

5 Theorie der chemischen Bindung

5.1 Heteropolare und homöopolare Bindung

Die heteropolare Bindung eines Moleküls, z. B. des Kochsalzmoleküls NaCl, vgl. Abb. 1, kann elektrostatisch erklärt werden: Bei Annäherung des Na- an das Cl-Atom ist der Übergang eines Elektrons vom Na- zum Cl-Atom energetisch begünstigt und die beiden Ionen werden dann durch eine elektrostatische Bindung zusammengehalten. Der Elektronentransfer bzw. der Potentialunterschied der beiden Kationen im Vergleich zu den ungeladenen Atomen kann jedoch nur quantenmechanisch erklärt werden.

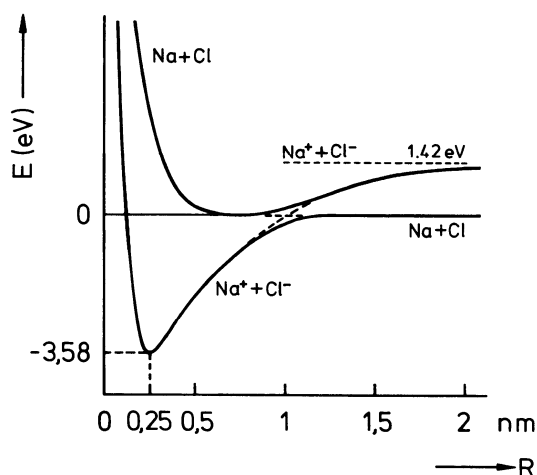


Abb. 5.1 Potentielle Energie E für die ionische und kovalente Bindung eines Chlor- mit einem Natriumatom (Gaszustand) als Funktion des Kernabstandes R , von Abb. 1.2 von Haken, Wolf: Molekülphysik

Bei einer homöopolaren Bindung kommt es zu keinem Ladungstransfer. Als einfachstes Beispiel einer solchen Bindung dient gewöhnlich das Wasserstoffmolekül H_2 . Die wesentlichsten Merkmale dieser Bindung können aber auch am H_2^+ -Ion erläutert werden, das bereits in Kapitel 4.1.2 behandelt worden ist. Zur Wiederholung beginnen wir mit den Gleichungen (4.20) und (4.21) aus Kapitel 4, hier G (5.01-5.02).

5.2 Das Wasserstoff-Molekülion H_2^+

Die Wellenfunktion eines Elektrons im Molekül-Ion, das sich in unmittelbarer Nähe der Kerne A und B aufhält, lässt sich durch die Überlagerung von zwei Atomorbitalen darstellen:

$$\begin{aligned} \psi &= N[\psi_{1s}(A) + \psi_{1s}(B)] \quad \text{und} \\ \psi^2 &= N^2 \left[\{\psi_{1s}(A)\}^2 + \{\psi_{1s}(B)\}^2 + 2\psi_{1s}(A)\psi_{1s}(B) \right] \quad \text{mit} \\ \int \psi^2 d\tau &= 1 \quad \text{und} \quad S = \int \psi_{1s}(A)\psi_{1s}(B) d\tau = \frac{1}{2N^2} - 1. \end{aligned} \quad (5.01)$$

Der Normierungsfaktor N sichert die Einhaltung der für Wellenfunktionen üblichen Normierungsbedingung $\int \psi^2 d\tau = 1$ in Bezug auf das Molekülorbital. S bezeichnet hier das sogenannte Überlappungsintegral. Gleichung (5.01) stellt eine Linearkombination von Atomorbitalen dar (engl. *Linear Combination of Atomic Orbitals* = LCAO). Während die s-Atomorbitale eine Kugelsymmetrie haben, weist das durch G (5.01) definierte Molekülorbital nur eine Rotationssymmetrie bezüglich der Kernverbindungsachse auf. Solche rotationssymmetrischen Elektronendichten werden generell als σ -Orbitale bezeichnet und die Gesamtbezeichnung für den Zustand in G (5.01) ist 1σ -Orbital.

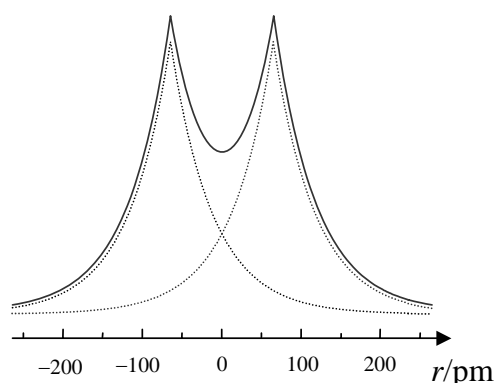


Abb. 5.2 Die symmetrische Wellenfunktion des H_2^+ -Ions nach G (5.01). Die gestrichelten Kurven bezeichnen die Atomorbitale, die ausgezogene Kurve beschreibt die Wellenfunktion des LCAO-Orbitals auf der Kern-Kern-Verbindungsachse.

Abbildung 5.2 verwendet für die Wellenfunktion der Atomorbitale die radiale Abhängigkeit $\psi \approx \exp(-r/a_0)$ mit $a_0 \approx 53$ pm, vgl. Kapitel 4.1.1. Bei der Berechnung der Eigenwerte der Schrödinger-Gleichung nach G (4.11) erhält man Integrale, die das Quadrat der Wellenfunktion eines Atomorbitals enthalten ($\int \psi_1^* \mathcal{H} \psi_1 d\tau$) und damit eine Coulomb-Wechselwirkungsenergie zwischen Elektronenladungsdichte und Kernladung darstellen. Andere sogenannte Austauschintegrale ($\int \psi_1^* \mathcal{H} \psi_2 d\tau$) enthalten das Produkt der Wellenfunktionen der beiden Atomorbitale und charakterisieren den quantenmechanischen Effekt, dass sich ein Elektron teilweise in beiden Zuständen aufhält. Dieses Austauschintegral bewirkt den Bindungseffekt. Eine Plausibilitätserklärung anstelle quantenmechanischer Herleitung und numerischer Berechnung ist mit Hilfe von Abbildung 5.2 möglich:

Für den in Abbildung 5.2 dargestellten LCAO-Zustand ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons zwischen den beiden Kernen relativ groß (man bilde das Quadrat der Wellenfunktion). Die Elektronenladung zwischen den beiden Kernen erfährt eine Anziehung von beiden Kernen, was zu einer Absenkung der potentiellen Energie des Systems führt.

Als Bindungs-Orbitale werden solche Zustände bezeichnet, deren Besetzung durch ein Elektron eine Verringerung der Gesamtenergie E des Moleküls zur Folge hat. Ein Antibindungs-Orbital erhält man, wenn die 1s-Atomorbitale nicht addiert sondern subtrahiert werden:

$$\begin{aligned} \psi' &= N[\psi_{1s}(A) - \psi_{1s}(B)] \text{ und} \\ \psi'^2 &= N^2 \left[\{\psi_{1s}(A)\}^2 + \{\psi_{1s}(B)\}^2 - 2\psi_{1s}(A)\psi_{1s}(B) \right]. \end{aligned} \quad (5.02)$$

Der Term in G (5.2) rechts unten verringert die Elektronendichte zwischen den Kernen und erhöht die Gesamtenergie im Vergleich zu den separierten Atomen. Das Orbital wird mit $1\sigma^*$ bezeichnet, wobei σ wiederum für die Rotationssymmetrie steht, und alle Antibindungs-Orbitale mit einem Stern versehen sind. Eine bildliche Darstellung erhält man leicht, indem man in Abbildung 2 das rechte gestrichelte Atomorbital mit negativen Vorzeichen versieht und wiederum die Summe bildet. Das Quadrat des so erzeugten Antibindungs-Orbitals zeigt eine relativ geringe Ladungsdichte zwischen den Kernen und dementsprechend eine Anhebung der Energie.

In Kapitel 4.1.2 war auf die schlechte Übereinstimmung zwischen dem Ergebnis einer LCAO-Betrachtung und dem experimentellen Befund hingewiesen worden, z. B. $D_e(\text{LCAO}) \approx 1,77$ eV im Gegensatz zu $D_e(\text{Experiment}) \approx 2,6$ eV. Eine Verbesserung lässt sich durch eine Variation der Atomorbitale erreichen. Setzt man z. B. anstelle der radialen Abhängigkeit $\psi \propto \exp(-r/a_0)$ die Funktion $\psi \propto \exp(-r/a)$ mit beliebigen Werten von a ein, ergibt sich für $a = a_0/1,24$ eine gute Übereinstimmung.

5.3 Das Wasserstoffmolekül H₂

5.3.1 Variationsprinzip und Methode von Heitler-London

Die allgemeine (mathematisch beweisbare) Aussage des Variationsprinzips ist, dass die exakte Lösung der Schrödinger-Gleichung zum Eigenwert mit der niedrigsten Energie führt, und demnach durch Variation der Wellenfunktionen mit dem Ziel der Energieminimierung eine Annäherung an die exakte Lösung der Schrödinger-Gleichung möglich ist. Dieses Prinzip ermöglicht die kompliziertere Berechnung der Wellenfunktion für das Wasserstoffmolekül.

Die Methode von Heitler-London verwendet zusätzlich die Spinfunktionen der beiden Elektronen (die jedoch vom Hamiltonian unbeeinflusst sind) und kommt dadurch zu einer mit parallelen Spin verbundenen ungeraden Wellenfunktion ψ_u (antisymmetrisch bzw. ungerade gegenüber Vertauschung der Elektronenortskordinaten) und einer mit dem antiparallelen Spin verbundenen geraden Wellenfunktion ψ_g . Es gilt

$$\Psi_{g,u} = \psi_A(1) \psi_B(2) \pm \psi_A(2) \psi_B(1). \quad (5.03)$$

(1) bzw. (2) macht eine Aussage darüber ob es sich um den Ortsanteil des ersten oder zweiten Elektrons handelt. Für diese Wellenfunktionen werden analytisch die Integrale

$$E = \frac{\int \psi^* \mathcal{H} \psi \, d\tau}{\int \psi^* \psi \, d\tau} \quad (5.04)$$

berechnet und numerisch ausgewertet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.3 dargestellt (ψ_u ist $\uparrow\uparrow$ und ψ_g ist $\downarrow\uparrow$).

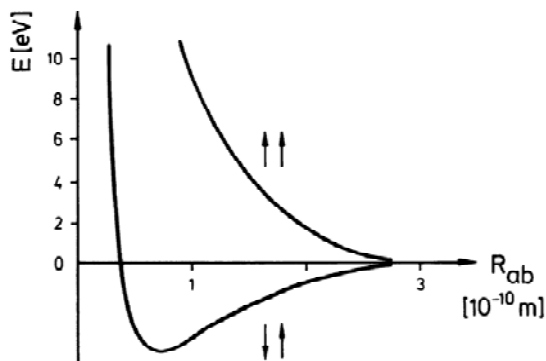


Abb. 5.3 Bindungsenergie des Wasserstoff-Moleküls in Abhängigkeit vom Kernabstand R_{ab} unter Berücksichtigung der abstoßenden Coulomb-Energie zwischen den Kernen. In der unteren Kurve sind die Elektronenspins antiparallel, in der oberen parallel. Aus Abb. 4.12 von Haken, Wolf: Molekülphysik

Das Minimum der Energie kommt wie beim Wasserstoff-Molekülion durch die Austauschintegrale ($\int \psi_1^* \mathcal{H} \psi_2 \, d\tau$) zustande. Die Übereinstimmung von dieser Rechnung ($D_e \approx 3.14$ eV) mit dem Experiment ($D_e \approx 4.48$ eV) ist ebenfalls unbefriedigend, so dass noch weitere bisher nicht berücksichtigte Effekte der Wasserstoffbindung herangezogen werden müssen.

5.3.2 Wasserstoffbindung nach Hund-Mulliken-Bloch

Die Methode von Heitler-London macht keinen Gebrauch von den Atomorbitalen. Bei Verwendung einer Linearkombination von Atomorbitalen (LCAO) zur Berechnung der Molekülorbitale (MO) des Wasserstoffmoleküls (Verfahren nach Hund-Mulliken-Bloch) erhält man weniger gute Resultate als beim Verfahren von Heitler-London. Man geht beim LCAO-Verfahren von G (5.01) aus und setzt nacheinander die beiden Elektronen in den von G (5.01) beschriebenen Zustand ein. Als Lösungsansatz für den Hamiltonoperator, der den Zustand beider Elektronen beschreibt, macht man den Ansatz

$$\Psi(1, 2) = \psi(1) \psi(2) \times \text{Spinfunktionen}(1, 2). \quad (5.05)$$

Von der magnetischen Resonanz übernimmt man die Konvention, dass beim Elektronen- (oder Kern-) Spin $s = 1/2$ der Spinzustand (Richtungsquantenzahl) $m = +1/2$ mit α und der Zustand $m = -1/2$ mit β bezeichnet wird. Benutzt man das Ergebnis der Betrachtungen nach Heitler-London, wonach nur eine antiparallele Spineinstellung ($\alpha\beta$) zur Bindung beiträgt, kann man eine antisymmetrische Spinfunktion

$$\text{Spinfunktion} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] \quad (5.06)$$

verwenden. Dieses Verfahren liefert zwar für das Wasserstoffmolekül schlechtere Werte als Heitler-London, lässt sich jedoch auch auf kompliziertere Moleküle ausdehnen.

5.3.3 Kovalent-ionische Resonanz und verallgemeinerter Ansatz für H_2

Als kovalente Wellenfunktion war nach Heitler-London diejenige eingeführt worden, bei der ein Elektron jeweils am anderen Kernort ist als das andere:

$$\Psi_{\text{kovalent}} = N [\psi_A(1) \psi_B(2) + \psi_A(2) \psi_B(1)]. \quad (5.07)$$

N bezeichnet einen Normierungsfaktor. Andererseits sind die Wahrscheinlichkeiten, dass sich beide Elektronen am Kernort A bzw. am Kernort B aufhalten, $\psi_A(1) \psi_A(2)$ bzw. $\psi_B(1) \psi_B(2)$. Beide Zustände entsprechen Ionen-Paaren, da jeweils an einem Kern zwei Elektronen und am anderen Kern kein Elektron sind, und sind offensichtlich energetisch entartet. Die rein ionische Bindung wird als symmetrische Linearkombination beider Zustände dargestellt. Dabei verwendet man die Aussage der Quantenmechanik, dass die Linearkombinationen entarteter Funktionen ebenfalls Lösungen der Schrödinger-Gleichung darstellen:

$$\Psi_{\text{ionisch}} = N' [\psi_A(1) \psi_A(2) + \psi_B(1) \psi_B(2)]. \quad (5.08)$$

In der Natur trifft man weder rein kovalente noch rein ionische Bindungen an, wenn auch der eine oder andere Bindungstyp vorherrschen kann. Mit dem variablen Parameter c ist ein Minimum des Erwartungswerts der Energie Wellenfunktion als Linearkombination von G (5.07) mit G (5.08) anzustreben:

$$\Psi = \Psi_{\text{kovalent}} + c \Psi_{\text{ionisch}}. \quad (5.09)$$

Haken und Wolf geben einen modifizierten Heitler-London-Ansatz an, bei dem zu der am Ort A lokalisierten Wellenfunktion ψ_A noch ein Anteil addiert wird, der von der Wellenfunktion des Atoms B herrührt. Es wird ψ_A durch $\psi_A + d\psi_B$ ersetzt, wobei $0 \leq d \leq 1$ gilt. Analog wird ψ_B ersetzt. Dann erhält man

$$\begin{aligned} \Psi_g(1, 2) &= [\psi_A(1)+d\psi_B(1)] [\psi_B(2)+d\psi_A(2)] + [\psi_A(2)+d\psi_B(2)] [\psi_B(1)+d\psi_A(1)] \quad (5.10) \\ &= (1+d^2) [\psi_A(1) \psi_B(2) + \psi_A(2) \psi_B(1)] + 2d [\psi_A(1) \psi_A(2) + \psi_B(1) \psi_B(2)]. \end{aligned}$$

G (5.10) ergibt für $d = 0$ den Ansatz nach Heitler-London, für $d = 1$ den Ansatz nach Hund-Mulliken-Bloch und für $c = 2d/(1+d^2)$ die kovalent-ionische Resonanz nach G (5.09).

5.4 Hybridisierung

Mit Hybridisierung (engl. *hybridization*, Hybridisation, Bastardisierung) ist die bei vielen Bindungen auftretende Mischung von Atomorbitalen zu Hybridorbitalen, wodurch sich die Gesamtenergie des Moleküls verringert. Dieser Bindungstyp ist in der organischen Chemie weit verbreitet, da er für Kohlenstoffbindungen typisch ist.

Das Kohlenstoffatom hat im Grundzustand die Elektronenkonfiguration $1s^2 2s^2 2p_x 2p_y$, was wegen der zwei ungepaarten Elektronen eine Zweiwertigkeit erwarten lässt. Durch Promotion (Promovierung, engl. *promotion*) wird ein $2s$ -Elektron in den ca. 4 eV darüber liegenden Zustand $2p_z$ angehoben, was den Zustand $1s^2 2s 2p_x 2p_y 2p_z$ ergibt. Die vier ungepaarten Elektronen können nun vier Bindungen eingehen, was einen erheblichen Energiegewinn darstellt, der die Promotion überkompensiert.

Man würde jedoch vom Zustand $1s^2 2s 2p_x 2p_y 2p_z$ drei energetisch gleichwertige aufeinander senkrechte Bindungen und eine zusätzliche schwächere vom $2s$ -Elektron ausgehende Bindung erwarten. Das steht im Gegensatz zu den vier gleichwertigen tetraedrisch angeordneten Bindungen, z. B. im Methanmolekül. Pauling und Slater haben gezeigt, dass vier Linearkombinationen von $2s$, $2p_x$, $2p_y$ und $2p_z$ zu vier gleichwertigen sp^3 -Hybridorbitalen führen:

$$\begin{aligned}\psi_1 &= \frac{1}{2}(\psi_s + \psi_{p_x} + \psi_{p_y} + \psi_{p_z}), \\ \psi_2 &= \frac{1}{2}(\psi_s + \psi_{p_x} - \psi_{p_y} - \psi_{p_z}), \\ \psi_3 &= \frac{1}{2}(\psi_s - \psi_{p_x} + \psi_{p_y} - \psi_{p_z}), \\ \psi_4 &= \frac{1}{2}(\psi_s - \psi_{p_x} - \psi_{p_y} + \psi_{p_z}).\end{aligned}\tag{5.11}$$

Aus Gleichung (4.13) in Kapitel 4 ist ersichtlich, dass in den Wellenfunktionen ψ_{2p_x} , ψ_{2p_y} bzw. ψ_{2p_z} die Variablen x/r , y/r bzw. z/r erscheinen. Aus der Abbildung 4.10 erkennt man auf der rechten Seite, dass ein Tetraeder durch Besetzung diagonal benachbarter Ecken (Austausch zweier Vorzeichen) eines Würfels gebildet wird. Aus G (5.11) ist ersichtlich, dass die Wellenfunktionen sich untereinander durch den Austausch zweier Vorzeichen von p -Orbitalen unterscheiden. Also spannen die vier Wellenfunktionen ψ_1 - ψ_4 in G (5.11) gerade den Tetraeder auf, den wir für die Bindungen des Kohlenstoffs erwarten. Die (nicht geometrische) Orthogonalität der Funktionen ψ_1 - ψ_4 kann man leicht durch Bildung der Integrale $\int \psi_i^* \psi_j d\tau$ nachweisen, wobei man auf die Orthogonalität der Wellenfunktionen für $2s$, $2p_x$, $2p_y$ und $2p_z$ Bezug nimmt.

Wenn die vier Wellenfunktionen der G (5.11) jeweils eine Ecke des Kohlenstofftetraeders bilden, kann man das Methanmolekül nach der LCAO-Methode dadurch bilden, dass jede Ecke des Kohlenstofftetraeders mit einem Wasserstoffatom verbunden wird. Es gilt z. B. für die Bindung an der Ecke mit der Zahl 1

$$\psi_1 = \psi_{C1} + c \psi_{H1},\tag{5.12}$$

wobei die Konstante c durch ein Variationsverfahren zu bestimmen ist.

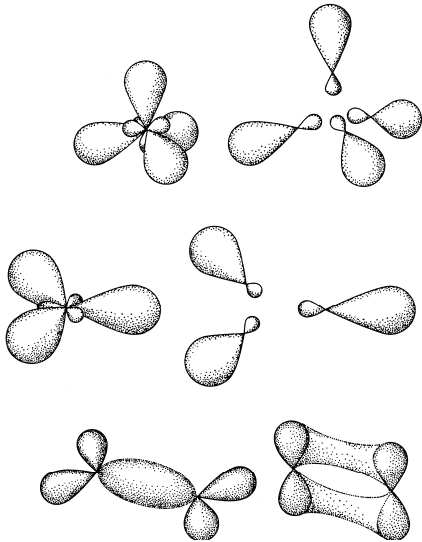


Abb. 5.4 Dichteverteilungen der Elektronen bei der tetragonalen (oben) und trigonalen (mitte) Hybridisierung des Kohlenstoffs bei Einfachbindung. Rechts befinden sich die zugehörigen Explosionsdarstellungen. Unten sind die Hybridisierungen bei Ethylen dargestellt. Die linke Darstellung zeigt die von jeweils drei Elektronen gebildeten sp^2 -Anteile, während rechts die von den jeweiligen vierten Elektronen aus den p_z -Orbitalen eine zweite Kohlenstoffbrücke bilden. Aus Abb. 4.15-17 von Haken, Wolf: Molekülphysik

Neben der sp^3 -Hybridisierung treten noch andere beim Kohlenstoffatom auf, z. B. die sp^2 -Hybridisierung mit den orthogonalen Wellenfunktionen

$$\begin{aligned}\psi_1 &= \sqrt{\frac{1}{3}}(\psi_s + \sqrt{2} \psi_{p_x}), \\ \psi_2 &= \sqrt{\frac{1}{3}}\left(\psi_s - \sqrt{\frac{1}{2}} \psi_{p_x} + \sqrt{\frac{3}{2}} \psi_{p_y}\right), \\ \psi_3 &= \sqrt{\frac{1}{3}}\left(\psi_s - \sqrt{\frac{1}{2}} \psi_{p_x} - \sqrt{\frac{3}{2}} \psi_{p_y}\right),\end{aligned}\tag{5.13}$$

die ein gleichseitiges Dreieck in der x - y -Ebene aufspannen. Diese Wellenfunktionen beziehen das p_z -Orbital nicht mit ein, das sich unabhängig von den sp^2 -Orbitalen an Bindungen beteiligt. Beim Ethylen-Molekül befinden sich jedes der beiden Kohlenstoffatome einerseits mit zwei zugehörigen Wasserstoff-Atomen in einer sp^2 -Konfiguration, während das dritte sp^2 -Orbital zur Ausbildung einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Brücke dient. Zusätzlich bilden die beiden p_z -Elektronen der beiden Kohlenstoff-Atome durch eine Linearkombination eine weitere Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen, die zur Doppelbindung führt.

5.5 Benzol, Parität bei Ethylen und Hückel-Methode für Butadien

Beim Benzol wird die Symmetrieeoperation C_6 verwendet und es werden die Atomorbitale $2p_z$ betrachtet. Aus Gleichung (4.13) in Kapitel 4 ist ersichtlich, dass in der Wellenfunktion des Atomorbitals ψ_{2p_z} die Variablen z/r erscheinen. Daraus folgt, dass eine Rotation um die z -Achse die Wellenfunktion nicht verändert:

$$C_6 \psi_{2p_z} = \psi_{2p_z}.\tag{5.14}$$

Gleiches gilt für den Hamiltonian, der auf alle symmetrischen Bindungen in gleicher Weise wirkt:

$$C_6 \mathcal{H}(r) = \mathcal{H}(r).\tag{5.15}$$

Multiplizieren wir die Schrödinger-Gleichung von links mit dem C_6 -Operator, folgt

$$C_6 \{ \mathcal{H}(r) \psi(r) \} = C_6 E \psi(r) \rightarrow \mathcal{H}(r) C_6 \psi(r) = C_6 E \psi(r).\tag{5.16}$$

Der Vergleich beider Gleichungen (5.16) ergibt

$$C_6 \mathcal{H}(r) - \mathcal{H}(r) C_6 = [C_6, \mathcal{H}(r)] = 0. \quad (5.17)$$

Aus Kommutator gleich null folgt, dass Drehoperator und Hamiltonian vertauschbar sind.

Nimmt man an, dass die Energie nicht entartet ist, sollten sich unterschiedliche zur Energie gehörige Wellenfunktionen nach Ausführung der Rotationsoperation nur um einen konstanten Faktor λ unterscheiden:

$$C_6 \psi(r) = \lambda \psi(r). \quad (5.18)$$

λ kann dadurch bestimmt werden, dass eine sechsfache Ausführung von C_6 die volle Identität ergibt:

$$(C_6)^6 = \lambda^6 = 1 \quad (5.19)$$

Die sechs Lösungen dieser Gleichung werden durch

$$\lambda = \exp(2\pi i k / 6) \quad \text{mit } k = 0, 1, 2, 3, 4, 5 \quad (5.20)$$

gegeben. Nun verwenden wir wieder den Sachverhalt, dass der Zustand eines Systems durch eine Linearkombination mehrerer zu einem Energieeigenwert gehörenden Wellenfunktion beschrieben wird. Aus den Atomorbitalen ψ_1 bis ψ_6 erhalten wir das Molekülorbital

$$\psi = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2 + \dots + c_6 \psi_6. \quad (5.21)$$

Die Anwendung der Operation C_6 ergibt

$$C_6 \psi = \lambda(c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2 + \dots + c_6 \psi_6) = c_1 \psi_6 + c_2 \psi_1 + \dots + c_6 \psi_5. \quad (5.22)$$

Da die Wellenfunktionen als orthogonaler Satz von Funktionen voneinander linear unabhängig sind, müssen die Koeffizienten in der Mitte und auf der rechten Seite von G (5.22) übereinstimmen. Es ergibt sich $c_1 = \lambda c_6, \dots, c_2 = \lambda c_1$. Mehrfache (j -fache) Anwendung der Prozedur (5.22) ergibt $c_k = \lambda^j c_{k-j}$. Mit G (5.20) ergibt sich daraus die (noch mit einem Normierungsfaktor zu versiehende) Wellenfunktion

$$\psi \propto \sum_{j=1}^6 \psi_j \exp(2\pi i k j / 6) \quad (5.23)$$

für die π -Elektronen des Benzol-Moleküls.

Die **Parität** kann am Beispiel der Wellenfunktion des Ethylen demonstriert werden: Für die Operationen der Inversion und Spiegelung ergibt eine doppelte Anwendung die völlige Identität:

$$\psi(r) = \lambda^2 \psi(r) \rightarrow \lambda = \pm 1. \quad (5.24)$$

Damit ergibt sich bei einer Inversion

$$\psi(-r) = \pm \psi(r). \quad (5.25)$$

Das obere Vorzeichen bezeichnet die gerade, das untere Vorzeichen die ungerade Parität. Mit der Doppelbindung des Ethylen in z -Richtung und den Variablen. z/r in den Wellenfunktionen der Atomorbitale ψ_{2pz} wird

$$\psi_1(r) = -\psi(r - R_{AB}/2) \quad \text{und} \quad \psi_2(r) = -\psi(r + R_{AB}/2), \quad (5.26)$$

wobei für die atomaren Wellenfunktionen ψ_1 und ψ_2 die Paritäten gelten:

$$\psi_1(-r) = -\psi_2(r) \quad \text{und} \quad \psi_2(-r) = -\psi_1(r). \quad (5.27)$$

Zur Bildung des MO bilden wir die Linearkombination

$$\psi(r) = c_1 \psi_1(r) + c_2 \psi_2(r). \quad (5.28)$$

G (5.28) in G (5.27) eingesetzt ergibt mit G (5.25)

$$c_1 \psi_1(-r) + c_2 \psi_2(-r) = -c_1 \psi_2(r) - c_2 \psi_1(r) = \pm c_1 \psi_1(r) \pm c_2 \psi_2(r). \quad (5.29)$$

Daraus folgt $c_1 = \pm c_2$ für gerade und ungerade Parität, und G (5.24) ergibt

$$\psi(r) = c \psi_1(r) \pm c \psi_2(r), \quad (5.30)$$

wobei die gerade Parität ein Bindungorbital und die ungerade Parität ein Antibindungsorbital darstellen.

Die Erläuterung der **Säkular determinante**, vgl. G (5.33), ist Voraussetzung für das Verständnis der Hückel-Näherung. Dazu verwenden wir einen LCAO-Ansatz aus nur 3 Atomorbitalen:

$$\psi = c_1 \psi(1) + c_2 \psi(2) + c_3 \psi(3). \quad (5.31)$$

Die Bestimmung der Koeffizienten erfolgt durch die Lösung von 3 Säkulargleichungen für die Energie E in der Form

$$\begin{aligned} (\alpha_1 - E) c_1 + (\beta_{12} - ES_{12}) c_2 + (\beta_{13} - ES_{13}) c_3 &= 0 \\ (\beta_{21} - ES_{21}) c_1 + (\alpha_2 - E) c_2 + (\beta_{23} - ES_{23}) c_3 &= 0 \\ (\beta_{31} - ES_{31}) c_1 + (\beta_{32} - ES_{32}) c_2 + (\alpha_3 - E) c_3 &= 0 \end{aligned} \quad (5.32)$$

α_i sind die Coulomb-Wechselwirkungen ($\int \psi_i^* \mathcal{H} \psi_i d\tau$), die β_{ij} bezeichnen die Austausch-Wechselwirkungen ($\int \psi_i^* \mathcal{H} \psi_j d\tau$), und die S_{ij} stehen für die Überlappungsintegrale ($\int \psi_i^* \psi_j d\tau$). Die Lösung dieser Gleichung ist gleichbedeutend mit der Lösung der Säkular determinante, mit der auch die Energieeigenwerte bestimmt werden.

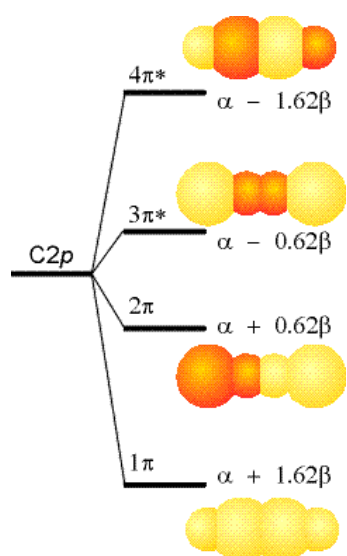
$$\begin{vmatrix} \alpha_1 - E & \beta_{12} - ES_{12} & \beta_{13} - ES_{13} \\ \beta_{21} - ES_{21} & \alpha_2 - E & \beta_{23} - ES_{23} \\ \beta_{31} - ES_{31} & \beta_{32} - ES_{32} & \alpha_3 - E \end{vmatrix} = 0. \quad (5.33)$$

Die **Hückel-Näherung** setzt nun alle Überlappungsintegrale S_{ij} auf null.

Die Austauschintegrale ($\int \psi_i^* \mathcal{H} \psi_j d\tau$) sind gleich einem konstanten Parameter β bzw. null, wenn Atome benachbart bzw. nicht benachbart sind. Für die Säkular determinante sind deshalb alle Hauptdiagonalelemente gleich $\alpha - E$, für fortlaufend nummerierte kettenförmige Moleküle steht auf den Nebendiagonalelementen β und alle anderen Elemente sind null. Für Benzol und Ethylen war implizit diese Hückel-Näherung verwendet worden.

Butadien hat zwischen den mittleren Kohlenstoffatomen eine Einfachbindung und Doppelbindungen zwischen den jeweils äußeren Kohlenstoffatomen. Die vier $2p_z$ -Orbitale der vier Kohlenstoffatome stehen senkrecht zur Ebene der Kohlenstoffatome und bilden das π -Elektronensystem. Die Anwendung der Hückel-Näherung liefert eine Determinante der Ordnung 4 mit $\alpha - E$ in allen Elementen der Hauptdiagonale, β in allen Elementen der beiden Nebendiagonalen und null in allen anderen Elementen. Das Ausmultiplizieren der Determinante ergibt

$$(\alpha - E)^4 - 3(\alpha - E)^2 \beta^2 + \beta^4 = 0. \quad (5.34)$$



Das Polynom vierten Grades lässt sich durch die Substitution $x = (\alpha - E)^2/\beta^2$ in die quadratische Gleichung $x^2 - 3x + 1 = 0$ umformen, die für $x \approx 0,38$ und $2,62$ Lösungen hat. Als Energien der vier MO ergeben sich damit $E = \alpha \pm 0,62\beta$ und $E = \alpha \pm 1,62\beta$. Die vier Kohlenstoffatome besetzen die beiden unteren Orbitale.

Abb. 5.5 Die Hückel-MO-Energieniveaus von Butadien und die zugehörigen Molekülorbitale. Die vier π -Elektronen sind delokalisiert und kommen von den vier Kohlenstoffatomen. Sie besetzen die beiden unteren mit 1π und 2π bezeichneten Orbitale. Aus Fig.14.42 Atkins, 6th Ed.

5.6 Allgemeine Ansätze für das Mehrelektronenproblem (Quantenchemie)

Das im Kapitel 5.3.1 dargestellte Modell von Heitler-London ist Grundlage der Valenzbindungstheorie (VB), die Elektronen-Paare als Grundeinheit einer speziellen individuellen Bindung (im H_2 -Molekül gibt es nur eine) ansieht. Die zweite gebräuchliche Theorie der chemischen Bindung, die in Kapitel 5.3.2 nach Hund-Mulliken-Bloch eingeführte Molekülorbitaltheorie (MO), geht davon aus, dass ein Elektron *nicht* einer speziellen Bindung zugeordnet werden kann. Dafür haben die vorangegangenen Kapitel 5.4 und 5.5 spezielle einfache Beispiele gegeben.

Für eine allgemeine Beschreibung gehen wir von N Elektronen mit den Koordinaten \mathbf{r}_j , $j = 1, \dots, N$, im Coulomb-Feld von M Kernen mit den (nicht variablen) Koordinaten \mathbf{R}_K , $K = 1, \dots, M$, und den Kernladungszahlen Z_K und mit weiteren Coulomb-Wechselwirkungen der Elektronen untereinander aus. Für das Elektron mit der Koordinate \mathbf{r}_j ergibt sich durch Wechselwirkung mit den Kernen das Potential

$$V(\mathbf{r}_j) = -\sum_{K=1}^M \frac{Z_K e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_K - \mathbf{r}_j|}. \quad (5.35)$$

Die Wechselwirkungsenergie aller Elektronen untereinander ist

$$\mathcal{H}_{\text{Elektron-Elektron}} = \sum_{j < j'} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j'}|}. \quad (5.36)$$

Der Hamiltonian des Gesamtsystems ist

$$\mathcal{H} = \sum_{j=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta_j + V(\mathbf{r}_j) + \mathcal{H}_{\text{Elektron-Elektron}}. \quad (5.37)$$

In der Schrödinger-Gleichung

$$\mathcal{H}\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = E\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (5.38)$$

hängen die Wellenfunktionen auch vom Spin ab, obwohl der Hamiltonian den Spin nicht explizit enthält. Schon für die zwei Elektronen des Wasserstoff-Moleküls konnte das Problem nicht exakt gelöst werden, es sind also Näherungsansätze erforderlich.

Eine Näherung für die gesuchte Wellenfunktion, die die niedrigste Energie liefern soll, ergibt die Slater-Determinante.

$$\psi(r_1, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_2(1) & \dots & \varphi_N(1) \\ \varphi_1(2) & \varphi_2(2) & \dots & \varphi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(N) & \varphi_2(N) & \dots & \varphi_N(N) \end{vmatrix}. \quad (5.39)$$

$\varphi_k(j)$ ist die Einteilchenwellenfunktion, bei der k für eine bestimmte Kombination der Quantenzahlen (einschließlich Spin) steht. Nach dem Pauli-Prinzip läuft also auch k von 1 bis N . Die Variable j beinhaltet außer r_j noch die zugehörige Spinvariable des Zustands, die beide Werte α und β annehmen kann.

Der Erwartungswert der Energie wird durch

$$E = \int \psi^* \mathcal{H} \psi \, d\tau_1 \dots d\tau_N \quad (5.40)$$

gegeben, wobei die Integration über τ_j auch die Spinvariablen mit einschließt. Die Auswertung der Integrale ist zum Beispiel auf den Seiten 465-469 in Haken, Wolf: Molekülphysik nachzulesen. Es ergibt sich

$$E = \sum_k E_{k,k} + \sum_{k < k'} (V_{kk',kk'} - V_{kk',k'k}) \quad (5.41)$$

mit $E_{k,k} = \int \varphi_k^* \mathcal{H} \varphi_k \, d\tau_k$. Die Spinanteile liefern keinen Beitrag zu diesem Erwartungswert $E_{k,k}$ des Hamiltonians eines einzelnen Elektrons im Quantenzustand k . Für die beiden anderen Terme betrachten wir die zwei Elektronen 1 und 2. Der Term

$$V_{kk',kk'} = \iint \varphi_k^*(1) \varphi_{k'}^*(2) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \varphi_k(1) \varphi_{k'}(2) \, d\tau_1 d\tau_2 \quad (5.42)$$

stellt die Coulomb-Wechselwirkungsenergie des Elektrons 1 im Zustand k mit dem Elektron 2 im Zustand k' dar. Für das folgende Integral sind jedoch beide Elektronen in den zwei Zuständen:

$$V_{kk',k'k} = \iint \varphi_k^*(1) \varphi_{k'}^*(2) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \varphi_{k'}(1) \varphi_k(2) \, d\tau_1 d\tau_2. \quad (5.43)$$

G (5.43) ist das Potential der sogenannten Coulomb-Austauschwechselwirkung. Wie man aus G (5.43) entnimmt, ist die Austauschwechselwirkung null, wenn sich die Wellenfunktionen der beiden Elektronen nicht überlappen. Eine weitere einfache Schlussfolgerung aus G (5.43) ist, dass eine Austauschwechselwirkung nur zwischen Elektronen mit gleichem Spin auftritt. Zum Beweis setze man für die Wellenfunktionen $\varphi = \varphi' \varphi''$ an, wobei φ'' nur die Spinanteile enthält, auf die der Hamiltonian nicht wirkt. Deshalb kann man aus G (5.39) die beiden Integrale $\int \varphi_k^*(1) \varphi_{k'}(1) \, d\tau_1 \times \int \varphi_k^*(2) \varphi_{k'}(2) \, d\tau_2$ als Faktor links herausziehen. Da nur zwei Spinwellenfunktionen existieren, die orthogonal zueinander sind, werden die herausgezogenen Faktoren nur dann ungleich null, wenn k und k' zum gleichen Spin gehören.

Achtung: Coulomb- und Austauschintegrale in den Gleichungen (5.42) und (5.43) beziehen sich auf die Wechselwirkung der Elektronen untereinander und haben deshalb eine andere Bedeutung als in den Gleichungen (5.32) und (5.34), in denen sie sich auf die Wechselwirkung der Elektronen mit den Kernen beziehen.

Nach Hartree-Fock wird ein Verfahren benannt, das davon ausgeht, dass eine N -Elektronen-Wellenfunktion Ψ durch die Slater-Determinante (5.39) beschrieben wird, wobei die Funktionen φ_i orthonormiert sein sollen und die Wellenfunktion Ψ ein Minimum der Energie ergibt. Die Methode wurde von Douglas Hartree eingeführt und später von Vladimir Fock modifiziert, um das Pauli-Prinzip zu berücksichtigen. Sie wurde eingeführt, als Computer für numerische Rechnungen noch nicht zur Verfügung standen und bildet jetzt die Grundlage für die Berechnung von Molekülen mit numerischen Methoden der Quantenchemie.

Gleichungen (5.35) bis (5.43) gelten ebenso für Atome. Wir betrachten als Beispiel das Natriumatom und gehen folgendermaßen vor:

- Ansatz der Wasserstoff-ähnlichen Orbitale $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$,
- Exklusive Betrachtung des 3s-Elektrons nach G (5.37),
- Numerische Lösung der Schrödinger-Gleichung führt zu neuer ψ_{3s} mit niedrigerer Energie,
- Betrachten nun exklusive eines der 2p-Orbitale unter Einfluss der anderen Orbitale einschließlich des verbesserten ψ_{3s} -Orbitals nach G (5.37),
- Numerische Lösung der Schrödinger-Gleichung führt zu neuer ψ_{2p} mit niedrigerer Energie,
- usw.

Diese Prozedur wird nach numerischer Berechnung aller Orbitale wieder von vorn angefangen und solange fortgeführt, bis sich Orbitale und berechnete Energien bei weiteren Zyklen nicht mehr verbessern. Die Orbitale sind dann selbstkonsistent. Deshalb wird die Prozedur als *self-consistent-field* (SCF)-Rechnung bezeichnet.

Semiempirische Verfahren kombinieren empirische Daten mit quantenchemischen Rechnungen. Man kann z. B. kleine Moleküle mit LCAO-Verfahren berechnen und erhält Wellenfunktionen und Energien, letztere aber als Funktion der Coulomb-Integrale und Austauschintegrale. Diese kann man aus den Ionisierungsenergien abschätzen. Die Zahl der notwendigen Parameter übersteigt aber oft die Zahl der experimentell bestimmbar. Dadurch treten frei wählbare Parameter auf, die diese noch relativ anschauliche Methode in Verruf gebracht haben.

Ab-initio-Verfahren berechnen alle Integrale mit numerischen quantenmechanischen Verfahren und liefern exakte Lösungen, wenn ein ausreichend guter und großer Basissatz von Slater-Orbitalen (Kugelfunktionen) oder Gauss-Orbitalen (kartesische Koordinaten) zur Verfügung steht. Quantenchemiker haben durch Nutzung von Superrechnern bereits molekulare Systeme berechnet, die aus weit mehr als 10 Atomen bestehen.