiltonoperator sowie die exakte Energie und Wellenfunktion formal gemäß

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \lambda \hat{H}^{(1)} \quad (120)$$

$$E = E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \lambda^3 E^{(3)} + \dots \quad (121)$$

$$\Psi = \Psi^{(0)} + \lambda \Psi^{(1)} + \lambda^2 \Psi^{(2)} + \lambda^3 \Psi^{(3)} + \dots \quad (122)$$

Multiplikation von Gl. 122 mit  $\langle \Psi^{(0)} |$  liefert

$$\langle \Psi^{(0)} | \Psi \rangle = \langle \Psi^{(0)} | \Psi^{(0)} \rangle + \lambda \langle \Psi^{(0)} | \Psi^{(1)} \rangle + \lambda^2 \langle \Psi^{(0)} | \Psi^{(2)} \rangle + \dots \quad (123)$$

In intermediärer Normierung

$$\langle \Psi^{(0)} | \Psi^{(0)} \rangle = 1 \quad (124)$$

$$\langle \Psi^{(0)} | \Psi \rangle = 1 \quad (125)$$

wird daraus:

$$\lambda \langle \Psi^{(0)} | \Psi^{(1)} \rangle + \lambda^2 \langle \Psi^{(0)} | \Psi^{(2)} \rangle + \dots = 0. \quad (126)$$

Diese Gleichung soll für alle Werte von  $\lambda$  gelten, also müssen die Koeffizienten von  $\lambda^n$  auf beiden Seiten gleich sein, und wir erhalten:

$$\langle \Psi^{(0)} | \Psi^{(n)} \rangle = 0 \quad , \quad n \neq 0 \quad (127)$$

Also sind die Störfunktionen  $\Psi^{(n)}$  in allen Ordnungen  $n$  jeweils orthogonal zur ungestörten Wellenfunktion  $\Psi^{(0)}$ .

## Reduktion der Ordnung in der Störungshierarchie

Multiplikation der ersten Gleichungen der Störungshierarchie mit  $\langle \Psi^{(2)} |$ ,  $\langle \Psi^{(1)} |$  bzw.  $\langle \Psi^{(0)} |$  liefert:

$$0 = \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(0)} - E^{(0)} | \Psi^{(2)} \rangle + \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} - E^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle \quad (128)$$

$$0 = \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(0)} - E^{(0)} | \Psi^{(1)} \rangle + \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} - E^{(1)} | \Psi^{(0)} \rangle \quad (129)$$

$$E^{(3)} = \langle \Psi^{(0)} | \hat{H}^{(0)} - E^{(0)} | \Psi^{(3)} \rangle + \langle \Psi^{(0)} | \hat{H}^{(1)} - E^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle \quad (130)$$

Diese Gleichungen können wir folgendermaßen zur Bestimmung von  $E^{(3)}$  ausnutzen:

$$E^{(3)} = \langle \Psi^{(0)} | \hat{H}^{(1)} - E^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle \quad (131)$$

$$= -\langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(0)} - E^{(0)} | \Psi^{(1)} \rangle \quad (132)$$

$$= \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} - E^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle \quad (133)$$

Die Wellenfunktion erster Ordnung reicht also zur Ermittlung der Energie dritter Ordnung aus. Analoge Manipulationen kann man für höhere Ordnungen durchführen.

## Beweis des 1. Theorems von Hohenberg und Kohn

Daß die Dichte  $\rho$  die Elektronenanzahl  $N$  bestimmt, folgt trivial aus der Normierung der Wellenfunktion:

$$\int \rho(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 = N \int \cdots \int |\Psi|^2 d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \cdots d\mathbf{x}_N = N \cdot \langle \Psi | \Psi \rangle = N \cdot 1 = N \quad (134)$$

Daß die Dichte aber auch das „externe“ Potential  $v(\mathbf{r}) = V_{ne} = V_{ext}$  der Kerne bestimmt, ist zwar intuitiv nicht verwunderlich, aber mathematisch weniger leicht zu zeigen. Erfolgreich ist ein Beweis durch *reductio ad absurdum*:

Nehmen wir an, es gäbe zwei externe Potentiale  $v$  und  $v'$ , die sich um mehr als eine triviale, additive Konstante unterscheiden, aber trotzdem dieselbe Dichte  $\rho$  liefern (eine Mindestanforderung dafür, daß  $\rho$  nicht eindeutig das externe Potential  $v$  bestimmt). Dann gibt es aber auch zwei unterschiedliche Hamiltonoperatoren  $\hat{H}$  und  $\hat{H}'$ , die sich im externen Potential unterscheiden, und dementsprechend exakte Grundzustandswellenfunktionen  $\Psi$  und  $\Psi'$ , die dieselbe Dichte liefern, sich aber wegen des unterschiedlichen externen Potentials trotzdem unterscheiden müssen. Wenn wir nun  $\Psi'$  als Versuchsfunktion für  $\hat{H}$  nehmen, erhalten wir nach dem Variationsprinzip (für Wellenfunktionen) eine Energie, die streng größer ist als die exakte Grundzustandsenergie  $E_0$  (nur  $\Psi$  selbst liefert genau  $E_0 = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$ ):

$$E_0 < \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle = \quad (135)$$

$$= \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \Psi' \rangle \quad (136)$$

$$= E'_0 + \int \rho(\mathbf{r}) [v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (137)$$

Umgekehrt kann man  $\Psi$  als Versuchsfunktion für  $\hat{H}'$  verwenden und erhält ganz analog eine streng höhere Energie als  $E'_0$  (nur  $\Psi'$  selbst liefert genau  $E'_0 = \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle$ ):

$$E'_0 < \langle \Psi | \hat{H}' | \Psi \rangle = \quad (138)$$

$$= \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{H}' - \hat{H} | \Psi \rangle \quad (139)$$

$$= E_0 - \int \rho(\mathbf{r}) [v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (140)$$

Addition dieser beiden Ungleichungen liefert den Widerspruch  $E_0 + E'_0 < E_0 + E'_0$ . Also ist die Voraussetzung falsch, daß es zwei externe Potentiale geben kann, die sich um mehr als eine additive Konstante unterscheiden und trotzdem dieselbe Dichte liefern. Also bestimmt  $\rho$  sowohl  $N$  als auch  $v$  eindeutig.

Dieses Theorem ist in keiner Weise konstruktiv. Daher wissen wir zwar, daß es ein exaktes Energie-Funktional  $E[\rho]$  der Dichte geben muß, wissen aber (fast) gar nichts darüber, wie es aussehen könnte.